

# l'actualité chimique

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

# 501 ORION

***pour la température,  
un pH mètre  
qui a du tempérament...***

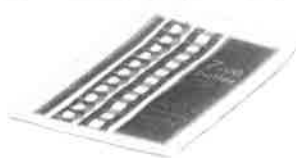
Trois mesures rapides en un seul appareil :  
pH, potentiel et température

- Mesure de pH : électrode combinée corps incassable
- Mesure de potentiel : électrodes métalliques
- Mesure de température : sonde de température en verre ou en epoxy

Précision relative :  
± 0,01 sur toute la gamme de 0 à 14 pH

Potentiel :  
± 1 mV entre - 1999 mV et + 1999 mV

Température :  
± 0,1 °C de -5 à 120 °C



2, rue Pocard Prolongée  
92300 Levallois-Perret - Tél. 757 42 01

**sofranie**



M .....  
Société .....  
Adresse .....  
..... Tél. ....

- désire recevoir  une documentation complète sur le pH mètre Orion 501  
 la visite d'un technicien

P.B.

# l'actualité chimique

**Directeur de la publication**  
Fernand Gallais  
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  
**Alain Derome (S.C.I.)**  
Union des Industries Chimiques  
**Robert Collongues (S.C.F.)**  
E.N.S.'C. Paris  
**Francis Fauvarque (S.C.I.)**  
Société Ugine-Kuhlmann  
**Jean-Paul Guetté (S.C.F.)**  
C.N.A.M. Paris  
**Paul Hagenmuller (S.C.F.)**  
Université de Bordeaux I  
**Henri Kagan (S.C.F.)**  
Université Paris-Sud  
**André Kepes (S.C.I.)**  
CdF Chimie  
**Philippe Pichat (S.C.I.)**  
CdF Chimie  
**François Pierrot (S.C.I.)**  
Société Rhône-Poulenc  
**Jean Ville (S.C.I.)**  
Société Nationale Elf-Aquitaine  
**Roger Viovy (S.C.F.)**  
E.N.S. St-Cloud.

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

**Rédaction**  
Secrétaire : Mme de Stœcklin  
250, rue Saint-Jacques  
75005 Paris  
Tél. : 354.20.78 et 325.20.78

**Publicité**  
Chef de publicité : G. Perreau  
250, rue Saint-Jacques  
75005 Paris  
Tél. : 354.20.78 et 325.20.78

**Abonnements 1979**  
(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 150 F à cette revue.  
**Non-membres**  
France, Europe, 250 F  
Afrique du Nord : 250 F  
Autres pays (envoi par avion) : 320 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 25 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**



# homogénéisation :

## il y a les produits que l'on sait traiter et il y a les autres



pour les premiers,  
pas de problème, nous vous proposerons  
l'homogénéisateur le mieux adapté à vos besoins.  
Pour les seconds, les nouveaux produits, nous ferons beaucoup mieux :  
notre équipe vous aidera à créer ou organiser le procédé de fabrication,  
à le mettre au point sur machine de laboratoire,  
à l'extrapoler au stade industriel,  
et vous apportera l'assistance technique complète au démarrage.  
Nous vendons nos homogénéisateurs.  
Notre expérience et nos idées, nous les donnons.



**homogénéisateurs Gaulin**

Zone Industrielle n° 2 - 6, rue Jacquard - B.P. 92 - 27006 ÉVREUX CEDEX - Tél. 39.16.12 +- Telex 770880 F  
Adr. Télégr. PARAFLO Evreux

7	Tribune libre	<i>Pour une énergétique des concepts</i> par Bernard Vidal
15	Faisons le point	<i>Structure moléculaire et résistance des polymères</i> par E.H. Andrews
21	Méthodes et techniques	<i>Détermination des rayons de pore par thermoporométrie en milieu liquide</i> par M. Brun, J.-F. Quinson et C. Eyraud
27	Industrie	Questions sur le système EVA-ADAM <i>Les verres colorés</i> par Stéphane de Lajarte
37	Enseignement	<i>Cours universitaires britanniques à composante industrielle</i> par Haydn Sutcliffe <i>Une introduction à l'étude des orbitales atomiques</i> par Jean-Pierre Jolivet, Daniel Cabrol et Nicole Lumbroso-Bader Enseignement assisté par ordinateur
46	Bibliographie	
50	Appareils et produits	
53	Communiqués	
55	Informations scientifiques et techniques	<i>Technologie propre : la teinture des textiles « en solvants »</i> par J. Néel Pourquoi les Esquimaux n'ont-ils pas d'infarctus ?
64	La page du C.N.R.S.	A.T.P. « Chimie et environnement »
65	Fédération Française de Chimie	
66	G.A.M.S.	Commission de chromatographie : Réunion du mercredi 21 novembre 1979 Commission de spectroscopie photoélectronique et de spectroscopie Auger
67	Société Chimique de France	Réunions Division Chimie analytique : Groupe de radio-chimie : Journée d'étude «Étalonnage et précision en analyse par activation», du mardi 20 novembre 1979, à Saclay Communiqués Assemblée générale annuelle 1980 Sections régionales Nouveaux Membres Plis cachetés
71	Société de Chimie Industrielle	ISCRE 6, 6 <sup>e</sup> Symposium international sur le génie de la réaction chimique, 25-27 mars 1980, Nice Rappel : Journées sur la technologie des lits fluidisés et dispersés, applications industrielles, 22-23 octobre 1979, Compiègne Médaille de Palladium : E.R. Kane Communiqués
74	Demandes et offres diverses	
74	Table des annonceurs	
75	Bulletin d'abonnement	

# N'AVEZ-VOUS PAS AUTRE CHOSE A FAIRE?



Pourquoi ne pas se libérer d'une tâche aussi ingrate et fastidieuse que le lavage. Lancer, premier fabricant français, propose une gamme complète de lave-verrerie multiprogramme spécialement conçue pour les laboratoires (lavage aux détergents ou au solvant avec régénérateur).

Utiles, efficaces et économiques, les lave-verrerie Lancer allient technologie de pointe : lavage par injecteurs sur 3 niveaux, rinçage acide, eau distillée ou déminéralisée, séchage par air chaud pulsé par turbine... et spécialisation : exécution de paniers sur mesure...

Lancer est le garant d'un lavage parfait.



## Lancer

LANCER S.A. 23 av. François-Verdier 31170 Tournefeuille (61) 86.21.95

DROPSY

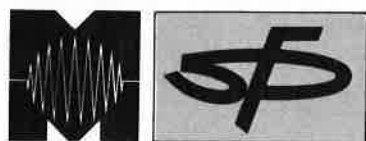
# MESUCORA 79

mesure • contrôle • régulation • automatisation • ingénierie • informatique industrielle

et

# EXPOSITION DE PHYSIQUE

recherche • appareillage et instrumentation scientifiques



**10-15 DECEMBRE 1979 - PARIS**

PARC DES EXPOSITIONS - PORTE DE VERSAILLES • 9h-18 h

**en 1979, seules expositions européennes dans ces secteurs**

même lieu, mêmes dates :  ÉQUIPEMENT ÉLECTRIQUE

Renseignements : SEPIC - 40, rue du Colisée 75381 PARIS Cedex 08 - Tél. : (1) 256.38.94  
Télex Sepic 640450 F

## Pour une énergétique des concepts

par Bernard Vidal

(UER de Chimie C2, Université des Sciences et Techniques de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq)



L'irréductibilité des principaux systèmes de pensée qui agitent nos sociétés occidentales est une affirmation des systèmes eux-mêmes assurant la conservation de leurs identités et de leurs totalités. On peut montrer cependant, sans qu'il s'agisse d'une récupération de l'un par l'autre, qu'ils sont l'expression partielle d'un même schéma qui les dépasse et les intègre sans qu'il soit besoin qu'ils s'opposent. En effet il n'y a pas d'alternative entre eux, ou entre les réels qu'ils décrivent, car ils assument une coexistence mettant en jeu des rapports d'échange. Ces rapports d'échange ne participent pas à une dialectique des contraires qui se résoudreait éventuellement en une catégorie supérieure, ni ne participent à une synthèse unificatrice de semblables.

Le traitement que nous proposons ne paraîtra pas étranger au scientifique. Le même appareil mathématique qu'il a coutume d'utiliser dans les systèmes quantiques se retrouve ici. Ce phénomène est *a priori* fortuit, en ce sens qu'il ne procède pas d'une volonté présupposant une identification de systèmes quantiques et de systèmes sociaux. Le développement de notre travail montre que lorsqu'on met en jeu certaines données énergétiques présentes dans les sociétés, le problème du traitement de ces énergies peut se poser en des termes comparables à ceux qui existent dans les systèmes quantiques. On est donc conduit à utiliser dans le cas présent, hors de toute similitude postulée *a priori*, un outil mis au point pour le traitement d'un autre problème. Les analogies sont donc essentiellement au niveau de la forme.

Le présent travail commencera par l'étude de systèmes de concepts, mettant en évidence que ceux-ci peuvent être conçus dans le cadre des espaces vectoriels. Nous soulignerons à ce moment là que des énergies sont liées aux concepts. Le traitement qui aura pour base ces données permettra d'établir un système au sein duquel on pourra discerner entre les mêmes éléments à la fois une dialectique d'opposition et une synthèse unificatrice.

\*  
\* \*

Lorsqu'on dessine une figure géométrique sur un support matériel cette figure n'est jamais parfaite dans son tracé. Un cercle présentera des irrégularités. Par contre l'être mathématique correspondant au cercle tracé sur le papier correspond parfaitement à sa définition. Tous ses points sont dans un plan à égale distance d'un point appelé centre. Il est l'image idéale des cercles que l'on peut tracer. Les pythagoriciens de l'antiquité s'apercevant que ce cercle idéal était une image intellectuelle (il ne pouvait être conçu que par l'esprit) définirent qu'il appartenait donc au monde des Idées (en grec image, forme). De telles conceptions prirent une importance considérable dans la philosophie de Platon qui puise une partie de son inspiration aux sources pythagoriciennes (1, 2, 3). Ainsi, tout notre univers peut être comme la projection déformée du monde des Idées, seule réalité. Ces Idées parfaites qui existent dans leur milieu supérieur ne peuvent être appréhendées que par l'esprit. Nos sens ne peuvent nous transmettre que des informations dépendant de l'individu percepteur, provisoires comme les objets dont ils nous communiquent l'existence. Ainsi nos sens nous indiquent qu'il existe un nombre considérable de bouteilles différant toutes, de quelque manière, les unes des autres; néanmoins, chaque bouteille «est», par sa participation à l'«Idée», à l'«image» bouteille. Si une bouteille particulière vient à disparaître il en reste cependant le prototype du monde des Idées. Ces conceptions qui placent la réalité dans un domaine non accessible aux sens sont un premier pas vers les philosophies idéalistes. Nous ne ferons pas un rappel historique sur les formes qu'a pu prendre l'idéalisme au cours de l'histoire. Nous envisagerons seulement dans ce qui va suivre une partie du monde des Idées de Platon, limitée à l'ensemble des concepts intellectuels, idées abstraites et générales pouvant prendre la forme de propositions, ou de thèses. Nous ne nous préoccuperons pas du problème philosophique posant la question de savoir si le

monde sensible est leur reflet, leur matérialisation. Il nous importe peu aussi de déterminer, *a priori*, si cet ensemble de concepts forme une totalité réalisée dans son existence propre, s'il est même la seule réalité, ou s'il est le produit des opérations intellectuelles de l'homme. Nous considérons l'ensemble des concepts un peu comme on considère l'ensemble des réels, ou l'ensemble des vecteurs. La réalité de l'existence mathématique de ces entités ne se pose pas sans pour autant qu'on soit obligé d'en envisager une existence comme objets quasi physiques, dans un univers distinct du notre, à l'image du monde des Idées de Platon. Il en est de même des concepts que nous manipulons. Nous ne les envisagerons cependant pas sans relation avec notre univers physique. De même que celui-ci est en relation avec les réels, puisque ces derniers imposent un ordre à sa structure, sans que pour autant ils soient structure physique, comme le croyaient les pythagoriciens dans un abus de théorisation de la matière. Les concepts en effet sont accessibles à l'esprit. Ils peuvent être appréhendés par l'intelligence humaine issue de l'organisation de la matière vivante. En retour, ils peuvent aussi influencer les comportements des individus, des sociétés, et donc avoir même un impact sur le monde physique et mettre en jeu des énergies.

Les concepts ont un certain nombre de propriétés. Afin de pouvoir les manipuler aisément il nous faut chercher quel modèle mathématique tient le mieux compte de ces propriétés.

Deux idées, deux concepts, que nous appellerons  $t_1$  et  $t_2$  peuvent agir l'un sur l'autre, s'unir pour donner un concept nouveau, amalgame, ou syncrétisme des idées de départ, ou encore quelque chose qui puise sa propre identité en elle-même. Nous supposons, en première approximation, que l'ordre dans lequel interviennent les concepts n'influe pas sur le résultat de la synthèse. Une deuxième approximation consiste à considérer qu'une union avec un troisième concept est elle aussi indépendante de l'ordre dans lequel on examine chacun des éléments. Remarquons que parmi les concepts il en est un qui s'unissant à tout autre ne le modifie pas. Ce concept est, si l'on veut, un concept neutre, une absence de concept. Il est ce que le Non-Être est à l'Être. On peut aussi, à partir de chaque élément envisager son opposé, ou symétrique, de telle sorte que leur union conduise au concept neutre, à l'annihilation, au Non-Être.

Lors de la rencontre de deux idées, de leur union, le résultat de leur interaction, de leur synthèse, peut ne tenir compte que partiellement de l'une des deux idées. Il peut y avoir prépondérance de l'un des termes de départ, prépondérance que l'on peut symboliser mathématiquement par  $t = C_1 t_1 + C_2 t_2$  où  $C_1 > C_2$  si la synthèse conceptuelle retient plus de  $t_1$  que de  $t_2$ . Ainsi l'expansion militaire grecque lors des conquêtes d'Alexandre le Grand amena la pensée hellénique en contact avec la pensée moyenne orientale. Ce contact s'effectua surtout à Alexandrie et il en résulta une civilisation originale que l'on appelle hellénistique. Cette civilisation donna d'ailleurs naissance à des conceptions nouvelles vis-à-vis de la matière,

ou plutôt une approche différente de la matière : l'alchimie. Cependant, le fond grec prédomine dans la civilisation hellénistique. Disons uniquement pour fixer les idées, mais sans vouloir faire de dosage subtil, qu'il y a environ trois quart d'apport grec, ce que nous pouvons symboliser par  $0,75 G + 0,25 M_0$ ;  $G$  étant l'apport grec et  $M_0$  l'apport moyen oriental. L'alchimie est un exemple de cette prépondérance de l'apport grec puisque, au départ, les théories de la matière étaient principalement dérivées de celles d'Aristote. Cependant, peu à peu, l'apport des magies moyennes orientales augmenta.

Faire intervenir dans une union un concept selon une proportion donnée, revient, s'il est lui-même fruit d'une synthèse, à mettre en jeu ses éléments dans la même proportion. De même, faire intervenir plusieurs fois le même concept dans des proportions définies, revient au même que de le faire intervenir une fois dans une proportion somme des précédentes. Envisager un concept dans une proportion  $p$ , puis dans une proportion  $p'$ , revient au même que de le faire intervenir selon  $p \cdot p'$ . De plus, prendre une proportion unité d'un concept revient à le prendre tout entier, à ne pas le modifier.

Il ressort des considérations précédentes que l'ensemble des concepts apparaît comme formant, à un certain niveau d'approximation, un espace vectoriel. Plus exactement, le formalisme mathématique de l'espace vectoriel peut servir de modèle pour la manipulation des concepts.

Considérons maintenant un concept  $t$  quelconque. Il est identique à son être. Chacun des points de définition est co-présent avec lui-même. Nous dirons que ce concept se recouvre totalement avec lui-même. Nous normerons ce recouvrement à l'unité et écrirons symboliquement  $(t, t) = 1$ . Cela suppose bien sûr que nous tenons compte de chacun des points de l'identité du concept et qu'ils se trouvent tous ainsi intégrés dans la convention de normation. Si l'on considère deux concepts dans l'espace des idées nous aurons ainsi  $(t_1, t_1) = 1$  et  $(t_2, t_2) = 1$ . On comprend que tout concept qui ne se recouvrirait pas avec lui-même serait inexistant. Envisageons ensuite  $t_1$  et  $t_2$  radicalement étrangers l'un à l'autre, sans intersection entre eux, nous dirons qu'ils ne se recouvrent pas et noterons ceci :  $(t_1, t_2) = 0$ . Ces deux concepts sont comme des entités mathématiques orthogonales. Ils peuvent aussi avoir un recouvrement nul car rejetés l'un de l'autre à l'infini dans l'espace des idées. Ne se « connaissant » pas l'un l'autre, ils ne pourront entrer en interaction, s'unir pour donner lieu à synthèse.

Un nombre infini de valeurs est possible entre 1 et 0 mesurant en quelque sorte le degré d'identité commune entre les deux concepts.

Nous considérons que les entités étudiées ici ne sont pas ponctuelles, qu'elles ont une extension dans leur espace autour d'une donnée centrale de définition. Lorsqu'on s'éloigne de ce centre de définition elles ont moins de « présence », deviennent de plus en plus diffuses, moins bien déterminées en quelque sorte. On peut aussi envisager qu'elles sont co-extensives à tout leur espace, mais

compte tenu de leur affaiblissement avec la distance, seul un espace restreint autour de leur centre de définition participe réellement à l'identité, le reste pouvant en première approximation être négligé.

C'est en raison de cette extension, dans l'espace des Idées, que nous employons le terme de recouvrement. Au reste, si on réduit chaque concept à un point, seules les valeurs 1 et 0 sont conservées.

Utilisons l'image vectorielle de deux vecteurs normés à l'unité. Le produit scalaire de ces deux vecteurs est nul lorsqu'ils sont orthogonaux, égal à 1 lorsqu'ils sont parallèles. Ce produit mesure en quelque sorte le recouvrement des deux vecteurs puisque le cosinus permet d'obtenir la projection de l'un sur l'autre. Le comportement des concepts est analogue hormis que, du fait de leur extension, il faut intégrer ce produit à tout l'espace, ou, si l'on préfère, intégrer tous les points du concept dans ce produit.

Un concept  $t$  issu d'une interaction entre  $t_1$  et  $t_2$  peut s'écrire en fonction de ce que nous avons dit précédemment concernant les propriétés vectorielles de l'espace  $t = C_1 t_1 + C_2 t_2$ , où  $C_1$  et  $C_2$  sont des coefficients destinés à tenir compte de l'importance relative des deux éléments de départ dans la synthèse.  $t_1$  et  $t_2$  peuvent être eux-mêmes le résultat d'une synthèse. Mais tous les concepts peuvent se décrire comme dans le cas des vecteurs, se décomposer de façon unique sur une base formée de concepts indépendants. Toutes les bases possibles ont un même nombre d'éléments, ce nombre est la dimension de l'espace.

Le concept, entité intellectuelle, est susceptible d'apporter des modifications à un système de pensée, donc par contrecoup à un système social. Imposant une dynamique, il met en jeu des forces dans ce système et des énergies, c'est-à-dire un travail au sens physique du terme. Par exemple mouvement d'un individu, ou des individus, obéissant aux pulsions générées en eux sous l'influence du concept. On peut donc associer à un concept une énergie, celle qu'il met en jeu dans notre univers physique.

Cette énergie provient, plus précisément, de la rencontre du concept et d'un des éléments de l'ensemble social. Exprimons cela sous une autre forme : cette énergie est celle que prend potentiellement un individu lorsqu'il vient à connaître le concept, sans que soit précisé le type de réaction qu'engendre cette prise de conscience. Le comportement de l'individu est alors fonction des données du concept. Il est possible de prévoir un tel comportement, dans certaines limites d'incertitude, à partir des caractéristiques du concept. Nous dirons lorsque se fera cette prise de conscience, cette rencontre, qu'il y a occupation du concept, ou du niveau énergétique conceptuel. L'énergie impliquée est aussi en valeur absolue celle qu'il faut mettre en jeu pour séparer l'individu du concept, ou, si l'on veut, mettre une distance infinie entre l'esprit et l'idée. A l'infini l'énergie du système est nulle. La prise de conscience correspond à une stabilisation. Si ce n'était pas le cas, il y aurait séparation spontanée, ce qui ne se produit point. L'énergie du système est alors inférieure à ce qu'elle est lorsqu'il y a séparation. Elle est donc négative. Au reste il ne



s'agit là que d'une convention. L'affecter du signe plus reviendrait simplement à changer le sens dans lequel on observe les échanges et non pas à modifier le phénomène. Ainsi les énergies relatives aux concepts sont négatives. La stabilité du système concept-individu sera d'autant plus grande que cette énergie sera grande en valeur absolue.

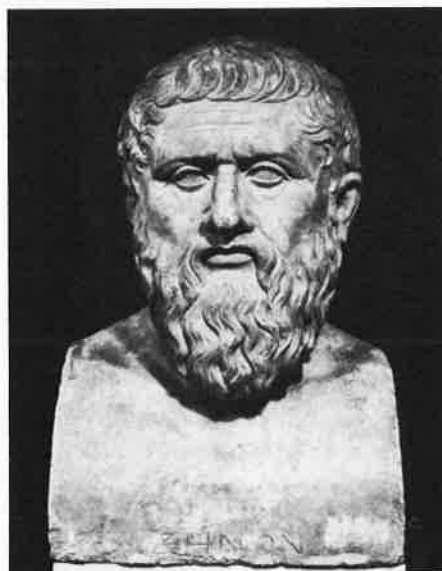
Le concept, fonction appartenant à un espace vectoriel, permet de prévoir le comportement de l'individu qui l'occupe et donne accès à l'extension énergétique de celui-ci dans le cadre socio-physique. A la lecture de ce qui précède on voit que se tisse une analogie formelle entre les systèmes quantiques et les systèmes de concepts. Plus exactement le comportement de l'individu dans le système des concepts, des idées, est assez semblable à celui de l'individu corpusculaire dans un système quantique ou, si l'on restreint le domaine de similitudes, dans un système comportant des ensembles orbitaux.

On peut aussi expliquer, pour reprendre une terminologie ancienne, que le concept, l'idée, agit comme le « pilote » de l'individu, puisque la pensée modèle, façonne, jusqu'à un certain point l'expression sociale de ce dernier. Il reste à savoir jusqu'où l'analogie peut être poussée. Peut-on intégrer notre description dans une vision dualistique des rapports concepts-individus ? C'est-à-dire l'ensemble concept-individu peut-il se manifester comme purement concept d'une part, purement individu d'autre part ? En d'autres termes les idées ont-elles une existence propre ? Vieux problème aux résonances platoniciennes, mais qui se trouve posé du fait même du traitement que nous faisons ici. La matière de l'individu conscient peut-elle exister sans psychisme ? Une autre question qui, a priori, peut paraître sans objet tellement la réponse semble évidente à un stade élémentaire mais n'est en fait pas dépourvue d'intérêt : Le concept peut-il devenir individu et l'individu concept ? En effet si l'on refuse une réponse de type platonicien au problème de l'existence des concepts on doit envisager que le concept n'existe au niveau de son expression sociale (mais est-il concevable dans l'absolu ?) que s'il est enfanté par l'esprit d'un individu ou d'individus. En retour l'individu n'existe certainement de façon consciente, intellectuelle, dans l'espace social, que s'il pense, c'est-à-dire à la limite s'il a au moins une idée, s'il a pris conscience d'au moins un concept. Il n'est pas concept, mais engendre le concept, de même le concept l'engendre socialement. Certains individus d'ailleurs apparaissent, tellement ils sont habités par une pulsion monomaniaque, comme uniquement l'expression d'une idée. Ils se confondent avec cette idée.

Si on se laisse guider dans la suite de notre raisonnement par le formalisme mathématique utilisé dans les systèmes quantiques, nous définirons un opérateur P, susceptible d'agir sur certains concepts et qui permette d'obtenir l'énergie E correspondant à ces concepts, ou si l'on préfère, l'énergie sociale qu'acquiert l'individu qui prend conscience du concept, qui occupe le concept. Nous entrons ainsi dans un système où vont intervenir des énergies qui sont valeurs propres de l'opérateur, et des concepts qui vont

rester inchangés après l'opération et qui sont comme les vecteurs propres ou fonctions propres de l'opérateur. Nous les appellerons des concepts propres. La relation entre ces diverses entités prend donc la forme :  $Pt = Et$ .

Cependant seuls certains concepts sont concepts propres de P et l'on ne pourrait traiter rigoureusement que ceux-ci. Retrouvant là un problème bien connu dans les systèmes quantiques de la matière nous appliquerons la même solution (qui est du niveau du traitement mathématique et ne dépend pas de la signification des entités E et t) permettant d'accéder à des énergies approchées (4, 5). Ce procédé que nous ne détaillerons pas, conduira dans le cas simple où l'on cherche la synthèse de deux concepts  $t_1$  et  $t_2$



**Platon**  
(Photo H. Roger Viollet)

en interaction, à deux valeurs propres pour l'énergie :

$$e_+ = \frac{1}{1+R} [0,5(e_{11} + e_{22}) + e_{12}]$$

$$e_- = \frac{1}{1-R} [0,5(e_{11} + e_{22}) - e_{12}]$$

et à deux nouveaux concepts synthétiques  $t^+$  et  $t^-$

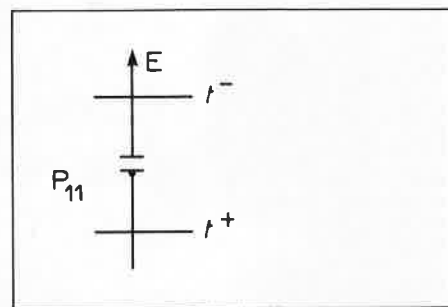
$$t^+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+R)}} (t_1 + t_2)$$

et 
$$t^- = \frac{1}{\sqrt{2(1-R)}} (t_1 - t_2)$$

où R représente le recouvrement entre  $t_1$  et  $t_2$ ;  $e_{11}$  est l'énergie conceptuelle d'un individu occupant  $t_1$ ;  $e_{22}$  celle d'un individu occupant  $t_2$ ,  $e_{12}$  mesure énergétiquement l'interaction entre  $t_1$  et  $t_2$ , un peu comme R est une mesure de la co-identité, de l'interaction spatiale dans l'espace des idées. L'esprit d'un individu n'est pas astreint à connaître seulement  $t_1$  ou  $t_2$ . C'est de la connaissance simultanée des deux concepts que naissent l'interaction et la synthèse. L'esprit peut

passer de l'un à l'autre, ou, si l'on préfère, du fait de la co-identité, occuper les deux à la fois. Se trouvant en un point de la définition de  $t_1$ , il se trouve en même temps en un autre point (ou au similaire) de la définition de  $t_2$ . On saisit intuitivement, ce qui se démontrerait, que la mesure énergétique de l'interaction peut, en première approximation, être proportionnelle à la mesure spatiale de cette interaction, c'est-à-dire au recouvrement :  $e_{12} = kR$ . En d'autres termes l'énergie mise en jeu dans l'interaction est d'autant plus grande que le recouvrement est élevé.

Du traitement ci-dessus, il résulte que lorsque deux concepts entrent en interaction ils produisent obligatoirement deux nouveaux concepts, combinaison des éléments de départ. L'un est constitué par une synthèse positive, l'autre négative. Les énergies qui leurs sont associées sont différentes même si celles relatives à  $t_1$  et  $t_2$  sont égales. Si l'on répartit  $t^+$  et  $t^-$  sur un axe en fonction de l'énergie qui leur est associée on obtient :



$t^+$  correspond à ce que l'on appelle dans une union moléculaire une combinaison liante car elle donne lieu à un abaissement d'énergie par rapport à celle des éléments de départ. Elle conduit en effet à un système plus stable que celui constitué par les éléments séparés en vertu du principe physique bien connu selon lequel les systèmes tendent à occuper leurs états de stabilité maximale, c'est-à-dire d'énergie minimale. Le concept  $t^-$  correspond aux combinaisons anti-liantes qui déstabilisent les systèmes car elles tendent à leur donner une énergie supérieure à celle qu'ils ont quand leurs éléments sont séparés. L'énergie tendant à se minimiser, ces niveaux ne sont qu'exceptionnellement occupés. Ainsi un individu en qui s'est faite la synthèse des concepts  $t_1$  et  $t_2$  occupera préférentiellement le niveau  $t^+$  puisque c'est le plus bas. L'accès au niveau conceptuel  $t^-$  ne pourra se faire que par l'apport extérieur de l'énergie nécessaire pour passer de  $t^+$  en  $t^-$ .

Un point important à noter est celui de l'existence de deux synthèses lorsque deux concepts de départ entrent en interaction :  $t^+$  met en jeu une union stabilisante entre les éléments alors que  $t^-$  met en jeu une déstabilisation, c'est-à-dire une sorte d'opposition entre les éléments. Avec ce phénomène de polarité nous rejoignons ici un des sujets qui animent la réflexion philosophique depuis ses origines. Il apparaît, sous la forme d'une interrogation concernant le rapport dialectique dans la nature, avec les balbutiements de la pensée grecque et ne semble pas depuis



**État fondamental** (Argenteuil de Manet)  
(Photo H. Roger Viollet)

avoir fait l'objet d'une solution pleinement convaincante. L'application du schéma que nous proposons permet une approche énergétique d'un type sensiblement différent de celles qui ont généralement cours.

