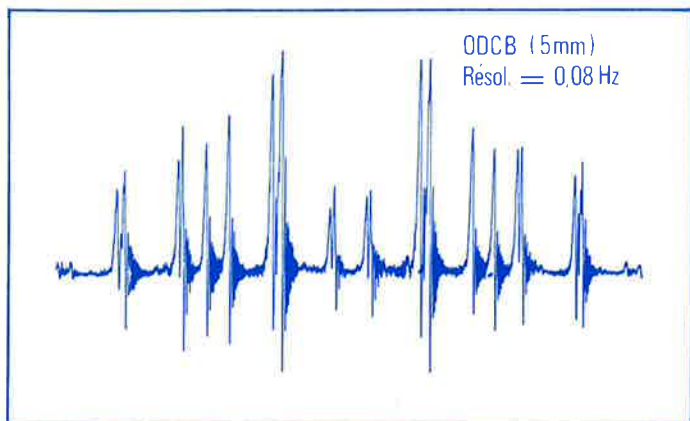


# l'actualité chimique

publiée par  
la **SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE**  
et  
la **SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE**

# R.M.N.

## WP 80/CW



### Spectromètre RMN onde continue

- \* Microprocesseur incorporé : programmes standard + séquences programmables
- \* Lock interne
- \* Découplage homonucléaire (tickling, INDOR)

- Options : – Lock externe  
– Temp. variable

- Extension aisée en transformée de Fourier

Passage du WP 80/CW  
en WP 80 CW/DS

- Spécifications garanties

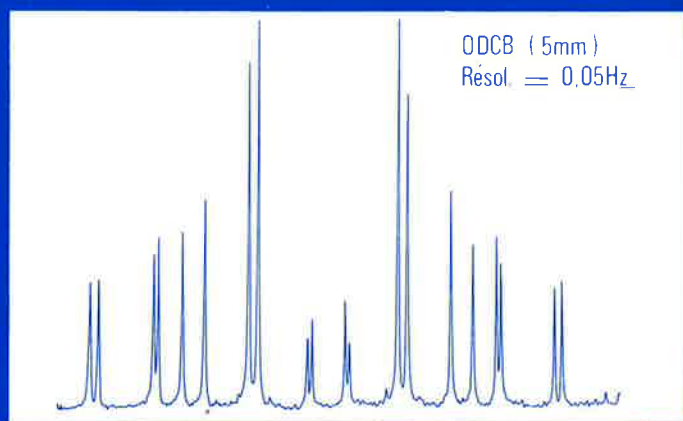
Sensibilité  $^1\text{H}$  5mm  $S/N \geq 60/1$   
10mm  $S/N \geq 150/1$

Résolution 5mm  $R < 0,2\text{Hz}$   
10mm  $R < 0,5\text{Hz}$



# 80 MHz

## WP 80/DS



### Spectromètre RMN par transformée de Fourier

- \* Calculateur 16k / 20 bits
- \* Détection en quadrature de phase
- \* Découplage homo-hétéro – nucléaire

- Accessoires :

- Température variable
- Système multinoyaux
- Floppy disque

- Option :

- Calculateur ASPECT 2000 (mots de 24 bits)

- Spécifications garanties (Q.D.)

Sensibilité  $^1\text{H}$  5mm  $S/N \geq 75/1$   
 $^{13}\text{C}$  10mm  $S/N \geq 125/1$

Résolution  $^1\text{H}$  5mm  $R < 0,2\text{Hz}$   
 $^{13}\text{C}$  10mm  $R < 0,3\text{Hz}$

sadis  
BRUKER SPECTROSPIN  
67160 WISSEMBOURG  
34 rue de l'industrie  
tél. ( 88 ) 94 05 10

# 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 Hagemuller (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

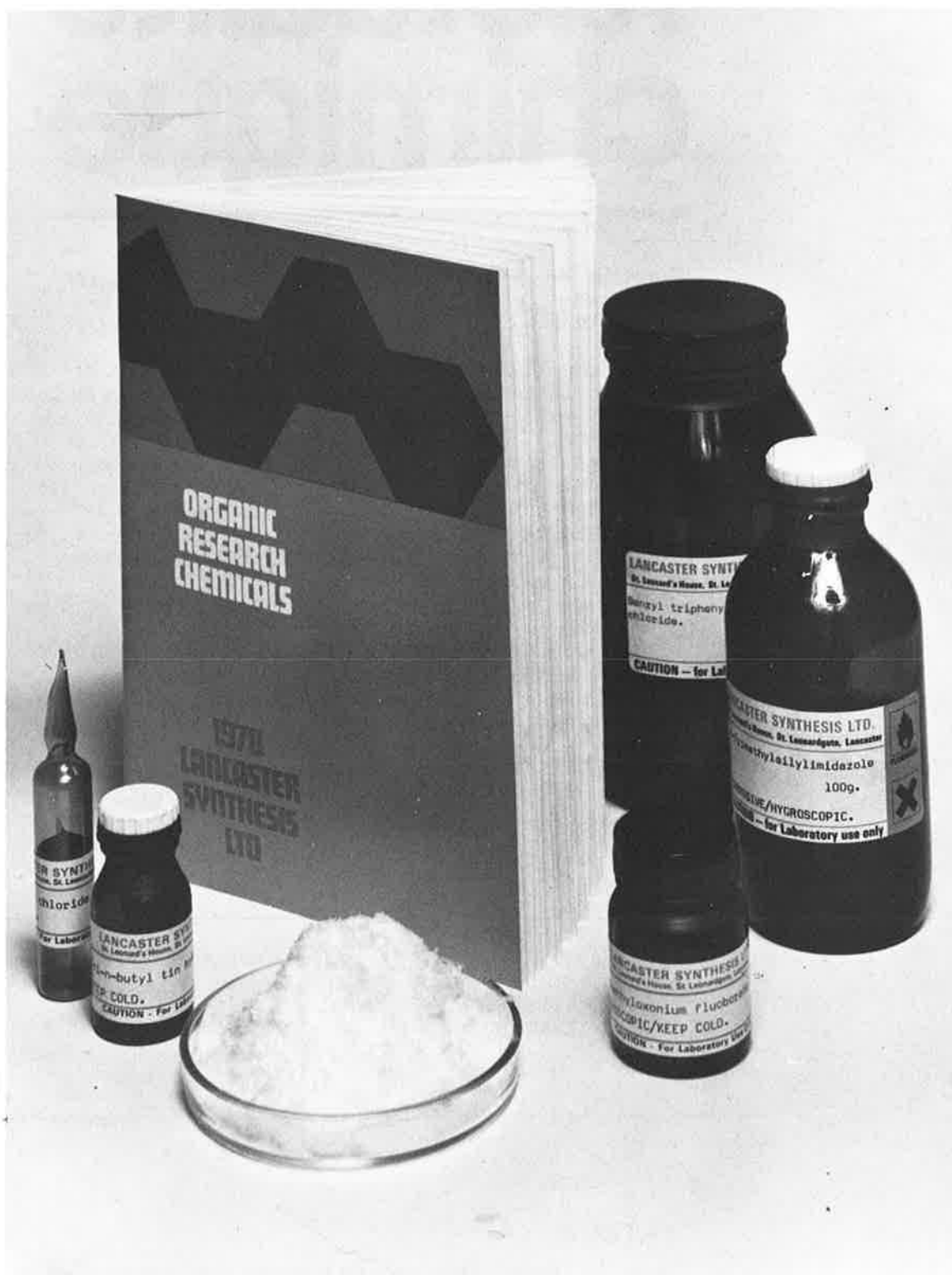
des Sociétés membres de la

**FÉDÉRATION FRANÇAISE DE CHIMIE**

LANCASTER SYNTHESIS PROPOSE SUR LE MARCHÉ FRANÇAIS UNE GAMME TRÈS NOUVELLE DE REACTIFS POUR SYNTHÈSES ORGANIQUES, ET DISPOSE CONTINUUELLEMENT EN STOCK DE L'ENSEMBLE DES PRODUITS REPERTORIÉS DANS SON CATALOGUE ASSURANT AINSI DES DÉLAIS INHABITUELLEMENT

BREVS DE LIVRAISONS POUR DES PRODUITS LE PLUS SOUVENT ORIGINAUX.

LANCASTER SYNTHESIS SE SPECIALISE EGALEMENT DANS LA SYNTHÈSE À FAÇON DE MOLECULES ORGANIQUES ET MANIFESTE AUSSI DANS CE DOMAINE UNE SOUPLESSE ET UN DYNAMISME TRÈS APPRÉCIÉS DES CHERCHEURS.



857.33.52 + 857.33.56

CATALOGUE 1978 GRATUIT SUR DEMANDE



Distribution pour la France  
**MALLET SA.**  
**CHEMICALS**

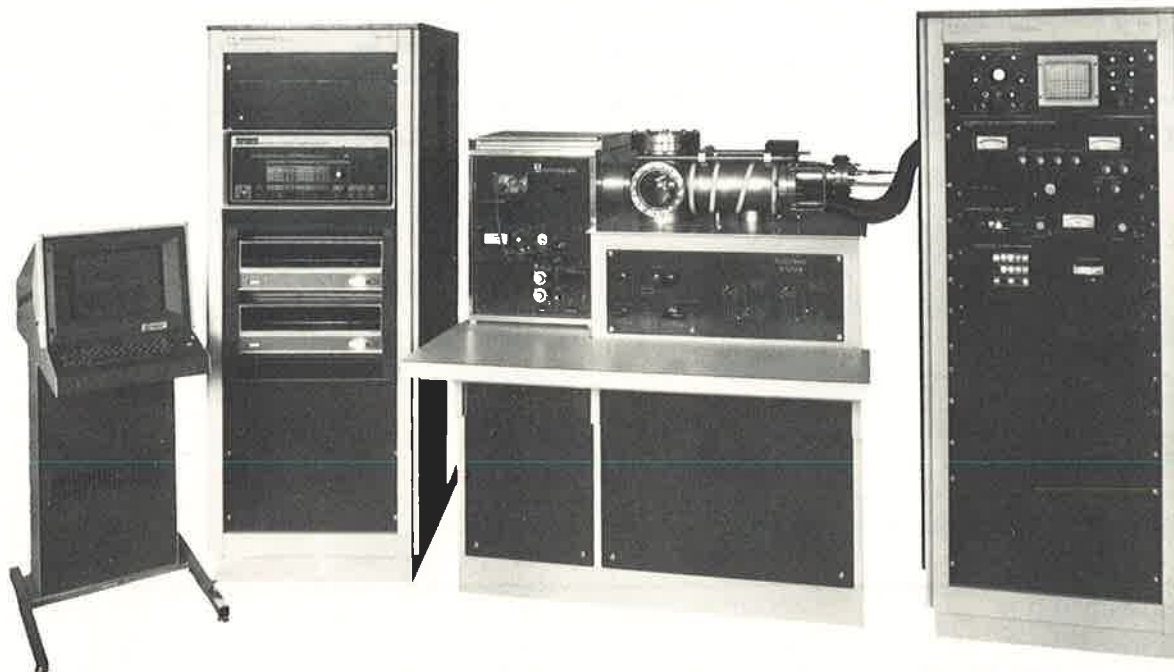
MALLET SA \* B.P. 227 \* 93104 MONTREUIL CEDEX

<b>7 Faisons le point</b>	<i>La catalyse polyphasique. Systèmes bi et triphasiques. Mécanismes de réaction</i> par Henri J.M. Dou
<b>16 Méthodes et techniques</b>	<i>Calcul des pourcentages massiques et recherche des formules brutes par ordinateur</i> par Jean-Louis Janier-Dubry
<b>20 Théorie</b>	<i>États excités d'une liaison éthylénique. Théorique quantique et états zwitterioniques</i> par Georges Trinquier
<b>25 Industrie</b>	Rôle et place de l'hydrogène comme vecteur énergétique de substitution
<b>39 Enseignement</b>	<i>La chimie à Paris VII dans le cadre de la formation permanente des Maîtres</i> par S. Gaspard <i>Perspectives nouvelles sur la formation des enseignants scientifiques en Europe</i> par David Harris
<b>44 Bibliographie</b>	
<b>50 Appareils et produits</b>	
<b>55 Communiqués</b>	
<b>60 Informations scientifiques et techniques</b>	<i>Vers la pénurie ?</i> par C. Robbie Robinson
<b>70 La page du C.N.R.S.</b>	
<b>73 Fédération Française de Chimie</b>	
<b>74 G.A.M.S.</b>	Centre d'Informations Spectroscopiques
<b>77 Société de Chimie Biologique</b>	Réunion des Groupes thématiques : "Enzymologie", "Protéines", "Lipides et lipoprotéines"
<b>78 Société Chimique de France</b>	Assemblée générale annuelle, 31 mai-2 juin, à Clermont-Ferrand Journées d'études sur les électrodes spécifiques à enzymes, Toulouse 12-13 juin 1978 Réunion du Groupe de radiochimie analytique, Saclay 20 juin 1978 Section d'Orléans, séance du 17 mai 1978 Sommaires des fascicules Janvier-Février 1978 du B.S.C.F. Feuille d'inscription aux Journées d'Orsay 1978
<b>91 Société de Chimie Industrielle</b>	Journée sur le contrôle automatique industriel, facteur de qualité, à Lyon Journée sur les analyses dans l'environnement air et eau, analyse par chromatographie et autres méthodes, Paris Fédération Européenne du Génie Chimique Fédération Européenne de la Corrosion
<b>96 Demandes et offres diverses</b>	
<b>100 Table des annonceurs</b>	

# RIBERMAG R10-10B

Choisi par la grande majorité  
des utilisateurs en 1976 et 1977,  
**le Ribermag R10-10B**  
est la réponse à votre équipement  
en couplage

**chromatographie/spectrométrie de masse  
traitement des données**



## RIBERMAG R10-10B

### **fiabilité performances services**

**Source d'ionisation :** mixte EI / CI. Passage d'un mode à l'autre sans modification mécanique ou électronique.

**Ensemble vide :** pompage puissant (1200 l/s sur la source). Permet de travailler sans séparateur en colonnes remplies. Système de sécurité à commande pneumatique, permettant d'isoler automatiquement les groupes de pompage en cas de fausse manœuvre, de perte de vide, de coupure de courant ou d'eau.

Ce système protège contre les remontées d'huile qui peuvent causer des arrêts prolongés et coûteux.

**Filtre de grande dimension :** pas de discrimination sur les hautes masses. Stabilité parfaite, dispensant de faire appel à des systèmes de réglage sophistiqués.

**Système informatique aux possibilités multiples :** calculateur PDP8 de DEC avec un ensemble très complet de configurations "hardware". Nombreux programmes évolués résultants de 6 années de collaboration avec les spectrométristes de masse qui utilisent le Système 150 de System Industries.

**Sensibilité :** Détection du picogramme.



**RIBERMAG** La plus importante équipe en Europe entièrement consacrée au couplage GC/MS.

## **RIBERMAG**

49, quai du Halage - 92502 RUEIL-MALMAISON - Tél. : 977.92.05 - TELEX GILWIRE 692 419 F (GROUPE INSTRUMENTS S.A.)

RIBER DATA SYSTEMS, Inc. 1020, Corporation Way PALO ALTO, CALIFORNIA 94303 - USA.

## La catalyse polyphasique Systèmes bi et triphasiques. Mécanismes de réaction

par Henri J.M. Dou

(Laboratoire de chimie organique A, Centre de St-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4).

### Note de la Rédaction

La présentation des réactions d'extraction exposées dans cet article choquera certainement les analystes et les physico-chimistes des solutions.

Ainsi s'expriment actuellement les organiciens travaillant dans ce domaine.

Il semble qu'une concertation entre les chimistes de ces diverses disciplines soit souhaitable à bref délai.

L'exposé que nous allons faire de cette technique, se réfère principalement aux données utilisées lors du cycle de formation continue organisé à l'Institut de Pétrochimie et de Synthèse Organique Industrielle de Marseille en mai 1977\*.

La technique de la catalyse polyphasique est actuellement bien connue, et a été décrite en détail dans plusieurs mises au point, dont les plus connues sont celles de Makosza (1, 2), Dehmlow (3, 4) et autres auteurs (5, 6, 7).

Notre but n'est donc pas de faire un exposé exhaustif, mais de présenter les grandes lignes des principaux mécanismes réactionnels qui entrent en jeu dans ces techniques. En effet, au niveau de la synthèse, la description de la méthode dans *Organic Synthese* consacre son entrée parmi les techniques classiques du laboratoire (8).

### I. Principe général et classification

Le terme de catalyse par transfert de phase, qui a été introduit dans la littérature par les anglo-saxons n'est pas un terme général, car il doit être restreint aux seuls cas où le transfert de phase est réel. En effet, dans un cas tel que l'alkylation de composés carbonés possédant des hydrogènes faiblement acides, le transfert de phase n'a pas lieu. Une situation identique existe dans le cas de la formation de carbènes. (Exemples de composés considérés phénylacétonitrile).

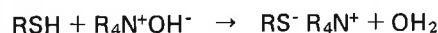
La catalyse biphasique fait intervenir la réaction d'un anion associé à un cation (généralement un ammonium quaternaire) avec un substrat. Ces deux composés sont localisés en phase organique, et de ce fait l'anion non solvaté réagit plus rapidement et plus sélectivement. Ainsi, les vitesses de réactions sont accrues par rapport à la normale, les sous-produits sont beaucoup moins nombreux et les rendements sont augmentés. Parfois aussi, certaines réactions ne peuvent avoir lieu qu'en catalyse biphasique.

Le principe même fait donc appel à une paire d'ions, par exemple  $RS^- R_4N^+$  qui doit être soluble en milieu organique. La solubilité

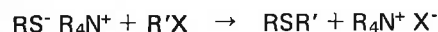
\* Cycle de formation continue sur le transfert de phase organisé à l'I.P.S.O.I. de Marseille (mai 1977), avec la participation de Mme Hassanaly et de MM. G. Bram, B. Dietrich et du professeur M. Makosza.

dans ce milieu des sels quaternaires est connue (9). Mais il faut pour cela que le solvant soit «relativement polaire» tel que le benzène ou le chlorobenzène... et que les groupements alkyl du sel quaternaire soit suffisamment lipophiles pour assurer une bonne solubilisation (total des carbones des 4 groupements  $\geq 16$ ). Une distinction doit cependant être faite dans la méthode de préparation de la paire d'ions choisie. En effet, deux cas peuvent se présenter :

1. On utilise un système réactionnel comprenant un solvant organique (par exemple le dichlorométhane) et un hydroxyde d'ammonium quaternaire en quantité équimoléculaire par rapport au mercaptan (ou à tous composés présentant des hydrogènes mobiles).

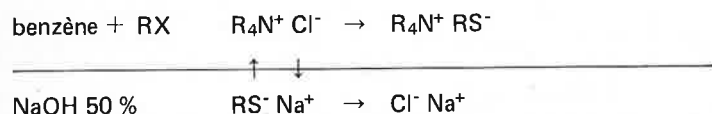


et on ajoute ensuite dans le milieu l'agent alkylant, par exemple un halogénure d'alkyle :

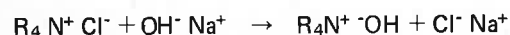


On est, dans ce cas, en présence d'une réaction qui n'est pas catalytique et qui est décrite comme étant l'alkylation par extraction de Brandstrom (10).

2. On utilise un système biphasique où une des phases est constituée par le solvant organique et l'halogénure, la seconde étant une solution aqueuse de soude concentrée (généralement 50 %) \*. La quantité de sel d'ammonium quaternaire utilisée étant de l'ordre de 2 % par rapport au mercaptan présent. C'est ce système réactionnel qui est la véritable catalyse biphasique et qui a été mis au point par Makosza (1, 2) lors de l'alkylation du phénylacétonitrile. Dans le cas présent, le mécanisme réactionnel qui sera étudié en détail par la suite peut s'écrire :



On constate ainsi que la réaction :



n'intervient pratiquement pas dans la réaction. En fait, le taux

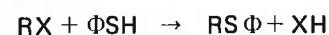
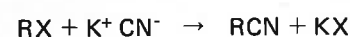
## II. Les mécanismes réactionnels

La théorie de la catalyse par transfert de phase en est encore à son tout début, et seul un travail important a été publié sur ce point (13). Encore que seules les réactions où le transfert est effectif, sont étudiées en fonction des divers équilibres possibles dus aux ions présents (facteurs physiques) et en tenant compte des diverses associations et solvation (facteurs chimiques). Nous n'approfondirons pas ici cette question, mais nous présenterons d'une manière globale les principaux mécanismes concernant les subdivisions que nous avons décrites, de façon à rendre la technique accessible aux personnes non spécialistes de la question.

### A. Catalyse biphasique

#### 1. Systèmes où substrats et réactifs sont situés dans des phases différentes.

Par exemple :



\* Cependant, lorsque les hydrogènes sont acides, on peut utiliser une concentration en soude plus faible (11, 12).

de conversion en  $\text{R}_4\text{N}^+ \text{OH}^-$  est de l'ordre de 2 à 3 % pour une mole de sel d'ammonium utilisée (4). Ainsi, les premières visualisations du mécanisme catalytique qui faisaient intervenir un hydroxyde d'ammonium quaternaire arrachant un proton acide d'un substrat (3, 5, 7) carboné tel que le phénylacétonitrile par exemple n'intervient plus.

### Classification

Il est possible de distinguer deux principales divisions dans les systèmes polyphasiques :

- la catalyse biphasique, qui met en présence une phase organique et une phase aqueuse,
- la catalyse triphasique qui met en présence les deux phases liquides précédentes et une phase solide, généralement une résine échangeuse d'anion.

Nous allons développer plus en détail ces deux derniers points :

#### La catalyse biphasique

Celle-ci doit être subdivisée en :

- réactifs et substrats localisés en phase organique (type alkylation du phénylacétonitrile ou de  $\beta$  dicétones,...),
- réactifs et substrats localisés respectivement en phase aqueuse et en phase organique (formation de nitrile par action d'un cyanure alcalin sur un halogénure d'alkyle,...).

La formation de carbènes, étant un cas particulier de la localisation des réactifs en phase organique, mais compliqué par une réaction secondaire de décomposition de la paire d'ions formée en début de réaction.

#### La catalyse triphasique

Dans ce cas, le catalyseur est supporté sur une résine échangeuse d'anion, et une subdivision identique à la précédente peut être réalisée.

En outre, l'intérêt des résines qui est essentiellement une réutilisation potentielle du catalyseur, après séparation du milieu réactionnel (filtration) est actuellement modéré par une dégradation importante des facultés catalytiques.

On constate que nous allons nous trouver en présence d'un système comprenant : un solvant organique, une phase aqueuse, un sel quaternaire, un anion organique, un substrat.

Une bonne connaissance de ces divers paramètres, permettra de mieux comprendre les mécanismes de la catalyse polyphasique. Nous allons essayer de les examiner plus en détail.

#### a) Le solvant organique :

Son rôle consiste à solubiliser la paire d'ions qui sera le réactif (anion, ammonium quaternaire). Il doit donc posséder une bonne «polarité», mais il doit être en même temps insoluble en phase aqueuse, et ne pas donner de réactions secondaires. D'autre part, il doit aussi assurer une bonne solubilisation des produits obtenus, permettre dans certains cas une gamme de température de réaction assez étendue. Enfin, pour faciliter la séparation des produits de la réaction, il est souhaitable que sa température d'ébullition ne soit pas trop élevée. La gamme utilisable est donc restreinte ; en effet, les solvants hydroxylés et halogénés ne sont pas souhaitables. Notre expérience nous pousse à considérer le benzène comme un bon solvant au niveau du laboratoire, avec comme variante le chlorobenzène, et certains éthers. Au niveau industriel, le benzène n'étant pas souhaitable, c'est le toluène ou certains xylènes qui seront préférables. Les différentes constantes de partage entre l'eau et divers solvants organiques, du bromure de tétrabutylammonium ont été déterminées (14). Cepen-



nant, étant donné la gamme des solvants utilisée et une phase aqueuse sans soude ou ions minéraux, ces données n'ont que peu de valeur au niveau de la catalyse biphasique.

**Tableau 1. Constantes d'extraction relatives calculées pour le système (Bu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> Br<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, solvant (14).**

Solvants	Ctes	Solvants	Ctes
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	0,18
C Cl <sub>4</sub>	< 0,09	n.C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO CH <sub>3</sub>	1,54
n.C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl	< 0,09	Cl <sub>3</sub> CCN	2,09
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	< 0,09	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	31,8
o.Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	< 0,09	CD Cl <sub>3</sub>	37,2
trans CH Cl = CH Cl	< 0,09	n.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	62,72
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	< 0,09	Cl CH <sub>2</sub> CN	154.545

**Tableau 2. Effets de solvant pour la réaction (15) :**  
 $\Phi S^- Na^+ + Br C_8H_{17} \rightarrow \Phi S - C_8H_{17} + NaBr$

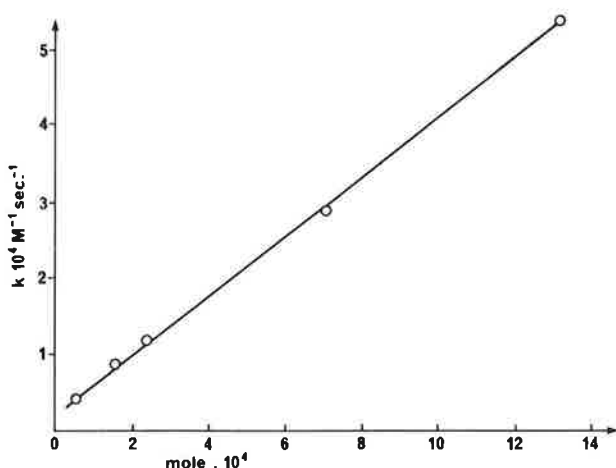
Catalyseur	Solvant	K.10 <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> sec. <sup>-1</sup>
(Bu) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	Heptane	0.02
(Bu) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	88
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> P <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	Heptane	0.0093
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> P <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	47

D'autres effets de solvant ont été mis en évidence, certains prévisibles, comme l'utilisation d'ortho dichlorobenzène, d'autres imprévisibles comme l'augmentation du taux de deutération de thiazoles lors du passage du benzène au cyclohexane (16).

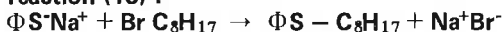
#### b) Le sel quaternaire :

Celui-ci va jouer un rôle de «pick up», puisqu'il va s'associer à l'interface entre un anion organique présent dans la phase aqueuse, pour assurer le transfert en phase organique. En même temps, l'anion minéral, associé au sel catalyseur passera en phase aqueuse. Ici, plusieurs considérations doivent être prises en compte :

● la concentration du sel dans la phase organique : au plus celle-ci est forte, au plus la réaction est rapide.

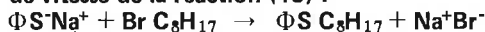


**Figure 1. Effet de la concentration du catalyseur sur la réaction (15) :**



● mais cette concentration peut être augmentée grâce à l'effet lipophile des groupements alkyles substituant l'ammonium quaternaire : on constate ainsi, que pour les plus solubles la constante d'extraction de l'anion organique est accrue, et que la vitesse de réaction est augmentée.

**Tableau 3. Effet de la lipophilicité du catalyseur sur la constante de vitesse de la réaction (15) :**



Catalyseurs	k.10 <sup>-3</sup> M <sup>-1</sup> sec. <sup>-1</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	< 0.0016
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	5,2
(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	31
TEBA Cl <sup>-</sup> *	< 0,0016
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup>	0,15
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> Br <sup>-</sup>	1,7
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> P <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	37
(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>+</sup> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br <sup>-</sup>	37
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> As <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	1,4

\* Nous avons montré récemment que le TEBA ne peut pas être efficace dans toutes les réactions faisant intervenir des nucléophiles doux (du type thiolate par exemple), car une réaction de débenzylation intervient rapidement.

● ainsi, puisque les sels quaternaires s'associent avec les anions présents en phase aqueuse, d'autres entités positivement chargées peuvent jouer le même rôle, et l'hétéroatome peut devenir le phosphore, le bismuth, l'antimoine, l'arsenic (dans le cas du soufre, le sel est détruit dans le milieu réactionnel et un mercaptan est libéré).

**Tableau 4. Extraction de l'anion thiophénate par le benzène (Na OH 2N) en présence de divers catalyseurs (15).**

Catalyseurs	Taux d'extraction *
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> P <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	0,48
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	1,0
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> P <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	7,1
(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>+</sup> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl <sup>-</sup>	7,1

\* Relatif à (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> Br<sup>-</sup>

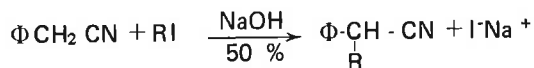
● la réaction doit-elle impliquer une solubilité partielle du sel quaternaire dans les phases organiques et aqueuses ? Cette question est d'autant plus importante, que si on peut concevoir une solubilité partielle, d'un sel quaternaire dans une phase aqueuse saturée par exemple en cyanure de potassium, on sait que la solubilité d'un sel quaternaire dans une solution de soude à 50 % en poids est quasi nulle. Une réponse élégante a été fournie par Montanari (17) à cette question. Celui-ci a montré à l'aide de membranes liquides que le transport d'un anion n'impliquait pas le transfert concomitant d'un cation organique. Ainsi, la qualité, comme catalyseur, du cation organique, dépend principalement de son organophilicité, la nature de l'hétéro-atome ou des facteurs structuraux intervenant d'une manière moins importante (sauf dans le cas d'un accroissement de stabilité du sel, ou d'une structure particulière permettant des réactions spécifiques).

● lié à ces problèmes et à la réaction à l'interface, la vitesse d'agitation n'a pas un rôle prépondérant au-delà d'un certain seuil. En fait, un très léger accroissement est constaté lorsque celle-ci augmente, mais il est négligeable par rapport à la vitesse acquise de la réaction.

## 2. Systèmes ou substrats et réactifs sont localisés dans la phase organique.

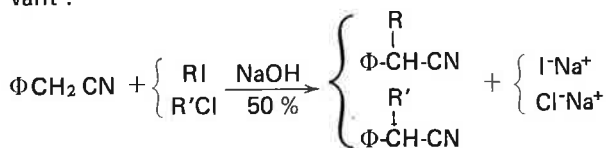
C'est le cas de l'alkylation de carbones portant des hydrogènes faiblement acides (pk 22 à 24) (4). Nous développerons principalement le cas de l'alkylation de phénylacétonitrile, telle qu'elle est présentée par Makosza (18).

L'alkylation d'un tel composé peut être réalisée, sans catalyseur, en milieu soude 50 %, mais en utilisant un iodure d'alkyle :

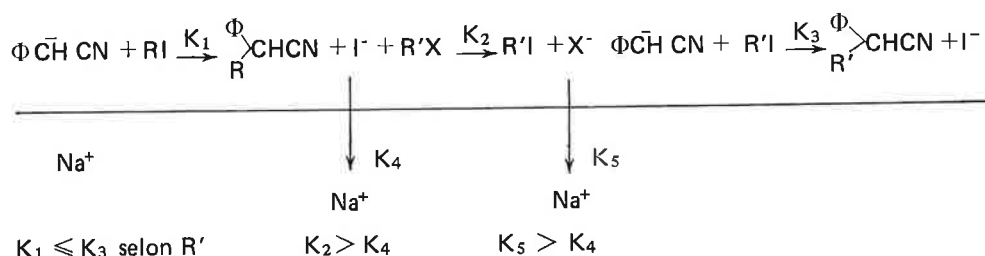


La même réaction n'est pas réalisée, en présence d'un bromure ou d'un chlorure.

Cependant, l'alkylation effectuée, sans catalyseur, avec un mélange iodure d'alkyle - chlorure d'alkyle, conduit au résultat suivant :



Il est donc évident, qu'un carbanion est formé à l'interface, et que dans le cas du mélange des halogénures, la vitesse de transformation du chlorure en iodure doit être telle que la réaction soit possible :



Ainsi, en présence de catalyseur, le rôle de celui-ci sera bien de détacher de la surface, les anions qui se seront formés sous l'action de la soude à 50 %, pour provoquer ensuite à partir de la paire d'ions formée, une réaction en milieu organique, sans solvant aqueux. Cette remarque, combinée avec le fait que Montanari (17) a constaté qu'il n'était pas nécessaire qu'un échange de cation intervienne dans le processus, met bien en évidence le caractère interfacial de la réaction.

Cependant, l'utilisation de tels systèmes réactionnels pose un certain nombre de problèmes, principalement au niveau du comportement physique et chimique des solutions aqueuses de soude à 50 %. Un tel milieu est particulier, puisqu'il associe une molécule d'eau par anions  $\text{OH}^- + \text{OH}_2^- \text{Na}^+$ . La nature de cette surface n'est que peu ou pas connue. Constatons cependant, que ces solutions, contrairement à ce que l'on pourrait penser, jouent le rôle de milieu protecteur : l'alkylation du phénylacétonitrile dans ce milieu ne conduit pas à une hydrolyse de la fonction nitrile, alors que l'utilisation de solutions de soude plus diluées le permet :

**Tableau 5. Alkylation du phénylacétonitrile en présence de soude à 50 % et 10 % (19).**

Catalyseur	t°	Temps	Conc. en soude	Rendement
CTAB 6 %	25 °	20 h	50 %	50 %
CTAB 10 %	35 °	10 h	10 %	32 % *

\* Acides comme sous-produits.

On trouvera en outre de nombreuses autres alkylations où une réaction d'hydrolyse attendue est faible (5), un des meilleurs exemples étant les carbènes.

En outre, dans certains cas, on a intérêt à diminuer l'alcalinité du milieu pour éviter la formation de pâtes, principalement lorsqu'un

composé organique possédant un hydrogène acide doit être alkylé (cas des thiols, thiophénols, phénols, ...). La réutilisation des solutions de soude en fin de réaction est possible, mais il faudra, en fonction de la réaction à réaliser, déterminer l'influence des différents ions minéraux qui se concentreront dans la solution (13).

Enfin, la diminution de la concentration en soude, conduit dans

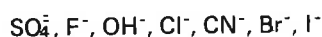
**Tableau 6. Effet de la concentration de la soude sur le % échange H - D en position 2 de l'éthyl-5 thiazole (20).**

Temps	% Échange et Concentration en soude		
	2.5 M	5 M	10 M
1/4 h	22 %	19 %	38 %
3 h	62 %	90 %	90 %

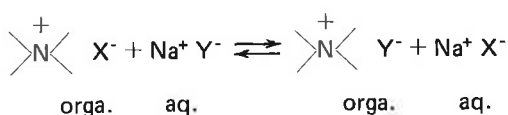
\* On utilise 0.0012 M de CTAB par mole de thiazole. NaOD + benzène.

le cas de composés présentant des hydrogènes faiblement mobiles, à une diminution de la vitesse de réaction, puisque la quantité de carbanions formés à l'interface sera plus faible.

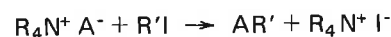
Une remarque générale, concernant toutes les subdivisions de la catalyse polyphasique peut être faite ici. *Pourquoi, la présence d'ions iodures ralentit-elle le processus catalytique ?* En effet, en présence d'un iodure d'alkyle, utilisé comme agent alkylant, on constate que le taux de réaction est plus faible et que la réaction atteint un palier. Ceci s'explique en considérant l'énergie de solvatation en milieu aqueux des différents anions suivants :



pour la réaction :



On constate que chaque anion de droite peut substituer complètement celui de gauche, dans la phase organique. Cette propriété a été utilisée par Makosza pour synthétiser des paires d'ions spécifiques (21). Ainsi, dans la réaction :

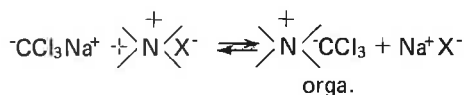
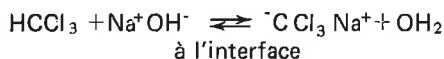


l'anion  $\text{I}^-$  aura une tendance très marquée à rester localisé en phase organique, ce qui (selon les types d'anions à extraire ou à détacher de la surface) ralentira ou arrêtera la réaction d'alkylation.

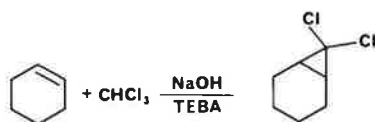
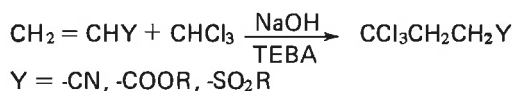
### 3. Les carbènes (1 à 7)

C'est une réaction qui est très proche de la précédente, puisqu'il n'y a pas transfert d'anion à proprement parler, mais arrachement par le cation lipophile d'un anion  $\text{C} \text{Cl}_3$  formé à la

surface de la soude à 50 %. Le mécanisme général pouvant être visualisé de la manière suivante :



La mise en évidence de cette suite de réactions a été réalisée en constatant que l'équilibre A, permettait une compétition entre une réaction faisant intervenir un carbène, et une réaction d'addition faisant intervenir le carbanion  $\text{C}^-\text{Cl}_3$ . On obtient ainsi (22) :



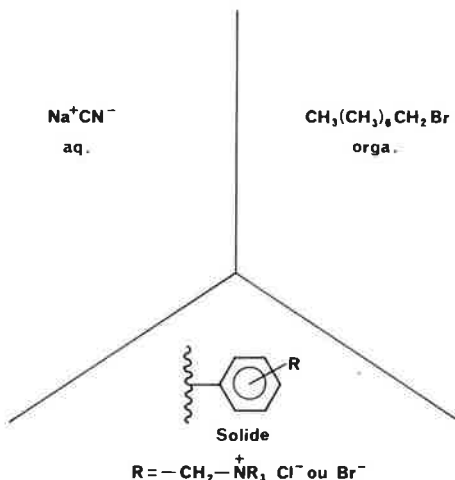
La catalyse biphasique, appliquée à la chimie des carbènes, constitue ainsi un apport fondamental. En effet, certaines réactions d'addition ou d'insertion de carbènes ne sont possibles qu'en transfert de phase, mais surtout, cette méthode expérimentale simple, permet à cette chimie de sortir du domaine des curiosités du laboratoire pour pénétrer dans le domaine pratique, et peut-être même dans le domaine industriel.

Les carbènes obtenus, dans ce milieu réactionnel sont donc peu hydrolysés. Une remarque peut être faite à ce sujet, celle-ci soulignera à nouveau le caractère ambigu des réactions dans un tel milieu. L'hydrolyse de carbènes (il y en a environ 10 %) devrait, selon toute logique, intervenir en fin de réaction, lorsque le substrat d'addition est consommé. La mesure du taux d'hydrolyse, en fonction de l'avancement de la réaction a montré que c'est la réaction inverse qui intervenait. Le taux d'hydrolyse est le plus important en début de réaction. Une explication possible de ce phénomène, serait, la présence dans le milieu réactionnel d'une importante quantité d'anions chlorures qui ralentiraient en fin de réaction la vitesse d'hydrolyse. Ceci a été vérifié en ajoutant en début de réaction du chlorure de sodium dans le milieu réactionnel; on constate alors que le taux d'hydrolyse devient négligeable. Ceci souligne à nouveau la complexité du

mécanisme lorsque tous les équilibres possibles doivent être pris en compte.

## B. Catalyse triphasique

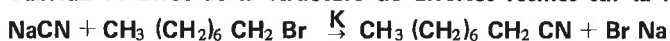
Cette notion a été introduite par Regen (23, 24). On peut constater que les mêmes réactions qu'en catalyse biphasique peuvent être réalisées. Cependant, les conditions opératoires sont généralement plus dures. Au niveau de la répétabilité d'une même réaction, en utilisant un même catalyseur (séparé par filtration), on se trouve en présence d'une situation variable, qui fait intervenir essentiellement la stabilité de la résine vis-à-vis des anions présents dans le milieu (voir paragraphe sur la stabilité des catalyseurs). La réaction la plus étudiée a été celle de la formation de nitrile en partant de cyanure de potassium ou de sodium :



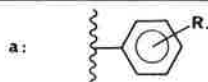
Le mécanisme de la réaction est très complexe, car il fait intervenir deux phases liquides et une phase solide. On constate cependant, que la vitesse de réaction dépend de la concentration en résine dans le milieu réactionnel, et que la structure des résines (du moins pour les résines commerciales) ne conduit pas, a priori à des résultats très différents.

La répétabilité de la réaction, est variable. En outre, une remarque faite par Regen (24) indique que lorsque le degré de substitution du cycle de la résine est  $> 60\%$ , ce qui est le cas de la plupart des résines commerciales, on ne se trouve pas dans les meilleures conditions pour réaliser une catalyse triphasique, l'affinité pour le milieu aqueux étant trop forte. Si la réutilisa-

Tableau 7. Effet de la structure de diverses résines sur la réaction (24) :



Matrice polystyrène	% substitution	R <sup>a</sup>	k <sup>m</sup> . S <sup>-1</sup>
Microporeuse			
2 % divinylbenzène	10	- CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (n C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) Cl <sup>-</sup>	2,2
»	21	»	2,2
»	»	CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	3,0
»	46	»	0,015
AG 1-X2	70	»	< 0,015
Microporeuse			
1 % divinylbenzène	10	- CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (n C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) Cl <sup>-</sup>	2,2
«Popcorn»	10	»	2,5



**Tableau 8. Alkylation \* du phénylacétonitrile par diverses résines Dowex (25).**

Dowex type	Poids	Rendement %
1 x 8	0,4 g	40 %
1 x 8	1 g	49 %
1 x 8	4 g	60 %
2 x 4	1 g	72 %
2 x 4	4 g	69 %
2 x 8	1 g	50 %
2 x 8	4 g	67 %
2 x 8 16-20 meshes	1 g	58 %
2 x 8 16-20 meshes	4 g	55 %
21 K	1 g	54 %
21 K	4 g	60 %
44	1 g	70 %
44	4 g	70 %

\* NaOH 50 %, 70°, 10 h, 0.1 mole de  $\Phi\text{CH}_2\text{CN}$  et de  $n\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$

tion au niveau du transfert d'anion cyanures paraît bonne, il n'en est plus de même dans d'autres cas. Par exemple, l'utilisation de résines Dowex (25) comme agents catalytiques pour réaliser l'alkylation du phénylacétonitrile, conduit à une perte

### III. Le devenir des catalyseurs

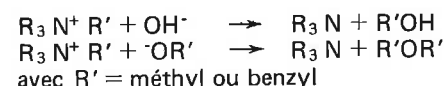
Les catalyseurs utilisés en catalyse par transfert de phase, du moins pour les sels d'ammonium quaternaires (qui sont économiquement les plus rentables), peuvent subir diverses dégradations. Les deux plus importantes étant :

- la réaction d'élimination d'Hofmann, réalisée à partir d'un hydroxyde d'ammonium quaternaire,
- la réaction de déquaternisation, suivant les anions présents dans le milieu réactionnel.

Nous développerons successivement ces deux réactions.

#### 1. Dégradation d'Hofmann :

Cette réaction a été décrite, pour les sels quaternaires utilisés en transfert de phase par Dehmlow (32). Cependant, étant donné le déplacement vers la gauche de l'équilibre réactionnel, cette réaction ne deviendra pas prépondérante. Avec des solutions fortement alcalines (anion OH ou alcoolates, ou phénates, ...) les sels d'ammonium sont sujets à une réaction de dégradation suivant :



Les catalyseurs classiques sont généralement stables plusieurs jours à température ambiante en milieu alcalin, mais l'élévation de température augmente la décomposition. Ainsi, le tétrabutylammonium conduit à 52 % et 92 % de tributylamine après 7 heures de réaction à 60° ou 100°. Cependant, un sel de phosphonium, le bromure de cétyl tributyl phosphonium, reste inchangé au bout de 16 heures à la température de 100°.

#### 2. Déquaternisation (33)

Cette réaction, connue en milieux classiques, faisait intervenir des conditions de réactions très dures, et permettait des déquaternisations de sels quaternaires avec de faibles rendements (34). Nous avons développé une méthode de déquaternisation utilisant le transfert de phase, où le sel quaternaire « substrat » sert aussi de catalyseur. Cette étude, a été réalisée conjointement avec une analyse du comportement des sels catalyseurs en cata-

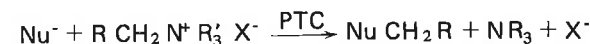
lyse polyphasique. En effet, lors de l'utilisation d'anions doux, la réaction de déquaternisation est réalisable très simplement en catalyse biphasique avec de bons rendements et avec un mode opératoire très simplifié :

**Tableau 9. Perte de l'activité catalytique des résines Dowex, lors de l'alkylation du phénylacétonitrile (25).**

Résines Dowex	Nombre d'utilisations	Rendement %
1 x 8	1	58 %
1 x 8	3	38 %
2 x 4	1	69 %
2 x 4	3	60 %
44	1	70 %
44	3	48 %
2 x 8	1	67 %
2 x 8	3	50 %

lyse polyphasique. En effet, lors de l'utilisation d'anions doux, la réaction de déquaternisation est réalisable très simplement en catalyse biphasique avec de bons rendements et avec un mode opératoire très simplifié :

Ainsi, la perte d'efficacité du catalyseur (on verra que cela est dû à une déquaternisation) a conduit certains auteurs à envisager la catalyse triphasique avec des catalyseurs qui complexeraient non plus l'anion, mais le cation et conduiraient cependant à un résultat identique. Citons à ce propos : les phosphoramides (26), les polyphosphoramides (26), certains sphérosil (27), des glymes (28), des polymères azotés (29), des polymères azotés et soufrés (30), les éthers couronne (30, 31).



**Tableau 10. Alkylation de divers anions par des ammonium quaternaires dans les conditions du transfert de phase \* (33).**

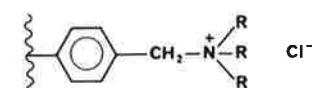
Anions	Catalyseurs		
	TEBA C1 <sup>a</sup>	TBAB	CTAB <sup>b</sup>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}^-$	85 % c	Traces c	
$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2^-$ i	0,5 % c	0,6 % c	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	0 % c	0 % d	0 % c
$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$	93 % d	90 % d	33 % g
	17 % f		
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{S}^-$	93 % h	90 % e	

a. pas d'autre alkylation détectée. b. seulement de la méthylation. c. 6 h à 60 °C. d. 7 h à 70 °C. e. 7 h à 60 °C. f. 11 h à 30 °C. g. 7 h à 60 °C. h. 7 h à 45 °C avec NaOH 20 %. i. imidazole.

\* NaOH 50 %, benzène, A et sel 1 : 1

Dans des conditions quasi identiques (mais sans thiolate), Demhlow obtient à partir du TEBA des quantités égales de dibenzyléther et de dibenzylamine (32).

Dans le cas des résines échangeuses d'anions, la structure classique des résines fait intervenir un groupement benzyle, et l'action d'un nucléophile conduit à la libération de l'amine et à la perte d'activité concomitante du catalyseur.



(Dowex)

Ceci explique pourquoi certains auteurs peuvent répéter la même réaction avec une résine, alors que d'autres soulignent une perte d'activité importante après quelques utilisations.

**Tableau 11. Déquaternisation d'une résine Dowex dans les conditions de la catalyse triphasique \* (35).**

Anions	Produits obtenus
$\Phi\text{CH CN}$	$\text{NR}_3^{\text{A}}$ picrate <sup>a</sup>
$\Phi\text{S}^-$	$\text{NR}_3^{\text{A}}$ picrate

\* NaOH 50 %, benzène, t 80 °, 8 h  
a Amine isolée sous forme de picrate  
Une réaction sans  $\Phi\text{S}^-$  est négative

Les deux mécanismes précédents sont en fait rationalisables en terme d'une compétition entre nucléophiles. Les nucléophiles du type  $\text{OR}^-$ ,  $\text{OH}^-$  sont trop durs, et seront supplantés dans la compétition par des nucléophiles plus doux, qui conduiront à des produits de déquaternisation.

Ainsi, dans certaines réactions, lorsque les vitesses seront assez lentes, il faudra essayer de déterminer si en cours de manipulation une certaine dégradation du catalyseur a lieu. De même, lors de la réutilisation de celui-ci, une attention particulière devra être portée au niveau des sous-produits de la réaction.

En outre, si cette application reste limitée du seul point de vue du mécanisme de la catalyse polyphasique, la fragilisation artificielle de certaines des liaisons entre l'azote d'un ammonium quaternaire et les groupements alkyles qui le substituent nous permet actuellement de développer, au laboratoire, un ensemble de réactions où, en substitution nucléophile, l'ammonium quaternaire est considéré comme bon groupement partant (36).

## Intervention des micelles

La plupart des sels quaternaires à longues chaînes sont des agents tensio-actifs et de ce fait conduisent à la formation de micelles. En outre, dans presque tous les cas, les concentrations utilisées sont de l'ordre (ou supérieures) à la CMC. On peut donc

## Conclusion et bibliographie

Nous n'irons pas plus avant dans une description de ces systèmes, car le reste semble affaire de spécialistes, et les exemples sont alors très nombreux et très diversifiés. En effet, depuis les réactions d'alkylation classiques (1, 7) en passant par la cocatalyse (41), les extractions de dianions (42, 43), les réactions solides liquides (44), les réactions avec les composés organométalliques (les complexes) (45, 46), les inductions asymétriques (47), les oxydations (48), réductions (49), cyclisation (36, 50) ou réaction de Gomberg (51), on ne peut que constater la versatilité d'une méthode qui tendra de plus en plus à supplanter les réactions classiques de synthèse. En outre, des domaines nouveaux seront sans doute ouverts, tels que les transferts électroniques (52), les réactions autocatalysées (36), etc...

Pour conclure, nous dirons, que dans un domaine assez conventionnel, où les progrès en synthèse étaient généralement le fait de considérations théoriques complexes, ou de réactifs spéciaux très sophistiqués, une méthode simple, aisée à mettre en œuvre, a apporté plus de progrès en quelques années que bien d'autres recherches. Le fait est suffisamment rare pour devoir être souligné.

envisager la formation de micelles dans le milieu réactionnel utilisé. Deux types de micelles sont possibles, les micelles classiques qui sont les mieux connues, et les micelles inverses, en milieu organique. Il faut donc essayer de déterminer, dans quelle mesure les deux systèmes catalytiques ne pourraient pas se produire en même temps, et si oui quelle est leur importance relative. Le fait que la vitesse d'agitation ne produise pas de changements sensibles, et que la vitesse de réaction augmente linéairement en fonction de la concentration en catalyseur, permettent d'écarter une participation importante de l'action des micelles (37).

En outre, la réalisation de réactions modèles avec divers sels tels que le TBAB (qui ne donne pas de micelles) et le CTAB (qui en donne), dans les limites de concentration compatibles, ne permet pas de constater des changements trop importants (38).

**Tableau 12. Réaction de l'anion phénoxy (0.1 M) avec le bromure d'alkyle (0.1 M)<sup>a</sup> (38).**

$(\text{Bu})_4\text{N}^+\text{Br}^-$	CTAB	O-R %	C-R %	Rendement
0	0	60	40	60
0.1 M		80	20	70
	0.01 M	60	40	60
	0.1 M	85	15	75
0.1 M *		95	5	100
0.1 M **		95	5	100

a. Sans solvant. \* 50 %  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  \*\* 10 %  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

De même, la N-alkylation d'hétérocycles azotés (40) s'effectue avec des rendements voisins si on utilise du TBAB ou du CTAB. Cependant, la réaction a tout de même lieu en présence d'un agent micellaire neutre, du type Brij 35, le rendement étant cependant un peu plus faible que lors de l'utilisation des sels quaternaires comme catalyseurs.

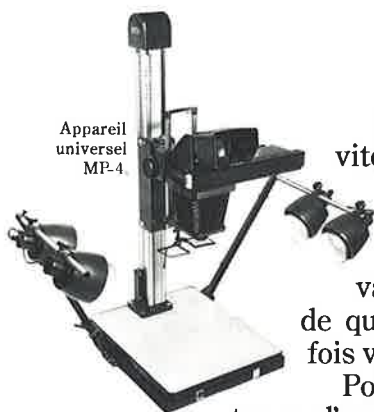
On peut donc, dans ces réactions, écarter un effet micellaire prépondérant, et on peut dire, que si celui-ci existe, son effet devrait être négligeable devant la catalyse due à la présence du cation organique. De toutes façons, les deux effets s'ajoutant, cela ne fait que contribuer à un meilleur rendement de la réaction.

## Bibliographie

- (1) M. Makosza, *Pure Appl. Chem.* 1975, **43**, 439.
- (2) M. Makosza, Conference paper, «Workshop» Interlaken, 23-24 sept. 1976.
- (3) E.V. Dehmlow, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1974, **13**, 170.
- (4) E.V. Dehmlow *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1977, **16**, 493.
- (5) R.A. Jones, *Aldrichimica*, 1976.
- (6) H.J.M. Dou, *Chimie Actualités* (Paris), 1974, **41**.
- (7) F. Schacht, Communication personnelle.
- (8) Dockx, *Synthesis*, 1973, 441.
- (9) M. Makosza et A. Jonczyk, *Org. Synth.* 1976, **55**, 96.
- (10) G.H. Gokel, R.P. Widera et W.P. Weber, *Org. Synth.* 1976, **55**, 99.
- (11) G. Tersac, S. Boileau et P. Sigwalt, *Bull. Soc. Chim. France*, 1970, 2537.
- (12) E. D'Incan, *Tetrahedron*, 1977, **33**, 951.
- (13) A. Brandstrom, *Preparative Ion Pair Extraction. An introduction to Theory and Practice*, Apotekarsocieten / Hässle Läkemedel, Stockholm 1974.
- (14) A. McKillop, J.C. Fiaud et R.P. Hug, *Tetrahedron Letters*, 1974, 1379.

- (12) A.W. Herriott et D. Picker, *Synthesis*, 1975, 447.
- (13) J.E. Gordon et R.E. Kutina, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 3903.
- (14) A. Brandstrom, Conférence, Journées de chimie organique d'Orsay, 17 septembre 1975.
- (15) A.W. Herriott et D. Picker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 2345.
- (16) T. Higgins, W.J. Spillane, H. J.M. Dou et J. Metzger, *C.R. Acad. Sci.*, 1977, **284**, 929.
- (17) D. Landini, A. Maia et F. Montanari, *Chem. Comm.*, 1977, 112.
- (18) M. Makosza et E. Bialecka, *Tetrahedron Letters*, 1977, **2**, 183.
- (19) H. Komeilei-Zadeh, H. J.M. Dou et J. Metzger, *C.R. Acad. Sci.*, 1976, **283**, 41.
- (20) W.J. Spillane, H. J.M. Dou et J. Metzger, *Tetrahedron Letters*, 1976, 2269.
- (21) M. Makosza et E. Bialecka, *Synthetic Comm.*, 1976, **4**, 313.
- (22) M. Makosza et M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Letters*, 1969, **53**, 4659.
- E.V. Dehmlow, M. Lissel et J. Heider, *Tetrahedron*, 1977, **33**, 363.
- M. Fedorynsky, *Organ Polskiego Towarzystwa chemicznego*, 1976, **9**, 351.
- (23) S.L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 5956.
- (24) S.L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 6270.
- (25) H. Komeilei-Zadeh, H. J.M. Dou et J. Metzger, *J. Org. Chem.*, Déc. 1977.
- (26) M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak et A. Zarorski, *Tetrahedron Letters*, 1977, **33**, 2893.
- (27) Sperosil Ion Exchangers, Technical Documentation, Rhône-Poulenc, 1977.
- (28) R. Fornasier et F. Montanari, *Tetrahedron Letters*, 1976, **17**, 1381.
- S. Yanagida, Y. Noji et M. Okahara, *Tetrahedron Letters*, 1977, **33**, 2893.
- (29) A. Knochel, J. Oehler et G. Rudolph, *Tetrahedron Letters*, 1975, 3167.
- H. Normant, T. Cuvigny, P. Savignac, *Synthesis*, 1975, 805.
- (30) Heart Cut, *Chem. Techn.* Juillet, 1977.
- (31) M. Cinquini et P. Tundo, *Synthesis*, 1976, 516.
- B. Dietrich et J.M. Lehn, *Tetrahedron Letters*, 1973, 1225.
- M. Cinquini, F. Montanari et P. Tundo, *Gazzetta Chimica Italiana*, 1977, **107**, 11.
- S.H. Korzeniowski, L. Blum et G. Gokel, *Tetrahedron Letters*, 1977, **22**, 1871.
- (32) E.V. Dehmlow, M. Slopianka et J. Heider, *Tetrahedron Letters*, 1977, **27**, 2361.
- (33) H. J.M. Dou, R. Gallo, P. Hassanaly et J. Metzger, *J. Org. Chem.*, Décembre 1977.
- (34) U. Berg, R. Gallo et J. Metzger, *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 2621.
- (35) H. J.M. Dou, Travaux en cours.
- (36) H. J.M. Dou et J. Metzger, Contrat DGRST n° 77, 7, 0742.
- (37) J.H. Fendler et E.J. Fendler, *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*. Academic Press, London, 1975.
- (38) E. D'Incan et P. Viout, *Tetrahedron*, 1975, **31**, 159.
- (39) H. J.M. Dou, P. Hassanaly et J. Metzger, *J. Het. Chem.*, 1977, 321.
- (40) H. J.M. Dou et J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. France*, 1976, 1861.
- (41) R.W. Ridway, Greenside, Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 1979.
- (42) A.P. Bashall et J.F. Collins, *Tetrahedron Letters*, 1975, 3489.
- (43) H. J.M. Dou, P. Hassanaly, J. Kister et J. Metzger, *Synthesis*, 1977, 253.
- (44) A. Jonczyk, M. Ludwikow et M. Makosza, *Synthetic Comm.* à paraître.
- D. Landini et F. Rolla, *Synthesis*, 1976, **32**, 389.
- (45) H. Alper, *J. Org. Metal. Chem.*, 1976, 55.
- (46) H. Alper, Conférence, Marseille, 1977.
- (47) J.C. Fiaud, *Tetrahedron Letters*, 1975, 3495.
- T. Wakabayashi et Y. Kato, *Tetrahedron Letters*, 1977, **14**, 1235.
- J.P. Masse et E.R. Parayre, *Chem. Comm.*, 1976, 438.
- (48) E. Alneri, G. Bottacio et V. Carletti, *Tetrahedron Letters*, 1977, **24**, 2117.
- J. Jarrousse et J.C. Raulin, *C.R. Acad. Sci.*, 1977, **284**, 503.
- (49) G. Borgogno, S. Colonna et R. Fornasier, *Synthesis*, 1975, 529.
- S. Colonna et R. Fornasier, *Synthesis*, 1975, 531.
- (50) A.M. Van Leusen et J. Wildeman, *Synthesis*, 1977, 501.
- J. M. McIntosh et H. Khalil, *J. Org. Chem.*, 1977, **42**, 2123.
- (51) M. Nakajima et J.P. Anselme, *Tetrahedron Letters*, 1976, **49**, 4421.
- (52) R. Nougquier et E. Flesia, Travaux en cours.

# Revoyez tout de suite vos travaux avec des photos instantanées Polaroid.



Appareil universel MP-4

Quelle que soit votre activité, vous passez probablement trop de temps à enregistrer les étapes ou les résultats de vos travaux. Si cela vous prend plus de quelques secondes à chaque fois vous perdez du temps.

Polaroid vous propose deux types d'appareils aux possibilités très étendues qui vous ouvriront le monde de la photo à développement instantané.

Ils vous permettront de vérifier sur le champ que les photos qu'ils vous donnent sont bien celles que vous voulez et cela dans votre laboratoire. Sans chambre noire et sans l'aide d'un spécialiste.

Comme vous n'avez pas besoin d'attendre des heures ou des jours pour voir vos photos développées, vous gagnez du temps et de l'argent.



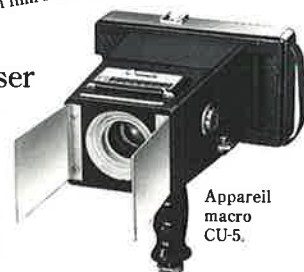
Boîte de Pétri. Plan film Polacolor Type 58.



A

L'appareil universel Polaroid MP4

est un studio photo à lui tout seul. Il peut utiliser 14 films Polaroid différents. Il fait la reproduction, la macrographie, la micrographie, la réduction et le grossissement. De plus sa conception modulaire et ses objectifs interchangeables vous permettront de n'acheter que les éléments qui vous sont nécessaires.



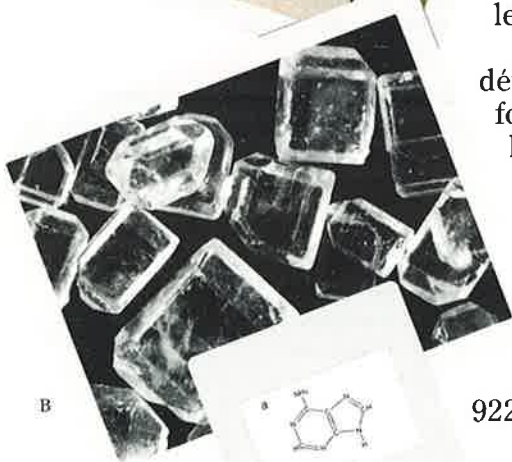
Appareil macro CU-5.

Quant à l'appareil CU-5, il est conçu pour photographier les détails et les gros plans, en reproduisant les sujets de 1/3 à 3 fois la taille normale. Il est léger et maniable et vous pouvez même l'utiliser à l'extérieur avec un générateur de flash portatif.

Si vous êtes intéressés, si vous avez besoin de renseignements supplémentaires, de conseils ou d'une démonstration, écrivez-nous ou téléphonez-nous.

L'un de nos collaborateurs prendra contact avec vous pour vous montrer avec quelle rapidité et quelle facilité vous pouvez obtenir des documents instantanés.

Polaroid S.A. - Département Industrie - 57, rue de Villiers - 92202 Neuilly-sur-Seine - Tél: 758.13.25.



B

C

## Polaroid

### Appareils instantanés de laboratoire.

## Calcul des pourcentages massiques et recherche des formules brutes par ordinateur

par Jean-Louis Janier-Dubry  
(Laboratoire de chimie générale du 1er Cycle, Faculté des Sciences, La Bouloie, 25030 Besançon Cedex).