Nous montrons dans ce qui suit de façon succincte et non exhaustive, dans un but illustratif, comment quelques systèmes connus entrent dans l'ensemble plus large que nous avons décrit et quelles extensions celui-ci pourrait subir.

C'est avec l'École Milésienne (début vers les 7<sup>e</sup>-6<sup>e</sup> siècles av. J.C.) que se fait jour l'idée d'une polarité, d'une opposition de forces dans la nature. Anaximandre, frappé par la lutte qui paraît exister entre les choses contraires, pensait qu'une guerre se livre entre elles au cours de laquelle se produisent injustice et réparation : le froid de l'hiver chasse la chaleur de l'été mais celle-ci obtient réparation et prendra à son tour la place du froid. Tout dans la nature évolue ainsi entre des contraires. Anaximandre décèle donc une sorte de cohabitation pendulaire des concepts opposés sans qu'il y ait de véritable

processus synthétique entre les oppositions, processus destiné à les résorber. C'est, si l'on veut, la connaissance des entités  $t_1$  et  $-t_2$  qui sont vécues ici dans le contexte d'une sorte de ballet bien réglé, où la « justice » permet l'alternance de domination.

Cette idée de polarité du monde sera reprise par Héraclite d'Éphèse. Considérant l'ensemble des oppositions constatées dans la nature, il refuse le rapport de justice introduit par Anaximandre. La lutte est la Loi, elle constitue elle-même la Justice. L'harmonie résulte précisément de l'état de guerre permanent qui agite l'univers. Le conflit des contraires est le support de la réalité physique comme des réalités abstraites de l'intellect. La lutte ne peut donc s'éteindre sans que tout disparaisse. L'arc n'existe que par la tension qui oppose la corde et le bois. Cette tension, lutte perpétuelle où tout l'être de l'arc se trouve engagé, confère justement aux deux contraires une existence dans l'unité de l'objet dont ils sont partie. Les contraires étant inséparables, formant une unité, une même réalité, leur corrélation est si étroite

qu'Héraclite, par un saut dans le raisonnement, en vient à prôner leur identité : « Bien et Mal sont tout un ». A la différence d'Anaximandre le sage d'Éphèse accède presque à un processus de synthèse. Il privilégie le rapport dialectique d'opposition, qui s'inclut, dans le système que nous avons décrit, au niveau du concept  $t^-$ . Mais il ne parvient pas à une véritable fusion des oppositions. Ces éléments de synthèse conduisent, comme le montre Héraclite, à des systèmes instables qui doivent toujours se dépasser eux-mêmes par la lutte, par l'opposition pour assurer leur pérennité et dont le devenir se confond avec une issue conflictuelle.

On accède avec Empédocle à une conception plus large du rapport des contraires. Dans le but de concilier les thèses monistes de l'école d'Élée avec le pluralisme pythagoricien, le noble agrigentais prône l'existence dans la nature de deux forces antagonistes, à la fois physiques et intellectuelles que, par analogie avec les pulsions de l'être humain, il nomme Amour (ou Amitié) et Lutte (ou Haine). La première est attractive, elle unit les éléments de la matière entre eux. L'autre est répulsive et les sépare. C'est le système d'union et d'opposition, ou si l'on préfère de liaison et de répulsion, symbolisé par, respectivement, les entités  $t^+$  et  $t^-$  que nous avons établies ci-dessus. Empédocle dépasse ainsi les conceptions d'Héraclite. Il intègre dans son système action et réaction, tendances centrifuges et centripètes. Son univers évolue selon un cycle en deux phases. Au cours de chacune d'elles une des forces prédomine. Quand c'est l'Amour, tous les éléments ont tendance à s'unir et à s'agglomérer en une boule : le Sphairos. Quand c'est la Lutte le Sphairos se désagrège. L'Amour reprend ensuite le premier rôle et recompose l'univers tant physique qu'intellectuel. Le cycle continue éternellement : il y a oscillation entre  $t^+$  et  $t^-$ . Système logique puisque l'univers formant un tout, il n'y a échange d'énergie qu'à l'intérieur de lui-même.

Empédocle associe à la force Amour le Bien et à la Lutte le Mal. Ce dernier est donc une nécessité naturelle puisque le seul Bien, c'est-à-dire le seul Amour, conduirait à un système statique et sans vie. De même si le Mal régnait sans alternance avec le Bien, les éléments seraient complètement isolés les uns des autres. Ils ne pourraient entrer en liaison, se structurer en matière et en être. Cette vision paraît peu fondée dans le cadre des interactions de concepts. Si on la suivait on serait obligé de ne voir comme état évolutif que l'acte de passer d'un état conceptuel synthétique d'union au concept synthétique d'opposition et inversement. Or, dans l'absolu, et compte tenu de la quantification des énergies conceptuelles, le passage de  $t^+$  en  $t^-$ , ou vice versa, n'est pas un état du système. Un individu est en  $t^+$  ou  $t^-$ , nulle part entre les deux. Nous verrons plus loin qu'il faut tempérer cette affirmation, mais cela résulte d'une redéfinition des niveaux conceptuels qu'il n'est pas encore utile d'aborder. Quant à assimiler le bien et le mal à un des deux niveaux  $t^+$  ou  $t^-$ , c'est là une notion extrêmement subjective qui ne découle en aucune façon de l'analogie que nous faisons entre ensembles de concepts et systè-

mes quantiques. Ce serait d'ailleurs introduire une limitation arbitraire.

En fait, il peut exister, nous le montrerons, plusieurs niveaux d'union et d'opposition. Il faudrait alors diluer la notion de bien et de mal sur les différents niveaux en fonction de leur position énergétique, ce qui justement n'est plus le propre d'une conception manichéenne. Il est plus simple de traiter le bien et le mal comme des concepts. On peut considérer qu'il n'y a aucun recouvrement entre eux puisqu'ils sont irréductibles l'un à l'autre. Ils ne peuvent donc interagir pour former des synthèses. Si par contre on suppose, comme Héraclite, que bien et mal sont tout un, leur recouvrement est égal à l'unité, il convient aussi de ne pas les distinguer sur le plan énergétique. On se trouve donc en présence d'un concept qui interagit avec lui-même. Il faut alors écrire les énergies  $e_{11} = e_{12} = e$ ; par ailleurs,  $e_{12} = k$  puisque R est égal à l'unité. Ceci conduit à écrire 
$$e_+ = \frac{e+k}{2}$$
 et  $e^-$  prend une valeur infinie. Il

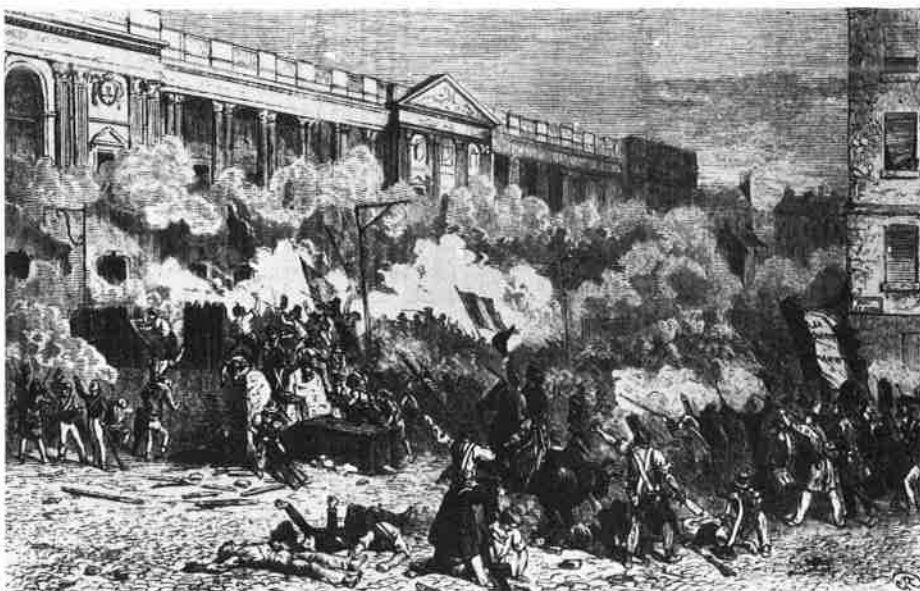
reste donc un seul niveau qui doit se confondre avec celui du concept lui-même, donc 
$$\frac{e+k}{2} = e$$
 d'où  $k = e$ . Il s'en suit que l'éner-

gie d'interaction d'un concept avec lui-même est égale à l'énergie de ce concept. Notion qui découle directement de la méthode variationnelle et n'apporte ici rien de plus. Si l'on considère une troisième hypothèse, celle d'un recouvrement intermédiaire entre 1 et 0, il n'y a alors plus de bien et de mal absolu, une synthèse est possible et l'on retombe dans le cas général.

Nous ne pouvons considérer par ailleurs comme Empédocle, qu'un système d'opposition, ou d'union est figé, qu'il ne permet aucune évolution. Un concept, qu'il soit  $t^+$  ou  $t^-$ , peut en effet interagir avec un autre et conduire à une synthèse nouvelle.

Il existe dans l'antiquité des systèmes qui ont prôné le rôle de l'union ( $t^+$ ), tout comme celui d'Héraclite prônait l'opposition ( $t^-$ ). Le plus connu de ces systèmes est celui inclus dans le messianisme chrétien tel que la tradition nous l'a rapporté. Le rôle de l'amour dans l'univers social est privilégié. C'est un moyen pour accéder à une réalité supérieure d'union avec la divinité. Si en cette vie le Mal, les forces centrifuges de désagrégation, triomphent, le Bien prendra sa revanche au moment de la parousie dans l'intégration divine. Par certains côtés, ce message rappelle celui de nombreuses religions qui l'ont précédé, surtout en ce qui concerne l'union de béatitude dans la vie postérieure. Pour Pythagore, en effet, qui reprend certaines données des cultes dyonisiaques, le but à atteindre est de permettre à l'âme de se réunir elle-même, de réintégrer son identité divine après la mort du corps, après la désunion de la chair.

Le message chrétien d'union a structuré la pensée de l'homme occidental, même si celui-ci ne s'y est pas toujours conformé. Il fixe un but à atteindre. Ce message d'ailleurs a fait partiellement barrage aux tendances matérialistes de la pensée pendant le Moyen Age bien que l'on puisse retrouver dans les principes Soufre et Mercure des alchimistes, dans l'abus du dualisme sexuel, la polarité



**État excité** Prise du Louvre en 1830  
(Photo H. Roger Viollet)

des forces antagonistes à l'œuvre dans la nature pour engendrer le réel. Ce n'est que depuis un peu plus d'un siècle, avec Hegel et Marx, qu'un retour au système des oppositions s'est prononcé. Le marxisme voit dans un tel système l'origine de la dynamique sociale. Il puise à travers Hegel à la source héraclitéenne.

Dans son système philosophique, Hegel tente de montrer comment le développement des idées se produit selon un processus dialectique qui met en jeu une conception puis son contraire et enfin une synthèse des deux selon un schéma « thèse — antithèse — synthèse ». Ceci correspond au niveau  $t^-$  du système des interactions de concepts. Hegel privilégie donc ce niveau. Mais rien de ce qui est inclus dans le système des interactions ne permet de le faire. Le développement d'une idée peut intervenir aussi en mettant en jeu une union synthétique.

Marx conserve, de la dialectique hégélienne, l'idée générale d'un développement par thèse, antithèse et synthèse. Il attribue aux contradictions internes et aux oppositions, comme celles de la lutte des classes, la dynamique qui détermine le processus d'évolution sociale.

Un autre matérialisme fondé sur les forces en opposition s'est développé à notre époque à partir, comme le précédent, d'une inversion de l'idéalisme d'Hegel. Ce matérialisme qui correspond à celui des mouvements fascistes ne tend pas comme l'autre à libérer les forces latentes de la société, celles que l'évolution sociale a tendues comme un ressort, de façon à ce qu'elles puissent s'opposer et se résoudre, se dissoudre les unes les autres. Il tend plutôt à libérer les forces latentes de l'individu, forces organiques, car l'homme n'est lui-même, n'acquiert sa pleine densité, que dans sa tension extrême, éventuellement face à la mort qui mobilise toutes ses énergies pour s'y opposer. Ce matérialisme là se placerait aussi au niveau  $t^-$  d'opposition des concepts, mais il ne se préoccupe pas spécialement de l'évolution synthétique des oppo-

sitions. Il est resté très héraclitéen. Encore qu'il contienne aussi, comme le précédent d'ailleurs, lorsque les tenants de ces matérialismes tentent de passer au stade d'une utilisation pratique des systèmes, des phases pragmatiques faisant appel au niveau  $t^+$  de synthèse positive.

Le schéma TAS diffère de la dialectique héraclitéenne par le fait que l'opposition, la lutte des contraires se résorbent en une union synthétique des deux, en une réalité nouvelle où ils se dépassent. Chez Héraclite les deux termes du couple restent éternellement face à face, conservés par la tension qui les oppose. Empédocle est parvenu à concilier union et opposition ( $t^+$  et  $t^-$ ) dans le même schéma en n'attribuant à aucune des deux un rôle privilégié. En fait, il limite leur co-existence à des périodes d'évolution lorsque les deux termes échangent leur prééminence. Son système rejoint alors la vision moins fouillée d'Anaximandre dans laquelle le chaud met en fuite le froid sans que les prémisses dialectiques d'Héraclite soient même ébauchés.

Le système des interactions de concepts montre au contraire qu'union et opposition existent ensemble, conformément à l'observation, mais à des niveaux différents du réel. Il convient maintenant d'examiner quels sont justement les rapports entre ces deux entités et comment ces rapports peuvent influencer l'évolution du système. Le problème en fait revient à savoir combien d'individus peuvent occuper un niveau conceptuel donné. Les systèmes physiques nous sont ici de peu de secours pour déterminer l'optimum d'une population. L'expérience montre que de nombreux individus peuvent penser la même chose, ou à peu près, de sorte que la population d'un niveau peut être très grande. Or comme tout système évolue spontanément vers son état le plus stable, sinon il pourrait y avoir production d'énergie à partir de rien, les individus auront donc tendance à occuper les systèmes d'union, le niveau  $t^+$ . Si le contraire se produisait et que

les individus aient une tendance naturelle à aller en  $t^-$  la synthèse conduirait à un système dont l'énergie serait supérieure à celle du système constitué par les concepts séparés. Ce ne serait possible qu'avec un apport d'énergie extérieur. Si un tel système se formait avec cet apport, il évoluerait soit vers la séparation, avec retour aux concepts séparés, soit vers la perte de sa population au profit de  $t^+$ , puisque l'énergie dans ces deux cas serait inférieure.

On peut cependant concevoir que, même si la tendance naturelle est dirigée vers un peuplement de ce qui est situé le plus bas sur l'axe énergétique, par une sorte d'engorgement de  $t^+$ ,  $t^-$  tendra à avoir une population non nulle, d'autant plus élevée que celle de  $t^+$  augmentera. En tout état de cause cette population de  $t^-$  restera toujours très inférieure à celle de  $t^+$ . On se trouve certainement ici en présence d'un processus de répartition, non plus analogue ici en présence d'un processus de répartition, non plus analogue aux répartitions électroniques dans les systèmes moléculaires, mais analogue aux processus statistiques d'occupation de niveaux lorsque des nombres élevés de particules ou d'individus atomiques ou moléculaires sont mis en jeu.

L'occupation de  $t^-$  est d'autant plus élevée et proche de celle de  $t^+$  que ces deux concepts sont voisins énergétiquement. Pour qu'ils soient voisins il faut que les éléments  $t_1$  et  $t_2$  de départ aient des énergies conceptuelles voisines et que leur interaction, donc leur recouvrement, soit faible. Alors les niveaux union et opposition diffèrent peu de  $t_1$  et  $t_2$ . Plus ces niveaux s'écartent, moins la proportion d'individus occupant  $t^-$  par rapport à  $t^+$  sera élevée. Les proportions respectives étant  $n^-/n^+$ , cette répartition définit l'état d'énergie minimale que peut prendre le système pour une population totale donnée. Nous parlerons alors d'« état fondamental » de la société ou, si  $t_1$  et  $t_2$  mettent en jeu peu d'individus, du système conceptuel considéré. Toute augmentation de population de  $t^-$  par rapport à cet état d'équilibre, conduit, à la faveur d'un passage de  $t^+$  en  $t^-$ , en supposant l'apport d'énergie réalisé, à un système physiquement instable, à une sorte d'« état excité » qui doit retourner vers l'état fondamental. Ceci ne veut pas dire que ce retour s'effectue aussitôt. L'état excité peut éventuellement être permanent si le déséquilibre est peu marqué par rapport à l'état caractérisé par le rapport  $n^-/n^+$ , qui lui-même, il faut le remarquer, bien que fondamental, fait aussi intervenir les deux niveaux de synthèse de façon permanente. Rien n'indique non plus a priori qu'une vision excitée soit privilégiée pour une évolution de la société. Cette évolution peut se faire à partir de l'état fondamental qui contient ou ne contient pas une population en  $t^-$ .

Dans les années trente, la montée du nazisme en Allemagne correspond au passage d'individus initialement en  $t^+$ , niveau d'union, vers  $t^-$  niveau où s'exercent les oppositions, les luttes, si l'on prend la terminologie d'Empédocle. Il en a résulté un état excité de la société allemande d'autant plus éloigné de son état fondamental que le nombre d'individus ayant subi le transfert était grand. Cet état excité, qui mettait en jeu une tension,

était, contrairement à l'image de l'arc d'Héraclite, instable. Il devait perdre son énergie pour retourner à l'état fondamental. Le système est entré en relaxation par un processus violent, une guerre, durant laquelle s'est dépensée cette énergie.

Le système proposé permet ainsi de replacer le complexe idéologique de l'Allemagne des années trente dans le cadre d'une dimension énergétique d'ordre thermodynamique. Nous ne cherchons pas à produire une connaissance de la réalité historique, ce qu'aucun système ne peut faire, à moins que l'on admette l'a priori. Le traitement cidessus n'est pas plus une paraphrase du donné événementiel. La référence à la montée du nazisme montre simplement que le système des synthèses de concepts peut rendre compte de cette évolution. Ce faisant il apporte une explication dans le sens où cette théorie explique l'expérience dont elle intègre les données.

L'état fondamental, qu'accuse une société après relaxation, n'est pas a priori identique à celui de départ. Le simple fait qu'une partie de la population disparaisse au cours du processus, modifie l'énergie totale du système. Par ailleurs, comme lors des chocs moléculaires ou atomiques, celui-ci a pu entrer en interaction avec d'autres systèmes, voire franchir des barrières de potentiel. Si l'on restreignait le système à ne produire toujours que le même état excité avec retour au même état fondamental, mise à part une modification des populations, on se trouverait en présence d'une histoire cyclique dans laquelle tout ce qui arrive s'est déjà produit. Or, les systèmes sociaux, ne sont pas moins complexes que les systèmes structuraux de la matière et les événements qui peuvent survenir de l'extérieur à l'état d'un système pendant sa durée d'existence modifient de façon irréductible son devenir.

Une révolution correspond aussi à une relaxation violente marquant le retour à un état où le niveau d'union est peuplé préférentiellement. Cette relaxation se produit après une augmentation de la population de type  $t^-$ , donc des tendances centrifuges de désagrégation par opposition des concepts. En fait tout processus violent met en jeu, dans une phase initiale, des facteurs d'opposition, donc un peuplement de  $t^-$ . Ces facteurs d'opposition sont vécus comme un phénomène marginal de société tant que le peuplement de  $t^-$  est faible.

Notons cependant que la relaxation d'un état excité ne s'accompagne pas obligatoirement de violence. La perte d'énergie peut se faire graduellement. L'énergie ainsi libérée se trouve alors résorbée dans les activités générales du tissu social. De même que l'énergie d'excitation peut être prélevée sur les activités d'entretien, de mouvement constant de la société, elle peut de même y retourner. Par ailleurs, les individus excédentaires en  $t^-$  peuvent se transférer sur d'autres systèmes conceptuels soit en  $t^+$  de ces systèmes, soit en  $t^-$ , à condition que les énergies de  $t^+$  ou de  $t^-$  soient inférieures à celle du niveau occupé par les individus au départ. Les niveaux d'arrivée peuvent être des systèmes conceptuels appartenant à la même société ou à des sociétés différentes. Ainsi l'émigration peut être un moyen de diminuer la population de

$t^-$  préférentiellement à  $t^+$ . L'émigration affecte en effet en moyenne les éléments les moins intégrés à la société, donc ceux participant le moins au niveau d'union, et les plus dynamiques, c'est-à-dire ceux occupant des niveaux élevés d'énergie.

Le processus inverse peut créer un état excité. Un apport de population exogène augmente dans certains cas la population de  $t^-$ , donc crée un état instable qui se relaxera par dépeuplement de  $t^-$  au profit de  $t^+$ , si celui-ci est suffisamment vacant pour tolérer cet apport, ou éventuellement de façon violente.

Le processus d'évolution du système à partir de l'état fondamental est simple puisqu'il ne met pas en jeu de phase d'instabilité. L'évolution peut donc se faire de façon lente, sans violence apparente. Le réformisme peut sembler une telle voie d'allure pacifique. Il met en jeu, ou essaie de mettre en jeu, comme dans le paternalisme, des ententes, des unions entre les individus, les classes, sans que nous puissions préjuger de savoir à qui profite cette union. C'est sur le plan de la théorie un aspect secondaire. Le matérialisme dialectique faisant appel au schéma : « thèse-antithèse-synthèse », souligne, si l'on se replace dans le cadre énergétique, une occupation du niveau  $t^-$ . Cela ne correspond pas obligatoirement à une vision « excitée », au sens le plus classique du terme, de la société comme voie d'évolution puisque dans l'état fondamental il est certainement aussi partiellement occupée. Cette occupation rend compte des oppositions permanentes, des luttes latentes entre les classes et qui entraînent une évolution que l'on pourrait presque dire organique des sociétés. Ce n'est que lorsque l'occupation de  $t^-$  devient supérieure à ce qu'elle est dans l'état fondamental, pour employer une image : dans l'état de routine, que se manifestent des processus rapides, éventuellement violents parce que s'est formé un état énergétiquement instable. La rencontre de deux ensembles conceptuels peut donner lieu à divers systèmes en fonction des énergies respectives des niveaux  $t^+$  et  $t^-$  dans les deux ensembles, et des populations de ces niveaux. Celles-ci se répartiront dans les quatre niveaux obtenus après interaction, en fonction de la statistique de peuplement qui fait décroître le nombre des individus avec l'accroissement de la hauteur énergétique des niveaux.

Pour éviter la formation de tout état excité il faut supprimer les éventuels apports énergétiques externes donc isoler le système. Dans la pratique, il s'agira d'enfermer le pays dans un vase clos idéologique. Il peut cependant encore se produire un transfert d'individus de  $t^+$  en  $t^-$  par prélèvement de l'énergie d'excitation sur le tissu social. Il faut alors envisager des processus de relaxation ramenant en  $t^+$  les individus promus en  $t^-$  avant que la population de  $t^-$  n'augmente trop : désamorçage de la situation par des réformes qui feront décroître le potentiel revendicatif, donc la population de  $t^-$ , par achat des meneurs, premiers à peupler  $t^-$ , des politiciens de  $t^-$ ... sans parler des éliminations physiques. Un autre procédé peut être envisagé. Il consiste à maintenir le tissu social dans le plus faible état énergétique qui soit. C'est-à-dire faire en sorte que les individus

doivent passer tout leur temps à acquérir leur subsistance, réduite en l'occurrence à aussi peu que possible. Cela consiste à amener l'entropie au minimum. Ce procédé a été employé par divers pays et se montre très efficace. Un autre moyen, très utilisé par certains régimes politiques est de limiter au maximum les relations entre individus d'empêcher le déplacement de ceux-ci pour éviter la communication des idées donc des interactions de concepts et diminuer ainsi l'énergie d'agitation du tissu social. Ces derniers procédés, outre qu'ils empêchent le passage à un état excité, figent le système et ne permettent même plus d'évolution dans l'état fondamental.

\*  
\* \*

Nous avons jusqu'à présent limité notre exposé à la synthèse formée de deux concepts. En fait une interaction peut en mettre en jeu un plus grand nombre. Si l'on part de trois éléments  $t_1, t_2, t_3$  on obtiendra trois nouvelles espèces dont la plus basse énergétiquement est une synthèse d'union. La position de chacune des deux autres espèces constituées de termes en opposition dépend des recouvrements respectifs des concepts entre eux. Si les trois recouvrements sont très proches, les positions énergétiques des deux synthèses les plus élevées seront elles aussi voisines ou pratiquement confondues. Sinon l'énergie augmentera avec le caractère d'opposition. On peut ainsi étudier les combinaisons de 4 concepts, 5 etc... qui conduiront à 4, 5 etc... nouvelles espèces. Dans la plupart des cas toutefois on doit pouvoir mettre en évidence deux concepts principaux dans l'interaction, les autres n'intervenant que comme des perturbations dans le système simplifié formé de ces deux concepts. On pourra donc en général, si l'on se limite aux grands mouvements d'idées, se ramener au système traité ici. Un cas particulier de l'interaction mettant en jeu plus de deux espèces présente cependant une certaine importance. Un concept n'est pas appréhendé de la même façon par deux individus. Il a alors une énergie légèrement différente de même qu'une identité différente dans les deux cas. Il n'est plus le même. Le recouvrement entre le concept perçu par le

premier individu et le concept tel que le perçoit le second individu n'est plus strictement égal à 1. Il faut donc considérer celui-ci comme un grand nombre, autant que ce qu'il y a d'individus, de concepts très proches énergétiquement. Ces derniers sont susceptibles d'interagir. On peut montrer que pour des recouvrements très élevés proches de 1, c'est le cas ici, le niveau d'opposition obtenu après synthèse de deux concepts est rejeté à l'infini. Le niveau d'union se trouve au contraire stabilisé à un niveau approximativement moyen entre celui des deux éléments dans la mesure où l'énergie d'interaction  $e_{1,2}$  est très grande.

L'interaction entre concept et individu occupant fait qu'il y a autant des premiers que des seconds, avec pour chacun un centre de définition légèrement modifié par rapport aux autres. On ne peut donc parler de niveaux bien déterminés, mais de « bandes » d'énergie. En effet, plus le nombre d'individus augmente plus celui de niveaux très faiblement espacés s'accroît. Ces niveaux sont si peu différents qu'ils forment une sorte de continuum énergétique entre deux valeurs moyennes que l'on ne peut fixer qu'approximativement.

Chacun des avatars d'un concept est peuplé par un seul occupant puisque sa définition dépend de cet occupant. Une bande est donc peuplée par la somme des individus de départ. Sa largeur tend à s'accroître avec ce nombre puisque cela revient à introduire un niveau élémentaire de plus.

De telles considérations expliquent pourquoi on est en droit de supposer comme nous l'avons fait ci-dessus qu'un niveau  $t^+$ , puisque c'est une bande, peut accueillir une grande population. Le fait d'ailleurs qu'il puisse contenir tous les individus de départ n'implique pas qu'il les contienne obligatoirement car ce serait négliger le processus statistique qui vraisemblablement, bien que nous ne puissions encore l'affirmer dans le cas des systèmes conceptuels, impose un peuplement non nul de  $t^-$  à l'état fondamental. L'annulation de toute population en  $t^-$  ne peut tendre vers zéro sans doute que si l'entropie du système tend elle-même vers zéro, c'est-à-dire, si tout le système social se fige. État possible et que nous avons envisagé ci-dessus. Nous avons d'ailleurs supposé

dans le cours de ce travail que le peuplement de  $t^-$  n'était pas nul. Si ce n'était pas le cas cela ne ferait que décaler les états sur l'axe énergétique. Rien ne changerait quant à leurs énergies respectives, et pour un système donné, aux conclusions que nous en avons tirées.

Notons que dans le cas de concepts  $t_1$  et  $t_2$  possédant des énergies proches et un recouvrement faible on peut obtenir des niveaux  $t^+$  et  $t^-$  peu séparés. Si les bandes sont larges du fait d'un peuplement élevé, ou de grandes différences dans la perception des concepts par les individus, elles peuvent alors se recouvrir énergétiquement et ne plus apparaître comme des entités séparées. La quantification de départ s'estompe et l'on peut accéder à un quasi continuum énergétique.

\*  
\* \*

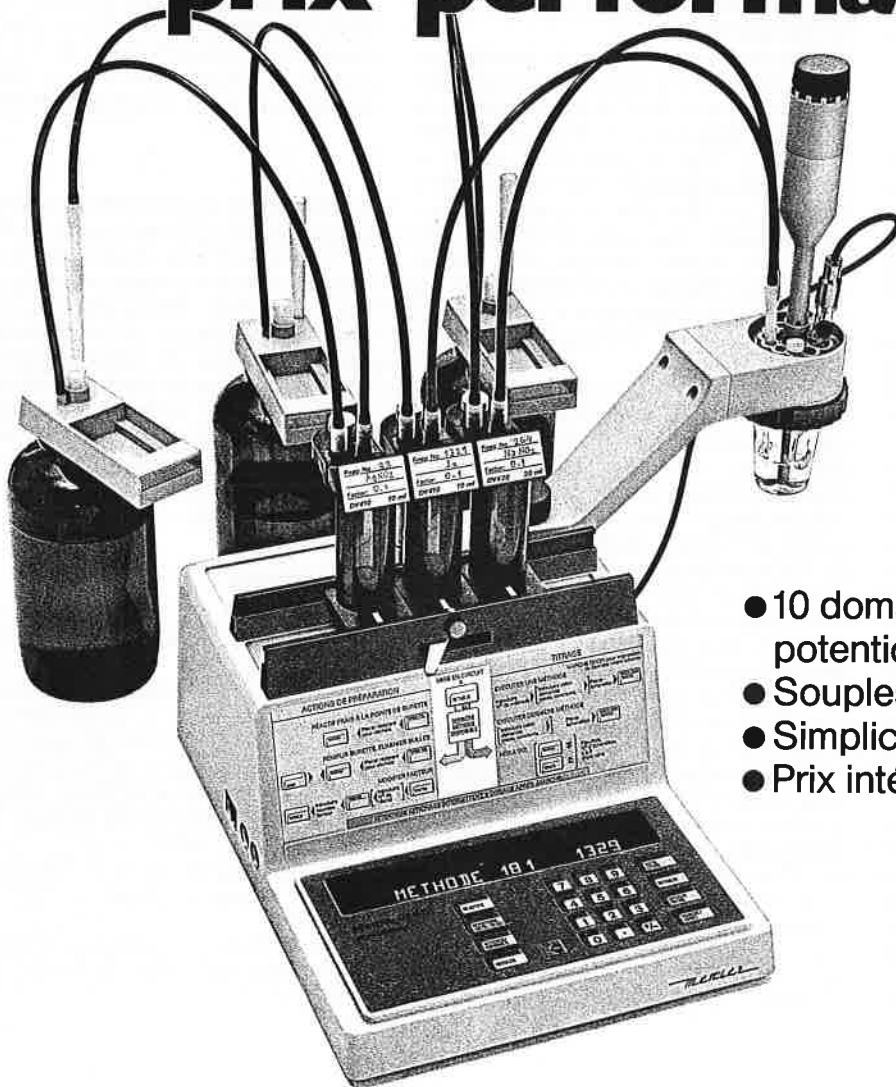
L'utilisation d'une dimension énergétique attachée aux concepts, décrits comme formant un espace vectoriel, permet de retrouver quelques données utilisées par divers systèmes de pensée. Ces données s'intègrent comme cas particulier dans un ensemble plus vaste susceptible de tenir compte de la totalité des concepts pouvant interagir. Un tel ensemble met en évidence la notion de transfert d'individus d'un concept à un autre conduisant éventuellement à la formation d'états instables susceptibles de se transformer en se relaxant.

#### Bibliographie

- (1) C. Werner, « La philosophie grecque », Payot, Paris, 1972.
- (2) J. F. Revel, « Histoire de la philosophie occidentale », Tome 1, Stock, Paris, 1968.
- (3) B. Vidal « Évolution des théories sur la structure de la matière » Collection : cahiers d'histoire et de phil. des sciences, éditée par le Centre de Documentation Sciences Humaines du CNRS, 1977.
- (4) J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, J. M. Tedder, « Valence Theory »; Wiley, Londres, 1965.
- (5) I. N. Levine « Quantum Chemistry » vol. 1, édité par Allyn and Bacon, Boston, 1970.

# MemoTitrator Mettler

## Rapport exceptionnel prix-performances



- 10 domaines d'applications potentiométriques
- Souplesse d'emploi
- Simplicité de commande
- Prix intéressant

**Mettler**

Balances et systèmes de pesage électroniques · Instruments thermoanalytiques  
Systèmes de titrage automatiques · Automatisation des laboratoires

Mettler Instrumente AG, CH-8606 Greifensee, Suisse, Télec 54592  
Sofranie S.A., 2, rue Pocard Prolongée, F-92300 Levallois-Perret, France  
Mettler-Waagen GmbH, Postfach 110840, D-6300 Giessen 2  
Mettler Instrumenten B.V., Postbus 68, Arnhem, Holland  
Mettler Instrument Corporation, Hightstown, N.J. 08520, USA

**Bon d'information**  
Veuillez m'envoyer une documentation sur le MemoTitrator.

Nom: \_\_\_\_\_  
Société: \_\_\_\_\_  
Adresse: \_\_\_\_\_  
Tél.: \_\_\_\_\_

MESUCORA - BATIMENT 1 - STAND 304 A/B

6325.74

## Structure moléculaire et résistance des polymères \*

par E. H. Andrews

(Département Matériaux, Queen Mary College, Mile End Road, Londres, Angleterre)

*Il est apparu qu'il était très difficile d'établir une relation nette entre la résistance et la structure moléculaire des solides. Cet exposé est une revue des efforts réalisés jusqu'à maintenant pour relier ces deux propriétés dans le cas des solides polymères. On y dégage principalement la théorie cinétique de la rupture dans les polymères, basée sur les probabilités de rupture des liaisons, puis les méthodes d'observation directe de la rupture moléculaire par la résonance paramagnétique électronique et les autres techniques, et enfin les théories mécaniques de la rupture. On montre que les développements théoriques récents permettent au moins une synthèse partielle de ces différentes approches et on peut en espérer une description générale et quantitative de la résistance des polymères basée sur leur constitution moléculaire.*

### I. Introduction

La rupture des solides polymères donne lieu actuellement à une littérature abondante et cette masse d'informations continuera, sans doute, à s'amplifier puisque les polymères ont de plus en plus d'applications technologiques. Naturellement, dans le langage technique, on rassemble sous le mot « résistance » un certain nombre de propriétés, comme la rigidité, la résistance plastique, la résistance à la rupture (traction) et la résistance à la fatigue. Chacune de ces propriétés définit le domaine d'utilisation du solide pour les applications sous contrainte.

Dans cet exposé, nous utiliserons le mot « résistance » pour indiquer la résistance du matériau à la rupture, c'est-à-dire à la création de nouvelles surfaces à l'intérieur de l'échantillon (1). Le point que nous allons envisager est de savoir dans quelle mesure la résistance des solides polymères peut-elle être reliée à, ou déduite de, leur structure moléculaire.

D'après un grand nombre d'observations expérimentales, il est évident que la résistance dans les polymères ne peut être uniquement contrôlée par la structure moléculaire. Pour un polymère donné, de structure moléculaire déterminée, la résistance dépendra généralement de son état morphologique (cristallin ou amorphe), de sa microstructure physique, de la distribution de la masse moléculaire, de la température, de la vitesse d'application de la contrainte, de l'état de contrainte dans l'échantillon, des dimensions de ce dernier, et de l'environnement chimique. Et cette liste des facteurs de variation de la résistance d'un solide est loin d'être exhaustive ! On peut donc se demander si la structure moléculaire a un quelconque rôle caractérisable sur les propriétés de rupture des polymères. Il est certain que ce rôle a été très difficile à définir ou même à constater.

Néanmoins, il est intuitivement évident que la nature des liaisons chimiques dans un solide doit, d'une quelconque façon, influencer ses propriétés de cohésion. Le but de cet exposé est d'explorer comment les liaisons peuvent intervenir et d'expliquer comment les facteurs de variation de la résistance, envisagée plus haut, peuvent en découler.

On a, dans le passé, avancé diverses théories sur la résistance

\* Conférence plénière présentée à la 5<sup>e</sup> Conférence européenne des plastiques et du caoutchouc, organisée par la Société de Chimie Industrielle, du 12 au 15 juin 1978, à Paris.

mécanique, chaque théorie abordant le sujet d'un point de vue différent. Une approche évidente consiste à relier quantitativement l'énergie d'une molécule de polymère (par exemple des liaisons C — C formant son squelette) et la résistance à la traction du solide. Comme nous le verrons, de telles corrélations ont été mises en évidence expérimentalement. Un raffinement de cette approche consiste à considérer la rupture de liaison comme un processus chimique activé, analogue à la décomposition thermique. Ce qui conduit à ce qui est désigné comme la « théorie cinétique de la rupture », théorie qui rend compte correctement de la dépendance temps/température de la rupture dans les polymères fragiles.

Une troisième approche, à caractère essentiellement expérimental, consiste à utiliser la résonance paramagnétique électronique ou les techniques spectroscopiques infrarouge pour observer directement la rupture des molécules dans les polymères sous contrainte. Le nombre de points de rupture peut être déterminé et on peut évaluer leur contribution à la déformation macroscopique et aux phénomènes de rupture. Une description relativement complexe ressort de telles études ainsi que nous le verrons plus loin.

## II. Corrélations directes

On peut facilement calculer la résistance théorique d'un solide par détermination de l'énergie potentielle d'interaction entre ses atomes constitutifs (4). Le résultat est convenablement exprimé par :

$$\sigma_f = \alpha E \quad (1)$$

où  $\sigma_f$  est la contrainte théorique de rupture à la traction,  $\alpha$  est une constante dépendante du solide, mais ayant une valeur moyenne de 0,1, et  $E$  est le module d'Young du solide.

Dans les matériaux préparés spécialement (par exemple les fibres à graphite et les cristaux à whisker), des valeurs expérimentales de  $\alpha$  sont proches de 0,05, en accord à un facteur 2 près avec la résistance théorique. Les solides en masse présentent, cependant, des valeurs de  $\alpha$  qui sont typiquement de l'ordre de  $10^{-3}$  ou moins. Ceci est en grande partie attribuable à l'existence dans le solide de tensions concentrées sur les défauts.

Les résistances théoriques à la traction des molécules de polymères peuvent être calculées à partir de l'énergie de rupture des liaisons du squelette, normalisée à l'unité de surface. Mark (5) a calculé des valeurs de 15 000 MN/m<sup>2</sup> pour la cellulose orientée. Pour une gamme de polymères à groupes latéraux de tailles différentes, les résultats de Vincent (6) suggèrent une gamme de 6 000 à 30 000 MN/m<sup>2</sup> pour la résistance idéale des solides polymères. Les résistances expérimentales sont 200 fois plus faibles ( $\alpha$  vaut  $\sim 0,0005$ ).

Mark (5) a admis que les solides polymériques pouvaient, cependant, se rompre par d'autres processus que la rupture de la chaîne principale. Il a calculé que si cela se produisait par la seule rupture des interactions de Van der Waals (intermoléculaires), la résistance de la cellulose serait entre 900 MN/m<sup>2</sup> et 270 MN/m<sup>2</sup> selon que les molécules sont isolées ou non. La résistance à la traction mesurée est d'environ 500 MN/m<sup>2</sup>, laissant supposer, en première approximation, que la rupture des liaisons secondaires contrôle le processus de rupture de ce matériau. Cependant les polymères thermodurcissables, à réseaux moléculaires entièrement covalents ont également des résistances très faibles comparées aux valeurs théoriques, de sorte que cette faible résistance ne peut être attribuée à l'absence de rupture des liaisons primaires.

Vincent (6) a défini la « résistance critique à la traction » pour les polymères comme étant la contrainte de rupture du matériau lors du passage de l'état fragile à l'état ductile (figure 1). Il a trouvé une relation linéaire entre cette quantité et le nombre de liaisons du squelette par unité de surface. Ce nombre a été défini comme :

$$\frac{\text{Nombre de liaisons/surface}}{\text{densité du matériau} \times \text{longueur du motif de répétition}} = \frac{\text{masse du motif de répétition}}{\text{masse du motif de répétition}}$$

La relation de Vincent est représentée sur la figure 2, la pente de la droite étant de  $3,6 \times 10^{-18}$  MN. Pour que la résistance théorique soit observée, la pente devrait être de  $61 \times 10^{-16}$  MN, soit 150 fois

Une quatrième et plus récente approche est basée sur l'utilisation des théories mécaniques de la rupture pour étudier le comportement à la rupture de la masse, et d'en déduire par une analyse appropriée la contribution de la structure moléculaire. Pour que les théories mécaniques nous donnent une quelconque information sur l'énergie moléculaire, les équations utilisées doivent nécessairement faire intervenir des paramètres moléculaires. Le tout premier énoncé de la mécanique de rupture, la théorie de Griffith (2) contient effectivement un tel paramètre, à savoir l'énergie de surface du solide. Aucune des théories suivantes ne possédait un tel paramètre jusqu'à la publication de notre « théorie généralisée de la mécanique de rupture » de surface (3). Cette théorie emploie le paramètre  $\mathcal{S}_0$ , analogue à l'énergie de surface de Griffith qui est la moitié de l'énergie nécessaire pour rompre d'une unité de surface des liaisons interatomiques dans le plan de rupture. (La fraction 1/2 apparaît parce que  $\mathcal{S}_0$  se rapporte à l'unité de surface dans la zone de la fissure et qu'il apparaît donc ainsi deux telles surfaces pour un seul plan de rupture.)

Les domaines d'études envisagés ci-dessus sont repris plus en détail dans ce qui suit.

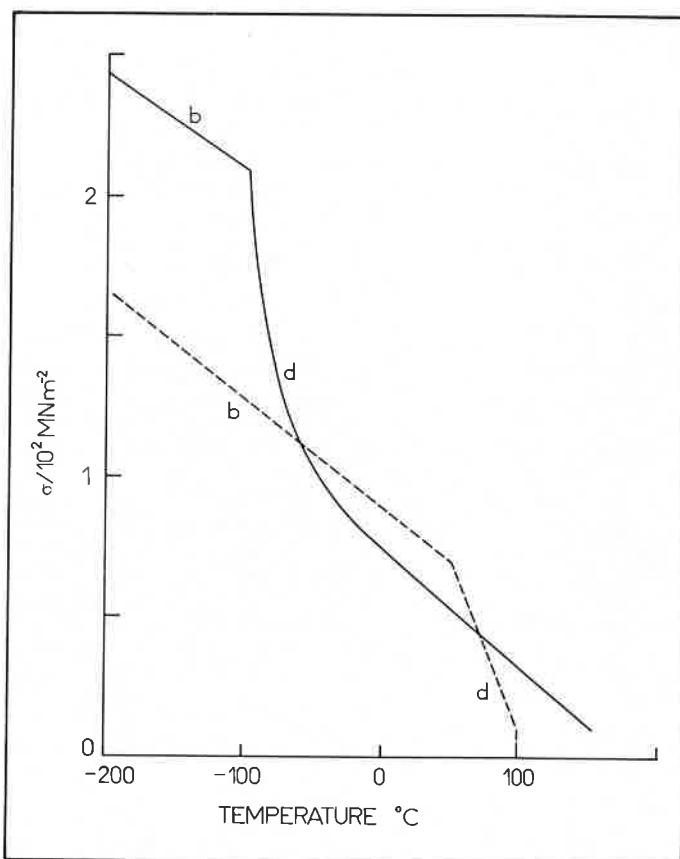


Figure 1. Contrainte de rupture fragile ou limite élastique en fonction de la température pour deux polymères : — polyoxyméthylène, — — polyméthacrylate de méthyle. b : rupture fragile, d : limite élastique. Noter la cassure de chaque courbe à la transition fragile-ductile. (D'après Vincent, réf. 6.)

plus. Ainsi, bien que la section droite de la molécule exerce manifestement une influence sur la fragilité des polymères, la valeur de la résistance macroscopique est apparemment si faible qu'elle conduit à écarter toute intervention directe de la rupture moléculaire.

Naturellement ce paradoxe peut être facilement expliqué en faisant appel à l'existence de défauts générateurs de contraintes qui concentrent la tension appliquée à un tel degré que la résistance théorique est atteinte à leurs extrémités. Cependant, parce que l'on peut



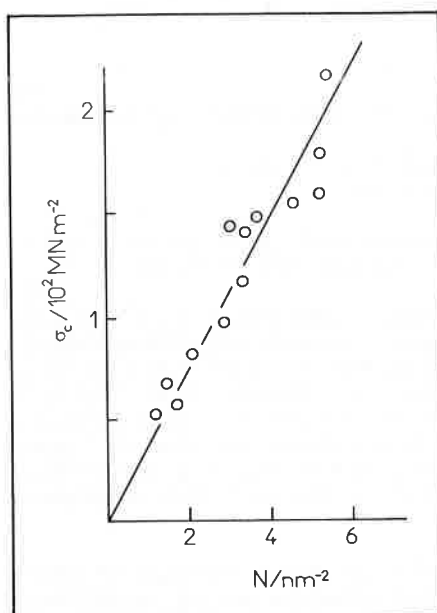


Figure 2. « Contrainte critique » en fonction du nombre  $N$  de liaisons du squelette par unité de surface pour 14 polymères. (D'après Vincent, réf. 6.)

expliquer par cet argument n'importe quelle différence entre les résistances théorique et réelle, l'explication est qualitative et n'est pas satisfaisante, car elle n'apporte rien à la compréhension de notre problème. C'est pour cette raison que les idées sur la mécanique de rupture (MR) ont obtenu une diffusion importante. Notre discussion principale sur la MR est reportée en fin d'exposé, mais il peut être utile de l'évoquer dès maintenant.

La MR décrit les conditions de propagation d'une fissure existante. Pour une petite fissure dans un grand échantillon, la longueur de la fissure entre explicitement dans l'expression « d'énergie de rupture », et cela élimine les incertitudes liées à de tels défauts.

« L'énergie de rupture » est définie comme étant l'énergie requise pour créer une unité de surface de la fissure et elle doit être égale à l'énergie fournie par le système quand la fissure se propage. L'énergie fournie est habituellement exprimée en terme de « vitesse de libération d'énergie »  $-\partial\mathcal{E}/\partial A$  où  $\mathcal{E}$  est l'énergie totale emmagasinée et  $A$  est la surface de la fissure (1). L'énergie de rupture que nous appellerons  $\mathcal{S}$ , est alors simplement cette valeur de la vitesse de libération de l'énergie (sa valeur critique) à laquelle la fissure se propage :

$$-(\partial\mathcal{E}/\partial A)_{\text{crit}} = \mathcal{S} \quad (\text{II})$$

La vitesse de libération de l'énergie peut être calculée, à tout instant, à partir des contraintes des déformations appliquées et de la géométrie de l'échantillon (y compris la longueur de la fissure), ainsi  $\mathcal{S}$  peut être mesurée. Si le matériau est parfaitement élastique, et si la propagation de la fissure est quasi statique, le paramètre de résistance  $\mathcal{S}$  doit alors être identique à l'énergie superficielle (définie comme la moitié de l'énergie pour rompre les liaisons interatomiques de l'unité de surface). C'était le critère original de Griffith concernant la rupture des solides cassants.

La plupart des solides ne sont cependant pas parfaitement élastiques et  $\mathcal{S}$  dépasse de beaucoup l'énergie de rupture des liaisons  $\mathcal{S}_0$ . L'énergie en excès est dissipée dans des déformations plastiques ou viscoélastiques. Des chercheurs (7, 8, 9) ont récemment démontré que certains solides polymères peuvent être cassés aux conditions de  $\mathcal{S} \sim \mathcal{S}_0$ . Les élastomères réticulés deviennent de plus en plus élastiques quand la température s'élève et quand on diminue la vitesse d'application de la contrainte. Dans des conditions suffisamment extrêmes, on atteint une valeur  $\mathcal{S}_0$  limite de  $\mathcal{S}$ , qui est indépendante des modifications ultérieures de vitesse et de température, et elle reflète la résistance du réseau moléculaire en l'absence des processus de pertes viscoélastiques. Cette valeur se situe typiquement entre 20 et 100 J/m<sup>2</sup>.

Ces chiffres sont naturellement très élevés, comparés aux énergies physicochimiques superficielles (20-100 mJ/m<sup>2</sup>), mais on doit se rappeler que ces dernières ne reflètent que les interactions secondaires entre les atomes alors que  $\mathcal{S}_0$  englobe la rupture des liaisons primaires. Cependant cela ne rend pas totalement compte de la grandeur de  $\mathcal{S}_0$  puisque même des molécules de polymère entièrement alignées et disposées de façon parfaitement compacte ne demanderaient qu'entre 1 et 10 J/m<sup>2</sup> pour rompre les liaisons du squelette C - C.

La réponse à cette anomalie a été fournie par Lake et Thomas (10) qui ont remarqué que dans un réseau tridimensionnel, une liaison C - C ne pouvait être rompue que si toutes les liaisons de cette chaîne particulière (c'est-à-dire toutes les liaisons entre deux nœuds de réseau) étaient déformées à la limite de la rupture. Quand une liaison se rompt, l'énergie emmagasinée dans le reste de la chaîne est dissipée de façon irréversible. Ils ont ainsi proposé que dans des systèmes élastomères réticulés  $\mathcal{S}_0$  soit donné par l'énergie nécessaire pour amener la chaîne entière des liaisons C - C au point de rupture, normalisé à l'unité de surface de la rupture. Leur formule théorique est

$$\mathcal{S}_0 = \left(\frac{3}{32}\right)^{1/2} \gamma l U N n^{3/2} \quad (\text{III})$$

où  $\gamma$  est un facteur relatif à la liberté de rotation autour des liaisons C - C,

$l$ , la longueur d'une unité monomère,

$U$ , l'énergie de rupture d'une liaison C - C,

$N$ , le nombre de chaînes du réseau par unité de volume,

$n$ , le nombre d'unités monomère dans la chaîne.

Un très bon accord a été obtenu entre cette théorie et les valeurs limites de  $\mathcal{S}_0$ , déterminées expérimentalement pour une gamme de polymères réticulés, à des températures supérieures à leurs températures de transition vitreuse (7-9). Ainsi, dans les conditions de perte nulle d'énergie mécanique, on peut dire que la résistance des polymères est prévisible d'après leur structure moléculaire.

Bien que l'on n'ait pas contrôlé cette théorie, il est tout à fait possible qu'une équation de la forme III puisse expliquer la relation de Vincent (figure 2). Bien qu'il ait considéré des polymères au-dessous de  $T_v$ , on peut appliquer de semblables considérations à la résistance limite des assemblages moléculaires plastiquement déformables, avec des enchevêtrements au lieu des réticulations de la théorie de Lake-Thomas. Par analogie avec l'équation III,  $\mathcal{S}_0$  serait alors régi par  $N$ , le nombre de chaînes du réseau par unité de volume et donc par le nombre de liaisons traversant le plan de rupture par unité de surface dans le solide plastiquement orienté avant la rupture.

Finalement, cette approche de la résistance théorique des polymères solides est applicable, non seulement aux réseaux moléculaires aux températures élevées et à faible vitesse de déformation, mais aussi aux grands monocristaux, presque parfaits, qui peuvent être obtenus par polymérisation à l'état solide (PES). Quelques monomères seulement permettent la PES tout en préservant l'intégrité des grands échantillons, c'est le cas de certains poly-diacétylènes. Baughman et al. (11) ont observé, dans ces cristaux, des valeurs de  $\alpha$  aussi élevées que 0,04 quand ils sont éprouvés dans la direction de l'axe moléculaire. On attribue cette approche de la résistance théorique à l'absence de défauts, aux parfaits alignements et continuité des molécules dans le monocristal et à l'absence de déformations inélastiques pour la traction axe-chaîne.

En résumé, il est cependant possible, dans certaines conditions, d'observer des résistances dans les solides polymères qui s'approchent de celles directement prévisibles à partir de la structure moléculaire et des énergies de liaison. Les conditions requises sont :

- absence de processus de déformation inélastique,
- et soit une absence de défauts ou d'imperfections structurales qui concentrent la contrainte, soit l'utilisation d'une approche de la rupture qui élimine la dimension du défaut en tant que variable inconnue.

A moins de satisfaire simultanément à ces deux conditions, la représentation est confuse d'abord à cause des défauts qui réduisent la résistance et, ensuite, par les processus de perte mécanique qui augmentent la résistance à la propagation des fissures.

### III. Théorie cinétique de la rupture

Jusqu'ici nous avons envisagé l'énergie  $U$  de rupture de la liaison comme une quantité constante, indépendante de la vitesse d'application de la contrainte et de la température. La théorie cinétique de la rupture est bâtie autour du concept que la rupture des liaisons est un processus activé analogue à la dissociation thermique. L'énergie  $U$  de rupture mécanique des liaisons devient cet apport d'énergie externe qui, avec l'énergie thermique des atomes, produit un nombre significatif de processus de rupture de liaisons.  $U$  devient ainsi une quantité variable, fonction de la température et de la fréquence des ruptures de liaisons (qui à son tour peut être reliée à la vitesse de propagation d'une fissure ou à la durée de vie d'un échantillon sous charge).

La figure 3 nous aide à le comprendre plus facilement. L'état A représente une liaison interatomique non rompue et l'état B la même liaison rompue. On doit fournir une énergie d'activation  $\Delta G_{AB}$  pour obtenir le passage  $A \rightarrow B$ . Le taux final de rupture des liaisons est donné par :

$$v = v_0 \{ [A] \exp(-\Delta G_{AB}/kT) - [B] \exp(-\Delta G_{BA}/kT) \} \quad (IV)$$

où  $v_0$  est proportionnel à la température thermodynamique  $T$ ,  $k$  est la constante de Boltzmann, et

$[A]$ ,  $[B]$  sont les concentrations des espèces dans les états A et B respectifs.

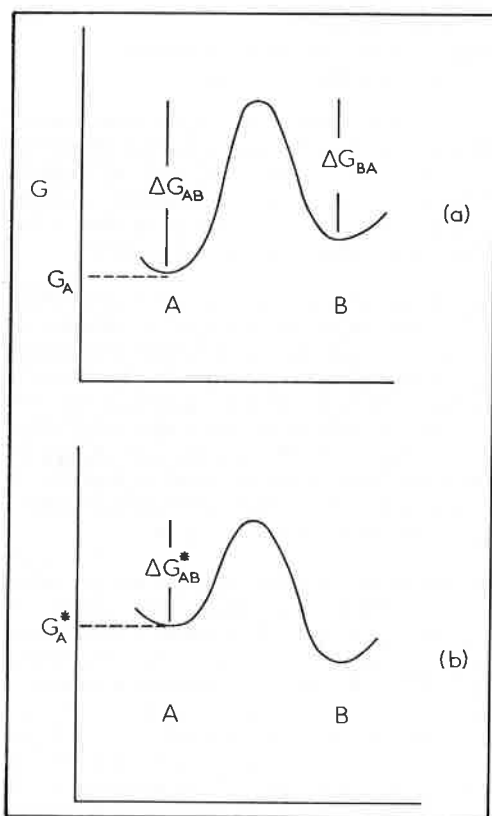


Figure 3. Diagrammes d'énergie libre pour la rupture activée d'une liaison interatomique. A est l'état intact et B l'état rompu de la liaison. a : au repos, b : sous tension.

Évidemment, aussi longtemps que le matériau est au repos, l'énergie libre  $G_B$  de l'état B dépasse celui de l'état A et il ne se produira pas de rupture des liaisons. Si maintenant l'énergie de déformation est emmagasinée dans le matériau par application d'une contrainte, et si l'énergie peut être libérée par rupture de la liaison, c'est-à-dire par le processus  $A \rightarrow B$ , l'énergie d'activation effective  $\Delta G_{AB}$  sera réduite de la quantité correspondante (voir la figure 3b) :

$$\Delta G_{AB}^* = \Delta G_{AB} - \beta\sigma \quad (V)$$

où  $\Delta G_{AB}^*$  et  $\Delta G_{AB}$  se rapportent respectivement aux liaisons sous contrainte et au repos,  $\sigma$  est la contrainte appliquée sur la liaison, et  $\beta$  est le « volume d'activation ».

Il faut une contrainte minimale avant que la réaction  $A \rightarrow B$  ne puisse être amorcée, cette contrainte étant donnée par

$$\sigma_0 = (G_B - G_A)/\beta \quad (VI)$$

c'est-à-dire que c'est la contrainte exigée pour rendre  $G_A^*$  égal à  $G_B$ . Comme la contrainte continue à augmenter,  $G_{AB}^*$  diminue progressivement jusqu'à ce que la réaction  $A \rightarrow B$  prédomine. En fin de compte, l'énergie libre due à la contrainte  $G_A^*$  de l'état A, se rapprochera de l'énergie libre de l'état activé et la rupture de liaison se produira par action mécanique directe sans l'aide de l'apport thermique. (Cette condition n'est jamais atteinte avec précision car la fréquence des processus activés thermiquement augmente simultanément).

Ainsi, en résumé, l'énergie  $U$  de rupture mécanique de liaison, considérée jusqu'à maintenant comme une constante est, en fait, une quantité variable possédant des valeurs limites inférieure et supérieure :

$$(G_B - G_A) < U < \Delta G_{AB} \quad (VII)$$

Entre ces limites, une rupture globale des liaisons peut arriver lors de l'application d'une contrainte, mais à une vitesse contrôlée par la température. La résistance mécanique d'un solide parfaitement élastique devrait donc dépendre du temps et de la température dans les limites définies par l'équation VII. Ces théories peuvent être aussi bien appliquées au déclenchement de la rupture ou à la propagation d'une fissure par rupture cumulative des liaisons à son extrémité.

La dépendance de la résistance des polymères rigides avec le temps et la température est bien connue. Si le temps de formation de la fissure  $t_f$  est mesuré en fonction de la contrainte et de la température, et si  $t_f$  est inversement proportionnel à la fréquence  $v$  de rupture des liaisons, il s'ensuit que :

$$\ln t_f = C + \frac{\Delta G_{AB} - \beta\sigma}{kT} \quad (VIII)$$

où  $C$  est une constante.

et la vitesse de réaction inverse ( $B \rightarrow A$ ) est supposée négligeable.

La courbe de  $\ln t_f$  en fonction de  $\sigma/T$  donne alors à la fois  $\beta$  et  $\Delta G_{AB}$ . Zhurkov et Tomashevsky (12) ont obtenu des valeurs de  $\Delta G_{AB}$  pour une gamme de polymères et ils ont trouvé un bon accord avec les énergies d'activation de la dissociation thermique du matériau en question.