La synthèse au laboratoire, de composés nouveaux (composés organiques ou minéraux) conduit le plus souvent à l'analyse quantitative des éléments qui les composent.

Le calcul des pourcentages massiques théoriques de ces éléments est évidemment fonction du nombre de chacun de ces éléments qui composent le produit considéré.

L'addition d'un atome supplémentaire, d'un radical, modifie la fraction massique de tous les éléments mis en jeu.

Dans ces conditions, les exercices numériques sont particulièrement fastidieux surtout lorsque la composition du produit préparé est incertaine et nécessite recherche et tâtonnement.

Pour éviter cette perte de temps et pour effectuer ce travail à l'aide d'un document exactement adapté à notre problème, nous nous sommes tournés vers l'informatique.

### Calcul des pourcentages massiques

Nous avons élaboré plusieurs programmes de calcul suivant le type de problème posé :

#### A. Programme n° 1

Ce programme permet la détermination

- de la masse moléculaire théorique,
- du pourcentage massique théorique de tous les éléments qui constituent le composé considéré.

Pour chaque élément, le nombre d'atomes varie dans une fourchette que l'on peut définir à l'avance.

Toutes les possibilités de formules chimiques sont alors essayées. Pour toutes les compositions possibles, le pourcentage

massique de chaque élément est donné (les formules impossibles ne sont pas prises en considération dans un but évident de concision et d'économie).

Tous les éléments peuvent être envisagés. La précision est de quatre chiffres après la virgule (cf. exploitation des spectres de masse).

Les formules chimiques peuvent présenter jusqu'à neuf éléments.

Les formules envisagées sont écrites dans un ordre logique permettant une recherche facile de la composition intéressante.

**Exemple :** un chercheur travaille sur des composés renfermant les éléments suivants : hydrogène, carbone, oxygène, silicium.

Tableau 1

Éléments	Masse atomique	Nombre minimum d'atomes	Nombre maximum d'atomes	Pas d'incrémentations
H	1,0080	0	9	1
C	12,0111	1	3	1
O	15,9994	1	1	1
Si	28,0860	1	2	1



Le nombre minimum et maximum d'atomes pouvant rentrer dans la composition du produit attendu est indiqué dans le tableau 1.

Dans ces conditions, les résultats donnés par l'ordinateur seront les suivants (Tableau 2).

Les résultats théoriques ainsi présentés peuvent être directement comparés aux résultats expérimentaux de l'analyse quantitative (par exemple ceux de la microanalyse).

Le nombre maximum d'un élément n'est en fait limité que par le prix de revient de l'exécution du programme.

## B. Programme n° 2

Ce programme est comparable au précédent mais il permet en outre d'introduire des «groupements» en plus des éléments déjà envisagés (par exemple : phényle (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), méthyle (CH<sub>3</sub>), méthylène (-CH<sub>2</sub>-), ...).

L'ordinateur, dans ce cas encore, indique :

- la masse molaire théorique,
- le pourcentage massique théorique de tous les éléments mis en jeu pour former tous les composés possibles.

Les formules chimiquement impossibles ne sont pas prises en considération.

Le nombre d'éléments, comme le nombre de groupements, est limité à huit.

Tous les groupements (à condition qu'ils ne mettent pas en jeu plus de huit éléments) peuvent être considérés.

**Exemple :** les composés étudiés renferment les éléments, hydrogène, carbone, oxygène, chlore, étain et les groupements C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- et -CH<sub>2</sub>-.

Les données sont indiquées dans le tableau 3.

Tableau 2 (extrait)

Composé	% H	% C	% O	% Si	Masse Mol.
H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sub>1</sub> Si <sub>2</sub>	5.9154	23.4955	15.6486	54.9404	102.2416
H <sub>0</sub> C <sub>3</sub> O <sub>1</sub> Si <sub>2</sub>		33.3010	14.7862	51.9127	108.2047
H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O <sub>1</sub> Si <sub>2</sub>	1.8291	32.6920	14.5158	50.9632	110.2207
H <sub>4</sub> C <sub>3</sub> O <sub>1</sub> Si <sub>2</sub>	3.5924	32.1047	14.2551	50.0478	112.2367

Tableau 3

Éléments ou groupements	Masse atomique ou symbole	Nombre minimum d'atomes	Nombre maximum d'atomes	Pas d'incrément
H	1,0079	0	4	1
C	12,0111	0	1	1
O	15,9994	1	4	1
Cl	35,4530	4	4	—
Sn	118,6900	1	1	1
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -	PH	1	4	1
-CH <sub>2</sub> -	ME	1	4	1

Les résultats sont indiqués dans le tableau 4.

Tableau 4 (extrait)

Composé	% H	% C	% O	% Cl	% Sn	Masse mol.
PH <sub>2</sub> ME <sub>1</sub> H <sub>4</sub> C <sub>0</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> Sn <sub>1</sub>	5.7259	31.6809	9.7386	28.7729	24.0816	492.8657
PH <sub>2</sub> ME <sub>1</sub> H <sub>0</sub> C <sub>1</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> Sn <sub>1</sub>	4.8298	33.5743	9.5834	28.3145	23.6979	500.8452
PH <sub>2</sub> ME <sub>1</sub> H <sub>2</sub> C <sub>1</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> Sn <sub>1</sub>	5.2113	33.4397	9.5450	28.2010	23.6029	502.8611
PH <sub>2</sub> ME <sub>1</sub> H <sub>4</sub> C <sub>1</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> Sn <sub>1</sub>	5.5897	33.3062	9.5069	28.0884	23.5087	504.8767

## Recherche des formules brutes

La recherche des formules brutes possibles, à partir des résultats de l'analyse quantitative, est souvent pénible lorsqu'elle nécessite un certain tâtonnement. Dans ces conditions, deux autres programmes de calcul sont mis au point.

### A. Programme n° 3

Ce programme s'applique lorsque la nature, le nombre maximum et minimum de chacun des éléments qui rentrent dans la composition du produit étudié sont connus.

Il permet, à partir de chaque dosage de donner le classement des formules brutes les plus proches des résultats expérimentaux.

La précision du dosage est indiquée.

Les formules brutes sont rangées par ordre d'erreur relative croissante.

La liste est limitée :

- soit par une précision limite que l'on fixe à l'avance,

- soit par un nombre fini maximum de formules (une dizaine par exemple).

Les formules brutes signalées pour plusieurs dosages sont repérées.

Le problème est repris x fois en supprimant les résultats de un, deux... dosages (pour le cas où les valeurs de l'un ou de plusieurs d'entre eux seraient erronées).

Dans ces conditions, le problème est cerné avec le maximum de rigueur. La recherche des composés possibles n'est plus laissée au hasard.

Cette étude permet, évidemment, de ne pas laisser échapper de formules possibles qui n'auraient pas été envisagées par tâtonnement.

### B. Programme n° 4

Lorsque tous les éléments qui entrent dans la composition du produit étudié

ne sont pas connus, le programme n° 4 permet d'approcher les proportions relatives possibles des éléments pour lesquels les dosages ont été effectués.

**Si vous êtes intéressés par ces possibilités** et par la possession de tels documents, adaptés à vos problèmes scientifiques, trois possibilités s'offrent alors à vous.

Vous pouvez :

**1. Nous soumettre directement votre problème précis** par courrier et nous en effectuerons alors l'exécution.

Nous sommes obligés de vous facturer le prix de l'exécution sur ordinateur. (Joindre un bon).

Vous pouvez évaluer les frais en considérant qu'il y a 30 formules par page, environ, et que le prix de revient moyen d'une page varie entre 0,60 F et 1 F.

Il suffit de présenter le problème sous la forme des tableaux 1 ou 3.

**2. Nous demander de vous faire parvenir le «listing» du programme** pour le prix de son impression (prix de l'exécution : 10 F environ).

Il est rédigé en fortran IV.

Outre son utilisation en recherche analytique, il peut présenter un intérêt didactique certain (surtout depuis l'apparition de l'informatique dans les programmes du D.E.U.G.-S.S.M.).

**3. Nous soumettre, éventuellement, par téléphone, votre problème spécifique.** Cette solution peut s'avérer la meilleure en cas d'urgence. Les résultats peuvent, dans la plupart des cas, être envoyés le jour même, d'une façon certaine, le lendemain.

**Dans tous les cas, vous pouvez pour toute question en relation avec ce sujet vous mettre en relation avec Janier-Dubry**

Jean-Louis, Laboratoire de chimie générale, 1er Cycle, Faculté des Sciences, La Bouloie, 25030 Besançon Cedex. Tél. (81) 81.80.08, poste 234.

Il est facile de concevoir que cette proposition n'a aucun but lucratif et qu'elle n'est destinée qu'à aider les chercheurs qui (comme nous) ont des problèmes de chimie analytique à résoudre.

## la recherche roussel uclaf : une maîtrise exceptionnelle des synthèses fines multistades

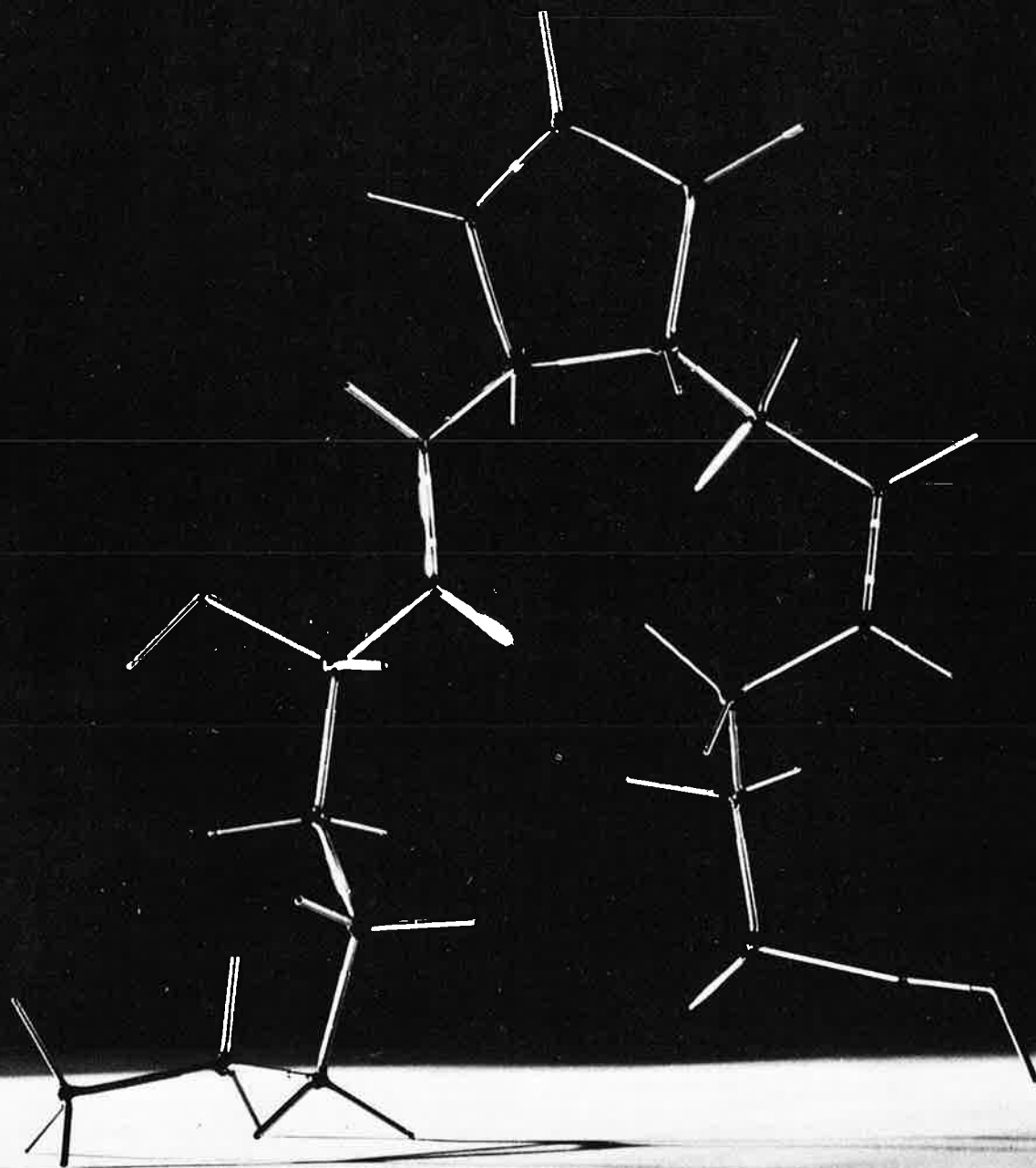
La première synthèse totale des norstéroïdes, appliquée à l'échelle industrielle, est un des nombreux témoignages de l'efficacité de la recherche Roussel Uclaf dans l'élaboration et la production de molécules thérapeutiques de structure complexe. Grâce à un potentiel scientifique de premier ordre (plus de 1000 collaborateurs en recherche), Roussel Uclaf a découvert et mis au point des techniques et des produits originaux dans tous les domaines de la santé : ● thérapeutique humaine (hormones stéroïdes, vitamines, psychotropes, analgésiques); ● vétérinaire (anabolisants, anticoccidiens); ● phytosanitaire (pyréthrinoïdes).



**GROUPE ROUSSEL UCLAF**

35 boulevard des Invalides 75007 Paris

nous protégeons la vie, la santé, la nature



Structure  
moléculaire  
de la prostaglandine PGA2  
qui a fait l'objet d'une  
synthèse totale originale  
au Centre de Recherches  
Roussel Uclaf  
de Romainville

## États excités d'une liaison éthylénique. Théorie quantique et états zwitterioniques

par Georges Trinquier  
(Laboratoire de physique quantique,  
Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne,  
31077 Toulouse Cedex)



Le but de ces lignes n'est pas une revue exhaustive de toutes les connaissances que nous possédons sur les états zwitterioniques ni sur les tentatives, fructueuses ou infructueuses pour piéger ces espèces ou les mettre en évidence. Ce texte vise à montrer comment leur existence peut être établie théoriquement. Nous rappellerons ensuite diverses implications et montrerons une application intéressante lors de l'isomérisation *cis-trans* du rétinol.

### I. L'outil théorique simplifié dans le cas de l'éthylène

Considérons une liaison  $\pi$  résultant de la combinaison linéaire de deux orbitales atomiques  $2p_z$ , a et b, d'atomes de carbone.



L'orbitale moléculaire liante  $\pi$  a pour expression :

$$\pi = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (a + b)$$

Cette orbitale moléculaire est de nature symétrique par rapport au plan médiateur. L'orbitale moléculaire antiliante dans la même base de valence est antisymétrique. Elle a pour expression :

$$\pi^* = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (a - b)$$

En admettant la séparation  $\sigma-\pi$ , la fonction d'onde totale du système peut s'écrire comme produit d'une fonction  $\sigma$  ( $P_\sigma$ ) et d'une fonction  $\pi$  ( $P_\pi$ ) à deux électrons :

$$\Phi = \mathcal{A}(P_\sigma P_\pi)$$

Explicitons  $P$  ( $\pi$ ) pour différents états à l'aide de déterminants  $\pi$  en base minimale et lorsqu'il y a lieu (dégénérescence de spin) leur combinaison donnant des fonctions propres de l'opérateur de spin  $S^2$ . Nous avons d'abord un déterminant fondamental, correspondant à l'état  $S_0$ .

$$P_0 = S_0 \\ S_0 = |\pi\bar{\pi}|$$

Cet état est singulet et de nature symétrique par rapport au centre de la liaison.

Nous pouvons ensuite écrire les déterminants monoexcités, triplet et singulet, de nature antisymétrique :

$$T_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\bar{\pi}^*| - |\pi^*\bar{\pi}|) \quad (\text{triplet})$$

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\bar{\pi}^*| + |\pi^*\bar{\pi}|) \quad (\text{singulet})$$

Enfin le déterminant diexcité, singulet et symétrique, s'écrira :

$$S_2 = |\pi^*\bar{\pi}^*|$$

Signalons ici que notre notation  $S_0, T_1, S_1$  et  $S_2$  correspond à la notation traditionnelle de Mulliken  $^1N, ^3T, ^1V$  et  $^1Z$ .

Explicitons maintenant ces produits d'orbitales moléculaires en termes de produits d'orbitales atomiques, pour nous rapprocher du langage de la mésomérie (Valence Bond Theory).

$$S_0 = |\pi\bar{\pi}| = \frac{1}{2(1+S)} (|a\bar{a}| + |a\bar{b}| + |b\bar{a}| + |b\bar{b}|)$$

Remarquons que  $|a\bar{a}|$  ou  $|b\bar{b}|$  est une description ionique  $\overset{\ominus}{a}-\overset{\oplus}{b}$  tandis que  $|a\bar{b}|$  ou  $|b\bar{a}|$  est une description diradicalaire ou neutre  $\overset{\ominus}{a}-\overset{\ominus}{b}$ . Dans  $S_0$ , on a donc un mélange à poids égaux de formes ioniques et neutres. Dans l'état  $T_1$ , par contre, nous n'avons que des formes neutres :

$$T_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\bar{\pi}^*| - |\pi^*\bar{\pi}|)$$

$$T_1 = \frac{1}{\sqrt{2}(1-S^2)} (|a\bar{b}| - |b\bar{a}|)$$

On dira que cet état est purement diradicalaire. L'état  $S_1$ , lui, sera purement ionique :

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\bar{\pi}^*| + |\pi^*\bar{\pi}|)$$

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}(1-S^2)} (|a\bar{a}| - |b\bar{b}|)$$

Il faut comprendre cependant que dans un état purement ionique, la charge électronique  $\pi$  moyenne sur chaque atome reste égale à  $1\bar{e}$ , la moyenne se faisant sur l'ensemble des systèmes ou sur le temps (hypothèse ergodique) ; mais à tout instant, chaque système porte des charges électroniques  $0\bar{e}$  et  $2\bar{e}$  (ou  $2\bar{e}$  et  $0\bar{e}$ ) (système à fluctuation importante du nombre de particules par atome). Ecrivons enfin l'état  $S_2$  :

$$S_2 = |\pi^*\bar{\pi}^*| = \frac{1}{2(1-S)} (|a\bar{a}| - |a\bar{b}| - |b\bar{a}| + |b\bar{b}|)$$

Comme  $S_0, S_2$  est un mélange de formes neutres (50 %) et ioniques (50 %).

Les différentes expressions de ces états sont résumées dans le tableau I, aux constantes de normalisation près, par souci de clarté.

On se contente le plus souvent de ces représentations monodétermi-

nantales. Mais on peut aller plus loin et introduire la corrélation électronique en remarquant que  $S_0$  et  $S_2$ , de même symétrie, peuvent interagir ; ce qui signifie que  $S_0$  peut être perturbé par  $S_2$  et réciproquement. Un calcul de perturbation au premier ordre donnera des approximations des fonctions d'onde  $\pi$  corrélées :

$$\Psi_{S_0} = S_0 - \lambda S_2 \quad (I)$$

$$\Psi_{S_2} = S_2 + \lambda S_0 \quad (II)$$

$$\text{avec } \lambda = \frac{K_{\pi\pi^*}}{\Delta E}$$

$$K_{\pi\pi^*} = \langle N|\hat{H}|Z \rangle = \langle \pi\bar{\pi} | \frac{1}{r_{12}} | \pi^*\bar{\pi}^* \rangle \quad \text{intégrale d'échange } \pi\pi^*$$

$$\Delta E = \langle \pi^*\bar{\pi}^* | \hat{H} | \pi^*\bar{\pi}^* \rangle - \langle \pi\bar{\pi} | \hat{H} | \pi\bar{\pi} \rangle$$

En développant les expressions I et II, on constate que l'on a maintenant dans  $\Psi_{S_0}$  une proportion plus importante de formes ioniques

que de formes neutres :

$$\Psi_{S_0} = (n_1 - \lambda n_2) (|a\bar{a}| + |b\bar{b}|) + (n_1 + \lambda n_2) (|a\bar{b}| + |b\bar{a}|)$$

$n_1$  et  $n_2$  représentant les constantes de normalisation.

Dans  $\Psi_{S_2}$  c'est l'inverse :

$$\Psi_{S_2} = (n_2 + \lambda n_1) (|a\bar{a}| + |b\bar{b}|) - (n_2 - \lambda n_1) (|a\bar{b}| + |b\bar{a}|)$$

Le caractère ionique a donc diminué dans  $S_0$  et augmenté dans  $S_2$ . On peut montrer que lorsque la liaison est allongée,  $\Delta E$  tend vers zéro,  $K_{\pi\pi^*}$  tend vers une constante, la perturbation diverge mais la

fonction propre résultant de la diagonalisation est donnée par les équations I et II dans lesquelles  $\lambda = 1$ .





L'état  $S_0$  devient alors purement neutre et l'état  $S_2$  purement ionique.

Il faut maintenant faire une remarque à propos de la nature, de valence ou Rydberg, de l'état excité vertical  $S_1$ . Ce qui précède correspond à une description en base minimale. Les premiers calculs ainsi effectués conduisirent à des positions d'emblée correctes de l'état triplet ( $^1,^3$ ) tandis que la transition UV singulet-singulet ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) était beaucoup trop haute ( $^4$ ) : 12 eV au lieu de 7,6 à 8 eV donnés par l'expérience. Mais avec des orbitales atomiques diffuses de type  $3p_z$  ( $a'$  et  $b'$ ) les calculs avec peu (ou pas) d'interaction de configuration amenèrent à considérer que le premier état excité singulet n'était pas l'état excité de valence  $\pi \rightarrow \pi^*$  précédemment considéré mais un état excité de même symétrie  $\pi \rightarrow R^*$  dans lequel l'orbitale moléculaire  $R^*$  est une orbitale moléculaire diffuse de type Rydberg ( $^1,^3$ )

$$R^* = \frac{1}{\sqrt{2}(1+S')} (a' - b')$$

On abaisse ainsi à 9 eV l'énergie de transition verticale.

Tableau I. Les états excités de valence de l'éthylène. (Les constantes de normalisation ont été volontairement omises).

Etat	Configuration	Description en termes d'orbitales moléculaires	Symétrie	Description en termes d'orbitales atomiques	Nature
$S_2$		$ \pi^*\bar{\pi}^* $	S	$ a\bar{a}  -  a\bar{b}  -  b\bar{a}  +  b\bar{b} $	neutre/ionique
$S_1$		$ \pi\bar{\pi}^*  +  \pi^*\bar{\pi} $	A	$ a\bar{a}  -  b\bar{b} $	ionique
$T_1$		$ \pi\bar{\pi}^*  -  \pi^*\bar{\pi} $	A	$ a\bar{b}  -  b\bar{a} $	neutre
$S_0$		$ \pi\bar{\pi} $	S	$ a\bar{a}  +  a\bar{b}  +  b\bar{a}  +  b\bar{b} $	neutre/ionique

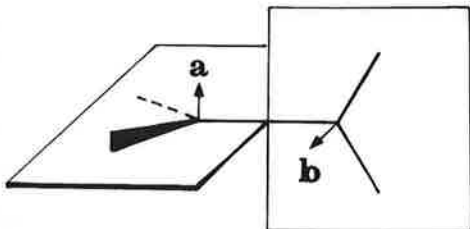
En fait, l'état de valence  $S_1$  est très énergétique à cause de son caractère ionique : il faut mettre deux électrons sur le même atome et l'on comprend que les états  $\pi \rightarrow R^*$  de Rydberg soient moins énergétiques car ils diminuent la répulsion entre les deux électrons en envoyant l'un d'eux loin du plan de la molécule dans une orbitale moléculaire plus diffuse.

Néanmoins, les calculs ultérieurs <sup>(5,6)</sup> ont conduit à renforcer le caractère de valence en tenant de mieux en mieux compte de la corrélation électronique. Les électrons  $\sigma$  peuvent aussi, par l'intermédiaire de la corrélation  $\sigma - \pi$ , adapter instantanément une distribution adéquate dans le champ des électrons  $\pi$ . On peut ainsi gagner environ 1 eV en énergie <sup>(5,6)</sup>.

Il est possible enfin de corrélérer la distribution des deux électrons en dessus et en dessous du plan (corrélacion verticale)

## II. Torsion de la double liaison : états zwitterioniques

Il fut suggéré très tôt que les états excités  $T_1$ ,  $S_1$  et  $S_2$  présentent un minimum pour une torsion à  $90^\circ$ .



La figure 1, adaptée d'un vieux schéma de Mulliken <sup>(4)</sup> avec des valeurs numériques récentes <sup>(7)</sup>, montre la position de ces états lors de la torsion.

Dans l'approximation à un seul déterminant (courbe en pointillés), les états  $S_0$  et  $S_2$  s'inversent, bien sûr, par torsion de  $180^\circ$ , tandis que les courbes en trait plein  $S_0$  et  $S_2$  résultent du croisement évité par l'interaction de ces deux configurations.

A  $90^\circ$ , les deux déterminants  $\Phi_{S_1}$  et  $\Phi_{S_2}$  sont dégénérés puisque les orbitales moléculaires  $\pi$  et  $\pi^*$  le sont aussi, les orbitales atomiques

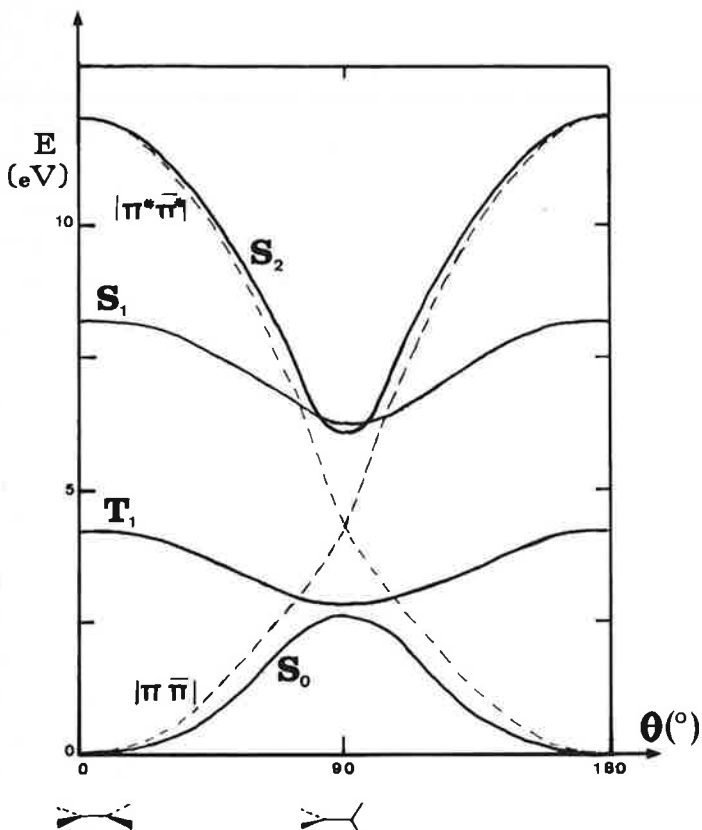
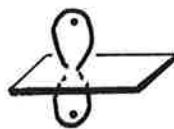


Figure 1. Torsion de l'éthylène (en pointillés, approximation à un déterminant ; en trait plein, calcul par interaction de configuration).



par l'intermédiaire d'une interaction de configuration avec des orbitales d spatialement concentrées <sup>(8)</sup>.

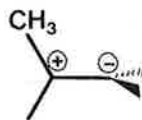
Au total, les calculs les plus récents de Buenker et Peyerimhoff <sup>(7)</sup> montrent que l'état excité dans la géométrie de l'état fondamental (énergie de transition verticale évaluée à 8,2 eV) est essentiellement un état excité de valence, bien que les orbitales atomiques Rydberg jouent un certain rôle, cet état excité étant plus diffus que le fondamental. Nous continuerons donc, dans ce qui suit, à représenter l'état excité comme de valence.

a et b étant de symétries différentes. Les fonctions propres résultantes deviennent alors :

$$\begin{aligned} \Psi_{S_0}^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\bar{\pi}| - |\pi^*\bar{\pi}^*|) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\bar{b}| + |b\bar{a}|) \\ \Psi_{S_2}^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\pi\bar{\pi}| + |\pi^*\bar{\pi}^*|) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\bar{a}| + |b\bar{b}|) \end{aligned}$$

La position des bandes O-O est expérimentalement de 4,9 eV <sup>(9,10)</sup> ou 6,0 eV d'après les travaux plus récents de Mc Diarmid <sup>(11)</sup> (cf. aussi <sup>(12, 13)</sup>). Les calculs de Buenker et Peyerimhoff <sup>(7)</sup> donnent 6,2 eV en bon accord avec l'expérience et montrent que ces états sont beaucoup plus nettement de valence que dans la forme plane. Mais la perte de symétrie ou une simple pyramidalisation de l'un des deux carbones peut encore changer la nature de ces états.

Récemment, en étudiant les états excités du propène, Salem et al. <sup>(14)</sup> ont pu constater qu'un seul substituant méthyle induisait dans l'état excité singulet un déplacement considérable de la charge moyenne. Alors que dans l'état ionique  $S_1$  on avait toujours en moyenne un électron sur chaque atome (cf. paragraphe 1), ils obtenaient dans leur cas une situation quasi ionique avec  $\pm 0,84$  e de charge nette :



Sous l'influence de la perturbation due à la perte de symétrie,  $S_1$  et  $S_2$  se sont mélangés ; leur différence d'énergie s'exprime alors par :

$$\begin{aligned} \Delta E_{S_1 - S_2} &= \langle S_1 | \hat{H} | S_1 \rangle - \langle S_2 | \hat{H} | S_2 \rangle \\ &= \langle a\bar{a} - b\bar{b} | \hat{H} | a\bar{a} - b\bar{b} \rangle - \langle a\bar{a} + b\bar{b} | \hat{H} | a\bar{a} + b\bar{b} \rangle \end{aligned}$$

On démontre que  $\Delta E_{S_1 - S_2} = 2 K_{ab}$ .

$K_{ab}$ , intégrale d'échange entre deux orbitales atomiques qui sont maintenant perpendiculaires, est très faible. Ainsi à  $90^\circ$  la différence entre les états  $S_1$  et  $S_2$  est donc très faible. Si l'on fait interagir  $S_1$  et  $S_2$  sous l'influence d'une perturbation non symétrique P, nous avons :

$$\hat{H} = H_{sym} + P$$

L'élément d'interaction :

$$\begin{aligned} \langle S_1 | \hat{H} | S_2 \rangle &= \frac{1}{2} \langle a\bar{a} - b\bar{b} | \hat{H} | a\bar{a} + b\bar{b} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle a\bar{a} | P | a\bar{a} \rangle - \langle b\bar{b} | P | b\bar{b} \rangle \neq 0 \end{aligned}$$

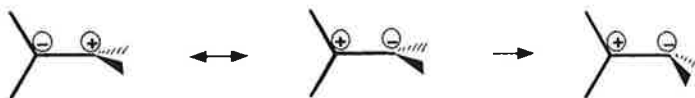
peut devenir grand par rapport à  $K_{ab}$ . On va tendre vers une situation ionique dans laquelle les pourcentages des formes ioniques ne s'annuleront plus en moyenne. A la limite, si la perturbation est grande devant la différence d'énergie on aura l'une OU l'autre des deux formes

$$\Psi_{4-} = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_1 - S_2) = |b\bar{b}|$$

$$\Psi_{-+} = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_1 + S_2) = |a\bar{a}|$$

Ces états excités auront donc une forme zwitterionique dans laquelle les électrons seront à droite (ou à gauche) d'où l'appellation d'états excités zwitterioniques.

Le même phénomène se produit si pour introduire une dissymétrie, on pyramidalise l'un des deux carbones de l'éthylène. Les calculs de Salem <sup>(14)</sup> donnent 0,87 e de charge nette et une stabilisation de 8 kcal/mole.



Bien entendu, cette organisation géométrique du  $C^{\ominus}$  peut aussi stabiliser en plus une forme déjà non symétrique (comme dans le cas du propène). On peut noter qu'elle est en accord avec la théorie V.S.E.P.R. de Gillespie et avec les connaissances théoriques sur  $CH_3^{\ominus}$  <sup>(15,16)</sup>. Ces déformations spécifiques favorisent donc une forme zwitterionique. Ainsi dans le cas du butadiène, une torsion autour de la première double liaison induit deux minima correspondant aux formes  $C_1^{\ominus}-C_2^{\oplus}$  et  $C_1^{\oplus}-C_2^{\ominus}$ , les  $C^{\ominus}$  étant pyramidalisés <sup>(17)</sup>.

Nous allons maintenant essayer de voir quel profit on peut tirer de cette nature zwitterionique.

Un premier paradoxe vient d'abord à l'esprit. En général un état excité nécessite pour le décrire un modèle à couches ouvertes et une

description multiconfigurationnelle. Nous avons vu qu'il en est de même pour l'état fondamental tordu à  $90^{\circ}$  (fonction d'onde à 2 déterminants). En revanche, un état excité singulet zwitterionique peut être décrit au moyen d'un modèle à couches fermées, c'est-à-dire aussi simplement que l'état fondamental non tordu. Cet avantage est considérable car on pourra calculer des états excités avec des méthodes beaucoup moins onéreuses, (i.e. dont les temps de calcul sont beaucoup plus courts). La représentabilité de ces états excités singulets à l'aide de descriptions à couches complètes (ordre zéro) a été discutée et illustrée sur le cas du butadiène par Malrieu et al <sup>(18)</sup>, aussi bien dans un schéma SCF + IC que dans l'algorithme PCILO. On a pu ainsi par exemple, calculer à peu de frais <sup>(19,20)</sup> l'état excité singulet éthylénique de molécules comme :



On s'est intéressé très tôt aux états zwitterioniques des polyènes conjugués. Salem et al. pensèrent d'abord <sup>(21)</sup> que la séparation des charges était ici, à cause de la délocalisation, d'autant plus importante que n (nombre d'atomes de la chaîne) était élevé.



Ainsi pourraient apparaître des moments dipolaires considérables et, si le polyène est le rétinol, on pense aussitôt à un signal électrique pouvant intervenir dans le phénomène de la vision. Des calculs ultérieurs effectués par Malrieu et al. <sup>(18)</sup> ont montré cependant que l'attraction électrostatique ramène les charges au voisinage l'une de l'autre et que la polarisation  $\sigma$  contribue elle aussi à réduire le moment dipolaire soudainement apparu. En revanche, a été confirmée l'existence d'une importante migration de la charge positive sur une base de Schiff protonée. C'est ce que nous allons maintenant illustrer de façon schématisée.

### III. Un exemple d'application : naissance d'un signal électrique lors de la photoisomérisation *cis-trans* du rétinol

Chacun sait que dans les pigments visuels, le rétinol, qui est le principal chromophore, se trouve associé, sous la forme d'une base de

Schiff protonée avec une protéine de poids moléculaire 40 000 à 60 000 (opsine pour les bâtonnets, photopsine pour les cônes) <sup>(22)</sup>.

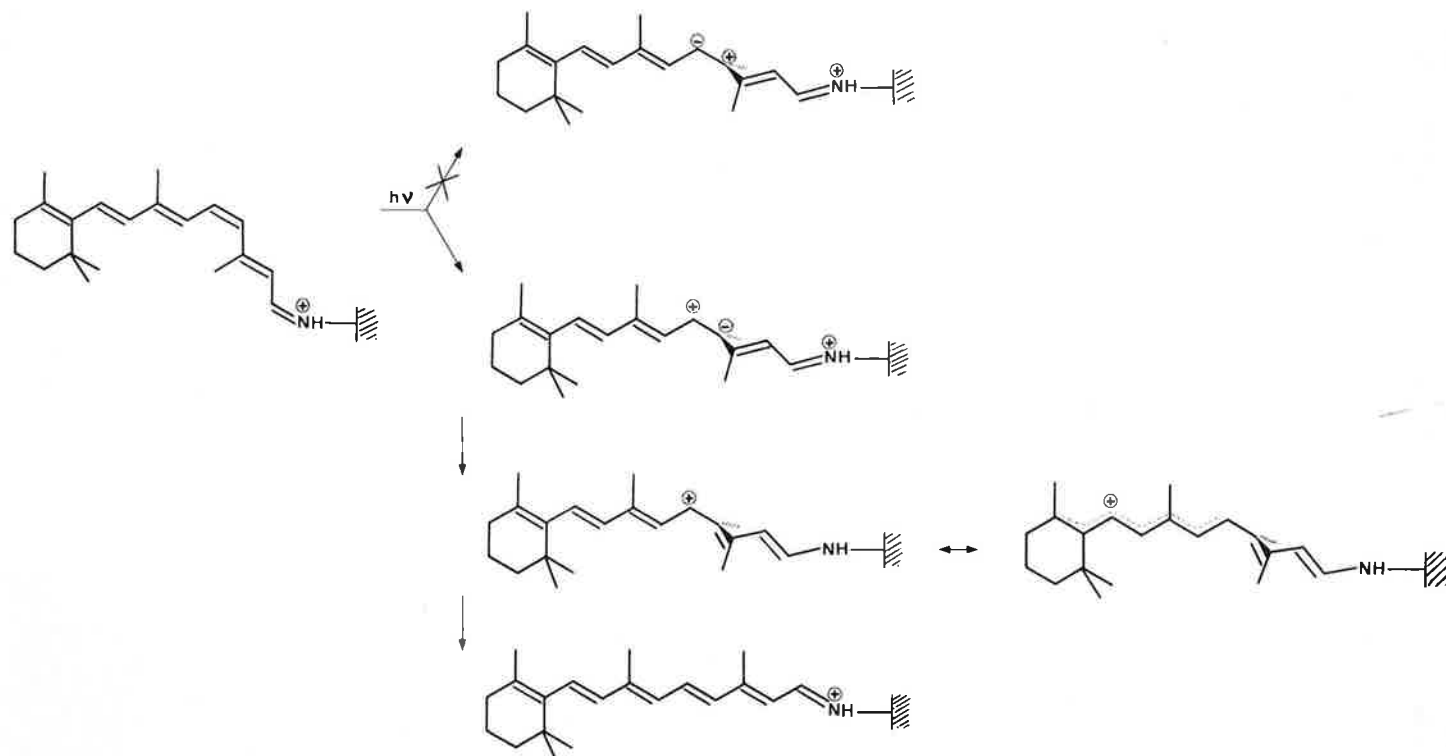
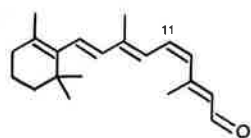
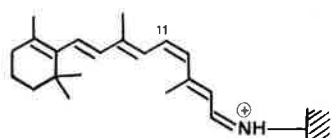


Figure 2. Photoisomérisation *cis-trans* du rétinol sous sa forme de base de Schiff protonée.



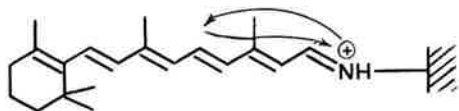
Rétinal



Pigment visuel

Que se passe-t-il lors de la photoisomérisation *cis-trans* singulet de la liaison éthylénique 11-12 ? Tordons à 90° cette liaison : parmi les deux formes zwitterioniques mésomères possibles, l'une est grandement stabilisée car la proximité de la charge positive sur l'azote terminal va annuler la charge négative nouvellement apparue (figure 2) : la charge positive migre alors sur le carbone 11.

Lorsqu'on aura abouti à la configuration finale tout trans, on aura eu au total un déplacement «aller et retour» de la charge positive



depuis l'azote du groupe ammonium jusqu'au carbone 11 (au moins).

Ce véritable signal électrique pourrait être l'événement primaire crucial de tout le phénomène de la vision.

Cet exemple témoigne de l'utilité (voire de la nécessité) de faire appel à des représentations quantiques pour comprendre la nature des états électroniquement excités et leurs propriétés. Pour ce qui est de l'état fondamental, les chimistes possèdent déjà des représentations intuitives à base de modèles électrostatiques, stériques, d'effet inductif, etc... qui sont suffisamment opérants pour rendre souvent inutile l'appel à la chimie quantique. Il n'en va pas de même en ce qui concerne les états excités et donc dans cette discipline en plein développement qu'est la photochimie.

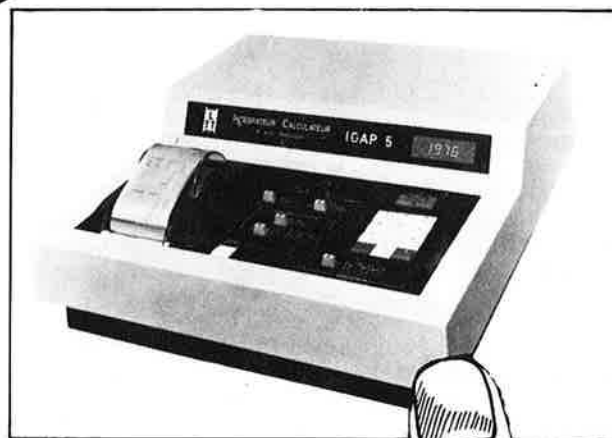
#### Remerciements :

L'auteur remercie J.P. Malrieu qui a aidé à la réalisation de ce travail.

#### Bibliographie

- (1) Dunning T.H., Hunt W.J. et Goddard W.A., *Chem. Phys. Letters*, 1969, 4, 147.
- (2) Basch H. et Mc Koy V., *J. Chem. Phys.*, 1970, 53, 1628.
- (3) Buenker R.J., Peyerimhoff S.D. et Kammer W.E., *J. Chem. Phys.*, 1971, 55, 814.
- (4) Merer A.J. et Mulliken R.S., *Chem. Rev.*, 1969, 69, 699.
- (5) Ryan J.A. et Whitten J.L., *Chem. Phys. Letters*, 1972, 15, 119.
- (6) Levy B. et Ridard J., *Chem. Phys. Letters*, 1972, 15, 49.
- (7) Buenker R.J. et Peyerimhoff S.D., *Chem. Phys.*, 1976, 9, 75.
- (8) Whitten J.L., Communication privée (1976).
- (9) Reid G., *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, 1299.
- (10) Evans D.F., *J. Chem. Soc.*, 1960, 1735.
- (11) McDiarmid R., *J. Chem. Phys.*, 1971, 55, 4669.
- (12) Herzberg G., «Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules», Van Norstrand, Princeton (1966).
- (13) Wilkinson P.G. et Mulliken R.S., *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 1895.
- (14) Bonnacic-Koutecky V., Bruckmann P., Hiberty P., Koutecky J., Leforestier C. et Salem L., *Angew Chemie Int. Ed.*, 1975, 14, 575.
- (15) Millie P. et Berthier G., *Int. J. Quantum Chem.*, 1968, 25, 67.
- (16) Owens P.H. et Streitwieser A., *Tetrahedron*, 1971, 27, 4471.
- (17) Bruckmann P. et Salem L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, 98, 5037.
- (18) Bruni M.C., Daudey J.P., Langlet J., Malrieu J.P. et Momicchioli F., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 3587.
- (19) Trinquier G., Paillous N., Lattes A. et Malrieu J.P., *Nouv. J. Chim.*, 1977, 1, 5, 403.
- (20) Trinquier G., *Thèse de 3<sup>e</sup> cycle*.
- (21) Salem L. et Bruckmann P., *Nature (London)*, 1975, 258, 526.
- (22) Cf. par exemple M. Mousseron-Canet et J.C. Mani, «Photochimie et réactions moléculaires», Dunod, Paris (1969), p. 195.

# INTEGRATEUR CALCULATEUR A MICRO-PROCESSEUR ICAP 5



Technics Editions

Destiné aux traitements de données en chromatographie et aux calculs de concentration, l'intégrateur-calculateur ICAP 5 permet la résolution de tous les problèmes d'intégration.

Programmé en usine pour un très grand nombre de chromatogrammes, l'opérateur peut toujours résoudre des problèmes spécifiques en modifiant les paramètres d'intégration même en cours d'analyse.

La mémorisation du résultat de l'intégration des pics évite l'introduction manuelle des valeurs pour les calculs.

Des coefficients de réponse peuvent également être obtenus automatiquement à partir d'une analyse d'étalonnage.



## LIGNES TÉLÉGRAPHIQUES ET TÉLÉPHONIQUES

89, rue de la Faisanderie  
75782 PARIS CEDEX 16

Tél. 504.45.50



## Rôle et place de l'hydrogène comme vecteur énergétique de substitution \*

### I. Introduction générale

Pendant des siècles, les combustibles fossiles, créés à partir de l'énergie solaire pendant plusieurs millions d'années, ont constitué la principale source d'énergie pour la terre. L'emplacement des réserves de combustibles fossiles a joué et continue à jouer un rôle majeur dans le développement industriel et social des nations et des zones géographiques.

La mise au point relativement récente de la technologie nucléaire fournit au monde de nouvelles sources d'énergie dont les matières premières sont largement dispersées à travers le monde. A l'origine, l'énergie nucléaire est convertie en électricité, mais l'un des traits caractéristiques de la technologie nucléaire courante est que de telles centrales nucléaires fonctionnent le plus utilement comme génératrice d'électricité de base. Ce qui revient à dire que les centrales nucléaires n'ont pas suffisamment de souplesse pour réagir aux variations substantielles entre l'offre et la demande.

L'hydrogène deviendrait ainsi le principal médiateur énergétique entre l'énergie nucléaire nouvellement domptée et la société humaine, supprimant ainsi la plupart des problèmes d'approvisionnement à long terme, politique ou écologique, en liaison avec l'utilisation des combustibles fossiles.

### II. Les besoins en énergie et les sources d'énergie primaire

#### II. 1. Introduction

La figure 1 donne la consommation énergétique des différents secteurs d'une société moderne. Le chiffre par habitant varie de beaucoup d'un pays à l'autre et il semble y avoir un rapport très étroit entre la consommation énergétique et le p.n.b. Ceci est tout naturel étant donné qu'aucune activité humaine, plus particulièrement aucune production, ne peut se faire sans l'utilisation d'énergie. Toutefois, les chiffres ne doivent pas être pris trop à la lettre, car les produits et services échangés entre les différents pays, tels que métaux, produits chimiques, fret maritime, etc., demandent ou contiennent de l'énergie. Par exemple, lorsque l'on exporte une tonne d'aluminium de Norvège, l'énergie requise entre dans la consommation par habitant en Norvège alors, qu'en fait, elle est consommée par ceux qui utilisent le métal.

En parlant de corrélation historique entre le développement économique et la consommation énergétique, il faudrait également tenir compte d'un autre fait. Pendant le siècle écoulé, l'énergie sous forme de charbon, eau, pétrole et gaz est devenue meilleure marché. Une part plus faible de l'énergie nécessaire à l'activité

\* Rapport final présenté par la Commission de travail sur « L'hydrogène à partir de l'eau » de la Fédération Européenne du Génie Chimique. Président de la Commission : F.J. Pienard (Direction des recherches et applications de la Société L'air liquide).

Sur ce sujet, se reporter à l'information : « L'énergie et les mutations dans l'industrie chimique » parue dans la partie Fédération Européenne du Génie Chimique de la rubrique Société de Chimie Industrielle du numéro d'avril, p. 103.

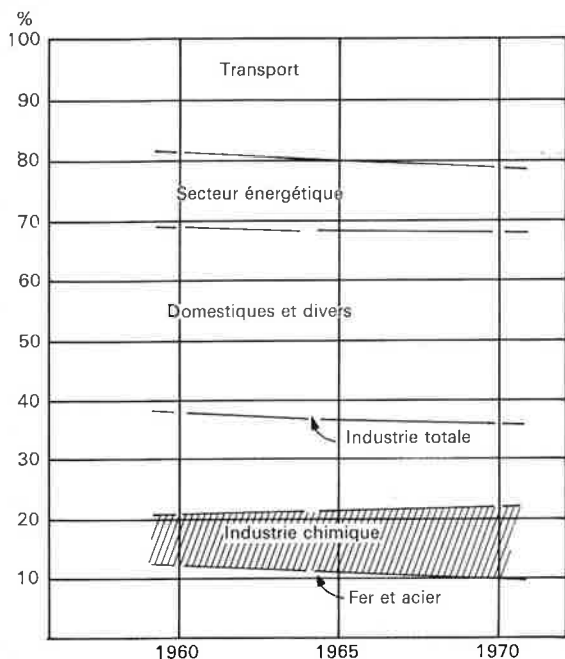


Figure 1. Consommation d'énergie par secteurs dans le pays de l'O.C.D.E. (Source : statistiques de l'O.C.D.E.).

globale humaine est entrée dans l'exploitation des ressources de la terre. En conséquence, notre consommation énergétique va en augmentant.

## II. 2. Les chiffres de croissance énergétique

Lors des prévisions en demandes futures, nous nous basons habituellement sur la consommation actuelle et sur le rythme de croissance qui, pour l'énergie, a été de 5 à 7 % l'an pendant ces dernières décennies. A long terme, toutefois, aucune croissance sectorielle ne peut être supérieure à la croissance du p.n.b. Les prévisions de 1970 de l'O.N.U. tenaient compte d'un chiffre de croissance énergétique de 5,3 % l'an. Tous ces chiffres sont à revoir. La figure 2, extrait de la publication de l'O.C.D.E. « Perspectives énergétiques jusqu'en 1985, une évaluation de l'évolution énergétique à long terme et de sa politique », illustre la comparaison entre la consommation énergétique passée de l'O.C.D.E. et trois variantes prévues pour les années 1960-1985 et basées sur différents prix du pétrole. Pendant ces deux dernières années, la crois-

sance de la consommation énergétique s'est arrêtée. Il n'y a pratiquement pas eu de croissance de 1973 à 1975. La raison majeure en est, naturellement, la dépression économique, mais il ne faut pas oublier non plus qu'il reste encore des moyens à nos sociétés pour s'adapter au nouveau régime des prix.

## II. 3. Le rapport offre et demande

La distinction se fait habituellement entre offre et demande. Toutefois, ces deux notions sont intimement liées et il est impossible de parler de l'une sans l'autre. Nous consommons tout ce qui est disponible et essayons de rendre disponible tout ce que nous pouvons suivant les besoins et ressources d'autres secteurs. Mis à part les besoins du corps humain en calories, vitamines et sels minéraux, il n'y a rien de tel que la demande effective. Ceci s'applique à toutes sortes de biens et services et, plus particulièrement, au secteur énergétique.

Toutefois, on devrait analyser nos besoins énergétiques exacts et le genre d'énergie qui couvriraient le mieux notre demande.

Fondamentalement, nous usons de l'énergie sous les formes suivantes :

- mécanique,
- électrique (y compris magnétique et électromagnétique),
- chimique,
- thermique,
- nucléaire.

Chacune de ces formes d'énergie peut être transformée en une autre, réversible dans certains cas (mécanique en électrique) et irréversible dans d'autres (nucléaire en thermique). Toutes ces conversions entraînent des pertes qui finissent en production de chaleur.

Nous avons besoin de l'énergie :

- pour nous mouvoir (énergie mécanique),
- pour nous maintenir nous et notre environnement à une température adéquate (énergie thermique),
- pour bâtir nos corps (énergie chimique),
- pour former et fabriquer nos outils et objets (énergie mécanique, énergie électrique, énergie thermique),
- pour créer de la lumière artificielle (énergie thermique, énergie électrique, énergie chimique),
- pour communiquer (énergie électrique, énergie lumineuse, énergie acoustique, énergie mécanique).

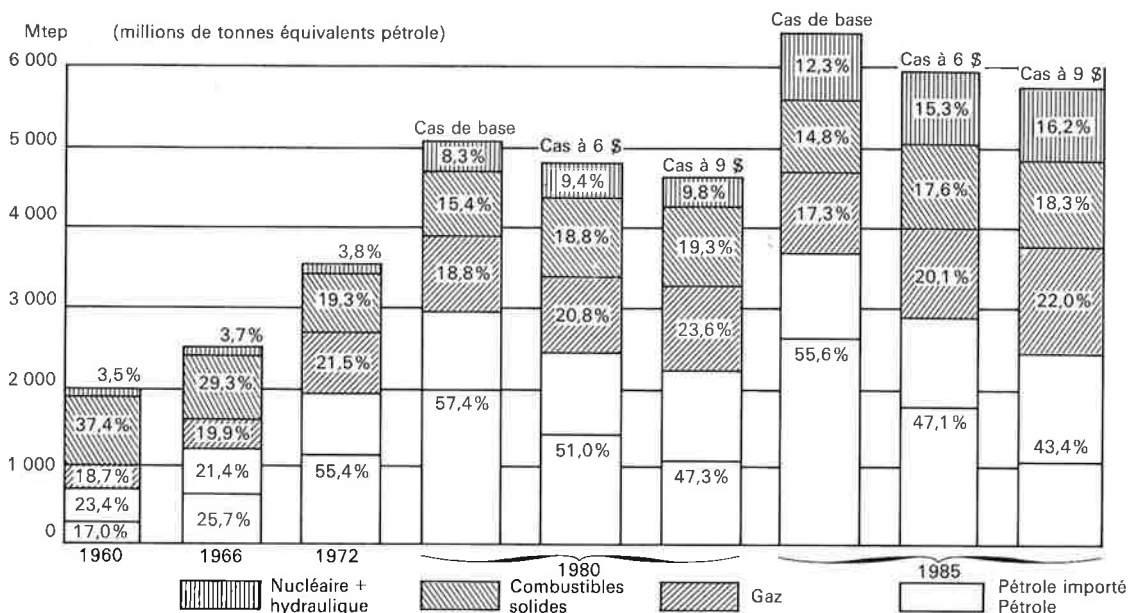


Figure 2. Besoins énergétiques de l'O.C.D.E., passés et futurs).

Certaines activités demandent différentes formes d'énergie. Ainsi la fabrication d'objets métalliques demande de l'énergie chimique pour la réduction du minerai, de la chaleur pour la fonte et du travail mécanique pour le laminage, le forgeage et autres mécanismes.

Nous sommes capables de fournir toutes les formes d'énergie requises à partir d'une seule source, à savoir l'électricité, et de couvrir plusieurs besoins par une seule opération, en utilisant l'énergie engendrée par une activité pour une autre.

L'énergie chimique que nous absorbons en mangeant maintient simultanément notre température, nous fait bouger, et bâtit nos corps. Un combustible qui se consume peut en même temps fournir de l'électricité et de la chaleur dans une centrale à contre pression. Pour obtenir le meilleur résultat possible, les fonctions offre et demande, avec leurs caractéristiques, devraient se compléter.

#### II. 4. Réserves énergétiques

Les principales sources énergétiques sont le charbon, le pétrole, le gaz, l'eau, le bois ainsi que l'énergie nucléaire. La figure 3 fait apparaître le changement intervenu au cours des 150 dernières années dans l'importance relative des différentes sources ainsi que les prévisions de changement dans le futur.

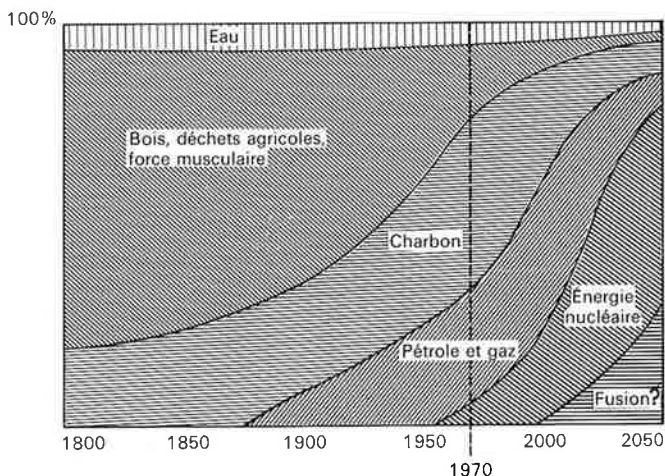


Figure 3. Le monde. Structure énergétique - besoins énergétiques (prévisions O.N.U.).

Actuellement, le pétrole est la source et le support énergétique le plus important. En additionnant les réserves des pays de l'OPEP, nous arrivons aux 2/3 du total mondial actuellement connu. En outre, les réserves prouvées diminuent tandis que décroît le rapport réserve à production.

Les combustibles solides tels que le charbon, la lignite, la tourbe qui, il y a vingt ans à peine, formaient le gros des sources énergétiques mondiales, entrent de nos jours pour moins de 30 % dans le total. Les réserves totales pourraient couvrir nos besoins énergétiques actuels pendant 1 000 ans, et certains experts pensent que le charbon retrouvera une bonne part de son importance. On pourrait également penser que les combustibles liquides et gazeux plus pratiques restent disponibles suffisamment longtemps pour mettre au point des sources alternatives.

Dans le cas de la puissance hydraulique, il s'agit d'une source éternelle. La demande mondiale théorique totale potentielle s'élève à 80 000 TWh, ce qui, en terme calorifique, équivaut au total de la consommation énergétique mondiale actuelle. Ce chiffre est à multiplier par trois si on calcule en terme d'électricité. Toutefois, une faible fraction peut en être utilisée économiquement.

Les dépôts d'uranium relevés sont deux fois supérieurs aux réserves de pétrole prouvées en les utilisant dans un réacteur à eau légère, et cinquante à cent fois supérieurs dans un réacteur surrégénérateur. Le thorium, un autre combustible nucléaire éventuel, a un potentiel énergétique pratiquement identique à l'uranium.

Les sources inhabituelles telles que la radiation solaire, le vent, la marée, les vagues océaniques, les différences de température dans les couches océaniques, l'électricité en provenance de l'espace, la chaleur géothermique ainsi que l'utilisation de différentes sortes de rebuts ont fait l'objet d'études sérieuses ces dernières années. Le tableau 1 donne une estimation de leur potentiel.

Tableau 1. Ressources énergétiques potentielles à partir de sources non conventionnelles (source : «World Energy Conference 1974»).

	Energie totale en circulation	Estimation max. énergie retirée en l'an 2000
Radiations solaires	120 000	?
Bois	3	1,3
Déchets	2	0,6
Photosynthèse	8	0,1
Énergie hydraulique	3	1
Énergie du vent	1	0,1
Énergie des vagues	1	0,6
Énergie géothermique	0,6	0,06
Consommation actuelle		8

Même aujourd'hui, l'énergie solaire captée par notre planète est de 10 000 fois supérieure à la consommation annuelle. Quand nous apprendrons comment l'exploiter, nous n'aurons plus de soucis, que ce soit pour fournir toute l'énergie nécessaire aux activités humaines ou sur leurs effets sur l'environnement, le climat et l'équilibre de température de la terre. Il y a toutefois des problèmes énormes concernant l'utilisation et l'emmagasinement de cette sorte d'énergie pour les besoins en général. Dans ce contexte il faudrait néanmoins dire qu'il n'est pas absolument impossible que le processus photochimique qui nous permet de vivre, à savoir la photosynthèse, puisse être considérablement amélioré, voire imité.

Les autres sources inhabituelles mentionnées, dont la plupart sont dérivées de la radiation solaire, sont d'une exploitation difficile bien que pouvant être utilisées favorablement à certains endroits. En France, l'usine marémotrice de La Rance, qui comporte une installation de 250 MW, produit 0,5 TWh/an. D'un investissement très élevé, la centrale fonctionne de façon satisfaisante du point de vue technique.

L'énergie des vagues et l'énergie du vent sont également étudiées et pourraient être d'un intérêt non négligeable pour certaines régions.

L'énergie géothermique est utilisée dans différentes régions du globe. A Reykjavik, capitale de l'Islande, tous les bâtiments sont chauffés de cette manière. On estime le total d'énergie géothermique pouvant être utilisé en Islande à 30 TWh/an. On a installé plusieurs unités de 110 MW à Geyser en Californie et on trouve également des centrales géothermiques en Nouvelle-Zélande, au Japon, en U.R.S.S. ainsi qu'en d'autres endroits à travers le monde, mais la puissance totale installée est encore inférieure à 1 000 MW. En général, il faut forer jusqu'à 5 à 6 000 mètres de profondeur pour atteindre 150°C. Dans certains cas par contre, on arrive à 300°C à 1 000 mètres sous la surface. La chaleur qui, théoriquement, peut être extraite en abaissant la température de

1 km<sup>3</sup> de roche solide de 300 à 200 °C équivaut à 6 millions de tonnes de pétrole. Pour capter toutefois cette chaleur, il faut une grande surface de contact dont la création artificielle est très chère. Nous ne considérons donc la chaleur géothermique comme économique que dans les endroits où la nature elle-même s'est évertuée à rendre son exploitation simple et bon marché.

L'utilisation des ordures ménagères peut être plus faisable, pas seulement pour son énergie bon marché mais parce qu'elle représente un problème qui doit être résolu.

### II. 5. La conversion des sources énergétiques

Bien que la quantité d'énergie disponible soit importante, sa facilité d'extraction et de conversion en supports énergétiques pratiques doit être prise en considération.

Le tableau 2 donne un aperçu du rendement de la conversion de l'énergie primaire en différents supports énergétiques.

La position particulière de l'hydrogène de ce point de vue sera examinée plus profondément dans les chapitres suivants de ce rapport.

Tableau 2. Rendement de conversion

Support Énergétique Source d'énergie primaire	Support			
	Méthane	Hydrogène	Électricité	Carburant automobile
Charbon . . . . .	moyen	moyen	faible	moyen
Pétrole . . . . .	élevé	élevé	faible	élevé
Gaz . . . . .	élevé	élevé	faible	moyen
Nucléaire . . . . .	—	moyen	faible	—
Géothermique . . . . .	—	moyen	faible	—
Eau . . . . .	—	moyen	élevé	—
Solaire . . . . .	faible	faible	faible	faible
Vent . . . . .	faible	faible	moyen	faible
Marée . . . . .	faible	faible	moyen	faible
Différence de température dans les océans . . . . .	faible	faible	faible	faible

## III. Les différents procédés de production d'hydrogène

### III. 1. Introduction

Actuellement, l'hydrogène est principalement utilisé dans l'industrie chimique et le raffinage de pétrole. Il doit donc être considéré

comme produit chimique intermédiaire et est généralement produit à partir de sources de combustibles fossiles.

Le tableau 3 donne, en millions de tonnes, la consommation mon-

Tableau 3. Consommation mondiale d'hydrogène en 1970 (millions de tonnes)

Procédé	Europe de l'Ouest %		Amérique du Nord %		Autres pays monde libre %		Pays du monde communiste %		Total monde %	
	<i>Produits chimiques</i>									
Ammoniac	2,2	56	2,6	37	1,7	58	2,9	78	9,4	54
Méthanol	0,4	11	0,5	7	0,3	10	0,2	5	1,4	8
Autres	0,2	5	0,6	9	0,2	7	0,1	3	1,1	6
<i>Raffinerie</i>										
Désulfuration	0,5	14	1,6	23	0,5	17	0,2	6	2,8	16
Hydrocraquage	0,06	2	1,3	18	0,04	1	0,03	1	1,5	9
Hydrogène en excès comme combustible	0,3	8	0,2	3	0,02	7	0,2	5	0,9	5
Divers	0,06	2	0,2	3	0,04	1	0,03	1	0,3	2
<b>Total</b>	<b>3,7</b>		<b>7,0</b>		<b>3,0</b>		<b>3,7</b>		<b>17,4</b>	

Tableau 4. Consommation d'hydrogène par pays (C.E.E., 1973)

Pays	Consommation totale d'hydrogène en milliers de t	Proportion d'hydrogène consommée									
		en utilisation primaire %					en produits finis %				
		Ammoniac	Méthanol	Chimiques autres	Divers	Raffinerie	Engrais	Plastiques	Textiles	Divers	Raffinerie
Royaume-Uni	540	48	13	8	2	29	49	6	6	10	29
R.F.A.	860	50	17	13	2	18	44	14	13	10	18
France	660	62	5	6	2	25	56	6	3	10	25
Pays-Bas	600	73	3	5	2	17	67	4	2	10	17
Belg. et Lux.	180	66	1	9	2	22	65	3	2	10	22
Italie	535	56	7	3	2	32	48	6	4	10	32
Danemark	15	23	—	—	2	75	23	—	—	2	75
Irlande	12	58	—	—	2	40	58	—	—	2	40
<b>Total C.E.E.</b>	<b>3 402</b>	<b>59</b>	<b>9</b>	<b>7</b>	<b>2</b>	<b>23</b>	<b>55</b>	<b>8</b>	<b>4</b>	<b>10</b>	<b>23</b>

diale d'hydrogène pour l'année 1970. Ces chiffres n'ont que peu changé ces dernières années.

Le tableau 4 donne une analyse plus affinée de la consommation d'hydrogène dans les pays de la Communauté Européenne en 1973. Les chiffres du tableau donnent, d'une part, la répartition de la consommation d'hydrogène en utilisation primaire et, d'autre part, en produits finis. Ils ne peuvent pas être rapprochés directement du fait du commerce extérieur en produits primaires. Ainsi, si un pays importe de l'ammoniac pour la fabrication d'engrais, la part des fertilisants dans les chiffres pour l'hydrogène en produit fini sera plus importante que celle de l'ammoniac en utilisation primaire.

Nous donnons, ci-après, les principaux chiffres pour la C.E.E. : consommation d'hydrogène par produit fini :

● engrais azotés . . . . .	55 %
● utilisation en raffinerie . . . . .	23 %
● matières plastiques . . . . .	8 %
● textile . . . . .	4 %
● divers . . . . .	10 %

Les chiffres pour l'Europe Occidentale sont très similaires.

Pour ce qui est de la production d'hydrogène, le tableau 5 donne les sources utilisées en Europe. Les proportions des différentes matières premières varient d'une région à l'autre. Ainsi les régions proches de sources de gaz naturel ont tendance à donner l'avantage à cette matière. Dans le futur, du fait des variations dans la structure générale du marché énergétique, la situation des procédés de production d'hydrogène va probablement changer. Le coût des hydrocarbures augmente et on est sûr de l'amenuisement des réserves. Il est généralement admis que le charbon reprendra son importance et que le rôle de l'énergie nucléaire augmentera. Le potentiel complet de l'énergie hydraulique bon marché ne peut être utilisé, du fait de la nécessité de disposer d'un support énergétique pour les longues distances entre la production et l'utilisateur final.

Tableau 5. Matières premières pour la production d'hydrogène en Europe

Source	Global %	Synthèse de l'ammoniac %
Gaz naturel	60	71
Naphta	26	} 26
Fuel lourd	5	
Coke/charbon	9	
Electrolytique	nég.	3
Total	100	100

Les variations probables qui interviendront dans la fourniture des différentes sources énergétiques primaires à moyen et long terme auront certainement une influence sur les méthodes de production d'hydrogène actuellement basées principalement sur les hydrocarbures. Pour toutes ces raisons, on porte une attention particulière à toutes les méthodes qui pourraient s'avérer utiles à court, moyen et long terme. Une liste, comportant de brefs résumés, des méthodes classiques ou inhabituelles suit. Principalement l'hydrogène est produit à partir d'eau et une autre matière première ou à partir d'une source énergétique. Pour ce deuxième cas, on peut se baser sur la subdivision suivante :

- Hydrogène à partir d'hydrocarbures
- Hydrogène à partir de charbon
- Hydrogène à partir d'électricité
- Hydrogène à partir de chaleur très élevée

Dans les cas où d'autres gaz sont nécessaires, on ne peut appliquer que quelques unes de ces méthodes (par exemple  $H_2 + CO$  ;  $H_2 + CH_4$ ).

Cette liste ne comprend pas les sources de production d'hydrogène sous-produit. La principale source d'hydrogène sous-produit est la fabrication de chlore par électrolyse ; une autre en est le «gaz de raffinerie» des installations de réformation et de craquage.

### III. 2. Hydrogène à partir d'hydrocarbures

Actuellement les procédés comprennent :

#### ● la production d'hydrogène à partir de gaz naturel et de fractions d'huile légère

Ce processus est basé sur un procédé de réformation à la vapeur par lequel les hydrocarbures gazeux et modérément volatils réagissent avec la vapeur par catalyse à environ  $800^\circ C$  pour produire de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du gaz carbonique. Ces produits de réaction sont traités de façon différente suivant l'utilisation finale et le degré de pureté requis. La chaleur de traitement est fournie par une source complémentaire et, dans le cas du gaz naturel, les quantités de méthane utilisées pour chauffer et pour la conversion en hydrogène sont identiques. La tendance à utiliser des hydrocarbures légers et la réformation à la vapeur est due au prix relativement faible des matières premières et à la consommation énergétique intéressante par unité de produit, liés à un investissement plus faible.

#### ● la production d'hydrogène à partir de fractions d'huile lourde.

Ce procédé est connu sous la dénomination d'oxydation limitée et fait appel à des fractions d'huile plus lourde tels que le mazout et les huiles résiduelles. Il y a quantité de variantes (principalement de pression). Le principe de base en est la réaction de l'oxygène avec l'hydrocarbure à haute température pour produire de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone qui, à leur tour, sont traités suivant leur utilisation finale.

### III. 3. Hydrogène à partir du charbon

La méthode, connue comme gazéification du charbon, est la réduction de vapeur à l'aide de charbon. Les températures utilisées sont au-dessus de  $700^\circ C$  et le procédé demande des fortes quantités de chaleur. Le gaz brut contient des quantités variables de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  et  $H_2S$  suivant la température, la pression et la qualité du charbon. La production d'hydrogène pur nécessite des unités de séparation. La réduction de la vapeur à l'aide de charbon peut être effectuée en lit solide, en lit fluidisé ou en phase entraînée ; la chaleur nécessaire peut être fournie, soit directement par adjonction d'oxygène ou de chaleur ou, indirectement, par un échangeur thermique.

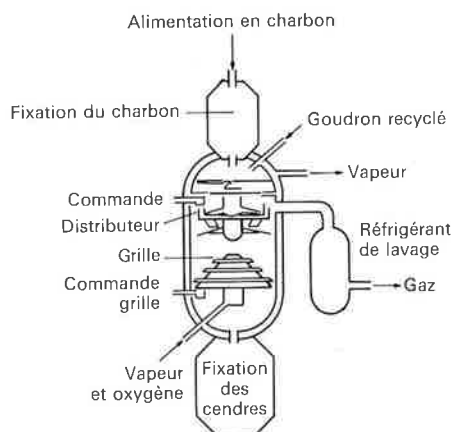


Figure 4. Procédé Lurgi de gazéification sous pression.

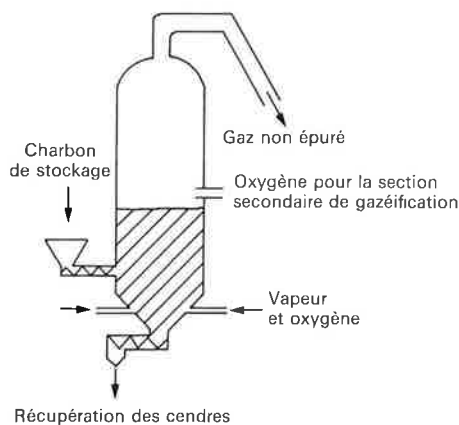


Figure 5. Procédé Winkler.

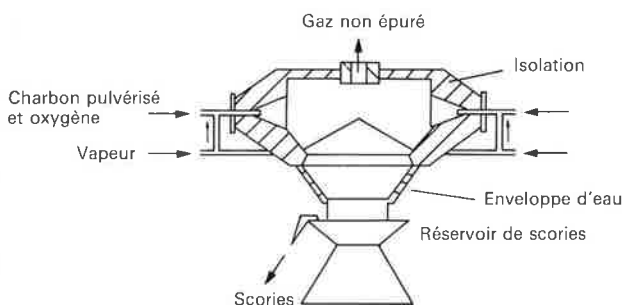


Figure 6. Procédé Koppers-Totzek.

Les principaux procédés commercialisés sont les suivants :

- le procédé de gazéification sous pression de Lurgi,
- le procédé Winkler,
- le procédé Koppers-Totzek,
- le procédé Synthane,
- le procédé Rummel-Otto-one-shaft,
- le procédé d'acceptation de  $\text{CO}_2$ ,
- le procédé Pintsch-Hillebrand,
- le procédé Hygas de I.G.T...

Les procédés d'un intérêt industriel sont : le procédé sous pression de Lurgi, le procédé Winkler et le procédé Koppers-Totzek. Les schémas respectifs sont donnés par les figures 4, 5 et 6. Le choix entre ces trois procédés dépend également du type de charbon et du caractère des cendres produites.

Dans les procédés de gazéification autothermiques, seule une partie du charbon peut être convertie en gaz. Une importante partie est brûlée pour fournir la chaleur nécessaire à la réaction fortement endothermique dans le gazéificateur. Pour cela, le générateur de gaz peut être alimenté, en même temps qu'en vapeur, en oxygène pur ou en air. En outre, la vapeur de traitement et l'élec-

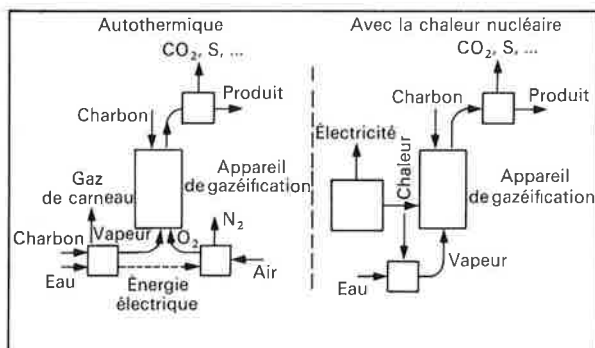


Figure 7. Procédés de gazéification du charbon.

tricité doivent être produites par la combustion du charbon dans une centrale séparée, résultant en l'émission bien connue de chaudières chauffées au charbon. Ainsi, le charbon doit être considéré à la fois comme matière première pour le gaz et comme source d'énergie requise.

S'il est possible de substituer la chaleur en provenance de réacteurs nucléaires au charbon, en temps que source calorifique, le charbon peut être entièrement converti en gaz.

La figure 7 fait apparaître les schémas des deux types de procédés.

L'utilisation de l'énergie nucléaire pour la gazéification du charbon offre des améliorations dans la conversion du charbon en hydrogène :

- une économie d'environ 50 % du charbon de base,
- moins d'émissions de  $\text{CO}_2$  et pas d'émission de  $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_x$ ,
- du fait d'une moindre dépendance, les frais de production de gaz sont plus faibles dans les pays où le prix du charbon est élevé.

La figure 8 donne un schéma de principe simplifié d'une installation de production d'hydrogène par gazéification du charbon à la vapeur qui utilise la chaleur nucléaire (Bergbau-Forschung, Allemagne).

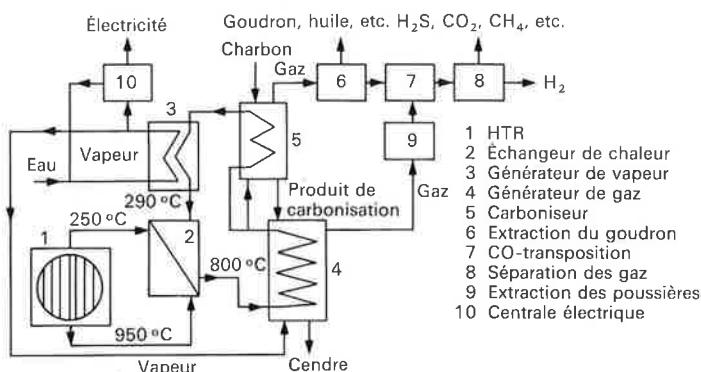


Figure 8. Production d'hydrogène par gazéification à la vapeur du charbon, en utilisant la chaleur nucléaire.

Ci-après les caractéristiques d'exploitation d'une installation de production d'hydrogène :

Réacteur à haute température : 300 MW, 950 °C  
Anthracite 37 % de matières volatiles (d.a.f.)

Chaleur requise pour :

- la gazéification y compris la production de vapeur 917 MWth
- la production d'électricité 2 491 MWth
- les produits de charbon gazéifié 2,0 Mt/a
- la production énergétique 740 MWe
- l'hydrogène 5.10<sup>9</sup> m<sup>3</sup>/a

Dans une comparaison économique du prix de l'hydrogène par gazéification classique et nucléaire, faite par K.H. Heek, la méthode nucléaire fait apparaître une réduction du coût du gaz de l'ordre de 25 %. Le prix tient compte de l'énergie électrique produite qui, à 3 Dpf/kWh et le charbon à 15-20 DM, donne du gaz à 25-30 DM/Gcal pour le nucléaire contre 35-40 DM/Gcal en procédé classique.

### III. 4. L'hydrogène à partir de l'électricité

Pour la production de l'hydrogène, la décomposition de l'eau peut se faire par voie électrolytique, en se servant de l'électricité.

Dans le cas de l'électrolyse, il s'agit d'une technologie bien établie. Plusieurs fabricants proposent des cellules électrolytiques et un grand nombre d'installations d'électrolyse sont en exploitation.

Toutefois, ce procédé n'est pas encore compétitif par rapport à l'hydrogène produit à partir de combustibles fossiles et ce, du fait du coût élevé de l'électricité consommée. Pour ces raisons, on ne trouve les électrolyseurs du commerce que dans les zones où l'énergie électrique est très bon marché.

Les électrolyseurs actuels sont des installations conçues pour l'électrolyse à l'eau en solution aqueuse. L'électrolyte est du KOH aqueux, la température de fonctionnement se situe entre 60 et 80 °C, la densité du courant varie entre 50 et 350 mA/cm<sup>2</sup>, le rendement est de l'ordre de 60 à 75 % et la tension de 1,8 à 2,2 V. La durée de vie d'une telle installation dépasse 20 ans et les frais d'investissement sont de l'ordre de 250 à 300 \$/kW consommé. Les plus grandes installations produisent de 800 à 1 000 m<sup>3</sup> heure d'hydrogène.

En tant que méthode de production d'hydrogène en concurrence avec celles qui utilisent les combustibles fossiles, il est intéressant d'étudier l'électrolyse à l'eau consommant de l'électricité nucléaire, car, dans ce cas, seules les matières fissiles et l'eau sont considérées comme matières premières. Il faut noter que, pour des raisons économiques, la centrale nucléaire doit être importante, de l'ordre de 1 000 MWe ou plus, et que les installations électrolytiques, partant des unités actuelles, relativement modestes, devront être adaptées à ces tailles.

C'est l'une des voies tracées pour la recherche et le développement de l'électrolyse à l'eau actuelle, conjointement avec des études sur une amélioration des performances, qui peut être obtenue avec des cellules plus élaborées comme par exemple :

- les cellules alcalines à haute température, fonctionnant à environ 150 °C,
- les cellules à polymère solide (SPE mises au point par General Electric).

Pour ces deux systèmes, les buts à atteindre dans les 5 à 10 ans à venir semblent être :

- un accroissement du rendement jusqu'à 90 % (tension de la cellule 1,5 à 1,6 volt),
- une diminution des frais d'investissement,
- l'étude et le développement de cellules pour installation de grande taille.

### III. 5. La production thermochimique d'hydrogène

L'hydrogène peut être produit à partir d'eau par des procédés thermochimiques utilisant, plutôt que l'énergie électrique, la chaleur puisée directement dans un réacteur nucléaire à haute température (ou toute autre source de chaleur élevée). On peut également prendre en considération le concept analogue, à savoir le procédé électrolytique à vapeur d'eau à haute température, qui consomme davantage de chaleur que d'électricité.

Du fait des limites de température des réacteurs nucléaires (1 000 °C) et de la technologie des matières, la dissociation simple et directe de l'eau ne peut être obtenue. On peut déterminer une séquence de réaction chimique, au cours de laquelle il y a production d'hydrogène et d'oxygène, consommation d'eau ainsi que régénération et recyclage de tous les autres composés. Le système est le même que la décomposition électrolytique de l'eau : système thermodynamique dans lequel on introduit de la chaleur et de l'eau et on récupère de l'H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.

Le rendement potentiel élevé de cette méthode est une incitation à la recherche et à la mise au point de procédés thermochimiques. Des chercheurs ont proposé quantités de séquences chimiques, et dans certains cas, des essais partiels de réaction en laboratoire ont été faits. On a ainsi scientifiquement prouvé la faisabilité, mais sans qu'une installation de dimension industrielle ait été installée.

Il faut mentionner ici que, dans certains cas (dans les cycles hybrides), l'une des réactions obtenues est une réaction chimico-électrolytique.

Plusieurs chercheurs ont appliqué des paramètres thermodynamiques et techniques dans leurs estimations de rendement des cycles thermochimiques. On arrivera ainsi à des éventails de valeurs très larges, allant de 15-20 % à 50-60 %. Ces analyses montrent la possibilité de trouver des procédés réalisables d'un rendement thermique pratique global de l'ordre de 40 %.

Des évaluations économiques préalables ont été faites du coût de l'hydrogène produit par ces procédés thermochimiques en association avec des réacteurs nucléaires à haute température. On a également procédé à des calculs, soit sur la base de formules approximatives, soit après analyse détaillée de cycles bien spécifiques. Les résultats semblent indiquer que la majeure partie du coût et, partant, le point critique concerneront les frais d'investissement. Ceci est à l'évidence dû à l'existence de plusieurs réactions chimiques et opérations intermédiaires faisant appel à des composés chimiques corrosifs. En l'absence de conditions bien définies pour les procédés proposés, les résultats des estimations couvrant un éventail très large, mais le coût final est néanmoins considéré comme compétitif par rapport à l'extrapolation du coût de l'hydrogène électrolytique.

Les estimations technico-économiques préalables donnent une orientation aux travaux de recherche et de développement, en apportant la preuve de la nécessité de disposer de procédés basés sur un maximum de trois ou quatre réactions et exempts de problèmes particuliers dans les unités de séparation.

Ces perspectives poussent à la recherche dans ce domaine. On rencontrera des problèmes notables dans la manipulation de matières fortement corrosives aux températures élevées et dans le domaine du génie chimique. Cet aspect particulier pourrait aboutir à des résultats très intéressants dans le développement de la technologie pour de nouveaux réacteurs chimiques de grande taille et des échangeurs thermiques spéciaux.

Pour ce qui est de la source calorifique, les procédés thermochimiques actuellement à l'étude sont prévus pour couplage avec un réacteur à haute température, réfrigéré à l'hélium jusqu'à 1 000 °C. D'autres sources calorifiques sont également possibles particulièrement des concentrateurs d'énergie solaire. Dans le cas des fours solaires, les caractéristiques des procédés thermochimiques vont sans doute différer de ceux appliqués avec un réacteur nucléaire et leur optimisation aboutira à des résultats différents.

Outre les cycles chimiques qui ne consomment que de la chaleur ou de la chaleur et de l'électricité, d'autres cycles sont proposés, dans lesquels une partie de l'énergie nécessaire à la décomposition de l'eau est fournie par des moyens autres, tels que la lumière en utilisant des réactions photolytiques.

### III. 6. Conclusions

Il existe une grande variété de procédés de production d'hydrogène. Dans certains cas, d'autres gaz sont également produits. Le meilleur procédé ne pourra être déterminé que lorsqu'on aura défini l'usage final auquel l'hydrogène est destiné.

Cette section peut donc être résumée comme suit :

- a. Actuellement, la plus grande partie de l'hydrogène est produite à partir de gaz naturel et d'hydrocarbures.
- b. A moyen ou long terme, d'autres méthodes de production à grande échelle seront nécessaires.
- c. La production d'hydrogène faisant appel à la réaction du charbon avec la vapeur, pourrait constituer une autre méthode, du moins à moyen terme, car la technologie correspondante existe déjà.

- d. A long terme, la production d'hydrogène pourrait nécessiter une autre source énergétique, énergie nucléaire et/ou solaire, avec l'eau comme matière première.
- e. La décomposition de l'eau par l'énergie nucléaire et/ou solaire peut être obtenue au moyen d'électrolyse ou de procédés thermo-chimiques.

- f. Les procédés électrolytiques doivent être améliorés pour augmenter le rendement, abaisser les frais d'investissement et adapter la conception des installations aux unités de grande taille.
- g. Les procédés thermo-chimiques doivent être développés pour aboutir à l'échelle industrielle, seul moyen de prouver leur faisabilité techno-économique.

## IV. Stockage et transport de l'hydrogène

### IV. 1. Stockage

#### IV. 1. 1. Stockage de l'hydrogène gazeux

Le stockage souterrain de quantités importantes d'hydrogène gazeux, de l'ordre de plusieurs milliers de millions de mètres cubes, peut se faire aux mêmes conditions que celui des gaz combustibles classiques, qu'il soit naturel ou manufacturé. Habituellement, on fait appel à deux types de stockage souterrain : premièrement, dans les cavités résultant des poches de dissolution des couches salines et, deuxièmement, dans des réservoirs aquifères.

On est capable de creuser des cavités allant de 100 000 à plusieurs centaines de milliers de mètres cubes dans les couches salines. Ces cavités peuvent être exploitées à des conditions de pression variables ou par équilibrage à l'eau salée qui remplit volumétriquement l'espace occupé par le gaz pressurisé dans la cavité (figure 9).

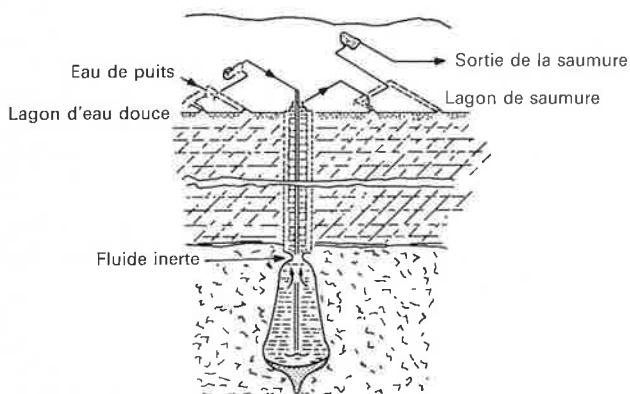


Figure 9. Formation de réservoirs en dômes de sel.

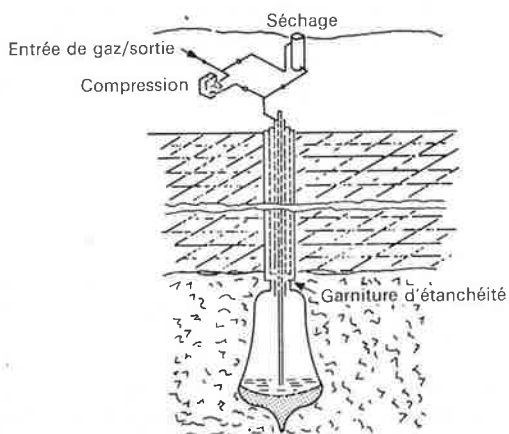


Figure 9 bis. Utilisation des réservoirs en dômes de sel.

Les réservoirs aquifères comportent des anticlinaux composés d'une couche poreuse imprégnée d'eau et recouverts d'une roche compacte et imperméable au gaz ; le gaz est injecté par des trous

de forage et s'accumule dans la partie supérieure de l'anticlinal (figure 10).

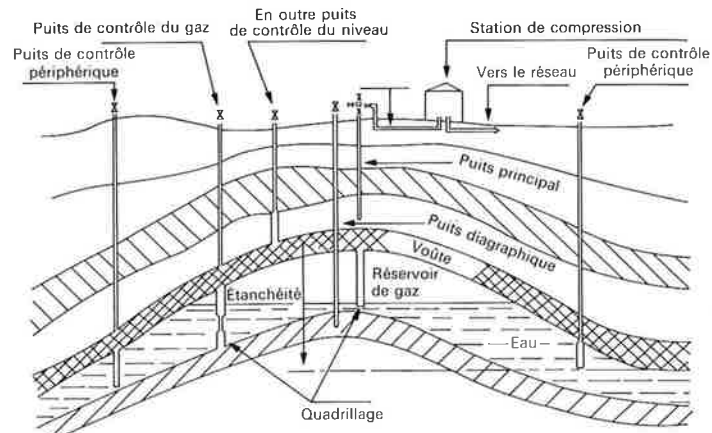


Figure 10. Coupe transversale d'un réservoir souterrain.

On sait maintenant que l'étanchéité de ces deux types de réservoir convient pour le gaz naturel. L'étanchéité au gaz du sel ou des roches compactes, en général des couches argileuses qui couvrent les réservoirs aquifères, est bonne pour l'hydrogène aussi bien que pour le méthane puisque l'hydrogène a, en gros, la même inertie physique et chimique. Le Gaz de France exploite depuis plus de 15 ans le réservoir aquifère de Beynes en y stockant du gaz manufacturé qui contient plus de 50 % d'hydrogène. La faible épaisseur de la couche de glaise (6 mètres) et le côté prototype de ce réservoir ont rendu nécessaire de munir le réservoir aquifère superposé d'un dispositif de rétention d'eau particulièrement sûr, dispositif subissant une pression inférieure à celle du réservoir. Il a été prouvé qu'il n'y avait ni fuite de gaz à travers la couche de glaise, ni tendance aucune de l'hydrogène de diffuser plus facilement que le méthane.

Un important réservoir souterrain d'hélium est en service aux Etats-Unis depuis 1973 sans aucun problème.

S'il est stocké dans une couche aquifère et poreuse, l'hydrogène ne contient pas de composants nécessitant un traitement après soutirage.

Du point de vue économique, le stockage souterrain d'hydrogène diffère de celui du méthane. La valeur calorifique par volume d'hydrogène est trois fois inférieure à celle du méthane. Comme un réservoir donné permet le même volume de stockage d'hydrogène ou de gaz naturel, la capacité d'énergie ne sera que d'un tiers.

D'autre part, le taux de soutirage de tels réservoirs sera supérieur pour l'hydrogène du fait de ses densités et viscosités plus faibles. Egalement, le coût du matelas gazeux (la fraction volumique du gaz stocké nécessaire au fonctionnement normal du stockage) sera plus faible.

Les accessoires pour ces réservoirs sont les mêmes pour l'hydrogène et pour le méthane. Par contre, les stations de compression devront être adaptées à l'hydrogène.



Le tableau ci-dessous donne quelques réalisations françaises dans le domaine du stockage souterrain ainsi que la capacité utile nette de chacun (figure 11).

Tableau 6. Le stockage souterrain en France

	Site		Capacité (en millions de m <sup>3</sup> )
Aquifères	Beynes supérieur		150
	Chemery		1 300
	Lussagnet		300
	Saint-Illiers		500
	Velaine Cerville		500
Cavités dans les couches salines	Tersanne (en cours d'achèvement)	2 «bouteilles»	30
		12 «bouteilles»	300

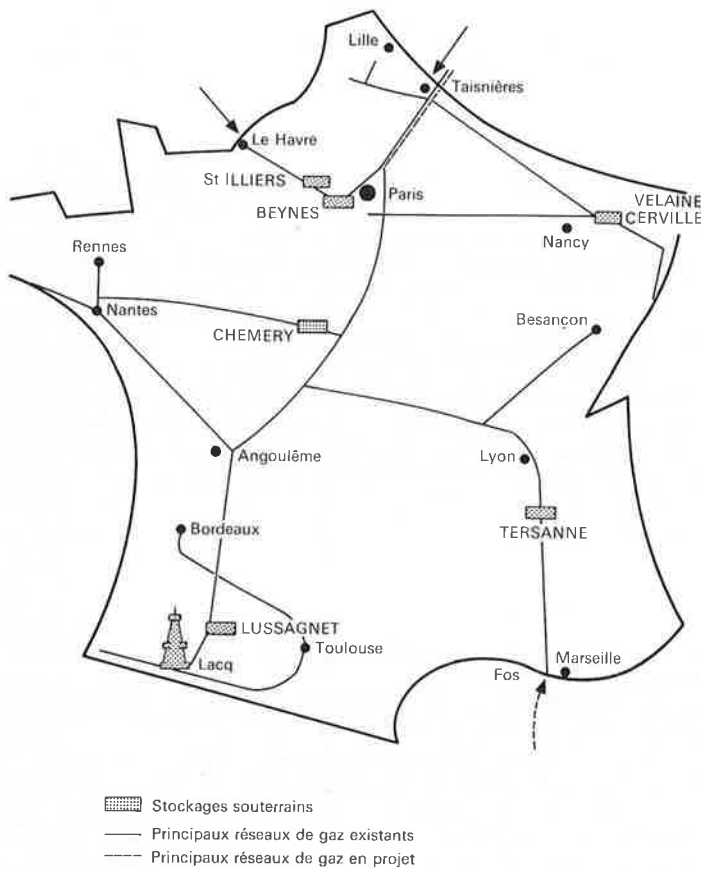


Figure 11. Stockage souterrain en France.

Actuellement, un grand nombre de structures aquifères ou à couches salines sont recensées en France. Quelques-unes sont en voie de finition (Beynes inférieur 200 millions de m<sup>3</sup>, Gournay sur Aronde 450 millions de m<sup>3</sup>, Étrez-Bresse 300 millions de m<sup>3</sup>). Lorsque la structure géologique ne répond pas aux exigences d'une telle méthode de stockage, des techniques moins classiques pourraient être appliquées (cavernes minières, stockage sous-marin). D'autres sont au stade d'études préalables (cavernes souterraines sous-marines creusées à l'aide d'explosifs nucléaires).

#### IV 1. 2. Stockage de l'hydrogène liquide.

Malgré quelques difficultés techniques, le stockage de l'hydrogène liquide est industriellement possible.

En général, les réservoirs utilisés sont du type sphérique à double paroi dont l'intérieur, exécuté en acier ou aluminium cryogénique, contient le liquide. L'espace entre le récipient intérieur et l'enveloppement, également en acier ou en aluminium, est sous vide. En plus, cet espace peut être rempli de perlite ou comporter des couches de superisolant, le tout contenu dans une enveloppe en acier. Les pertes d'hydrogène dues à l'évaporation se situent entre 1 et 2 % par jour dans un réservoir de 150 à 1 000 litres de capacité.

De tels réservoirs ont déjà été construits aux Etats-Unis pour des voitures. Pour les avions, d'autres types d'isolation pourraient permettre la construction de réservoirs de forme appropriée.

Le stockage du gaz sous forme liquide a été mis au point pour les programmes de navigation spatiale. Les réservoirs sphériques, isolés sous vide, construits pour le Centre Spatial Kennedy de la NASA ont des capacités jusqu'à 3 400 m<sup>3</sup> de liquide et leurs pertes quotidiennes dues à l'évaporation sont maintenues à la valeur très faible de 0,05 % de la capacité. On pense actuellement que la capacité unitaire de tels réservoirs est limitée à quelques 11 500 m<sup>3</sup> de liquide, ce qui équivaut à un peu moins d'un million de m<sup>3</sup> à l'état gazeux.

#### IV. 1. 3. Stockage de l'hydrogène en hydrure.

Les hydrures métalliques sont des composés chimiques solides formés entre l'hydrogène et un métal. Certains métaux et alliages conviennent à la fixation de l'hydrogène, de façon réversible, par la formation de ce type de composé. La fixation ou le dégagement de l'hydrogène s'opère par variation de la température et de la pression. En pratique, la formation d'hydrure étant exothermique l'hydrogène pressurisé est introduit dans un récipient rempli d'un métal approprié et la chaleur, produite par réaction de l'hydrogène sur le métal, est éliminée par un système de refroidissement. Ce système absorbe l'hydrogène jusqu'à une pression d'équilibre qui dépend de la température et de la nature du métal. Dans le processus inverse, l'hydrogène est dégagé, soit par réduction de la pression gazeuse, soit par réchauffement de l'hydrure.

Plusieurs systèmes métalliques ont été examinés et testés :

- magnésium et ses alliages
- vanadium, niobium et leurs alliages
- fer, titane
- terres rares (lanthane, néodyme, etc...)

Les densités de stockage correspondantes sont les suivantes (tableau 7).

Tableau 7.

Hydrures	Masse d'hydrogène/masse d'hydrure (g / kg)
LaNi <sub>5</sub> - 3 H <sub>2</sub>	13,6
Fe Ti - H <sub>2</sub>	18,9
V H <sub>2</sub>	37,8
Mg H <sub>2</sub>	77,0
Nb H <sub>2</sub>	26,3

Bien que le critère économique soit toujours plus important, le choix du procédé de stockage dépend également de l'utilisation de l'hydrogène. Par exemple, les paramètres tels la masse totale et l'encombrement du réservoir sont importants lorsque l'hydrogène doit être utilisé pour le transport. Pour ce qui est de la masse totale, il est intéressant de comparer les chiffres donnés ci-dessus pour les hydrures avec ceux résultant du stockage en bouteilles à 200 bar (20 gH<sub>2</sub>/kg) et du stockage à l'état liquide (500 gH<sub>2</sub>/kg). D'autre part, pour le même espace total occupé, il est possible de stocker 2 à 2,5 plus d'hydrogène que d'hydrure en phase liquide.

## IV. 2. Transport

### IV. 2. 1. Transport d'hydrogène gazeux.

Dans le monde entier, le gaz naturel est transporté sous pression (70 bar) à l'état gazeux par des conduits souterrains. Le gaz circule par la chute de pression entre l'entrée et la sortie du conduit principal. Sur de longues distances, il est nécessaire de prévoir des postes de compression tous les 200 kilomètres.

Bien entendu, le transport d'hydrogène gazeux implique les mêmes techniques et on a déjà acquis une expérience notable du fait des réalisations industrielles qui existent en Afrique du Sud, aux U.S.A. et en R.F.A. Le gazoduc allemand, avec des diamètres de conduits de 100 à 300 mm, et qui se trouve dans la région de Düsseldorf et d'Essen, a été installé par les Chemische Werke Huls sur une distance dépassant 200 km. Il est en service depuis 1940.

La conception des installations de transmission est la même pour l'hydrogène et pour le gaz naturel. Les valeurs des paramètres importants (diamètre, gamme de pression, intervalles des postes de compression), pour les conditions économiques les meilleures, doivent être légèrement modifiées du fait des caractéristiques physiques et chimiques de l'hydrogène gazeux. Comme la valeur calorifique de l'hydrogène est plus faible, un volume plus important de gaz doit être déplacé pour véhiculer la même quantité d'énergie. Par ailleurs, les gravités et viscosités spécifiques de l'hydrogène étant inférieures à celles du gaz naturel, les débits peuvent être augmentés. Pour ce qui est des matériaux, les nuances d'acier généralement utilisées pour la fabrication de tuyauterie à gaz conviennent pour l'hydrogène, à condition que ce dernier ne soit pas extrêmement pur. On sait que certaines impuretés peuvent être adjointes à l'hydrogène pour éviter une fragilisation intergranulaire, bien que ce problème doive être étudié plus profondément.

La transmission d'hydrogène en vrac coûterait, pour une même puissance thermique convoyée, quelque 50 % plus cher que celle du gaz naturel. Malgré ce coût plus élevé, l'hydrogène, comme d'autres combustibles liquides ou gazeux, convient mieux à une transmission énergétique économique de grande distance que l'électricité ou un fluide de transfert de chaleur. En plus, il faut se

rappeler que les canalisations souterraines sont particulièrement discrètes du point de vue de l'environnement.

### IV. 2. 2. Le transport d'hydrogène liquide

Le gaz naturel peut être transporté sous forme liquide à  $-160^{\circ}\text{C}$ . Les navires transporteurs de méthane ont été spécialement conçus et construits dans ce but. L'hydrogène peut également être transporté sous forme liquide.

#### IV. 2. 2. 1. Transmission par conduits

La transmission d'un gaz liquéfié par conduits offre plusieurs avantages, y compris l'utilisation de tuyaux de diamètre plus faible, une puissance de pompage moindre et des installations de stockage à chaque extrémité du réseau de canalisation.

Toutefois, pour l'hydrogène, les frais d'investissement et de fonctionnement seront plus élevés étant donné qu'il faut faire appel à une isolation thermique et à des matériaux cryogéniques, et qu'il faut tenir compte des pertes dues à l'évaporation.

Il n'est pas vraisemblable que la transmission d'hydrogène liquide par conduits soit développée dans une large mesure, ou sauf dans les cas particuliers où il est utilisé sous forme liquide à une faible distance de l'installation de liquéfaction.

Les canalisations d'hydrogène liquide pourraient être associées à la transmission souterraine d'électricité par câbles supraconducteurs logés à l'intérieur des conduits d'hydrogène.

#### IV. 2. 2. 2. Transport par citerne

Malgré des difficultés d'ordre technologique, le stockage d'hydrogène liquide a déjà été réalisé à l'échelle industrielle et il existe des camions citernes de 40 à 130 m<sup>3</sup> de capacité.

Une citerne contenant 40 m<sup>3</sup> d'hydrogène liquide peut transporter 2,8 tonnes d'hydrogène ou 34 000 m<sup>3</sup> de gaz. Grâce à son isolation, la citerne peut rester fermée pendant plusieurs jours, ce qui permet un transport sur longues distances.

A ce jour, il n'y a pas de navires transporteurs d'hydrogène, mais il est possible qu'une telle technique soit développée dans le futur si des sites — loin des zones de consommation — conviennent particulièrement à la production en gros de l'hydrogène, permettant ainsi un transport maritime économiquement viable.

## V. Les propriétés de l'hydrogène

### V. 1. Les caractéristiques ayant une influence sur les calculs de transport, la manutention, le stockage et l'utilisation

#### V. 1. 1. Propriétés physiques de l'hydrogène

Tableau 8. Propriétés physiques de l'hydrogène.

#### Liquide

Point de fusion à pression atmosphérique, 13,8 K.  
Point d'ébullition à pression atmosphérique, 20,3 K.  
Température critique, 33,0 K.  
Pression critique, 12,99 atm. abs.  
Densité spécifique (eau liquide = 1,00), 0,071.  
Chaleur massique, 0,57 cal/g. °C.  
Viscosité (à contre pression normale),  $182 \times 10^{-6}$  poises.  
Chaleur de fusion, 14,0 cal/g.  
Point d'inversion, Joule Thomson,  $-69,0^{\circ}\text{C}$ .  
Chaleur de vaporisation (presque tout para), 105,8 cal/g.

#### Gaz

Densité spécifique à  $20^{\circ}\text{C}$  (air = 1), 0,06953.  
Volume spécifique, 11,7 l/g à pression et température normales.  
Pouvoir calorifique supérieur (y compris l'énergie calorifique latente), 289,3 kcal/m<sup>3</sup>.

Pouvoir calorifique supérieur (y compris l'énergie calorifique latente de la vapeur), 33,9 cal/g.

kcal/m<sup>3</sup> du mélange gaz/air (rapport F/A 0,420 vol., 0,020 poids, ou 28,7 % H<sub>2</sub> par vol), 72,35.

m<sup>3</sup> d'air nécessaires à la combustion par m<sup>3</sup>, 2,382 m<sup>3</sup>.

kg d'air nécessaires par kg de combustible, 34,226 kg.

Température de flamme (rapport F/A 0,462 vol. 0,0313 poids, ou 31,6 % H<sub>2</sub> par vol), 2,040.

Température de combustion dans l'air (autocombustion), 585 °C.

Température de combustion dans l'oxygène, 560 °C.

Limites d'inflammabilité, H<sub>2</sub> dans l'air, 4,1 — 74,2 % en vol.

Limites d'inflammabilité, H<sub>2</sub> dans l'oxygène, 4,6-93,9 % en vol.

Limites d'explosion H<sub>2</sub> dans l'air, 18,3-59 % en vol.

Limites d'explosion, H<sub>2</sub> dans l'oxygène, 15,0-90 % en vol.

Limites d'ininflammabilité, air — hydrogène, gaz carbonique, moins de 8 % en O<sub>2</sub>.

Limites d'ininflammabilité, air — hydrogène — azote, moins de 6 % en O<sub>2</sub>.

Pouvoir d'émission de la flamme (corps noir = 1,00), 0,085.

#### V. 1. 2. Propriétés chimiques de l'hydrogène

L'hydrogène, sous sa forme gazeuse ou liquide, réagit violemment avec des agents fortement oxydants tel que l'oxygène, et spontanément, avec le fluor, et le trifluorure de chlore.

Le gaz hydrogène est sans couleur, sans odeur, non toxique (bien qu'asphyxiant) et non corrosif. A la température ambiante, sa densité n'est que d'environ 1/14<sup>e</sup> de celle de l'air et il est donc extrêmement léger. Toutefois, sa vapeur au point d'ébullition est aussi lourde que l'air à 21 °C.

L'hydrogène liquide est transparent, sans couleur et de faible viscosité. Il ne forme de solution avec aucune matière à l'exception, dans une faible mesure, de l'hélium. En particulier, des gaz tels que l'oxygène ou l'azote se condensent et se congèlent dans l'hydrogène liquide sans entrer en solution. A environ 14 K (-259 °C), l'hydrogène liquide se solidifie. La température et la pression au point triple (auquel l'hydrogène solide, liquide et gazeux coexistent) sont de 14 K et 0,071 atmosphère pour l'hydrogène normal, et 13,8 K et 0,069 atmosphère pour le parahydrogène. L'hydrogène solide se présente comme une masse cristalline blanche, semblable à la neige.

L'hydrogène diffuse environ 3,8 fois plus vite que l'air. Une quantité de 130 litres d'hydrogène liquide répandue sur le sol se transforme en un mélange non explosif après environ une minute. Les turbulences atmosphériques augmentent le taux de diffusion de l'hydrogène.

L'hydrogène, à l'état liquide ou gazeux, est particulièrement sujet à fuite du fait de sa faible viscosité et de son faible poids moléculaire.

Le taux de fuite est inversement proportionnel à la viscosité. Rien que par sa faible viscosité, la fuite d'hydrogène liquide est, en gros, 100 fois celle du carburant JP-4, 50 fois celle de l'eau et 10 fois celle de l'azote liquide. De même, la fuite d'hydrogène gazeux est supérieure à celle de l'air.

### V. 1. 3. Comparaison technique des propriétés de différents combustibles

En tant que support énergétique, les propriétés de l'hydrogène doivent être prises en considération par rapport à l'élément sous sa forme gazeuse et liquide ainsi que dans les composés combustibles tels que l'ammoniac, l'hydrazine, le méthane et le méthanol.

Le tableau 9 donne une comparaison des propriétés.

La figure 12 donne les caractéristiques de densité énergétique de différents combustibles.

Les caractéristiques comparatives de l'hydrogène et de quelques uns de ces composés font apparaître que la chaleur de combustion de l'hydrogène, sur la base de poids, est 3 fois celle de l'essence et 2,5 fois celle du méthane. Toutefois, les comparaisons sur la base volumique ne sont pas favorables à l'hydrogène liquide. Pour obtenir la même teneur en chaleur que l'essence ou le méthane, il faut compter un volume 2,5 à 3 fois plus grand.

Tableau 9. Comparaison technique des caractéristiques de divers combustibles

	Pétrole	Méthanol	Méthane	Propane	Ammoniac	Hydrogène
Point d'ébullition, K	350-400	337	111,7	230,8	240	20,3
Densité du liquide, kg/m <sup>3</sup>	702	797	425	507	771	71
Densité du gaz, kg/m <sup>3</sup> , à t et p normales	4,68	—	0,66	1,87	0,69	0,03
Chaleur de vaporisation k J/kg	302	1168	577	388	1377	444
Pouvoir calorifique minimal (massique) kJ/kg	44,380	20,100	50,000	46,400	18,600	120,000
Pouvoir calorifique minimal (volumique) du liquide, M J/m <sup>3</sup>	31,170	16,020	21,250	23,520	14,350	8960
Diffusion dans l'air, cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	0,03	0,16	0,20	0,10	0,20	0,63
Limite inférieure d'inflammabilité, vol % (dans l'air)	1	7	5	2	15	4
Limite supérieure d'inflammabilité, vol % (dans l'air)	6	36	15	10	28	75
Température de combustion dans l'air °C	222	385	534	466	651	585
Énergie de combustion, mJ	0,25	—	0,30	0,25	—	0,02
Vitesse de la flamme, cm/s	30	—	34	38	—	270

Tableau 10. Comparaison de quelques caractéristiques de trois gaz combustibles

	H <sub>2</sub> (Hydrogène)	CH <sub>4</sub> (Méthane)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (Propane)
Point d'ébullition	20,3	111,7	230,8
Limite inférieure d'inflammabilité dans l'air (vol. %)	4,1	5,3	2,3
Limite supérieure d'inflammabilité dans l'air (vol. %)	74,8	15,0	9,5
Limite inférieure de détonation dans l'air (vol. %)	18,0	6,3	—
Limite supérieure de détonation dans l'air (vol. %)	59,0	13,5	—
Température de combustion	850	807	735
Énergie de combustion (millijoules)	0,02	—	—
	0,6 (limite d'inflammabilité inférieure)	0,3	0,25
Température de flamme (K) dans l'air	2400	2190	2200
Vitesse de la flamme (cm/s)	275	37	41
Distance pour l'extinction (cm) (1 atm.)	0,06	0,23	0,20
Air nécessaire à la combustion, 1 kg d'air/1 kg de gaz (295 K, 1 atm.)	34,2	17,23	15,67

- Notes : 1. Le rayonnement moyen de la flamme d'hydrogène est d'environ 1/10<sup>e</sup> du rayonnement des flammes d'hydrocarbure.  
 2. L'hydrogène diffuse dans l'air 2,82 fois plus vite que dans le méthane.  
 3. Le propane est un gaz «plus lourd que l'air».

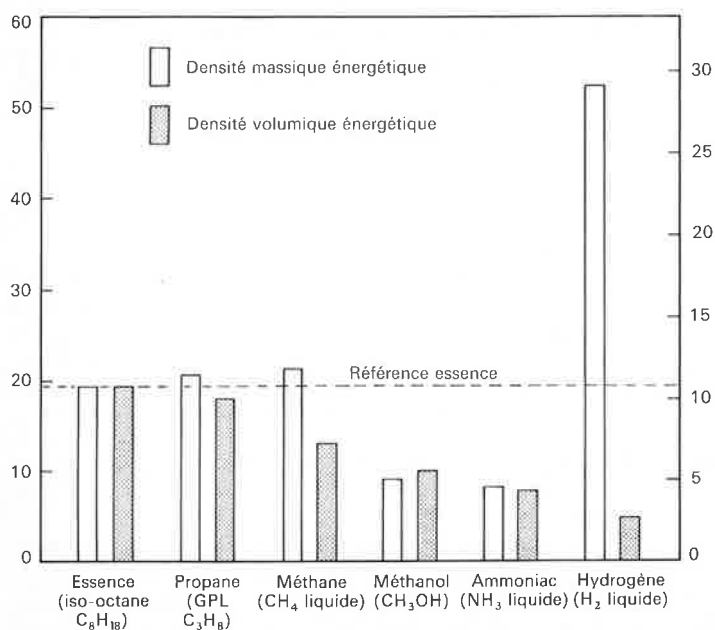


Figure 12. Densité énergétique de divers combustibles.

## V. 2. Les caractéristiques en relation avec les problèmes de sécurité

L'utilisation généralisée de l'hydrogène en tant que support énergétique comporte des dangers réels. Le tableau 10 donne quelques caractéristiques clefs de sécurité comparées au gaz naturel (CH<sub>4</sub>), et au propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>).

Comparé au mélange type de gaz naturel, l'hydrogène est beaucoup plus sujet à fuite (même au travers de dispositifs étanches à l'air), peut être allumé par une énergie très faible (même des étincelles statiques invisibles) et s'enflamme sur une gamme très large de mélanges hydrogène/air. Sous forme liquide, sa température extrêmement basse (en-dessous de 20 K) est capable de liquéfier tout l'air qui peut entrer en contact avec ses réservoirs ou conduits. Ceci peut créer des dangers d'incendie et d'explosions. En outre, une flamme d'hydrogène et d'oxygène est absolument invisible et une flamme d'hydrogène et d'air est presque invisible à la lumière du jour.

Toutefois, il y a quelques avantages pour contrebalancer ces inconvénients. Il est vrai que l'hydrogène est plus enclin à fuir que tout autre gaz et que son taux de diffusion est extrêmement élevé. Donc, du fait de sa diffusion très rapide, l'hydrogène peut ne jamais atteindre une concentration suffisante pour entretenir le feu. Du fait qu'il n'a qu'1/14<sup>e</sup> de la densité de l'air, l'hydrogène disparaît rapidement des endroits d'épanchement ou de fuite, alors que les vapeurs d'essence, de propane ou de gas-oil, qui sont plus lourdes que l'air, ont tendance à se concentrer autour de la fuite. Même le gaz naturel ne diffuse qu'à la rapidité d'environ un tiers de celle de l'hydrogène. Ainsi, des épanchements ou fuites très importants de l'hydrogène se dispersent avec une telle rapidité que le danger disparaît en l'espace de quelques minutes.

Les flammes ordinaires, telles celles des hydrocarbures, diffusent une grande chaleur radiante alors que celles produites par une flamme d'hydrogène est relativement faible. Ceci constitue un

danger dans le combat des incendies d'hydrogène, car sa flamme est si peu visible et l'énergie radiante si faible, que l'on peut réellement pénétrer dans le feu avant de s'en rendre compte. Toutefois, cette difficulté doit pouvoir être surmontée en pratique car — suivant toute probabilité — il ne s'agira pas d'un incendie d'hydrogène pur mais d'un incendie impliquant des substances lumineuses étrangères. Potentiellement, l'énergie radiante plus faible est un avantage puisque les pompiers peuvent travailler au plus près du feu ou le contenir en enlevant ou en refroidissant les matières inflammables se trouvant à proximité.

L'hydrogène demande donc quelques précautions particulières pour ce qui est de la détection du feu, de la manutention des matériels, de la détection de fuites et de la sécurité en général. Du fait que l'hydrogène soit largement utilisé dans l'industrie et dans les programmes spatiaux ainsi que son utilisation tout à fait habituelle sur de longues périodes dans le gaz de ville, prouve qu'il existe des méthodes adaptées à son utilisation sûre dans des applications actuelles. On dit qu'Union Carbide Corporation estime que la manipulation de l'hydrogène est plus sûre que celle de l'essence ou du propane. Nous pouvons donc nous attendre à ce qu'une décision de mettre au point des systèmes à grande échelle de combustibles hydrogène, irait de pair avec le développement de dispositifs de sécurité et de techniques appropriées. Là encore, il faut se rappeler que le gaz naturel, l'essence et l'électricité constituent tous des formes dangereuses d'énergie, à moins d'être manipulés correctement.

## V. 3. Le comportement des matériaux utilisés pour le conditionnement et le transport de l'hydrogène

L'un des grands problèmes liés à l'hydrogène est la fragilisation potentielle des métaux et alliages utilisés pour son conditionnement et son transport, tout particulièrement pour les gazoducs. La forme de fragilisation la plus problématique pour l'heure, est la fragilisation par hydrogène, qui conduit à une ductilité plus faible, une fissuration de surface, une croissance de fissures sous critique, et des taux de croissance de fissures plus rapides. Le degré de fragilisation augmente avec la pression de l'hydrogène, bien qu'il puisse être déjà important à environ une atmosphère. Bien que la fragilisation par hydrogène intervienne sur une large gamme de températures et qu'elle culmine aux environs de la température ambiante, elle peut être réduite par des concentrations relativement faibles d'impuretés tels que l'oxygène, le gaz carbonique ou la vapeur d'eau.

La fragilisation par hydrogène est devenue un problème du fait que l'hydrogène a été récemment proposé comme remplacement de l'électricité en tant que support énergétique, par l'utilisation des canalisations de distribution de gaz naturel existantes. Les défenseurs de cette application de l'hydrogène arguent du fait que des canalisations d'hydrogène ont été en service au Texas et dans la Ruhr en Allemagne sans dégradations apparentes des métaux, probablement du fait des pressions d'hydrogène relativement faibles (environ 10 atmosphères) et de la présence d'impuretés. On peut penser que, dans le futur, l'hydrogène en tant que combustible sera produit et délivré par des canalisations à des puretés inférieures ou égales à 99,98 %, ce qui devrait suffire pour inhiber la fragilisation par hydrogène. Bien que les conditions de service envisagées pour les canalisations d'hydrogène ne devraient pas influencer les économies d'hydrogène, un complément de recherche est nécessaire pour comprendre le phénomène de fragilisation par hydrogène suffisamment bien pour développer un moyen de l'éviter.

## VI. Les applications de l'hydrogène

De grosses quantités d'hydrogène sont consommées par quantité d'industries. La majeure partie est utilisée dans les synthèses d'ammoniac et de méthanol, dans l'hydrocraquage et l'hydrotraitement.

Des quantités d'hydrogène plus faibles sont nécessaires à la fabrication de produits pharmaceutiques, au traitement des métaux et à l'hydrogénation des graisses et huiles (tableaux 3 et 4).

On prévoit un doublement de la consommation d'hydrogène en 1985. Toutefois, la liquéfaction du charbon à grande échelle et le traitement des huiles schisteuses accroîtront considérablement la demande.

### VI. 1. Le raffinage du pétrole

Il y a deux procédés en raffinage qui consomment de grosses quantités d'hydrogène : l'hydrotraitement et l'hydrocraquage.

L'hydrotraitement fait appel à l'hydrogène pour réduire en  $H_2S$  dans les fractions du pétrole, les composés sulfureux, dont l'extraction est alors aisée, et pour améliorer les lubrifiants et le kérosène. En gros, ce procédé consomme  $50 m^3$  d'hydrogène à faible pureté (90 à 95 % d'hydrogène) par mètre cube d'hydrocarbure liquide traité. La source primaire d'hydrogène pour l'hydrotraitement est le reformage catalytique, un procédé qui augmente le taux d'octane des composés de l'essence.

Dans le cas de l'hydrocraquage, il s'agit d'un procédé catalytique destiné à augmenter le rapport hydrogène — carbone des fractions de pétrole à ébullition élevée, tels que les huiles de chauffage de qualité inférieure et les goudrons. Il transforme donc des matières de faible valeur en hydrocarbure léger plus précieux par décompositions des molécules à longue chaîne. Ce procédé nécessite  $500 m^3$  d'hydrogène par mètre cube de matière transformée. Basé sur les tendances actuelles et sur les prévisions d'expansion, l'hydrocraquage constituera l'application bien définie la plus importante de l'hydrogène aux Etats-Unis.

### VI. 2. La production d'ammoniac

Chaque année, et ce dans le monde entier, la production d'ammoniac consomme plus d'hydrogène que tout autre procédé. Il faut environ  $2 m^3$  d'hydrogène à faible pureté (90 à 95 % d'hydrogène) pour produire 1 kg d'ammoniac. Plus de 75 % de l'ammoniac est transformé en engrais et la majeure partie de ce qui reste sert à la fabrication de produits chimiques, de résines et d'explosifs. Habituellement, le gaz naturel est la principale source d'hydrogène pour la production d'ammoniac.

### VI. 3. Les autres utilisations d'hydrogène

En plus des procédés ci-dessus, l'hydrogène est utilisé dans la production d'un grand nombre d'autres produits chimiques dont le méthanol est le plus important. Le méthanol est utilisé comme

solvant et comme chaînon intermédiaire dans la production d'un grand nombre d'autres produits chimiques. Dans une mesure plus faible, l'hydrogène intervient dans la fabrication des oxoalcools, du cyclohexane, de l'hexane et d'autres produits chimiques.

L'hydrogène joue un rôle majeur dans le durcissement des huiles végétales et de poissons, comme par exemple dans la production de margarine. L'hydrogénation des huiles acides grasses, particulièrement de l'huile de coton et de soja, permet la fabrication de saindoux, d'oléomargarine et de matières grasses pour la pâtisserie. Les huiles durcies non comestibles sont utilisées en savonnerie et, dans une moindre mesure, pour les vêtements de cuir, les isolations électriques et les pommades pharmaceutiques.

L'hydrogène est un facteur important dans la réduction du minerai et le recuit, la fabrication du verre et dans les synthèses de produits pharmaceutiques. Toutefois, ces applications ne nécessitent que de faibles quantités d'hydrogène, comparées au raffinage du pétrole et à la production d'ammoniac et de méthane.

### VI. 4. L'avenir de l'hydrogène

Il est impossible de prévoir toutes les applications futures de l'hydrogène dans l'industrie. Toutefois, l'amélioration des huiles schisteuses et la liquéfaction du charbon semblent être les principaux consommateurs potentiels d'hydrogène. Alors que les réserves de pétrole contiennent habituellement des composés sulfureux, l'huile de schiste peut contenir jusqu'à 2 % d'azote ainsi que 1 % de soufre. Pour cette raison, l'huile de schiste doit être hydrotraitée pour en retirer l'azote et le soufre avant son utilisation comme mazout ou avant retraitement en vue d'obtenir des liquides plus précieux. L'hydrotraitement demande environ  $150 m^3$  d'hydrogène/ $m^3$  d'huile de schiste.

En terme d'hydrogène consommé par unité de matière traitée, la liquéfaction du charbon en fera la plus grande consommation. Pour produire  $1 m^3$  de liquide synthétique, il faut environ  $1200 m^3$  d'hydrogène, presque 25 fois plus que ce qu'il faut en hydrotraitement. Ainsi, lorsque le charbon sera la principale source d'hydrocarbure liquide, on aura besoin d'énormes quantités d'hydrogène.

Il a déjà été dit plus haut que la sidérurgie pourrait devenir un gros consommateur d'hydrogène en tant que produit de remplacement du coke et des hydrocarbures. D'autres branches de la métallurgie pourraient également devenir des utilisateurs potentiels d'hydrogène.

## VII. Conclusion

Si l'hydrogène en tant que vecteur énergétique était produit en grande quantité à un prix (en \$/GJ) du même ordre de grandeur que celui du gaz naturel, son débouché privilégié serait assuré par dilution dans le gaz naturel. Les gaziers seraient à ce titre les premiers industriels à proposer dès maintenant des solutions industrielles de masse fiables (réseaux de canalisations, stockages souterrains...).

L'avenir de l'hydrogène chimique ne se discute pas, il se développe selon le rythme de croissance des pays industriels. Il n'est pas envisagé à son égard de bouleversement.

Il en résulte que les motivations formulées en faveur de l'hydrogène ne sont peut-être pas les meilleures. Aussi, nous proposons en alternative :

● Soit la gazéification souterraine du charbon, qui présente une solution industrielle concurrente du développement de l'électro-nucléaire, dont le développement est fortement entravé par des

considérations écologiques. Dans cette hypothèse, le scénario hydrogène/électricité nucléaire perd de son intérêt et son éventuelle réalisation serait reportée à un terme qui n'est pas dans la préoccupation de nos travaux.

● Soit le développement de l'électro-nucléaire qui se réalisera pour obtenir le plein emploi des groupes électro-nucléaires. Nous suggérons à cet effet l'étude de la renaissance des procédés électrochimiques qui ont été déplacés il y a 30 ou 50 ans par le pétrole à bas prix. Cette renaissance serait d'autant plus favorisée que l'on pourrait appliquer à ces procédés les améliorations de la technologie moderne (lit fluidisé, catalyseur...).

● Soit la combinaison de la chaleur nucléaire et des combustibles carbonés fossiles.


En bref, il n'est pas douteux que l'industrie doit faire face à des mutations imposées par la raréfaction physique et/ou économique du pétrole. L'étude de ces mutations est une tâche difficile mais riche de promesses, aussi nous pensons qu'il serait bon de pouvoir

répondre aux questions suivantes :

- Concurrence nucléaire/gazéification souterraine,
- Concurrence chaleur nucléaire/combustibles fossiles,
- Devenir du prix de l'énergie électrique,
- Rôle du C ou du CO<sub>2</sub> dans toutes les opérations de reformage à l'eau,
- Concurrence H<sub>2</sub>/naphta/méthanol,
- Concurrence électrochimie/chimie du pétrole,
- Rôle des lits fluidisés et des catalyseurs.
- Évolution des prix de toutes les formes d'énergie primaire et secondaire,
- Action auprès des Communautés à Bruxelles et des instances nationales des différents pays européens,
- Choix de scénarios énergétiques destinés à guider nos études,
- Équilibre entre le pétrole combustible et le pétrole matière première.

Il peut paraître audacieux à un groupe d'orientation, chargé de l'étude du sujet hydrogène à partir de l'eau, de tirer des conclusions aussi générales. Nous croyons cependant indispensable d'avoir résumé objectivement notre intime conviction.