Polymères	$\Delta G_{AB}$ (kcal/mole)	$\Delta G$ (thermique)
PVC .....	35	32
Polystyrène .....	54	55
PMMA .....	54	52-53
Polypropylène .....	56	55-58
Teflon .....	75	76-80
Nylon 6 .....	45	43

La faiblesse de la théorie cinétique vient de ses limites en ce qui concerne la rupture fragile (elle ne tient pas compte des processus de perte) et de son impossibilité à considérer explicitement la phase de propagation de la rupture. Nous verrons plus loin comment les concepts de la théorie cinétique peuvent être combinés avec la théorie mécanique de rupture pour obtenir une formulation très cohérente de la théorie de rupture.

### IV. Observation de la rupture moléculaire dans les polymères

Nous nous sommes référés, ci-dessus, au calcul de Mark qui avait, superficiellement, suggéré que les solides polymères ne cédaient que

par rupture des liaisons de Van der Waals. Ce qui n'est pas le cas et c'est démontré largement par les études de résonance électronique du

spin des polymères sous contrainte. Si une chaîne à liaison covalente casse, un doublet de radicaux libres est créé aux extrémités de rupture et ceux-ci sont capables d'absorber de l'énergie électromagnétique (microonde) lorsqu'ils sont placés dans le champs magnétique élevé d'un spectromètre de ESR.

En pratique, les radicaux primaires (« spins » non appariés) disparaissent très rapidement, et se transforment soit en radicaux secondaires plus stables, soit en radicaux peroxydes par combinaison avec l'oxygène. Néanmoins, la production de radicaux libres quels qu'ils soient dans un polymère sous contrainte est le signe d'une rupture de la chaîne principale.

Ce sujet a été largement passé en revue dans de récentes publications (13, 14), et nous ne mentionnerons ici que les conclusions générales.

Bien que la spectrométrie de ESR est le principal outil d'observation de la rupture moléculaire, la spectroscopie IR a également fait ses preuves. Des spécialistes russes ont signalé deux expériences distinctes. La première (15) consiste à utiliser les pics d'absorption IR pour mesurer directement la concentration des groupes moléculaires terminaux avant et, après avoir mis sous charge, réalisant une mesure absolue des processus de rupture. Le tableau suivant en donne un exemple pour le polyéthylène :

Fréquence du pic IR (cm <sup>-1</sup> )	Groupe terminal	Concentration × 10 <sup>-18</sup> . cm <sup>-3</sup>	
		avant charge	après charge
910	RHC = CH <sub>2</sub>	18,8	25,6
1 379	R - CH <sub>3</sub>	40,0	60,0
1 710	RCOOH	2,2	3,4
1 735	RCOH	13,4	20,6
	Total	74,4	109,6

L'augmentation de  $35 \times 10^{18}$  groupes/cm<sup>3</sup> est supposée être égale à deux fois le nombre de ruptures de chaîne. Ce nombre paraît être de un à deux ordres de grandeur plus élevés que le nombre correspondant de radicaux libres observés en ESR ; toutefois du fait de la disparition rapide des radicaux libres au-dessus de T<sub>g</sub>, ce n'est pas entièrement surprenant.

La deuxième utilisation de la spectroscopie IR (16) permet d'évaluer la répartition de la contrainte sur les liaisons primaires, à partir des faibles déplacements des pics d'absorption résultant de la contrainte. Une telle expérience montre de manière typique qu'une faible proportion des liaisons subit une contrainte beaucoup plus forte que la contrainte nominale moyenne. Il existe une contrainte critique au-dessus de laquelle la population des liaisons est nulle et cette

## V. Mécanique de rupture et structure moléculaire

La mécanique de rupture traite des conditions nécessaires pour qu'une fissure existante puisse se propager dans le solide. Il existe une variété de théories de la mécanique de rupture, mais elles utilisent toutes un paramètre qui est supposé atteindre une valeur critique pour que la croissance de la fissure se produise. Les théories associent ce paramètre à des quantités mesurables (par exemple, la contrainte appliquée et la longueur de la fissure) de façon que l'on puisse déterminer sa valeur critique à partir des valeurs de la contrainte, de la déformation, de la longueur de la fissure, etc., pour lesquelles on observe la propagation de la fissure. Selon la théorie utilisée, le paramètre en question peut être le facteur (K) de l'intensité de la contrainte, la vitesse de libération de l'énergie (G), l'intégral du profil de Rice (J), ou la dislocation (δ) conduisant à la fissure. La résistance du solide est alors caractérisée d'une manière acceptable par les valeurs critiques de tels paramètres (K<sub>c</sub>, G<sub>c</sub>, J<sub>c</sub>, δ<sub>c</sub>).

La plupart des théories de la mécanique de rupture ne contient cependant pas de références explicites aux propriétés physiques du

solide qui sont associées à la rupture de la structure moléculaire (bien que les termes de rigidité et de complaisance apparaissent). Font exception les théories qui font intervenir l'énergie superficielle du solide, à savoir la théorie de Griffith (2) et la Théorie généralisée d'Andrews (3). Puisque cette dernière théorie se réduit à la théorie de Griffith pour les solides parfaitement élastiques, nous nous référerons seulement à celle-ci.

La contrainte globale est suffisamment élevée, les processus de rupture de chaîne s'accumulent pour former des cavités qui s'unissent finalement pour créer des vides, des craquelures et des ruptures macroscopiques (14).

Pour revenir aux études par ESR, on a trouvé que les signaux détectables (> 10<sup>11</sup> spins/gramme) ne sont obtenus que sous certaines conditions, qui sont :

- Le polymère doit être au-dessous de sa température de transition vitreuse, sinon les radicaux libres disparaissent trop rapidement pour être observés.
- Les échantillons maintenus sous effort de traction dans le spectromètre ne donnent des signaux que si les molécules sont « fixées » dans la structure, soit par cristallinité, soit par réticulation chimique.
- D'autre part, les signaux sont obtenus à partir de thermoplastiques amorphes que si ceux-ci sont broyés, en fines lamelles ou gonflés, en présentant une grande surface de coupe ou de rupture.
- Si le spectre ESR doit être utilisé pour identifier le site de la rupture de la chaîne principale, on doit éviter l'oxygène pour empêcher la formation de radicaux peroxy R - O - O, qui masquent les spectres des radicaux primaires et dérivés.

La concentration des radicaux augmente avec la déformation de l'échantillon, et dépend également de la vitesse de déformation et de la température, elle est plus importante aux basses températures. Dans la plupart des polymères étudiés, cristallins ou réticulés, les ruptures moléculaires se sont accumulées en donnant des microvides dont la présence et les dimensions peuvent être étudiées par les techniques de diffraction X aux petits angles.

L'image globale donnée par ces études est celle d'une rupture moléculaire (c'est-à-dire de la chaîne principale) qui n'arrive dans les polymères solides que lorsque la capacité du matériau à la déformation par extension des chaînes et fluage a été épuisée (le fluage englobe des déformations cristallines). Arrivé à ce point, une proportion relativement faible de molécules en extension supporte une partie disproportionnée de la contrainte et conduit à la rupture. Si la contrainte ou la déformation continue à croître, de telles ruptures s'accumulent pour donner des microvides qui peuvent s'associer pour conduire à des ruptures macroscopiques. En raison des problèmes de disparition des radicaux et de la contribution aux propriétés de rupture macroscopique des autres mécanismes de déformation comme le fluage plastique, on n'a pu jusqu'à maintenant relier de façon plus quantitative la production des radicaux libres à la rupture dans la masse. Pour une discussion plus détaillée, le lecteur se reportera à la référence (14).

L'équation correspondante est celle de l'énergie de rupture superficielle, ou « travail de surface » désigné ici par le symbole  $\mathcal{S}$ . Cette quantité est l'énergie totale nécessaire pour créer une unité de surface de la zone de rupture par propagation des fissures, et elle est égale à  $G_c$  énergie disponible à cet effet au moment de la propagation de la fissure.

Évidemment, puisque les matériaux réels ne sont pas parfaitement élastiques, une partie de cette énergie est utilisée pour rompre les liaisons interatomiques et créer les surfaces de rupture et une partie est dissipée dans des processus irréversibles comme les fluages

viscoélastique et plastique dans l'échantillon. La théorie généralisée montre que :

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}_0 \Phi(\dot{c}, T, \varepsilon_0) \quad (\text{IX})$$

où  $\mathcal{S}_0$  est l'énergie superficielle (définie comme l'énergie nécessaire pour casser les liaisons interatomiques d'une unité de surface du plan de rupture), et  $\Phi$ , une fonction de perte dont la valeur dépend du matériau, de la vitesse de propagation de la fissure, de la température et de l'état global de déformation dans le corps. Ainsi  $\mathcal{S}$  n'est pas exactement égale à la somme de  $\mathcal{S}_0$  et de l'énergie perdue, mais il dépend de  $\mathcal{S}_0$  de manière multiplicative.

La fonction de perte  $\Phi$  se réduit à l'unité pour un solide parfaitement élastique et, si non, elle est donnée par la théorie sous une forme explicite, impliquant la distribution de l'énergie de déformation dans l'échantillon et les caractéristiques de perte d'énergie du solide (voir la référence 3).

L'une des vérifications les plus directes de la théorie s'est révélée être l'étude de la rupture d'adhésion où la « fissure » se propage le long de l'interface entre deux solides plutôt que d'une façon cohésive dans un seul solide. En utilisant l'équation IX et une série d'assemblages adhésifs comprenant du caoutchouc SBR lié à des substrats plastiques. Andrews et Kinloch (8, 18) ont pu déterminer des valeurs de  $\mathcal{S}_0$  qui correspondent de très près au travail thermodynamique de l'adhésion,  $W_A$ , calculé d'une façon entièrement indépendante. Puisque  $W_A$  est par définition l'énergie pour briser les liaisons secondaires interatomiques d'une unité de surface de l'interface, la théorie a été clairement justifiée. Quand on introduit des liaisons primaires dans l'interface, ils ont trouvé que  $\mathcal{S}_0 \gg W_A$ , mais  $\mathcal{S}_0$  pouvait encore être expliqué comme étant l'énergie réellement nécessaire pour briser les liaisons traversant le plan de rupture.

Andrews et Fukahori (19) ont appliqué l'équation IX à la rupture d'une série de polymères très déformables (caoutchouc styrène-butadiène, caoutchouc éthylène-propylène, polyéthylène basse densité et PVC plastifié). En mesurant  $\mathcal{S}$  directement à partir des expériences de propagation des fissures et en calculant  $\Phi$  à partir de la mesure de distribution des déformations autour des fissures, ils ont trouvé que l'équation IX décrivait correctement les valeurs obtenues à des vitesses de déformation différentes. Ils en ont déduit des valeurs de  $\mathcal{S}_0$  et ont trouvé qu'elles correspondaient de très près aux énergies minimales de rupture obtenues par d'autres méthodes à haute température et faibles vitesses (c'est-à-dire aux conditions de comportement élastique quand les pertes tendent vers zéro). Les valeurs de  $\mathcal{S}_0$  sont également bien en accord avec les calculs théoriques basés sur l'idée que pour conduire à la rupture, une chaîne entière du réseau (c'est-à-dire entre les nœuds) doit être activée avant qu'une seule liaison C - C de cette chaîne ne se rompe.

Puisque  $\mathcal{S}$  peut être exprimé simplement en terme de contraintes appliquées et de géométrie de l'échantillon, il est évident que l'équation IX établit un lien direct entre la résistance macroscopique

## VI. Conclusion et bibliographie

Bien qu'aucune description mathématique ne puisse recouvrir tous les phénomènes de rupture, on commence, à un degré satisfaisant, à en voir émerger l'ensemble. C'est le résultat de la synthèse de plusieurs approches différentes qui tentent d'expliquer et de décrire la rupture dans les polymères. Il est maintenant possible de dire que nous possédons les outils théoriques nécessaires pour relier quantitativement la résistance des solides polymères et leurs structures moléculaire et supramoléculaire.

### Bibliographie

- (1) E. H. Andrews, *Fracture in Polymers*, Oliver and Boyd, 1968, p. 37.
- (2) A. A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc. (Lond.)*, 1920, **A221**, 163.
- (3) E. H. Andrews, *J. Mater. Sci.*, 1974, **9**, 887.
- (4) A. H. Cottrell, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)*, 1964, **A282**, 2.
- (5) H. Mark, *Cellulose and its Derivatives*, ed. E. Ott, Interscience, 1943, 1001.
- (6) P. I. Vincent, *Polymer*, 1972, **13**, 558.
- (7) G. J. Lake et P. B. Lindley, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, **9**, 1233.

et  $\mathcal{S}_0$ , qui est un paramètre d'interaction moléculaire. On admet que  $\mathcal{S}_0$  n'est pas simplement l'énergie superficielle de la chimie physique, excepté dans le cas particulier d'une interface à liaisons secondaires. Cependant,  $\mathcal{S}_0$  est contrôlé exclusivement par la structure moléculaire et supramoléculaire et est normalement proportionnel à l'énergie de dissociation des liaisons C - C.

En définitif, il est maintenant possible, pour la première fois, de combiner la théorie cinétique avec la mécanique de rupture par l'intermédiaire du paramètre  $\mathcal{S}_0$ . En nous reportant à l'équation VII, nous voyons que l'énergie qui doit être apportée mécaniquement pour casser les liaisons n'est pas exprimée par une seule valeur mais se situe entre des limites, sa valeur réelle étant fonction de la vitesse et de la température selon la théorie cinétique. Ainsi nous pouvons écrire :

$$\mathcal{S}_0 = \mathcal{S}_0(v, T) \quad (\text{X})$$

et, en première approximation, que  $\mathcal{S}_0$  doit être proportionnel à l'énergie U de dissociation des liaisons :

$$\mathcal{S}_0 = \alpha U = \alpha[\Delta G_{AB} - kT \ln(v_0/v)] \quad (\text{XI})$$

où  $\Delta G_{AB}$  est l'énergie d'activation de rupture des liaisons en l'absence de contrainte,

et  $v$ , la fréquence de rupture des liaisons ;  $\mathcal{S}_0$  est alors proportionnel à la vitesse  $c$  de propagation des fissures. Les limites dans lesquelles l'équation XI est valable sont, naturellement, celles données par l'équation VII.

L'équation complète de la résistance macroscopique à la rupture  $\mathcal{S}$  est obtenue en substituant XI à IX. Ainsi :

$$\mathcal{S} = \alpha[\Delta G_{AB} - kT \ln(v_0/v)]\Phi(\dot{c}, T, \varepsilon_0) \quad (\text{XII})$$

Cette équation présente une double dépendance vis-à-vis de la vitesse et de la température, c'est-à-dire qu'elle fait intervenir la théorie cinétique pour la première parenthèse et la fonction de perte pour la seconde. Tant que le comportement est élastique, la dépendance vitesse/température observée découlera du terme de la théorie cinétique. Ces conditions seront susceptibles de s'appliquer pour de très faibles vitesses de propagation des fissures, pour des contraintes et déformations appliquées faibles ( $\varepsilon_0 \rightarrow 0$ ) et à des températures soit beaucoup plus basses ou beaucoup plus élevées que la  $T_g$  du polymère. Dans des conditions de croissance rapide des fissures, de contraintes appliquées élevées et de températures intermédiaires, le terme de perte domine généralement le terme vitesse/température de la résistance.

La variation réelle de  $\mathcal{S}_0$  avec la structure moléculaire d'un polymère à l'autre n'a pas encore été étudiée dans le détail. Cependant, puisque la valeur de U pour les liaisons C - C ou C - O du squelette ne varie pas exagérément d'un polymère à l'autre, il est évident que  $\mathcal{S}_0$  sera contrôlé par deux facteurs de structure moléculaire, à savoir :

- i) la surface effective de la section droite des molécules, donnant lieu à la relation de Vincent, et
- ii) le nombre de liaisons du squelette entre les nœuds de réticulation ou les enchevêtrements, donnant lieu à une contribution du réseau à  $\mathcal{S}_0$  selon la théorie de Lake et Thomas (10).

- (8) E. H. Andrews et A. J. Kinloch, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)*, 1973, **A332**, 385.
- (9) A. Ahagon et A. N. Gent, *J. Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed.)*, 1975, **13**, 1903.
- (10) G. J. Lake et A. G. Thomas, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)*, 1967, **A300**, 108.
- (11) R. H. Baughman, H. Gleiter et N. Sendfeld, *J. Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed.)*, 1975, **13**, 1871.
- (12) S. N. Zhurkov et E. E. Tomashevsky, *Physical Basis of Yield and Fracture*, Inst. of Physics, London, 1966, 200.
- (13) H. H. Kausch et K. L. De Vries, *Int. J. of Fracture*, 1975, **11**, 727.
- (14) E. H. Andrews et P. E. Reed, *Advances in Polym. Sci.*, 1978, **27**.
- (15) S. N. Zhurkov et V. E. Korsukov, *J. Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed.)*, 1974, **12**, 385.
- (16) S. N. Zhurkov, V. I. Vettegren, V. E. Korsukov et I. I. Novak, *Proc. 2nd Int. Conf. on Fracture*, Chapman and Hall, London, 1969, 545.
- (17) S. N. Zhurkov, V. S. Kuksenko et A. I. Slutsker, *Ibid.*, 531.
- (18) E. H. Andrews et A. J. Kinloch, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)*, 1973, **A332**, 401.
- (19) E. H. Andrews et Y. Fukahori, *J. Mater. Sci.*, 1977, **12**, 1307.

## Détermination des rayons de pore par thermoporométrie en milieu liquide \*

par M. Brun \*, J. F. Quinson \*\* et C. Eyraud \*\*

(Équipe de recherche associée au C.N.R.S. n° 300, \* Institut National des Sciences Appliquées, Laboratoire de génie électrique et ferroélectricité, 69621 Villeurbanne et \*\* Université Claude-Bernard, Lyon I, Laboratoire de chimie appliquée et de génie chimique, 69621 Villeurbanne)

M. Brun



### I. Introduction

La taille des pores d'un filtre constitue l'un des éléments essentiels de sa caractérisation. Différentes méthodes sont utilisées pour en effectuer la mesure (1) :

- porosimétrie au mercure pour les matériaux peu compressibles et présentant un volume poreux suffisant ;
- désorption d'azote (méthode B.J.H.) pour les produits à très petits pores ;
- microscopie électronique pour les membranes à pores calibrés (Screen membranes) ;
- emploi de molécules calibrées pour les filtres ne pouvant être étudiés par les méthodes précédentes.

Il est apparu intéressant d'appliquer à cette étude une méthode qui puisse recouvrir sensiblement les domaines de l'ultrafiltration et de la microfiltration (particules de tailles comprises entre 1 et  $10^3$  nm) et qui présente l'avantage d'être réalisée en milieu liquide : la thermoporométrie (2-4).

### II. La thermoporométrie

#### II.1. Rappels théoriques sur le changement d'état des condensats capillaires

##### II.1.1. Changement d'état des matériaux divisés

A température et pression données un corps pur se trouve généralement dans l'état liquide, solide ou gazeux qui lui confère le plus faible potentiel chimique  $\mu$ .

Cette fonction thermodynamique  $\mu$  dépend de la température T suivant la relation :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S \quad (I)$$

où P est la pression de la phase concernée et S son entropie.

Pour un corps pur non divisé en présence de sa vapeur, la variation  $\mu = f(T)$  est représentée (Figure 1) par la courbe AB pour la phase solide et par la courbe CD pour la phase liquide.

La division de ce corps fait apparaître entre les deux phases condensées une différence de pression  $\Delta P_{ls}$  donnée par la relation de Laplace :

$$\Delta P_{ls} = C_{ls} \gamma_{ls} \quad (II)$$

où  $C_{ls}$  et  $\gamma_{ls}$  représentent respectivement la courbure et la tension superficielle de l'interphase liquide-solide.

\* Conférence présentée à la Journée sur « La filtration en génie biologique médical », organisée le 9 mai 1979, à Villeurbanne, par la Section lyonnaise de la Société Française de Filtration.



J. F. Quinson

C. Eyraud



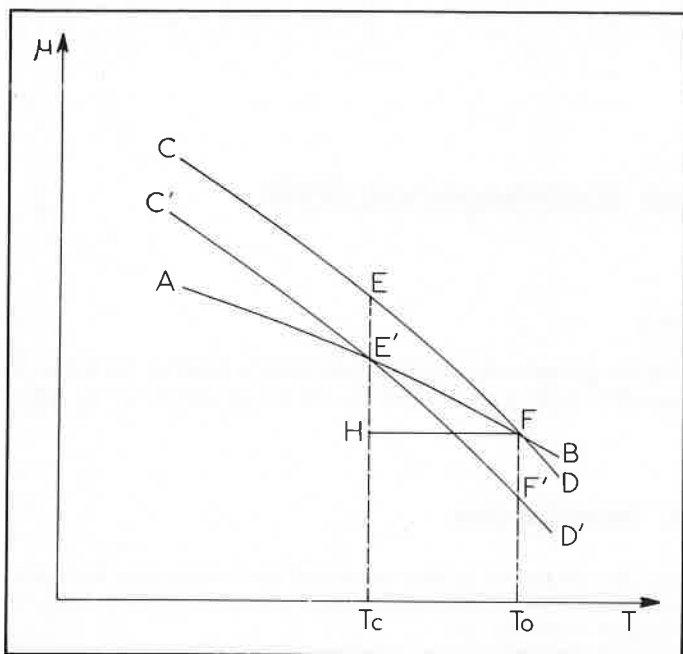


Figure 1.

Cette variation de pression modifie alors le potentiel chimique suivant la relation :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v \quad (\text{III})$$

où  $v$  est le volume de la phase concernée.

Ainsi, dans le cas d'un corps pur saturant complètement un matériau poreux l'interphase solide-gaz reste plane. La pression de la phase solide n'est alors pas modifiée et reste égale à celle du gaz. L'interphase liquide-solide étant concave du côté du solide, c'est donc la pression de la phase liquide qui est diminuée de  $\Delta P_{ls}$  et son potentiel chimique est représenté par la courbe  $C'D'$  décalée de  $v_l \Delta P_{ls}$  par rapport à  $CD$ . La température d'équilibre  $T_c$  de cette phase avec le solide non divisé sera donc inférieure à la température normale de changement d'état  $T_o$ .

Il est possible de calculer cet abaissement de température du point triple  $\Delta T = T_c - T_o$  en remarquant que si les volumes spécifiques et les entropies varient peu dans ce domaine de température.  $EF$  et  $E'F'$  peuvent être assimilés à deux segments de droites parallèles.

$$EH - E'H' = -\Delta T(S_l - S_s) \quad \text{d'après (I)}$$

or

$$EE' = v_l \Delta P_{ls} \quad \text{d'après (III)}$$

d'où

$$\Delta T = -\frac{v_l}{\Delta S_F} C_{ls} \gamma_{ls} \quad (\text{IV})$$

avec

$$\Delta S_F = S_l - S_s : \text{variation d'entropie à la fusion.}$$

Tant que le déplacement du point triple reste faible cette expression est équivalente à la forme intégrale suivante, plus rigoureuse, qui se déduit des équations de Gibbs-Duhem en tenant compte des variations de  $v_l$  et  $\gamma_{ls}$  et principalement de  $\Delta S_F$  avec la température (4) :

$$\Delta T = -\int \frac{v_l}{\Delta S_F} d(\gamma_{ls} C_{ls}) \quad (\text{V})$$

## II.1.2. Relation entre la température du point triple et le rayon du capillaire

### A. Solidification

La solidification d'un condensat saturant totalement un milieu poreux peut se réaliser suivant deux processus :

#### 1. Pénétration progressive de la phase solide externe

Au cours du refroidissement c'est d'abord l'excès de condensat qui se solidifie à l'extérieur du pore. La relation (II) met en évidence une augmentation progressive de la courbure d'équilibre de cette phase avec le liquide capillaire lorsque l'abaissement de température se poursuit. Dès que le rayon de ce ménisque sphérique devient sensiblement égal à celui du pore le solide envahit le capillaire.

#### 2. Germination

Le processus précédent ne peut être le seul invoqué puisque la solidification d'un condensat ne remplissant que partiellement un milieu poreux est également observée. Il faut donc admettre que la solidification se développe au sein du liquide capillaire suivant le processus classique de nucléation avec toutefois une condition restrictive : le rayon du germe supposé sphérique ne peut excéder celui du pore. Il s'ensuit que la germination ne pourra débuter dans un capillaire qu'à une température déterminée par la relation (V) avec pour valeur de  $C_{sl}$  la courbure du plus gros germe pouvant se loger dans ce pore.

Quel que soit le mécanisme envisagé, l'interphase solide-liquide est sensiblement sphérique au moment de la solidification et sa courbure  $a$  pour valeur dans un pore de rayon  $R_p$  :

$$C_{sl} = \frac{2}{R_p - t} \quad (\text{VI})$$

où  $t$  représente l'épaisseur de la couche de condensat lié aux parois et ne subissant pas de changement d'état.

L'expression numérique de la relation (V) conduit alors aux relations suivantes (4) :

Dans le cas de l'eau :

$$R_{pnm} = -\frac{64,67}{\Delta T} + 0,57$$

Dans le cas du benzène :

$$R_{pnm} = -\frac{131,6}{\Delta T} + 0,54 \quad (\text{VII})$$

### B. Fusion

Au cours de la solidification le cristal a progressivement épousé la forme du pore. Lors de sa fusion sa courbure moyenne  $C'_{ls}$  sera donc celle de cette cavité.

Dans le cas de pores sphériques la courbure moyenne du cristal sera ainsi la même que celle du germe de solidification : les températures de fusion et de solidification doivent alors être identiques.

Dans le cas de pores cylindriques de longueur infinie la courbure moyenne du cristal est :

$$C'_{ls} = \frac{1}{R_p - t} + \frac{1}{\infty} = \frac{C_{ls}}{2}$$

L'abaissement de température doit être deux fois plus faible à la fusion qu'à la solidification. En supposant que l'épaisseur  $t$  reste constante les relations liant  $\Delta T$  au rayon des pores deviennent (4) :

Dans le cas de l'eau :

$$R_{pnm} = -\frac{32,33}{\Delta T} + 0,68$$

Dans le cas du benzène :

$$R_{pnm} = -\frac{65,8}{\Delta T} + 0,92 \quad (\text{VIII})$$

## II.2. Principe de la méthode

La thermoporométrie repose sur l'exploitation, à l'aide des relations précédentes, du thermogramme délivré par un calorimètre basse température lors du changement d'état d'un fluide retenu dans le matériau poreux à étudier.

Le dépouillement du thermogramme de solidification présente l'avantage de ne pas nécessiter d'hypothèse sur la forme des pores. C'est donc ce procédé qui est retenu pour l'étude de la texture des matériaux mésoporeux.

Dans le cas de matériaux macroporeux il est nécessaire par contre d'utiliser le thermogramme de fusion en raison de la surfusion qui peut s'observer dans les plus gros pores au début de la solidification. Bien que cette seconde manière d'opérer rende nécessaire, comme dans les autres méthodes, une hypothèse préalable concernant la forme des pores, elle conserve néanmoins à la thermoporométrie l'avantage de toujours donner la taille réelle des cavités et non celle de leurs orifices d'accès.

Au refroidissement comme au réchauffement l'enregistrement met en évidence deux domaines distincts :

- un pic étroit dû à la transformation du condensat en excès ;
- un pic plus largement étalé provoqué par le changement d'état du fluide retenu au sein des pores.

Ce dernier pic permet de déterminer à chaque température :

- d'une part la taille des pores où se produit la transformation par les relations (VII) et (VIII) ;
- d'autre part leur volume qui se déduit de l'énergie mise en jeu.

L'expression théorique de cette énergie est de la forme :

$$W_F = T_c \left\{ \Delta S_{F_0} + \int_{T_0}^{T_c} \frac{c_l - c_s}{T} dT + 2 \frac{v_l}{R_p - t} \frac{d\gamma_{ls}}{dT} + 2 \int_0^{R_p - t} \left[ \frac{v_s}{v_s - v_l} \left( \frac{\partial v_l}{\partial T} \right)_p - \frac{v_l}{v_s - v_l} \left( \frac{\partial v_s}{\partial T} \right)_p \right] \frac{\partial \gamma_{ls}}{R_p - t} \right\}$$

$\Delta S_{F_0}$  est la variation d'entropie à la fusion du fluide non divisé,  $c_p$ ,  $c_s$  chaleurs spécifiques à pression constante du liquide et du solide.

Les deux premiers termes représentent la chaleur de changement d'état du fluide non divisé, à une température  $T_c$  différente de la normale  $T_0$ .

Le troisième terme correspond à la chaleur de transition de la couche superficielle.

Le quatrième terme est la variation de chaleur liée à la modification de pression subie par le fluide au cours du changement de phase.

En tenant compte de la couche d'épaisseur  $t$  qui ne change pas d'état la relation précédente permet de déterminer les expressions numériques de l'énergie apparente de transformation  $W_A$  :

- à la solidification :

$$\begin{aligned} \text{pour l'eau :} \\ W_A &= - 5,56 \cdot 10^{-2} \cdot \Delta T^2 - 7,43 \cdot \Delta T - 332 \\ \text{pour le benzène :} \\ W_A &= - 8,87 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta T^2 - 1,76 \cdot \Delta T - 127 \end{aligned} \quad \text{(IX)}$$

- à la fusion :

$$\begin{aligned} \text{pour l'eau :} \\ W_A &= - 0,155 \cdot \Delta T^2 - 11,39 \cdot \Delta T - 332 \\ \text{pour le benzène :} \\ W_A &= - 0,0273 \cdot \Delta T^2 - 2,94 \cdot \Delta T \end{aligned} \quad \text{(X)}$$

où  $W_A$  est exprimé en J/g.