DIRECTION GENERALE  
18 bis. bd de la Bastille  
75012 PARIS  
Tél. : 340-38-98



**ireha**

**CHIMIE**

**POLYMERES ET MATERIAUX**

**MACROMOLECULAIRES**

Modification et adaptation de polymères (pour membranes, papiers autolubrifiants, filage, etc..) Etude et mise au point d'additifs (d'ignifugation, de protection antifongique, etc..)

Etude et développement de matériaux thermoplastiques et thermodurcissables chargés et renforcés - Mise au point de pilotes de fabrication (pultrusion, filature, mélangeage, etc..)

Analyse des polymères (GPC, IR, GC/MS, RMN du proton, du carbone, etc..) - Caractérisation des propriétés mécaniques, du comportement au feu et au vieillissement de ces matériaux

**BIOCHIMIE**

- . ETUDES MICROBIOLOGIQUES
- . TESTS BIOLOGIQUES
- . CORROSION BIOLOGIQUE
- . BIODEGRADABILITE
- . FERMENTATIONS

**POLLUTIONS EAU ET AIR**

- . CARACTERISATION DES POLLUTIONS
- . TRAITABILITE
- . INGENIERIE - ASSISTANCE TECHNIQUE
- . CONTROLE - EXPERTISE

INSTITUT NATIONAL  
DE RECHERCHE CHIMIQUE  
APPLIQUEE  
Centre de Recherche  
91710 Vert-le-Petit  
Tél : 498.24.75  
Télex 600820

## La chimie à Paris VII dans le cadre de la Formation permanente des Maîtres \*

par S. Gaspard  
(Université Paris VII)

Mon propos consistera à vous présenter ce que nous avons essayé de faire dans le cadre de la formation permanente des maîtres du second degré, à l'Université Paris VII. Il s'agit de l'expérience d'une année, aussi je n'aurai pas la prétention de vous dire ce qu'il y a lieu de faire ou de ne pas faire dans ce domaine. Je pense d'ailleurs que l'on peut faire des choses très différentes, sans qu'elles soient pour autant contradictoires mais complémentaires.

Tout d'abord, je préciserai qu'à l'Université Paris VII existe un service Formation des Maîtres en sciences physiques qui regroupe trois types d'enseignement :

- un C4 appelé «Didactique des sciences physiques et chimiques»,
- une préparation au C.A.P.E.S.,
- différents modules de recyclage pour les maîtres en exercice.

1. Le but du certificat C4 est de permettre aux futurs maîtres de l'enseignement du second degré de terminer la maîtrise es sciences physiques

- en complétant leurs connaissances générales dans les disciplines physiques ou chimiques et dans des domaines annexes (comme l'informatique),
- en abordant les problèmes de pédagogie théorique de la discipline.

2. En ce qui concerne le CAPES, je n'insisterai pas car tout le monde connaît le problème : il s'agit de préparer des gens à un concours national qui nous échappe totalement puisqu'il dépend uniquement du Ministère de l'Éducation.

3. Il existe un certain nombre de modules de recyclage notamment en physique. C'est à la demande des maîtres du second degré que nous avons mis sur pied un module de chimie que nous avons appelé «expériences de chimie». C'est ce troisième type d'enseignement qui fera l'objet de mon exposé.

Je peux signaler que dès maintenant, les inscriptions sont déjà closes pour la rentrée prochaine. Ceci montre qu'il y a une demande importante dans ce domaine, et de ce fait il faudrait que l'Université puisse y répondre.

\* Conférence présentée aux Journées de la Division Enseignement de la chimie, Montpellier, juillet 1977.

Je me bornerai à vous exposer la façon dont nous avons voulu aborder ce problème et comment nous avons essayé de répondre aux besoins des maîtres venus nous trouver.

### Quel était notre objectif ?

Je signale tout d'abord que nous n'avons pas voulu faire ce que l'on appelle des «cours de recyclage» comme il en existe en de nombreux endroits. Ceux-ci sont très intéressants et ont certainement leur raison d'être, mais très souvent n'intéressent malheureusement que les maîtres ayant le moins besoin d'un «recyclage». Aussi, nous avons voulu faire en sorte que les maîtres ayant le plus besoin d'aide, c'est-à-dire ceux qui rencontrent un certain nombre de difficultés dans leur travail de tous les jours, puissent venir à l'Université en discuter librement. A partir de là, il n'était pas question pour nous, de définir un programme avec un contenu précis, que l'on pourrait reconduire d'année en année sans savoir quels seraient les maîtres qui viendraient nous voir, et quels seraient leurs problèmes.

Nous avons donc commencé par nous réunir en insistant bien sur le fait qu'il n'était pas question pour nous d'imposer tel ou tel contenu mais tout simplement de mettre à leur disposition un certain nombre de moyens pour répondre à leurs préoccupations en essayant de les aider au niveau de nos possibilités.

### Quels sont les maîtres qui se sont inscrits ?

Les maîtres que nous avons reçus peuvent se classer en trois groupes :

1. Ceux qui suivaient de près les travaux de la Commission Lagarrigue et qui voulaient de leur côté réfléchir à ces nouveaux programmes en essayant de mettre au point des nouveaux T.P. ou des expériences de cours correspondant à l'introduction de nouvelles notions.

2. Des professeurs de l'enseignement technique qui cherchent des expériences susceptibles d'accrocher leurs élèves très sensibles à des problèmes concrets bien particuliers.

3. Des professeurs qui rencontrent un certain nombre de difficultés à réaliser des expériences de cours, soit par manque de moyens (hotte, matériel, ...) soit tout simplement par manque de formation initiale dans ce domaine.

Il est heureux de constater que le point commun à tous ces maîtres est que leurs préoccupations sont d'ordre expérimental.

Nous voyons à partir de là que si nous voulons être vraiment efficaces, il faudrait mettre sur pied « un enseignement à la carte ». Je n'aime d'ailleurs pas ce terme d'enseignement, il s'agit beaucoup plus, pour nous, d'un dialogue. Mais cela implique évidemment un certain nombre de moyens et notamment un laboratoire que l'on pourrait appeler par exemple « laboratoire de recherche pédagogique » où les enseignants, aussi bien du supérieur que du secondaire puissent se rencontrer, réfléchir, dialoguer et mettre au point des expériences de tout ordre.

### Qu'avons-nous fait pour essayer de répondre à ces exigences ?

Je ne rentrerai pas dans le détail des manipulations que nous avons réalisées, mais je présenterai l'ensemble des différents points que nous avons abordés en essayant de dire pourquoi nous avons choisi telle ou telle expérience.

1. Pour répondre à la préoccupation des premiers, c'est-à-dire en se plaçant dans le cadre des avants-projets de programme de chimie en classe de première et terminales scientifiques, nous avons réalisé quelques expériences sur les équilibres chimiques (c'est-à-dire solubilité et produit de solubilité, équilibres acidobasiques et équilibres d'oxydoréduction) et sur la cinétique des réactions.

Tout d'abord, avant de parler de ces manipulations, nous avons distribué à la demande de certains stagiaires sous forme dactylographiée, des rappels théoriques, afin de permettre aux collègues de faire le lien entre la théorie et les expériences qui ont été retenues :

Nous avons rappelé l'essentiel de la théorie de Bronsted, puis clarifié ce qui est un système chimique, comme une solution d'acide par exemple. A un tel système chimique, correspond un système d'équations mathématiques qui résolu, permet d'accéder aux concentrations de toutes les espèces chimiques présentes. Ces équations peuvent être simplifiées par des approximations judicieuses. Nous avons pour cela, utilisé le diagramme logarithmique qui est une méthode très simple et puissante.

En ce qui concerne les équilibres d'oxydoréduction, nous avons montré l'analogie formelle du pH et du pE. Nous avons rappelé les différents types d'électrodes et les conventions concernant les potentiels d'électrode, et nous avons fait la théorie des diagrammes potentiels -pH.

● Expérimentalement, nous avons étudié la solubilité en tant qu'exemple d'équilibre. Le but n'a pas été de déterminer avec

précision un produit de solubilité, mais d'en faire une approche expérimentale en déterminant la solubilité d'un sel. On a pu montrer ensuite que celle-ci dépend : de la nature du sel, d'un ion commun, de la température, de la formation de complexe, du solvant.

Ce qui est important, c'est de faire ressortir, dans toutes ces expériences, la différence entre « solubilité » et « produit de solubilité » car je crains que les élèves aient tendance à les identifier.

● Une autre manipulation a consisté à déterminer une constante d'équilibre. Nous avons choisi l'exemple  $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ . Ce mélange est ensuite dosé par une solution de KBr. Nous voyons que, par simple mesure de volume, il est possible de déterminer la constante de l'équilibre à condition toutefois de prendre certaines précautions expérimentales. C'est précisément ce qui nous est apparu intéressant pour bien comprendre le phénomène chimique. En effet, on utilise une solution d'ammoniacque 200 fois plus concentrée que celle d' $\text{AgNO}_3$  pour déplacer complètement l'équilibre dans le sens de la formation du complexe puis une solution « antagoniste » (KBr) dont le produit de solubilité du précipité obtenu est très petit ( $K_{\text{AgBr}} = 4.10^{-13}$ ).

Cette manipulation peut paraître difficile, c'est pourquoi il est important d'avoir une confrontation avec les maîtres du second degré qui sont les mieux placés pour savoir si ceci est susceptible de passer auprès des élèves du lycée. En ce qui nous concerne, nous en avons discuté et les avis étaient partagés.

● En ce qui concerne l'oxydoréduction, nous avons réalisé un certain nombre d'expériences simples relatives au fonctionnement des piles électrochimiques et aux équilibres redox.

Nous avons étudié différents couples redox, et l'influence des facteurs qui modifie l'équilibre électrochimique comme la concentration, la formation de complexe, la formation de précipité, le pH, nous avons à cette occasion construit le diagramme  $\text{pE} = f(\text{pH})$  du fer.

Nous avons ensuite montré qu'il était possible d'inverser le sens des réactions d'oxydoréduction en imposant une différence de potentiel aux bornes de la cellule qui n'est plus dans ce cas une pile, mais un électrolyseur.

Au travers de ces expériences, il est important de faire ressortir que l'énergie libre des réactions chimiques peut être utilisée sous forme d'énergie électrique et que l'énergie électrique peut être à son tour utilisée pour forcer certaines réactions chimiques à se réaliser.

● Un autre aspect a été abordé, c'est l'étude des courbes de titrage, aussi bien acide base que redox.

Ceci nous a amené à discuter et à compa-

rer les courbes de neutralisation suivant que l'on a un acide fort ou un acide faible à voir qu'elle est l'influence de la dilution sur ces différentes courbes, le choix des indicateurs colorés en fonction de leur pK, etc...

● Comme manipulation permettant d'étudier la cinétique d'une réaction ; nous avons retenu l'hydrolyse du chlorure de t.butyle par colorimétrie (car elle figurait dans les avants-projets de programmes de la commission). Cette manipulation est simple, je n'en donnerai que le principe. Une solution aqueuse de chlorure de t.butyle s'hydrolyse suivant une réaction du premier ordre en donnant  $\text{tBu}^+$  et  $\text{Cl}^-$  (réaction lente).

Si on introduit des concentrations connues de soude, on aura la réaction rapide  $\text{tBu}^+ + \text{OH}^-$  alcool correspondant. A l'aide d'un indicateur coloré (bleu de bromothymol) on pourra suivre la variation de pH donc l'avancement de la réaction. Si on a le temps, il est possible ensuite d'étudier l'influence de différents facteurs comme la température, le solvant, l'effet d'ion commun (NaCl).

II. Les maîtres du deuxième groupe enseignent généralement dans des classes où la chimie n'est intéressante pour les élèves que dans la mesure où elle débouche sur des problèmes concrets qui les concernent plus ou moins directement.

Par exemple, un professeur d'un établissement technique était intéressé par le problème des dépôts métalliques (dorure, argenture, ...) car ses élèves le pratiquaient en atelier. Il avait essayé et ou bien il obtenait un dégagement gazeux ou bien il obtenait un dépôt noir spongieux mais rarement il obtenait un dépôt métallique bien adhérent.

● Ceci nous a amené à étudier le cas de la réduction cathodique d'un cation donnant un dépôt métallique adhérent sur la cathode. Le but de cette manipulation était d'éliminer la principale difficulté qui est le codégagement d'hydrogène. On a choisi un cas simple qui est le dépôt de nickel sur le cuivre et on a étudié la concurrence possible entre la réaction de dégagement d'hydrogène et celle de dépôt de nickel. Pour cela, nous avons déterminé les surtensions de dégagement d'hydrogène sur le métal support (Cu) et sur le dépôt (Ni) en traçant les courbes de polarisation cathodique à différents pH et pour différentes compositions de l'électrolyte. On a pu ainsi déterminer les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention d'un dépôt métallique brillant et parfaitement adhérent.

● Nous avons également réalisé des argentures par électrolyse du complexe ( $\text{Ag}^+ + \text{I}^-$  excès) et montré que le résultat est fonction de la surface à argenter et de la densité de courant.



● Autre problème soulevé, celui de l'aluminium anodisé, en raison de son importance industrielle notamment en architecture, dans le bâtiment, ... Nous avons donc traité anodiquement l'aluminium. Celui-ci est polarisé anodiquement dans un électrolyte qui n'attaque pas son oxyde ( $H_2SO_4$  Cé). Il se forme ainsi un film d'alumine. Cette couche d'oxyde ayant des propriétés adsorbantes, il est possible de colorer le « métal ». Je passe sur les traitements intermédiaires, et on a pu ainsi colorer de l'aluminium avec de l'alizarine. Des nuances dans les couleurs ont été obtenues en jouant sur la durée de l'électrolyse et sur la densité de courant.

● Nous avons abordé également une série d'expériences qui a intéressé l'ensemble des professeurs mais qui ont été demandés surtout par les professeurs de technique, ce sont les polymères et les colorants. En ce qui concerne les polymères, un choix s'est présenté : soit réaliser une manipulation propre, mais relativement longue permettant d'obtenir une poudre à mouler par exemple, soit faire ces résines sous forme d'expériences de cours sans chercher à obtenir des produits directement utilisables : c'est cette deuxième façon de faire qui a été retenue de façon à réaliser les différents types de résines possibles.

Nous avons ainsi préparé des phénoplastes (bakélites), aminoplastes (urée formol), polyester (glycérophtalique), polyamide (nylon), polystyrène radicalaire (anionique et cathodique), résine méthacrylique (plexiglass), polyuréthane (isocyanate + alcool).

Nous avons terminé ce cycle d'expériences sur les polymères en faisant venir un représentant d'une maison qui fabrique ces différentes résines qui nous a fait des démonstrations sur le choix et l'utilisation de ces résines en fonction des différents problèmes à résoudre (inclusions, empreintes, ou autres).

En ce qui concerne les colorants, nous nous sommes intéressés à un groupe important que sont les colorants azoïques. Ceci nous a conduit à faire une diazotation. Le diazo obtenu a ensuite été copulé avec différentes anilines ou phénols de façon à obtenir toute une série de matières colorantes.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement au sel de diazonium de l'acide sulfanilique, car copulé avec  $\beta$ -naphthol

il donne l'orangé II (rouge congo) et copulé avec la diméthylaniline il donne l'héliantine.

Le rouge congo est intéressant car l'on peut avec ce colorant teindre directement certaines fibres comme le coton. A cette occasion, un professeur a d'ailleurs teint un short, et il paraît que ça a très bien tenu au lavage.

L'héliantine est intéressante également car c'est un colorant que les élèves connaissent bien en tant qu'indicateur coloré. On a pu ainsi montrer que la forme basique jaune obtenue devient rouge par addition d'acide et donc que le produit obtenu correspond bien à l'indicateur de pH qu'ils ont l'habitude d'utiliser.

De façon à rester dans le cadre des colorants que les élèves connaissent bien, nous avons également préparé la fluorescéine et la phénolphthaléine par condensation des phénols correspondant avec l'anhydride phtalique.

Là encore, toutes ces expériences ont été faites sous forme d'expériences de cours, c'est-à-dire sans se soucier ni du rendement, ni de la pureté du produit obtenu.

Nous avons ensuite abordé la technique du mordantage.

En effet, si certains colorants peuvent se fixer directement sur certaines fibres (comme le rouge congo sur le coton) il est très souvent nécessaire de réaliser une combinaison triple fibre - mordant - colorant.

Le mordant est en général un sel métallique que l'on fixe sur la fibre par hydrolyse. Nous avons donc réalisé cette opération sur la laine avec différents ions métalliques et mis en évidence l'influence du mordant sur la teinte obtenue.

Nous avons préparé un certain nombre d'échantillons, obtenus avec le vert d'alsace (colorant que nous avons également préparé). La teinte évolue du beige clair (avec  $Al^{3+}$ ) au vert presque gris (avec  $Fe^{2+}$ ), en passant par le beige foncé ( $Mn^{2+}$ ), le gris ( $Hg^{2+}$ ), le jaune ( $Cr^{3+}$ ), le marron ( $Co^{2+}$ ), le vert clair ( $Cu^{1+}$ ).

III. Parallèlement à ces expériences, les professeurs ont pu réaliser toutes les expériences qui leur semblaient utiles de faire pour des raisons personnelles et nous avons en plus, proposé toute une série d'expériences de cours qui nous semblaient présenter un intérêt à titre divers : ● soit parce qu'elles illustrent une préparation industrielle comme la préparation de

l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb (action de  $HNO_3$  sur  $SO_2$ ) ou la préparation du chlore par électrolyse du chlorure de sodium avec une cathode de mercure.

● soit parce que le dispositif expérimental utilisé peut présenter un certain intérêt : comme la réduction de l'eau par le carbone, en faisant jaillir un arc sous l'eau. En effet, ce montage nécessite aucun matériel particulier comme un four que les collègues n'ont pas toujours dans leur établissement.

● soit parce que sur le plan de la sécurité elle peut présenter un certain intérêt : par exemple, comment réaliser telle ou telle expérience qui dégage du monoxyde de carbone quand on n'a pas de hotte, etc...

Pour terminer, j'ajouterai qu'à chaque fois, nous nous sommes efforcés de faire une évaluation sur la portée de l'expérience. Il importe en effet de bien choisir l'expérience en fonction de ce que l'on veut mettre en évidence et de s'assurer qu'il n'y a pas d'ambiguïté quant à l'interprétation du phénomène.

Pour conclure, je reviendrai sur ce que j'ai dit précédemment, à savoir que si l'on veut qu'existe à l'Université une véritable Formation permanente des Maîtres, il faut pouvoir répondre à leurs préoccupations qui peuvent être de nature très différente suivant le type d'enseignement et l'établissement dans lesquels ils enseignent. A titre d'exemple, je dirai qu'à notre Université dans le cadre du CAPES, c'est souvent que nos anciens étudiants, maintenant professeurs certifiés, viennent nous poser des questions du type : j'ai essayé telle manip' dans ma classe et ça ne marche pas, ou bien, j'ai fait telle expérience il se passe ceci, je ne comprend pas pourquoi ?

Il faudrait, à mon avis, que tous les maîtres du secondaire puissent venir à l'Université pour poser ce type de problème, chaque fois qu'il se présente.

Pour cela, je crois que si l'on arrivait à créer à l'Université une structure d'accueil où les maîtres du secondaire ne se sentent pas étrangers, mais où ils puissent venir librement et à tout moment poser leurs problèmes, dialoguer avec différents collègues, on aura beaucoup progressé dans le domaine de la Formation permanente des Maîtres.

# Perspectives nouvelles sur la formation des enseignants scientifiques en Europe

par le Dr. David Harris  
(Centre for Science Education,  
University of London, Bridges Place  
London SW6 4HR)

C'est pour moi un honneur de prendre la parole devant la XVI<sup>e</sup> Rencontre des enseignants de chimie, à Montpellier, et je tiens à exprimer au comité toute ma reconnaissance pour son aimable invitation.

La question que je me propose de présenter au Congrès est la suivante : quel devrait être le rapport entre la théorie pédagogique et la pratique professionnelle pour les enseignants scientifiques ?

Evidemment, la question n'est pas nouvelle. Mais c'en est une qui, dans le contexte du présent congrès, doit être une préoccupation urgente. En effet, à l'heure actuelle, la théorie pédagogique est l'un des éléments qui laisse le plus à désirer dans la formation des futurs enseignants scientifiques.

Tout porte à indiquer que les étudiants ont une grande difficulté à établir un rapport entre la théorie pédagogique et leurs cours de travaux pratiques. De plus, les discussions de ce congrès l'ont déjà indiqué, les étudiants sont sans cesse soumis à un programme scientifique surchargé. En conséquence, les études pédagogiques ont tendance à être reléguées en marge de la formation professionnelle. De surcroît, d'importantes preuves empiriques suggèrent que la théorie pédagogique a une influence minimale ou nulle sur l'accomplissement des enseignants. En bref, la question se résume à : quel est l'avenir des études théoriques dans la formation professionnelle ?

Le scepticisme que beaucoup d'étudiants scientifiques manifestent pour la théorie pédagogique n'est pas sans justification. En Grande-Bretagne, par exemple, bon nombre de programmes de licences, basés sur le principe d'unités d'étude pour les enseignants scientifiques, ont mené à une division encore plus grande entre la théorie et la pratique.

L'idée primordiale des programmes basés sur le principe d'unités d'étude était, à première vue, indiscutable. L'idée fut que les étudiants seraient à même de sélectionner leur programme parmi une série d'options. Ceci répondrait à la demande de ce qui leur conviendrait le mieux et éviterait la critique, souvent justifiée, que les programmes ne tenaient pas compte de leurs besoins réels. En l'occurrence, les programmes basés sur les unités ont donné lieu à un accroissement de la séparation, non seulement entre la théorie et la

pratique mais également à l'intérieur des programmes de chacune d'entre elles — les programmes de psychologie ; de sociologie et de philosophie pédagogique, par exemple, sont des unités distinctes qui, à leur tour, sont séparées des unités sur les méthodes d'enseignement, l'étude des communications, la technologie audiovisuelle, etc... Il en résulte qu'un étudiant peut acquérir des connaissances approfondies sur la théorie de Piaget, sur la structure cognitive ou la théorie cognitive ou la théorie de communications sans aucune idée de leur rapport ou signification dans le contexte de leur travail quotidien en salle de cours.

Une difficulté fondamentale de la discussion sur la théorie par rapport à la pratique provient du concept qu'il existe un grand nombre de connaissances qualifiées de «théorie pédagogique». Ceci suppose que la théorie pédagogique, comme la théorie scientifique, a une existence indépendante qui peut sans difficulté être séparée des seuls événements qu'elle prétend expliquer. Comme on pouvait le prévoir, les étudiants élevés dans la tradition des sciences naturelles tendent à envisager la théorie pédagogique de la même manière et à être déçus lorsque celle-ci ne peut expliquer les phénomènes qu'ils étudient. Sans entrer ici dans les questions philosophiques en cause, les étudiants devraient avoir pour le moins l'occasion de discuter des différences fort importantes entre les théories pédagogiques et scientifiques, de poser des questions sur l'exactitude de ce qui leur est postulé comme théorie pédagogique acceptable et de considérer la possibilité d'engendrer eux-mêmes leurs explications, théories et hypothèses d'après les observations de leurs travaux pratiques en salle de cours.

C'est dans cette dernière possibilité que la question du rapport entre la théorie et la pratique dans la formation professionnelle des enseignants scientifiques ouvre une toute nouvelle perspective. Au lieu de se demander quel devrait être l'équilibre entre la théorie pédagogique et la pratique, ou comment elles pourraient être intégrées, la question devient : comment un étudiant pourrait individuellement commencer à poser des questions et extraire des données théoriques d'après son expérience et ses propres observations ? Il se peut que les réponses aux questions figureront dans les livres classiques de textes sur la psychologie ou dans les dernières recherches pédagogiques sur les salles de cours. Ce n'est pas la question en cause, mais plutôt celle de savoir, quelles que soient les réponses, qu'elles n'auront pas été imposées avant que l'étudiant ait pu

poser des questions sur ce qu'il aurait sincèrement ressenti comme un problème.

C'est pour répondre à ce dernier besoin que nous avons commencé, il y a deux ans, au «Centre For Science Education, Chelsea College, University of London», un «programme expérimental» à titre d'essai sur une petite échelle. Les études sont d'une durée de quatre ans et aboutissent à une licence (Honours degree) et à un diplôme d'enseignement scientifique ou de mathématiques et d'éducation. Le but de cet essai se trouve dans l'utilisation de l'expérience pratique des étudiants dans leurs salles de cours comme point de départ pour leurs études de l'enseignement plus que de leur présenter la théorie avant leurs travaux pratiques. L'intention était qu'en identifiant les questions qui pour eux apparaissent comme réelles, les étudiants pourraient au moins se créer une base pour leurs études ultérieures.

Jusqu'à présent, notre expérience a été encourageante ; nous avons l'impression qu'un contact soigneusement préparé et continu entre professeur et enfants, dans une ambiance de travail, a donné aux étudiants une compréhension plus réaliste de l'enseignement et, de plus, une attitude judicieuse envers la teneur et les bornes de la théorie pédagogique en tant que moyen de perfectionnement de la pratique professionnelle.

Quant à l'avenir, nous estimons que ce genre d'exercice basé sur l'école a des portées pour l'enseignement dans les cours pour les étudiants, pour les cours de perfectionnement et les cours pour les diplômés supérieurs. Nous considérons également qu'il contient des perspectives pour le rôle futur de certaines écoles travaillant en liaison avec une faculté universitaire et les centres d'enseignants.

Une innovation importante dans le développement d'une étroite liaison entre l'école et le «Centre For Science Education» a été l'utilisation des centres d'enseignants de la localité.

Dans le Royaume-Uni, ces centres d'enseignants sont subventionnés par les autorités locales sous la direction d'Inspecteurs de District afin de fournir aux enseignants d'une certaine région un service d'ensemble.

Ils offrent aux enseignants, le matériel pour leur programme, des suggestions pour leurs cours, des bandes vidéo, des cassettes, le matériel de reprographie des collections de livres de référence, des brochures et des expositions sur des sujets éducatifs. Ils donnent une variété de programmes de perfectionnement pour les enseignants en fonction, des cours pour

les stagiaires et pour les enseignants novices. Il n'y a aucune règle absolue concernant les programmes de chaque centre et ils ont généralement tendance à refléter les définitions et les priorités des enseignants telles qu'ils les voient dans les écoles de la localité, et c'est cette caractéristique que nous considérons comme idéale pour notre programme basé sur les écoles. Les étudiants rencontrent les enseignants qui utilisent les centres afin de partager leur expérience pratique avec d'autres enseignants qui sont en voie de développer leurs stratégies, projets de cours, programmes et matériels pour faire face aux problèmes tels qu'ils les voient et les définissent dans leur travail quotidien dans les écoles.

Nous estimons que les possibilités de la formation des enseignants dans les écoles mêmes sont permanentes et par suite de l'intérêt manifesté en France et en Allemagne, nous formons maintenant le projet d'un programme commun de collaboration avec Montpellier et le Rhin Nord-Westphalie.

Brièvement, le projet permettrait à chaque institution de collaborer avec plu-

sieurs écoles locales pour amorcer un essai de travail basé sur l'école en octobre 1977. Il est probable que le nombre d'étudiants concernés dans ces programmes sera relativement petit (environ 12), qu'il y aura une étroite surveillance de chaque étudiant par le corps enseignant de la Faculté et de l'école et que la période expérimentale sera limitée à un semestre, d'octobre 1977 à avril 1978. L'intention n'est pas d'avoir un format rigide imposé sur les dispositions de chaque institution. L'avantage du projet repose dans l'échange d'information sur les expériences diverses et dans le degré d'incorporation des idées différentes dans les programmes ultérieurs. Pourvu que les fonds soient disponibles, on espère que le corps enseignant pourra observer et participer dans des projets autres que les leurs, pendant des périodes de courte durée.

Les points principaux de recherches comprendront :

- les stratégies adoptées pour la transition de programmes basés sur les Facultés vers la théorie et les programmes basés sur l'école.
- les stratégies employées pour établir une

liaison entre les étudiants et la communauté en dehors de l'environnement immédiat de l'école.

- le genre de matière d'observation que les étudiants pourraient raisonnablement rassembler comme base d'une évaluation de l'école.
- les stratégies utilisées pour faire participer le personnel de l'école, les administrateurs, les fonctionnaires locaux et autres faisant partie de l'éducation des enseignants basées sur l'école.
- la nature du lien entre la perception de l'école par l'étudiant et la théorie qu'ils en déduisent.
- les problèmes d'évaluation des étudiants dans les programmes basés sur l'école.

Une activité importante qui en découlera sera la dissémination des résultats au moyen de publications au niveau européen et local. Nous espérons qu'il s'en suivra une compréhension meilleure des programmes basés sur l'école que ne pourrait fournir un seul pays, le développement d'une innovation pédagogique pratique et une contribution à une nouvelle conception de la formation européenne des enseignants.

# Bibliographie

Nos lecteurs peuvent se procurer les nouveautés présentées dans cette rubrique à la librairie **Technisciences**, 103, rue Lafayette, 75010 Paris (878.24.39 et 285.50.44) qui a réalisé cette documentation.

## Adhésifs

### **A145. Developments in adhesives (1)**

par W.C. Wake

Ce livre examine les polymères que l'on utilise pour la fabrication des adhésifs.

On y parle des applications spécifiques des adhésifs, de leur durée de vie sous différents climats, de problèmes spéciaux d'adhésion (adhésion à des substrats comme les polymères fluorés, le polyéthylène et le polypropylène), etc...

Les adhésifs commerciaux et les produits qu'ils contiennent sont décrits spécialement en détail.

La législation récente sur la sécurité et la protection de l'environnement est aussi expliquée.

Les auteurs de chaque chapitre sont des chercheurs travaillant dans le domaine en question et huit d'entre eux sont des industriels. Cet ouvrage est d'ailleurs le premier dans cette matière à consacrer tant d'importance aux utilisations possibles des adhésifs par les ingénieurs civils.

Quelques chapitres : Durée de vie des adhésifs structurels. Adhésifs structurels utilisés par les ingénieurs civils. Progrès dans la technologie des "époxy-adhésifs". Adhésifs sensibles à la pression : principes de formulation. Adhésifs acryliques. Caoutchoucs thermoplastiques comme adhésifs, etc...

1977, 318 p., F 270.

### **A145. Adhesion (2)**

par K.W. Allen

Cet ouvrage contient 13 communications présentées à la 15<sup>e</sup> Conférence annuelle sur l'adhésion et les adhésifs, tenue à la City University de Londres en mars 1977.

Les auteurs sont d'origines diverses : français, russes, américains, hollandais et anglais.

Les sujets traités couvrent le domaine des applications des adhésifs et des théories qui les concernent.

Quelques chapitres : Mouillage de solides par des liquides organisés. Durée de vie des joints adhésifs dans l'eau. Étude de l'adhésion des polyoléfines. Analyse des défauts dans les joints aluminium-aluminium. Récents développements des tests non destructifs de joints adhésifs. Adsorption de macromolécules à partir de solutions concentrées, etc...

1978, 224 p., F 205.

## Analyse. Chimie analytique

### **W24. Practice of thin layer chromatography**

par J.C. Touchstone et M.F. Dobbins

Consacré à la pratique de la chromatographie sur couche mince, ce manuel expose dans le détail comment s'y prendre pour atteindre un rendement maximum dans l'application de cette technique de séparation. Les auteurs mettent l'accent sur l'échantillonnage, le choix de la phase mobile et sur la quantification, non sans avoir passé au préalable en revue ceux des aspects théoriques qu'il est important de retenir.

Extraits du sommaire : Préparation des plaques. Plaques à revêtement préalable commercialisées. Préparation et application de l'échantillon. Modes opératoires radioactifs. Reproductibilité. Techniques spéciales de chromatographie sur couche mince. Combinaison de la chromatographie sur couche mince avec d'autres techniques analytiques. Techniques de pointe, etc...

1978, 375 p., F 145.

### **P26. Compound forming extractants, solvating solvents and inert solvents : Equilibrium constants of liquid-liquid distribution reactions (Part 3)**

par Y. Marcus, E. Yanir et A.S. Kertes

Ce livre rapporte la troisième partie de l'étude intitulée "Constants of liquid-liquid distribution reactions". Il a été réalisé grâce à l'aide de l'IUPAC.

Quelques titres : Extractants formant un composé : acides hexanoïques ; acides octanoïques ; acides naphthéniques ; etc... Dissolvants solubilisateurs : isobutanol ; alcool isopentyle ; cyclohexanone ; etc... Dissolvants inertes : octane ; kérosène ; benzène ; etc...

1977, 47 p., F 85.

## Biochimie. Biologie

### N80. Electron microscopy of enzymes. Principles and methods. Volume 5.

par M.A. Hayat

Il s'agit du 5<sup>e</sup> volume d'une série consacrée aux principes et aux méthodes utilisés pour la microscopie électronique des enzymes. Cette série examine en détails tous les aspects de la localisation des enzymes et peut être considérée comme une revue complète des meilleures méthodes électroniques en cytochimie.

Ce 5<sup>e</sup> volume examine les principaux procédés mis au point dans les vingt dernières années pour la localisation d'enzymes telles que la fructase I,  $\beta$ -biphosphate aldolase, l' $\alpha$ -glucose phosphorylase, l'urate oxydase, la glutamate décarboxylase, la tyrosine hydroxylase et d'autres. Les deux derniers chapitres sont consacrés aux applications de la cryo-ultramicrotomie et de la microanalyse aux rayons X, à la cytochimie des enzymes.

On trouve aussi dans cet ouvrage des instructions précises et rigoureuses à propos des différents tampons, fixateurs, substrats, colorants et appareils à utiliser lors de la préparation des spécimens que l'on veut analyser. Ce livre, réalisé par des chercheurs réputés de plusieurs nationalités, peut être considéré comme un ouvrage de référence pour les professionnels de la microscopie électronique, biologistes ou médecins.

1977, 220 p., F 240.

### P26. The chemistry of natural products

par A.B. Campbell

Il s'agit du compte rendu du 10<sup>e</sup> Symposium sur la chimie des produits naturels, tenu à Dunedin (Nouvelle Zélande), en août 1976.

Cet ouvrage présente les résultats des dernières recherches sur les protéines, les peptides, les lipides et sur différents composés actifs au point de vue écologique.

On y trouve aussi des renseignements nouveaux à propos de la biosynthèse des produits naturels, de leurs structures et de leur biosystématique ainsi que sur les méthodes généralement utilisées.

Quelques têtes de chapitres : Invention de réactions utiles pour la synthèse de produits naturels spécifiquement fluorés. Recherches récentes sur la biosynthèse des produits naturels. Une approche de la synthèse de la pèderine. Mutasyntèse de nouveaux antibiotiques. Nouveaux esters toxiques, irritants, et cocarcinogéniques extraits d'Euphorbiacées et de Thyméléacées, etc...

1978, 190 p., F 235.

### P48. Function and biosynthesis of lipids

par N.G. Bazan, R.R. Brenner et N.M. Giusto

Divisé en quatre parties principales, cet ouvrage sur la biosynthèse et la fonction des lipides traite d'abord des aspects que revêt l'intervention des lipides dans la biogenèse des membranes, de la biosynthèse des acides gras (saturés et insaturés), ainsi que de l'enzymologie, des processus biosynthétiques et des modifications intervenant dans le développement du fœtus et des cellules tumorales. Dans la seconde partie les auteurs étudient : la composition et l'assemblage des constituants des membranes, les interactions des lipides avec les protéines et les enzymes, les modifications des lipides dans l'ordre de leur développement. Ils y passent également en revue de nouvelles voies d'approche analytique de l'organisation et de la biogenèse des membranes cellulaires, puis présentent des travaux récents sur la spécificité structurale, la biosynthèse et les fonctions des glycosphingolipides. La 3<sup>e</sup> partie est consacrée à l'étude des divers aspects de la biosynthèse, du renouvellement et de la fonction des lipides dans le système nerveux central, à la biochimie du phosphatidyl-inositol, etc. La quatrième partie concerne l'enzymologie et le rôle des acides gras dans la nutrition de l'homme, les régimes alimentaires, le cerveau, la formation de la rétine, etc...

1977, 624 p., F 480.

### W24/A. Thallium : Trace metals in the environment. Volume 1 Silver : Trace metals in the environment. Volume 2

### Zirconium : Trace metals in the environment. Volume 3

### Palladium/osmium : Trace metals in the environment. Volume 4 par I.C. Smith et Bonnie L. Carson.

Il s'agit ici d'une série d'ouvrages aussi bien destinés aux chimistes, aux analystes et aux biologistes qu'aux ingénieurs et aux scientifiques de la

recherche et de l'industrie, ainsi qu'aux spécialistes de la protection de l'environnement.

Le premier concerne le thallium. Les auteurs y attirent d'abord l'attention sur le fait que l'absorption constante de thallium par les êtres humains, en l'état actuel du degré de la pollution, est tolérable jusqu'à une limite de 10 à 25 mg par jour. Ils étudient ensuite les applications courantes des composés du thallium, les sources de pollution industrielles, ainsi que ses effets physiologiques et les risques que constitue ce métal à l'état de traces sur tous les organismes vivants.

Le deuxième volume est consacré à l'argent à l'état de traces. Le sujet est traité dans le même esprit que pour le thallium. Les auteurs passent d'abord en revue les dangers que constituent les concentrations d'argent dans les boues d'eaux usées, dans les eaux contenant des micro-organismes et des poissons, ainsi que ceux que ce métal à l'état de traces présente pour les oiseaux et les mammifères évoluant dans leurs milieux naturels.

Le troisième de ces quatre volumes constitue une étude détaillée sur le zirconium, ses alliages et ses composés, également du point de vue métal à l'état de traces dans l'environnement ; de ses applications et de son traitement, ainsi que de ses effets au plan résiduaire, physiologique et biologique sur les plantes, les animaux et les êtres humains. Les auteurs traitent de la même manière des problèmes posés par les répercussions de la présence de zirconium à l'état de traces dans les eaux et dans l'atmosphère.

Dans le quatrième volume les auteurs traitent des applications de l'osmium dans les industries chimiques et électriques, ainsi que dans le domaine de la médecine, non sans examiner dans le détail les effets toxiques du tétraoxyde d'osmium et en insistant sur la nécessité de poursuivre intensivement des recherches en ce qui concerne la contamination de l'environnement par ce métal à l'état de traces. La deuxième partie de cet ouvrage est consacrée aux problèmes potentiels que pose l'utilisation du palladium dans le domaine de la catalyse. Elle contient également les résultats d'études effectuées sur l'action cancérogène des composés du palladium sur les rats et les souris, ainsi que sur la toxicité de ce type de composés relativement aux mammifères, à la microflore, aux poissons et à quelques plantes.

1978, Volume 1 : 395 p.

Volume 2 : 469 p.

Volume 3 : 405 p.

Volume 4 : 188 p.

Chaque volume, F 180.

### P48. Prostaglandins and thromboxanes

par F. Berti, B. Samuelsson et G.P. Velo

Rédigé par diverses personnalités d'autorité internationale dans ce domaine particulier de la biologie, cet ouvrage, après avoir traité en général de la chimie des prostaglandines et des thromboxanes, décrit les méthodes biologiques, immunologiques et spectrométriques utilisées à l'étude directe et spécifique des prostaglandines, ainsi qu'à l'évaluation de leurs synthèse, métabolisme et fonction au niveau cellulaire à la fois sur des tissus isolés et sur des organismes intacts. Le mode d'action des prostaglandines, ainsi que leurs interactions, en particulier avec les nucléotides cycliques, sont également étudiés aussi bien dans des conditions normales que pathologiques. Les auteurs rendent ainsi plus compréhensibles les divers aspects du rôle que jouent ces composés sur la régulation hormonale et dans le mécanisme réactionnel cellulaire. Ils décrivent de même l'action biosynthétique des prostaglandines de divers tissus afin de déterminer les relations avec leur synthèse et leur métabolisme.

1977, 449 p. F 365.

### S56. Dynamic morphology of leukemia cells

par H. Felix, G. Haemmerli et P. Sträuli

Ce livre traite du comportement mobile des cellules leucémiques *in vitro*. Des méthodes modernes d'observation mettent en évidence des relations entre la forme et la fonction des cellules leucémiques. Sur le rat, deux leucémies expérimentales biologiquement différentes sont étudiées afin d'illustrer les caractéristiques de base des cellules leucémiques au repos et en mouvement.

Pour l'homme, 21 cas de leucémies myéloïdes et lymphatiques sont présentés ; elles sont classifiées suivant les modèles de locomotion des cellules isolées ou des populations de cellules. Enfin, certaines hypothèses sont émises sur la signification de la locomotion cellulaire.

Divers renseignements hématologiques sont également donnés.

1977, 200 p., F 315.

### A220. Egg Science and technology. (2<sup>e</sup> édition)

par W.H. Stadelman et J. Cotterill

Cette deuxième édition a été réalisée grâce à la collaboration de 16 autorités scientifiques et industrielles.

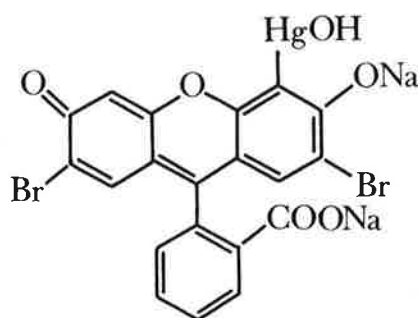
Ce livre contient les renseignements les plus modernes sur la composition et l'utilisation des œufs et des produits qui en sont dérivés.

On insiste particulièrement sur les aspects techniques et sur les applications de ces connaissances.

A paraître  
**MAI 1978**

Volume III du

# LEXIQUE TECHNIQUE DES PRODUITS CHIMIQUES



Cette édition est le complément indispensable aux Volumes I et II du même ouvrage par l'introduction de 8 000 formules chimiques nouvelles.

Prix (HT) du Volume III : 350 F.

A paraître  
**SEPTEMBRE 1978**

\*  
\* \*

Réimpression complète des Volumes I et II sous une toute nouvelle présentation identique à celle donnée au Volume III.

Prix (HT) de l'ensemble de la Collection sous emboîtement : 1 000 F.

Prix de souscription (valable jusqu'au 31 juillet) : 855 F (HT).

*Adresser vos commandes aux Agences de Diffusion*

France

**TECHNISCIENCES**

103, rue Lafayette  
75010 PARIS

Benelux

**S.T.B.C.**

136, Chaussée de Charleroi  
B-1060 BRUXELLES

Ce livre sera d'une grande utilité pour tous ceux qui travaillent dans l'industrie des œufs, depuis le producteur jusqu'au responsable de la distribution dans les supermarchés, en passant aussi par les utilisateurs de produits dérivés qui comprendront les propriétés des œufs déshydratés et sauront comment améliorer la nourriture qui en contient.  
Quelques chapitres : Pratiques de production des œufs. Préservation de la qualité des œufs en coquille. Microbiologie des œufs. Valeur nutritive des œufs. Pasteurisation de produits dérivés des œufs. Déshydratation des œufs. Autres usages que l'alimentation humaine, etc...

1977, 309 p., F 145.

#### A220. Mycology : Food and beverage par L.R. Beuchat

Des champignons envahissent régulièrement des réserves de nourriture et la rendent inesthétique et même toxique. La littérature scientifique contient beaucoup d'informations sur les champignons, les dégâts qu'ils peuvent provoquer et les avantages que l'on peut en retirer.

Mais ce livre-ci se consacre exclusivement aux champignons responsables de la destruction d'aliments et de boissons ainsi qu'à ceux que l'on utilise dans l'industrie alimentaire; tous les aspects de la croissance et du comportement des champignons sont examinés.

Ce livre sera utile à ceux qui sont concernés par l'industrie alimentaire et les sciences qui en dérivent : santé publique, microbiologie, etc...

Quelques chapitres : Taxonomie des champignons s'attaquant à la nourriture. Les champignons dans la destruction des légumes. Mycologie de la viande et du poisson. Produits de boulangerie. Produits alimentaires traditionnellement fermentés. Boissons alcoolisées. Les champignons comme source de protéines. Méthodes de détection des mycotoxines dans la nourriture et les boissons, etc...

1977, 560 p. F 165.

#### S56. Glucagon : its role in physiology and clinical medicine par P.P. Foa

Ce livre est un compte rendu du symposium tenu à Srinagar (Kashmir) à l'occasion du 9<sup>e</sup> congrès de la Fédération Internationale du Diabète, à New-Delhi.

Il fournit des informations très récentes et de haut niveau sur les plus importants aspects de la recherche sur le glucagon.

On y parle de la source, de la nature et de la sécrétion du glucagon et des produits qui s'en rapprochent, de leur mode d'action, de leurs effets physiologiques, de leur fonction de régulateurs du métabolisme et de leur rôle possible dans la pathogenèse du diabète mellitus, de l'hypoglycémie et d'autres maladies.

Cet ouvrage sera une source utile d'informations pour les biologistes, diabétologistes, nutritionnistes et pour tous les médecins concernés par les maladies endocrines, métaboliques et gastro-intestinales.

1977, 820 p., F 185.

#### E24. Affinity chromatography par J. Turkova

La propriété exceptionnelle des substances biologiquement actives de former des complexes stables, spécifiques et réversibles sert de base à leur purification par la méthode de chromatographie par affinité.

Cet ouvrage passe en revue les applications de la chromatographie par affinité pour l'isolation de ces substances.

Il examine également l'utilisation de cette méthode pour l'étude d'interactions spécifiques et de mécanismes intervenant dans des processus biologiques. Son emploi pour l'élimination de substances indésirables de la circulation sanguine et pour les essais immunologiques est également discuté.

Ce livre sera utile aux biologistes et biochimistes travaillant dans les laboratoires cliniques mais aussi à certains chercheurs de la chimie industrielle.

Quelques chapitres : Théorie de la chromatographie par affinité. Application de la chromatographie par affinité à l'évaluation quantitative de complexes spécifiques. Chromatographie hydrophobe, chromatographie par affinité covalente, élution de l'affinité et méthodes associées. Caractérisation des supports et des ligands immobilisés. Exemples de l'utilisation de la chromatographie par affinité. Enzymes immobilisés, etc...

1978, 400 p. F 500.

#### E24. Flavonoids and bioflavonoids. Current research trends par L. Farkas, M. Gabor et F. Kallay

Ce livre rapporte les 42 communications faites au 5<sup>e</sup> Symposium hongrois sur les bioflavonoïdes, tenu à Mafafűres en 1977.

Les principales écoles européennes de recherches dans ce domaine sont représentées.

Les sujets traités sont entre autres, la structure des flavonoïdes, les résultats

obtenus dans leur synthèse et dans l'étude de leurs réactions organiques, les méthodes modernes utilisées pour l'élucidation de leur structure, leur pouvoir d'absorption et leur métabolisme chez les plantes et les animaux, leurs actions physiologiques, leurs propriétés antioxydantes, leur valeur thérapeutique et leur valeur dans les régimes alimentaires.

Ces communications reflètent les intérêts et tendances actuelles sur tous les fronts de la recherche sur les flavonoïdes.

Extraits de la table des matières : Les flavonoïdes à structure non commune. Nouvelles recherches sur les bioflavonoïdes. Structure, conformation et biosynthèse de procyanidines naturelles. Complexes métalliques des anthocyanines. Alkylation et aralkylation nucléaires sélectives dans la synthèse des flavonoïdes. Compartimentation dans la synthèse de composés aromatiques chez les plantes supérieures. Études sur des chloroplastes isolés. Absorption et métabolisme des flavonoïdes chez l'homme. Influence des bioflavonoïdes sur le métabolisme des vitamines, etc...

1978, 472 p., F 1065.

#### A5. Ecological effects of pesticides par F.H. Perring et K. Mellanby

Il s'agit du rapport d'un symposium tenu en 1976 à la Société Royale de Géographie Britannique.

15 communications y sont représentées et examinent les différents aspects de l'impact des pesticides sur l'environnement en prenant des exemples dans la médecine, l'agriculture et le contrôle de la qualité des eaux. On y décrit la manière d'utiliser les pesticides pour obtenir les effets bénéfiques souhaités.

Des avantages tels que l'élimination d'insectes ou de maladies dangereuses sont discutés, de même que des inconvénients résultant d'abus volontaires (utilisation d'herbicides "de guerre" au Vietnam) ou involontaires (destruction d'insectes utiles).

Tous les biologistes tireront profit de cet ouvrage et surtout ceux qui s'occupent des problèmes de l'environnement.

Quelques chapitres : Changements dans l'usage des pesticides depuis 1945.

Les récents développements de l'utilisation des herbicides en agriculture et leurs effets écologiques. Utilisation des pesticides en foresterie : une nouveauté. Les effets des herbicides aquatiques. Quelques problèmes dans le contrôle de la malaria. Perspectives futures pour la vie sauvage, etc...

1977/1978, 194 p., F 145.

### Chimie organique

#### H76. L'aménagement fonctionnel en synthèse organique par J. Mathieu, R. Panico et J. Weill-Raynal

Cet ouvrage est consacré aux méthodes d'élaboration des structures carbonées. Il concerne les échanges fonctionnels dans lesquels la structure carbonée n'est pas modifiée. Ces réactions sont très nombreuses et elles interviennent aussi bien avant les réactions de condensation carbonée pour préparer les précurseurs souhaités qu'après ces réactions de condensation pour aménager les fonctions du produit obtenu. L'ouvrage est divisé en quatre chapitres principaux qui traitent les réactions isohyphiques, les réactions de réduction et les réactions d'oxydation au niveau d'un atome de carbone, selon que le degré d'oxydation de la fonction considérée reste le même, est abaissé ou élevé, et le quatrième chapitre concerne les transformations au niveau des hétéroatomes.

Conçu comme un outil pour les élèves des grandes écoles et les étudiants du troisième cycle, ce livre intéressera également les enseignants, les chercheurs et les laboratoires.

1978, 400 p., broché, F 86.

#### W24. The chemistry of cyanates and their thioderivatives (en 2 parties) par S. Patai

La série "Chimie des groupes fonctionnels" couvrira dans chaque volume, tous les aspects de la chimie d'un groupe fonctionnel important en chimie organique, les cyanates et leurs thiodérivés dans ce volume-ci.

Le groupe fonctionnel est spécialement étudié dans ses effets physiques et chimiques sur le voisinage immédiat du groupe en question, et sur le comportement de toute la molécule.

On insiste particulièrement sur les développements récents non repris dans la littérature publiée.

Quelques têtes de chapitres : Structure électronique des groupes cyanés et thiocyanés. État de base et états d'excitation. Aspect stéréochimique et conformation des cyanates et des groupes proches. Détection et détermination des cyanates, isocyanates, isothiocyanates et thiocyanates. Liaisons hydrogène et formation de complexe. Synthèse et utilisation de cyanates marqués aux isotopes. Formation biologique et réactions des cyanates, etc...

1977, Part 1 : 640 p., F 335.  
Part 2 : 729 p., F 370.

## Industrie

### **C134. Nouvelle encyclopédie internationale du conditionnement des liquides**

par P.A. Caron

En France, en 1976, il a été estimé que 25 000 firmes (constructeurs de matériels et utilisateurs) étaient concernées par le conditionnement des liquides pour lequel travaillaient plus de 300 000 personnes; ce qui représentait un chiffre d'affaires de 40 milliards F.

L'ouvrage de M. Caron, présenté en deux tomes, traite de façon exhaustive l'ensemble des problèmes posés par le conditionnement des liquides et constitue une véritable somme sur le sujet et sur tous les thèmes s'y rapportant. De nombreuses études de cas concrets, solutionnés et abondamment illustrés, permettent d'aider à résoudre des problèmes spécifiques tels que ceux posés par l'implantation des aires de stockage ou par le nettoyage des conditionnements.

Bien que cet ouvrage traite essentiellement des technologies dans l'industrie alimentaire (et cela se conçoit aisément si l'on sait qu'en France en 1976, près de 20 milliards d'unités "liquide" ont été conditionnées dans ce secteur), la méthodologie exposée, les descriptions d'appareillages et les nombreux exemples sont suffisamment significatifs pour être adaptés à toutes les branches de l'industrie où le conditionnement des liquides est pratiqué.

1978, 2 tomes, 870 p., F 395.

### **C76. Recent developments in boiling and condensation**

par E. Winter, H. Merte et H. Herz

Les phénomènes d'ébullition et de condensation ont un impact technologique considérable dans les industries chimiques, pétrochimiques et autres. Une bonne organisation des processus thermiques et chimiques est basée entre autre, sur la connaissance exacte des propriétés thermodynamiques du matériel et des appareils dont on dispose.

Cet ouvrage passe en revue toute la littérature publiée en anglais, allemand et en d'autres langues occidentales sur les phénomènes d'ébullition et de condensation, entre 1971 et 1974.

Les théories qui existent sont discutées et de nombreuses innovations sont introduites dans les domaines des phénomènes d'interfaces, de la nucléation, de la condensation, etc...

1977, 106 p., F 115.

## Industries agricoles et alimentaires

### **A220. Technology of food preservation (4<sup>e</sup> édition)**

par N.W. Desrosiers

Il s'agit de la 4<sup>e</sup> édition d'un ouvrage consacré aux principes fondamentaux de conservation de la nourriture. Cette nouvelle édition a été largement revue et étendue, principalement dans le domaine des risques courus et de la qualité des aliments. On y insiste aussi spécialement sur la conservation de nourriture fraîche et sur les additifs.

Des aspects fondamentaux combinés avec des applications pratiques et technologiques rendent ce livre d'un intérêt évident pour les scientifiques concernés par l'industrie alimentaire.

Extraits de la table des matières : La nourriture et sa conservation. Stockage de nourriture fraîche. Stockage des aliments en atmosphère gazeuse froide. Réfrigération. Mise en boîte. Conservation par dessiccation. Concentration de la nourriture. Conservation par fermentation. Conservation chimique. Garanties de qualité, etc...

1977, 574 p., F 135.

### **A220. Elements of food technology**

par N.W. Desrosiers

Cet ouvrage consacré à la technologie alimentaire, résume les connaissances de 144 autorités mondiales dans les nombreuses disciplines qui sont à la base de la fabrication de la nourriture que nous consommons. Contrairement aux livres consacrés à la science de la nourriture, celui-ci se concentre sur les technologies en usage pour la fabrication des aliments et des boissons que l'on trouve dans le commerce.

Quelques chapitres : Évaluation de la nourriture. Microbiologie de la nourriture. Fruits. Légumes. Céréales. Pois, noix et graines. Viandes. Poissons. Produits laitiers. Matières grasses et huiles. Café et thé. Vins et spiritueux, etc...

1977, 788 p., F 165.

### **A220. Ice cream (3<sup>e</sup> édition)**

par W.S. Arbuckle

Il s'agit de la nouvelle édition de l'ouvrage classique qu'est "Ice cream". On y trouve des informations très récentes sur les procédés d'automatisa-

tion, la production à grande échelle et les nouvelles techniques d'emballage et de distribution.

On y parle aussi de la formulation et de la classification des nouveaux parfums, des règlements en usage et des mécanismes de contrôle de la qualité des produits.

De nombreuses illustrations décrivent les nouveaux équipements utilisés pour le durcissement, la réfrigération et l'emballage des crèmes glacées. Cette dernière édition donne également les nouveaux règlements de l'État concernant l'entretien des usines et la composition des glaces.

Ce livre servira d'ouvrage de référence pour tous ceux qui sont intéressés par la fabrication et la distribution des crèmes glacées.

Extraits de la table des matières : Développement de l'industrie des crèmes glacées. Valeur énergétique et nutritive des glaces. Produits colorants et donnant du goût. Procédés de réfrigération. Mesures sanitaires et contrôle de la qualité. Quelques tests de laboratoire souvent utilisés dans les usines fabriquant des glaces, etc...

1977, 410 p., F 145.

## Pharmacologie

### **Vidal. Dictionnaire des spécialités pharmaceutiques**

L'édition 1978 paraîtra en mai, elle comprendra près de 300 pages supplémentaires et présentera à nouveau le classement des spécialités par familles thérapeutiques.

Le tirage étant limité, retenez-le dès à présent.

F 120.

### **E24. Formulation and preparation of dosage forms**

par J. Polderman

Il s'agit du compte rendu du 37<sup>e</sup> Congrès international des sciences pharmaceutiques du FIP, tenu à La Haye en septembre 1977.

Actuellement, la qualité d'un médicament n'est plus seulement déterminée par la quantité et la qualité de la substance médicinale qu'il contient, mais aussi par la biodisponibilité de cette substance dans le médicament.

Cet aspect de disponibilité métabolique de la substance active est l'objet d'études très approfondies pour l'élaboration des formules des médicaments; il s'agit en fait pour le pharmacien de déterminer quelle est la meilleure forme de dosage à utiliser pour obtenir l'effet souhaité par le médecin.

Ce livre reflète les progrès les plus récents réalisés dans ce domaine et peut être considéré comme un ouvrage de référence indispensable aux pharmaciens amenés à préparer des médicaments à dosages spéciaux.

Table des matières : Formulation et préparation des formes de dosage. Substances médicinales; prémédicaments. Rôle de la voie d'absorption. Mécanisme de libération de la substance active. Aspects physico-chimiques et technologiques. Index des auteurs.

1977, 308 p., F 260.

### **B144. Drugs in anaesthetic practice. (5<sup>e</sup> édition)**

par M.D. Vickers, F.G. Wood-Smith et H.C. Stewart

Cette 5<sup>e</sup> édition sur les médicaments utilisés en anesthésie apporte de nouvelles informations pharmacologiques, surtout dans le domaine de la pharmacocinétique et dans celui des effets des médicaments agissant sur le système nerveux central.

La partie consacrée aux anesthésiants généraux a été complètement refaite, et les informations pharmacologiques sont standardisées pour la Grande-Bretagne et pour les États-Unis.

Les médicaments les plus importants sont décrits, avec leurs synonymes, leurs caractéristiques physiques, leur pharmacologie, les dosages, les modes d'administration et les précautions à prendre.

Chaque chapitre traite d'une branche spéciale de pharmacologie et l'ensemble peut être considéré comme un ouvrage de référence pour tous les anesthésistes.

Quelques chapitres : Anesthésiants généraux. Analgésiques systémiques. Stimulants du système nerveux central. Agents anticholinergiques et antagonistes du système parasympathique. Médicaments cardiovasculaires. Diurétiques. Stimulants utérins. Transmetteurs chimiques et enzymes. Hormones, etc...

### **W24. Progress in drug metabolism, Volume II**

par J.W. Bridges et L.F. Chasseaud

Il s'agit ici du deuxième volume d'une série consacrée aux progrès réalisés dans l'étude du métabolisme des médicaments. Elle a pour avantage de rassembler, après examen critique, une sélection des travaux les plus significatifs publiés dans ce domaine et habituellement dispersés dans les publications spécialisées du monde entier. Notons au sommaire de ce 2<sup>e</sup> volume : Newer aspects of glucuronidation. The metabolism of xenobiotics in cell suspensions and cell cultures. Transplacental transfer of foreign



compounds and their metabolism by the foetus. The role of stable isotopes in drug metabolism. Ion-pair extraction methods. Bioavailability and drug dissolution. L'ouvrage s'adresse en particulier aux biochimistes, toxicologues, pharmaciens et spécialistes de chimie analytique des secteurs privés et publics.

1977, 368 p., F 200.

**L18. Précis de pharmacie chimique usuelle**  
(à l'usage des pharmaciens et étudiants en pharmacie)  
par A. Lespagnol

Cet ouvrage confère à la pharmacie chimique son visage strictement actuel. Les médicaments y sont décrits non seulement par la seule affirmation de leurs usages, mais aussi comme l'aboutissement de conceptions biologiques, de constatations cliniques et des diverses possibilités de leur accès chimique. Il se présente soit en 3 fascicules

1. Antiseptiques, antibiotiques, antiparasitaires

168 p., F 38.

2. Modificateurs du psychisme, Antihistaminiques, Psychoanaleptiques, Anesthésiques, Médicaments de la douleur, Médicaments du système nerveux.

216 p., F 49.

3. Médicaments cardiovasculaires, Restauration, Suppléance ou normalisation des moyens de fonctionnement de l'organisme.

236 p., F 53.

Soit en 1 seul volume  
604 p., F 135.

**B144. Quantum pharmacology**  
par W.G. Richards

Ce livre met en évidence des applications de méthodes physiques à des problèmes biologiques.

On y décrit l'état actuel de la recherche dans des domaines qui intéressent les chimistes théoriciens et les chimistes médecins. Le livre se présente en quatre parties dont la dernière est une bibliographie très complète et récente.

Quelques têtes de chapitres : Petites molécules en biologie. Pharmacologie quantitative. Acétylcholine. Histamine. Transmetteurs et médicaments du système nerveux central. Mécanique quantique moléculaire. Propriétés moléculaires calculées. Applications de la théorie aux expériences. Conformations, etc...

1977, 224 p., F 160.

**N84. Pharmaceutical manufacturers of the united states (1977)**

Il s'agit de la troisième édition d'un répertoire des industries pharmaceutiques américaines.

Les informations, données par les firmes elles-mêmes, sont très récentes et d'une grande précision.

400 firmes sont reprises; elles comprennent des usines de médicaments et de toutes substances organiques utilisées tant pour les soins de l'homme que pour les soins des animaux, des firmes fabriquant du matériel médical, hospitalier et de laboratoire (réactifs y compris), des industries de produits dentaires, etc... Les firmes de cosmétiques ne sont pas reprises mais le domaine des équipements chirurgicaux et médicaux ainsi que celui des réactifs servants aux diagnostics dans les laboratoires sont explorés plus à fond.

On y présente le nom de la compagnie, son adresse complète, la catégorie des produits qu'elle fabrique, le volume de ses ventes annuelles, le nombre des employés, les noms et titres des directeurs, la localisation des usines et la liste des filiales américaines et étrangères.

1977, 266 p., F 215.

**A5. Advances in drug research. Volume 12**  
par N.J. Harper et A.B. Simmonds

Il s'agit du 12<sup>e</sup> volume d'une série consacrée aux progrès récents des recherches sur les médicaments.

Celui-ci est caractérisé par la présentation de deux nouveaux médicaments et par la mise en évidence de sites potentiels d'action. On y traite par exemple, des sites intramoléculaires dans le système des nucléotides, du traitement de l'ischémie cardiaque, du contrôle des schistosomes chez l'homme et du traitement de l'hypogonadisme.

Enfin, la découverte du sulindac et de la bromocriptine est longuement discutée.

1977, 364 p., F 120.

**Polymères**

**A145. Developments in polymer degradation. I**  
par N. Grassie

Plusieurs auteurs, tous engagés dans la recherche sur la dégradation des polymères, se sont efforcés de faire la synthèse de leurs expériences dans ce domaine dont ils décrivent également les récents progrès. Sujets traités : Diverses méthodes d'analyse thermique appliquées à l'étude de la dégradation thermique, dont les deux plus importantes: la gravimétrie thermique et l'analyse thermique différentielle.

L'accent y est mis sur les applications non appropriées. "Thermal volatilisation analysis" et tendances dans le domaine de l'étude de la dégradation des polymères par la démonstration du pouvoir potentiel des mesures diélectriques et de la spectroscopie électronique. L'accent est ensuite mis sur certains systèmes chimiques spécifiques, puis sur un travail se rapportant à des homopolymères et à des copolymères d'acrylonitrile; les interactions susceptibles de se produire entre les constituants de mélanges polymères; les processus de vieillissement, etc...

1977, 272 p., F 210.

**D14. Encyclopedia of PVC (Polyvinyl chloride). Volume 3**  
par L.I. Nass

L'Encyclopédie du P.V.C. est un vaste ouvrage en trois volumes qui fournit au lecteur un très grand nombre d'informations scientifiques et techniques sur les plastiques et autres matériaux en polyvinyl chloré.

Tous les scientifiques et les ingénieurs travaillant dans le domaine de la construction, des transports et des loisirs tireront certainement profit de ce livre.

Quelques têtes de chapitres : Revêtements étalés. Fabrications secondaires, décoration et finition. Les tests utilisés pour contrôler les produits en P.V.C. rigides et l'analyse de leurs résultats. Considérations écologiques lors de la fabrication, de l'utilisation et de la disposition de matériaux en P.V.C., etc...

1977, 568 p., F 820.

**E24. Twin screw extrusion**  
par L. P.B.M. Janssen

Encore que les extrudeuses à double vis sans fin soient d'utilisation croissante dans l'industrie des polymères, la littérature sur leurs bases théoriques est, selon l'auteur, insuffisamment développée, voire inexistante, jusque et y compris dans l'enseignement et dans les manuels consacrés au traitement des polymères. Le présent ouvrage est donc sensé combler une lacune. A l'introduction, consacrée à des généralités, succèdent neuf chapitres intitulés comme suit : État de la question; Calculs de base; Rapports pression-débit; Facilité d'écoulement et mélangeage; Répartition des temps de contact; Le mécanisme de la fusion; Caractéristiques opérationnelles; Comparaisons entre extrudeuses à double vis sans fin unique; Résumé et conclusions, références bibliographiques et liste des symboles.

1977, 172 p., F 255.

**G22. New commercial polymers (1969-1975)**  
par H.G. Elias

Cet ouvrage se veut un démenti à l'opinion courante de ces dernières années relativement au manque d'imagination créatrice en matière de nouvelles classes de produits réalisables dans le domaine des macromolécules synthétiques. Le présent livre, publié dans le cadre d'une nouvelle série intitulée "Chemistry and chemical technology" qui se propose de faire périodiquement le point des progrès enregistrés à cet égard, concerne les sujets suivants : Chaînes de carbone saturées. Chaînes de carbone insaturées. Polymères fluorés. Polyéthers. Polyesters. Polymères soufrés. Polyamides aliphatiques. Polyimides. "Aramid-fibres. Autres chaînes contenant de l'azote. Polymères inorganiques. Substances organiques naturelles modifiées, etc...

1977, 224 p., F 170.

## Système mécanisé de minéralisation en continu des produits organiques \*

Dans de très nombreux cas, le dosage de certains éléments minéraux combinés dans des matières organiques nécessite une minéralisation préalable. Parmi les techniques de minéralisation, celles par voie humide jouent un rôle très important car elles permettent de solutionner la plupart des problèmes. Cependant, la précision et la parfaite reproductibilité des résultats sont liées au respect des paramètres importants de la minéralisation. Le dépassement de la température ou de la durée de minéralisation se répercute au niveau du dosage, notamment dans le cas d'éléments comme As, Cd, I, Se, qui sont alors dosés par défaut. C'est pourquoi il est souvent préférable que le procédé de minéralisation soit contrôlé de façon constante, ce qui entraîne avec les appareillages classiques une perte de temps considérable.

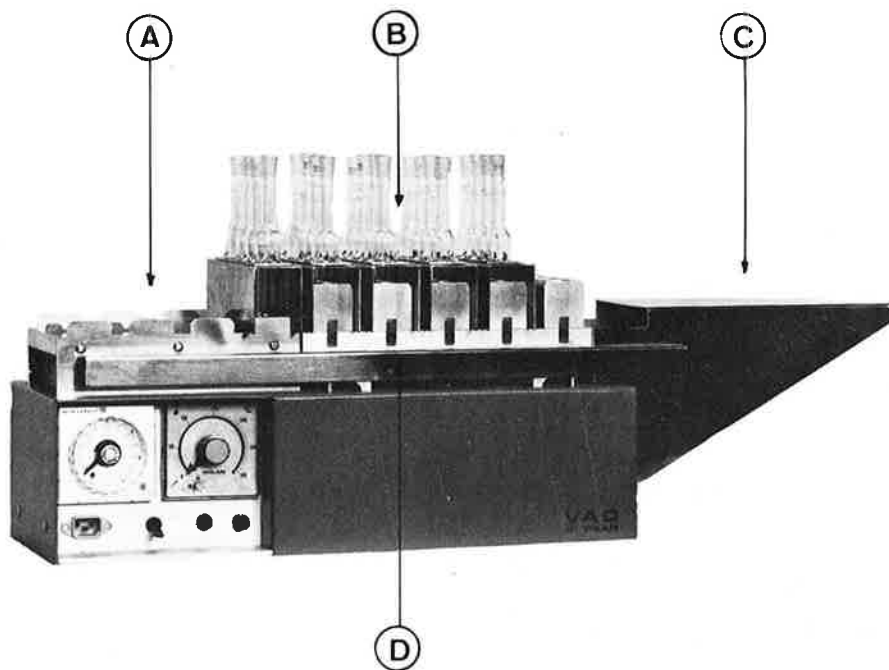
Pour ces raisons, il a été mis au point un système dans lequel les diverses étapes du

a des profils de température et de durée programmables. Dans ce système continu, la durée de la décomposition est donnée par la vitesse (V) de l'avance des échantillons. Le profil de température est donc réalisé simplement en ajustant cette vitesse et la température (T) des blocs où s'effectuent la minéralisation : profil de minéralisation = f (V, T).

Les matrasses de verre ont une capacité de 10 ml et 25 ml. Le temps de minéralisation peut être choisi entre 5 mn et 3 h. La température maximale de minéralisation est de 400 °C.

L'appareil réalisé a un fonctionnement pouvant se résumer à 3 étapes :

La première zone (A) sert au chargement des échantillons (au maximum 5). Les supports des matrasses sont soulevés à intervalles de temps réguliers et traversent ainsi la zone de minéralisation (B) qui est un bloc d'aluminium dans lequel plongent les matrasses.



Vue générale de l'appareil. A : zone de chargement, B : zone de minéralisation, C : zone de stockage, D : longeron monté sur excentrique (mécanisme d'entraînement).

processus de minéralisation sont effectués de façon continue :

- Le déroulement continu des minéralisations s'adapte mieux au rythme de travail d'un laboratoire. L'appareil comporte une zone de chargement des échantillons, une zone de travail et une zone de stockage des produits traités qui sont restitués dans leur ordre de traitement.

- Afin de respecter des conditions reproductibles de minéralisation, l'appareil

Enfin, les échantillons minéralisés arrivent dans la zone (C) et peuvent être analysés au fur et à mesure de leur arrivée.

L'intervalle de mise en route des moteurs du mécanisme d'entraînement des porte-

\* D'après G. Knapp (Institut für Allgemeine Chemie, Mikro-u. Radiochemie der Technischen Hochschule Graz, Autriche).

échantillons est réglable par l'opérateur de 1 mn à 60 mn.

Il est possible de visser, à différentes hauteurs, des taquets sur chaque bloc d'aluminium destiné à recevoir les matras. Selon le plongeant choisi, il en résulte un gradient de températures entre le 1<sup>er</sup> et le 5<sup>e</sup> bloc de chauffe. Ce gradient et l'intervalle de déplacement (en temps) des porte-échantillons définissent le profil de la minéralisation.

Pour la minéralisation d'éléments non volatils, il a été utilisé un mélange qui a déjà fait ses preuves (acide sulfurique + acide nitrique + acide chlorhydrique).

Les avantages de ce matériel résident dans la faible durée de minéralisation et dans le fonctionnement en continu qui permet d'assurer une excellente reproductibilité et une cadence élevée pouvant atteindre 300 échantillons/heure.

Un autre système, complémentaire de celui-ci permet de minéraliser les substances organiques pour le dosage des éléments volatils.

M. E. Rubner a réalisé les premiers prototypes et la Société Anton Paar a créé l'appareil définitif.

Pour tous renseignements : Anton Paar K.G., Kärntnerstrasse 322, Postfach 17, A-8054 Graz (Autriche), représenté en France par la Société Instrulab, 13 rue d'Artagnan, 13014 Marseille. Tél. (91) 50.84.96.

Copyright 1975 by Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New-York.

## Hydrocarbure «C 87»

Bien que sa commercialisation ait déjà été annoncée, cet Hydrocarbure n'était pas en fait disponible. Le squalane est largement utilisé comme base de comparaison pour caractériser les autres phases. Il a néanmoins quelques inconvénients : température limite 120-150 °C et malheureusement il consiste en un mélange de plusieurs diastéréo-isomères, ce qui fait que les lots ne sont pas homogènes.

La phase C 87 ne contient pas d'atome chiral, elle est pure et homogène. Sa polarité est sensiblement équivalente à celle du squalane, les indices de réfraction légèrement supérieurs étant dus au poids moléculaire plus élevé. La température limite supérieure est de 250 °C.

Renseignements : Interchim S.A., «La Loue», BP 15, 03103 Montluçon Cedex.

## Système de support en alumine pour les tours d'absorption des unités d'acide sulfurique

Dans le cadre du chantier Sepa-Gabès en Tunisie de la société Heurtey Industries,

Norton Chemical Process Products Ltd de Stoke-on-Trent va fournir des grilles en alumine Aludur<sup>®</sup> pour les tours d'absorption de la nouvelle unité d'acide sulfurique.

Ces grilles ont une résistance mécanique exceptionnelle et une résistance aux chocs très grande tout en permettant une surface de passage des gaz plus grande que celle de tout autre système de support de garnissage possible.

Les grilles Norton sont spécifiées dans le monde entier pour des procédés de production d'acide sulfurique, du fait de leur grande résistance mécanique et les débits de gaz qu'elles permettent ; cela se traduit par l'utilisation de plus petites tours et des dépenses d'énergie réduites.

Les barres Aludur<sup>®</sup> de Norton sont fabriquées en alumine spéciale à haute teneur ; cette alumine a une résistance mécanique 2 à 4 fois plus grande que la meilleure porcelaine chimique. Ceci est particulièrement appréciable dans des conditions de chocs thermiques et cette résistance exceptionnelle permet l'utilisation de barres moins épaisses et une plus grande surface libre à l'écoulement des gaz, soit 40 % de plus que celle laissée par des grilles en céramique.

La longueur maximale de chaque barre est de 2 134 mm ce qui veut dire qu'elles peuvent être utilisées effectivement dans des tours d'absorption et de séchage de n'importe quel diamètre intérieur en utilisant des murets supports en position diamétrale.

La résistance à la corrosion du matériau Aludur<sup>®</sup> à température supérieure à 150 °C, excède celle de la meilleure porcelaine chimique. Ces barres sont particulièrement utiles pour les absorbeurs et sècheurs des unités d'acide sulfurique et les tours de grand diamètre pour des applications en milieu hautement corrosif. Elles peuvent être utilisées comme support de garnissage, rangé ou jeté en vrac ; le garnissage en vrac est supporté normalement par des blocs en nid d'abeille.

Pour tous renseignements, contacter M. John Riding, Director of Sales, Norton Chemical Process Products Ltd, King Street, Fenton, Stoke-on-Trent (0902) 45561 Grande-Bretagne.

## Spectrophotomètre à absorption atomique automatisé

La Sté Perkin-Elmer vient d'annoncer la sortie du Modèle 5000, spectrophotomètre d'absorption atomique automatisé capable de réaliser l'analyse séquentielle de plusieurs éléments. Il peut déterminer jusqu'à six éléments différents dans un lot de 50 échantillons sans intervention humaine. La durée totale de ces 300 mesures pouvant ne pas dépasser 40 minutes, la précision et l'exactitude étant excellentes : chaque élément étant ana-

lysé dans les conditions instrumentales optimales.

L'appareil automatisé fait appel à un lecteur de carte magnétique pour l'introduction de tous les paramètres gouvernant les six analyses, à un système de contrôle du brûleur et de réglage des gaz à commande numérique, à une tourelle à six lames pour sélection automatique des sources, à la correction d'absorption non spécifique dans les gammes UV et visible, et à un échantillonneur automatique programmable qui présente les étalons et les échantillons dans l'ordre voulu.

La longueur d'onde, la largeur de fente, les paramètres électriques, le choix et les débits des gaz ainsi que l'étalonnage du Modèle 5000 sont tous réglés et commandés par microcalculateur. Ils peuvent être programmés par mise en mémoire dans le spectrophotomètre.

Bien qu'accordant une place importante à la simplicité d'utilisation, à l'automatisation et à l'adaptabilité, le Modèle 5000 se distingue surtout par sa faculté d'accepter un débit élevé d'échantillons sans rien perdre de la précision et de la qualité de l'analyse. On s'attend, de ce fait, à ce qu'il trouve de nombreuses utilisations dans le domaine médical, l'industrie alimentaire, le secteur de la métallurgie, le contrôle des eaux et l'agriculture.

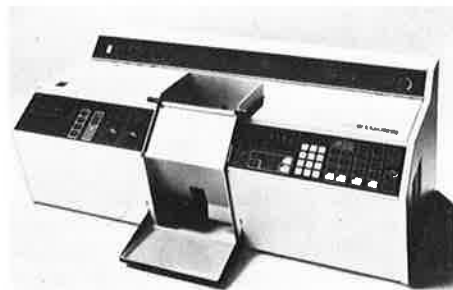
Renseignements : Perkin-Elmer France, 19 rue des Peupliers, 92 Bois-Colombes. Tél. 782.62.50.

## Spectrophotomètres d'absorption atomique contrôlés par microprocesseur

La Division Techtron vient d'annoncer l'introduction sur le marché de deux nouveaux spectrophotomètres d'absorption atomique à double faisceau, contrôlés par microprocesseur.

Commercialisés sous le sigle «série AA 775», ces instruments, simples d'emploi, travaillent à l'aide d'un système de calcul numérique en temps réel qui fournit les résultats en unité d'absorbance ou de concentration avec intégration numérique, détection de hauteur de pic ou calcul de la surface des pics...

Une des grandes nouveautés de la série



AA 775 est l'utilisation d'un nouvel algorithme à fonction rationnelle qui permet une correction optimale des courbes. La précision est accrue par l'emploi possible de cinq étalons, comparant les échantillons inconnus à plusieurs points de référence. Les nouveaux spectrophotomètres Varian, permettent également le travail par la méthode dite «des ajouts dosés» pour le cas des matrices complexes ou inconnues.

Un programme statistique permet de calculer et stocker, la valeur moyenne et la déviation standard sur des séries allant jusqu'à cent résultats, qui sont enregistrés sur l'affichage LED à sept décades.

La sortie des résultats sur une imprimante alphanumérique, rend possible l'exploitation de tous les programmes : valeurs des blancs, des étalons, statistiques...

Sont prévus également d'origine, une tourelle porte lampe à quatre positions, permettant le passage rapide d'une lampe à l'autre, ainsi que des larges facilités d'autotest et de diagnostic d'erreurs.

Le système entièrement automatique de contrôle des gaz du AA 775 est commandé par programme, doté de débitmètres numériques, l'allumage et les commutations de tous les gaz sont automatiques, et les sécurités complètes.

Le système optique à double faisceau du AA 775 comprend un nouveau monochromateur type «Czerny-Turner», avec un choix de sept fentes séparées, et de quatre fentes en hauteur, la résolution de l'ensemble étant de 0,05 nm.

Le modèle Varian AA 775 ABQ, l'un des instruments de la série, est doté d'une correction de fond simultanée entre 185 et 420 nm, assurée au moyen d'une lampe à arc deutérium pré-alignée et à modulation synchronisée.

Les deux modèles AA 775 sont utilisables avec toutes les combinaisons usuelles de flamme, et offrent toutes les facilités pour l'étalonnage automatique et le fonctionnement avec flamme ou système sans flamme (four).

Renseignements : Varian S.A., Quartier de Courtabœuf, B.P. 12, 91401 Orsay. Tél. : 907.78.26.

### Nouvelle cellule électrochimique

La nouvelle cellule pour la détection en chromatographie liquide, mise au point par Kissinger, est du type «couche mince». D'un volume maximal de 1  $\mu$ l elle est réalisée en KEL-F. L'originalité de cette cellule réside dans le remplacement de l'électrode indicatrice à pâte de carbone par une électrode solide en carbone vitreux.

Le domaine de linéarité du détecteur se trouve ainsi accru et l'on peut envisager l'utilisation de ce détecteur dans tous les types de chromatographie liquide (adsorption, perméation de gel, partage, phase

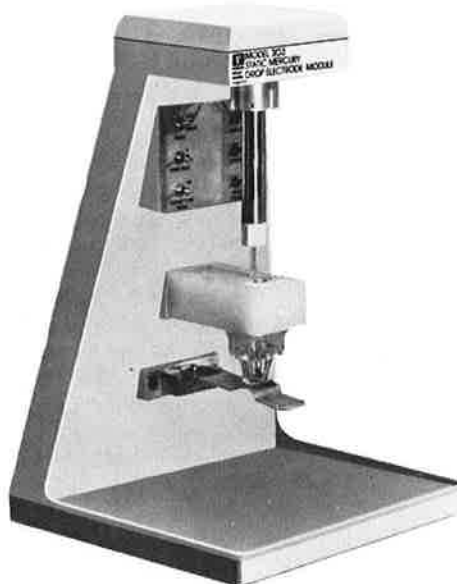
inverse). Des résultats très positifs ont été obtenus notamment en phase inverse avec des systèmes solvants à forte concentration en méthanol et en acétonitrile.

La géométrie de cette cellule permet d'éviter au maximum la passivation de l'électrode de mesure. On notera enfin la facilité d'entretien et de remplacement de l'électrode en carbone vitreux.

Renseignements : Instrulab, 13, rue d'Artagnan, 13014 Marseille. Tél. (91) 50.84.96.

### Électrode à goutte de mercure statique, référence 303

Princeton Applied Research Corporation commercialise une nouvelle électrode universelle à goutte de mercure qui permet d'accroître considérablement la sensibilité des analyses polarographiques des métaux, molécules organiques et anions, et simplifie énormément les manipulations elles-mêmes. La stabilité de la goutte ainsi obtenue permet l'utilisation de gouttes à surface plus grande que celles obtenues par des systèmes conventionnels. De plus les distorsions de lignes de base dues à l'évolution du courant pendant la croissance de la goutte sont éliminées.



Avec le modèle 303, chaque goutte est obtenue instantanément à son volume final et n'évolue pas pendant toute la durée de la mesure de courant, comme cela se passe avec les anciens systèmes. Que l'utilisateur ait besoin de gouttes continuellement renouvelées ou d'une seule goutte stationnaire, celles-ci sont obtenues à leur volume final et y restent pendant toute leur durée de vie. Un mécanisme unique et très simple permet la formation de chaque goutte en moins de 50 ms, permettant ainsi de faire des balayages très rapides si nécessaires.

L'électrode 303 peut être utilisée aussi

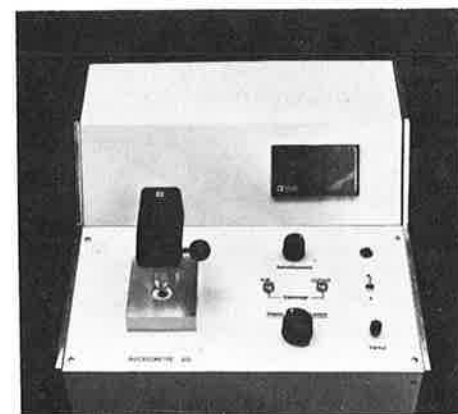
bien en goutte de mercure tombante ou pendante, le passage d'une technique à l'autre se faisant instantanément par inversion d'un commutateur. Aucune autre manipulation n'est nécessaire.

Le modèle 303 comprend l'électrode de mercure, une électrode de référence, une contre électrode et un support avec plateau de base. Toutes les surfaces sont recouvertes de polyuréthane résistant aux produits chimiques.

Renseignements : SSR Instruments Co, Av. de la Baltique, Z.A. de Courtabœuf, B.P. 93, 91403 Orsay Cedex. Tél. : 907.17.48.

### Cryoscope à application médicale

Un nouveau cryoscope à application médicale, le biocryomètre électronique à thermistance A.I.S. de fabrication française est spécialement conçu pour mesurer directement et rapidement l'osmolalité de toutes solutions aqueuses diluées et particulièrement des liquides biologiques (sang, urine etc.). Deux modèles principaux à affichage numérique et à mode de fonctionnement manuel et semi-automatique sont actuellement commercialisés à un prix très compétitif. Le calibrage de



cet appareil en milliosmol/kg est effectué au moyen de solutions étalons. La précision obtenue dans le domaine 0-2 000 milliosmol/kg est de l'ordre du milliosmol/kg. La durée de la mesure est inférieure à 2 minutes et l'échantillonnage de 200  $\mu$ l en standard peut être réduit au volume désiré. Enregistreur, sortie BCD et imprimante peuvent être fournis sur demande. Une version de ce cryoscope à usage laitier et calibré en degrés Celsius ou Hortvet est également disponible. Pour la recherche en laboratoire, A.I.S. commercialise également un cryomètre et un osmomètre à tension de vapeur.

Renseignements : A.I.S., Le Divin, Bagnols, 69620 Le Bois d'Oingt. Tél. : 21 Bagnols par 74.09.91.11.

## Produits nouveaux : autoclaves de laboratoire

Un laboratoire a mis au point, pour ses propres études métallurgiques, une technologie avancée d'autoclaves, qu'il a décidé de commercialiser. Ces autoclaves, en inox massif ou gainés titane, nickel ou Incoloy 800, ont une capacité de 1 à 9 litres, et fonctionnent jusqu'à 300 bar/500 °C. Ils peuvent être inclus dans des boucles d'essais en circulation, avec tout l'appareillage de mesure et de régulation nécessaire. Ils peuvent également être équipés pour essais de corrosion sous tension ou de fatigue, et pour essais de procédés chimiques.

Renseignements : Creusot-Loire, Centre de Recherches d'Unieux, 42701 Firminy. Tél. : (77) 56.81.60.

## Analyseurs d'oxygène à pile à combustible

Que ce soit au laboratoire ou dans l'industrie, l'analyse de l'oxygène est un problème permanent, mais l'utilisateur se trouvait jusqu'à ce jour devant le choix suivant :



● les appareils utilisant les sondes zircone permettent de descendre dans le domaine de l'analyse des traces, mais ils sont sensibles aux gaz réducteurs et inutilisables pour l'analyse dans les mélanges de gaz contenant des hydrocarbures.

● les appareils utilisant le paramagnétisme ne permettent pas de descendre dans le domaine de l'analyse des traces, de plus ils sont sensibles aux oxydes d'azote.

Une nouvelle gamme d'appareils permet d'éviter tous ces inconvénients.

La mesure se fait à l'aide d'une micro-pile à combustible, spécifique de l'oxygène qui produit un signal de sortie linéaire du ppm à 100 % d'O<sub>2</sub>. Cette cellule est un transducteur électrochimique étanche, sans électrolyte à changer ou électrodes à nettoyer. Quand la cellule arrive en fin de vie, il suffit de la retirer et de la remplacer comme une pile dans une lampe de poche. Pour l'analyse de traces, les appareils existent en versions : portable, portable ou anti-déflagrante. Ils possèdent 4 échelles

de 0-10 ppm à 0-10 000 ppm. Ils peuvent s'étalonner à l'air et être utilisés en zone dangereuse (le modèle portable est classé comme appareil de sécurité intrinsèque de classe 1, division 1, groupe ABC et D).

Pour l'analyse de fortes concentrations d'oxygène, les appareils existent au choix en version fixe, portable ou anti-déflagrante. Les échelles standards sont de 0-5, 0-10, 0-25 % ou 0-5, 0-25, 0-100 % d'O<sub>2</sub>.

Ces appareils peuvent être livrés en armoire avec système de prélèvement et de purification du gaz à analyser.

Enfin, une gamme d'appareils a été spécialement développée comme appareil de sécurité pour travail en zone «sous» ou «sur-oxygénée». Ils existent en appareils de poche, avec alarme sonore ou visuelle, ou en version portable avec 2 alarmes réglables.

Les applications sont nombreuses : analyse de gaz de combustion, contrôle de régénération de catalyseur de cracking, plongée sous-marine, boîtes à gants, chimie ou pétrochimie, industrie nucléaire, sécurité des travailleurs devant descendre dans des réservoirs, etc.

Renseignements : S.A. Herrmann-Moritz, 28480 Chassant.

## Humidimètre à rayons infrarouge

La firme Moisture System Corporation présente un humidimètre à quatre faisceaux infrarouge Quadra-Beam qui permet d'effectuer un contrôle d'humidité de processus en continu et sans contact avec une précision de  $\pm 0,1\%$ .

La technique utilisée est celle du faisceau lumineux qui est hâché, puis concentré sur le produit à mesurer. Des filtres infrarouge sont utilisés afin de créer un faisceau de mesure qui est altéré par la teneur en eau du produit et un faisceau de référence qui n'est pas affecté par l'humidité. Le rayonnement réfléchi par le produit est dirigé vers un détecteur qui génère un signal proportionnel à la teneur en eau.

Deux faisceaux supplémentaires sont utilisés afin de rendre l'appareil insensible aux variations lumineuses inhérentes à tout système optique. Ceci est une exclusivité du système Quadra-Beam qui permet d'obtenir une très grande précision et un fonctionnement stable inexistant dans les humidimètres infrarouge conventionnels.

L'humidimètre modèle 475 Quadra-Beam est disponible en version laboratoire ou industrielle.

Renseignements : Auriema France, 145 bd d'Alsace-Lorraine, 94 Le Perreux. Tél. : 871.02.80.

## Magnétomètre vibrant, modèle 159

Ce nouveau magnétomètre vibrant facilite les recherches sur les propriétés magnéti-

ques des matériaux ou composés. En particulier pour les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température et du champ magnétique.

Cet appareil complet comprend une bobine supra-conductrice de 50 kilogauss du type «split-pair» fonctionnant en continu, l'alimentation permettant la commande du balayage en champ et un cryostat à température variable utilisant de l'hélium liquide.



Des différences de susceptibilité de l'ordre de  $10^{-9}$  emv peuvent être détectées sur des échantillons de seulement 0,1 cm<sup>3</sup> dans un champ de 50 kilogauss.

Les mesures d'anisotropie sont faites directement car l'échantillon peut être orienté par rapport au champ magnétique sans changer sa valeur et sans changement ni intervention sur l'échantillon.

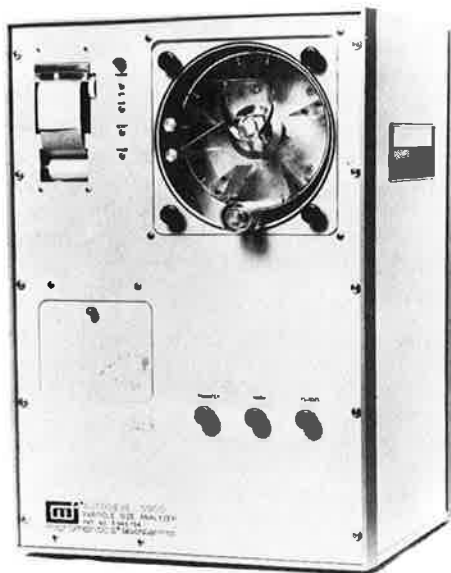
Un contrôleur de température cryogénique utilisant une diode d'arséniure de gallium, permet la régulation de la température au niveau de l'échantillon de 1,5 K à 300 K.

Renseignements : SSR Instruments Co. Av. de la Baltique, Z.A. de Courtabœuf, B.P. 93, 91403 Orsay Cedex. Tél. : 907.17.48.

## Le tamiseur automatique microméritics, Modèle 5900

C'est un analyseur automatique de la taille des particules, utilisant le tamisage en voie humide.

Le tamisage est encore la technique la plus largement utilisée pour l'analyse granulométrique des particules supérieures à 100  $\mu\text{m}$ , mais les méthodes traditionnelles sont comparativement lentes et demandent un effort considérable. Le modèle 5900 automatise totalement ce type de mesure, tout en conservant les avantages inhérents au tamisage, il supprime ou minimise ces inconvénients tels que :



d'une gamme d'éléments filtrants, d'efficacité de filtration, de débit et de capacité variables. Afin de satisfaire aux exigences de différentes industries et applications, Millipore a étendu sa gamme de filtres-cartouches et dispose à présent d'unités convenant tant à la préfiltration qu'à la filtration critique en fin de ligne. Le concept de la structure plissée a engendré les cartouches CP et CW disponibles en longueurs de 25 cm, 30 cm, 55 cm et 78 cm avec différentes surfaces de filtration par cartouche (jusqu'à 1,4 m<sup>2</sup>) et assurant des débits allant, pour des éléments simples, jusqu'à 4 000 litres par heure pour des pressions différentielles aussi faibles que 0,13 bar. Grâce à l'addition de cartouches en système multitube où un carter peut contenir jusqu'à 12 éléments filtrants, la filtration de grands volumes, même au niveau du micron ou du sub-micron, est une réalité.

Renseignements : Millipore S.A., 19, rue Yves du Manoir, 92420 Vaucresson. Tél. : 970.69.99

l'attraction électrostatique, l'agglomération, le plaquage, le colmatage et autres difficultés rencontrées dans le tamisage à sec.

Il ne nécessite pas d'échantillon sec, les tamis sont aisément interchangeables, ceux-ci sont automatiquement lavés après chaque utilisation. Les résultats sont imprimés en pourcentage.

Pour tous renseignements : Coultronics S.A., 14, rue Eugène-Legendre, Margency, 95580 Andilly. Tél. : 989.90.30.

### Étireuse de verre pour colonnes capillaires

Une étireuse de verre, pour fabrication de colonnes capillaires pour chromatographie gazeuse, qui est de conception et de fabrication entièrement française, est caractérisée par une extrême facilité d'emploi. Sa conception du four permet d'éviter les malencontreuses variations de température lors de l'étirage. Sa régulation électronique avec tiroirs interchangeables permet un dépannage facile. La présence de deux variateurs de vitesse sur les moteurs entrée du four et entrée canne de cintrage, permet l'utilisation de canne de verre ou pyrex ayant des diamètres extérieurs ou intérieurs variables. Son prix très inférieur aux autres modèles existants sur le marché la rend accessible à de nombreux laboratoires.

Renseignements : Interchim S.A., La Loue, B.P. 15, 03103 Montluçon Cedex. Tél. : (70) 29.47.33.

### Cartouches plissées Millipore pour la filtration

La filtration est pratiquée selon différents seuils de filtration, selon le degré de propreté requis et le volume de fluide à traiter. Aussi, pour répondre à des demandes très variées, est-il essentiel de disposer

### Débitmètre pour pulvérulents et granulés secs

Cet instrument mesure le débit de masse de pulvérulents ou granulés solides, secs, qu'ils soient conducteurs ou isolants. Il est utilisable dans les systèmes de convoyage par gravité ou assistés pneumatiquement (en surpression ou sous-dépression).

L'électrode de mesure de capacitance utilisée ne forme aucune obstruction au flux de matériau et ne comporte aucune pièce mobile ou soumise à usure importante.

Le principe utilisé est celui du bruit de capacitance, dans lequel les changements de capacitance de faible importance dus au passage des particules dans la canalisation sont détectés.

Les circuits électroniques du transducteur compensent les variations plus importantes de la capacitance moyenne dues, par exemple, aux variations de température, à celles de la constante diélectrique, etc., de telle façon que seules les variations moins importantes, mais plus fréquentes dues aux mouvements des particules peuvent être mesurées avec précision.

Trois sous ensembles de base composent une unité : l'électrode, le transducteur à capacitance, et l'affichage ou l'enregistreur. L'électrode forme partie de la paroi de la canalisation, elle est isolée électriquement du reste de celle-ci. Elle ne gêne donc en rien l'écoulement des particules. Dans le transducteur à capacitance, les va-

riations rapides de capacitance de l'électrode dues aux mouvements des particules solides sont mesurées, et le résultat est fourni par un voltmètre à courant continu. Un galvanomètre ou un enregistreur relié à ce voltmètre sera calibré en débit de masse de solides.

Les applications actuelles couvrent la mesure des débits de masse sur des convoyeurs pneumatiques, ou par gravité, ou le débit d'abrasifs dans des installations de sablage ou de grenailage.

Les matériaux déjà mesurés comprennent : granulés ou poudres de PVC et autres résines, grenailles métalliques, corindons, microbilles de verre, granulés agicides, ciments, charbons, aliments du bétail, farine, sucre, engrais, ainsi que les grains de blé et d'orge pour des débits variant de 10 kg à 5 000 kg heure. On peut aussi calibrer l'instrument en terme de rapport air/solide.

Renseignements : A. Cardon, 7, rue d'Anjou, 75008 Paris. Tél. : 265.22.29.

### Débitmètre Turbiflow tout inox

Le débitmètre Turbiflow Richard-Pekly est un mesureur à hélice tout inox, en standard, permettant de résoudre en majeure partie tous les problèmes de mesure de débit. L'électronique est en boîtier industriel étanche.



Gamme de débit : de 35 dm<sup>3</sup>/h à 70 m<sup>3</sup>/h. Le signal utilisable est soit un courant continu : 0 à 10 mA, 0 à 20 mA ou 4 à 20 mA sur R = 2 500 Ω max.

Il est possible d'obtenir l'indication ou l'enregistrement du débit instantané ou la totalisation du volume écoulé.

Le Turbiflow est utilisé aussi bien en industries qu'en laboratoires.

Renseignements : Richard-Pekly, 116, quai de Bezons, 95102 Argenteuil. Tél. : 982.09.36.



<p><b>Biochimie-biologie 12, 19</b> <b>Catalyse 13, 19</b> <b>Chimie analytique et des solutions 4, 11</b> <b>Chimie minérale 6, 18, 22</b> <b>Chimie organique 1, 3, 8, 12, 14, 15, 19, 23</b> <b>Chimie physique 4, 11, 15</b> <b>Corrosion 2, 28</b> <b>Documentation 9</b> <b>Électrochimie 11, 19</b> <b>Expositions 21</b> <b>Formation continue 29</b></p>	<p><b>Génie chimique 10</b> <b>Industrie 6, 7, 10, 16, 17, 21, 22, 27, 28,</b> <b>IUPAC 25</b> <b>Macromolécules 8, 20</b> <b>Métaux - métallurgie 2,</b> <b>Métrieologie 5, 17</b> <b>Organométallique 19, 23</b> <b>Pharmacologie 12</b> <b>Pollution 7</b> <b>Polymères 19, 24, 27</b> <b>Publications 26, 27, 28,</b></p>
---	---

\* 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. Séminaires du Groupe des Laboratoires de Vitry-Thiais

Les réunions ont lieu, à 10 h 30, dans l'auditorium du Groupe, 2 à 8 rue Henry-Dunant à Thiais.

Lundi 22 mai, M. H. des Abbayes : *Quelques aspects de la chimie des anions métal-carbonylés en relation avec leurs utilisations en catalyse par transfert de phase.*

Lundi 26 mai, Pr. M. Julia (ENS) : *Synthèse organique.*

Mercredi 31 mai, Pr. Oae (Université de Tsukuba) :

*The pummerer rearrangement.*

Lundi 5 juin, Pr. Bouas-Laurent (Bordeaux) :

*Stéréochimie de protonation d'alkylation et silylation de carbanions dérivés du DHA.*

## 2. Symposium international sur la corrosion et la dégradation des implants.

Ce symposium international sur la corrosion et la dégradation des implants est patronné par le Comité G-1 sur la corrosion des métaux et le Comité F-4 sur les matériaux pour la médecine et la chirurgie de l'ASTM (American Society for Testing and Materials). Il se tiendra les 22 et 23 mai 1978, à Kansas City, Missouri.

Renseignements : Mr. Peter Brown, ASTM, 1916 Race Street, Philadelphie, Pa., 19103.

## 3. Séminaire de chimie organique de l'E.N.S.C.P.

Le prochain séminaire aura lieu à l'École, 11 rue Pierre-et-Marie Curie (Paris 5<sup>e</sup>), Salle n° 1, à 16 heures.

Jeudi 25 mai 1978, M. le Professeur C. Wentrup (Université Philipps-Marburg, Allemagne) :

*Thermolyse éclair. Formation de nitrile imines, isociano-amines, acétylènes, etc.*

## 4. Symposium IUPAC sur les ions et paires d'ions et leur rôle dans les réactions chimiques

Ce Symposium IUPAC est également patronné par la National Science Foundation et le State University College of Environmental Science and Forestry. Il se tiendra, du 31 mai au 2 juin 1978, à Syracuse, N.Y. (U.S.A.).

Trois sessions ont été organisées :

- Structure, énergétique et dynamique des ions et des paires d'ions et leurs complexes de solvation.
- Ligands de jonction d'ions, leur étude et propriétés.
- Réactivités et effets stéréochimiques des paires d'ions et leurs complexes de solvation.

Renseignements : Dr. Paul Caluwe, Chemistry Department, Suny College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, New York 13210, U.S.A..

## 5. Journée sur la chaîne d'étalonnage «température»

Le Bureau National de Métrologie (B.N.M.) organise les 31 mai et 1er juin 1978 des journées sur la chaîne d'étalonnage «température».

Ces journées auront lieu à Paris ; elles permettront de faire un bilan des recherches engagées par le B.N.M. dans le domaine de la thermométrie, de présenter les moyens des laboratoires de la chaîne d'étalonnage et de faire le point sur la normalisation dans le domaine des températures.

Des visites de laboratoires sont également prévues les 31 mai et 1er juin après-midi.

Renseignements : Bureau National de Métrologie, (M. Priel), 8-10 rue Crillon, 75194 Paris Cedex 04. Tél. 274.26.26.

## 6. Congrès annuel de la Société de l'Industrie Minérale

La Société de l'Industrie Minérale tiendra son congrès annuel au Palais de l'Europe au Touquet, du 31 mai au 3 juin 1978. L'organisation en a été confiée au District Nord.

Outre l'Assemblée Générale annuelle, le congrès comportera les journées techniques des Sections «Mine» et «Minéralogie».

Secrétariat du Congrès 1978 de l'Industrie minérale : Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais, 64 rue des Minimes, BP 75, 59505 Douai Cedex.

## 7. 4<sup>e</sup> Symposium européen des eaux usées et des résidus urbains

Le 4<sup>e</sup> Symposium européen des eaux usées et des résidus urbains (EAS) aura lieu, du 5 au 9 juin 1978, c'est-à-dire pendant le salon IFAT 78, à Munich. Il est organisé par les associations compétentes de Belgique, de R.F.A., de France, de Grande-Bretagne, d'Italie, des Pays-Bas, d'Autriche, de Suède et de Suisse.

Renseignements : Münchener Messe und Ausstellungsgesellschaft mbH, Messegebäude, Postfach 12 10 09, D 8000 München 12.

## 8. 6<sup>e</sup> Symposium international macromoléculaire

L'Association Suisse des Chimistes organise, les 8 et 9 juin 1978, à Interlaken (Suisse), le 6<sup>e</sup> Symposium international macromoléculaire, qui est dédié à la mémoire du Professeur H. Hopff.

Pour tous renseignements, s'adresser au

Secrétariat de l'Association Suisse des Chimistes, Höschgasse 53, CH 8008 Zurich.

## 9. La révolution du conversationnel en information

Le Conseil International des Unions Scientifiques, Bureau des Résumés Analytiques (ICSU, AB) et le Bureau National d'Information Scientifique et Technique (BNIST) organisent sur ce thème, un séminaire les 6 et 7 juillet 1978, à l'UNESCO, à Paris.

Au cours de ce séminaire, qui comprendra quatre demi-journées de travail, plusieurs experts du monde entier feront le point sur les systèmes «on-line» :

- le conversationnel : description (les apports et les bouleversements d'une technique nouvelle au service des utilisateurs),
- les services accessibles en conversationnel (les bases de données bibliographiques et numériques, les bases de données pour les bibliothèques),
- les réseaux : pourquoi, comment ? (Europe, USA, les modalités d'accès),
- l'avenir du conversationnel.

Le nombre de place étant limité, nous vous conseillons de vous inscrire le plus tôt possible.

Pour tous renseignements : ICSU AB, 17 rue Mirabeau, 75016 Paris. Tél. 527.22.76.

## 10. Procédés de percolation. Théorie et applications

Le NATO Institute organise un cycle sur les procédés de percolation, la théorie et les applications. Cet enseignement sera dispensé, du 17 au 29 juillet 1978, à l'hôtel Praia-Golfe, Espinho, au Portugal, par des personnalités venant aussi bien d'Europe, que d'Amérique ou d'Asie. Les conférenciers suivants ont été invités :

Prof. M.M. David, University of Washington, Seattle.

Prof. P. Le Goff, ENSIC/LSGC, Nancy.

Dr. G. Klein, Université de Californie, Berkeley.

Prof. H.K. Rhee, Université nationale de Séoul.

Prof. A.E. Rodrigues, Université d'Oporto.  
Dr. A. de Rosset, Universal Oil Products, Des Plaines.

Dr. N.H. Sweed, Exxon Research and Engineering Cy, New Jersey.

Dr. D. Tondeur, LSGC, Nancy.

Dr. P. Valentin, Centre de Recherche Elf, Solaise.

Prof. J. Villiermaux, ENSIC/LSGC, Nancy.  
Prof. P. Wankat, Purdue University West Lafayette.

Langue : anglais.

Renseignements : Prof. A.E. Rodrigues, NATO Institute, Department of Chemical Engineering, Faculdade de Engenharia, Rua dos Bragas, Oporto, Portugal.

## 11. 6<sup>e</sup> Conférence internationale sur les solutions non aqueuses

La 6<sup>e</sup> Conférence internationale sur les solutions non aqueuses est organisée par les Divisions «Inorganique» et «Physique» du Chemical Institute of Canada, et elle est placée sous le patronage de l'IUPAC. Les principaux thèmes retenus sont les suivants :

- la chimie préparative et systèmes de solvants,
- énergétique, dynamique et structures des solutions non aqueuses,
- effet du solvant sur la réactivité et le mécanisme,
- électrochimie dans les solvants non aqueux,
- structure et théorie des liquides et des solutions.

La Conférence se tiendra à l'Université de Waterloo, dans l'Ontario, au Canada, du 7 au 11 août 1978.

Renseignements : Professeur D.E. Irish, Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, N2L 3G1.

## 12. 6<sup>e</sup> Symposium international sur la chimie thérapeutique

Ce 6<sup>e</sup> Symposium international sur la chimie thérapeutique est organisé sous la responsabilité de l'IUPAC, de l'European Federation for Medicinal Chemistry et de la Fédération Internationale Pharmaceutique. Il se tiendra à Brighton, à l'Université du Sussex, du 4 au 7 septembre 1978.

Renseignements : Scientific Secretariat, VIth International Symposium on Medicinal Chemistry, 142-144 Oxford Road, Cowley, Oxford OX4 2DZ, Grande-Bretagne.

## 13. Bases scientifiques de la préparation des catalyseurs hétérogènes

Nous rappelons que le second Symposium international organisé sur ce thème sous l'égide de l'IUPAC par la Division Catalyse de la Société Chimique de Belgique aura lieu, du 4 au 7 septembre 1978, à l'Université Catholique de Louvain.

Pour tous renseignements : Dr. G. Poncelet, Groupe de physicochimie minérale et de catalyse, Place Croix du Sud 1, B 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.



## 14. 2<sup>e</sup> Symposium international sur la synthèse organique

Nous rappelons que ce Symposium organisé sous l'égide de l'IUPAC se tiendra du 10 au 15 septembre 1978 en Israël : du 10 au 13 à Jerusalem et les 14 et 15 à Haïfa. Les conférences plénières seront présentées par MM. J.E. Baldwin (USA), D.A. Evans (USA), D. Ginsburg (Israël), J.M. Lehn (France), A.I. Meyers (USA), T. Mukaiyama (Japan), C.W. Rees (U.K.), U. Schöllkopf (W. Germany), K.B. Sharpless (USA), R.V. Stevens (USA), J. Tsuji (Japan) et M. Lahav (Israël).

Pour tous renseignements : The Secretariat, Second IUPAC Symposium on Organic Synthesis, P.O. Box 2160, Jerusalem, Israël.

## 15. Optical activity and chiral discrimination

Organisé par The Advanced Study Institute, sous le parrainage de l'OTAN, un colloque sur ce thème se tiendra du 10 au 22 septembre 1978, à l'Université du Sussex à Brighton (G-B). Les matinées seront consacrées aux conférences plénières et les après-midi aux communications. Parallèlement une exposition d'appareils sera présentée. On trouvera ci-dessous la liste des conférences plénières :

Dr. L.D. Barron (University of Glasgow) : *Vibrational optical activity in Raman spectroscopy.*

Prof. D.P. Craig (Australian National University) :

*Intermolecular interactions ; long-range and short-range chiral discrimination, and induced optical activity.*

Prof. R.D. Gillard (University College, Cardiff) :

*Diastereomeric discriminations in metal complexes and the origin of the Pfeiffer effect.*

Dr. A. Moscowitz (University of Minnesota) :

*Vibrational optical activity and infrared circular dichroism.*

Dr. F. S. Richardson (University of Virginia) :

*Circular polarization differentials in the luminescence of chiral systems, and the optical activity of lanthanide and transition metal complexes.*

Dr. O. Schnepp (University of Southern California) :

*Vacuum ultraviolet circular dichroism spectroscopy.*

Prof. G. Sznatzke (Ruhr-Universität Bochum) :

*Sector rules for aromatic and unsaturated aliphatic chiral systems.*

Dr. I. Tinoco, Jr. (University of California, Berkeley) :

*Fluorescence-detected circular dichroism and the optical activity of chiral polymers.*

Dr. O.E. Weigang, Jr. (University of Maine) :

*Dynamic-coupling and static-field models of optical activity and the effects of vibronic coupling.*

Prof. H. Wynberg (University of Groningen) :

*Kinetic and equilibrium effects of enantiomeric discrimination and their relation to optical activity.*

Pour tous renseignements : Prof. S.F. Mason, Chemistry Department, King's College, Strand, London WC2R 2LS, (G-B).

## 16. Conférence de l'ASTM sur l'isolation thermique

Le Comité C 16 de l'isolation thermique et de l'isolation cryogénique de l'ASTM (l'American Society for Testing and Materials) tiendra une conférence sur l'isolation thermique du 23 au 25 octobre 1978, à Tampa, Floride, États-Unis.

Le sujet de cette conférence portera sur tous les aspects des performances de l'isolation thermique et sur son rôle essentiel dans la conservation de l'énergie. Le schéma général comprendra des séances consacrées à des rapports officiels complétés par des discussions par groupes ou en table ronde. Il y aura un certain nombre de rapports invités, présentés par des chercheurs de notoriété internationale dans les domaines suivants : sujets généraux concernant les matériaux et les systèmes, applications et utilisation, essais et évaluation, mise en œuvre, problèmes actuels et besoins de recherche pour l'avenir.

Renseignements : D.L. McElroy, Oak Ridge National Laboratory, P.O. Box X, Oak Ridge, TN 37830, U.S.A.

## 17. 8<sup>e</sup> Congrès IMEKO

La Confédération internationale de la mesure annonce le 8<sup>e</sup> Congrès IMEKO qui se tiendra à Moscou, du 21 au 27 mai 1979.

Le Congrès est organisé en coopération avec le Comité national soviétique de l'IMEKO et la Société scientifique et technique «S.I. Vavilov» de l'industrie des instruments soviétiques, organisation qui est membre de l'IMEKO en U.R.S.S.

Les auteurs français qui désirent présenter une communication doivent faire part de leur intention, avant le 31 mai 1978, l'Association Française pour la Cybernétique Économique et Technique (organisation membre de l'IMEKO) qui donnera tous les renseignements utiles : AFCET, Monsieur M. Delattre, c/o ONERA, 29 avenue de la Division Leclerc, 92320 Châtillon.

Le 8<sup>e</sup> Congrès IMEKO sera consacré à la mesure pour le progrès dans la science

et la technologie. Il regroupera cinq sections techniques :

1. Théorie et problèmes principaux de la mesure.

2. Nouvelles méthodes et moyens de mesure (l'état des objets physiques des processus technologiques et de l'environnement).

3. Réalisations dans le domaine de l'étude, de la fabrication et d'essai des instruments et systèmes de mesure.

4. Mesure et contrôle dans la production automatique, les essais et les recherches scientifiques.

5. Assurance métrologique des mesurages.

Renseignements et inscriptions : Secrétariat IMEKO, 1371 Budapest, BP 457, Hongrie.

## 18. IX<sup>e</sup> Symposium international sur la chimie du fluor

Le IX<sup>e</sup> Symposium international sur la chimie du fluor se réunira en Avignon, au Palais des Congrès, du 2 au 7 septembre 1979, sous la présidence de M. le Professeur P. Hagenmuller et M. P. Plurien.

La première circulaire sera disponible dans le courant de l'été 1978 et sera systématiquement envoyée aux participants aux deux derniers congrès de Kyoto et de Dortmund.

Dès maintenant, toute demande d'informations peut être adressée au Secrétariat pour le 9<sup>e</sup> Symposium international sur la chimie du fluor, J. Chatelet, Département de génie isotopique, CEN-SACLAY, B.P.2 91190 Gif-sur-Yvette.

## 19. IX<sup>e</sup> Conférence internationale de chimie organométallique

Cette conférence, organisée sous l'égide du C.N.R.S., de la S.C.F. et de la S.C.I., se tiendra, du 3 au 7 septembre 1979, à la Faculté des Sciences Mirande, de Dijon. Les principaux thèmes retenus sont les suivants :

- *Structure et mode de liaison*
- *Aspects stéréochimiques*
- *Synthèse et mécanisme de réaction*
- *Synthèse organique à l'aide de composés métalliques*
- *Catalyse homogène*
- *Photochimie et photoactivation de composés organométalliques*
- *Électrochimie*
- *Composés organométalliques à propriétés inattendues*
- *Polymères organométalliques*
- *Aspects biologiques et action sur l'environnement.*

L'anglais est la langue officielle de la Conférence.

Pour tous renseignements s'adresser au Professeur Jean Tirouflet, Chairman of the IX<sup>th</sup> ICOMC, Université de Dijon, B.P. 18, 21004 Dijon Cedex.

## 20. 26<sup>e</sup> Symposium international sur les macromolécules

Le 26<sup>e</sup> Symposium international sur les macromolécules de l'IUPAC, organisé par la Gesellschaft Deutscher Chemiker, se tiendra, du 17 au 21 septembre 1979, à l'Université J. Gutenberg de Mayence (RFA).

Pour tous renseignements : Secretary General, Makro Mainz 1979, Dr. W. Fritsche, Gesellschaft Deutscher Chemiker, POB 900440, D-6000 Frankfurt 90, RFA.

## 21. Phirama 78

Phirama, Salon des équipements de laboratoire, de l'électronique industrielle, du contrôle et de la régulation, se tiendra du 24 au 27 octobre 1978, au parc Chanot, à Marseille.

Pour tous renseignements s'adresser à la Foire de Marseille, parc Chanot, 13266 Marseille Cédex. Tél. : 76.16.00

## 22. 7<sup>e</sup> Congrès international de la chimie des ciments

Le 7<sup>e</sup> Congrès international de la chimie des ciments se tiendra en 1980 à Paris. Il est organisé par le CERILH (Centre d'Études et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques).

Les personnes désirant présenter une commission devront aviser de leur intention le secrétariat général du congrès, avant le 1<sup>er</sup> mars 1979.

Le Comité scientifique du Congrès, réuni à Paris les 7 et 8 juin 1977, a retenu les thèmes suivants :

- Influence des matières premières, des combustibles et des procédés de fabrication sur la structure et les propriétés des clinkers.
- Hydratation des ciments Portland sans ajouts.
- Structure des laitiers et hydratation des ciments de laitier.
- Structure des pouzzolanes et des cendres volantes, et hydratation des ciments aux pouzzolanes ou aux cendres volantes.
- Ciments spéciaux.
- Les pâtes pures : rhéologie, évolution des propriétés mécaniques et des structures.
- Réactions aux interfaces entre ciment et granulats dans les bétons et mortiers.

Il est rappelé que, conformément aux recommandations du Sixième Congrès, ce Septième Congrès sera principalement orienté vers la structure et le comportement des clinkers réels, c'est-à-dire des clinkers produits en cimenterie. Mais ceci n'exclut nullement que des communications soient présentées, portant sur des clinkers de laboratoire, car ceux-ci sont souvent indispensables à l'expérimentation.

Renseignements : Secrétariat général du Congrès des ciments, CERILH, 23, rue de Cronstadt, 75015 Paris.

## 23. Dérivés organométalliques : Si, Ge, Sn, Pb

En raison du succès de la conférence internationale tenue l'an dernier à Nottingham, il s'est créé un groupe restreint de la Division Dalton (The Chemical Society) en vue de réunir les personnes intéressées par la chimie des métaux du Groupe IV B, en un forum collectif où ce thème sera débattu.

La première réunion du groupe s'est tenue en avril dernier au Collège Westfield à Londres.

Renseignements : Dr P. G. Harrison au Département chimie de l'Université, University Park, Nottingham NG7 2RD (G.B.).

## 24. Nouvelle organisation de l'association des ingénieurs plasticiens (SPE France)

La Société des Ingénieurs Plasticiens SPE France, section française de la SPE américaine (Society of Plastics Engineers), a été créée en 1972 au sein de l'Afficep (Association des ingénieurs du caoutchouc et des plastiques). Constituant une section de cette Association, elle a bénéficié de son soutien dans sa première jeunesse.

Dans le but de donner une nouvelle impulsion à ses activités après six années d'existence, il a paru souhaitable, en plein accord avec les différents organismes professionnels concernés, d'apporter certaines modifications à ses structures, en vue notamment d'orienter davantage son audience vers les ingénieurs et cadres travaillant dans les entreprises de la transformation des plastiques.

C'est ainsi que l'Association est maintenant indépendante et que son siège et son secrétariat sont situés 65, rue de Prony à Paris 17<sup>e</sup>, dans l'immeuble où sont regroupées la plupart des organisations professionnelles des industries plastiques : le Syndicat professionnel des producteurs de matières plastiques, la Fédération française des industries transformatrices des plastiques et la plupart des Syndicats nationaux de branche qui en sont membres, enfin les services administratifs du Centre d'étude des matières plastiques.

Rappelons que l'Association SPE France a pour objectifs :

- de participer à la promotion des progrès de la science et de la technique dans tous les domaines des industries des plastiques,
- d'apporter à ses membres des informations sur les progrès et innovations techniques, technico-économiques et industriels enregistrés dans cette industrie,

- de faciliter des échanges d'idées et d'expériences entre ses membres.

Pour atteindre ces objectifs, l'Association organise plusieurs fois par an des manifestations (symposiums, conférences, journées techniques, tables rondes) sur des sujets intéressant l'ensemble de la profession ou seulement certaines de ses branches d'activité.

Elle entretient des relations avec d'autres Associations à caractère technique ou scientifique (en particulier l'Afficep (Association française des ingénieurs du caoutchouc et des plastiques) et le Groupe français des polymères) avec lesquelles elle organise périodiquement des manifestations communes.

Des rapports périodiques existent également entre les différentes Sections européennes de la SPE, et des manifestations communes («Euretec») sont organisées, en principe annuellement.

Les membres de SPE France reçoivent la revue mensuelle de la SPE «Plastics Engineering», ainsi qu'un bulletin périodique d'information leur apportant les programmes et les comptes rendus des diverses manifestations, la traduction des résumés des principaux articles publiés par la revue américaine, les tables des matières des recueils des communications faites lors des manifestations d'Outre-Atlantique.

L'Association est administrée par un Directeur dont la présidence, pour l'année 1978-1979, a été confiée à M. André Képes (CdF-Chimie).

Renseignements au secrétariat de l'Association : 65, rue de Prony, 75854 Paris Cedex 17.

## 25. Nouvelles de l'IUPAC

L'IUPAC annonce la parution de :

1. *International newsletter n° 8 on chemical education* (avril 1978).

La plus grande partie de cette publication est consacrée à l'exposé du résultat d'une étude préliminaire de l'enseignement de la chimie dans 23 pays développés, menée sous la direction du Prof. C.N.R. Rao, président du Comité de l'IUPAC. «Teaching on chemistry» et discutée durant le Symposium international UNESCO-IUPAC de Ljubljana en août 1977.

2. *Membership list of IUPAC bodies : 1977-1978*. Donne en 1977 pays la composition des quelques 60 comités actuels de l'IUPAC (adresses des membres, numéros de téléphone des présidents, secrétaires) ; publié par Pergamon (£ 9,25).

● et informe que l'*IUPAC Information Bulletin* publiera 3 fascicules en 1978, sous un nouveau format assorti à celui de *Pure and Applied Chemistry* (£ 12,50). Le premier fascicule paraîtra en juin et renfermera des recommandations provisoires pour la publication des mémoires sur les électrodes spécifiques.

## 26. Les Français, la science et les media

Un Français sur trois se déclare intéressé par la science et la technologie.

En matière de science, la médecine est le principal sujet d'intérêt des Français : 53 % d'entre eux l'affirment ; viennent ensuite l'écologie, la terre, la mer, l'éducation... L'atome, qui n'intéresse en priorité que 4 % des Français, vient en dernière position.

Le media N° 1 pour l'information scientifique et technique est la télévision.

L'étude effectuée pour la collection BNIST par J. F. Boss et J. N. Kapferer recense et analyse en profondeur les comportements et attitudes des Français face à l'information scientifique et technique. Elle permet de mieux identifier les différents publics exposés à la vulgarisation scientifique et technique et de mieux cerner leurs attentes en ce domaine.

Pour tous renseignements : La Documentation Française, 29-31, quai Voltaire, 75007 Paris.

## 27. Sur les nouveaux latex Breon

BP Chemicals a publié un livre de données sur les nouveaux latex Breon. Le livre de données en trois langues (anglais, français et allemand) résume les propriétés des diverses qualités de latex en PVC et en nitrile Breon disponibles sur le marché.

Ce livre donne également des renseignements sur les propriétés et applications de ces produits, leur contact avec les aliments, les applications au jouet et matériaux complémentaires.

Bien présenté sur cartes laminées, le « Livre de données sur les latex Breon LDB 28 » est maintenant disponible chez BP Chemicals, Devonshire House, Mayfaire Place, Piccadilly, Londres W1X 6AY. Tél. 01-629 8867.

## 28. Catalogue national du traitement des surfaces, de l'anticorrosion et des traitements thermiques

Contenu :

- Les techniques nouvelles et leurs applications (textes rédactionnels communiqués par les firmes) ;

- Les fabricants et importateurs, classés d'une part alphabétiquement avec adresses complètes et numéros de téléphone et, d'autre part, par activités ;

- Les marques et appellations commerciales, classées alphabétiquement, avec, en regard, le nom du fabricant ou de l'importateur ;

- Les sous-traitants, classés alphabétiquement et par activités ;

- Une documentation professionnelle (Laboratoires d'analyses, d'essais et de contrôle, groupements professionnels, ingénieurs-conseils, enseignement, presse spécialisée).

Tous ces renseignements, compte tenu de l'évolution du marché au cours des 12 derniers mois, rigoureusement vérifiés et mis à jour, sont mis à la disposition des industriels gratuitement (jusqu'à épuisement du tirage).

Le volume (format 16 x 24, 462 pages) peut être obtenu uniquement par envoi postal, contre 16 F de participation aux frais de port et d'emballage, en timbres ou en chèque à l'ordre des Éditions du Cartel. Cependant, seules les demandes indiquant clairement le nom de la Société, le nom du bénéficiaire et de sa fonction dans l'entreprise seront prises en considération.

Éditions du Cartel, 2, rue de Florence, 75008 Paris. Tél. 387.44.30.

## 29. Stages de formation continue

### Perspectives actuelles de la biochimie

Le C.N.R.S. organise sous la direction de M. Privat de Garilhe (I.C.S.N.) les stages suivants :

Mardi 16 mai : Les biomolécules et la structure cellulaire

- protéines — enzymes
- acides nucléiques et nucléoprotéines
- biomembranes.

Mardi 23 mai : Biochimie de l'hérédité

- Les molécules informatives DNA-RNA-Protéines.

Mercredi 31 mai : Biochimie de l'hérédité

- Le code génétique.

Mercredi 7 juin et mercredi 14 juin :

Bases moléculaires de l'action des médicaments

- Exemples choisis parmi les antibiotiques
- Les analogues de structure en thérapeutique.

Lieu : Amphithéâtre de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles

Horaire : 10 h 30 à 11 h 30.