## II.3. Protocole expérimental

### II.3.1. Relevé du thermogramme de changement d'état

Un à deux grammes de l'échantillon à étudier, placés dans une nacelle en cuivre, sont dégazés, puis saturés par immersion dans l'adsorbat choisi (généralement eau ou benzène). La quantité totale de liquide

introduite dans la cellule est déterminée de manière rigoureuse en pesant celle-ci avant et après remplissage.

La nacelle est ensuite introduite dans un calorimètre différentiel utilisant un détecteur à thermorésistances de platine. Cet appareil fonctionne en programmation linéaire de température entre 120 et 600 K, à des vitesses pouvant aller de 20 K/h à 0,1 K/h. Il délivre ainsi le thermogramme de changement d'état dont peut se déduire la courbe de distribution des rayons de pore  $\frac{\Delta V}{\Delta R_p} = f(R_p)$ .

### II.3.2. Exploitation des thermogrammes

L'ordonnée  $y$  du thermogramme correspond à la déviation de l'enregistreur sous l'effet de la puissance dégagée par la transformation. L'abscisse, proportionnelle au temps  $t$ , est également proportionnelle à la température en raison de la programmation linéaire.

Au cours d'un intervalle de temps  $dt$  l'énergie dégagée est proportionnelle à l'élément d'aire  $y dt$ . Le volume  $dV$  des pores où se produit alors le changement d'état, proportionnel à cette énergie et inversement proportionnel à l'énergie apparente de transformation, s'exprime par :

$$dV = k'' \frac{y}{W_A} dt = k' \frac{y}{W_A} d(\Delta T)$$

Le rayon  $R_p$  étant lié à la température  $T$  par une expression de la forme :

$$R_p = - \frac{A}{\Delta T} + B$$

sa différentielle est :

$$dR_p = \frac{A}{(\Delta T)^2} d(\Delta T)$$

L'équation de la courbe de répartition est donc :

$$\frac{dV'}{dR_p} = k \frac{(\Delta T)^2}{W_A} y$$

$k$  étant un facteur de proportionnalité lié au mode opératoire.

## II.4. Précision de la méthode

Trois sources essentielles d'erreur peuvent être envisagées dans la mise en œuvre de la thermoporométrie :

- l'incertitude sur l'épaisseur  $t$  de la couche qui ne change pas d'état ;
- la connaissance de la température réelle en tout point de l'échantillon ;
- la présence d'impuretés.

La première cause d'erreur n'est sensible que dans le domaine des mésopores. Elle conduit à une incertitude sur la taille de leur rayon égale à celle commise sur l'évaluation de  $t$ . Cette dernière peut être effectuée en mesurant, au moyen d'un calorimètre et pour un matériau parfaitement calibré, la fraction de condensat qui change d'état au cours d'un cycle de température. Cette imprécision conduit à limiter raisonnablement le domaine d'emploi de la thermoporométrie à des pores de rayon supérieur à 2 nm.

Les deux autres sources d'erreur ne sont à prendre en considération que dans le cas de la fusion d'un condensat retenu dans des macropores. Leurs influences respectives peuvent être analysées séparément.

### II.4.1. Détermination de la température

Les abaissements de température observés lors de la fusion du condensat retenu dans une matrice macroporeuse pouvant être

extrêmement faibles, il est nécessaire que la température de l'échantillon soit uniforme et connue avec une très grande précision (5).

L'utilisation d'une sonde thermorésistante, placée au centre de l'échantillon, et son étalonnage au point triple du condensat permettent de mesurer cette température à 1/100 °C près. Par contre, l'évolution de la température  $T_b(t)$  du bloc calorimétrique d'une part, la puissance volumique  $W(t)$  mise en jeu lors du changement d'état d'autre part, ont pour effet de créer un gradient de température au sein de la cellule. Le calcul de la répartition de température s'avère complexe dans le cas général. Toutefois, pour déterminer l'influence de  $T_b(t)$  et de  $W(t)$  nous avons recherché successivement l'effet de chacun d'eux à l'aide de l'équation de distribution de la température. Celle-ci se déduit de l'expression générale de la conduction de la chaleur. Au sein d'une cellule cylindrique de rayon  $r_o$ , la température, à une distance  $r$  de l'axe, s'écrira :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r}(t, r) + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}(t, r) + \frac{W}{\lambda}(t) = \frac{\rho c}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t}(t, r) \quad (\text{XI})$$

où  $\lambda$  est la conductibilité thermique de l'échantillon,  $\rho$  la masse volumique,  $c$  la capacité calorifique,  $a = \frac{\lambda}{\rho c}$  la diffusivité thermique,  $\frac{\partial T}{\partial t}$  la vitesse de variation de la température et  $W(t)$  la puissance absorbée par unité de volume.

#### a. Effet de l'évolution de température du bloc calorimétrique

En l'absence de réaction au sein de la cellule  $W = 0$ , l'équation (XI) s'écrit, en régime permanent, au cours d'une montée linéaire de température à la vitesse  $V_b$  :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r}(t, r) + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}(t, r) = \frac{V_b}{a}$$

Elle admet pour solution

$$T_c(r, t) = V_b t - \frac{V_b}{4a} (r_o^2 - r^2)$$

L'écart de température entre la périphérie et le centre de la cellule est alors :

$$\Delta T_c = \frac{V_b}{4a} r_o^2$$

Il est difficile de la calculer lorsque la nacelle est remplie d'un corps poreux saturé en condensat, car la diffusivité thermique d'un tel échantillon est mal connue. Deux cas limites peuvent toutefois être envisagés pour le calcul :

- le condensat et la matrice poreuse ont une conductibilité voisine et la diffusivité,  $a$ , est déterminée avec cette valeur commune ;
- les deux composants ont des conductibilités très différentes et seul celui qui a la conductibilité la plus élevée est à prendre en compte pour obtenir la valeur de  $a$ .

Dans le cas général, la dernière méthode de calcul conduira au gradient de température maximal susceptible de se produire.

A titre d'exemple, pour un filtre en papier de porosité 0,7 et qui présente une conductibilité thermique voisine de celle du benzène utilisé comme condensat ( $\lambda = 0,132 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ ), on obtient :

$$\Delta T_c = 3,96 \cdot 10^6 \cdot V_b \cdot r_o^2$$

où  $V_b$  est exprimé en  $\text{°C} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $r_o$  en m.

Dans une cellule de rayon  $r_o = 5 \text{ mm}$  et pour des vitesses de variation de température ne dépassant pas  $0,4 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$  on constate que l'écart reste inférieur au 1/100 de degré.

#### b. Effet de la puissance mise en jeu par la transformation au sein de la cellule.

Si on considère maintenant un fonctionnement isotherme du calorimètre et que la puissance volumique  $W(t)$  est constante,

l'équation (XI) s'écrit, en régime permanent :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial T(r)}{\partial r} + \frac{\partial^2 T(r)}{\partial r^2} + \frac{W}{\lambda} = 0$$

Elle admet pour solution :

$$T_w(r) = \frac{W}{4\lambda} (r_o^2 - r^2)$$

Dans l'exemple précédent, la fusion du benzène provoquerait au sein de la cellule un écart maximal de température de :

$$\Delta T_w = 1,894 \cdot W \cdot r_o^2$$

où  $W$  est exprimé en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$  et  $r_o$  en m.

Si on désire limiter l'écart à 1/100 °C avec ce condensat, la puissance volumique  $W$  mise en jeu dans une nacelle de 5 mm de rayon ne devrait pas excéder  $211 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$ . Pour un échantillon de  $2 \text{ cm}^3$  la puissance correspondante serait de 0,42 mW. On constate que pour ne pas dépasser cette puissance, la fusion de 120 mg de benzène devrait s'étaler uniformément sur 10 heures. Cette limitation de la puissance constitue une contrainte expérimentale sévère et entraîne une diminution de la précision des thermogrammes.

Pratiquement les écarts de température dus à la chaleur de transformation, beaucoup plus importants que ceux dus à l'évolution de la température du bloc calorimétrique, pourront toutefois conserver une valeur acceptable :

- en limitant la vitesse de montée en température ;
- en utilisant une cellule à faible section et éventuellement cloisonnée par un matériau conducteur qui uniformise sa température ;
- et en employant un condensat dont le rapport  $\frac{W}{\lambda}$  soit le plus faible possible.

#### II.4.2. Influence des impuretés

La présence d'impuretés dissoutes abaisse la température de fusion du condensat et rend délicate l'application de la thermoporométrie. Lorsque leur concentration entraîne un abaissement appréciable de la température du point triple du condensat en excès, il convient de purifier au maximum l'échantillon avant de réaliser son étude texturale par thermoporométrie. Il peut subsister alors des impuretés résiduelles qui provoquent un abaissement de l'ordre de la précision de la mesure de température (6). Nous avons tenté, dans ces conditions, d'évaluer l'erreur que leur présence entraîne sur nos résultats expérimentaux.

En nous reportant à un diagramme de phase très simple, sans solution solide, on constate au réchauffement, que pour une concentration en impuretés  $C_1$  inférieure à celle de l'eutectique  $C_E$ , la fusion commence par celle de l'eutectique formé et se poursuit par celle du solvant. Ainsi la transformation est étalée sur tout l'intervalle de température compris entre  $T_E$  et  $T_1$ ;  $T_E$  et  $T_1$  étant respectivement les températures de l'eutectique et de fin de fusion de la solution.

Dans le cas d'une solution faiblement concentrée en impuretés, la quantité d'eutectique est négligeable. A chaque température  $T$ , la quantité de solvant,  $m$ , qui fond peut être calculée à partir d'une relation approchée déduite du diagramme des phases :

$$m = M \frac{(T_o - T_1)}{T_o - T}$$

où  $M$  est la masse totale du solvant

$T_o$  sa température normale de fusion.

$(T_o - T_1)$  peut être calculé par la loi de Raoult pour une impureté donnée, ou déterminé sur un thermogramme de fusion.

La thermoporométrie relie l'abaissement de la température du point triple au rayon des pores par l'équation  $(T_o - T) \neq \frac{A}{B}$ . L'application

de cette méthode à un matériau exempt de toute porosité, mais noyé dans un volume  $V$  de condensat renfermant les impuretés résiduelles



précédemment envisagées, conduirait à établir une courbe des volumes cumulatifs fictive tracée à partir de la relation :

$$v' = V \frac{(T_o - T_i)}{A} R$$

### III. Exemples d'application

La thermoporométrie a déjà été appliquée à l'étude de nombreux échantillons. A titre d'exemple nous présentons, figure 2, les résultats relatifs à un matériau mésoporeux granulaire (alumine  $\gamma$ ), un matériau macroporeux (filtre Millipore VSW 01300) et une membrane d'ultrafiltration (membrane Iris 3042).

Les méthodes traditionnelles ne sont applicables qu'aux deux premiers échantillons. La comparaison de leurs résultats avec ceux de la thermoporométrie apparaît dans le tableau ci-dessous où figurent :

- le volume poreux total V de l'échantillon,
- le rayon de pore  $R_{V/2}$  correspondant à 50 % du volume poreux.

Matériau	Méthode	V mm <sup>3</sup> /g	$R_{V/2}$ nm
Alumine $\gamma$	Thermoporométrie au benzène	390	7,1
	B.J.H.	380	7,2
Filtre Millipore	Thermoporométrie à l'eau	1 150	95
	Porosimétrie au mercure	980	55

Pour chaque taille de pore, cette expression donne l'erreur maximale commise sur la courbe des volumes cumulatifs  $\Sigma v = f(R)$  d'un matériau poreux de volume total V.

Dans le cas considéré, c'est-à-dire  $T_o - T_i = 0,01$  °C l'erreur maximale reste inférieure à 5 %, pour des pores de 329 nm de rayon.

Cette comparaison appelle les observations et explications suivantes :

- pour l'alumine  $\gamma$  l'accord entre les deux méthodes est très satisfaisant : le rapport des températures de fusion et de solidification du condensat capillaire permet de vérifier en effet que les pores du matériau sont assimilables à des cylindres et la méthode B.J.H. qui donne seulement la taille des orifices conduit alors aux mêmes résultats que la thermoporométrie.

- pour le filtre Millipore les valeurs plus fortes des rayons données par thermoporométrie correspondent à la taille réelle des pores, section par section, et non à celle des étranglements mesurée par porosimétrie au mercure. Cette explication est justifiée par la comparaison des courbes d'intrusion et d'extrusion du mercure. Ces courbes manifestent, en effet, un phénomène d'hystérésis très important qui montre qu'à la pression atmosphérique 70 % du mercure demeure encore retenu à l'intérieur des pores, très probablement par ces étranglements.

- la membrane Iris ne peut être étudiée qu'en milieu liquide puisque ses propriétés texturales sont modifiées au cours d'une dessiccation. La méthode retenue généralement consiste en la détermination d'un seuil de coupure du filtre à l'aide de molécules calibrées. La thermoporométrie met en évidence une porosité de 460 mm<sup>3</sup>/g dont 51 % environ correspond à une gamme de pores dont la taille s'étage

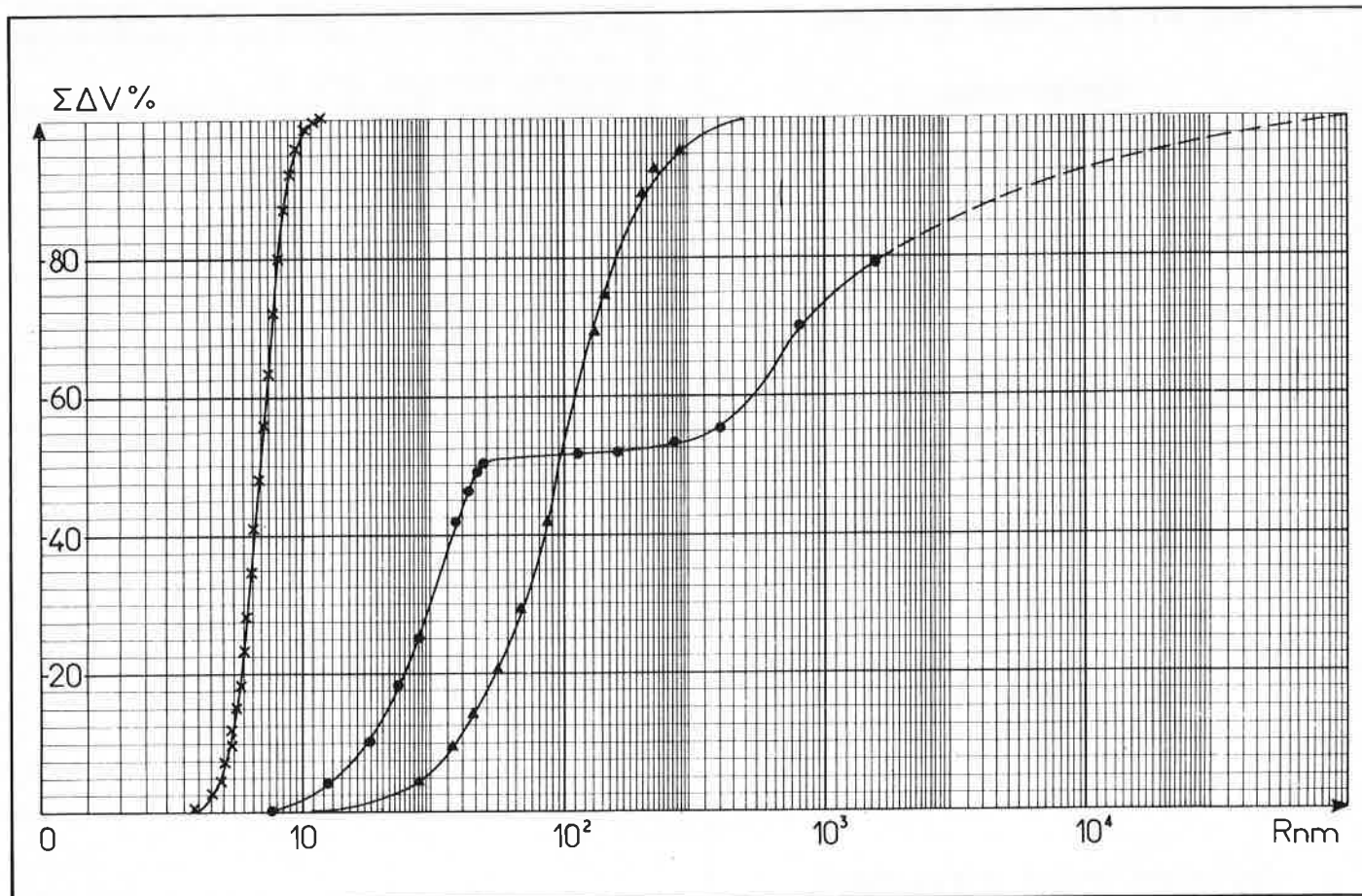


Figure 2. Thermoporométrie.

- Membrane Iris.
- ▲ Filtre millipore.
- x Alumine.

inserm



LES ÉDITIONS DE  
L'INSTITUT NATIONAL DE LA SANTÉ  
ET DE LA RECHERCHE MÉDICALE

## NUCLÉOSIDES, NUCLÉOTIDES

APPLICATIONS BIOLOGIQUES

BIOLOGICAL APPLICATIONS

Publié sous la direction de  
J.-L. BARASCUT et J.-L. IMBACH

Vol. 81, 300 pages, 60 Francs

Compte-rendu  
de la 3<sup>e</sup> table ronde internationale  
tenue à Montpellier en octobre 1978

10 Conférences en anglais — avec résumés en français — sur les aspects chimiques et biologiques des nucléosides, nucléotides et de leurs biopolymères.

par

M. J. Robins (*Canada*), L. B. Townsend (*USA*),  
M. N. Preobrazhenskaya (*URSS*),  
J. M. J. Tronchet (*Suisse*),  
A. Holy (*Tchécoslovaquie*), C. B. Reese (*Angleterre*),  
W. Pfeleiderer (*RFA*), M. Ikehara (*Japon*),  
R. E. Parks Jr (*USA*) et J. J. Fox (*USA*).

INSERM - PUBLICATIONS

101, rue de Tolbiac, 75654 Paris Cedex 13  
Tél. : 584.14.41, poste 229.

Règlement à joindre à toute commande :  
chèque bancaire à l'ordre de l'INSERM  
ou chèque postal : CCP Paris 9062 38 X

depuis 7,8 nm jusqu'à 48 nm. Cette répartition peut être due au mode de préparation des membranes asymétriques qui provoque un rétrécissement progressif des pores d'une face à l'autre.

Cette interprétation conduit à penser que les plus petits pores ainsi mesurés sont ceux situés du côté de la surface active généralement désignée sous le terme de « peau » et correspondent donc à la taille limite des molécules susceptibles de traverser la membrane.

### IV. Conclusion et bibliographie

Les essais sur une alumine  $\gamma$  à pores cylindriques ont bien mis en évidence la validité et la précision de la thermoporométrie. L'étude du filtre Millipore a fait apparaître un écart avec les résultats de la porosimétrie au mercure qui permet de vérifier que notre méthode donnait la taille réelle des cavités élémentaires et non celle des ouvertures comme les méthodes d'intrusion. Enfin la caractérisation de la membrane Iris fait ressortir que la thermoporométrie est particulièrement bien adaptée à ces types de filtres puisqu'elle en permet l'étude en milieu liquide. D'une manière générale cette méthode permet de mesurer *in situ* la taille des ouvertures qui déterminent le seuil de coupure, mais aussi de prévoir les possibilités de débit de la membrane ainsi que sa durée de vie (7), à partir du profil de la courbe des volumes cumulatifs  $\Sigma\Delta V = f(R)$ .

### Bibliographie

- (1) J. Fripiat, J. Chaussidon et A. Jelli, Chimie physique des phénomènes de surface, Masson, 1971.
- (2) C. Eyraud, M. Brun, L. Eyraud, A. Lallemand et P. Eyraud, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 1971, 273 B, 645.
- (3) C. Eyraud, M. Brun, A. Lallemand, J.F. Quinson et L. Eyraud, Pore structure and properties of material, Compte Rendu du Colloque international RILEM/IUPAC, Academia Prague, 1973.
- (4) M. Brun, A. Lallemand, J.F. Quinson et C. Eyraud, *Thermochimica Acta*, 1977, 21, 59.
- (5) B. Martinic, *Thèse*, Lyon, 1978.
- (6) Thermal Analysis Newsletter n° 5 et 6, Analytical Division, Perkin Elmer Corporation.
- (7) P. Schaeigis, *Revue Française des Corps Gras*, 1965, p. 13.

## Questions sur le système EVA-ADAM.

L'article intitulé : « Le système EVA-ADAM : une source nouvelle d'énergie pour l'avenir », paru dans le numéro de décembre 1978 de *L'actualité chimique* (page 18), a suscité quelques questions très pertinentes de certains lecteurs de notre revue. La Rédaction remercie M. M. Bignon (Conseil scientifique du Président de la S.A. Heurtey) qui est à l'origine du questionnaire que l'on trouvera ci-dessous et qui a bien voulu servir d'intermédiaire entre *L'actualité chimique* et l'auteur.

La première partie de cette mise au point présente les questions posées à l'auteur, le Docteur Ralf Harth, et ses réponses. La seconde partie renferme quelques remarques et corrections demandées par M. Harth. *L'actualité chimique* le remercie d'avoir répondu avec beaucoup de précision aux questions posées, sans aucun esprit polémique.

### I. Questions et réponses

**Question n° 1.** Elle concerne le titre : le système proposé n'est pas une source d'énergie. N'est-ce pas simplement un moyen de distribution de l'énergie ?

Réponse : D'accord ; c'est une maladresse de traduction. Je propose : « Un nouveau système pour la distribution d'énergie ».

**Question n° 2.** Elle concerne la possibilité de stockage chimique de l'énergie : La quantité totale d'énergie présente dans le système n'est-elle pas insuffisante pour une application pratique ?

Réponse : Le volume de gaz sous pression, contenu dans les canalisations, n'est pas suffisant pour un stockage de longue durée mais constitue un élément intéressant pour amortir les fluctuations journalières de charge.

**Question n° 3.** Quelle est la valeur réelle de la chaleur latente transportée ?

Réponse : Les chiffres de l'article comprennent non seulement les chaleurs de réaction de la figure 3, mais encore la chaleur latente de condensation de l'eau formée par ces réactions. Cette dernière n'est pas toujours entièrement récupérable à un niveau thermique utile.

**Question n° 4 :** Est-il possible d'obtenir une méthanation totale à 600 °C ?

Réponse : D'une part, le programme ADAM a travaillé à la mise au point de catalyseurs performants. D'autre part, la méthanation doit se faire en plusieurs étapes à températures décroissantes jusqu'à l'obtention du taux de méthanation désiré (figure B).

**Question n° 5 :** Dans l'exemple de la figure 8, d'où provient l'azote ?

Réponse : Du fait que l'installation EVA 1 est alimentée en gaz naturel à forte teneur en azote. Celui-ci est un ballast indésirable qui devrait être évité dans une installation industrielle.

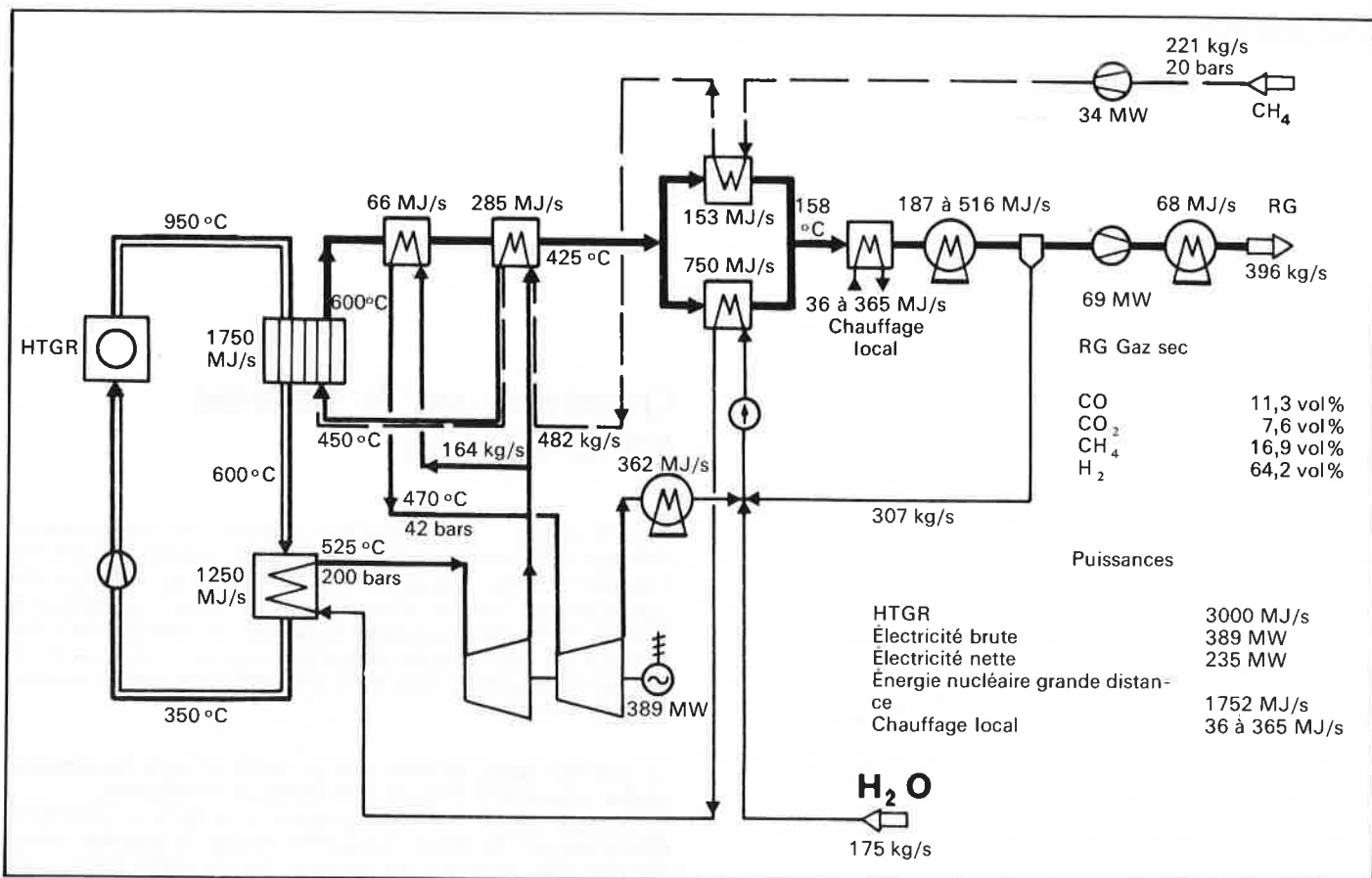


Figure A. Schéma d'une installation HTR couplée au système EVA-ADAM.

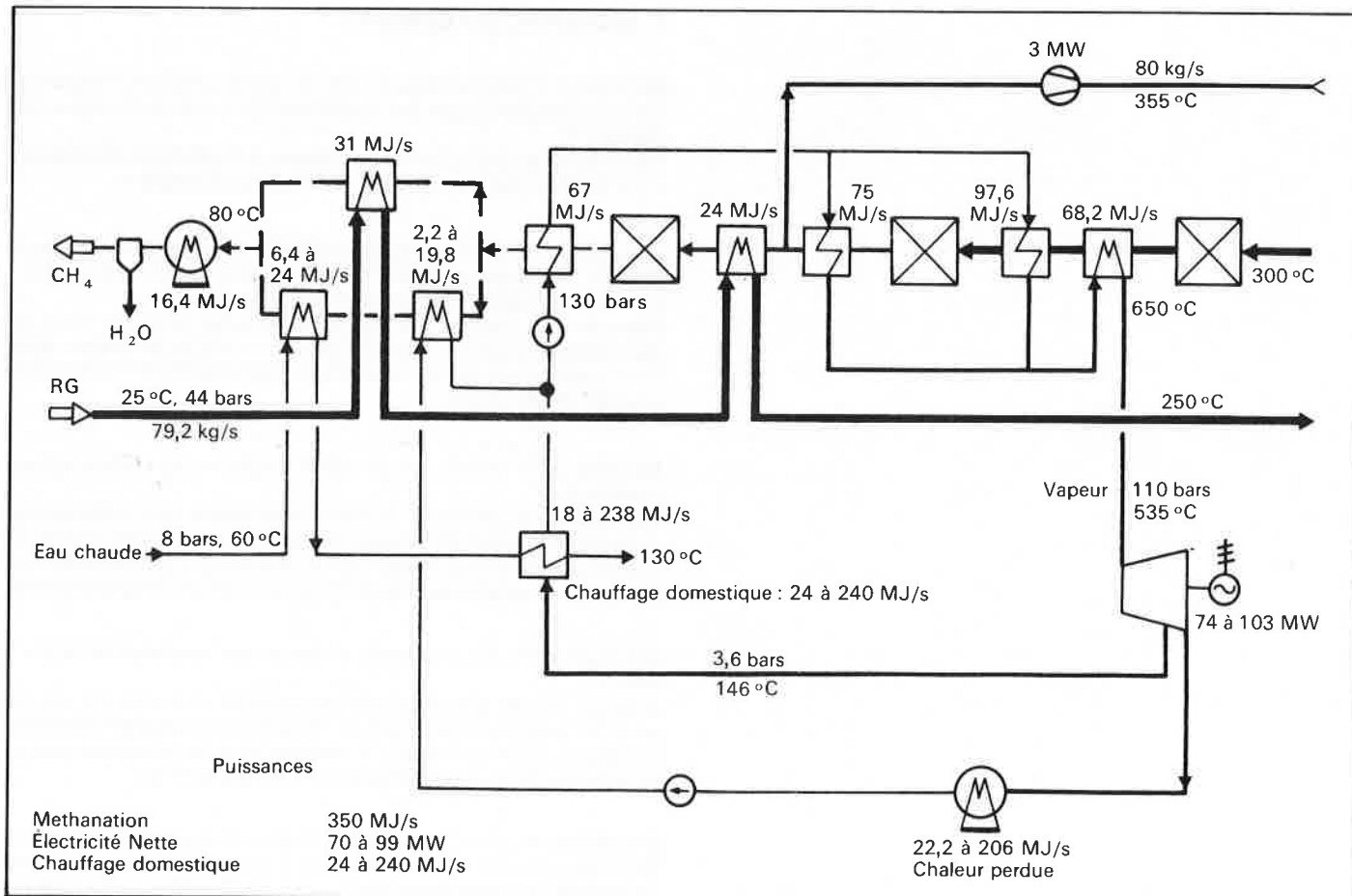


Figure B. Schéma d'une unité de méthanation pour libération de l'énergie dans un secteur d'utilisation.