Renseignements : A. Picot, Laboratoire 226, Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91190 Gif-sur-Yvette. Tél. : 907.78.28, poste 489.

### Séssion du C.P.C.I.A.

Le Centre de Perfectionnement des Cadres des Industries Agricoles et Alimentaires, à Paris, organise dans le cadre de la formation permanente diverses sessions, dont :

22 — 24 mai 1978, à Palaiseau : Edulcorants et matières sucrantes dans l'alimentation humaine.

24 — 26 mai 1978, à Paris-Orly : Développements technologiques de l'industrie de la viande.

Renseignements : C.P.C.I.A., 35, rue du Général Foy, 75008 Paris. Tél. : 292.42.11

### Stages de perfectionnement en génie chimique et en chimie (Université de Nancy)

Le Département Perfectionnement en génie chimique de l'Institut Universitaire de Technologie de Nancy (DEPEGEC) organise divers stages pour les techniciens et techniciens supérieurs :

12 — 23 juin 1978 : séparation solide fluide

18 — 29 septembre 1978 : distillation

18 — 29 septembre 1978 : méthodes électrochimiques et spectrophotométriques d'analyse

9 — 20 octobre 1978 : transfert de chaleur

13 — 24 novembre 1978 : machines thermiques-vapeur.

Renseignements : Département Perfectionnement en génie chimique, I.U.T.-Le Montet, 54600 Villers lès Nancy. Tél. : (28) 55.01.94.

### L'abrasion

L'École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg et l'École Nationale Supérieure des Arts et Industries de Strasbourg organisent du 25 au 29 septembre 1978 un cycle de perfectionnement sur ce thème destiné aux ingénieurs et cadres. La date limite d'inscription est fixée au 20 juillet 1978.

Pour tous renseignements s'adresser au Secrétariat du Cycle de perfectionnement ou à M. B. Willer, 1, rue Blaise Pascal, B.P. 296/R8, 67008 Strasbourg Cedex. Tél. : (88) 61.48.02, poste 317.

## Vers la pénurie ? \*

par C. Robbie Robinson,  
(Rédacteur de la revue *Design Engineering*.)

*Les géologues sont de plus en plus préoccupés par la rapidité avec laquelle sont utilisées les ressources non renouvelables de l'écorce terrestre. On a en effet des raisons de craindre que certains minerais ne puissent faire indéfiniment face à la croissance exponentielle de la demande. En outre, il est important, de tenir compte de la quantité d'énergie nécessaire pour extraire certains des matériaux. Les ingénieurs spécialisés dans la production peuvent jouer un rôle appréciable en concevant des procédés permettant l'utilisation plus efficace des matériaux et le maintien au plus bas niveau possible de l'emploi de ceux qui deviennent rares.*

Les ressources naturelles de l'écorce terrestre dont l'industrie dépend pour les métaux et autres matériaux et pour la

plus grande partie de l'énergie consommée, viennent de gisements contenant de six à plus de mille fois la quantité normale des éléments demandés. Ces gisements ont mis si longtemps à se former, même en termes géologiques, qu'ils doivent être considérés comme non renouvelables. Le fer, le cuivre, l'aluminium, le titane, le magnésium, le plomb et le zinc illustrent bien ce fait. La tentation d'exploiter des minerais à concentrations bien inférieures pour pallier l'accroissement exponentiel de la demande se heurte au prix de l'énergie. L'exploitation de tels minerais est donc limitée tant que l'on ne possède pas une forme d'énergie à bon marché.

Pour souligner la concentration de certains métaux importants dans les gisements exploitables, le tableau I compare la quantité moyenne de métal présent dans l'écorce continentale normale, sa masse estimée, la qualité requise pour rendre un gisement exploitable et la meilleure estimation des ressources possibles

Tableau I. Ressources de l'écorce terrestre extérieure et demande en 1970.

Métal	% dans les roches (1) (moyenne)	Tonnes dans 3,5 km ext. (2)	% dans prof. exploit.	Ressources identifiées en t (3)	Demande 1970 en t (4)
Fer	4,65	$7 \times 10^{16}$	25	$3,5 \times 10^{11}$	$4 \times 10^8$
Aluminium	8,05	$12 \times 10^{16}$	23	$3 \times 10^9$	$1,2 \times 10^7$
Titane	0,45	$6,7 \times 10^{15}$	10	$1,2 \times 10^9$	$1,4 \times 10^6$
Nickel	0,0058	$8,7 \times 10^{13}$	1,5	$8,4 \times 10^7$	$6 \times 10^5$
Cuivre	0,0047	$7 \times 10^{13}$	0,4	$3,1 \times 10^8$	$6 \times 10^6$
Zinc	0,0083	$1,3 \times 10^{14}$	4,0	$1,5 \times 10^9$	$5 \times 10^6$
Plomb	0,0016	$2,4 \times 10^{13}$	4,0	$1,3 \times 10^8$	$3,3 \times 10^6$

(1) Vinogradov A.P., *Geokhemiya*, 1962, 555, sauf carbone.

(2) La base du calcul est la suivante : surface des continents + plateau continental =  $160 \times 10^6$  km<sup>2</sup> ; écorce extérieure calculée avec une profondeur de 3,5 km ; densité supposée 2,67 g cm<sup>-3</sup> ; masse totale approximativement  $1,5 \times 10^{18}$  tonnes.

(3) Nations Unies, *Survey of World Iron Ore Resources 1970* (Étude des ressources mondiales en minerai de fer 1970) (minerai de fer, avec moyenne supposée de 45 % Fe).

Étude géologique américaine, *United States Mineral Resources* (Les ressources minérales des États-Unis), Prof. Paper 802 1973 (Métaux et fluor, les chiffres figurant dans cette colonne ont trait à des «gisements de minerai spécifiques et identifiés, dont l'étendue et la qualité peuvent ou non être évaluées et dont le contenu en minerai peut ou non être rentable avec la technologie moderne et dans les conditions économiques actuelles». Les chiffres donnés pour les ressources hypothétiques et les ressources récupérables ne sont pas inclus).

UK Inst. Fuel, *Energy for the Future 1973* (L'énergie pour l'avenir, 1973) (carbone calculé à partir des équivalents en pétrole pour le charbon et le gaz et sur l'hypothèse de 84 % C dans le pétrole).

(4) Institute of Geological Sciences, Mineral Resources Division.

\* De Spectrum 151.

au niveau de cette qualité (ou au-dessus). Il convient de souligner que les estimations utilisées n'ont pas trait aux réserves prouvées mais visent à fournir des chiffres généraux, calculés d'après des déductions géologiques basées sur des estimations connues. La comparaison entre les ressources exploitables indiquées et les quantités d'éléments contenues dans chaque colonne montre la faible proportion de chaque élément dans la forme concentrée.

Bien que les ressources en métaux et autres éléments utiles contenus dans les gisements concentrés ne soient pas indéfinies, il n'existe pas de technologie capable de permettre l'exploitation des petites quantités de métal utile dans les roches ordinaires. Toutefois, dans le cas de certains métaux, on pourrait considérablement accroître l'approvisionnement en acceptant des qualités inférieures comme dignes d'être exploités (bien que cela exigerait une consommation supplémentaire d'énergie, ne pourrait être accompli qu'à des coûts plus élevés et en causant parfois de plus grands dommages à l'environnement). Le fer, le cuivre, le molybdène, le chrome et, sans doute, le nickel, appartiennent à cette catégorie. Des sources plus coûteuses pourraient aussi probablement être exploitées dans le cas d'une autre catégorie de gisements comme par exemple ceux d'aluminium et de fluor.

Il existe de bonnes raisons de se montrer inquiet pour l'avenir de certains mine-

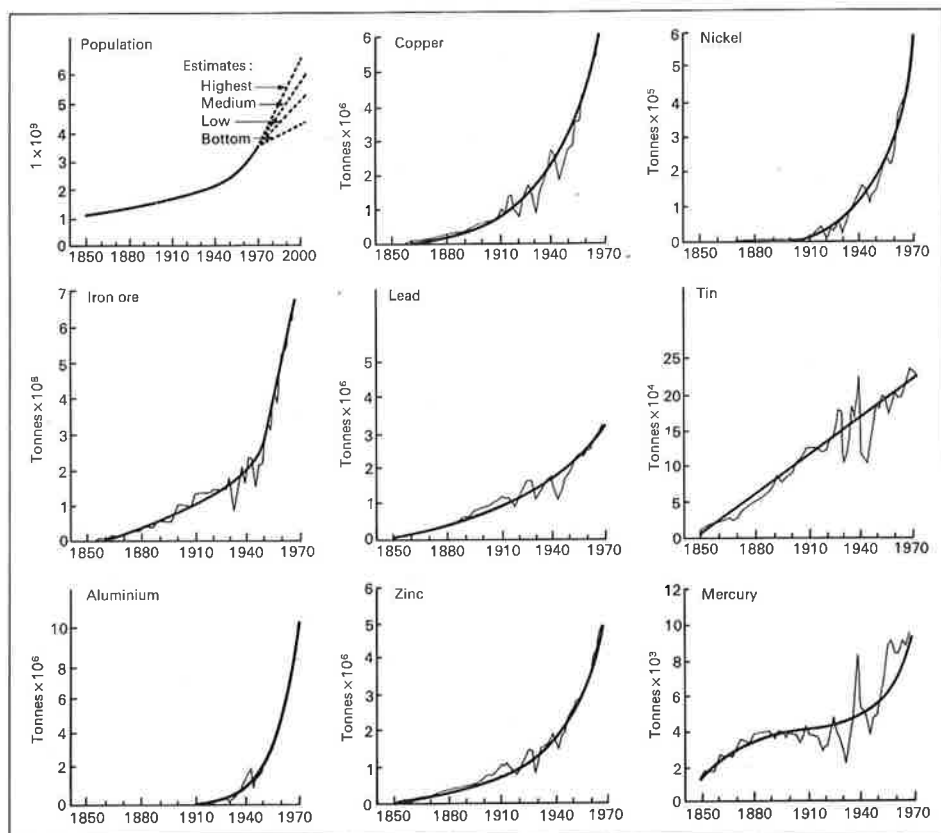
rais qui doivent satisfaire à une augmentation continue et exponentielle de la demande ; ces minerais comprennent notamment l'argent, le plomb, le zinc, le mercure, le cadmium, l'étain, le tungstène, l'antimoine et le cobalt.

Des études faites récemment des deux côtés de l'Atlantique et les conférences organisées sur la question ont surtout été consacrées aux mesures que l'on pourrait prendre, dans le domaine de l'ingénierie, pour utiliser au mieux les matériaux afin de réduire les demandes les plus critiques. Le rapport définitif de la Commission nationale des États-Unis sur la politique concernant les matériaux (National Commission on Materials Policy : NCMP) et la Conférence du Royaume-Uni sur la conservation des matériaux, tenue à l'Établissement de recherches sur l'énergie atomique de Harwell en mars 1974, ont souligné avec force le rôle important que pourra jouer l'ingénieur de conception et de production au cours des dix prochaines années. On s'accorde généralement à reconnaître que l'accroissement de la production de matières premières n'affecte qu'une seule partie de l'équation approvisionnement-demande et que la conservation des matériaux doit être assurée pendant le processus de conception, principalement de trois manières : premièrement, en donnant la préférence aux matériaux abondants ; deuxièmement, en utilisant plutôt des matériaux renouvelables et recyclables ; et troisièmement, en prolongeant l'existence des ressources par une utilisation rationnelle.

L'étude du NCMP recommande l'adoption de sept mesures au niveau de la conception résumées dans le tableau II. Celle qui touche au remplacement de matériaux mérite une attention particulière. Le remplacement de matériaux rares par des matériaux plus abondants au cours des dix prochaines années, résoudrait-elle un grand nombre des problèmes causés par la pénurie de certains d'entre eux, ou est-ce là une conclusion erronée qui doit être reconnue comme telle et écartée ? Il est malheureusement impossible de répondre d'une

**Tableau II. Les sept facteurs susceptibles d'améliorer la conservation des matériaux**

- Simplification : pour éliminer une variété inutile
- Miniaturisation : lorsque les dimensions ne sont pas critiques
- Sélection des matériaux : pour réduire l'usure et la corrosion
- Substitution de matériaux : pour réduire le coût total
- Conception des composants et assemblages : visant à permettre leur recyclage
- Moulage, forgeage, emboutissage : réduction des matériaux et de la main-d'œuvre
- Spécification des contrôles de qualité et des essais non destructifs : pour minimiser les imperfections.



**Production mondiale de certains métaux clés pendant les cent dernières années par rapport à la croissance de la population mondiale.**

manière positive à cette question ou aux questions du même genre soulevées par les six autres recommandations.

Le remplacement des matériaux n'est pas un concept nouveau pour les spécialistes de la conception, en particulier les ingénieurs expérimentés qui ont dû se contenter de toutes sortes de matériaux de substitutions pendant la guerre. Mais, même en temps de paix, ces ingénieurs possèdent toutes les connaissances nécessaires pour envisager des substitutions fondées sur des raisons économiques ou susceptibles de répondre à des exigences spéciales, telle la nécessité de réduire au minimum le poids en aéronautique. Le remplacement courant des métaux par des plastiques et céramiques à une époque où les matériaux étaient abondants montre bien que l'ingénieur a généralement recours aux meilleurs matériaux possibles, compte tenu des coûts.

Les prévisions des pénuries de matériaux au cours des dix prochaines années donnent lieu à réflexion. Le matériau, le meilleur marché au départ, peut bien ne pas être celui qui convient le mieux pour un certain projet. Les plus importants facteurs à considérer peuvent être parmi les huit mentionnés ci-après :

- La disponibilité sûre des matières premières,
- La source des matières premières (considérée dans le contexte de la balance des paiements),
- La vie utile du matériau de substitution,
- La possibilité de recycler les matériaux pour les mêmes applications ou d'autres applications,
- La quantité d'énergie nécessaire pour les substituts et le recyclage des matériaux,
- Le poids ou le volume du matériau de substitution,
- La sûreté de l'information sur la performance des matériaux de substitution,
- L'impact du raffinage, de la production, de l'usage et du recyclage des matériaux sur l'environnement.

#### La personne la mieux qualifiée

L'ingénieur peut renoncer à examiner des exigences parfois opposées et laisser le choix des matériaux à l'organisation chargée de les acheter ou au gouvernement. Mais c'est là aller de mal en pis, car l'ingénieur est la personne la mieux qualifiée pour prendre la décision technique nécessaire, à condition, bien entendu, d'avoir à sa disposition toute l'information requise sur les données non techniques aussi bien que techniques.

On peut citer comme un bon exemple d'une initiative avisée la mise au point d'une importante famille de caoutchoucs synthétiques pendant la seconde guerre mondiale et dans les années suivantes. Ces produits ont des propriétés supérieures et permettent d'assurer plus des trois

quarts des besoins du monde. Sans pneus synthétiques, le trafic routier du monde entier s'arrêterait bien vite.

L'un des problèmes qui gênent le plus l'adoption de produits de substitution est le manque d'informations sur les propriétés physiques de la plupart des matériaux. Il existe un besoin urgent de bien caractériser les matériaux abondants sur la base des applications mécaniques qui exigent que l'on tienne compte de la fatigue, de la corrosion, de l'usure, de l'impact et du fluage. La documentation technique des fournisseurs donne relativement peu de renseignements sur la manière dont les matériaux se comportent à ces égards. Il convient donc d'améliorer les méthodes d'essais non destructifs et de procéder à des applications plus précises des techniques utilisées dans ces essais.

#### Le recyclage

Il existe une interaction étroite entre la substitution des matériaux et la possibilité de leur recyclage. Par exemple, l'utilisation des produits synthétiques et la substitution de matériaux plus légers dans la construction des véhicules routiers augmenteront considérablement à mesure que les ingénieurs découvriront des moyens de récupérer les pièces fabriquées avec des matériaux de substitution dans les structures de métal, afin de les recycler.

Déjà la conception des boîtes à bière, entièrement en aluminium, permet de recycler indéfiniment ces boîtes et chaque cycle ne demande que 20 % de l'énergie nécessaire pour une nouvelle boîte. L'exemple montre bien l'énorme quantité d'énergie utilisée pour produire un matériau brut ou fini.

Toutes les observations faites jusqu'ici semblent donner à la question de la substitution des matériaux moins d'importance qu'à celle de la conservation des matériaux rares. Nous pouvons prévoir néanmoins que le concept de la substitution fera l'objet d'un intérêt toujours croissant malgré les obstacles de caractère non technique qui ont été mentionnés. Déjà les céramiques et les polymères sont davantage utilisés comme substituts ; les matériaux laminés composites ou organiques, incorporés entre les feuilles de métal, sont introduits dans les produits de consommation et les matériaux synthétiques sont de plus en plus employés dans l'industrie du bâtiment, malgré des règlements archaïques. Les métaux recouverts de minces revêtements d'un matériau rare remplaceront sans doute les feuilles de métal pleines à fort alliage et des techniques d'incorporation des matériaux rares seront utilisées pour réduire la quantité et l'usure de ces matériaux.

Dans deux études récentes sur la science des matériaux, les ingénieurs ont été invités à travailler étroitement avec les ingénieurs spécialisés dans les matériaux et les procédés pour :

- prendre l'habitude de considérer « tout le cycle » d'un matériau,
- utiliser une approche interdisciplinaire pour le meilleur emploi possible des matériaux,
- encourager les universités à donner ces habitudes à leurs étudiants,
- promouvoir un plus grand intérêt pour une connaissance approfondie des matériaux.

Les sociétés professionnelles d'ingénieurs et de scientifiques et les journaux d'ingénierie peuvent jouer un rôle important en encourageant ces objectifs, en faisant connaître les substituants qui se sont révélés satisfaisants et en encourageant une éthique de conservation parmi les professionnels et le public. Tout cela contribuera à accélérer le recours aux substitutions et à assurer la meilleure économie possible dans l'utilisation des matériaux, ce qui est nécessaire si nous voulons continuer à avoir à notre disposition les produits dont nous avons besoin pour la croissance et même la survie de nos sociétés. Il est clair que nous entrons maintenant dans une ère où l'ingénieur devra être conscient non seulement des caractéristiques de tous les produits mais aussi de leur valeur.

#### L'Économie industrielle de la chimie

Sous l'égide de l'ADEFI (Association pour le Développement des Études sur la Firme et l'Industrie), l'ERFI (Equipe de Recherche sur la Firme et l'Industrie, Université de Montpellier) a organisé un colloque sur l'économie industrielle de la chimie, qui s'est déroulé les 9 et 10 décembre 1977, dans les locaux de la Faculté de Droit et de Sciences Économiques de Montpellier. La plupart des équipes et centres de recherche universitaires spécialisées dans ce problème étaient présents : d'aucuns représentaient des Centres de Recherche (CRID - IREP de Grenoble, CREIGI de Paris I, Equipe de Gestion et d'Économie Industrielle de Metz, Groupe de Recherches sur les Conditions de Travail de Lyon, ERFI, CRIG, Centre de Productivité et GRESE des Universités de Montpellier I, II et III), d'autres des institutions (OREAM Lorraine et Rhône-Alpes, INSEE, Crédit National, Associations Université Industrie du Languedoc-Roussillon, Union des Industries Chimiques, UER de Chimie de Montpellier II et de Marseille Saint-Charles, École de Chimie de Montpellier, etc...).

Après l'allocation d'accueil du Doyen Ousset, Hubert Sales (Paris X) présenta

ses recherches sur l'histoire des entreprises chimiques américaines de 1900 à 1950 (surtout Allied Chemical et Du Pont de Nemours). La discussion qui suivit porta notamment sur les problèmes d'accès aux sources, (en matière de politique de prix, ou sur des années plus récentes) d'interprétation des stratégies de ces firmes (en particulier en Europe), sur leur caractère collusif ou non (en matière d'achat, de détention et de rétention de brevets) sur l'importance de la personnalité des dirigeants dans le choix des axes stratégiques.

Vinrent ensuite trois communications très complémentaires axées sur trois régions françaises : Chimie Lorraine (présentée par MM. Gousty et Poisse, Université de Metz), Rhône-Alpes (Martinon, OREAM), Façade Méditerranéenne (Combettes, ERFI de Montpellier). Exposés et discussions portèrent essentiellement sur les points suivants, qui allaient désormais se prolonger en filigrane jusqu'à la fin du colloque :

- Peut-on parler de politique régionale de la chimie ? Y a-t-il cohérence régionale notamment ?
- Quelle est l'importance respective des groupes et des États dans les localisations ?
- Quel est le rôle de la division internationale du travail ?
- Quelle logique sous-tend les structurations qui s'établissent : le marché, la rentabilisation du capital, la volonté d'être présent à tout prix, d'accéder à certaines filières ?
- Quelle est la part respective des chimistes et des non chimistes (pétroliers notamment) ?
- Quelles sont les forces et les faiblesses de l'industrie chimique française ?
- Peut-on parler de complémentarités entre les régions citées ?

Ces discussions, longues et parfois passionnées, introduisaient logiquement les interventions suivantes. Pierre Maurel (CRIG Montpellier), tout d'abord, soulignait la faiblesse de la démarche néo-classique, en montrant que la théorie des barrières à l'entrée n'avait qu'un très faible pouvoir prédictif : là où les barrières étaient a priori élevées, voire dissuasives, on constatait de fortes pénétrations, dont il fallait chercher l'explication ailleurs. Cette opinion était largement confirmée par l'auditoire ; on objectait toutefois une sous-estimation du rôle des prix, des termes de l'échange, de la pénétration étrangère, enfin, de la division internationale du capital. Cette communication était prolongée par celle de M. Balaguer (ERFI Montpellier) sur l'analyse des engagements et désengagements dans le secteur des peintures et vernis ; il est apparu que, faute d'une réelle analyse des filières technologiques et commerciales, les firmes entrantes se sont heurtées à des déconvenues, les per-

formances réalisées n'étant pas celles qui avaient été souhaitées, sans dégager pour autant d'autres synergies au sein des groupes. D'où, après une vague de pénétration, l'annonce d'un reflux.

La troisième demi-journée fut consacrée aux trois dernières communications. M. Camus (CEREI, Paris I) présenta les stratégies internationales des trois grands chimistes allemands. Toutes les questions soulevées lors de la première journée trouvaient ici l'occasion de resurgir, d'autant que l'intervenant présenta les aspects concrets de cette stratégie, tant au plan technologique, que financier et commercial. En particulier fut évoqué le problème des différences de compétitivité, du choix des pays d'accueil, des rapports entre filiales et maison-mère, des axes majeurs de pénétration. Ensuite, l'équipe de Metz (Balter, Gousty) présenta une étude sur les possibilités d'utilisation de l'hydrogène pour la fabrication d'acier. L'exposé porta sur les modalités techniques de cette pénétration en aval de filière, et ses possibilités économiques, au regard des perspectives d'évolution du coût des différentes consommations intermédiaires (énergie, ferraille). L'analyse

mit en évidence la faible probabilité d'une application immédiate et intégrale de ce nouveau procédé, bien que techniquement plus efficient, sauf modifications majeures des coûts relatifs.

La communication de M. Monateri (CRID, Grenoble) et sa discussion consacrée aux perspectives de l'industrie chimique sur la façade sud de la Méditerranée donna à nouveau aux participants l'occasion de soulever les questions majeures qui avaient été posées tout au long du colloque : quelles sont les perspectives de la chimie mondiale dans la division internationale du travail ? Quelles sont les chances de la chimie française ? Y a-t-il réelle complémentarité entre les pôles régionaux de cette chimie.

Ce colloque a ainsi pu mettre en évidence l'intérêt de l'approche pluridisciplinaire des travaux d'économie industrielle dans l'importante branche de la chimie. Il a aussi fait apparaître la nécessité de rencontres entre les universitaires et les professionnels en raison du caractère complémentaire de leurs apports respectifs, pour une meilleure connaissance des structures et des stratégies industrielles.

### Puissance électronucléaire installée dans le monde

Nous donnons, ci-dessous, la puissance électronucléaire installée dans le monde, au 31 décembre 1977.

Pays	Puissance électrique nette en MWe	Nombre de réacteurs
Allemagne Démocratique	1 294	4
Allemagne Fédérale	7 022	14
Argentine	319	1
Belgique	1 665	4
Bulgarie	810	2
Canada	4 026	9
Corée du Sud	564	1
États-Unis	47 741	69
Espagne	1 073	3
Finlande	420	1
France	4 684	12
Inde	607	3
Italie	1 450	4
Japon	9 508	17
Pakistan	128	1
Pays-Bas	495	2
Royaume-Uni	8 156	33
Suède	3 764	6
Suisse	1 021	3
Taiwan	604	1
Tchécoslovaquie	128	1
Union Soviétique	7 435	27
Total (22 pays)	102 895	218*

\* dont 202 réacteurs en exploitation commerciale, et 16 réacteurs ayant réalisé leur première divergence et en cours de mise en service.

## Groupe de L'Air Liquide en 1977

### L'Air Liquide S.A.

En 1977, le chiffre d'affaires hors taxes, non consolidé, de la Société L'Air Liquide, pour l'ensemble de ses établissements en France et hors de France, est estimé à 2.223 millions de francs contre 2.048 millions pour 1976.

Ce chiffre se décompose en : ventes de gaz et divers qui passent de 1.604 millions à 1.813 millions de francs, ventes de biens d'équipement passant de 443 millions à 409 millions de francs.

Il y a lieu de rappeler que les chiffres d'affaires concernant les biens d'équipement varient d'une année sur l'autre en fonction des dates de facturation des grosses unités de production.

### Liquid Air Corporation of North America (Lacna)

Liquid Air Corporation of North America, filiale de L'Air Liquide, a vu son chiffre d'affaires s'élever à 284,495 millions de dollars contre 265,561 en 1976, soit une augmentation de 7 %. Les résultats sont estimés à 19,896 millions de dollars, en diminution par rapport à ceux de 1976 (21,343 millions) à la suite notamment de la dévaluation du dollar canadien par rapport au dollar américain (7,8 % en 1977) ainsi que d'une augmentation des charges financières.

### La Soudure Autogène Française (SAF)

La Soudure Autogène Française a réalisé, en 1977, un chiffre d'affaires estimé à 496,2 millions de francs contre 459,5 millions pour l'année 1976.

Dans ce chiffre, les ventes du Département Soudage sont passées de 426 millions de francs en 1976 à 461 millions de francs en 1977.

### Société Chimique de la Grande Paroisse

Le chiffre d'affaires de la Société Chimique de la Grande Paroisse s'est élevé à 484 millions de francs en 1977, en progression de 8 % sur l'année précédente. Rappelons que la Société produit des engrais azotés simples et complexes qu'elle distribue par son propre réseau commercial ainsi que par des coopératives.

Son Département « Engineering » vend des techniques dans le monde entier ; sa technique de production de gaz riches en hydrogène est du reste complémentaire des techniques propres à L'Air Liquide, son principal actionnaire, dont on connaît l'intérêt qu'il porte à l'hydrogène.

### Société d'Oxygène et d'Acétylène d'Extrême-Orient (S.O.A.E.O.)

Le chiffre d'affaires hors taxes pour la Société d'Oxygène et d'Acétylène d'Ex-

trême-Orient, pour l'année 1977, est estimé à 5,444 millions de francs contre 5,594 millions pour l'année 1976.

Il y a lieu de rappeler que l'ensemble de l'activité de la Société est exercé hors de France principalement par ses filiales dont les plus importantes sont celles de Singapour, de Hong-Kong, de Malaisie.

## Les résultats de Hoechst en 1977

L'exercice 1977 a été décevant pour une grande partie de l'économie allemande. Les espoirs nourris en début d'année ne se sont pas réalisés. Malgré la bonne conjoncture dont ont bénéficié un certain nombre de pays, l'évolution dans son ensemble n'a pas été satisfaisante sur le plan mondial.

1977 n'a pas été une année facile, ni pour l'industrie chimique ni pour Hoechst. Des modifications considérables des cours de change ont renchéri les produits Hoechst à l'étranger et grevé les exportations. Pour ne pas perdre d'importants marchés, la société a dû accepter des réductions de prix sensibles. Sur le marché intérieur également, la concurrence est devenue plus sévère.

Selon les calculs provisoires, le chiffre d'affaires mondial consolidé du Groupe s'établit à 23,3 milliards de DM ; il est inférieur de près de 1 % à celui de 1976. Durant le dernier trimestre 1977, le Groupe a pu améliorer son chiffre d'affaires par rapport aux mois précédents. Cela est dû, il est vrai, presque exclusivement à une augmentation des ventes sur les marchés étrangers, notamment en Asie et en Europe de l'Est où la progression a été satisfaisante.

Favorisée par la bonne situation conjoncturelle de l'industrie automobile, la marche des affaires a été satisfaisante dans le secteur des peintures et vernis. L'accroissement du chiffre d'affaires a également été notable pour les plaques d'impression de la Division Reprographie. Les herbicides nouvellement mis au point ont permis d'augmenter sensiblement les ventes de produits phytosanitaires. En revanche, les matières plastiques et les produits chimiques organiques ont marqué une régression. La situation continue d'être difficile dans le secteur des fibres où l'utilisation des capacités de production demeure insuffisante. En outre, la pression exercée sur les prix des matières plastiques, des produits chimiques organiques et des fibres a été considérable.

La société a redoublé d'efforts pour venir à bout des difficultés sur les marchés allemands et étrangers et pour épuiser toutes les possibilités de réduction des coûts. Elle n'a cependant pas pu éviter des pertes de rendement sensibles. A noter toutefois que les chiffres définitifs pour le Groupe ne sont pas encore établis. Pendant les derniers mois de l'exercice 1977, les capacités de production de

Hoechst AG en RFA n'ont été utilisées en moyenne qu'à 70 %. Les stocks ont été légèrement réduits.

La situation ne s'est pas modifiée au cours des premiers mois de l'année 1978. La chute alarmante du cours du dollar a encore aggravé la situation déjà difficile sur les marchés à l'étranger. La pression exercée sur les prix de nombreux produits persiste et l'utilisation des capacités de production demeure insuffisante. Le chiffre d'affaires de Hoechst AG seule a atteint 9,456 millions de DM, en diminution de 2 % par rapport à 1976 (9,653 millions de DM). Le taux d'exportation est passé de 50,5 % en 1976 à 50,9 % en 1977.

## Du Pont en 1977

L'année 1977 a été bonne pour Du Pont sans être entièrement satisfaisante. Selon le rapport annuel de la Société, le chiffre d'affaires et les bénéfices se sont améliorés par rapport à 1976 et les résultats obtenus ont excédé, en général, ceux de l'industrie chimique aux États-Unis. Cependant, les marges bénéficiaires ont été loin d'atteindre un niveau acceptable.

Le chiffre de vente consolidé s'est élevé à 9,435 millions de dollars, 13 pour cent de plus que l'année précédente, et le bénéfice net à 545 millions de dollars pour l'année. L'amélioration du chiffre de vente et des bénéfices est principalement imputable à un accroissement du volume des livraisons, de huit pour cent. La moyenne des prix de vente dépasse de quatre pour cent celle de 1976.

Les activités internationales de la société constituent 27 pour cent des ventes globales et se sont sensiblement améliorées au cours de l'année. En Europe, le chiffre de vente de Du Pont et de ses filiales européennes a atteint 1,183 millions de dollars soit neuf pour cent d'augmentation. Les produits chimiques, matières plastiques et spécialités se sont trouvés en bonne position mais les fibres ont accusé, en Europe, une nouvelle perte pour 1977. Le total des investissements en Europe s'est élevé de six pour cent.

Les activités de la société relatives aux matières plastiques et aux spécialités (comprenant les produits phytosanitaires et pharmaceutiques, les revêtements, l'électronique, les instruments et les produits destinés à l'impression) participent actuellement pour plus de la moitié à l'ensemble des bénéfices réalisés par la société. Ces produits devraient continuer sur leur lancée ces prochaines années et assurer la majeure partie des bénéfices. En général, le domaine des fibres textiles est toujours en difficulté ; l'offre et la demande pour les fibres non cellulosiques destinées à l'habillement ne devraient pas atteindre un équilibre raisonnable sur le plan mondial, avant 1980. MM. Irving S. Shapiro, Président du Conseil d'Administration de Du Pont et



Edward R. Kane, Président, estiment que 1978 sera «une année relativement bonne pour Du Pont». Dans la perspective actuelle, Du Pont consacra annuellement près d'un milliard de dollars, dans les trois prochaines années, pour agrandir et améliorer ses usines. En 1977, les dépenses d'investissement ont atteint près de 800 millions de dollars.

## Shell Française en 1977

Pour l'ensemble de l'année 1977, le tonnage de pétrole brut traité par les quatre raffineries (les trois raffineries de Berre, Petit-Couronne, Pauillac, appartenant à Shell Française et la raffinerie de Reichstett Vendenheim, appartenant à la Compagnie Rhénane de Raffinage) a été de 22,4 millions de tonnes, contre 23,1 millions de tonnes en 1976.

Les traitements effectués en 1977 pour le compte de Shell Française, déduction faite des tonnages des autres participants de la C.R.R. et des traitements à façon, s'élèvent à 18,8 millions de tonnes contre 20,8 millions en 1976.

L'excédent de capacité de distillation a été maintenu «sous cocon», à l'exception d'une unité à Berre (distillation n° 2), remise en service en cours d'année pour assurer la continuité de marche de l'usine pendant l'arrêt d'entretien de la distillation n° 3 et pour traiter à façon pour le compte de sociétés du Groupe Shell, environ 1 million de tonnes de brut.

À Petit-Couronne, les travaux d'extension de l'unité de production d'huiles paraffiniques à haut indice de viscosité se sont achevés en mars 1977. La première phase de cette unité, dont un accident avait provoqué l'arrêt fin 1976, a été remise en route en septembre 1977.

Dans l'ensemble, le fonctionnement des raffineries en 1977 a été satisfaisant.

Les économies d'énergie réalisées en 1977, par référence à la situation de 1973, sont du même ordre de grandeur qu'en 1976. L'achèvement d'importants investissements visant à améliorer les équipements (notamment à augmenter le rendement des fours) permettra prochainement de progresser à nouveau dans le sens d'une réduction des consommations.

Sous la supervision de la direction «Équipement Raffinage» de Shell Française sont actuellement en cours de réalisation :

- à Berre, l'adaptation de l'unité de distillation n° 1 au fonctionnement en viscoréducteur : les travaux seront prochainement achevés ;

- à Pauillac, la construction d'une unité de désasphaltage au butane des résidus lourds, pour la préparation de matière de charge pour le cracking catalytique : la mise en service est prévue durant le troisième trimestre 1978.

La Direction Équipement suit aussi la réalisation d'installations pour le compte de Shell Chimie, dont on connaît l'important programme d'investissement engagé à Berre.

Mentionnons à ce titre la construction d'une unité de fabrication de polypropylène qui doit s'achever à l'automne 1978 et le lancement des études concernant l'installation de fabrication de chlorure de polyvinyle ainsi que l'ensemble constitué par le nouveau vapocraqueur et ses installations annexes, pour lequel les travaux de préparation du terrain viennent de débiter.

Le chiffre d'affaires 1977 de Shell Chimie s'établit à 1 811 millions de francs, marquant ainsi une progression de + 11 % par rapport à 1976. Cette progression se décompose en :

- + 8,7 % pour les ventes sur le marché intérieur,

- + 17 % pour les ventes à l'exportation.

Cette différence dans les taux d'accroissement enregistrés sur les marchés français et étrangers reflète bien la conjoncture observée en France en 1977 pour l'ensemble du secteur des industries chimiques, où une certaine reprise ne s'est manifestée que grâce au rythme soutenu des exportations.

Pratiquement tous les groupes de produits ont contribué à la progression du chiffre d'affaires mais plus particulièrement les solvants chimiques, les additifs pétroliers, les produits phytosanitaires et les matières plastiques.

L'année 1977 a été marquée par le démarrage à Berre d'une nouvelle unité de production : le polystyrène expansible (ou PSE), d'une capacité de 50 000 t/an.

Il s'y ajoute le démarrage par Agrishell dans la région lyonnaise d'une unité de formulation de produits phytosanitaires.

De plus, Shell Chimie a décidé au milieu de l'année la mise en œuvre d'un important programme d'investissements dans le domaine des produits chimiques de base et des matières plastiques, comprenant, outre l'unité de polypropylène en cours de montage (capacité 70 000 t/an - démarrage fin 1978), la construction d'un vapocraqueur (capacité : 350 000 t/an d'éthylène - démarrage fin 1980) et d'une unité de polychlorure de vinyle (capacité : 145 000 t/an - démarrage fin 1980).

Cette dernière unité sera alimentée en matière première par une usine de chlorure de vinyle monomère construite à Fos dans le cadre d'une association 60 % Shell Chimie - 40 % Produits Chimiques Ugine Kuhlmann.

L'ensemble de ce nouveau programme, qui représente un investissement de l'ordre de 2,5 milliards de francs sur la période 1977-1980, aura pour effet de doubler les actifs industriels de la société d'ici 4 à 5 ans.

## KemaNobel en 1977

Le groupe suédois KemaNobel a, en 1977, augmenté ses ventes de 27 % par rapport à celles de l'année 1976 (2 264 millions de couronnes suédoises contre 1 789 millions). Cependant, le bénéfice réalisé a diminué de 14 millions de couronnes et s'est élevé à 121 millions de couronnes en 1977.

Les investissements ont atteint 215 millions de couronnes, soit 13 millions de plus qu'en 1976.

En Suède, les biens de consommation, le silicium et le polyéthylène basse densité ont contribué à la diminution des bénéfices. Par ailleurs, la filiale Unifos Kemi a vu ses bénéfices fléchir dangereusement. Cependant, les opérations de KemaNobel, réalisées hors de Suède, ont été meilleures.

## Création de CdF Ingénierie

Études Techniques et Réalisations (ETR), société née de la réunion des différents bureaux d'études des Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais, devient aujourd'hui CdF Ingénierie. A ce jour, la répartition du capital est la suivante : Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais : 80 % et Charbonnages de France : 20 %. Le siège social est à Douai, 64 rue des Minimes et les bureaux sont à Lens, 2 route de la Bassée (62) et à Paris, 33 rue de la Baume, 75008.

En 1977, CdF Ingénierie a réalisé un chiffre d'affaires de 62,9 millions de francs, soit une augmentation de plus de 50 % par rapport à 1976. L'activité à l'exportation a été de l'ordre de 20 % de l'activité totale.

Monsieur Jacques Delamarre, Président de CdF Ingénierie, a annoncé que la société porterait son effort sur le développement de ses activités principales tant en France qu'à l'étranger : génie minier, carbonisation, génie hospitalier, architecture et équipements industriels, machines spéciales, traitements des déchets.

CdF Ingénierie a une compétence incontestée dans le domaine de la carbonisation. Elle propose, outre les solutions traditionnelles de carbonisation, des solutions originales constituées par les procédés brevetés du Groupe CdF : fabrication de coke moulu, fabrication du coke électrométallurgique par four tournant, préchauffage, etc. L'appartenance de CdF Ingénierie à un groupe de production disposant de nombreuses cokeries en service lui permet de faire bénéficier le maître d'ouvrage de l'expérience d'exploitation constamment mise à jour et de lui proposer des prestations de formation en usine.

Dans le domaine du traitement des déchets, CdF Ingénierie applique son expérience des problèmes de combustion à la destruction des déchets des collecti-

vités et des industries ; elle met en œuvre divers procédés : incinération par four de type Seghers CEC, fabrication de compost à partir d'ordures ménagères, fabrication d'ordures broyées, et particulièrement le Combor dont elle a la licence exclusive et qui permet la transformation des ordures ménagères en un combustible à bon pouvoir calorifique. A l'exportation, elle est aidée par une implantation d'antennes et de correspondants dans 35 pays et s'appuie sur l'organisation du Groupe CdF.

## Nouvel abrasif De Beers

Un nouvel abrasif au diamant synthétique mis au point par De Beers pour la rectification à sec des carbures de tungstène cémentés permet d'obtenir un taux d'enlèvement de matière beaucoup plus élevé que les grains standards à revêtement métallique.

Ce dernier-né de la gamme d'abrasifs au diamant synthétique De Beers pour liant résinoïde, baptisé CDA-M (Carbide Diamond Abrasive - Multigrain), constitue une extension du principe de la structure mosaïque qui a largement contribué au succès du CDA lancé il y a plus d'un an.

Les grains de CDA-M sont composés de plusieurs fines particules de diamant retenues dans une matrice métallique servant de lien chimique puissant entre le métal et le diamant. La structure globale est consolidée par fusion des surfaces métalliques.

La mise au point du CDA-M par les chercheurs de De Beers représente une innovation importante, la structure composite donnant un abrasif alliant les caractéristiques d'enlèvement de matière des gros grains et les états de surface obtenus avec les abrasifs plus fins. Cette combinaison unique de propriétés élimine le besoin de fabriquer différentes grosseurs de grains, un seul produit pouvant s'adapter à de nombreuses applications de rectification à sec de carbures cémentés.

Les tests effectués dans les centres de recherche et d'applications techniques ont permis de comparer le rendement du CDA-M à celui d'autres abrasifs diamant standards à revêtement de nickel, dans les conditions d'usinage habituellement employées dans l'industrie.

## Nouveaux produits chez Bayer

Bayer présente quatre nouveaux produits :

- Le Jaune <sup>(R)</sup>Levalan N-GLS est un colorant Bayer, homogène, à complexe métallifère monosulfoné 1:2 pour la teinture de la laine et des fibres de polyamide.
- Le bleu foncé <sup>(R)</sup>Astrazon 2R est une nouvelle marque économique de bleu foncé de Bayer AG. On l'utilise pour la teinture des fibres acryliques et modacryliques ainsi que pour les textiles mixtes

en fibres acryliques et laine, fibres celluloses, de polyester et de polyamide.

● Le <sup>(R)</sup>Blankophor 42017 de Bayer est un azureur polyester avec une nuance neutre qui convient également pour <sup>(R)</sup>Qiana.

● L'<sup>(R)</sup>Avolan DR liquide est un dispersant de la société Bayer AG pour la teinture des fibres polyester, triacétate et polyamide avec des colorants dispersés. Ce produit anionique a un degré d'efficacité élevé. On l'utilise non dilué dans des installations de dosage et des stations de produits chimiques à fonctionnement automatique.

Renseignements : Bayer France S.A., 49-51, Quai National, 92806 Puteaux Cedex.

## L'amidure de sodium en grands conditionnements

La Division Produits chimiques de la Degussa de Francfort-sur-le-Main a obtenu une autorisation spéciale pour l'expédition de l'amidure de sodium ( $\text{NaNH}_2$ , environ à 95 %) en grands conditionnements. Ce produit qui ne pouvait être livré jusqu'à présent qu'en conditionnements d'une contenance allant jusqu'à 25 kg est dès à présent à la disposition des grands consommateurs également sous forme de barres de 10 kg qui sont conditionnées dans des fûts à couvercle d'une capacité de 100 kg, dotés d'une fermeture à anneau tendeur. L'amidure de sodium est utilisée dans la synthèse organique pour condensations, amidations et réductions.

## Exxon achète une mine de cuivre au Chili

Exxon et le gouvernement chilien ont conclu un accord pour la prise d'une participation majoritaire, par Exxon, dans le capital de Compania Minera Disputada de Las Condes, société d'importance moyenne propriétaire de la mine de cuivre du même nom.

Exxon a effectué le 1er février un premier versement de près de 86 millions de dollars, correspondant à 87 % du capital de cette compagnie. Diverses modalités ont été prévues pour le paiement des 13 % constituant le solde du capital de l'entreprise.

Le groupe Exxon envisage d'effectuer d'importants investissements pour développer la production de cette société qui est actuellement de l'ordre de 37.000 tonnes de cuivre affiné par an.

## Nouvelles de Rhône-Poulenc

### La recherche dans le Groupe

Pour 1977, le budget de la recherche qui regroupe 7 500 personnes en France

et dans le monde, s'est élevé à 1 022 millions de francs. Il correspond à environ 4,3 % du chiffre d'affaires du Groupe.

Ces chiffres montrent l'importance que Rhône-Poulenc accorde à la fonction recherche et développement.

L'activité de recherche et développement du Groupe se répartit en trois grands domaines d'intérêt avec les pourcentages suivants (budget 77) :

- la biologie pour 40,8 % du budget (santé et phytosanitaire),
- la chimie, pour 30,6 % (chimie fine, chimie minérale, pétrochimie),
- les macromolécules pour 28,6 % (textile, polymères et films).

Le pourcentage du chiffre d'affaires consacré à la recherche varie de façon très importante. Les secteurs qui conduisent à des produits hautement élaborés, tels que la santé ou la chimie fine exigent un effort important et allant jusqu'à 10 % du chiffre d'affaires, alors que la chimie minérale ou la pétrochimie, qui aboutissent à une production importante sur la base d'un petit nombre de procédés bien connus restent au voisinage de 1 à 2 % du chiffre d'affaires de leurs divisions respectives.

L'activité de recherche dans ces trois grands domaines présente, bien évidemment, pour chacun d'eux, une certaine spécificité. Mais un trait commun est la nécessité de spécialiser les fabrications et d'accroître la sélectivité de la recherche industrielle. Il n'est plus possible d'être aujourd'hui sur tous les fronts mais il faut choisir un certain nombre de créneaux où le Groupe peut avoir une présence suffisante. Il devient également indispensable de suivre de très près les progrès de la recherche fondamentale. C'est là une tâche immense et Rhône-Poulenc ne peut rester isolé dans son effort. Il est nécessaire que s'établisse une large collaboration d'organismes scientifiques publics et privés. Dans cet esprit, de très nombreux contacts ont été pris avec des universitaires français ou étrangers ainsi qu'avec des chercheurs des grands organismes de recherche de l'État, tels que l'Institut National de la Recherche Agronomique, le Centre National de la Recherche Scientifique et l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale.

Rhône-Poulenc possède huit centres de recherches pluridivisionnaires en France : le Centre Nicolas Grillet à Vitry-sur-Seine (Recherche biologique expérimentale, pharmacie, phytosanitaire, génie médical), le Centre de Recherches des Carrières à Saint-Fons, Rhône (Chimie organique, polymères), le Centre de Recherches de Décines, Rhône, et Recherches techniques de Saint-Fons (Chimie organique, applications, procédés, analyse, environnement), le Centre de Recherches d'Aubervilliers (Chimie minérale et chimie macromoléculaire, procédés), le Centre de Recherches de la Croix-de-Berny

et l'Institut de Biopharmacie à Antony (Chimie appliquée, applications et développement des polymères, recherches et applications agronomiques, et recherches pour l'enregistrement des médicaments), l'Atelier d'applications de Vénissieux, Rhône (mise en œuvre des matières plastiques, diversification dans le domaine médical) et le Centre de recherches techniques de Vitry-sur-Seine (Révision des procédés de fabrication, mise au point de procédés nouveaux).

### La nouvelle unité d'acide acétique

Nous avons annoncé précédemment la décision de Rhône-Poulenc d'investir dans le domaine de l'acide acétique. L'unité sera située à Pardies (Pyrénées-Atlantiques) et possédera une capacité de production de 225.000 t/an. Le procédé de base choisi est celui de Monsanto, sur la carbonylation du méthanol. L'installation reviendra à 500 millions de francs et la mise en service est prévue pour 1980. La capacité mondiale de production de l'acide acétique, en 1977, atteint 3.200.000 t pour une consommation de 2.940.000 t.

film transparent, compositions thermo-plastiques pour moulage, membranes d'osmose, bandes magnétiques, lunetterie...

Acétates solvants : solvants pour plastiques, résines synthétiques et gommages naturelles, utilisés dans la fabrication de peintures, vernis, encres, colles, etc...

Autres dérivés tels que parfums, concentrés d'arômes, esters acéto-acétiques pour produits pharmaceutiques et colorants, stabilisants, accélérateurs de vulcanisation, plastifiants, etc...

Rhône-Poulenc a décidé d'investir dans l'acide acétique pour les raisons suivantes :

1. L'acide acétique et ses dérivés sont un domaine où le Groupe possède déjà d'excellents atouts techniques et commerciaux.
2. La croissance de l'industrie mondiale des produits issus de l'acide acétique a été relativement forte au cours des dernières années.
3. En aval, Rhône-Poulenc est bien placé dans les domaines des produits fabriqués à partir d'acide acétique, avec une position européenne de premier plan et une bonne place au niveau mondial.

Principaux pays producteurs	Capacités t x 10 <sup>6</sup>	Consommation t x 10 <sup>6</sup>
U.S.A.	1,270	1,200
Europe	1,030	0,900
dont R.F.A.	0,300	
G.B.	0,250	
France	0,150	
Japon	0,600	0,540
Reste du Monde	0,300	0,300
(dont filiales de Rhône-Poulenc au Brésil et en Argentine)		
<b>TOTAL</b>	<b>3,200</b>	<b>2,940</b>

On peut ainsi estimer les **utilisations de l'acide acétique** dans le monde occidental, en 1977 :

- Acétate de vinyle monomère : 41 %
- Anhydride acétique-acétate de cellulose : 19 %
- Esters acétiques : 12 %
- Acide téréphtalique - D.M.T. : 9 %

Acétate de vinyle : transformé en acétate de polyvinyle, alcool polyvinylique, butyral polyvinylique, résines copolymères, chlorure-acétate de polyvinyle pour les applications suivantes : colles, dispersions aqueuses pour peintures, couchage du papier, adhésifs pour tous matériaux, apprêts textiles, verre de sécurité (pare-brise...), co-polymères (par exemple avec le PVC pour la fabrication de disques).

Acétate de cellulose (Acétol) : filtres cellulosiques (filtres à cigarettes), fibre acétate, vernis, revêtements protecteurs (anti-corrosion), film photographique,

4. En amont, la dispersion des fabrications et la présence d'unités passant par l'intermédiaire de l'acétaldéhyde, technique qui va se trouver dépassée, créent pour le Groupe le risque de n'être plus compétitif au terme de quelques années. De plus, la production globale est, dès à présent, insuffisante et une extension des fabrications, sur la base d'un procédé moderne, s'aurait rapidement indispensable. Le choix s'est porté sur la technique Monsanto.

#### Le procédé Monsanto

Il existe actuellement un grand nombre de procédés conduisant à l'acide acétique à partir de matières premières assez diverses : essences légères, éthylène, acétylène, butane, méthanol et oxyde de carbone. Entre eux, de plus en plus, c'est au niveau du choix de ces matières premières que se font les différences de prix de revient. Le procédé Monsanto offre à l'heure actuelle une réelle opportunité en permet-

tant de remplacer l'éthylène, matière première la plus courante aujourd'hui, par le méthanol et l'oxyde de carbone.

Le principe est le suivant : on fait réagir de l'oxyde de carbone sur du méthanol dans un milieu liquide contenant un catalyseur à base de métal précieux (rhodium) et un iode organique, promoteur de catalyse. Le choix catalyseur-promoteur autorise les conditions de réaction assez douces (moins de 200 °C et une pression inférieure à 50 bar) et confère au procédé une très grande sélectivité, 99 % du méthanol introduit étant converti en acide acétique. Après réaction, l'excès d'oxyde de carbone est séparé ainsi que le catalyseur et l'acide acétique est obtenu, par distillation, sous une forme très pure. Les problèmes de corrosion sont sévères mais ont bien été résolus par l'emploi de matériaux spéciaux.

Cette technique a été largement expérimentée à l'échelle industrielle dans une unité de 170.000 t/an fonctionnant à Texas City, aux U.S.A., depuis 1970. La sélectivité particulière du procédé Monsanto que l'on ne trouve pas toujours dans les autres procédés actuellement employés (Célanèse, BP. Distillers) le rend extrêmement rentable même en regard d'unités classiques déjà amorties. Aussi assiste-t-on à un revirement technique en faveur de ce procédé dans de nombreux pays du monde entier : U.S.A., Grande-Bretagne, Japon, U.R.S.S., pour des unités de taille élevée jusqu'à 270.000 t/an.

### Nouvelle unité de production de colorants métallifères pour PCUK

S'attachant à développer ses points forts, PCUK (Produits Chimiques Ugine Kuhlmann) va augmenter ses moyens de production de colorants métallifères et construire une nouvelle unité de fabrication dans son usine d'Oissel, en Seine-Maritime. L'investissement s'élèvera à 35 millions de francs et l'unité entrera en service à la fin de 1978.

Cette capacité supplémentaire permettra à PCUK de répondre à la demande croissante du marché et d'assurer une bonne compétitivité vis-à-vis de la concurrence étrangère.

Les colorants métallifères possèdent les qualités de haute résistance à la lumière des colorants au chrome classiques, mais leur mise en œuvre supprime totalement la pollution des effluents de teinturerie par les sels de chrome.

Destinés aux articles exigeant des spécifications très sévères, ces colorants sont vendus sous les marques déposées Neutrichrome, Inoderme Extra, Endanil ; leurs applications sont variées : teinture et impression de la laine et des polyamides (habillement, ameublement, automobile), teinture du cuir, coloration dans la masse des fibres polyamides.

Les opérations de synthèse de ces colorants se feront par charge successives discontinues. Les manutentions seront toutes mécanisées et la conduite des appareils sera automatisée. L'enchaînement séquentiel des différentes phases de fabrication sera commandé par un ordinateur. Cette formule a été retenue pour sa grande souplesse d'adaptation à l'évolution de la demande.

La fabrication sera largement intégrée : de la réception des matières premières de base, au conditionnement des colorants prêts à être livrés à la clientèle.

PCUK fabrique et vend la gamme des colorants «Francolor».

### Économies d'énergie : une nouvelle technologie du Groupe ESSO

D'importantes économies d'énergie peuvent être réalisées lors des opérations de raffinage de produits pétroliers et de fabrication de produits chimiques dérivés du pétrole, grâce à un procédé mis au point et développé par les sociétés chimiques du groupe ESSO en Europe. Ce procédé met en œuvre une méthode originale de contrôle par simulation, avec l'utilisation d'agents anti-foulants (anti-dépôts dans les canalisations).

Cette méthode permet d'évaluer l'importance des dépôts laissés par les produits en cours de traitement, et de sélectionner les agents anti-foulants présentant les meilleures caractéristiques pour y remédier. Elle tient compte du type de l'unité de traitement, et des paramètres de fabrication telles que la température, la nature des matériaux d'alimentation, la concentration et l'efficacité des anti-foulants. Même dans le cas de dépôts relativement peu importants, cette méthode permet d'obtenir de précieuses informations en très peu de temps.

Dans les opérations comportant des échanges de température, les agents anti-foulants peuvent diminuer la formation de dépôts solides qui, autrement, seraient susceptibles d'entraîner une baisse de rendement des installations pouvant aller jusqu'à 70 %. La température requise peut ainsi être obtenue avec une moindre consommation de fuel. En outre, la capacité des installations peut être utilisée plus complètement et les interruptions de service pour entretien des installations peuvent être plus espacées.

Les agents anti-foulants permettent de réaliser des économies d'énergie, notamment dans les domaines tels que le pré-chauffage du pétrole brut et les fours d'unités de distillation, le réformage catalytique et la désulfuration, le craquage thermique et catalytique, les opérations de fractionnement et chaudières. En ce qui concerne la pétrochimie, les anti-foulants sont utilisés normalement lors des opérations mettant en œuvre des fours à pyrolyse, compresseurs,

chaudières et autres opérations comportant des échanges de température.

Commentant cette technique, M. R.D. Stamphill, Directeur de l'Activité Produits Spéciaux à Essochem Europe, a déclaré que celle-ci constitue une nouvelle étape technologique dans le domaine des économies d'énergie et un progrès considérable en quelques années seulement - les économies pouvant ainsi être réalisées sont de plusieurs fois supérieures au coût des agents anti-foulants mis en œuvre.

### Complexe d'engrais pour la Yougoslavie

Ina Commerce de Zagreb (Yougoslavie), agissant pour le compte d'Ina Petrokemija, à Kutina, a confié à Pullman Kellogg (Londres) la réalisation d'un contrat avec Creusot-Loire-Entreprise, pour construire et superviser une unité de 1 350 t/jour d'ammoniac.

Kellogg Continental B.V. d'Amsterdam se chargera de l'unité d'urée de 1 500 t/jour. Ces deux unités font partie du complexe d'engrais qui doit être construit à Ina, près du complexe de Kutina, en Yougoslavie. Le complexe comprendra également une unité d'acide nitrique de 450 t-jour, une unité de nitrate d'ammonium de 500 t-jour, une unité d'acide sulfurique de 1 500 t-jour, une unité d'acide phosphorique de 500 t-jour et des unités d'engrais de 1 050, 1 500 t-jour de monophosphate d'ammonium/azotophosphate-potassium.

L'ensemble des deux complexes fournira environ 60 % de la consommation qui est prévue en Yougoslavie.

### Nouvelle usine à Visé dans la province de Liège

Les sociétés Bayer AG et Owens Corning Fiberglass Corp. ont décidé de s'associer pour former une nouvelle société de droit belge la S.A. BayerOwens Corning Glasswool. Celle-ci installera une usine pour la production de matériaux isolants à base de fibres de verre, dans le parc industriel de Visé.

L'usine représentera un investissement de l'ordre de 1,5 milliard de FB et entraînera la création de 200 emplois nouveaux dans les 2 ans.

Pour la réalisation de ce projet, le bureau de Liège de la société d'ingénierie Coppée-Rust a été chargé d'une mission couvrant une partie importante des études.

La mise en marche est prévue fin 1979.

### Résultats des études sur les effets du styrène monomère sur les animaux

Le Groupe d'Étude pour le Conditionnement Moderne (GECOM) fait part des

conclusions définitives des études, menées sous la direction du Professeur C. Maltoni à l'Institut de cancérologie de Bologne, sur les effets à long terme du styrène monomère sur des animaux :

Le programme d'essais biologiques à long terme sur le styrène, mandaté par plusieurs sociétés européennes et japonaises, a commencé il y a près de trois ans.

Les expériences prévues par le projet initial ont été accomplies sur des rats traités par inhalation (expérience BT 101) et par ingestion (expérience BT 102).

En outre, le Centre du Cancer de Bologne a commencé au même moment deux autres expériences concernant les effets du styrène sur les rats, l'une par injection endopéritonéale (expérience BT 103) et l'autre par injection sous-cutanée (expérience BT 104)

Les quatre séries d'expériences sont terminées et l'examen complet des données biologiques et histopathologiques a été effectué.

Dans les conditions d'expérience, le styrène, qu'il soit administré par inhalation, par ingestion ou par injection, n'a montré aucun effet sur la survie ni sur le poids des animaux.

En ce qui concerne les néoplasmes, on a pu observer une grande variété de tumeurs, aussi bien dans les groupes traités que dans les groupes-témoins. Elles comprenaient des tumeurs mammaires (fibroadénomes et fibromes, carcinomes, sarcomes et carcinosarcomes), des carcinomes des glandes de Zymbal, des acanthomes et des papillomes de l'estomac des carcinomes de l'utérus, plus d'autres tumeurs diverses.

Après examen des résultats des quatre séries d'expériences, on peut faire l'analyse suivante :

1) A notre avis il n'y a pas de différences significatives entre la fréquence des tumeurs observées dans les groupes traités et dans les groupes-témoins.

2) On a remarqué un léger accroissement du nombre des tumeurs mammaires, ainsi qu'une réduction modérée de la période de latence, parmi les animaux traités au styrène par inhalation, mais sans relation entre la dose et l'effet. On doit cependant souligner que, dans la population de rats utilisés, la fréquence des tumeurs mammaires est relativement élevée, que l'on observe couramment des variations de cette fréquence d'un groupe à l'autre et que les résultats de nos autres expériences ne permettent pas d'établir une corrélation entre l'exposition au styrène et les tumeurs mammaires.

L'évaluation statistique est en cours.

De son côté, la Manufacturing Chemist Association (U.S.A.) vient de faire connaître les résultats de deux séries d'expérimentations confiées à Dow Chemical sur la tératogenèse et la cancérogenèse du styrène inhalé. D'après les informations

parvenues il est possible de formuler les premières conclusions suivantes :

● Des femelles de rats et de lapins ont été soumises, durant la gestation, à l'inhalation de vapeurs de styrène à des concentrations de zéro, 300 et 600 parties par million (ppm).

Les chercheurs ne constatent aucun effet embryotoxique ni foetotoxique chez le rat et le lapin inhalant 300 ou 600 ppm de styrène.

Si l'on note quelques effets sur les rates (réduction du gain de poids, diminution de la consommation de nourriture, augmentation de la consommation d'eau), ces changements ne sont pas observés chez les lapines.

Aucun effet tératogène n'a pu être mis en évidence chez ces deux espèces animales soumises à l'inhalation du styrène.

● La seconde étude porte sur l'inhalation par des rats mâles et femelles de vapeurs de styrène à des concentrations de zéro, 600 et 1 000 ppm, six heures par jour, cinq jours par semaine. L'expérimentation a duré 24 mois et les rats ont été exposés pendant la plus grande partie de leur vie.

Il faut noter que de nombreux cas d'une pneumonie chronique spécifique au rat, maladie sans rapport avec l'exposition au styrène ont affecté aussi bien les rats témoins que les rats testés.

Les conclusions suivantes sont rapportées par la M.C.A. :

1) Sur le plan toxicologique, aucun changement significatif n'a été observé pour les paramètres biochimiques et hématologiques. On a noté une diminution significative des poids moyens des mâles, et une légère (mais statistiquement significative) augmentation du poids des foies des femelles à la plus forte exposition.

2) Les rats mâles, exposés aux vapeurs de styrène à 600 et 1 000 ppm, n'ont montré aucune lésion ou tumeur imputable à cette exposition. Chez les femelles soumises à ces mêmes expositions, il est pos-

sible qu'il y ait augmentation du taux de fréquence de tumeurs du type lymphoïde ou hémato-poïétique. Ces données pourraient laisser penser qu'il existe un rapport entre l'exposition de ces rates aux vapeurs de styrène à des concentrations élevées et une augmentation de la fréquence de ces tumeurs, par rapport à la population témoin.

Chez les rats mâles, cette relation est encore plus douteuse, mais pourrait être interprétée comme allant dans le même sens que ce qu'on a observé chez les femelles. Mais de toute façon, il est difficile de tirer une conclusion, du fait de la mortalité précoce par pneumonie qui a compliqué cette étude.

Le rapport définitif concernant cette expérimentation sera disponible vers fin juin prochain.

La MCA précise, en outre, que les études à long terme conduites pour son compte par Litton-Bionetics, Inc, et celles menées par l'Institut National du Cancer aux Etats-Unis, n'ont montré aucune relation entre l'exposition au styrène et l'apparition de tumeurs.

## Environnement

Le Prix du Conseil Supérieur des Installations classées a été décerné à la société Potasse et Produits Chimiques (P.P.C.). La société est filiale à 50 % de Thann et Mulhouse, elle-même filiale à 72 % de Rhône-Poulenc. Situées à Thann (Haut-Rhin) dans l'enceinte de l'usine Thann et Mulhouse, les unités de production de Potasse et Produits Chimiques concernent principalement l'électrolyse du sel (chlorure de potassium et de sodium) provenant des Mines de Potasse d'Alsace toutes proches. De cette activité originale et unique en France découlent plusieurs productions :

● chlore (72 000 t/an) destiné à la chimie

et à diverses autres industries comme la papeterie ;

● carbonate de potassium (66 000 t/an) verrerie, etc.,

● potasse (12 000 t/an) et soude (18 000 t/an) détergence, etc.

Le processus d'électrolyse du sel selon le procédé P.P.C. met en œuvre une cathode à base de mercure. Ce dernier est recyclé en presque totalité. Mais une toute petite partie de ce mercure demeure toutefois dans les effluents : des boues et des eaux. Chaque jour, l'usine P.P.C. se trouve en présence de 16 tonnes de boues et de 120 m<sup>3</sup> d'eaux résiduaires contenant du mercure. Jusqu'à l'année dernière, ces effluents subissaient un traitement destiné à concentrer et neutraliser le mercure, mis ensuite en décharge sur un teruil, tandis que les eaux contenant encore des traces de métal étaient rejetées. Au terme de plusieurs années de recherches, les ingénieurs de P.P.C. ont mis au point un nouveau procédé qui permet d'isoler la quasi totalité de ce mercure résiduaire et de le recycler dans les circuits de production.

Une station de démercurisation fondée sur ce procédé a été mise en service à Thann au printemps 1977. Le rendement de cette station représente une performance technologique ; au niveau de la démercurisation des effluents : il varie entre 99 et 99,9 %.

Les traces de mercure restant après traitement sont insignifiantes : 96 g/jour dans les boues au lieu de 20 kg/jour précédemment et de 9 g/jour dans les eaux au lieu de 160 g/jour auparavant.

Cette station ultra moderne qui a coûté 11 millions de francs a obtenu le prix 1977 du Conseil Supérieur des Installations classées. Ce prix créé à l'initiative du Ministère de la culture et de la qualité de la vie est destiné à récompenser chaque année une réalisation industrielle marquante dans le domaine de la lutte contre la pollution.

**M. Roger Levy**, Directeur du Service central de microanalyse du C.N.R.S. prendra sa retraite en juin prochain. Sorti ingénieur de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris en 1932, il devint, à titre militaire puis civil, collaborateur du professeur A. Damiens avec lequel il travailla sur le fluor; il passa ensuite quatre ans dans l'industrie, notamment comme chef d'un laboratoire d'analyses et d'essais de matériaux et alliages. Attiré par la recherche, il entra, en 1938, au Collège de France où, sous la direction de Henri Moureu, il aborda différents problèmes de thermo-chimie et de semi-microanalyse. Après la guerre, il continua à collaborer avec M. Moureu dans le cadre du service de recherche du Laboratoire municipal de Paris, dans les domaines de la chimie des propergols et dans celui de la micro-analyse. Il fut nommé à la tête de la Section de microanalyse, nouvellement créée, du Laboratoire municipal; parallèlement aux travaux d'exécution de microanalyses, il y effectua des travaux de recherche microanalytique, dont ceux de sa thèse de doctorat, et y forma de nombreux personnels de laboratoires de microanalyse français et étrangers où furent simultanément implantés les méthodes et les appareillages mis au point et normalisés au Laboratoire municipal. La qualité des résultats obtenus par M. Levy et les nombreux services qu'il rendait aux chimistes attirèrent l'attention du C.N.R.S., qui le nomma directeur du Service central de microanalyse créé en janvier 1959.

Ce service n'a cessé depuis de se développer, et son effectif atteint actuellement 88 personnes. Les méthodes et les appareils les plus modernes y sont étudiés et mis en œuvre, et son champ d'activité s'étend constamment, non seulement du fait de la prise en charge des dosages microanalytiques d'un nombre croissant d'éléments chimiques, mais aussi du fait de l'extension de ses travaux du domaine de la microanalyse organique à ceux de la microanalyse minérale et du dosage microanalytique des traces.

Les publications de M. Levy, ses nombreuses missions et conférences tant en France qu'à l'étranger, lui ont acquis une grande réputation sur le plan national et international. C'est ainsi qu'il a été de 1965 à 1971, secrétaire de la Commission des méthodes microchimiques et de l'analyse des traces de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, et qu'il a présidé, en 1966 et 1967, la Division Chimie analytique de la Société Chimique de France.

De nombreux prix et distinctions ont déjà récompensé ses travaux. Alors qu'il était encore étudiant, il reçut la médaille de bronze de la Société d'Encouragement au Progrès. Officier de la Légion d'Honneur, et Commandeur des Palmes académiques, il est aussi lauréat de l'Académie des Sciences, médaille d'or de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale et il s'est vu décerner la médaille Fritz Pregl par la Société autrichienne de microchimie.

## **Section 18 du C.N.R.S. (Chimie organique biologique et thérapeutique)**

### **Éléments de prospective scientifique**

La Commission 18 du CNRS a établi, sur la base d'un projet préparé par MM. Barton, Mathieu et Potier, un document destiné à préciser les points de vue prospectifs qui se sont dégagés au cours de ses dernières réunions. Ce document n'a qu'une valeur indicative, et non normative. La Commission 18 a toujours cherché à être accueillante à tout projet novateur, scientifiquement intéressant, et surtout à tout programme original dont les premiers résultats soient prometteurs.

Par contre, elle cherche à ne pas soutenir un projet simplement parce qu'il se place dans un domaine à la mode, ou dans un domaine qu'elle estime, en soi, rentable. L'énumération faite ci-dessous des thèmes qu'elle souhaiterait voir se développer, et de ceux qui lui paraissent devoir être

découragés, ne constitue donc pas une liste de programmes conduisant automatiquement au succès, ou à l'échec, d'une demande de crédits ou de postes !

### **Travaux à développer**

- Synthèse de substances présentant des éléments structuraux nouveaux (en liaison avec les chimistes organiciens proprement dits), ou des activités biologiques. Priorité aux méthodes élégantes, originales, à haut rendement : pas de "boucherie chimique", même si elle conduit au résultats.
- Développement de réactions biomimétiques, ou pseudo-biomimétiques (c'est-à-dire mettant en jeu des mécanismes identiques à, ou voisins de ceux des réactions biosynthétiques enzymatiques).
- Extraction et étude de substances

naturelles ayant une activité biologique, ou appartenant à des groupes taxonomiques inexplorés (notamment animaux), ou importantes pour l'agronomie (phéromones, etc.). Dans le cas particulier de la chimie marine, éviter la tentation de l'extraction "pour voir", sans justification externe.

- Développement des méthodes de traitement des données spectrales (automatisation, interfaces avec systèmes informatiques), en liaison avec les informaticiens et les instrumentalistes.

- Développement des méthodes d'étude de reconnaissance des formes (relation structure/activité biologique).

- Étude des problèmes chimiques posés par la biologie, et dans lesquels des biologistes soient disposés à partager l'effort, et le mérite éventuel (pas de travail où la biologie soit un prétexte, mais où les biologistes se moquent des résultats escomptés). Attention au choix, et à la bonne description, des systèmes biologiques utilisés comme tests !

- Analyse structurale détaillée de systèmes complexes à intérêt biologique.

- Étude des mécanismes de biosynthèse en relation directe avec une activité biologique (métabolites, pro-drogues), ou

quand ils peuvent élucider un aspect biochimique précis.

- Chimie des peptides : la Commission souhaite voir un *petit* nombre d'équipes se consacrer à cette chimie, mais craint un engouement conduisant à une dispersion sur des problèmes secondaires. Certains problèmes restent mal résolus, en particulier pour la détermination de la pureté des peptides de synthèse. La concertation avec les biochimistes et biologistes est, là aussi, nécessaire, mais la Commission souhaite que les groupes s'engageant dans ce domaine analysent bien si on leur demande de jouer un rôle d'assistance (dont la valeur devra être jugée par les demandeurs d'aide), ou si on leur suggère des problèmes (dont l'intérêt dépendra aussi des solutions apportées, sur le plan chimique).

- Chimie des oligonucléotides : la position détaillée ci-dessus est valable pour ce domaine, où la demande des biochimistes semble pressante, et où les problèmes chimiques sont nombreux.

- Immuno-chimie et problèmes apparentés : p. ex. produits des parois, phénomènes chimiques de "reconnaissance", déterminants chimiques des groupes sanguins, sélectivité d'action sur différents

types de cellules, aspects chimiques de la résistance aux antibiotiques, etc.

- Toxicités et pollutions : du point de vue de la Commission 18, ce sont évidemment les aspects originaux des méthodologies adoptées qui peuvent justifier un accueil favorable.

Il résulte, *a contrario*, de la liste précédente, que la Commission 18 souhaite ne pas soutenir les travaux faits "à chimie perdue", c'est-à-dire ceux où seul importe l'obtention d'un produit donné, même si les méthodes utilisées sont bien connues, peu sélectives, très chères, etc. Certains de ces travaux sont évidemment nécessaires, en particulier dans des séries actives p. ex. du point de vue thérapeutique ou agrochimiques, mais la Commission 18 estime qu'elle n'a pas à fournir les moyens nécessaires (qui doivent provenir de l'ANVAR, ou de l'industrie). Il en est de même, pour les études (même fines) de structures ou les synthèses de substances naturelles, mais sans intérêt biologique ou structural particulier. La Commission 18 met en outre en garde contre le prétexte de recherche de composés "potentiellement" actifs.

## A. T. P. « Cellulose et papier » : projet d'appel d'offres 1978 \*

Cette A.T.P., lancée par le C.N.R.S., la D.G.R.S.T. et le C.T.P., est dotée d'un budget de 1 million de francs.

L'ensemble des sujets proposés a pour but d'apporter les connaissances fon-

damentales nécessaires pour maîtriser les phénomènes survenant au cours de la fabrication du papier, pour créer de nouveaux types de produits papetiers, et pour utiliser les sous-produits.

Les trois grands thèmes de recherches pour 1978 sont les suivants :

- Physico-chimie, réactivité et phénomènes interfaciaux dans les matériaux

constitutifs du bois (composite naturel organisé)

- Caractérisation et propriétés physiques d'une suspension de fibres et/ou de charges

- Étude physique et mécanique du papier au cours et après élaboration.

Date limite de dépôt des dossiers : 15 mai 1978.

\* Le texte complet de cet appel d'offres a été publié dans la "Lettre d'information" du C.N.R.S. de mai 1977, et sera publié dans celle d'avril 1978.

# CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

La plus importante gamme  
de détecteurs spécifiques

# Tracor

France

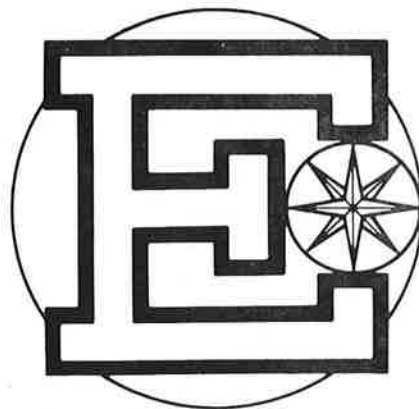
**Nouveau  
SYSTEME  
D'INTRODUCTION  
CAPILLAIRE**



- Détecteur à photométrie de flamme S linéarisé et P.
- Détecteur à conductivité électrolytique de Hall : Halogènes N et S.
- Détecteur thermoionique à stabilité et sensibilité accrue : N et P.
- Détecteur à capture d'électrons. Ni 63 alimentation pulsée et linéariseur.
- Détecteur à photoionisation Hnu.
- Détecteur ultrasonique.
- Ionisation de flamme et catharomètre.

**Tracor France**, 8, rue Le Corbusier,  
Silic 202 - 94518 Rungis - Tél. : 686-15-47

Traitement de l'information - Intégrateur - microprocesseur  
Tap system.



## EURO TRADUCTION®

Traductions techniques  
interprétariat

dactylographie  
en langue étrangère

*devis gratuit  
service coursier*

**225.03.36  
359.74.33  
723.46.11**

**35, avenue de Friedland  
75008 PARIS**

MEMBRE DE LA CHAMBRE NATIONALE DES ENTREPRISES DE TRADUCTION



# FÉDÉRATION

# FRANÇAISE

# DE CHIMIE

## Le Centre d'Information Spectroscopique (C.I.S.)

par Mme D. Sandino et G. Emschwiller

### Introduction

Le G A M S, association sans but lucratif, réunit les utilisateurs des méthodes spectroscopiques et physico-chimiques d'analyse, des constructeurs d'appareils scientifiques, des chercheurs, des ingénieurs de divers établissements ou laboratoires d'État, universitaires ou industriels.

Une des missions du G A M S est de fournir à ses adhérents de la documentation, principalement en spectroscopie. Celle-ci revêt plusieurs formes :

- publications périodiques scientifiques
  - ouvrages spécialisés
  - nouveautés en matière d'appareils scientifiques
- mais, surtout, dans certains domaines où la documentation joue un rôle essentiel pour l'analyse, le G A M S rassemble, depuis 1955, des collections de spectres d'origines diverses. L'ampleur de ces collections fait qu'elles constituent une sorte de banque de données spectrales dénommée : Centre d'Information Spectroscopique et Physico-chimique d'Analyse, par abréviation C.I.S.

### I. Description de la banque de données

#### I. 1. Collections de spectres

Une collection de spectres est un outil indispensable pour de nombreux laboratoires mais sa constitution est devenue onéreuse. Dès 1955, le G A M S entreprit de rassembler de la documentation infrarouge à la disposition et avec le concours de ses adhérents (1). Mais on ne put guère recueillir qu'un millier de spectres par an, ce qui était notoirement insuffisant. On en vint donc nécessairement à faire appel à des éditeurs de données spectrales :

- Sadtler Research Laboratories
- Coblentz Society
- American Petroleum Institute (API)
- Documentation of Molecular Spectroscopy, d'origine allemande (DMS)
- Infrared Data Committee of Japan, etc...

Il faut noter que la publication de certaines collections a été arrêtée, ainsi DMS en 1974 et prochainement IR Data Committee of Japan ; de la sorte, la diversité des origines tend à faire place à une centralisation des données par les laboratoires Sadtler qui englobent dès à présent plus de la moitié de la documentation totale.

Le C.I.S. rassemble et diffuse, auprès de ses adhérents de l'information spectrale qui ne se limite pas à la spectroscopie infrarouge, mais s'étend à l'ultraviolet, au visible, à la spectroscopie Raman, à la Résonance Magnétique Nucléaire et à la spectrométrie de masse. Cependant la majeure partie de la collection concerne l'infrarouge.

Un bref inventaire de nos collections permettra de donner une idée de leur importance : nous possédons 200 000 spectres infrarouges. Il s'agit pour la plupart de spectres de corps purs, mais 31 000 d'entre-eux sont ceux de produits commerciaux de caté-

**Groupeement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et physico-chimiques d'analyse, 88 Boulevard Maiesherbes, 75008 Paris.**

gories aussi diverses que les produits agricoles, biochimiques, tensio-actifs, alimentaires, monomères et polymères, etc. Dans la majorité des cas, le spectre est enregistré entre 2,5 et 15  $\mu\text{m}$  domaine de l'infrarouge normal, mais nous possédons également 20 000 spectres dans le proche infrarouge (1 à 3  $\mu\text{m}$ ) et des spectres dans l'infrarouge lointain jusqu'à 50  $\mu\text{m}$ .

Les premiers spectres édités étaient réalisés avec des appareils à prisme, mais actuellement 50 % des spectres ont été enregistrés avec des appareils à réseaux. Ces spectres ainsi obtenus sont mieux résolus et couvrent tous un domaine spectral plus étendu, allant de 3  $\mu\text{m}$  à 40  $\mu\text{m}$ .

Par ailleurs, nous possédons également :

- 28 500 spectres UV
  - 37 000 spectres RMN
  - 14 500 spectres de masse
- soit un total d'environ 300 000 spectres.

Les collections ainsi réunies s'accroissent régulièrement d'environ 10 000 spectres par an.

Le C.I.S., par l'ampleur de ses collections, particulièrement en infrarouge, semble unique en France et peut-être même en Europe (2). L'Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie de Dortmund ne fait rien de comparable, bien que co-éditeur de la collection DMS comprenant environ 25 000 spectres infrarouges ; il poursuit la publication de catalogues où les spectres infrarouges sont associés aux spectres Raman, mais ne rassemble pas de documentation extérieure à son organisme. C'est surtout un centre de recherche.

## I. 2. Catalogues et répertoires

Chaque collection de spectres possède ses propres catalogues alphabétiques, numériques et par formules moléculaires. Les catalogues Sadtler sont particulièrement complets puisqu'on y trouve réunies les références non seulement des spectres infrarouges Sadtler, mais aussi celles de la collection Coblenz, ainsi que les références des spectres ultraviolets et RMN de Sadtler.

Toutes les collections de spectres infrarouges, d'origines diverses ont été regroupées et classées par la Société ASTM (American Society for Testing and Materials). Des catalogues alphabétiques, numériques et par formules moléculaires regroupent 150 000 spectres : à chaque spectre est attribuée une référence qui comprend un numéro d'ordre suivi de deux (ou trois) lettres suivant les cas, décrivant son origine. La première lettre correspond à la collection du spectre par exemple : C pour Sadtler, A pour API, F pour DMS. La seconde décrit le domaine spectral couvert : A pour l'infrarouge normal et G pour l'infrarouge lointain. Par exemple, 180 CA est le numéro d'un spectre infrarouge standard dans la collection Sadtler. Pour les séries commerciales de Sadtler, une troisième lettre est introduite dans la référence, elle permet d'indiquer à quelle série commerciale appartient le spectre.

Enfin, un préfixe A est attribué aux spectres de la collection DMS correspondant à des produits inorganiques (AFA).

Seuls les laboratoires Sadtler, la Société Coblenz et API poursuivent des publications régulières, ce qui a amené la Société ASTM à envisager l'arrêt de ses compilations de données. Les laboratoires Sadtler seraient chargés de reprendre ce travail et surtout de continuer le classement des données spectrales relevées dans des publications scientifiques.

## I. 3. Fichiers

Indépendamment de ces catalogues, ASTM a porté sur des bandes magnétiques tout un ensemble de données spectrales pour les 150 000 spectres répertoriés constituant ce qu'il est convenu d'appeler un fichier.

On y a porté les positions des bandes d'absorption infrarouges, codées avec une résolution de 0,1  $\mu\text{m}$  dans un intervalle de 2 à 16  $\mu\text{m}$ . Pour le lointain infrarouge, la résolution est de 1  $\mu\text{m}$ .

Ce fichier contient également les renseignements sur les propriétés physico-chimiques des corps : point d'ébullition ou de fusion, composition chimique et les groupes fonctionnels, et enfin le numéro de référence du spectre.

Pour les 92 000 premiers spectres, le fichier ASTM a été transcrit sur des cartes perforées Wyandotte (3).

## II. Critique des données

Outre ses fonctions de réunir, conserver et exploiter la documentation, le CIS s'est attaché, dans le passé, à corriger les erreurs trouvées dans celle-ci en revoyant avec minutie toutes les indications portées sur les spectres et sur les cartes perforées. Les erreurs étaient signalées à l'éditeur qui en assurait la correction.

Actuellement, cette vérification systématique n'est plus possible. En effet, le nombre sans cesse croissant des données spectrales de produits nouveaux et de plus en plus complexes ne permet qu'une vérification ponctuelle et sommaire.

Certaines collections, comme DMS et même IR Data Committee of Japan éditent les spectres infrarouges de manière peu lisible, le dessin étant beaucoup trop réduit. Heureusement les auteurs indiquent en parallèle les sommets des bandes d'absorption en nombre d'onde. Il y a lieu de leur préférer une autre collection lorsque les spectres figurent dans plusieurs. Dans certains cas, seule une partie du domaine spectral est couverte, ce qui rend, maintenant, le spectre à peu près inutilisable.

Enfin les conditions opératoires : la concentration du produit, le support utilisé, peuvent jouer un rôle important en modifiant la forme et l'intensité de certaines bandes. Ainsi certains composés réagissent avec le support, par exemple la pastille de bromure de potassium, et font apparaître des bandes supplémentaires qui seraient absentes avec d'autres supports, tel le nujol qui introduit lui-même certaines bandes entre 6,9 et 7,2  $\mu\text{m}$ .

## III. Utilisation des données

III. 1. Jusqu'en 1975, nous avons utilisé les cartes perforées pour procéder aux identifications de spectres infrarouges par tri mécanographique. Le procédé était long car le tri était réalisé bande par bande et demandait en moyenne 3 heures pour une recherche.

L'accroissement du nombre des données et donc du nombre des cartes perforées a fini par poser des problèmes de stockage en même temps qu'il entraînait une augmentation sensible de la durée du tri.

Enfin l'arrêt de la transcription sur cartes par ASTM nous a conduits à abandonner ce système et à recourir à l'utilisation de l'informatique.

III. 2. Plusieurs programmes de consultation des bandes magnétiques ASTM existent actuellement et sont commercialisés. Ils sont difficilement comparables car certains peuvent être adaptés sur un ordinateur maison, d'autres ne sont accessibles qu'en temps partagé, d'autres enfin uniquement par voie postale (4).

Dans tous les cas, le programme de recherche met à profit la structure spéciale du fichier qui se prête à l'utilisation d'instructions logiques du type «et» et «ou». Un spectre est représenté, par exemple, dans le fichier par un bloc de n bits, chaque bit représente une zone de 0,1  $\mu\text{m}$  sur le spectre, des bits correspondant à un sommet de pic seront mis à 1, les autres à zéro. L'introduction d'une tolérance de 0,1  $\mu\text{m}$  pourra être faite par glisse-

ment du spectre à droite puis à gauche et application de la loi du «ou».

Pour des conditions obligatoires, le programme pourra construire un masque constitué par un bloc de  $n$  bits tous nuls sauf dans une certaine zone correspondant à ces conditions obligatoires. Le spectre du fichier sera rejeté si le résultat de la loi «et» avec le masque est 0, sinon il sera conservé.

Un score est calculé pour chaque spectre satisfaisant aux conditions obligatoires, son calcul est en général complexe ; il tient compte des bandes signalées par l'utilisateur comme importantes, de la présence ou de l'absence de bandes supplémentaires et, lorsqu'une tolérance a été introduite sous forme de fourchette, il tient compte de l'écart entre la fréquence introduite et les fréquences du fichier.

Le numéro du spectre et le score correspondant sont rangés en mémoire pour permettre l'impression des résultats classés par ordre de score décroissant en fin de consultation.

### III. 3. Citons parmi les principaux systèmes :

le système Eastman Kodak : il est le seul à utiliser toutes les données du fichier de base. De ce fait son bordereau de résultats est très complet, en particulier le nom des composés est inscrit en entier. Ce système de consultation, relativement lent, n'est disponible que par voie postale.

le système IRIS de Sadtler fonctionne en temps partagé aux USA.

Les résultats sont fournis sous forme de 3 tableaux :

- la liste des 20 meilleurs spectres avec leurs scores
- les propriétés physiques et chimiques codées pour ces 20 spectres
- les propriétés spectrales codées pour les 20 spectres.

le système SIRCH III de ASTM (fourni sous forme binaire translatable pour un IBM 1130 ou 360) ; il se caractérise par une grande vitesse de consultation. Les résultats comprennent les numéros d'identification et les propriétés physiques et chimiques correspondantes, sans indication du score.

le système FIRST I de DNA : Ce programme a été écrit par le même auteur que Sirch III et représente un progrès sensible. Les données peuvent être pondérées ou non, le programme en tient compte pour le calcul du score.

le système IRGO-SINGER (5) qui fonctionne en temps partagé aux USA et que nous utilisons par l'intermédiaire d'un terminal à la CEGOS. L'utilisateur doit répondre à un certain nombre de questions :

- l'introduction des données se fera-t-elle sous forme de fréquence ou de nombre d'onde ?
- l'indication des zones ou des bandes ne sont pas mesurées, pour ces zones le programme ne tient pas compte des données contenues dans le fichier
- zones d'absorption totale ; le programme ne conservera que les spectres ayant au moins une bande dans cette zone
- les pics obligatoires, le programme ne conservera que les spectres comportant les pics correspondants
- les pics principaux et les pics secondaires.

Il est possible à l'utilisateur de fixer le nombre maximal de résultats à lister sur le bordereau final, de préciser dans quelle subdivision du fichier la recherche doit être réalisée, de modifier la tolérance qui est normalement de 0,1  $\mu\text{m}$ , de répondre à un certain

nombre de questions sur les propriétés physico-chimiques du composé.

le système INFRA 6 que nous utilisons également, mis aimablement à notre disposition par une importante société industrielle.

Les données fournies à l'ordinateur (bandes présentes et zones de non absorption) sont pondérées et créditées dans chaque groupe d'un certain nombre de possibilités d'erreurs.

Les recherches se font sur la totalité du fichier et le bordereau final fait état de 30 meilleurs spectres avec leurs scores respectifs.

III. 4. La principale critique à apporter à ces systèmes de recherche automatique vient du codage même des bandes d'absorption des spectres infrarouges. La Société ASTM n'a introduit aucune notion précise sur l'intensité relative des différentes bandes. Il peut en résulter des réponses erronées : les bandes d'absorption sont bien dans la position indiquée mais les intensités relatives ne sont pas respectées. A notre connaissance aucun système, sauf privé, ne tient compte de ce très important paramètre. Les programmes écrits par Fox (6) et Tanabe (7) sont encore à l'état expérimental et sont limités, pour le moment, à un nombre de composés trop restreint.

Un travail de dépouillement du bordereau fourni par l'ordinateur est donc nécessaire afin de visualiser les réponses et effectuer une comparaison effective entre le spectre inconnu et les spectres de référence sélectionnés par le programme de recherche automatique. Cela permet d'éliminer ceux dont la forme et l'intensité des bandes d'absorption sont trop éloignées du spectre étudié et d'aboutir à son identification.

Les programmes décrits ne sont pas prévus pour traiter des mélanges. Encore que certains auteurs R.W. Sebesta et G.G. Johnson (8) aient rédigé un programme capable d'identifier les constituants d'un mélange d'anthracène et d'acide benzoïque. Ce programme MIRET en est encore au stade expérimental.

### Conclusion

En conclusion, comme on peut le voir, le CIS n'est peut-être pas vraiment une banque de données à part entière puisqu'il n'effectue le travail ni de saisie, ni de codage des données spectrales. Cependant, l'originalité du CIS réside principalement dans les possibilités qu'il offre à ses adhérents, à savoir :

- l'accès à une documentation spectrale très fournie, et ceci de manière ponctuelle ;
- l'identification de composés inconnus par leur spectre infrarouge à l'aide des techniques les plus modernes.

### Bibliographie

- (1) E. Lœuille, Organismes d'études spectrographiques, Techniques de l'Ingénieur, 1962.
- (2) G. Emschwiller, Organismes d'études spectroscopiques, Techniques de l'Ingénieur, 1974.
- (3) ASTM, Codes and Instructions for Wyandotte ASTM, Punched Cards Indexing Spectral Absorption Data, May 1964.
- (4) Lachères, Champy et Normand, Compilation automatique des fichiers de spectres infrarouges par ordinateur, 31<sup>e</sup> Congrès du GAMS, 5 au 9 juin 1972, Paris.
- (5) IRGO, Infrared Spectral Search by Computer Sharing. Instruction Manual.
- (6) R.C. Fox, Computer Searching of Infrared Spectra using peak location and intensity data. *Anal. Chem.* 1976, **48**, 717.
- (7) K. Tanabe, S. Saeki, Computer Retrieval of Infrared Spectra by a correlation coefficient method. *Anal. Chem.* 1975, **47**, 118.
- (8) R.W. Sebesta, G.G. Johnson, New Computerized Infrared Substance. Identification System. *Anal. Chem.* 1972, **44**, 260.

# Société de Chimie Biologique \*

## Groupe thématique « Enzymologie »

### 3<sup>e</sup> Réunion des enzymologistes Roscoff 5 - 7 juin 1978

Ces Journées sont organisées par M. Charis Ghelis, Chargé de recherches au CNRS (Laboratoire d'enzymologie physico-chimique et moléculaire) sur le thème :

#### Formation et stabilisation de la structure fonctionnelle des protéines

Le programme provisoire est le suivant :

1. Approches théoriques de la structuration des protéines.
2. Organisation de la structure des protéines d'après les données cristallographiques. (Super-structures secondaires et domaines structuraux).

## Groupe thématique « Protéines »

### 1<sup>ère</sup> Rencontre du 22 septembre 1978

La première réunion du Groupe « Protéines » aura lieu le vendredi 22 septembre 1978, à l'Université René Descartes - Paris V, 45 rue des Saint-Pères, Paris (6<sup>e</sup>).

Le programme scientifique provisoire comprend, dans la matinée, deux exposés généraux et quelques communications. Les exposés seront présentés par le Professeur P. Desnuelle (Lipase et colipase) et par le Professeur Nguyen van Thoai (Structure et fonction des protéines contractiles musculaires et cytoplasmiques).

L'après-midi, en principe, est consacrée à des exposés et communications sur la structure tridimensionnelle des protéines. La date limite de dépôt des fiches d'inscription et des résumés de communications est fixée au 31 mai 1978.

Toute correspondance concernant la réunion devra être envoyée à l'adresse sui-

3. Évolution des structures protéiques.
4. Formation des centres de nucléation et stabilisation des domaines structuraux au cours du repliement des chaînes protéiques. (Approches physico-chimiques, chimiques et immunochimiques).
5. Formation de la structure quaternaire des protéines oligomériques.
6. Réorganisation de la structure des protéines au cours de leur « maturation ».

Des « tables rondes » sont prévues pour développer plus particulièrement certains aspects de ces thèmes.

vante : Professeur Pierre Jollès, Laboratoire des protéines, Université de Paris V, 45 rue des Saints-Pères, 75270 Paris Cedex 06.

Le programme définitif sera envoyé à tous les intéressés vers la fin de juin 1978.

Comme la Société de Chimie Biologique ne subventionne pas les réunions des différentes sections, la participation aux frais d'organisation a été fixée à 10 F pour les membres de la Société de Chimie Biologique et à 50 F pour les non-membres.

Les deux réunions suivantes du Groupe thématique « Protéines », prévues en 1979, seront consacrées l'une à *L'évolution des protéines* et l'autre à *La structure primaire des protéines* (miniaturisation, gain de vitesse, nouvelles stratégies) ainsi qu'à des problèmes immunochimiques.

## Groupe thématique « Lipides et lipoprotéines »

### Journées des 20 et 21 octobre 1978

Une réunion du Groupe (Président : P. Desnuelle, Secrétaire : J. Polonovski) est organisée à Toulouse, les 20 et 21 octobre 1978, par MM. L. Douste-Blazy et J. Asselineau. Deux thèmes principaux comporteront conférences et communications :

- *Phospholipides*,
- *Lipides bactériens*.

Des communications sous forme d'affiches sont également prévues sur tous les

domaines de la biochimie des lipides et lipoprotéines.

Tous les membres de la Société intéressés par cette réunion sont invités à envoyer leurs nom et adresse aux organisateurs et à leur préciser le titre de leur communication éventuelle avant le 15 juin 1978 :

L. Douste-Blazy, Unité INSERM (Biochimie des lipides), Hôpital Purpan, 31058 Toulouse Cedex.

J. Asselineau, Centre de recherches, « Biochimie et génétique cellulaire » du C.N.R.S., 118 Route de Narbonne, 31400 Toulouse.

\* 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06.

# Informations S.C.F.

**79 Assemblée générale annuelle 1978 : Programme scientifique; Programme des Membres associés; Chimie dans la ville; Liste des communications.**

**84 Réunions**

Division Chimie analytique et chimie des solutions : Journées d'étude sur les électrodes spécifiques à enzymes, Toulouse 12 et 13 juin 1978. Réunion du Groupe de radiochimie analytique, le mardi 20 juin 1978, à Saclay.

Section d'Orléans : Séance du mercredi 17 mai 1978 à Orléans.

**85 Communiqués**

Division Chimie de coordination : Tournée de conférenciers

Division Chimie organique : Journées de chimie organique d'Orsay.

**86 Nouveaux Membres**

## 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

# Assemblée générale annuelle 1978

Clermont-Ferrand, 31 mai - 2 juin

L'Assemblée générale annuelle se tiendra dans les locaux de la Faculté de médecine et de pharmacie de Clermont-Ferrand ainsi que dans ceux de la Faculté des sciences située sur le campus des Cézeaux à Aubière.

La séance d'ouverture du mercredi 31 mai (à 9 h 30) qui se terminera par la conférence plénière du Professeur Caïs, se tiendra dans l'Auditorium de la Faculté de pharmacie (28 place Henry-Dunant) à Clermont-Ferrand. Le reste du programme scientifique se déroulera dans les amphithéâtres de chimie situés sur le campus universitaire des Cézeaux à Aubière (Plan page suivante). Le secrétariat de l'Assemblée se trouvera à proximité des amphithéâtres (en 1, indiqué par la flèche sur le plan).

Un service de cars assurera (matin et soir), dès le mercredi matin,

## Programme général

### Programme scientifique

#### Mercredi 31 mai 1978 (matin)

9 h 30, **Séance d'ouverture** dans l'Auditorium de la Faculté de pharmacie, 28, place Henry-Dunant, à Clermont-Ferrand  
Rapport moral du Président  
Approbation des comptes de l'exercice 1977  
Compte rendu d'activité des Divisions  
Remise des prix aux lauréats 1977 de la S.C.F.

10 h 30, **Hommage à Gay-Lussac (1778-1850) : Conférence plénière** de Mme M. Sadoun-Goupil (Centre A. Koyré du CNRS, Paris) :  
*Un brillant exemple du succès de l'École chimique française au début du XIX<sup>e</sup> siècle*

11 h 30, **Conférence plénière** par le Professeur Caïs (Université d'Haïfa) :  
*A coordination chemistry approach to immunochemical studies*

#### Mercredi 31 mai 1978 (après-midi)

##### Campus universitaire des Cézeaux.

14 h 30, **Conférence plénière** par le Professeur Potier (Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette) :  
*Chimie des substances naturelles et chimie thérapeutique*

15 h 30 à 18 h 30

**Colloque 1** : Physico-chimie des solutions aqueuses diluées  
**Conférence** de M. Massard (Bruxelles) :  
*L'emploi de méthodes d'analyses multidimensionnelles dans l'étude de la pollution de l'eau.*

**Colloque 2** : Étude des relations entre la chimie de coordination et les molécules biologiques ou médicamenteuses.

**Colloque 3** : Le carbanion  
**Conférence** par le Professeur Marc Julia (Membre de l'Institut) :  
*Synthèse organique à l'aide des sulfones*

**Colloque 6** : Structure et propriétés physiques des matériaux

20 h 30, Buffet campagnard au Golf de Charade  
Remise du prix Raymond Berr

la liaison entre les principaux hôtels de la ville et les lieux de réunion.

Les repas pourront être pris au restaurant universitaire du campus ; les tickets-repas (18,00 F) seront à la disposition des participants au secrétariat de l'Assemblée annuelle. Les participants pourront, s'ils le désirent, déjeuner dès le mercredi 31 mai dans ce restaurant universitaire : un service de cars est prévu, vers 12 h 45, entre la Faculté de pharmacie et le campus des Cézeaux.

On trouvera ci-dessous, le programme scientifique général, le programme des Membres associés, quelques détails de l'animation « Chimie dans la ville » ainsi que le programme détaillé des divers colloques.

#### Jeudi 1<sup>er</sup> juin 1978 (matin)

9 h, **Conférence plénière** par le Professeur B. Trémillon (Université Paris VI) :

*Des solvants non aqueux, pourquoi faire ?*

10 h à 12 h 30

**Colloque 4** : Analyse des micropolluants organiques et des traces minérales dans les eaux

**Conférence** par Mme F. Erb (Faculté de pharmacie de Lille M. Mallevalle (Société Lyonnaise des Eaux) et M. Montiel (Service des eaux de Paris) :

*Techniques de détection des polluants organiques dans les eaux*

**Conférence** de M. G. Baudin (C.E.A. Fontenay) :

*Progrès récents dans l'analyse des impuretés contenues dans les eaux*

**Colloque 5** : Complexation et transport d'ions par des systèmes biologiques

**Conférence** par le Professeur Simon (Zurich) :

*Transports d'ions à travers des membranes modèles*

**Colloque 6** : suite

**Conférence** par le Professeur M. Pouchard (Université de Bordeaux I) :

*Croissance cristalline et propriétés physiques des matériaux*

#### Jeudi 1<sup>er</sup> juin 1978 (après-midi)

14 h 30, **Conférence plénière** par le Professeur Goodenough (Oxford) :

*Matériaux pour la conversion de l'énergie solaire*

15 h 30 à 18 h 30

**Colloque 4** : suite

Table ronde sur l'ensemble du problème de la pollution de l'eau

**Colloque 5** : suite

**Colloque 6** : suite

**Conférence** par M. Bronoel (Directeur de recherches, CNRS, E.N.S.E.E.G., St-Martin-d'Hères) :

*Matériaux pour l'électrochimie.*

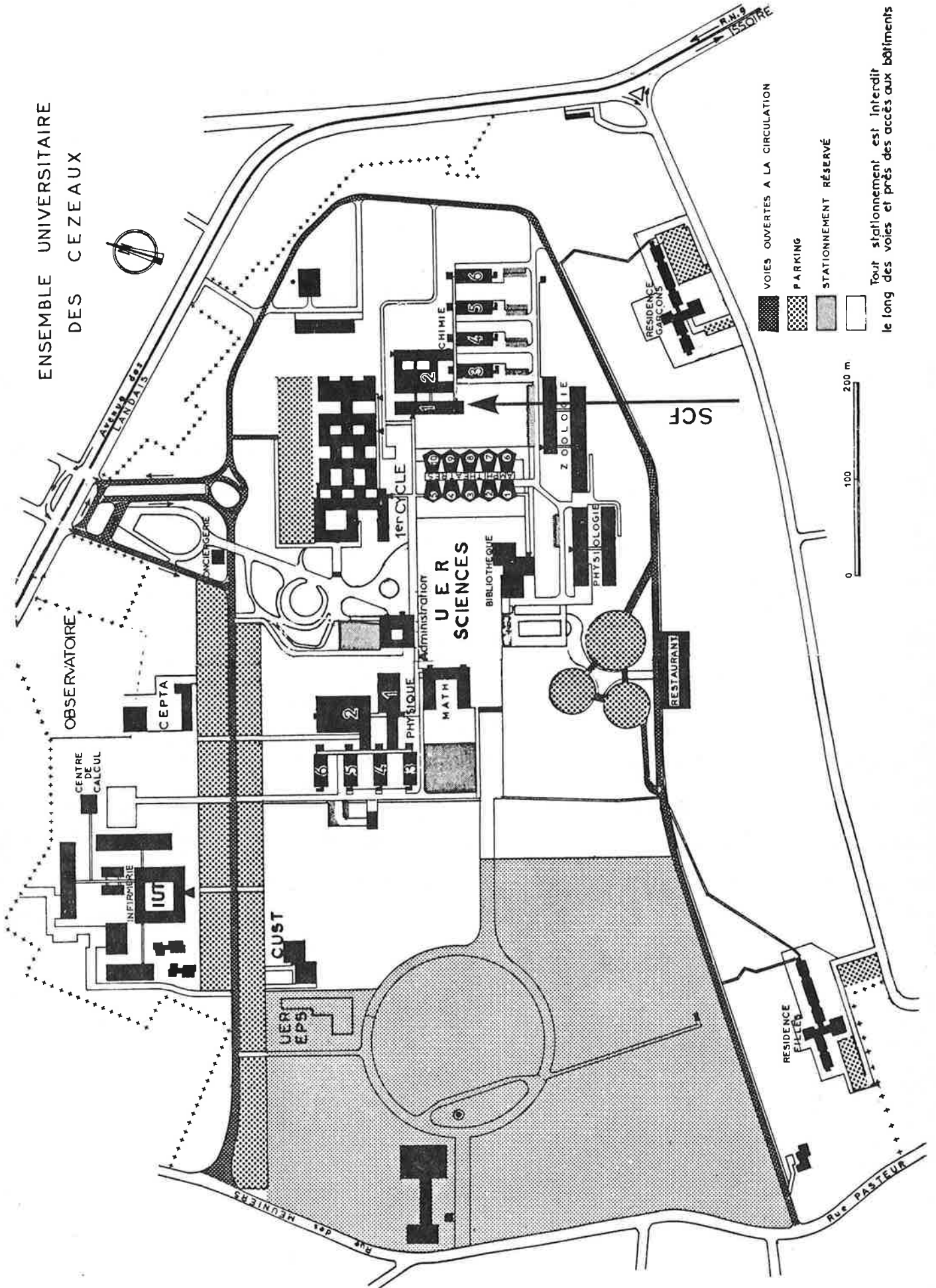
18 h 45, Réception à l'Hôtel de Ville de Clermont-Ferrand

**21 heures, Conférence par le Professeur J. Bénard (Université Paris VII) :**

*Chimie et Société*

dans l'amphithéâtre Chaumerliac de la Faculté de chirurgie dentaire, 11 Bd. du Général de Gaulle à Clermont-Ferrand.

# ENSEMBLE UNIVERSITAIRE DES CEZEAUX





## Vendredi 2 juin 1978 (matin)

9 h, **Conférence plénière** par le Professeur Newbold :  
*Le rôle du laboratoire dans l'enseignement de la chimie*

10 h à 12 h 30

**Table ronde** sur les nouvelles maîtrises de chimie  
Organisée par la Division Enseignement de la chimie

**Colloque 7** : Photodégradation des polymères  
**Conférence** par M. Geuskens (Bruxelles) :  
*Photodégradation et stabilisation des polymères.*

## Vendredi 2 juin 1978 (après-midi)

14 h à 17 h 30

**Colloque 7** : suite

**Colloque 8** : Propriétés rédox des composés organométalliques et de coordination

**Séances de communications libres**

**Programme des Membres associés**

Mercredi 31 mai (après-midi):  
Le Puy-de-Dôme : 20 F

## Conférences et communications présentées aux colloques \*

Les résumés des conférences et des communications seront rassemblés dans une brochure qui sera distribuée aux participants.

**Colloque 1 (31 mai de 15 h 30 à 18 h 30) : Physico-chimie des solutions aqueuses diluées :**  
Organisé par la Division Chimie analytique et chimie des solutions  
Responsables : MM. A. Viallard et Morel.

Conférence de M. Massard (Bruxelles) :  
*L'emploi de méthodes d'analyses multidimensionnelles dans l'étude de la pollution de l'eau.*

R. Gresser, Mme A.-M. Albrecht-Gary, P. Lagrange, J.-P. Schwing (Laboratoire de physico-chimie des composés de coordination et des solutions électrolytiques, ERA 166, E.N.S.C.S., 1, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg) :

*Cinétique de formation et de dissociation de quelques cryptates.*  
M. Jaber, F. Bertin, Mme G. Thomas-David (Laboratoire de chimie analytique II ; Université de Lyon I, U.E.R. de Chimie Biochimie, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne) :

*Étude qualitative et quantitative de formation de complexes en solution aqueuse par spectrométrie Raman. Exemple des oxalates complexes de béryllium.*

A.-H. Roux, G. Roux, J.-P. Grolier (Laboratoire de thermodynamique et cinétique chimique, Université de Clermont 2, B.P. 45, 63170 Aubière) :

*Solutions aqueuses diluées d'acides carboxyliques. Détermination des capacités calorifiques et des densités.*

P. Saulnier (Laboratoire de physique ionique, 123, rue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex) :

*Détermination absolue de la conductivité électrique des solutions d'électrolytes.*

S. Combet et C. Rossi (Laboratoire de physicochimie ionique et moléculaire, 3, place V. Hugo, 13331 Marseille Cedex 3) :

*États de référence distincts dans le cas d'un polyélectrolyte présentant un changement de conformation.*

Jeudi 1er juin (toute la journée):

Lacs et volcans d'Auvergne, avec guide : 35 F (déjeuner facultatif : 45 F)

Vendredi 2 juin (matin):

Visite du vieux Montferrand et de Royat, avec guide : 20 F

## Chimie dans la ville

Poursuivant l'expérience tentée en 1977, à l'occasion de l'Assemblée annuelle tenue à Orléans, la Société Chimique de France, avec l'aide du Bureau National de l'Information Scientifique et Technique (BNIST) organise une animation intitulée «Chimie dans la ville».

A cet effet, une exposition de 800 m<sup>2</sup> sera présentée, sous chapiteau, sur la place principale de Clermont-Ferrand (Place de Jaude), du mardi après-midi 30 mai au samedi soir 3 juin.

Les thèmes qui seront présentés au public sous formes diverses (maquettes, photographies, exposition de matériaux, etc..) sont les suivants : La chimie et les matières premières. Chimie et santé, chimie agro-alimentaire. La chimie et l'environnement. La chimie et l'objet (automobile, bâtiment, etc...).

Des expériences et du matériel de laboratoire seront présentés également. Un certain nombre de films scientifiques seront projetés au cours de cette manifestation.

D'autre part, le Professeur Jacques Bénard, ancien Président de la Société Chimique de France, présentera devant les Membres des Sociétés locales, une conférence intitulée *Chimie et Société* dans l'amphithéâtre Chaumerliac de la Faculté de Chirurgie dentaire, 11, bd du Général de Gaulle, à Clermont-Ferrand.

**Colloque 2 (31 mai de 15 h 30 à 18 h 30) : Étude des relations entre la chimie de coordination et les molécules biologiques ou médicamenteuses :**

Organisé par la Division Chimie de coordination  
Responsables : Mlle D. Chatonier et M. Poilblanc.

M. Padeloup, Mlle C. Brisson (Laboratoire de chimie de coordination du CNRS, B.P. 4142, 31030 Toulouse Cedex) :  
*Chélates formés entre la dopamine et les acides phénylboroniques et paratolyboroniques*

J. Dehand<sup>+</sup>, J. Jordanov<sup>+</sup>, F. Keck<sup>+</sup>, J. Galy<sup>++</sup>, A. Mosset<sup>++</sup>, J.-J. Bonnet<sup>++</sup> (<sup>+</sup> Laboratoire de chimie de coordination, associé au CNRS (ERA 670), Université Louis-Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg ; <sup>++</sup> Laboratoire de chimie de coordination du CNRS, B.P. 4142, 31030 Toulouse) :

*Complexes du cuivre (II) et du zinc (II) avec les dipeptides : glycyl-L-tyrosine, L-méthionylglycine et un nucléoside : la cytidine.*

D. Mansuy, M. Lange et J.-C. Chottard (Laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure associé au CNRS, 24, rue Lhomond, F. 75231 Paris Cedex 05) :

*Réaction du DDT<sup>1</sup> avec les porphyrines du fer (II). Isolement du complexe vinylidène-carbénique de la mésotétraphénylporphyrine Fe (II).*

D. Mansuy, Mme P. Battioni, A. Chiaroni, C. Riche, J.-C. Chottard (Laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure, associé au CNRS, 24, rue Lhomond, F 75231 Paris) :

*Synthèse et étude de complexes de nitrosoalcanes avec des ferroporphyrines*

**Colloque 3 (31 mai de 15 h 30 à 18 h 30) : Le carbanion**

Organisé par la Division Chimie organique  
Responsables MM. Vessière et Couquelet.

Conférence de M. le Professeur Marc Julia (Membre de l'Institut) :  
*Synthèse organique à l'aide des sulfones.*

J.-C. Chalchat, R.-Ph. Garry, A. Michet, R. Vessière (Université de

\* Liste arrêtée le 2 mai 1978.

Clermont II, Groupe de recherche de chimie organique 2, UER Sciences Exactes et Naturelles, B.P. 45, 63170 Aubière) :  
*Ylures d'allyloxosulfonium : synthèse et réactivité, obtention de vinylcyclopropane*  
P. Martigny et J. Simonet (Groupe d'électrochimie organique, Université de Clermont, B.P. 45, 63170 Aubière) :  
*Intermédiaire à caractère basique formés par voie électrochimique. Exemple concernant certains thioéthers et sulfones complexes.*  
K. Boujlel et J. Simonet (Groupe d'électrochimie organique, ERA 548, Université de Clermont, B.P. 45, 63170 Aubière) :  
*Échanges d'électron en phase homogène : réactivité de certains carbures et cétones aromatiques vis-à-vis de l'ion superoxyde.*  
G. Bernard, J. Simonet (Groupe d'électrochimie organique, Université de Clermont, B.P. 45, 63170 Aubière) :  
*Le graphite chargé cathodiquement peut-il se comporter comme un nucléophile ?*

**Colloque 4 (1<sup>er</sup> juin de 10 h à 12 h 30 et de 15 h 30 à 18 h 30) : Analyse des micropolluants organiques et des traces minérales dans les eaux**

Organisé par la Division Chimie analytique et chimie des solutions Responsables : Mlle Pépin et M. Berger

Conférence par Mme F. Erb (Faculté de pharmacie de Lille) et M. Mallevalle (Société Lyonnaise des Eaux) :  
*Techniques de détection des polluants organiques dans les eaux*

Conférence de M.G. Baudin (C.E.A. Fontenay) :  
*Progrès récents dans l'analyse des impuretés contenues dans les eaux.*

D. Coomans\*, P. Van den Winkel\*\*, D.L. Massart\* (\*Vrije Universiteit Brussel, Bosstraat, 1090 Bruxelles et \*\* Vrije Universiteit Brussel, Pleinlaan 2, 1050 Bruxelles) :  
*Développement de méthodes discontinues et continues pour l'analyse des nitrates dans les eaux usées, par potentiométrie.*  
Y. Michotte, J. Smeyers-Verbeke, D.L. Massart (Vrije Universiteit Brussel, Bosstraat, 1090 Bruxelles) :  
*Analyse de quelques éléments trace par absorption atomique utilisant le four à graphite : discussion des problèmes d'interférences et de sensibilité.*

A. Peron, Mme J. Courtot-Coupez (Laboratoire de chimie analytique, ERA CNRS 677, Faculté des Sciences et Techniques, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex) :  
*Dosage spécifique de traces d'hypobromite dans les eaux.*  
F. Clanet, Mme S. Ducos-Fonfrede (Laboratoire de chimie minérale et d'hydrologie, Faculté des sciences pharmaceutiques, Université de Tours, 2 bis Bd Tonnelé, 37032 Tours Cedex) :  
*Détermination de l'uranium et de ses isotopes dans les eaux après concentration sur filtres échangeurs d'ions.*

Table ronde sur l'ensemble du problème de la pollution de l'eau.

**Colloque 5 (1<sup>er</sup> juin de 10 h à 12 h 30 et de 15 h 30 à 18 h 30) : Complexation et transport d'ions par des systèmes biologiques**

Organisé conjointement par la Division Chimie de coordination et la Division Chimie organique  
Responsables : MM. Kergomard et Jéminet

Conférence par le Professeur Simon (Zurich) :  
*Transports d'ions à travers des membranes modèles*

J. Goulon, C. Coulon, C. Vallée (C.N.R.S. ERA n° 22 « Interactions moléculaires » Université de Nancy I, 54037 Nancy Cedex et L.U.R.E. Université de Paris-Sud, 91405 Orsay) ; J. Kirby, A. Robertson, M. P. Klein (Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley 94720 et S.S.R.P., Stanford University, 94305, U.S.A.) :  
*Informations structurales accessibles par EXAFS dans le cas de systèmes dépourvus d'ordre à longue distance. Exemple : Com-*

*plexation des ions Rb<sup>+</sup> et Sr<sup>2+</sup> par divers composés biomimétiques.*

J.P. Gisselbrecht (Laboratoire d'électrochimie et de chimie physique du corps solide, E.R.A. au CNRS n° 468, Institut de chimie, B.P. 296, 67008 Strasbourg Cedex) :

*Comportement rédox de cryptates mono et binucléaires du cuivre*  
G. Spach et F. Heitz (Centre de biophysique moléculaire, CNRS, 1A avenue de la Recherche Scientifique, 45045 Orléans) :  
*Transport d'ions par la Gramicidine A. Étude de molécules modèles.*

C. Gavach, R. Sandeaux, P. Seta, D. Cros (Groupe de recherche n° 28, Physico-chimie des interfaces, C.N.R.S. Route de Mende, B.P. 5051, 34033 Montpellier) :  
*Effet d'un champ électrique appliqué sur le transport, au travers des membranes lipidiques bimoléculaires, des ions potassium complexés par la grisorixine.*

M. Alleaume, Y. Barrans (Laboratoire de cristallographie et de physique cristalline, Université de Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33400 Talence) :  
*Analyse structurale des zones hydrophiles et hydrophobes de quelques ionophores du groupe de la grisorixine.*

G. Jéminet, L. David, J. Grandeuil\*, M. Chapel, P. Gachon, R. Durand\*\* (\* Université de Clermont II, Laboratoire de chimie organique biologique ERA 392 du CNRS et \*\* Laboratoire de biochimie, Ensemble Universitaire des Cézeaux, B.P. 45, 63170 Aubière) :

*Étude des ionophores alborixine, grisorixine, nigéricine et quelques dérivés. Mode d'action sur le métabolisme mitochondrial.*

**Colloque 6 (31 mai de 15 h 30 à 18 h 30 ; 1<sup>er</sup> juin de 10 h à 12 h 30 et de 15 h 30 à 18 h 30) : Structure et propriétés physiques des matériaux**

Organisé par la Division Chimie du solide et métallurgie  
Responsables : MM. Cousseins et Kohlmuller

A. Pourmohammadi, N. Tannières, R. Gérardin et O. Evrard. (Laboratoire de chimie du solide associé au CNRS, n° 158, Service de chimie minérale, Université de Nancy I, CO n° 140, 54037 Nancy Cedex) :

*Propriétés magnétiques des oxydes mixtes rhomboédriques ou cubiques InMFeO<sub>4</sub> (M = Mg, Mn, Co, Cu, Ga, Al, Cr, V).*

J.F. Brice, R. Levêque et M. Zanne (Laboratoire de chimie du solide associé au CNRS n° 158, Service de chimie minérale, Université de Nancy I, CO 140, 54037 Nancy Cedex) :

*Sur une nouvelle série de composés cubiques type fluorine : hydrurofluorures MF<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub> (M = Ca, Sr, Ba). Étude structurale par diffraction X et diffraction des neutrons. Premiers résultats relatifs à la conductivité ionique de ces phases.*

Mme S. Aléonard, Y. Le Fur, L. Pontonnier, M.F. Gorius, M.T. Roux (Laboratoire de cristallographie, C.N.R.S. 166 X, 38042 Grenoble Cedex) :

*Quelques fluorures mixtes terre rare-métal alcalin de structures dérivées de celle de la fluorine.*

A. de Kozak et M. Samouël (Laboratoire de chimie minérale, E.R. n° 9 CNRS, Université Pierre-et-Marie Curie, Tour 54, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05) :

*Le système ternaire BaF<sub>2</sub> - MnF<sub>2</sub> - FeF<sub>3</sub>. Relations structurales entre fluorures dérivés de β BaFeF<sub>5</sub>.*

M. Touboul, Y. Feutelais et D. Amoussou (Laboratoire de chimie structurale des matériaux, Bât. 4, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05) :

*Structure de deux composés oxygénés de thallium (I), TIBO<sub>2</sub> et Tl<sub>8</sub>Ge<sub>5</sub>O<sub>14</sub>.*

J. Rigoult, P. Toledano et Mme P. Herpin (Laboratoire de chimie structurale des matériaux, Laboratoire de minéralogie-cristallographie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05) :

*Étude expérimentale des densités de charge par des méthodes de diffraction : application au cristal d'acide parabanique.*

Mlle E. Husson, Mme Y. Repelin, MM. NGuyen Quy Dao et H. Brusset (Laboratoire de chimie et physico-chimie minérales, Ins-

titut de chimie, École Centrale des Arts et Manufactures, 92290 Chatenay Malabry) :

*Caractérisation des liaisons chimiques dans des oxydes mixtes de structure columbite par spectroscopies infra-rouge et Raman.*

Conférence par le professeur M. Pouchard (Université de Bordeaux I) :

*Croissance cristalline et propriétés physiques des matériaux.*

B. Ducourant, R. Fourcade et G. Maschera (Laboratoire des acides minéraux, Université des sciences et techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex) :

*Stéréochimie de l'antimoine III dans les fluorohalogénoantimoniates III de métaux alcalins.*

Mlle M. Bourgault, MM. P. Escande, D. Tichit et R. Fourcade (Laboratoire des acides minéraux, Université des sciences et techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex) :

*Intéactions  $\pi$ -E dans des systèmes symétriques et asymétriques. Structures de  $(NH_2)_2CS$  et de  $Na_2C_2O_4(SbF_3)_2$ .*

Mme J. Olivier-Fourcade, J.C. Dumas, E. Philippot et M. Maurin (Laboratoire de chimie minérale C, ERA 314, Chimie des matériaux, U.S.T.L., Place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex) :

*Structure des phases  $NaSbS_2\alpha$  et  $NaSbS_2\beta$ . Étude d'une transition du premier ordre liée à la perte d'activité de la paire électro-nique de l'antimoine III.*

Jean Claverie, Robert Colmet, Roland Georges et Gilles Le Flem (Laboratoire de chimie du solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cédex) :

*La phase  $Ca_2MnO_{4-x}F_x$ .*

F. Bouton et B. Gillot (Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, Faculté des Sciences Mirande, B.P. 138, 21004 Dijon Cédex) :

*Étude par infrarouge des magnétites finement divisées substituées à l'aluminium et au chrome, réactivité en présence d'oxygène.*

Conférence par M. Bronoel (Directeur de recherches au CNRS, E.N.S.E.E.G., Domaine Universitaire, 38401 St Martin d'Hères) :

*Matériaux pour l'électrochimie.*

C. Lucat\*, J.M. Reau\*, A. Rhandour\*, J. Portier\* et P. Hagenmuller\*, L. Cot\*\*, S. Vilminot\*\*, W. Granier\*\* et G. Perez\*\* (\* Laboratoire de chimie du solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence et \*\* Laboratoire de chimie minérale C, Chimie des matériaux, ERA 314, Université des sciences et techniques du Languedoc, place Eugène-Bataillon, 33060 Montpellier Cédex) :

*Étude des propriétés structurales et électriques d'un nouveau conducteur anionique  $PbSnF_4$ .*

J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit et B. Gaudreau (Laboratoire de chimie minérale structurale, U.E.R. Sciences exactes et naturelles, 123, rue Albert Thomas, 87060 Limoges) :

*Relations structurales au sein de quelques fluoroindates d'éléments monovalents.*

A. Vedrine\*, A. Arbus\*, M.T. Fournier\*, B. Picaut\*, G. Boulon\*\* et J.C. Cousseins\* (\*Laboratoire de chimie des solides, Université de Clermont, B.P. 45, 63170 Aubière et \*\* Laboratoire de spectroscopie et de luminescence cristalline, Université de Lyon I) :

*Photoluminescence et structure cristalline de  $RbEu_3F_{10}$ .*

J. Arsène, J. Lopitiaux et M. Lenglet (Laboratoire de chimie minérale, I.N.S.C.I.R., Faculté des sciences, B.P. 8, 76130 Mont Saint Aignan) :

*Étude optique de la coordination de l'ion  $Cr^{3+}$  dans un chromigalate de lithium.*

G. Villeneuve, P. Etchegut, J.M. Reau et A. Levasseur (Laboratoire de chimie du solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence Cédex) :

*Étude par RMN de la mobilité du lithium dans les boracites et les halogénoborates de lithium vitreux.*

G. Baud, J.P. Besse et R. Chevalier (Équipe de cristallographie et physico-chimie des matériaux, Université de Clermont II, B.P. 45, 63170 Aubière) :

*Synthèse sous haute pression et structure d'un oxyde double de rhénium de type  $KSbO_3$  cubique :  $Sr_xReO_3$  ( $x = 0,4$ ).*

**Colloque 7 (2 juin de 10 h à 12 h 30 et de 14 h à 17 h 30) : Photodégradation des polymères**

Organisé par la Division Chimie organique

Responsable : M. Lemaire

Conférence par M. Geuskens (Bruxelles) :

*Photodégradation et stabilisation des polymères.*

J.Y. Moisan (Centre National d'Études de Télécommunications, Lannion) :

*Photodégradation des polyoléfines et câbles téléphoniques.*

MM. Paris et Fournie (Direction des études et recherches de l'E.D.F., Clamart) :

*Photodégradation des câbles électriques.*

MM. Eurin et Maréchal (Centre scientifique et technique du bâtiment, Grenoble) :

*Photodégradation des matériaux utilisés dans les bâtiments.*

A. Michel (Laboratoire des matériaux organiques, Villeurbanne) :

*Photodégradation et vieillissement du PVC. Influence de la transformation du polymère.*

J. Verdu (École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris) :

*Rôle des polyènes conjugués et des complexes à transfert de charge polyène-HCl dans la photo-oxydation du PVC.*

C. Decker, M. Balandier, J. Faure (Laboratoire de photochimie générale, École Nationale Supérieure de Chimie, Mulhouse) :

*Photodégradation du PVC.*

G. Lebrasseur, A. Nicco (CdF Chimie, Centre de recherches de Mazingarbe) :

*Les films de polyéthylène photodégradables. Leurs applications au paillage agricole.*

P. Laurenson, R. Arnaud, J.M. Ginjac, J. Lemaire (Laboratoire de photochimie, Université de Clermont II) et J. Quemner, G. Roche (Société anonyme des télécommunications, Câblerie de Riom) :

*Oxydation photocatalysée du polyéthylène réticulé.*

B. Despax, N. Paillous, A. Lattes (Laboratoire des composés azotés fonctionnels de l'Université Paul Sabatier, Toulouse) :

*Étude du comportement photochimique des polymères thermostables.*

C. Taniellan (Institut de chimie de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg) :

*Réactions de l'oxygène singulet avec les polydiènes.*

**Colloque 8 (2 juin de 14 h à 17 h 30) : Propriétés rédox des composés organométalliques et de coordination.**

Organisé par la Division Chimie de coordination et la Division Chimie analytique et chimie des solutions.