**Question n° 6 :** Ne peut-on rencontrer de sérieuses difficultés dans l'organisation des échanges thermiques internes des deux types d'installations, notamment en raison de la forme des courbes enthalpiques des gaz de procédés riches en eau ?

Réponse : L'auteur propose les schémas intégrés des figures ci-jointes (A et B) qui permettent de réduire au minimum les quantités d'énergie à dissiper dans des réfrigérants.

Commentaires : Les chiffres exacts sont très sensibles aux hypothèses faites sur la pression du gaz aux divers points et sur la valeur de l'enthalpie des composants aux diverses températures.

## II. Remarques et corrections demandées par l'auteur

- Plusieurs figures ont été reproduites à partir de documents imparfaits et ne permettent pas de comprendre le fonctionnement des appareils. En particulier les figures 8 et 9 sont à remplacer par les figures ci-jointes.

- Page 22 : 1<sup>re</sup> colonne, dernier alinéa, 6<sup>e</sup> ligne, lire 1750 MJ/s au lieu de 1,75.

- Dans le nouveau schéma A, la température de sortie du four de reformage n'est que de 600 °C bien que la composition d'équilibre ait été calculée pour plus de 800 °C parce que nous pensons employer la disposition b/de la figure 6 dans laquelle le gaz reformé cède une partie de sa chaleur au gaz entrant.

- Dans le nouveau schéma A, la quantité de vapeur mêlée au gaz à reformer est 482 kg/s.

- Dans le tableau de la figure 8 (alimentation de K 102) la teneur en H<sub>2</sub> est 2,3 % (et non 3,3).

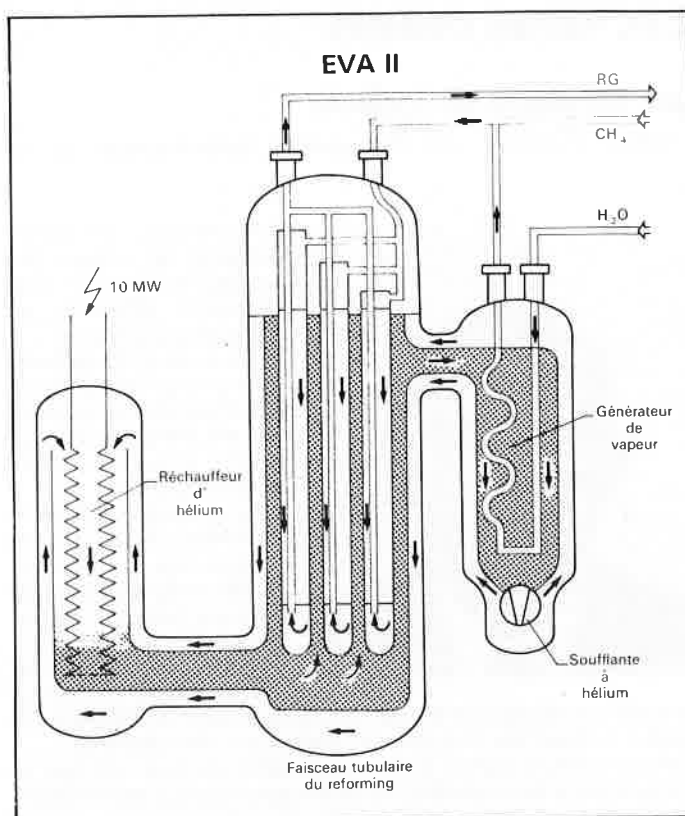


Figure 9.

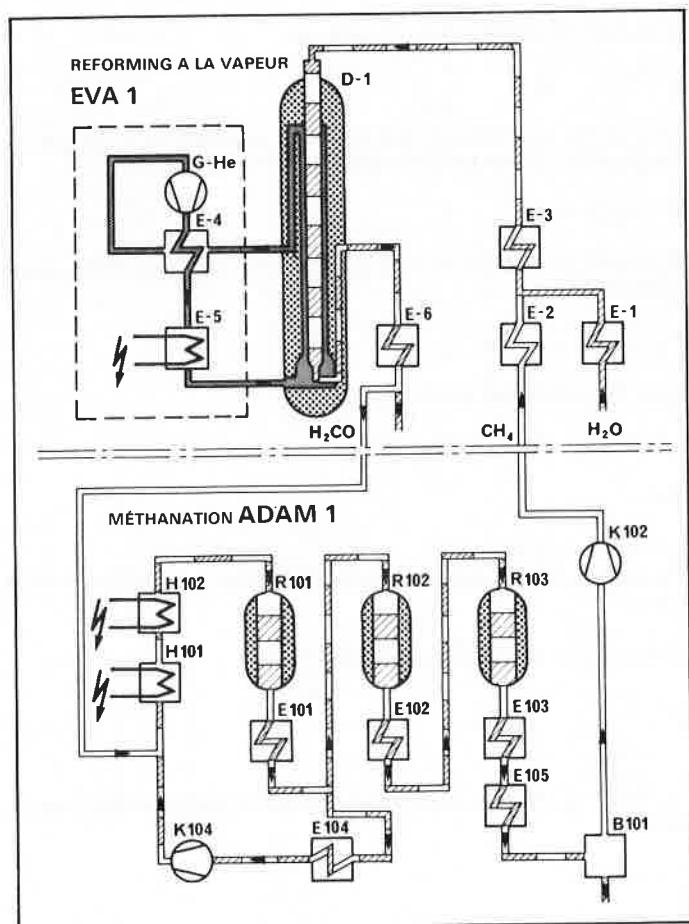


Figure 8.

## Information Fibres de verre

### Une laine de verre pour la filtration

La laine de verre filtrante Schuller est fabriquée à partir de verranne. Ses principales qualités sont : bonne résistance thermique (environ 500 °C), résistance aux produits chimiques, imputrescibilité, poids constant, insensibilité à l'action des microorganismes.



Il s'ensuit pour ce produit un champ d'application très ouvert dans le domaine de la filtration.

Exemples d'utilisation : filtres stériles, filtres pour substances fermentées, filtres à air, filtres à acide sulfurique, systèmes de filtration antipollution, filtres industriels (gaz, acides, lessives) et filtres à liquide industriels.



**Glaswerk Schuller GmbH**

Une société affiliée à la Johns-Manville Corporation

Faserweg 1 - D-6980 Wertheim

Téléphone (09342) 80 11 · Télex 06-89 127 gsch d

# Les verres colorés \*

par Stéphane de Lajarte

(Ancien Directeur des laboratoires technologiques de la Compagnie de Saint-Gobain)



La coloration des verres, lorsqu'on les observe par transparence, résulte d'une absorption différenciée du rayonnement lumineux.

L'auteur décrit les méthodes utilisées pour définir les caractéristiques d'un verre coloré par son spectre de transmission et ses coordonnées trichromatiques.

L'auteur expose ensuite les phénomènes mis en jeu dans les procédés de coloration, de type ionique, les plus couramment pratiqués. Les colorations ioniques apparaissent lorsque les verres contiennent des éléments de

transition ou certaines terres rares. Les différents types de coloration sont étudiés et définis par les spectres de transmission correspondants.

L'auteur indique d'autres modes de coloration du verre, soit dans sa masse, soit par des traitements de surface qui peuvent en outre modifier le pouvoir réflecteur du verre.

Les principales applications des verres colorés sont présentées. Parmi celles-ci, une mention particulière est faite des nouveaux vitrages destinés à être employés dans les grandes baies vitrées, sans que les usagers soient exposés aux effets néfastes d'un excès de rayonnement.

L'œil humain est sensible aux rayonnements électromagnétiques dans une gamme de longueurs d'onde comprise entre 400 et 750 nm. Cette gamme constitue le spectre visible. Le maximum de sensibilité de l'œil se situe autour de 550 nm. Cette sensibilité devient presque nulle au-dessous de 440 nm (violet foncé) et au-dessus de 680 nm (rouge foncé).

L'impression de couleur résulte d'une sorte d'intégration par les cellules de la rétine de la nature et de la proportion des radiations qui les frappent ; on ne peut donc dissocier la notion de couleur de la composition du rayonnement qui en est à l'origine.

S'il s'agit du rayonnement solaire ou d'un éclairage artificiel de composition spectrale voisine, un corps opaque paraît blanc lorsqu'il diffuse ou réfléchit un rayonnement de même composition, dans le spectre visible, que celui qu'il a reçu. L'impression de couleur n'apparaît que s'il diffuse ou réfléchit, dans des proportions variables, les différentes radiations constituant le rayonnement visible initial. A la limite, si ce rayonnement est entièrement absorbé par la matière, celle-ci paraît noire.

Dans le cas des verres, la coloration apparaît non plus seulement par réflexion ou diffusion d'une partie du rayonnement incident, mais surtout par transparence, c'est-à-dire par ce qu'il reste du rayonnement incident après son passage à travers le verre. Aussi ne peut-on parler, comme pour un corps opaque, d'un verre « blanc » ; on

\* Conférence présentée au Colloque « La couleur et la chimie », organisé à Lyon, les 8 et 9 mars 1979, par la Section Centre-Est de la Société de Chimie Industrielle dans le cadre des conférences et de l'exposition de la Fondation scientifique de Lyon et du Sud-Est « La couleur et la vie ».

Information couleur, le bulletin du Centre Français de la Couleur (43 rue Cuvier 75231 Paris Cedex 05. Tél. 587.38.98) a publié un numéro spécial (n° 6 du 1<sup>er</sup> trimestre 1979) consacré à ce colloque. Il renferme les principaux articles (ou résumés) qui ne paraîtront pas dans L'actualité chimique.

pourra seulement parler d'un verre incolore si la composition du rayonnement émergent est la même que celle du rayonnement incident, et si l'absorption de rayonnement a été nulle ou très faible au cours de son trajet à travers le verre.

La coloration d'un verre peut donc être définie par sa semi-transparence, c'est-à-dire par la fraction de rayonnement transmis dans chaque intervalle étroit de longueur d'onde, dans le spectre visible. Cette semi-transparence apparaît également en dehors des limites du spectre visible. Elle est mise alors à profit dans certains verres destinés à transmettre ou à absorber une partie de l'ultraviolet et de l'infrarouge.

## Semi-transparence des verres

La semi-transparence dépend essentiellement de deux caractéristiques, fonction de l'épaisseur et de la nature du verre :

- le coefficient de réflexion  $\rho$
- le facteur d'absorption  $\tau$ .

Soit  $I_0$  l'intensité, c'est-à-dire l'énergie du rayonnement qui frappe une lame de verre d'épaisseur  $e$ . Une partie de ce rayonnement est réfléchi sur la première face :

$$R_1 = \rho \cdot I_0$$

L'énergie qui pénètre dans le verre est :

$$I = I_0 (1 - \rho)$$

Une partie de l'énergie est absorbée pendant la traversée de l'échantillon. L'énergie qui atteint la deuxième face est :

$$E = I_0 (1 - \rho)\tau$$

Au niveau de la deuxième face une nouvelle fraction de l'énergie est réfléchi :

$$R_2 = I_0 (1 - \rho)\tau \cdot \rho$$

L'énergie émergente est donc :

$$I_e = I_0 (1 - \rho)\tau - I_0 (1 - \rho)\tau \cdot \rho$$

soit :

$$I_e = I_0 (1 - \rho)^2 \tau$$

(en négligeant des réflexions multiples sur les faces internes de la lame).

Le facteur de transmission est défini par :

$$T = \frac{I_e}{I_0} = (1 - \rho)^2 \tau$$

Le facteur de réflexion  $\rho$  est lié directement à l'indice de réfraction du verre :

$$\rho = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}$$

pour une incidence normale.

Ce facteur de réflexion, qui varie légèrement, comme l'indice de réfraction, en fonction de la longueur d'onde, est de l'ordre de 0,04

pour un verre ordinaire d'indice 1,50 et de 0,05 à 0,06 pour des verres au plomb d'indice 1,60 à 1,65.

Le facteur d'absorption  $\tau$  est lié à la nature du verre et à l'épaisseur traversée :

$$\tau = \exp(-\gamma e)$$

Ce coefficient d'absorption est la grandeur qui caractérise pour chaque verre son absorption du rayonnement en fonction de la longueur d'onde. Nul ou très faible dans la gamme 0,4 à 0,75  $\mu$ , pour un verre transparent non coloré, il varie fortement suivant la longueur d'onde des radiations incidentes pour les verres colorés.

Le coefficient de transmission du verre sera :

$$T = (1 - \rho)^2 \exp(-\gamma e)$$

La détermination de ce coefficient de transmission, au moins dans la gamme du visible, et le plus souvent au-delà, dans la gamme de l'ultraviolet et de l'infrarouge, permet de définir les caractéristiques de transparence ou de semi-transparence d'un verre, et par conséquent, de définir un verre coloré.

## Mesure de la coloration d'un verre

La mesure du coefficient de transmission, en fonction de la longueur d'onde sous une ou plusieurs épaisseurs données, permet d'établir le spectre de transmission des verres. C'est ce spectre que nous présenterons pour définir l'action des différents agents de coloration des verres.

Cette mesure est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre. Rappelons que cet appareil comporte deux pièces essentielles :

- un monochromateur, constitué d'un prisme ou d'un réseau, permet d'envoyer sur la fente d'entrée d'un photomètre des radiations monochromatiques isolées dans le spectre d'émission global de la source lumineuse ;
- un photomètre, constitué d'un système optique à double faisceau, permet d'envoyer alternativement le flux monochromatique suivant un trajet de référence dans l'air et un trajet de mesure où est intercalée une lame à faces parallèles du verre étudié.

Une cellule photoélectrique permet de faire apparaître, sous la forme d'un courant modulé en forme de crêteaux, l'affaiblissement de l'intensité lumineuse résultant de l'absorption par le verre.

Les appareils modernes sont automatisés et enregistrent directement le spectre de transmission. Ce spectre sert de base à toutes les mesures colorimétriques. Celles-ci permettent de déterminer par le calcul des coefficients susceptibles de définir parfaitement une couleur. Pour ces mesures colorimétriques il est toujours indispensable de préciser la source lumineuse associée à l'échantillon étudié, la couleur n'étant pas effectivement la même suivant que le verre est observé sous lumière naturelle ou sous diverses lumières artificielles. Aussi a-t-on standardisé des sources lumineuses étalons, des « illuminants » :

- l'illuminant A, correspondant à une lampe électrique à incandescence (température de couleur 2 848 K),
- l'illuminant B, correspondant à la lumière du ciel (température de couleur 4 800 K),
- l'illuminant C, correspondant à la lumière solaire intense (température de couleur 6 500 K).

La colorimétrie repose sur le fait que toute impression de couleur peut être reproduite par la superposition de trois couleurs fondamentales convenablement choisies; appelées « sources tristimuli », qui, superposées dans une proportion convenable, reproduisent en particulier un blanc parfait.

Ces trois sources tristimuli présentent une répartition spectrale énergétique bien définie : la source X présente son maximum dans le rouge, à 600 nm; la source Y, un maximum dans le vert à 350 nm, la source Z, un maximum dans le bleu à 450 nm. Il est à noter que la source tristimulus verte correspond à la courbe de sensibilité relative à l'œil moyen.

Ayant choisi l'illuminant qui sera associé pour la définition des

caractéristiques colorimétriques du verre étudié, on scindera son spectre énergétique en trois composantes primaires qui représenteront les proportions des trois sources tristimuli émises par l'illuminant considéré. Ce découpage en trois composantes consiste à définir pour chaque illuminant trois courbes énergétiques X<sub>a</sub>, Y<sub>a</sub>, Z<sub>a</sub>; X<sub>b</sub>, Y<sub>b</sub>, Z<sub>b</sub>; X<sub>c</sub>, Y<sub>c</sub>, Z<sub>c</sub>.

A partir de la courbe de transmission du verre, on effectue l'intégration des flux énergétiques transmis pour chacune des fractions de l'illuminant choisi.

Cette intégration permet d'obtenir trois chiffres tels que l'on ait, pour l'illuminant B par exemple :

$$X = \int_{0,4}^{0,8} T_{\lambda} \cdot X_{\lambda b} \cdot d\lambda$$

$$Y = \int_{0,4}^{0,8} T_{\lambda} \cdot Y_{\lambda b} \cdot d\lambda$$

$$Z = \int_{0,4}^{0,8} T_{\lambda} \cdot Z_{\lambda b} \cdot d\lambda$$

Ces trois intégrales représentent les proportions de flux lumineux des trois composantes primaires de l'illuminant ayant traversé l'échantillon.

Or la couleur résultant d'un mélange trichromique ne dépend que de la proportion des couleurs primaires composantes. Dans ces conditions, il suffit de définir trois nouvelles grandeurs :

$$X = \frac{x}{x + y + z} \quad Y = \frac{y}{x + y + z} \quad Z = \frac{z}{x + y + z}$$

telles que l'on ait toujours X + Y + Z = 1. Cet artifice permet de calculer Z quand on connaît X et Y. Les valeurs ainsi calculées de X et Y permettent de définir une couleur et sont appelées coordonnées trichromatiques.

Une représentation plane peut alors être effectuée dans un système à deux axes orthogonaux. Dans ce système, en portant en abscisses X et en ordonnées Y, les couleurs se présentent à l'intérieur d'un triangle rectangle isocèle de sommets X = 1, Y = 1, que l'on appelle triangle des couleurs. Les couleurs pures se répartissent sur une courbe située à l'intérieur du triangle; les couleurs non pures se situent à l'intérieur de cette courbe.

## Colorations ioniques des verres

Dès le début de l'industrie du verre, c'est-à-dire aux environs du premier millénaire avant Jésus-Christ, les fabricants ont constaté que le verre était toujours plus ou moins coloré dans des teintes allant du bleu au jaune-verdâtre et que l'on pouvait obtenir d'autres colorations en introduisant dans des compositions de verre ce que nous appelons aujourd'hui des minéraux lourds, tels que les composés du fer, du cuivre ou du cobalt. La gamme des composés utilisés était déjà, au Moyen Age, très voisine de celle que nous connaissons actuellement.

Aujourd'hui, nous savons que ces colorations sont de type ionique; elles se rapprochent souvent de celles des solutions aqueuses des sels des mêmes métaux.

Les verres d'oxydes et en particulier les verres à base de silice les plus courants peuvent être considérés comme constitués par des réseaux d'atomes d'oxygène liés d'un côté rigidement à un élément formateur (bore ou silicium en général) et beaucoup plus lâchement à un ion modificateur (sodium, calcium, etc...). Cet ion modificateur peut être un élément métallique lourd.

La coloration correspond à une absorption de photons, c'est-à-dire à une interrétion rayonnement-matière. Cette absorption de photons, dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 0,2 et 2  $\mu$ m, c'est-à-dire dans l'ultraviolet, le visible et le proche infrarouge, correspond à une excitation électronique.

Les constituants de base des verres classiques (formateurs ou modificateurs tels que SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), qu'ils soient libres ou combinés entre eux, exigent un apport d'énergie relativement grand. Ils ne peuvent passer dans un état électronique excité que par l'action de rayonnement ultraviolet. Un verre contenant seulement ces éléments, et élaboré à partir de constituants

rigoureusement purs, serait parfaitement incolore sous une épaisseur quelconque. Le coefficient  $\gamma$  d'absorption dans le spectre visible est alors égal à 0. Tel est le cas des fibres optiques en verre de silice qui permettent de transmettre sous une grande longueur des signaux lumineux et commencent à être utilisées dans les télécommunications.

Les éléments, susceptibles de subir une excitation dans le spectre visible, appartiennent, dans la classification périodique, au groupe des métaux de transition : titane, vanadium, chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre au groupe des terres rares.

Ces éléments donnent des ions dans lesquels la dernière couche électronique n'est que partiellement occupée. Les électrons de cette dernière couche peuvent passer de cette orbite à une autre en absorbant de l'énergie lumineuse. L'état d'excitation dépend du degré d'oxydation de l'élément, c'est-à-dire de la valence de l'élément dans le verre. Il dépend aussi de la nature du réseau vitreux et de l'entourage de l'ion colorant dans ce réseau, c'est-à-dire de son degré de coordination avec les autres constituants du verre, formateurs et modificateurs. Ainsi un verre à base d'anhydride borique a généralement une coloration différente de celle d'un verre siliceux, un verre potassique une coloration différente de celle d'un verre sodique. La coloration ionique dépend donc de la structure du verre. A ce titre, la structure étant elle-même fonction de la température, de la recuisson et d'une manière générale du passé thermique du verre, ces paramètres jouent un rôle non négligeable sur la coloration.

Nous présenterons les colorations ioniques sous la forme des spectres de transmission.

#### a) Colorations par le fer

La coloration par les oxydes de fer est la plus courante, puisque les matières premières les plus pures en apportent au verre un minimum de 0,02 %.

Le fer existe dans le verre sous les formes ioniques  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Sous la forme  $\text{Fe}^{2+}$ , l'absorption des radiations excitatrices s'opère dans le proche infrarouge et le visible rouge; le verre est bleu. Cette coloration est recherchée lorsque l'on désire absorber notablement le proche infrarouge en absorbant peu dans le visible.

Sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$ , le fer requiert une énergie plus importante pour être excité. L'absorption s'effectue surtout dans le proche ultraviolet et les courtes longueurs d'onde du spectre visible (figure 1). Le verre est jaune. Comme il est difficile d'obtenir un verre ne contenant que des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , la coloration d'un verre contenant du fer varie du bleu au jaune verdâtre.

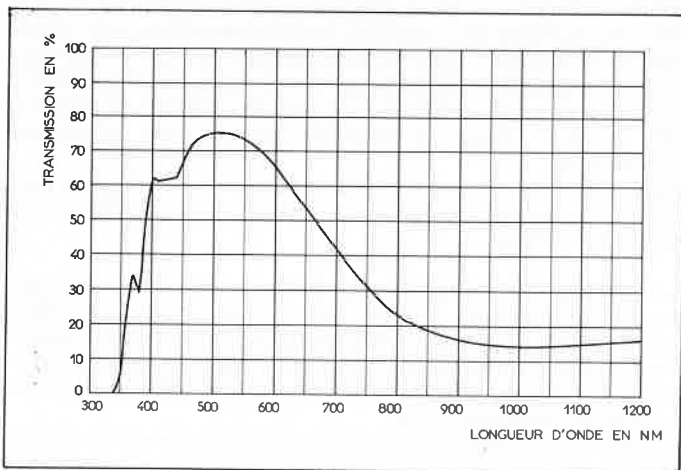


Figure 1. Verre au fer (0,80 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Épaisseur de l'échantillon : 6 mm.

#### b) Coloration par le cuivre

Dans les verres fondus en milieu oxydant, le cuivre se présente sous l'état d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ . L'absorption est importante dans la gamme 550 à 800 nm, le vert est bleu, d'un bleu verdâtre puisqu'il n'y a qu'une absorption assez faible dans la gamme des verts (figure 2).

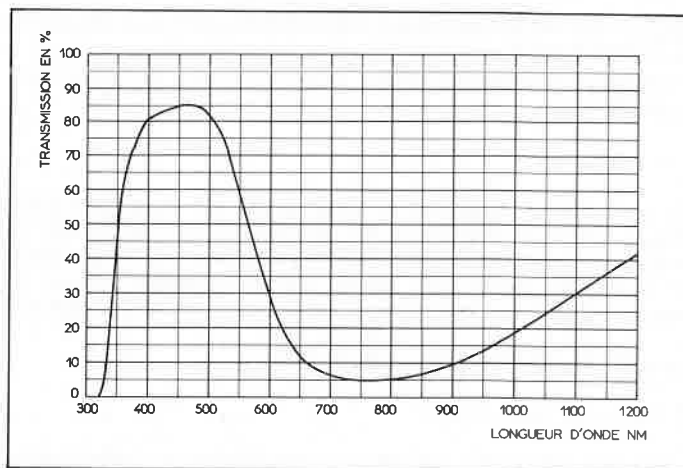


Figure 2. Verre au cuivre (0,50 %  $\text{CuO}$ ). Épaisseur de l'échantillon : 6 mm.

#### c) Coloration par le chrome

Le chrome peut, suivant le degré d'oxydo-réduction du verre, se présenter sous l'état d'ions  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{6+}$ . On retrouve dans le verre les colorations des solutions aqueuses : jaune dans le cas de  $\text{Cr}^{6+}$  (bichromate) et verte dans le cas de  $\text{Cr}^{3+}$  (sels de chrome) (figure 3). Comme pour le fer, il y a généralement, dans les verres fondus en milieu oxydant, présence simultanée d'ions  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{6+}$ , ce qui entraîne une intense absorption dans l'orangé et le rouge clair; les verres ont en conséquence une coloration verte. Les ions  $\text{Cr}^{6+}$  provoquent l'absorption dans le violet et l'ultra-violet.

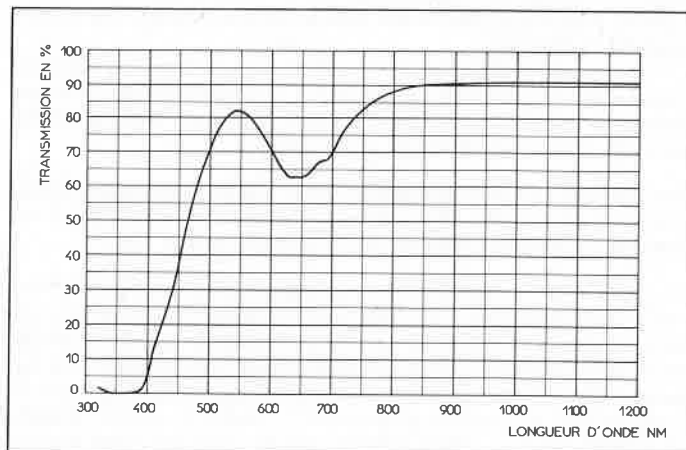


Figure 3. Verre au chrome (0,05 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Épaisseur de l'échantillon : 6 mm.

#### d) Coloration par le nickel

Les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{3+}$  développent une coloration lie de vin dans les verres silicatés sodiques et une coloration violette dans les verres silicatés potassiques (figure 4).

#### e) Colorations par le manganèse

L'introduction de composés peroxydés du manganèse (bioxyde de manganèse ou permanganate de potassium) dans les verres courants silicatés sodo-calciques développe une coloration rose-violacé; dans les verres de même type mais potassiques ou riches en  $\text{K}_2\text{O}$ , la coloration est violette-améthyste. Cette coloration est due à des ions  $\text{Mn}^{3+}$  qui provoquent une forte absorption à 500 nm.

En milieu réducteur ou faiblement oxydant, le manganèse se présente sous forme d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  qui ne produisent qu'une coloration jaunâtre très faible (figures 5 et 6).



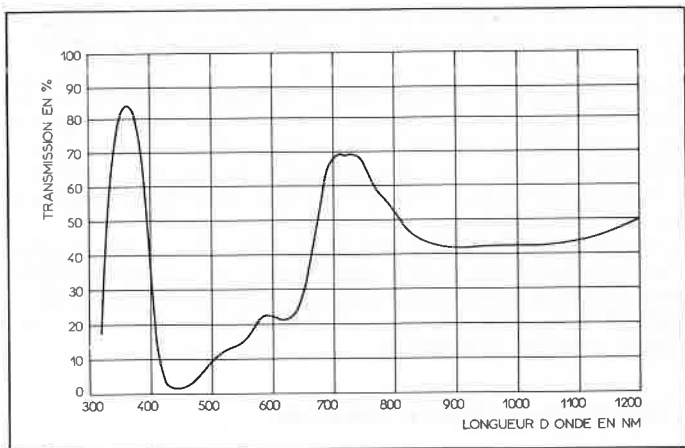


Figure 4. Verre au nickel (0,20 % NiO). Épaisseur de l'échantillon : 6 mm.

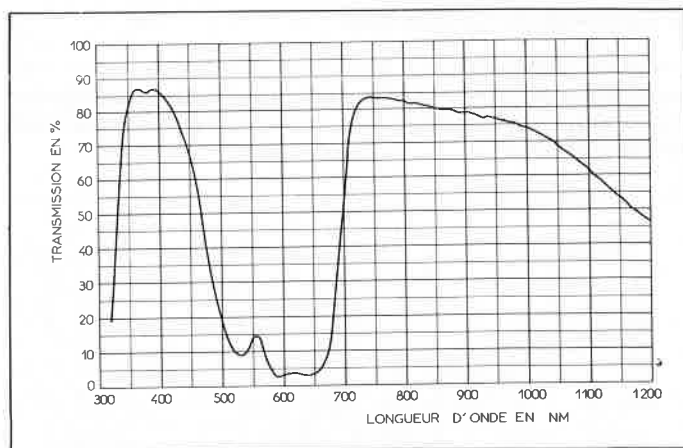


Figure 7. Verre au cobalt (0,05 % CoO). Épaisseur : 6 mm.

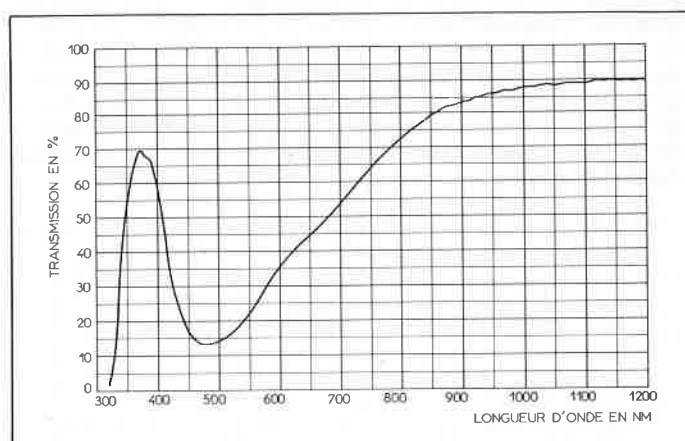


Figure 5. Verre au manganèse (1,00 % MnO). Épaisseur de l'échantillon : 6 mm.

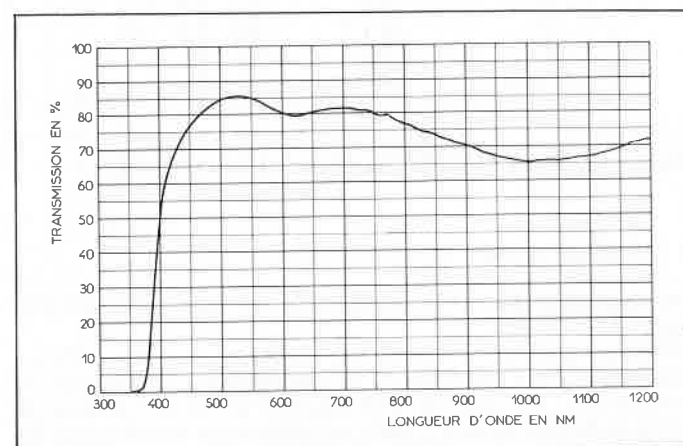


Figure 8. Verre au vanadium (0,50 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Épaisseur : 6 mm.

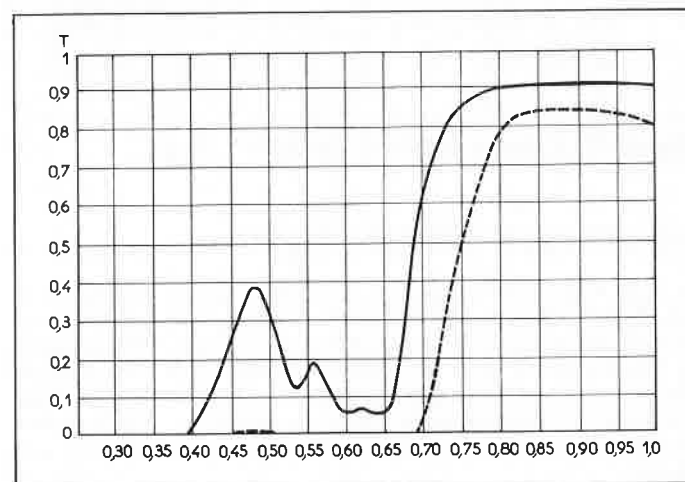


Figure 6. Verre pourpre foncé (Sovirel) au manganèse. Épaisseur : 0,2 mm (—) et 2 mm (---).

#### f) Colorations par le cobalt

Dans les verres silicatés, le cobalt se présente surtout sous forme d'ions  $\text{Co}^{2+}$  qui provoquent une forte absorption dans le vert, le jaune et l'orangé. Il en résulte une coloration bleue, d'un bleu un peu violacé car il y a une transmission notable dans le rouge. Le pouvoir colorant des ions  $\text{Co}^{2+}$  est très élevé, et se manifeste déjà pour des teneurs dans le verre de 0,001 % (figure 7).

La teinte évolue vers le rose dans les verres riches en anhydride borique à faible teneur en oxydes alcalins.

#### g) Colorations par le vanadium et l'uranium

Dans les verres usuels à base de silice, le vanadium paraît être présent surtout sous la forme d'ions  $\text{V}^{3+}$  qui développent une coloration verte (figure 8). Mais les colorations varient notablement en fonction de la teneur du verre en éléments alcalins ; le vanadium paraît être également présent sous forme d'ions  $\text{V}^{4+}$ .

L'uranium donne des colorations jaunes verdâtres (figure 9) ; les verres à l'uranium sont fluorescents.

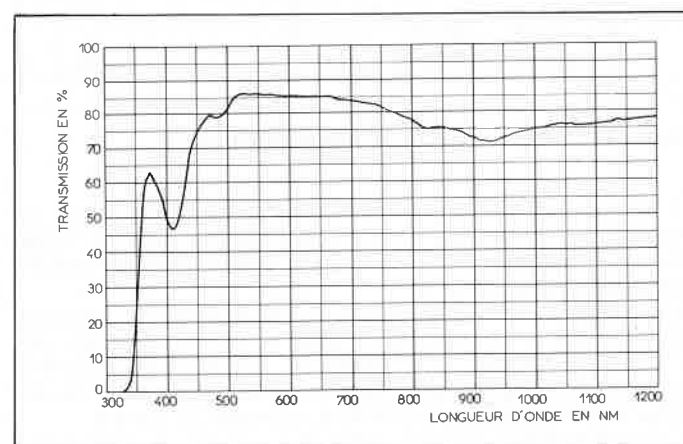


Figure 9. Verre à l'uranium (0,30 % U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). Épaisseur : 6 mm.

## h) Colorations par les terres rares

Les terres rares développent des colorations dont les spectres sont très tourmentés. Le néodyme provoque en particulier une absorption très importante et très aiguë dans le jaune ; il en résulte une teinte violacée (figure 10).

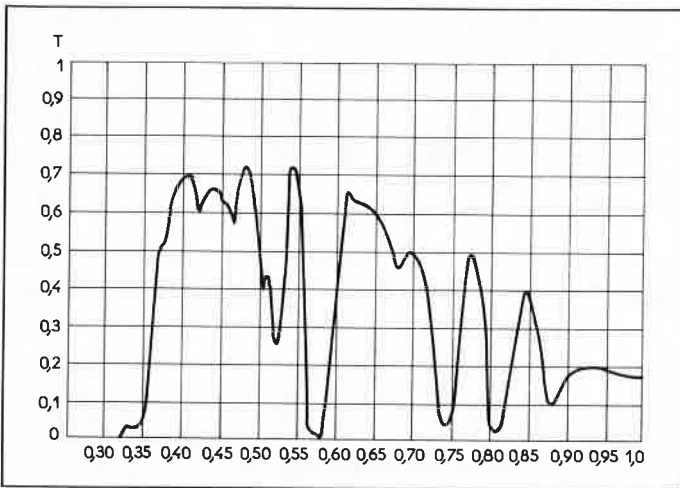


Figure 10. Verre bleu lilas aux terres rares (Sovirel).

## i) Colorations mixtes

Très souvent plusieurs oxydes colorants sont introduits simultanément dans le verre.

S'il n'y a aucune interaction entre ces oxydes dans le verre, il y a simplement l'effet physique de la superposition des spectres de transmission. Par exemple, l'introduction simultanée d'oxyde de cuivre et d'oxyde de cobalt efface la transmission dans le rouge des verres au cobalt et la teinte est d'un bleu pur (figure 11).

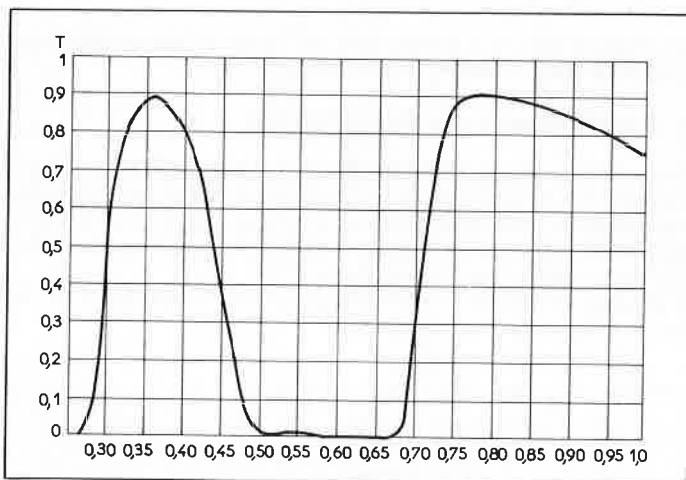


Figure 11. Verre au cuivre et cobalt (Sovirel).

L'action est similaire dans le cas des verres au chrome, dont on supprime la transmission assez élevée dans l'orange et le rouge lorsqu'on y introduit des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . On obtient alors une tonalité verte plus franche.

Mais nous avons vu que ces ions colorants se présentent souvent à différents degrés d'oxydation et qu'ils induisent de ce fait des colorations différentes. Si plusieurs de ces ions sont présents simultanément, c'est l'élément le plus oxydable qui prendra la valence la plus élevée et le moins oxydable, la valence la plus faible.

Le cas le plus typique est l'association fer-manganèse. Le manganèse plus oxydable que le fer passe de l'état  $\text{Mn}^{3+}$  à l'état  $\text{Mn}^{2+}$  très peu colorant, tandis que le fer passe de  $\text{Fe}^{2+}$  à  $\text{Fe}^{3+}$  ; si les proportions

des deux colorants de base sont convenables, on pourra obtenir un verre jaune coloré par les ions  $\text{Fe}^{3+}$  après l'élimination des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . On peut ainsi réaliser toute une gamme de teintes allant du jaune au bleu en utilisant des mélanges convenables de composés du fer, du chrome, du cobalt, du manganèse, du nickel. Cette méthode permet également d'obtenir des verres approximativement « gris », c'est-à-dire absorbants de façon à peu près uniforme dans tout le domaine du spectre visible, tout en étant proportionnellement plus absorbants dans le proche infrarouge, grâce à la présence de  $\text{Fe}^{2+}$ .

L'association cérium-titane permet d'obtenir des verres de teinte jaunâtre, transparents pour la plus grande partie du spectre visible, mais opaques à l'ultra-violet. L'introduction d'un peu de néodyme dans ces verres rend leur teinte plus agréable. De tels verres sont surtout employés en lunetterie.

## Colorations en milieu réducteur

Toutes les colorations ioniques dont nous venons de parler sont obtenues à partir de fusions neutres ou oxydantes. Si l'on introduit simultanément dans les compositions de verre un composé du soufre et un réducteur (charbon ou matière organique), il se forme des chaînes de composés sulfurés, soufre ou polysulfures. Ces chaînes développent une coloration allant du jaune au brun ; l'absorption, très forte pour les courtes longueurs d'onde, diminue progressivement sur les grandes longueurs d'onde. Cette coloration est renforcée par la présence de fer dans le verre. Il se forme vraisemblablement, à côté de polysulfures alcalins, des polysulfures de fer beaucoup plus absorbants (figure 12).

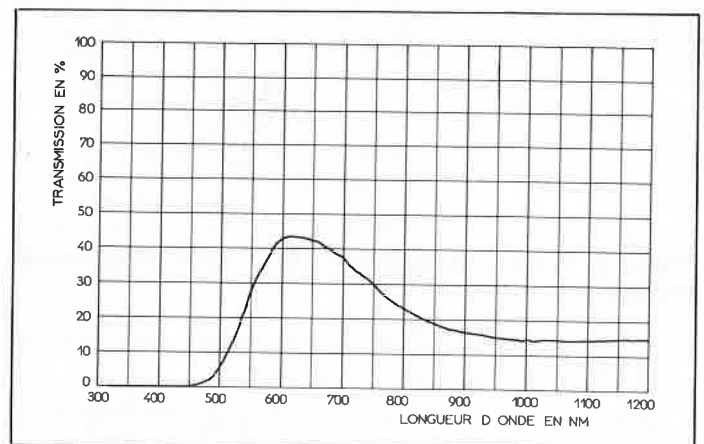


Figure 12. Verre au sulfure de fer (0,20 %  $\text{Fe}_2$ ).

## Colorations par particules dispersées

Le verre fondu peut dissoudre d'autres corps que des oxydes ; si la solubilité de ces corps est faible et varie en fonction de la température, ou si des interactions sont possibles et elles-mêmes dépendantes de la température, il peut se produire, comme dans une solution aqueuse, une précipitation de particules dans la masse vitreuse. Leur nombre et leur dimension dépendront des conditions de formation et de grossissement, liées au régime thermique auquel le verre sera soumis.

Si les particules ont une dimension supérieure à celle du domaine de la lumière, c'est-à-dire d'une fraction de micron, il se produit un phénomène de réflexion ou de diffusion : on aura affaire à un verre opale ou opaque, blanc s'il diffuse tout le spectre ou coloré dans le cas contraire.

Si les particules sont au-dessous de cette dimension, le verre reste transparent, mais peut être coloré.

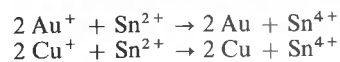
### a) Colorations par l'or et par le cuivre

Pour obtenir ce type de coloration, il faut utiliser des compositions contenant généralement un composé d'un élément à valences multiples, tel que l'oxyde d'étain.

L'or est introduit sous forme de chlorure d'or, ou combiné lui-même avec l'étain sous la forme de pourpre de Cassius. Le cuivre est introduit sous forme d'un composé cuivreux,  $\text{Cu}_2\text{O}$  en général.

Dans le verre fondu, l'or et le cuivre sont à l'état ionisé de  $\text{Au}^+$  et  $\text{Cu}^+$ . Le verre fondu est incolore et peut le rester, s'il est refroidi rapidement.

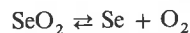
Mais si le verre est maintenu un certain temps en température au voisinage de son point de ramollissement, il y a échange électronique entre l'or ou le cuivre et l'étain :



L'or et le cuivre se séparent sous forme de fines particules qui développent une coloration rouge. Le « rubis à l'or » se développe particulièrement dans des compositions de verre contenant de l'oxyde de plomb, comme le cristal. Le rouge au cuivre est d'une tonalité rouge très foncée. Aussi l'utilise-t-on le plus souvent, dans le vitrail par exemple, sous forme d'une feuille de verre incolore recouverte d'une mince couche de verre au cuivre.

#### b) Coloration par le sélénium

Lorsqu'on introduit du sélénium ou des sélénites dans une composition neutre ou très faiblement oxydante, le sélénium, après fusion du verre, tend à se séparer sous la forme de sélénium élémentaire :



Le sélénium élémentaire développe une coloration rose. Une fusion trop oxydante maintiendrait le sélénium à l'état oxydé et le verre resterait incolore.

#### c) Colorations par le sulfure et le sulfoséléniure de cadmium

Introduits dans des compositions de préférence riches en oxydes lourds (oxydes de zinc et de baryum), le sulfure de cadmium et le sélénium se séparent de la matrice vitreuse lors du maintien du verre à une température voisine de celle du point de ramollissement.

Les spectres de transmission de ces verres font apparaître un front d'absorption très brusque du côté des faibles longueurs d'onde, et une transmission analogue à celle des verres incolores sur les grandes longueurs d'onde.

Les verres ne contenant que du sulfure de cadmium sont jaunes ; le front d'absorption se situe vers 500 nm (figure 13).

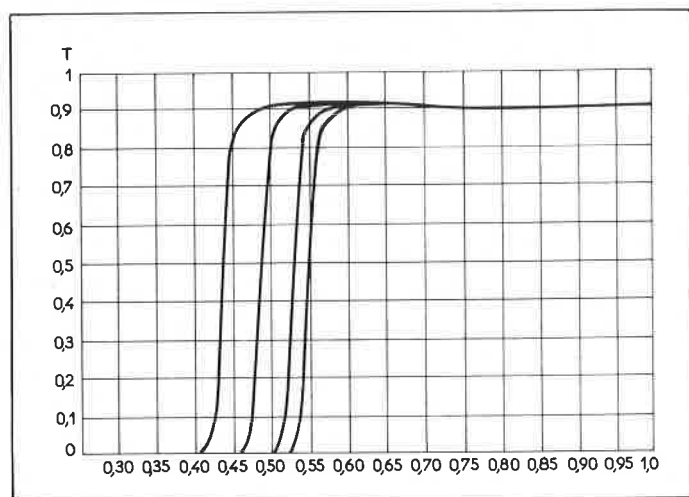


Figure 13. Verres jaune clair à orangé au sulfoséléniure de cadmium (Sovirel).

Lorsque les verres contiennent également du sélénium et en quantités croissantes, le front se déplace vers les grandes longueurs d'onde en passant par l'orangé et un rouge de plus en plus foncé (figure 14). La coloration dépend également du traitement thermique du verre.

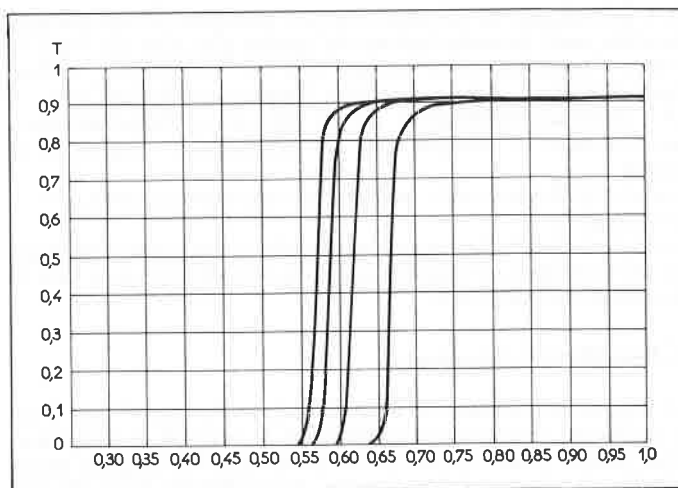


Figure 14. Verres rouge à rouge très sombre au sulfoséléniure de cadmium (Sovirel).

#### d) Colorations par l'argent ; verres photochromiques

En introduisant du nitrate d'argent dans une composition de verre non oxydante, on obtient, lors de la recuisson du verre, et sans avoir besoin, comme pour l'or et le cuivre, de faire appel à un donneur d'électrons, une coloration jaune ambrée qui semble due à la précipitation de particules d'argent métallique.

Dans des compositions particulières, où l'on introduit des halogénures d'argent, le verre reste incolore tant qu'il n'est pas soumis à l'action de la lumière. Sous l'action d'une vive lumière et en particulier celle du soleil, il y a, comme en photographie, formation de particules métalliques d'argent et jaunissement plus ou moins intense du verre.

Le phénomène est réversible : ramené à l'obscurité, le verre redevient progressivement incolore. Un tel verre, dont la coloration dépend de la lumière qu'il reçoit, est qualifié de photochromique.

### Colorations superficielles

#### a) Colorations par cémentation

Lorsqu'un verre silicaté de composition courante est mis en contact, à chaud, avec un sel d'argent, il se produit, dans une couche très mince (de l'ordre du micron), un échange ionique entre une partie des ions  $\text{Na}^+$  et des ions  $\text{Ag}^+$ . Il en résulte une coloration superficielle jaune.

Cette technique est utilisée depuis le seizième siècle pour la coloration en jaune des vitraux. On dépose sur le dessin à colorer une pâte contenant un sel d'argent et l'on porte ensuite le verre dans un four chauffé à 500-600 °C. On élimine la pâte par lavage après traitement et refroidissement.

#### b) Colorations par dépôts de composés minéraux

En pulvérisant, à froid ou à chaud, des solutions de composés minéraux, on peut ensuite, par traitement thermique, former sur la feuille de verre des dépôts adhérents, dont la coloration dépend de la nature des oxydes formés et de leur degré de diffusion dans le verre. Ces dépôts peuvent également modifier le coefficient de réflexion.

### Applications des verres colorés

#### a) Usages optiques

Les verres colorés sont utilisés pour filtrer certaines radiations. En lunetterie, ils servent à protéger la vue contre un excès de lumière ou contre certains rayonnements.

Pour protéger contre l'excès de lumière solaire, on utilise surtout des colorations ioniques mixtes (fer, cobalt, nickel, chrome), en choisissant

sant des mélanges de colorants tels que l'absorption ne soit pas trop localisée dans certaines bandes du spectre. On évite ainsi que la couleur des objets vus par transparence soit notablement modifiée. Ces colorations protègent en même temps contre l'ultra-violet. On commence également à utiliser des verres photochromiques, qui contrôlent en quelque sorte automatiquement l'absorption de lumière.

Contre le seul ultra-violet, on utilise des colorations au cérium ou au cérium-néodyme.

Contre les sources intenses de lumière (chalumeau oxyacétylénique ou arc électrique), on emploie des verres très absorbants, à base de chrome et de manganèse.

#### b) Bouteillerie et flaconnage

On emploie couramment en bouteille des colorations à base de fer et de chrome, et accessoirement de nickel, de cobalt et de manganèse, pour obtenir toute une gamme de teintes d'un vert plus ou moins jaunâtre et plus ou moins intense. Aux différents types de vins correspondent généralement des colorations particulières.

Les verres aux sulfures, dont la teinte varie entre le jaune et le brun foncé, sont très utilisés comme emballages pour la bière et de nombreux produits pharmaceutiques.

Dans les industries alimentaires et pharmaceutiques, ces verres fortement colorés offrent l'avantage d'absorber l'ultra-violet et les courtes longueurs d'onde du spectre visible. On évite ainsi des réactions d'altération, de nature photochimique, de certains produits, lorsqu'ils sont stockés longtemps à la lumière.

#### c) Vitrages

Dans le domaine du vitrage différentes applications se développent aujourd'hui.

On cherche à se protéger contre l'excès de rayonnement solaire transmis à travers les grandes baies vitrées.

Il ne suffit pas de se protéger contre un excès de lumière. Il faut également se protéger contre l'effet de serre ; c'est-à-dire contre un échauffement excessif à l'intérieur d'un immeuble.

Cet effet de serre est dû au phénomène suivant. Lorsqu'un verre est incolore, nous avons vu que 85 à 90 % du rayonnement dans le visible et le proche infrarouge est transmis au travers du verre. Il en résulte un échauffement de tout ce qui est au-delà du vitrage. Mais le rayonnement qui en résulte est de l'infrarouge de très grande longueur d'onde entièrement absorbé par le verre. Celui-ci va s'échauffer à son tour, et retransmettre à l'intérieur de l'immeuble une partie de ce rayonnement piégé.

Pour se protéger contre l'excès de rayonnement qui pénètre dans une pièce, sans absorber trop de lumière, il y a intérêt à absorber dans le vitrage le maximum d'infrarouge solaire.

Les verres Parsol, fabriqués par Saint-Gobain Industries, répondent à cet objectif. Ils existent sous cinq teintes différentes. Pour trois d'entre eux : le bronze, le gris et le vert, le Parsol vert, dont la coloration est essentiellement due à l'oxyde de fer, est le plus efficace, puisqu'il transmet à l'intérieur 57 % seulement du rayonnement solaire, tout en étant très transparent dans le visible. Son efficacité est due à son absorption intense dans l'infrarouge.

Le Parsol bronze et le Parsol gris ont une efficacité plus faible que le vert dans l'infrarouge, mais altèrent moins la couleur des objets vus au travers du vitrage.

A côté de ces produits caractérisés par une absorption de rayonnement dans la masse du verre, on utilise également des vitrages protecteurs dont l'efficacité est basée sur un accroissement de la proportion du rayonnement réfléchi sur l'extérieur par le vitrage. Cette augmentation du coefficient de réflexion est obtenue par des dépôts de composés minéraux.

On peut aussi l'obtenir par une couche d'or très mince ; mais ce dépôt est très fragile et cette technique ne peut être utilisée que dans des doubles vitrages en plaçant la face aurée à l'intérieur du vitrage. Saint-Gobain Industries utilise la technique de dépôts minéraux pour réaliser les verres Parélio.

Comme on peut le voir d'après les spectres, le coefficient de réflexion décroît avec l'augmentation de la longueur d'onde.

A côté de ces vitrages transparents destinés à l'éclairage naturel, les verres plats colorés se prêtent à une multitude d'effets décoratifs, tant à l'extérieur qu'à l'intérieur des immeubles.

Les verres trempés recouverts de différents émaux colorants (qui sont eux-mêmes des verres colorés très fusibles) se prêtent à la confection de façades par « murs-rideaux ». La face émaillée est placée à l'intérieur, en contact avec une matière isolante telle que la laine de verre. Les verres Emalit de Saint-Gobain sont de ce type. Les effets décoratifs sont dus à la réflexion et à la diffusion de lumière, vers l'extérieur, de la face colorée émaillée.

Les verres imprimés colorés sont surtout destinés à des effets décoratifs à l'intérieur des immeubles. Les verres imprimés sont obtenus par laminage du verre entre rouleaux dont l'un comporte un dessin. Ce sont donc des verres translucides mais non transparents.

Colorés dans la masse, ils diffusent la lumière en atténuant les fortes luminosités extérieures et en créant ainsi une ambiance reposante.

## Cours universitaires britanniques à composante industrielle

par Haydn Sutcliffe \*,

(Département de chimie et chimie appliquée, Université de Salford, Salford M5 4WT, Lancashire, Angleterre.)

traduit par Liliane Fieldhouse,

(College of Adult Education, Manchester, Angleterre.)



Le but de cet article est d'informer les éducateurs et industriels français du développement, des objectifs, des avantages, structures et fonctionnement des cours universitaires en Grande-Bretagne, dans lesquels une ou plusieurs périodes de travail dans un milieu industriel, ou bien de travail de nature professionnelle sont intercalées entre les périodes d'études à l'Université.

En Grande-Bretagne, ces cours portent le titre de « Sandwich Courses » (que nous pourrions traduire au mieux par « Cours sandwichs »). Cependant, dans la définition en italique, ci-dessus, aucun lien officiel précis, bien que supposé, n'est établi entre les études universitaires et l'expérience industrielle. Mais, un « Integrated Sandwich Course » (ou Cours sandwich intégré) veut dire, quant à lui, de façon très claire, que l'on s'engage à mettre en rapport l'expérience gagnée hors les murs et celle qui est acquise dans le cadre universitaire. Mais ce dernier système de cours pose un problème. En bref, comment adapter et intégrer ces deux expé-

\* H. Sutcliffe est professeur de chimie à l'Université de Salford. Il s'occupe, depuis de nombreuses années, du développement des cours « sandwichs » et du placement d'étudiants de Salford en stages industriels en Europe.

Co-auteur d'un livre à large diffusion « Chimie minérale pratique : préparations, réactions, méthodes instrumentales ».

riences, industrielle et universitaire, pour en faire un ensemble pédagogique ?

Les cours sandwichs remontent à une certaine d'années environ, mais leur développement a d'abord été lent, jusqu'à une époque relativement récente. Dans le cadre des Écoles normales, et des Facultés de médecine par exemple, on utilise depuis fort longtemps ce principe, sans le nommer ainsi officiellement. Des périodes de stages pratiques dans les hôpitaux représentent une caractéristique régulière de toutes les études médicales. De même la formation de futurs enseignants serait considérée comme terriblement insuffisante si elle ne comprenait pas de stages pratiques dans les établissements scolaires. Nous avons ici des exemples d'enseignement assez spécialisés, pour lesquels il nous est aisé de démontrer, de façon très nette, l'intégration entre les études universitaires et l'expérience pratique acquise à l'extérieur. Dans le cas d'autres disciplines, il n'est pas toujours aussi facile de reconnaître et de réaliser une telle intégration.

Le système d'éducation fondé sur les cours sandwichs reçut sa plus grande impulsion en 1955, quand le gouvernement de l'époque décida de rendre effectives les recommandations du « Comité Percy » (qui en avait fait le rapport en 1945). En résumé, ce comité conclut que l'éducation et la formation des technologues dont avait besoin l'industrie, présenteraient un bien meilleur résultat si l'on adoptait le principe des cours sandwichs. Le Conseil National des Diplômes Technologiques ou CNDT fut donc créé pour examiner les propositions de cours soumises par divers collèges, et pour décider de leur maintien ou de leur rejet. Les étudiants qui suivirent avec succès un de ces cours, dès lors agréés, obtinrent un Diplôme en technologie. Les cours en puissance, étaient jugés selon leur mérite, indépendamment du type des établissements qui les proposaient. Ainsi, les cours sandwichs se sont développés dans un nombre très varié d'établissements pédagogiques. Toutefois, au premier rang dans le développement de ces cours se trouvaient les anciens Collèges de Technologie Avancée. Ces collèges ont, depuis, obtenu le statut d'Université, et à ce titre, ils continuent à offrir et à développer de nouveaux cours sandwichs dans leurs programmes d'études menant à la maîtrise.