Responsable : M. R. Poilblanc.

MM. M. Elliott, M. Morocco, J.P. Collman (Department of Chemistry, Stanford University, Stanford Ca 94305, USA) et M. M. L'Her (Laboratoire de chimie analytique, Faculté des sciences et techniques, 6 avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex) :

*Comparaison de l'action catalytique de diverses porphyrines de cobalt sur la réduction électrochimique de l'hémioxyde d'azote ( $N_2O$ ).*

J. Haladjian, P. Bianco (Laboratoire de chimie et électrochimie des complexes, Université de Provence, Place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cedex 3) :

*Étude polarographique de cytochromes c et  $c_3$ .*

Mme D. Ballivet-Tkatchenko\*, M. N. El Murr\*\*, M. Riveccii\*\* (\* Institut de recherches sur la catalyse, 79 bd du 11 novembre 1918, 69626 Villeurbanne Cedex et \*\* Laboratoire de polarographie organique (LA 33), Faculté des sciences, 6 bd Gabriel, 21000 Dijon) :

*Propriétés rédox du complexe  $[Fe(NO)_2Cl]_2$ ; formation par voie*

*électrochimie de catalyseurs d'oligomérisation cyclique d'oléfines.*

J.M. Poirier, J.F. Verchère (Laboratoire de chimie physique organique, UER sciences, Université de Haute Normandie, 76130 Mont Saint Aignan et Laboratoire de chimie analytique, Université de Paris V, 4 avenue de l'Observatoire, 75005 Paris) :

*Complexation du molybdène VI, V et IV par l'ion bromanilate en solution aqueuse. Application à un système redox catalysant l'oxydation des polycétones.*

J. Tirouflet, C. Moïse, M. Riveccé, N. El Murr (Laboratoire de polarographie organique associé au CNRS (LA 33) Faculté des sciences Gabriel, 6 boulevard Gabriel, 21100 Dijon) :

*Électrosynthèse et propriétés de nouvelles espèces anioniques dérivées du vanadium.*

**Séances de communications libres (2 juin de 14 h à 17 h 30).**

Responsable : Melle D. Chatonier.

C. Vigneron, P. Labrude, B. Teisseire (Laboratoire de pharmacie chimique, Faculté des sciences pharmaceutiques et biologiques de Nancy ; Laboratoire de chimie hématologique, Centre régional de transfusion sanguine, Nancy et Service d'explorations fonctionnelles, Inserm U 138, C.H.U. Henri Mondor, Créteil) :

*Essai du carbodiimide comme agent de polymérisation de l'hémoglobine dans un but transfusionnel.*

J. Garnero, D. Joulain (Laboratoire de recherches, Ets P. Robert et Cie, Avenue Sidi Brahim, 06130 Grasse) :

*Synthèse de la ( $\pm$ ) trans-2,6  $\gamma$ -iron.*

F. Gnonlonfoun, P. Belin (Laboratoire d'énergétique chimique et électrochimique et cinétique hétérogène, Université François Rabelais, Parc de Grandmont, 37200 Tours) :

*Réduction polarographique des dithiobis 4-4 pyridine et dithiobis 2-2 pyridine (1-4 dipyridyle disulfure et 1-2 dipyridyle disulfure).*

A. Addou, P. Vast (U.E.R. de chimie, Université des sciences et techniques de Lille, B.P. 36, 59650 Villeneuve d'Ascq) :

*Préparation et étude par spectroscopie moléculaire des difluorophosphates de nitrile et de nitrosyle.*  
A. Semmoud, Y. Parent, P. Vast (U.E.R. de chimie, C8, Université des sciences et techniques de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq) :

*Étude de la variation de la multiplicité de la liaison S-N par spectroscopie moléculaire dans les amido-sulfates et quelques-uns de leurs dérivés.*

M. Payard, J. Couquelet, P. Tronche :

*Action de nucléophiles bicentriques sur les  $\gamma$  pyrones : comportement particulier des esters chromones-carboxyliques-2.*

J.C. Peulade, G. Grassy et J.P. Chapat (Laboratoire de chimie organique, Faculté de pharmacie, Montpellier) :

*Effets de substituant sur l'orientation de réactions de nitration de dérivés de l'imidazo (1, 2, a) pyridine.*

J. Barbe\*, C. Levayer\* et A.M. Galy\*\* (Services de chimie minérale, U.E.R. de pharmacie, 1, rue G. Veil, 44035 Nantes Cedex et U.E.R. de pharmacie, 27, bd. J. Moulin, 13385 Marseille Cedex 4) :

*Inversion de l'azote dans une série d'hétérocycles benzothiaziniques diversement substitués.*

## Réunions

### Division Chimie analytique et chimie des solutions

**Journées d'étude sur les électrodes spécifiques à enzymes**

Toulouse 12-13 juin 1978

Ces journées se tiendront à l'Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne à Toulouse. Le programme est le suivant :

**Lundi 12 juin 1978**

9 heures, Accueil des participants.

9 h 30, Introduction.

9 h 40, **Conférence plénière** par B. Trémillon (Université Pierre-et-Marie Curie, Paris) :

*Les électrodes spécifiques à membranes.*

*Les électrodes spécifiques à enzymes : classification ; problèmes qu'elles posent et qu'elles permettent de résoudre,*  
par J. Mahenc et M. Comtat (Toulouse).

14 h 15, *Électrode à uréase immobilisée pour le dosage de l'urée en présence d'ions fluorures,*

par C. Tran Minh et J. Beaux (St-Etienne).

*Les électrodes à enzymes spécifiques des sucres,*

par D. Thomas (Compiègne).

*Mise au point d'une électrode à glucose de haute sensibilité utilisant des membranes de collagène porteuses d'enzymes.*

a) *Modification de la sélectivité d'une électrode par utilisation de membranes enzymatiques,*

par P.R. Coulet, J. Laurent et D.C. Gautheron.

b) *Association d'une membrane à glucose oxydase fixée et de l'ampérométrie différentielle pour réaliser un capteur à glucose,*  
par D.R. Thevenot et R. Sternberg.

*Simulation numérique d'une électrode spécifique à glucose,*  
par T. Ezzat et D. Thomas.

*Problèmes de la sélectivité dans les électrodes à enzymes,*  
par A. Baudras (Toulouse).

*Électrode à enzyme immobilisée pour la détection et le dosage des inhibiteurs,*

par C. Tranh Minh et R. Guyonnet.

**Mardi 13 juin 1978.**

9 h 30, *Divers problèmes liés à une électrode à enzyme spécifique du lactate.*

*Mise au point, optimisation et applications,*  
par H. Durliat (Toulouse).

*Le dosage en continu du lactate sanguin,*  
par H. Boccalon (Toulouse).

10 h 45, *Démonstration d'électrodes à enzymes spécifiques de l'urée, du glucose, du lactate.*

14 h 15, *Réalisation et étude des capteurs enzymatiques utilisant des thermistances,*

par C. Tran Minh et D. Vallin.

*Oxydation électrochimique du tryptophane, de la tyrosine et de leurs dérivés alkylés. Application à deux protéines,*

par J.A. Reynaud, B. Malfroy et A. Bere (Orléans).

Tables rondes : *Électrodes à enzymes et les problèmes biomédicaux.*

*Électrodes à enzymes et leurs applications industrielles.*

Une exposition de matériel analytique est prévue.

### Réunion du Groupe Radiochimie analytique

Le Groupe se réunira le mardi 20 juin 1978 à l'INSTN (Saclay) de 10 à 17 heures.

Cette journée est organisée sur le thème suivant :  
*Méthodes d'interprétation des spectres  $\gamma$  en radiochimie analytique et analyse par activation. Utilisation de calculateurs.*

Introduction de M. Philippot et compte rendu de la Conférence de Porto-Rico.  
Exposés et Table ronde : MM. Fedoroff, Jaffrezic, Laverlochère, Piccot, Pinault, Pinte.

## Section d'Orléans

### Séance du mercredi 17 mai 1978.

Elle aura lieu, à 16 heures, dans l'Amphithéâtre 4 (à proximité du lac) de l'U.E.R. Sciences.

Le programme est le suivant :

**Conférence** présentée par le Professeur B.P. Roques (Département de chimie organique, Université René Descartes, Paris V,

Déjeuner en commun.

Pour tous renseignements et inscriptions, s'adresser à MM. Ph. Albert, Service du Cyclotron, CNRS, 3A, rue de la Férollerie, 45045 Orléans Cedex. Tél. (38) 63.19.09 ou J. Laverlochère, CEA CENG, 85X, 38041 Grenoble. Tél. (76) 97.41.11.

UER des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques) :  
*Récepteur morphinique et endorphines.*

Communication de MM. R. Mayer, G. Lancelot, G. Spach et C. Hélène (Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS, Orléans) :  
*Interactions par liaisons hydrogène entre peptides et constituants des acides nucléiques.*

## Communiqués

### Division Chimie de coordination

#### Tournée de conférenciers

Le Professeur James P. Collman (Stanford University) effectuera prochainement une tournée de conférences en France sous les auspices de la Division Chimie de coordination de la SCF. Le programme de son voyage est le suivant :

1. Université de Bretagne occidentale, Brest, aux alentours du 10 juin 1978. Réunion de la Section de l'Ouest de la Société Chimique de France consacrée à la chimie bio-inorganique et à la biochimie.

Organisateurs : M. L'Her et R. Kergoat, Département de chimie, Université de Bretagne occidentale, 6 avenue Le Gorgeu, 29283 Brest.

2. Réunion de la RCP «Activation de l'oxygène et transfert d'électrons par les métalloenzymes et leurs modèles synthétiques». Paris, 14 juin 1978. Sujet de la conférence : *Synthetic Models for Cooperative Oxygen Binding in Hemoglobin.*

### Division Chimie organique

**Journée de chimie organique (École Polytechnique, Palaiseau)**

**13-14-15 Septembre 1978**

Les Journées de chimie organique se dérouleront dans les locaux de l'École Polytechnique à Palaiseau (près d'Orsay).

#### Conférences

Huit conférences seront présentées par P.A. Albrecht (Strasbourg), H. Brunner (Regensburg), J.F. Bunnett (California University), A. Eschenmoser (Zurich), A. Gaudemer (Orsay), J.F. Normant (Paris VI), B. Belleau (Canada) et F.J. Schuber (Strasbourg), dans le grand amphithéâtre de l'École. Les deux derniers exposés sont intégrés dans le cadre d'un Symposium de chimie thérapeutique.

Organisateur : D. Mansuy, Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75005 Paris.

3. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS. Gif-sur-Yvette, 16 juin 1978.

Sujet de la conférence : *Cyclophane Cofacial Porphyrins. Proposed Electrode Catalysts.*

Organisateur : Professeur D. Barton, Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91190 Gif sur Yvette.

4. Université Louis-Pasteur. Strasbourg, 23 juin 1978.

Sujet de la conférence : à préciser ultérieurement.

Organisateurs : Professeurs J.-M. Lehn et J. Osborn, Université Louis-Pasteur, 1 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg.

Certaines de ces dates étant susceptibles de changement de dernière minute, les personnes intéressées sont priées de prendre contact avec les organisateurs locaux ou avec J.-C. Marchon, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, Département de recherche fondamentale, 38041 Grenoble.

#### Communications orales

Une dizaine de conférenciers seront contactés par le Comité Organisateur pour présenter des exposés de vingt minutes.

#### Communications par affiche

Groupées en 2 ou 3 séances, elles seront présentées à côté du grand amphithéâtre.

*Un panneau de contre-plaqué* (fourni par les organisateurs) de 1,20 x 1,20 m sera à la disposition de toute personne ou de groupe de personnes présentant une communication ; celle-ci y sera «affichée» le plus astucieusement possible et son auteur ou l'un des auteurs se tiendra près d'elle pendant la durée de l'exposition (— 1 h 30) à la disposition des congressistes pour répondre à leurs questions et participer aux discussions. Sur une hauteur de 20 cm environ, la partie supérieure du pan-

neau devra comporter, en grosses majuscules, écrites par exemple sur trois feuilles de papier 21 x 30 cm disposées horizontalement et bout à bout, et fixées au moyen d'un ruban adhésif, le titre de la communication et les noms du (ou des) auteur(s) et du laboratoire. Au-dessous, il restera assez d'espace pour placer par exemple une douzaine d'autres feuilles 21 x 30 cm ou une surface de papier équivalente, qui comporteront les éléments essentiels de la communication. Bien sûr, celle-ci devrait être d'autant plus efficace qu'elle aura un caractère publicitaire : peu de texte, mais surtout des formules, des graphiques, des titres et des sous-titres, l'essentiel devant être déchiffrable à 2 ou 3 m de distance. Comme pour les communications orales, on peut prévoir que clarté et concision devraient être les qualités principales de ces «affiches».

Toute demande de communication «par affiche» reste assortie de l'obligation d'envoi du résumé traditionnel (10-15 lignes avec formules éventuelles) destiné à être publié et devant parvenir obligatoirement (*avant le 31 mai 1978 dernier délai*, à J.C. Fiaud, Secrétaire de la Division Chimie organique de la Société Chimique de France, Laboratoire de synthèse asymétrique, Bât 420, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay).

L'horaire des communications par affiche, communications

orales et conférences sera composé de façon à éviter toute simultanéité.

### Renseignements importants

**Hébergement** : une convention de location d'un nombre déterminé de chambres dans une résidence du campus a été engagée avec le CROUS. Elle implique que les participants intéressés se fassent connaître rapidement afin qu'elle puisse être, le cas échéant, réajustée (voir fiche d'inscription et d'hébergement, dernière page de cette rubrique).

**Repas** : les repas pourront être pris au restaurant self service de l'École.

**Informations à paraître** : dans *L'actualité chimique* de juin, on trouvera les modalités d'accueil des participants, les détails concernant l'accès à l'École (horaire des cars du service commercial assurant la liaison gare Massy-Palaiseau-École Polytechnique) ; une navette de car permettra aussi le trajet Gare d'Orsay-Le Guichet-École Polytechnique et retour chaque jour pour les participants, un plan de l'École et des accès routiers.

**Fiche d'inscription à la fin de cette rubrique.**

H. Kagan, J.C. Fiaud, Y.Vo Quang.

---

## Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Alliot-Lugaz Maurice, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Angrand Gérard, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Brisson, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Ciorba Vasile, ingénieur chimiste, (MM. Bouvet et Bilger)  
Mme Deneuve Françoise, (MM. Ducret et Guillaumont)  
MM. Dewilde, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Doucerain, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Écochard François, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Ehlen Dominique, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Fayolle Bernard, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Foraison Dominique, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Melle Garrigou Marie, (MM. Ducret et Guillaumont)  
MM. Guaitella Richard, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Hogenmuller Roger, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Mme Jacquin Michelle, ingénieur E.D.F., (MM. Barde et Millet)  
MM. Kappler Patrick, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Labedade Jean, (MM. Ducret et Guillaumont)

Latourrette Bertrand, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Laty Pierre, ingénieur, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Margossian, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Morel Didier, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Parizot Jean-Claude, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Petit A., (MM. Ducret et Guillaumont)  
Quiquempois, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Raffin Yves, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Requier, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Rouy, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Santini, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Schuppiser Jean-Luc, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Tricot Jean-Claude, allocataire de recherche DGRST (MM. Lucquin et Perche)  
Triollier Michel, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Vaginay Yves, (MM. Ducret et Guillaumont)  
Veltz Jean-Noël, ingénieur CNAM (MM. Longchambon et Delacroix)  
Volkman Henryk, (MM. Ducret et Guillaumont)

---

# Bulletin de la Société Chimique de France

Janvier-Février 1978

## SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE CHIMIE ANALYTIQUE, MINÉRALE ET PHYSICOCHIMIE

« A partir de Janvier 1978, chaque partie de cette revue est paginée séparément. »

- Étude cinétique de la décomplexation des chélates du vanadium (V) avec le NTA et l'EDTA. Application au dosage de mélanges V(V), Mo(VI) et W(VI) J. LAGRANGE, P. LAGRANGE & K. ZARE I-7 Kinetic studies on vanadium (V)-NTA and vanadium (V)-EDTA decomplexation. Application to the determination of V(V), Mo(VI) and W(VI) in their mixtures
- Étude spectroscopique de la réaction d'équilibre dans l'extraction des acides dicarboxyliques par la tri-isooctylamine N. RUTAGENGWA, A. S. VIEUX & K. W. BIBOMBE I-17 A study by infrared spectroscopy of the equilibrium reaction in the extraction of dicarboxylic acids with tri-isooctylamine
- Utilisation d'un microcalorimètre à conduction pour l'étude à température élevée (300 à 850 K) de l'adsorption et de réactions de catalyse hétérogène J. P. REYMOND & P. C. GRAVELLE I-25 The use of a conduction calorimeter for the study of adsorption and catalytic reactions at high temperature (300-850 K)
- Activité des catalyseurs métalliques. VII. Étude de la réaction d'hydrogénolyse de l'éthane sur des catalyseurs platine-alumine de dispersions variables J. BARBIER, A. MORALES & R. MAUREL I-31 Activity of metal catalysts. VII. A study of ethane hydrogenolysis on Platin-Alumina catalysts with different degrees of dispersion
- Activation des paraffines en milieu superacide  $SbF_5$  — HF. III. Effets cinétiques de la concentration de  $SbF_5$  et de la pression d'hydrogène en isomérisation des paraffines, et leurs implications concernant la connaissance de ces systèmes catalytiques R. BONIFAY, B. TORCK & M. HELLIN I-36 Activation of paraffins with  $SbF_5$  — HF: III. Kinetic effects of  $SbF_5$  concentration and hydrogen pressure in paraffin isomerization and relationships involved in knowledge of these catalytic systems
- Comportement thermique et courbe de transition vitreuse du binaire glycérol-eau D. HARRAN I-40 Thermal behavior and glass-phase transition diagram of glycérol-water binary mixture
- Réactions dans le tétrahydrofurane et le 1,2-diméthoxyéthane entre le trichlorure d'aluminium et les perchlorates M. TROUPEL, J.-C. FOLEST, C. CHEVROT & J. PÉRICHON I-45 Reactions between  $AlCl_3$  and perchlorates in tetrahydrofuran and 1,2-dimethoxyethane
- Thermodynamique de composés azotés. IV. Étude thermochimique de la sarcosine et de la L-proline R. SABBAAH & M. LAFFITTE I-50 Thermodynamics of nitrogen compounds. IV. Thermochemical study of sarcosine and L-proline
- Perfectionnement d'une technique de piégeage pour l'étude des réactions en phase gazeuse dans un système statique A. PERCHE, J.-C. TRICOT & M. LUCQUIN I-53 Improvements in a trapping technique for the study of gas phase reactions in static systems
- Étude cinétique de l'évolution du précipité de phosphate calcique basique en suspension dans sa solution-mère. II. Composés de rapport molaire  $Ca/P > 3/2$  C. FRIEDLI, A. DELAY & P. LERCH I-57 Kinetic study of the evolution of grownnds of basic calcic phosphates in their stock solution II. Compounds of molar ratio  $Ca/P > 3/2$
- Étude de la formation de complexes mixtes. II. Étude du domaine d'existence de complexes mixtes  $SnCl_4$ , nitrile-1, nitrile-2 par coupes quasibinaires des diagrammes polythermiques  $SnCl_4$ -nitrile-1 nitrile-2 (nitrile-1 =  $CH_2ClCN$  ou  $CHCl_2CN$ ; nitrile-2 =  $CNCl$  ou  $CHCl_2CN$ ) C. DUBOIS I-66 A study of the formation of mixed complexes. II. A study of the zones of formation of the mixed complexes  $SnCl_4$ , nitrile-1 nitrile-2 from quasi-binary cross-sections of the polythermic diagrams  $SnCl_4$ -nitrile-1 nitrile-2 (nitrile-1 =  $CH_2ClCN$  or  $CHCl_2CN$ ; nitrile-2 =  $CNCl$  or  $CHCl_2CN$ )
- Utilisation d'une technique d'injection pour la détermination du pouvoir inhibiteur de divers composés liquides ou solides J. LEMAHIEU & S. ANTONIK I-71 Injection technique for the determination of the inhibiting effect of various solid and liquids
- Études quantitatives des phénomènes d'adsorption en électrochimie organique. Étude comparative de deux méthodes : la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie appliquées aux *p*-naphthoquinones oximes A. ASTRUC, A. CASTETBON, M. ASTRUC & J. BONASTRE I-75 Quantitative study of adsorption phenomena in organic electrochemistry
- Critique de l'article « Application de la chromatographie en phase gazeuse à la détermination du coefficient de tortuosité dans les colonnes garnies » (Lettre à la Rédaction) D. SCHWEICH & J. VILLERMAUX I-83 A Viewpoint on the article entitled : « Vapor phase chromatography applied to the determination of tortuosity coefficient in packed columns »
- Réponse à la critique de MM. D. Schweich et J. Villermaux concernant l'article « Application de la chromatographie en phase gazeuse à la détermination du coefficient de tortuosité dans les colonnes garnies » (Lettre à la Rédaction) A. SAINT-YRIEIX & J. AMOUROUX I-85 Vapor phase chromatography applied to the determination of tortuosity coefficient in packed columns »

## SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE CHIMIE MOLÉCULAIRE

« A partir de Janvier 1978, chaque partie de cette revue est paginée séparément. »

Notice nécrologique Jacques TRÉFOUEL (1897-1977)	J.-A. GAUTIER	II-7	Obituary notice of Jacques TRÉFOUEL (1897-1977)
Études historiques sur la nomenclature de la chimie organique. XV. — L'œuvre de Siboni sur la nomenclature de la chimie.	P. E. VERKADE	II-13	A historical study of nomenclature of organic chemistry. XV. — Work of Siboni of nomenclature chemistry.
Préparation et propriétés d'énamines de céto-3 $\Delta^{1,4}$ -stéroïdes	R. BUCOURT & J. DUBE	II-33	Preparation and behaviour of enamines of 3-keto $\Delta^{1,4}$ -sterols
Fluorosulfonate de N-(2,4,6-triisopropyl-benzène sulfonyle)-N'-méthyl-imidazolium : nouveau réactif d'identification des amines	E. VILKAS	II-37	Fluorosulphonate of N-(2,4,6-triisopropylbenzenesulphonyl)-N'-methylimidazolium : a new reagent for the identification of amines
Préparation électrochimique de composés cycliques. VI. — Synthèse de dérivés de la benzo [c]cinnoline, du diaza-4,9 pyrène et d'un nouvel hétérocycle, le diaza-4,5 pyrène	Y. MUGNIER & E. LAVIRON	II-39	Electrochemical preparation of benzo(c)cinnoline compounds. VI. — Preparation of derivatives of 4,9-diazapyrene and of the novel heterocycle, 4,5-diazapyrene
Études de composés flavoniques. I. Synthèses et propriétés (UV, RMN du $^{13}\text{C}$ ) de quelques flavones	É. M. GAYDOU & J.-P. BIANCHINI	II-43	Studies on flavones. I. — Synthesis and spectral behaviour
Nouvelles synthèses de thiéno[3,2-c]pyridines	J.-P. MAFFRAND, & D. FREHEL	II-48	New synthesis of thieno[3,2-c]pyridines
Amoxydation catalytique des hydrocarbures et réactions apparentées. XIX. — Oxydation de l'isobutène sur oxydes mixtes Sn — Sb — O et Bi — Mo — O	A. PERRARD & J.-E. GERMAIN	II-55	Catalytic oxidation of hydrocarbons and related reactions. XIX. — Oxidation of isobutene over Sn — Sb — O oxides and Bi — Mo — O oxides catalysts
Amoxydation catalytique des hydrocarbures et réactions apparentées. XX. — Amoxydation de l'isobutène sur oxydes mixtes d'étain et d'antimoine et de bismuth et molybdène	A. PERRARD & J.-E. GERMAIN	II-59	Catalytic amoxidation of hydrocarbons and related reactions. XX. — Isobutene amoxidation on mixed bin-antimony and bismuth-molybdenum oxides
Spirophosphoranes d' $\alpha$ -aminoacides : stéréochimie statique et dynamique	B. GARRIGUES, D. HOUALLA, J.-F. BRAZIER & R. WOLF	II-65	$\alpha$ -Aminoacid spirophosphoranes : static and dynamic stereochemistry
Synthèse dans le domaine des azacoumarines. I. — Aza-7 coumarine et acide aza-7 coumarine carboxylique-3	J.-V. DEJARDIN & C.-L. LAPIERE	II-72	Synthesis of some azacoumarines. I. — Aza-7 coumarine and aza-7 coumarine carboxylic-3 acid
Synthèse dans le domaine des azacoumarines. II. — L'acide aza-5 coumarine carboxylique-3 et ses dérivés	J.-V. DEJARDIN & C.-L. LAPIERE	II-75	Synthesis of some azacoumarines. II. — Aza-5 coumarine carboxylic-3 and its derivatives
Études sur les acétals mixtes cycliques. XVIII. — Réactions du glyoxal avec les amino-alcools	P. A. LAURENT & L. BEARN	II-83	Studies on mixed cyclic acetals. XVIII. — Reactions of glyoxal with aminoalcohols
Recherches sur des pyrazolo-pyridazines et pyrimido-pyridazines. VIII. — Rétrécissement d'un cycle pyrimidinique, provoqué par l'action d'hydrazines monoarylés	P. BATTISTI, O. BATTISTI & M. SÉLIM	II-89	Studies on pyrazolo-pyridazines and pyrimido-pyridazines. VIII. — Contraction of the pyrimidine ring induced by the action of monoaryl hydrazines
$\alpha$ -Aminophosphonates. II. — Alkylation : synthèse d'acides $\alpha$ -aminophosphoniques	A. DEHNEL & G. LAVIELLE	II-95	$\alpha$ -Aminophosphonates. II. — Alkylation : synthesis of $\alpha$ -aminophosphonic acids
Aziridines $\alpha$ -éthyléniques R*R* et R*S* : caractéristiques et transformations spontanées	J. SAULEAU, A. SAULEAU & J. HUET	II-97	RR and RS $\alpha$ -ethylenic aziridines. Characterisation and spontaneous rearrangements
Acétylation par réaction de Friedel-Crafts des monométhyl naphthalènes. Un exemple de migration du méthyle accompagnant la réaction	P. H GORE, A. Y. MIRI, J. RINAUDO & J.-M. BONNIER	II-104	Acetylation of monomethylnaphthalenes by Friedel and Crafts reaction. Methyl migration during the reaction
Hydrates spontanés d' $\alpha$ -fluorocétones cycliques. Identification par spectroscopie IR et RMN $^{13}\text{C}$ . Cinétique de déshydratation	P. METZGER & E. CASADEVALL	II-109	Hydrates of cyclic $\alpha$ -fluoroketones. Identification by IR and $^{13}\text{C}$ NMR. Kinetics of dehydrogenation



# Journées de chimie organique 13-14-15 septembre 1978

## Fiche d'inscription et d'hébergement

Date limite d'envoi (4)  
15 juin 1978  
(Une fiche par participant)

Nom et prénom (1), M. Mme, Melle .....

Adresse (1) .....

Fonction (1) .....

– participera aux Journées de chimie organique d'Orsay qui se tiendront les 13, 14, 15 septembre 1978 dans les nouveaux locaux de l'École Polytechnique (Palaiseau près d'Orsay).

– demande à être logé(e) dans une résidence universitaire du campus d'Orsay pour \_\_\_\_\_ nuits (2) :

	OUI *	NON *
Nuit du 12 au 13	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Nuit du 13 au 14	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Nuit du 14 au 15	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Nuit du 15 au 16	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

– verse, au titre des frais d'hébergement la somme de 25 F x \_\_\_\_\_ nuits  
soit \_\_\_\_\_ (3)

Signature \_\_\_\_\_

\* Cocher les cases correspondantes.

(1) En lettres capitales.

(2) Les demandes seront enregistrées selon leur ordre d'arrivée. Tarifs imposés par le CROUS : hébergement rentrant dans la convention signée avec les organisateurs des Journées : 25 F par nuit et par chambre à un lit.

(3) Mode de paiement : - chèque bancaire : libellé au nom de la Société Chimique de France, Paris.  
- chèque postal (3 volets) : C.C.P. 280-28 Paris.

Toute demande non accompagnée du paiement intégral des sommes dues (hébergement) ne pourra être prise en considération.

(4) A envoyer avant le 15 juin 1978 à M. J.C. Fiaud, Secrétaire de la Division de Chimie organique, Laboratoire de synthèse asymétrique, Bât 420, Université Paris Sud, 91405 Orsay.

Nota : La S.N.C.F. accorde aux participants une réduction de 20 % sur les billets aller-retour. Demander le ticket de réduction aux organisateurs en envoyant la fiche d'inscription.





# Société de Chimie Industrielle

- 92 Journée sur le «Contrôle automatique industriel, facteur de qualité», Lyon-Villeurbanne.
- 92 Journée sur les analyses dans l'environnement air et eau - Analyse par chromatographie et autres méthodes, Paris.
- 92 In memoriam : Jean Gall.
- 93 Fédération Européenne du Génie Chimique.  
Rapport du Prof. H. Brusset sur le Congrès «Contribution des calculateurs électroniques au développement du génie chimique et de la chimie industrielle, Paris.
- 95 Fédération Européenne de la Corrosion.  
Semaine de la corrosion du Cebelcor sur la prévention de la corrosion, Bruxelles.
- 97 Bulletin d'inscription pour la 5<sup>e</sup> Conférence européenne des plastiques et des caoutchoucs, Paris.

- Recueil des 37 communications présentées en conférences-affichage (en anglais),

### **3<sup>e</sup> Congrès international de l'électrostatique,**

20-22 avril 1977, Grenoble,

Prix du recueil : 200 F.

- Recueils des sections et colloques,

### **XI<sup>e</sup> Conférence internationale des Arts Chimiques,**

6-9 décembre 1977, Paris. 7 recueils (les recueils 5 et 6 sont épuisés) :

Section 1 à 7 : Le génie chimique et le traitement des déchets. (1 : Études générales, économie et statistiques. 2 : Traitement des déchets minéraux et miniers. 3 : Boues et déchets urbains et industriels. 4 : Déchets organiques et végétaux. 5 : Déchets d'hydrocarbures et de solvants. 6 : Traitement et récupération des déchets de plastiques. 7 : Traitement de résidus toxiques).

Prix de chaque recueil : 80 F.

- Recueils des communications (en anglais) des 6 sections. A. Recherche fondamentale et appliquée, B. Séparation et mélanges, C. Réacteurs et ateliers, D. Contrôle et automatisation, E. Exploitation des données techniques et aspects humains, F. Problèmes numériques et optimisation,

### **Congrès international sur la « Contribution des calculateurs électroniques au développement du génie chimique et de la chimie industrielle »**

7 - 10 mars 1978

Prix de chaque recueil : 100 F.

- Recueil des conférences,

### **Colloque sur l'analyse des gaz en continu et progrès des capteurs,**

19-21 avril 1978, St-Etienne.

Prix du recueil : 100 F.

- Monographies de la Société de Chimie Industrielle,

### **Le noir d'acétylène. Fabrication. Propriétés. Applications, par Yvan Schwob,**

Prix de la monographie : 150 F.

S'adresser à la Société de Chimie Industrielle,  
28, rue Saint-Dominique,  
75007 Paris.

Tél. 555.69.46

### Rappel

### **5<sup>e</sup> Conférence européenne des plastiques et des caoutchoucs**

12 - 15 juin 1978, Paris (Centre International de Paris).

(L'actualité chimique, avril 1978, p. 100).

## Communiqués

### Journée sur le «Contrôle automatique industriel, facteur de qualité»

21 septembre 1978, Lyon-Villeurbanne.

Le Groupe de Chimie Analytique de la Société de Chimie Industrielle organise, dans le cadre de la manifestation INSA-CAST, une journée sur le «Contrôle automatique industriel, facteur de qualité», qui se déroulera le 21 septembre 1978 à l'INSA, Lyon-Villeurbanne.

Le programme complet ainsi qu'un bulletin d'inscription figurent dans le numéro de juin de *L'actualité chimique*.

L'après-midi, une table ronde, présidée par M.J. Normand, Rhône-Poulenc, Centre de recherches de Décines, sera consacrée aux thèmes suivants :

- Mise au point d'un automatisme en analyse industrielle.
- Répercussion de l'automatisation sur la qualité (meilleure

utilisation des matières premières, de l'énergie; qualité du produit fini; protection de l'environnement; hygiène et salubrité aux postes de travail).

A l'occasion de cette Journée sera remis le Prix de chimie analytique 1978 de la Société de Chimie Industrielle au lauréat choisi par le jury du Groupe. Le récipiendaire fera ensuite un exposé de ses travaux.

Renseignements : Société de Chimie Industrielle, 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. 555.69.46, et M.D. Coutagne, R.-P., Centre de Décines, 24, av. Jean Jaurès, 69150 Décines. Tél. (78) 49.38.10, P. 307.

Prix de la Journée : 120 F. (inscription, déjeuner et recueil des textes).

### Journée sur les analyses dans «L'environnement air et eau - Analyses par chromatographie et autres méthodes»

Début 1979, Paris.

Le Groupe de Chimie Analytique de la Société de Chimie Industrielle organisera au début 1979, en collaboration avec le GAMS (Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et physico-chimiques d'analyse, une journée consacrée aux analyses dans l'environnement air et eau.

Les personnes qui désirent présenter une communication peuvent

prévenir dès maintenant de leur intention le secrétariat de la Société de Chimie Industrielle.

Des renseignements complémentaires seront publiés ultérieurement.

Secrétariat de la Société de Chimie Industrielle : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. 555.69.46.

## In memoriam

### Jean Gall

Monsieur Jean Gall, Président d'honneur de l'Union des Industries Chimiques, est décédé le 17 avril dernier dans sa 80<sup>e</sup> année.

Le Président Gall avait fait toute sa carrière industrielle à la Société des Produits Azotés. La fabrication de la cyanamide l'avait amené à produire le carbure de calcium nécessaire, puis à développer un certain nombre de dérivés de l'acétylène auxquels le nom de sa Société et celui de son animateur restent associés.

Il fut, pendant de nombreuses années, le Président du C.P.I., cette association internationale qui groupait les professions du carbure, des gaz dissous et de la soudure autogène. La fusion de la Société des Produits Azotés avec Ugine et Kuhlmann en 1962 avait conduit Jean Gall au Conseil des Produits Chimiques Ugine Kuhlmann en qualité de Vice-Président. Il fut le premier

directeur général de la GESA, Société Générale des Engrais S.A. qui, regroupant les fabrications des groupes PUK et Rhône-Poulenc, devenait le premier producteur français d'engrais.

Appelé par la confiance unanime de l'industrie chimique à la présidence de l'Union des Industries Chimiques, il occupa ces hautes fonctions de 1966 à 1974, époque qui vit s'accomplir une transformation capitale de l'industrie chimique française.

Le Président Jean Gall, administrateur de la Société de Chimie Industrielle, a donné maintes preuves de son attachement à cette Société dont son père, Henry Gall, avait été l'un des fondateurs et premiers présidents. Celle-ci lui en garde une fidèle reconnaissance et adresse à Madame Gall et à ses enfants ses bien vives condoléances.

# Fédération Européenne du Génie Chimique

## Contribution des calculateurs électroniques au développement du génie chimique et de la chimie industrielle \*

par le Professeur Henry Brusset  
(Délégué français au Comité scientifique de la Fédération Européenne du Génie Chimique).

Le groupe de travail de la Fédération Européenne du Génie Chimique sur les « Programmes de Routine et l'Emploi des Calculateurs Électroniques en Génie Chimique » en association avec la Société de Chimie Industrielle a organisé un congrès sur ce vaste sujet avec la collaboration des Sociétés-Membres de la Fédération Européenne du Génie Chimique, de l'American Institute of Chemical Engineers et de la Society of Chemical Engineers of Japan.

Ce congrès était composé de six sections qui ont constitué chacune un colloque sur un thème particulier. Les participants ont ainsi pu choisir librement les sujets qui suscitaient leur intérêt dans le vaste ensemble des problèmes où les calculateurs électroniques apportent une importante contribution au développement de l'industrie chimique.

Deux conférences magistrales et deux tables rondes ont complété les communications présentées.

La recherche tant fondamentale qu'appliquée en chimie industrielle bénéficie de l'informatique.

La thermodynamique des équilibres appliquée aux mélanges liquides comme aux réactions chimiques est un champ privilégié d'emploi du calcul électronique depuis que les calculateurs sont entrés dans la pratique, mais il reste encore beaucoup de progrès à faire sur l'état liquide des mélanges.

En cinétique des systèmes complexes, les relations exprimant les vitesses de réactions successives et de réactions simultanées reçoivent une solution numérique qui permet d'utiliser des modélisations de plus en plus complexes et de réussir des simulations en accord avec des ensembles étendus de données expérimentales.

Dans le cas de telles réactions, les calculateurs numériques constituent désormais un outil indispensable de travail et ouvrent un champ nouveau de progrès dans un domaine où la chimie était jusqu'ici fondamentalement qualitative. La capacité élevée des calculateurs actuels permet l'emploi de modèles mathématiques très élaborés et des simulations qui fournissent des résultats ne différant que très faiblement des résultats expérimentaux dans un grand nombre de cas.

Les transferts entre milieux physiques sont traduits par des modèles où les dérivées partielles appellent l'emploi du calcul électronique mais la turbulence des milieux polyphasés reste encore souvent trop complexe pour les connaissances acquises.

Compte tenu des données disponibles en cinétique chimique ou physique de même que des méthodes préparatives, la planification de cascades de synthèses utilise désormais avec profit l'aide des ordinateurs et permet de prévoir les meilleures voies possibles pour obtenir des molécules de structure compliquée dont l'usage se développe en particulier pour la préparation d'efficaces médicaments.

Enfin, la recherche des structures des molécules de même que des solides bénéficie systématiquement de tout le progrès acquis dans le domaine du traitement du signal et dû pour une bonne partie à l'apport du calcul numérique électronique. Ce progrès

de la physico-chimie du solide a permis la microélectronique moderne qui, par voie de retour, continue à faire progresser le matériel informatique. Dans ce domaine encore de grands progrès ont été réalisés au cours des dernières années.

Les mélanges et les séparations sont l'objet de techniques dont l'emploi est fondamentalement lié au fonctionnement de tout réacteur chimique dans un atelier.

Malgré sa consommation d'énergie, la distillation reste une méthode de choix d'un emploi très général et le calcul des colonnes comme celui de leur conduite optimisée continue à progresser vers une meilleure efficacité, une plus grande économie et une plus grande pureté des produits.

Les calculs de distillation ont fait école et les séparations les plus diverses bénéficient elles aussi de l'apport des calculateurs. Ceci est particulièrement utile lorsque les cascades de fractionnement comportent de très nombreux étages.

L'économie des séparations difficiles comme le sont les séparations isotopiques peut être ainsi améliorée et optimisée.

Une table ronde a permis de faire en commun le point sur une telle opération de base de la chimie industrielle.

Malgré tous les bons résultats déjà obtenus dans la rédaction de programmes relatifs à la distillation, il apparaît que de vastes champs nouveaux restent ouverts à la recherche.

Il en est ainsi pour des algorithmes plus performants ne nécessitant que des matériels répandus de calcul et conduisant à de bonnes convergences, c'est également le cas de la modélisation des séparations azéotropiques ou associées à des réactions chimiques. Il y a encore lieu de développer les méthodes de prédiction de l'efficacité des équipements et tout particulièrement des plateaux. Des logiciels rendant plus facile la communication entre l'opérateur et la machine sont l'objet de progrès qui méritent d'être poursuivis.

Le traitement par ordinateur des mélanges n'est encore pas l'objet d'applications aussi nombreuses et développées que celui des séparations.

La réaction chimique reste toujours l'opération chimique par excellence et le réacteur constitue l'unité centrale du génie chimique.

Les simulations que permettent les calculateurs conduisent à un perfectionnement et à une optimisation des réacteurs, de même qu'à une marche plus efficace. Elles permettent aussi une économie dans l'expérimentation et apportent un facteur important de progrès dans les transferts d'échelle qui constituent encore une coûteuse étape dans l'industrialisation d'un procédé.

Le réacteur n'intervient dans l'atelier qu'en association avec d'autres unités tant en aval qu'en amont et l'optimisation de cet ensemble est de plus en plus efficacement aidé par l'emploi des ordinateurs selon les méthodes du flow sheeting, ce qui a été longuement analysé et étudié dans ce congrès.

La simulation de différentes configurations d'atelier tant en régime stationnaire que dynamique permet la comparaison de projets divers et l'évaluation des investissements de même que des coûts d'exploitation avant que la décision finale de réalisation ne soit prise.

Le contrôle et la commande des unités et ateliers chimiques jouent un rôle essentiel dans une industrie qui utilise relativement peu de main d'œuvre et qui nécessite un taux élevé de surveillance. Malgré les avantages bien établis qu'apporte le contrôle par calculateurs dans l'établissement des bilans et dans l'amélioration des connaissances de la marche des ateliers et malgré aussi les possibilités d'optimisation de la conduite des fabrications qui peuvent être utilisées grâce à l'emploi des calculateurs,

\* Le Professeur Henry Brusset, Président du Comité scientifique du Congrès international sur "La contribution des calculateurs électroniques au développement du génie chimique et de la chimie industrielle", qui s'est tenu à Paris, du 7 au 10 mars 1978, a bien voulu nous faire la synthèse du rapport qu'il a présenté lors de ce congrès.

*l'usage d'ordinateur* en ligne dans des ateliers ne se développe que lentement. Il y a là un problème dont la solution n'avance que lentement et qui mérite d'être revu. Les *microprocesseurs* et *microcalculateurs* par leurs caractéristiques techniques techniques, leurs prix et leur aptitude à un emploi décentralisé introduisent de nouveaux paramètres dans la recherche du développement en contrôle-commande et apportent dans ce domaine une ouverture qui ne se présentait pas encore il y a quelques années. Actuellement, l'automatisation des contrôles en laboratoire et des unités pilotes accroît la précision des mesures et étend considérablement la quantité et la qualité des informations susceptibles d'être acquises en vue d'aider la connaissance et la compréhension des procédés.

Le contrôle accroît la *qualité des produits* obtenus, ce qui facilite l'emploi de nombreux produits et ouvre la voie à de *nouveaux débouchés*. Le développement du contrôle est aussi un efficace facteur des économies d'énergie et des matières premières.

Depuis le précédent congrès tenu il y a cinq ans à Paris, l'économie mondiale a profondément évolué et sa transformation continue à influencer le redéploiement qui s'impose à l'industrie chimique de nombreux pays.

Cette grave mutation économique que subissent d'importants systèmes industriels domine de nombreux développements et comportements humains, aussi les problèmes d'orientation et de direction des productions chimiques, d'obtention des matières premières et de distribution des matériaux préparés doivent bénéficier des facteurs les plus favorables à l'élaboration de solutions optimales. La recherche opérationnelle, les banques de données, les aides à la décision, l'analyse des risques ont déjà trouvé pour de nombreux problèmes un outil de qualité dans les calculateurs électroniques. Les changements graves et souvent nettement irréversibles de l'économie des productions chimiques doivent également profiter de ce même outil. Un colloque a été réservé aux études économiques et à leurs aspects humains.

La formation et l'adaptation du personnel aux fabrications et à leur conduite bénéficie de plus en plus de la qualité et de l'assistance apportée par les ordinateurs.

L'extrême limitation de la *rentabilité des logiciels* a profondément influencé les transferts dans ce domaine et une mise au point sur les règles régissant ces transferts de logiciels a précisé utilement la situation actuelle et ses perspectives d'évolution.

Le développement des banques de données met maintenant à la disposition de l'ingénieur chimiste des ensembles facilement disponibles et utilisables de données de haute qualité.

L'analyse des *risques* bénéficie largement des possibilités offertes par l'emploi des calculateurs, enfin l'enseignement assisté par ordinateur se développe tant pour la formation du personnel que pour l'enseignement de base des étudiants s'orientant vers le génie chimique et la chimie industrielle.

Un sixième colloque a été consacré aux *problèmes numériques* et aux *méthodes d'optimisation* comme il est logique de le faire dans un congrès ayant pour thèmes l'apport du calcul numérique au développement de l'industrie chimique.

Un important centre d'intérêt est constitué par l'optimisation des systèmes chimiques complexes. Les modèles réalisés sont constitués de fonctions de plusieurs variables, soumises à des contraintes et dépendant de paramètres déterminés par expérimentation. Il y a à tenir compte de ce que les déterminations expérimentales contiennent une erreur et qu'également les méthodes numériques utilisées ne fournissent qu'un résultat approché car les méthodes itératives employées sont arrêtées sur des critères arbitraires, d'où l'absolue nécessité d'évaluer la précision des résultats fournis par les calculateurs.

Il en résulte que des domaines importants de cet emploi du calcul électronique sont constitués par les méthodologies de choix des modèles mathématiques, les méthodes effectives et spécifiques d'optimisation des systèmes chimiques, les méthodes de

caractérisation de la validité des résultats expérimentaux ainsi que celles d'évaluation de la précision des résultats fournis par les calculateurs.

Les calculateurs hybrides continuent à être bien adaptés à la simulation de certains types de processus chimiques complexes.

En faisant le point sur l'état actuel de cet apport du calcul électronique, on ne peut manquer de mesurer le chemin parcouru en une douzaine d'années dans le domaine de l'aide apportée à l'industrie chimique et parachimique dans la connaissance des secteurs d'efficacité industrielle du calcul électronique.

Une enquête menée en 1965 montrait que des mises au point de programmes de calcul étaient entreprises dans de nombreuses sociétés chimiques qui étaient très réticentes à *échanger* et à publier leurs travaux.

Les communications qui ont été réalisées au cours de ce congrès montrent jusqu'à quelles limites se sont déplacées les contraintes de secret et les échanges d'information.

Durant les dernières années, les préoccupations créées par la pollution entraînée par les fabrications industrielles sont devenues plus vives et ont conduit à un nouvel examen des *rejets* provenant des industries chimiques donc de l'optimisation des productions. Mais surtout, au cours des cinq dernières années, l'industrie chimique a été soumise à la mutation économique irréversible qui affecte le monde entier et qui entraîne fatalement une évolution des situations humaines.

L'accroissement mondial des consommations et les transformations d'accès aux *matières premières riches* posent au premier plan le problème de l'emploi des matières délaissées et des économies de matières premières ainsi que d'énergie. L'amélioration des transferts de matière et d'énergie dans les opérations chimiques de même que l'optimisation économique des productions passent en partie par un développement de l'emploi des calculateurs.

L'adaptation de l'accroissement des besoins à l'augmentation et à la diversification des produits élaborés se révèle un très difficile problème à la résolution auquel l'informatique peut apporter une *importante contribution* encore trop *insuffisamment utilisée*.

A cette profonde transformation des conditions économiques de développement de l'industrie chimique s'associent les perfectionnements techniques qu'apportent l'informatique et l'automatique grâce aux spectaculaires progrès de la microélectronique avec ses réalisations de *microprocesseurs*, de microcalculateurs, d'automatismes perfectionnés et avec l'extension des capacités des ordinateurs et des possibilités de la périinformatique. Le développement des réseaux d'interconnexion entre éléments de mémoire et de calcul, entre calculateurs et entre centres informatiques ouvre de nouvelles voies qui doivent conduire à examiner de nouveaux aspects des problèmes fondamentaux.

De nouveaux symposiums en cours d'organisation dès maintenant prolongeront aussi l'examen des problèmes que le développement de l'emploi des calculateurs contribue à résoudre pour le meilleur profit des industries chimiques et parachimiques et permettront de nouvelles études en avril 1979 à Montreux (Suisse), puis en septembre 1980 à Héviz (Hongrie).

Ainsi se trouve confirmée la place importante que l'informatique et l'emploi des calculateurs électroniques ont pris et vont continuer à développer avec le progrès de la préparation et de l'usage des nouveaux produits de synthèse.

Ce congrès a réuni près de 300 participants venus de plus de vingt nations.

# Fédération Européenne de la Corrosion

## Semaine de la corrosion du Cebelcor sur la prévention de la corrosion

26 – 29 juin 1978, Université Libre de Bruxelles

Le Centre Belge d'Étude de la Corrosion Cebelcor organise, du 26 au 29 juin 1978 à l'Université Libre de Bruxelles, une Semaine de la Corrosion consacrée à la prévention de la corrosion.

Cette réunion sera orientée sur l'éducation et l'information ; chaque journée sera partagée entre des cours, des conférences, des démonstrations en laboratoires et des séminaires. Les sujets qui seront traités sont : introduction à la théorie de la corrosion, analyse de problèmes de corrosion spécifiques, choix des matériaux, influence des conditions d'exploitation des installations, contrôle de la corrosion, prévention par protection cathodique, protection anodique, passivation, inhibiteurs, revêtements organiques, prévention de la corrosion des automobiles.

Le but de cette réunion est de fournir au personnel scientifique et technique des entreprises industrielles les éléments pour aborder de manière rationnelle la recherche de solutions aux problèmes de corrosion. Une large place est prévue, au cours de séminaires, pour une discussion approfondie entre les participants, les conférenciers et les animateurs des démonstrations et des séminaires.

Le programme détaillé et tous renseignements complémentaires peuvent être obtenus au Cebelcor, avenue Paul Héger, Grille 2, B-1050 Bruxelles, tél. (02) 649.63.96.

L'inscription est gratuite pour les membres du Cebelcor ; les frais d'inscription sont de 4 000 FB dans les autres cas.

## Sommaire de la revue **Analisis**

Vol. 6, n° 3, mars 1978

*Spectrométrie d'émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma*, par J. Robin.

Caractéristiques générales et propriétés physiques du PIHF (plasma induit par haute fréquence) en tant que source d'émission pour l'analyse spectrochimique.

*Étude par infrarouge de la déshydratation et de l'hydratation de silices pour chromatographie*, par P.C. Versaud, Z. El Rassi, M. Porthault.

Après la description du dispositif expérimental utilisé, sont examinés successivement la déshydratation sous vide, l'échange isotopique et la réhydratation d'une silice aérosil et d'une silice chromatographique.

*Application de la lyophilisation à la préconcentration analytique des pesticides organothiophosphorés dans les eaux. I. Influence de la composition minérale de l'eau*, par H. Bargnoux, D. Pépin, j.-L. Chabard, F. Vedrine, J. Petit, J.-A. Berger.

Influence des constituants minéraux et plus particulièrement des bicarbonates sur le comportement des pesticides pendant la lyophilisation. Un traitement préalable est proposé, consistant en une acidification initiale des échantillons.

*Dosage du trioxyde de soufre en présence de dioxyde de soufre dans un mélange de gaz de combustion*, par F. Jorand, J. Chamboux, V. Viossat.

Ce dosage a été mis au point pour de faibles quantités.  $\text{SO}_3$  est mis en solution sous la forme d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans un mélange eau-

alcool isopropylique-acétone et les ions sulfates sont dosés par conductimétrie par  $\text{BaCl}_2$ .

*Utilisation de la spectroscopie d'électrons Auger pour l'analyse chimique des surfaces créées lors du frottement*, par J.M. Martin, H. Montes, J.M. Georges, H. Chermette.

Étude de l'usure d'un couple de frottement : acier à roulement — fonte grise lamellaire, lorsqu'il est lubrifié par une solution paraffinique de di-n-butyl dithiophosphate de zinc. Tentative de caractérisation du film créé par le frottement en le comparant à celui réalisé lors de l'adsorption des molécules d'additif sur les surfaces.

*Identification systématique de quelques matières plastiques par thermogravimétrie*, par J. Pastor, A.-M. Pauli, C. Arfi.

Présentation d'une méthode systématique d'identification des matières plastiques basée sur l'étude des thermogrammes obtenus avec une montée en température de  $150^\circ\text{C}/\text{h}$ . Déduction de ceux-ci de quatre points singuliers par substance analysée (début de décomposition, 50 % de perte totale de poids, fin de partie très ascendante du thermogramme et fin de décomposition, outre l'existence ou non d'un résidu en fin d'opération).

*Dosage par colorimétrie automatique des nitrates après réduction par l'alliage de Devarda*, par R. Oliver.

L'auteur montre que la réduction des nitrates en milieu acide est possible, permettant ainsi le dosage colorimétrique de l'ion ammonium et la réalisation de cent analyses par jour par le même opérateur. Les applications agronomiques de la technique sont nombreuses dans des domaines où la variabilité des échantillons rend nécessaire la multiplication des analyses.

## Demandes et offres diverses

L'université centrale de Caracas (Vénézuéla) recrute des enseignants de métallurgie dans les spécialités suivantes :

1. Mise en forme des métaux. Laminage. Extrusion. Forgeage. (Doctorat nécessaire, Ing. Doc., 3e cycle, Doctorat es Sciences).

2. Thermodynamique des hautes températures en sidérurgie. Problème particulier des laitiers.

3. Problèmes de transfert de chaleur et de masse en métallurgie.

Dans tous les cas, il s'agit d'une double fonction Chercheur et Enseignant. Salaire de 8000 à 10000 Francs français. Couverture administrative possible par le Ministère des Affaires Étrangères.

Voyage payé. Écrire ou téléphoner au Prof. J.C. Colson, Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, Faculté des Sciences Mirande. B.P. 138, 21004 Dijon Cedex. Tél. : (80) 41.00.34. Poste 789.

J.H. 27 ans, dég. obl. mil., D.U.T. Lyon (1972), Ing. Chimiste E.S.C.I. Lyon (1975), soutenant thèse d'ing. docteur chimie organique et organométallique fin juin 1978, cherche poste recherche ou recherche et développement. Écrire à M. Guillemot, 26, rue Courdimanche, 91400 Les Ulis. Tél. : 941.73.56.

Un nombre limité de stages postdoctoraux est offert dans les domaines suivants :

chimie organométallique, H. Alper, J.L. Roustan; hydrates de carbones, H.H. Baer; nouvelles méthodes de synthèse, T. Durst; stéréochimie, R.R. Fraser; réactifs greffés sur polymères, J. Fréchet; synthèse de stéroïdes, P. Morand. En outre, la possibilité d'enseigner en français aux niveaux 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> cycle est offerte aux candidats présentant la qualification adéquate. Pour plus de renseignements se mettre en contact avec le Professeur correspondant à la spécialité choisie à : Stages postdoctoraux en chimie organique et organométallique, Université d'Ottawa, Département de chimie Ottawa, KIN 9B4, Ontario Canada.

*A vendre :*

Bulletin Société Chimique de France 1946-1975 non relié. Tél. 969.89.29.

J.H. 28 ans, BTS biophysique, 4 années d'expérience pharmacologie, biologie, bactériologie et chimie, anglais, allemand, cherche poste de recherche ou écologie. Écrire à M. Pignet Patrick, 36-38 rue Jacques Doré, 94430 Chennevières.

Sté étrangère cherche à prendre contact avec chimiste ou Société connaissant la préparation industrielle de l'hydroxyde de baryum hydraté. Écrire Soc. Chim. n° 251.

Maître assistant chimie, Grenoble, cherche permutation avec collègue Nice. Écrire Soc. Chim. n° 252.



# Société de Chimie Industrielle

## 5<sup>e</sup> Conférence européenne des plastiques et des caoutchoucs

(12 – 15 juin 1978)

**PARIS**

(Centre International de Paris - Porte Maillot)

### 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 à la 5<sup>e</sup> Conférence européenne des plastiques et des caoutchoucs.

Droits d'inscription pour une personne : 750 F français, donnant droit :

- à l'admission aux séances,
  - aux textes complets des exposés présentés dans les 5 sections – 2 volumes d'environ 500 pages (les conférences plénières seront publiées séparément).
- (les communications seront présentées soit en anglais, en allemand ou en français, avec la traduction simultanée).

Ci-joint un chèque bancaire de ..... francs français, libellé à l'ordre de la Société de Chimie Industrielle.

Date

Signature

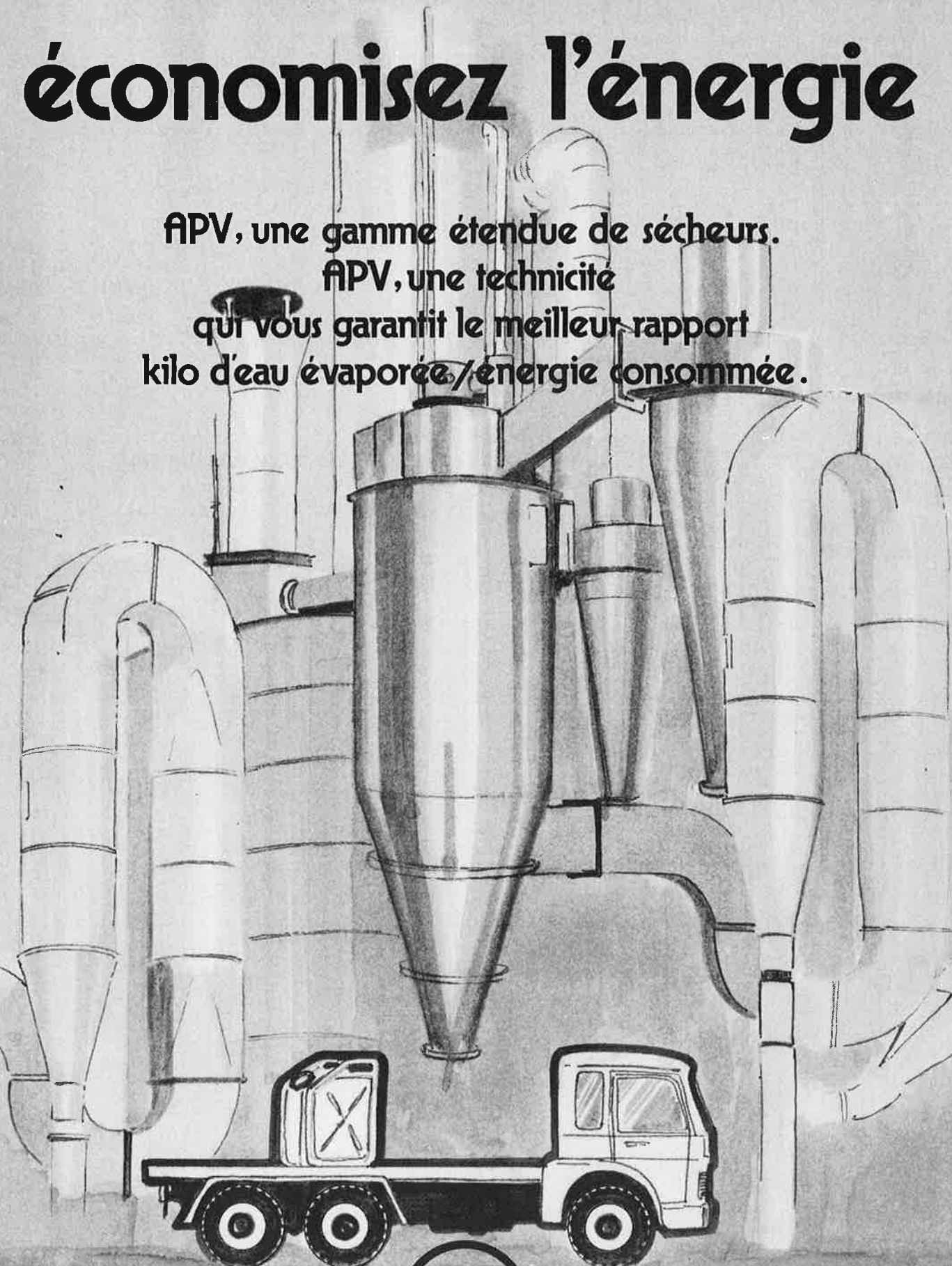


(Le programme a été publié dans *L'actualité chimique*, avril 1978, p. 100).



# économisez l'énergie

APV, une gamme étendue de sécheurs.  
APV, une technicité  
qui vous garantit le meilleur rapport  
kilo d'eau évaporée / énergie consommée.



ANHYDRO



MITCHELL

### Table des annonceurs

BRUKER. ....	Couv. II	IRCHA .....	38
MALLET. ....	2	LEXIQUE DES PRODUITS CHIMIQUES .....	46
RIBERMAG. ....	4-5	TRACOR. ....	72
POLAROÏD. ....	15	EUROTRADUCTION .....	72
ROUSSEL UCLAF .....	19	APV .....	99
L.T.T. ....	24	J.C.R. ....	Couv. III
		EUROPLASTIQUE .....	Couv. IV

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**



**13-21 JUIN 1978**

parc des expositions de la porte de versailles  
tous les jours de 9 h 30 à 18 h 30

**PLUS DE 1.000 EXPOSANTS DE 28 NATIONS :**

- matières premières
- machines et équipements
- engineering ● produits finis

**51.000 M<sup>2</sup> DE STANDS COUVERTS**

*en 1974 Europlastique Eurocaoutchouc avait reçu 142.000 visiteurs venus de 105 pays*  
en 1978 Europlastique Eurocaoutchouc,  
sera la seule exposition internationale patronnée par Euromap  
(Comité Européen des Constructeurs de Machines  
pour Plastiques et Caoutchoucs)

**COUPON RÉPONSE**

*Pour tous renseignements s'adresser à :*



**59, rue Boissière 75116 PARIS**

Nom : ..... Adresse : .....

Fonction : ..... Entreprise : .....