## Structure du cours

Le temps de présence dans l'industrie et à l'université varie, en proportion, selon les établissements et selon le cours même dans un établissement donné. De plus, le nombre et la durée des périodes de stage industriel sont eux aussi variables.

On peut néanmoins identifier certains cours types de base :

**A.** Trois années d'études, chacune comprenant cinq ou six mois passés à l'université, et cinq ou six mois passés dans l'industrie, et complétées par une quatrième année, passée entièrement à l'université. C'est le système du « Thin Sandwich Course » ou « Cours sandwich léger ».

**B.** Variation du cours sandwich léger : les étudiants passent toute leur première année et toute leur quatrième année à l'université, mais pendant la deuxième et la troisième année, ils font deux stages de cinq ou six mois chacun dans l'industrie.

## La période de formation industrielle

De par sa nature, une période de stage industriel offre à chaque étudiant une expérience unique. Des buts bien précis doivent être atteints, il est donc nécessaire d'assurer leur réalisation.

A la base de l'éducation de tout technologue, il y a l'acquisition de certaines spécialisations

**C.** Enfin, dans le « Thick Sandwich Course » ou « Cours sandwich lourd » les étudiants passent les 1<sup>re</sup>, 2<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> années à l'université et travaillent dans l'industrie, de façon permanente, durant toute la troisième année.

De l'avis de l'auteur, le système du cours sandwich léger est préférable ; les étudiants ont une plus grande chance de tirer profit d'expériences industrielles variées. Ce genre de cours est plus difficile à organiser. Il faut en effet trouver un grand nombre de places dans l'industrie, et il y a aussi une grande demande de la part du personnel enseignant qui doit rendre visite aux étudiants pendant leurs stages industriels. (Voir ci-dessous). On doit cependant reconnaître que les étudiants bénéficient seulement d'une année d'études complète à l'université, et par la même d'une seule longue période de grandes vacances. Pour palier à cette critique, et aussi pour simplifier les problèmes de placement, on a

adopté le système B pour certains cours. Le désavantage évident en est la réduction par un tiers de la composante industrielle du cours. Le système du cours sandwich lourd souffre lui aussi d'un désavantage semblable ; de plus, l'étudiant ne bénéficie de l'expérience que d'une seule compagnie. Mais les défenseurs de ce système soutiennent que le haut degré d'expérience gagné pendant une période de stage plus longue compense le désavantage d'un placement unique.

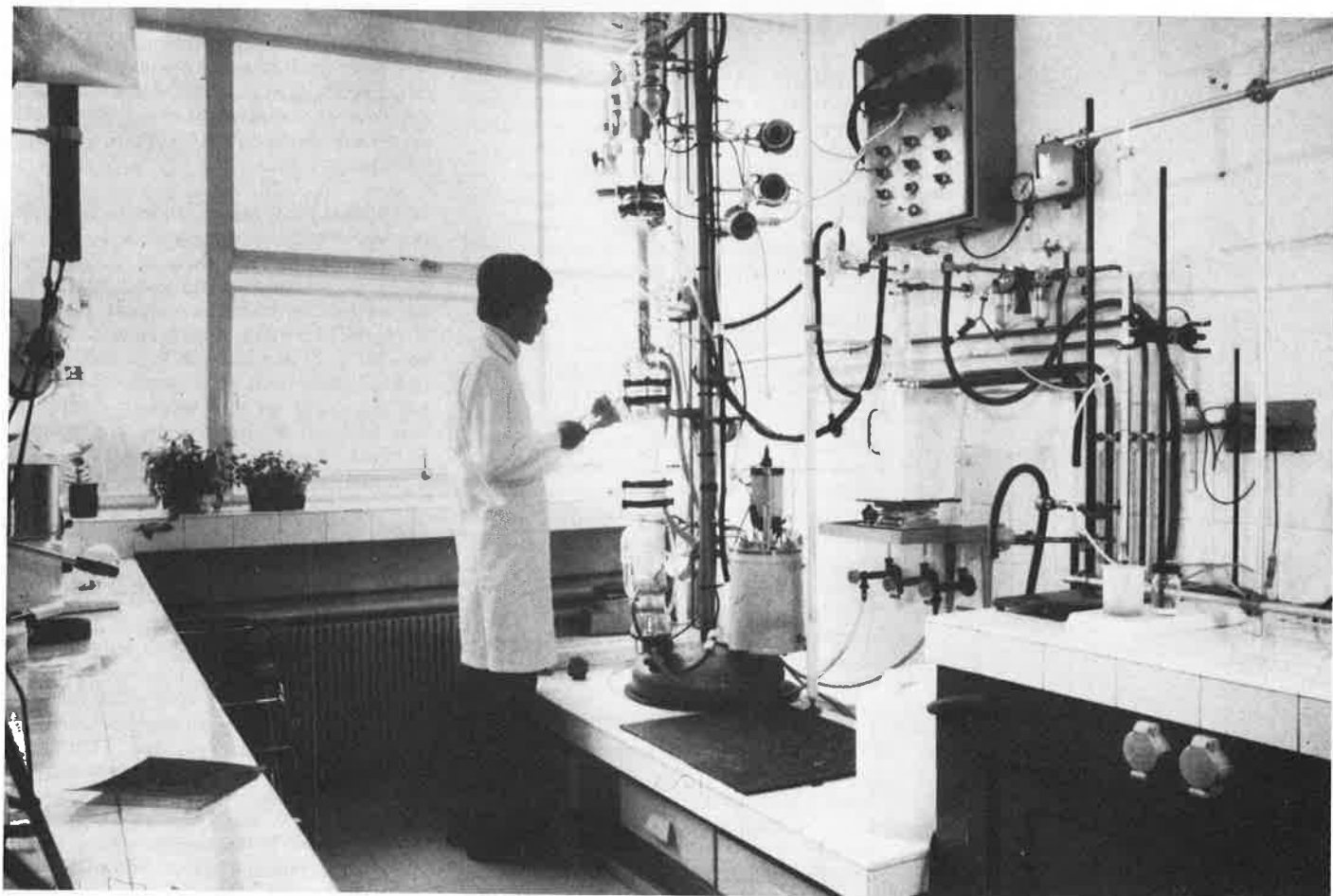
Il n'existe probablement pas de structure idéale pour un cours sandwich, chaque système devant être jugé dans son intégralité. Sans aucun doute, la qualité de l'expérience industrielle et le degré d'intégration que l'on parvient à réaliser entre le travail universitaire et le travail industriel, sont, de loin, plus importants que la manière dont on obtient cette expérience.

et de certaines techniques. Cela ne veut pas dire qu'un technologue doit être un expert dans toutes les techniques, mais qu'il doit avoir une parfaite compréhension de leurs portées et de leurs limitations, et la meilleure façon d'obtenir cette compréhension est l'expérience sur le tas.

Très souvent, ce genre de connaissance s'ac-

quiert dans un laboratoire industriel ou dans un atelier où l'on utilise des instruments et des machines, qui, en général ne sont pas disponibles à l'université. De la même façon, la connaissance pratique limitée acquise à l'université se trouve consolidée et élargie dans l'environnement industriel.

A cette connaissance pratique s'ajoute un



Étudiant anglais en stage dans un laboratoire de l'Oréal à Paris

champ d'expérience bien plus vaste. Nous voulons parler de la contribution que la discipline même des étudiants apporte à la résolution d'un problème industriel.

Dans l'industrie, tout objectif exige, presque sans exception, une approche d'équipe interdisciplinaire. Les décisions ne sont pas seulement prises au point de vue scientifique, mais d'autres considérations, tels horaires, capitaux, lois nouvelles, faiblesses de la nature humaine, jouent aussi un rôle important. L'étudiant devrait avoir la possibilité de voir se formuler les décisions, et au fur et à mesure qu'il progresse dans ses études de pouvoir y contribuer pour une petite part. Dans le cadre d'une équipe multidisciplinaire l'importance d'être capable de communiquer de façon effective avec des personnes de diverses origines et d'intelligences variées devient rapidement évidente. L'importance de la communication est encore soulignée par les discussions personnelles que l'étudiant a de ses résultats, avec son supérieur, et par la présentation de rapports écrits. Normalement, un rapport récapitulatif est préparé à la fin du stage, à la fois pour la société et pour l'université. Certaines sociétés demandent même à l'étudiant de présenter un bref

exposé de son travail, ce qui fournit un exercice oral supplémentaire.

Un autre avantage important, mais probablement moins tangible, qui émane de l'expérience industrielle, est la mise en contact avec une variété de personnes dont beaucoup sont, très souvent, des experts dans un domaine particulier. De telles personnes sont généralement disposées à parler de leurs travaux à un jeune stagiaire, et à les lui expliquer.

L'intégration des études universitaires dans l'expérience industrielle est, sans doute, l'aspect le plus difficile de l'organisation des cours sandwichs intégrés. Il n'est pas possible d'être précis quant à la meilleure façon d'obtenir une intégration satisfaisante étant donné que bien des choses dépendent de la discipline même et de la nature de l'expérience industrielle.

L'intégration commence quand une place est choisie pour un étudiant, mais elle repose ensuite sur l'universitaire qui rend les visites et le chef direct de l'étudiant dans l'industrie. Après en avoir discuté avec cette personne, le professeur doit pouvoir apprécier la nature

du travail et, entre eux, ils doivent évaluer la contribution que l'étudiant devrait être capable d'y apporter. Il incombe alors au professeur de s'assurer que l'étudiant comprend pleinement les principes de base de son travail, de remédier à toute lacune, et de mettre l'accent sur les aspects de ses études universitaires qui sont particulièrement en rapport avec son présent travail industriel. Enfin, on doit juger des progrès de l'étudiant, en tenant compte de ce que l'on peut raisonnablement attendre d'une personne à une période précise de son éducation et de son développement.

Il est clair que l'expertise du professeur, sa compétence à apprécier le travail ainsi que son implication et ses relations avec le cours suivi à l'université, sont de la plus haute importance si l'on veut réussir à accomplir cette intégration. Dans certains cas, c'est seulement quand le professeur a eu le temps de réfléchir à la situation que les chances d'intégration deviennent apparentes. Pour cette raison, à défaut d'une autre, il est important de rendre visite à l'étudiant au moins deux fois durant chaque période de stage industriel.

## Études universitaires

Les études universitaires présentent un niveau de demande intellectuelle semblable à celui des autres cours de maîtrise traditionnels. A l'origine, le maintien de ce niveau d'études était la responsabilité du CNDT qui nommait des examinateurs venus de l'extérieur pour l'attribution des Diplômes de technologie. Quand les anciens Collèges de Technologie Avancée reçurent le statut d'Université, la charge en incombait à chaque établissement. Par la suite le CNDT céda la place au Conseil National des Diplômes Académiques (CNDA) et c'est lui qui maintenant contrôle les cours aboutissant aux diplômes y compris les cours sandwichs organisés par les Polytechniques.

Bien que les cours sandwichs et les cours conventionnels aient une exigence intellectuelle semblable, cela ne veut pas dire que le contenu du cours est le même. Les cours sandwichs sont conçus pour préparer les futurs ingénieurs à une carrière dans l'industrie. Il s'ensuit que, les principes de base d'une discipline donnée ayant été enseignés, le programme d'études peut être façonné pour insister sur tels ou tels aspects d'un sujet qui sont d'importance industrielle, et peut être même de plus grande importance vis-à-vis des aspects d'un sujet qui seront d'utilité future dans l'industrie. En outre, à un stage plus avancé de bons nombres de

cours, on introduit certains sujets marginaux d'importance industrielle générale, par exemple : droit industriel, computing, études administratives, langue étrangère, relations industrielles etc. A l'intérieur de ce réseau de principes et d'applications, on peut créer un cours au moins aussi exigeant qu'un cours conventionnel.

On peut se demander, à juste titre, si la combinaison des études académiques et des stages industriels place l'étudiant face à des demandes supplémentaires par comparaison avec un étudiant qui suit un cours de maîtrise traditionnel ? La réponse est sans aucun doute positive, mais l'ampleur de telles demandes est difficile à évaluer\*.

Beaucoup d'étudiants sont satisfaits du changement que leur apporte la période de stage industriel vis-à-vis de leurs études traditionnelles, et ils apprécient l'occasion qui leur est fournie de pouvoir organiser leur propre journée de travail. D'un autre côté, ils sont parfois placés dans certaines situations industrielles qui demandent d'eux un degré de discipline supérieur à celui dont ils ont l'expérience en tant qu'étudiants à l'université. Ainsi l'effort additionnel doit inévitablement varier selon la nature du placement industriel. Très peu d'étudiants prennent mal ces demandes supplémentaires, et la

majorité d'entre eux en tire un grand profit.

Ces demandes supplémentaires sont compensées par certains avantages que les étudiants retirent des cours sandwichs. En voici quelques exemples :

1. L'intégration des cours universitaires avec l'expérience industrielle pratique amène les étudiants à apprécier la signification de leurs études.
2. L'horizon des étudiants s'élargit, ce qui résulte finalement en un développement anticipé de leur maturité. (Cela est particulièrement facile à discerner pour les professeurs qui enseignent à la fois aux étudiants des cours sandwichs et à ceux des cours traditionnels).
3. Les étudiants acquièrent un plus grand sens des responsabilités en ce qui concerne leurs propres efforts.
4. Les étudiants sont plus motivés à réussir par le fait même qu'ils ont eu la possibilité de faire l'expérience de la relation entre leurs études académiques et la résolution de problèmes industriels.
5. La transition éventuelle entre vie universitaire et emploi est facilitée par les périodes d'expérience industrielle.
6. Une expérience industrielle variée aide l'étudiant à décider de sa propre carrière future.

## Développement d'avenir

Bien qu'ils soient fermement établis au niveau menant à la maîtrise, les cours sandwichs doivent encore être développés à un niveau supérieur. Un aspect important des études à ce niveau est la recherche qui mène au Doctorat (PhD) en Grande-Bretagne. Il ne devrait pas être trop difficile, universi-

taires et industriels s'aidant, de faire en sorte qu'un étudiant de recherche puisse passer

\* Dans certaines disciplines, surtout pendant les périodes de rigueur économique, il y a compétition pour obtenir des places dans l'industrie.

une partie de son temps dans un laboratoire de recherche industrielle à travailler sur des problèmes liés à ses études universitaires.

La perspective probablement la plus prometteuse que présentent les cours sandwichs, est l'occasion pour les étudiants d'aller

vivre et de travailler pendant un certain temps dans un autre pays. C'est le cas en particulier pour les pays membres de la Communauté Économique Européenne dans lesquels on a supprimé les anciennes barrières pour l'inter-emploi des travailleurs. A l'heure actuelle, il y a au moins deux Universités et deux Polytechniques où l'on poursuit, de façon très active, le placement à l'étranger à des fins industrielles des étudiants des cours sandwicks.

Les places de stages industriels à l'intérieur des autres pays membres de la CEE, ne sont pas faciles à obtenir, ce que nous pouvons

sans doute attribuer en partie au manque de connaissance et d'expérience qui existe des cours sandwicks, tels qu'ils fonctionnent au Royaume-Uni. En France, par exemple, l'idée d'un stage d'un mois ou deux pour un étudiant est généralement acceptée. Par contre, un stage de six mois ou d'un an, toujours pour un étudiant, est totalement méconnu des industriels français, à l'exception des sociétés qui ont déjà accepté des étudiants britanniques. Selon l'expérience de l'auteur, dès qu'une société apprécie à leur juste valeur la nature et les buts des cours sandwicks, et les compétences des étudiants, on peut souvent négocier une place. Il va de

soi, qu'il est essentiel pour les professeurs et les étudiants d'avoir une connaissance raisonnable de la langue étrangère appropriée. Après avoir travaillé à l'étranger les étudiants reviennent avec une connaissance d'un mode de vie différent (tant dans leur travail qu'au dehors), avec une solide connaissance d'une langue étrangère, et une confiance en soi accrue, et l'on espère que cela leur donnera plus de débouchés dans leur futur emploi. De tels avantages valent, très certainement, l'effort supplémentaire fourni pour obtenir les places qui conviennent le mieux.

## Appendice

1. Les universités qui étaient auparavant des Collèges de Technologie Avancée sont les suivantes : Aston à Birmingham, l'Université de Technologie de Bath, Bradford, Brunel, City, Heriot-Watt, l'Université de Technologie de Loughborough, Salford, Strathclyde, Surrey et l'Institut des Sciences et Technologie de l'Université du Pays de Galles.

2. Les diplômes de Bachelor of Science (BSc) sont décernés par les Universités britanniques, chaque université étant responsable de

la validation de ses diplômes. Le BSc représente approximativement le même niveau d'études que le diplôme de maîtrise d'une Université française ou que le Diplôme d'ingénieur d'une Grande École. Aucune distinction acceptable à l'échelon national n'a encore été faite dans le titre du diplôme obtenu par un étudiant qui a suivi un cours sandwich et un autre qui a suivi un cours conventionnel.

3. Les Polytechniques forment un groupe

d'établissements d'enseignement supérieur qui entrèrent en fonctions après 1967. Ils diffèrent des Universités en ce qu'ils ne sont pas uniquement concernés par les études menant à la licence, maîtrise ou diplômes supérieurs, mais par une large gamme d'autres études et de qualifications. Une de leurs responsabilités, qui n'est certes pas la moindre, est d'offrir des cours aux étudiants à mi-temps.

# Une introduction à l'étude des orbitales atomiques\*

par Jean-Pierre Jolivet<sup>1</sup>, Daniel Cabrol<sup>2</sup> et Nicole Lumbroso-Bader<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, Laboratoire de chimie des polymères inorganiques;

<sup>2</sup> Université de Nice, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex, Laboratoire de biophysique et <sup>3</sup> Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, Laboratoire de chimie physique du CNRS, BP 28, 94320 Thiais.)

Les notions de probabilité de présence d'un électron et d'orbitale atomique sont souvent abordées en première année de premier cycle, en introduction à l'étude de la liaison covalente.

Une des raisons qui rendent cet enseignement difficile est son caractère abstrait, lié moins à la nature même des notions enseignées qu'à la difficulté de pouvoir les illustrer par des schémas simples. C'est pourquoi nous avons tenté de fournir un support matériel à cet enseignement. Il consiste en une série de trente-trois diapositives en couleur, accompagnées de fiches qui en précisent le contenu ainsi que les codes (couleurs, graphismes, etc...) adoptés pour visualiser les concepts présentés.

Ces diapositives illustrent essentiellement :

- les notions de densité de probabilité et de densité de probabilité radiale,
- la symétrie sphérique des orbitales s,
- les propriétés directionnelles des orbitales p,
- l'équivalence entre des systèmes d'orbitales pures et des systèmes d'orbitales hybrides.

Il est certain que l'aperçu de ce document, que nous présentons ici imprimé en noir et blanc, ne rend compte que très imparfaitement des effets obtenus avec des diapositives en couleur.

## I. Notion de densité de probabilité de présence

Les représentations ont pour objet de faire apparaître la différence entre :

- densité de probabilité,
- densité de probabilité radiale

en considérant l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental (décrit par une orbitale  $\psi_{1s}$ ).

Afin d'illustrer et de concrétiser ces notions, nous avons établi un

parallèle entre densité de probabilité et intensité de coloration d'une solution.

Nous rappellerons que l'intensité de coloration d'une solution dépend :

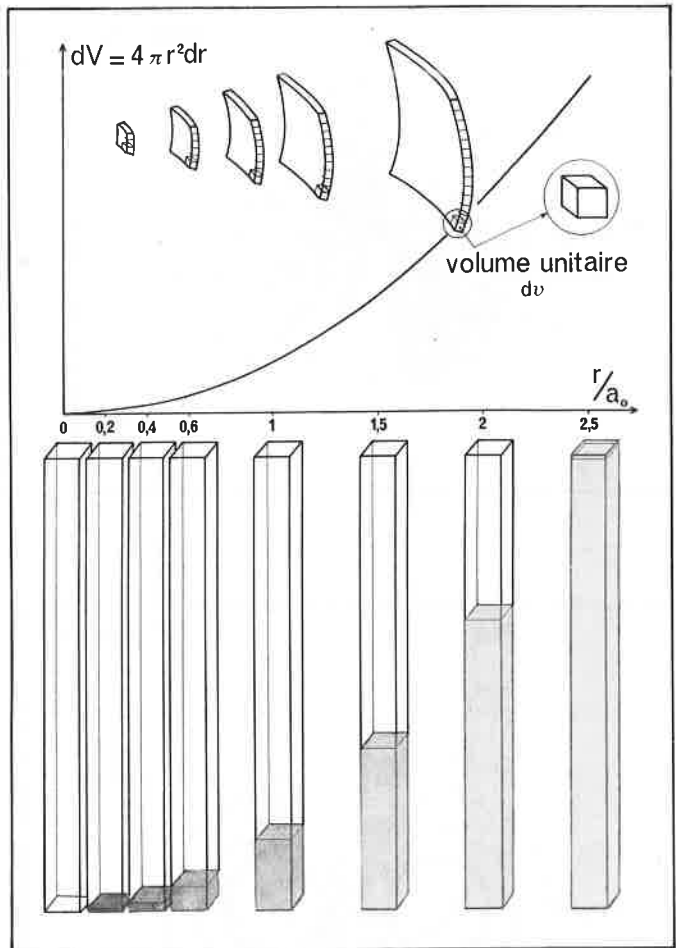
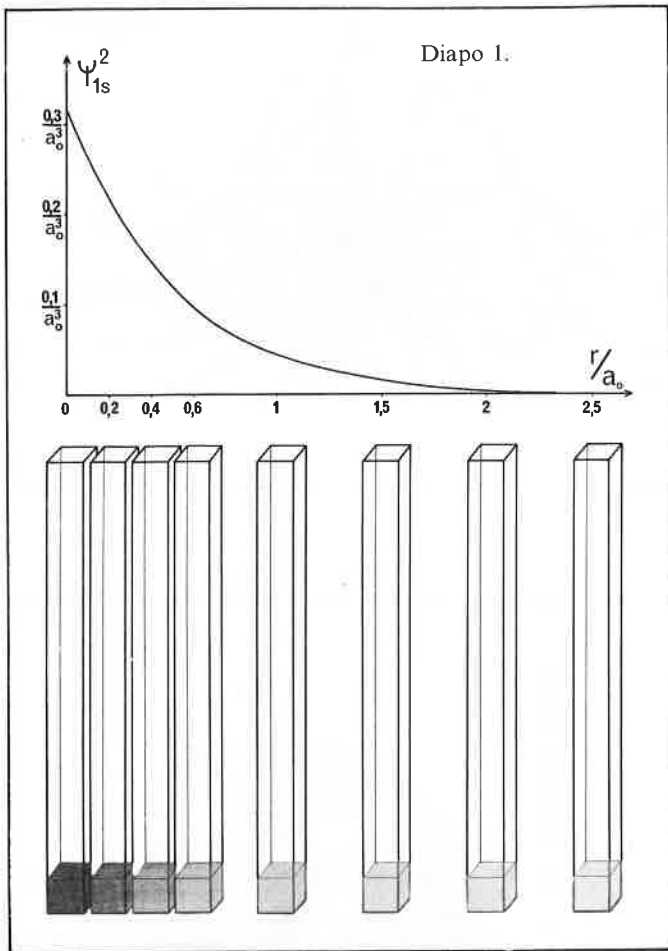
- de sa concentration en substance colorée,
- de l'épaisseur de liquide à travers laquelle est faite l'observation.

En faisant varier un seul de ces facteurs, la concentration, on pourra utiliser les intensités de coloration d'une série de solutions pour représenter la variation (en fonction de la distance au noyau) de la densité de probabilité.

En faisant varier simultanément les deux facteurs (concentration et épaisseur de liquide traversé), on pourra au contraire utiliser l'intensité de la coloration pour représenter la variation (en fonction de la distance au noyau) de la densité de probabilité radiale.

\* Ce document a fait l'objet de discussions dans le cadre des réunions de RECODIC, groupe « Multimedia ». Il est actuellement diffusé par le Centre Universitaire de Diffusion de Nouveaux Media d'Enseignement (C.U.D.N.M.E.) Université de Poitiers, Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex.

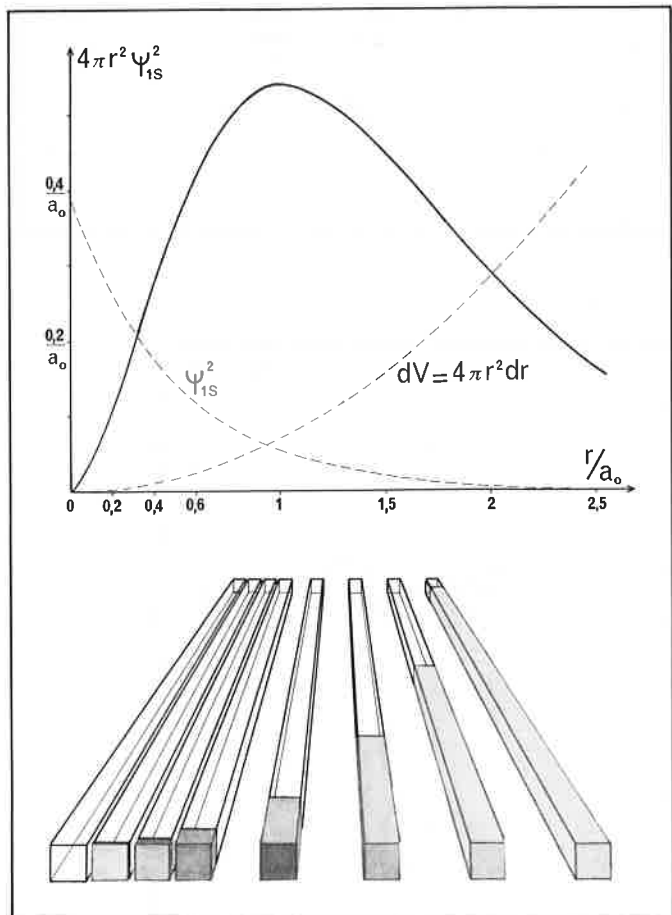


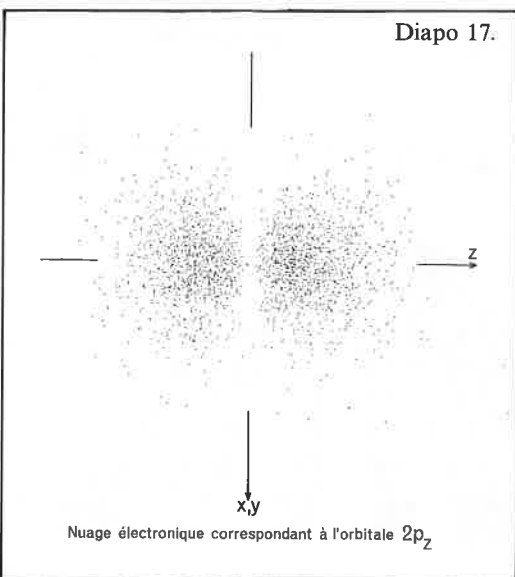
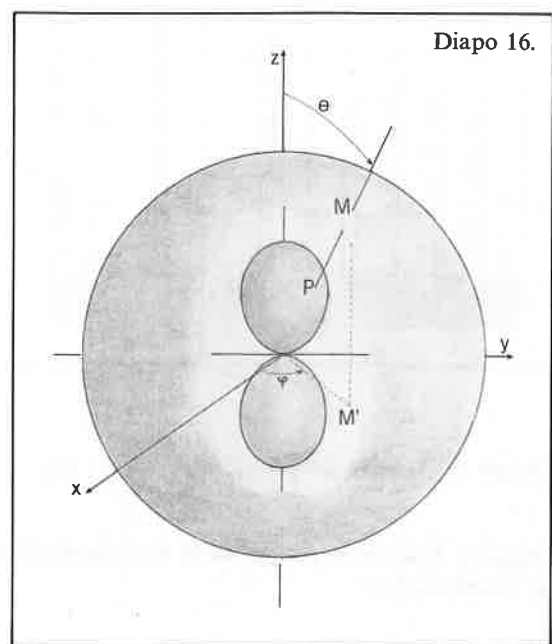
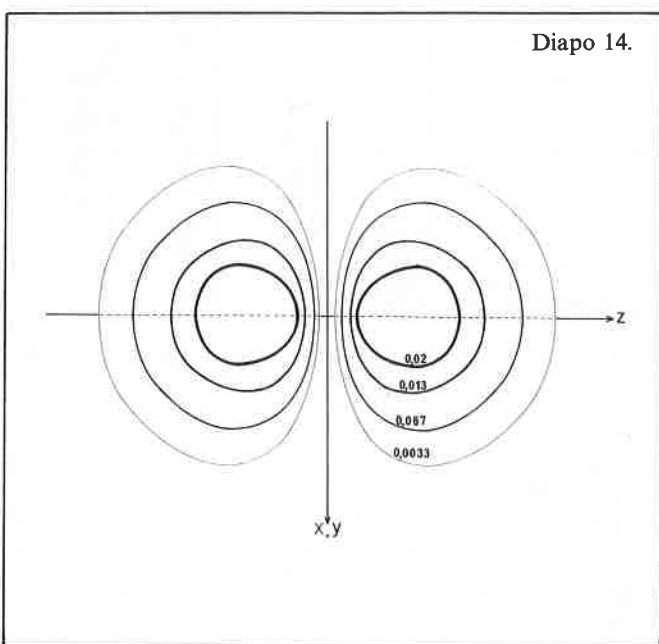
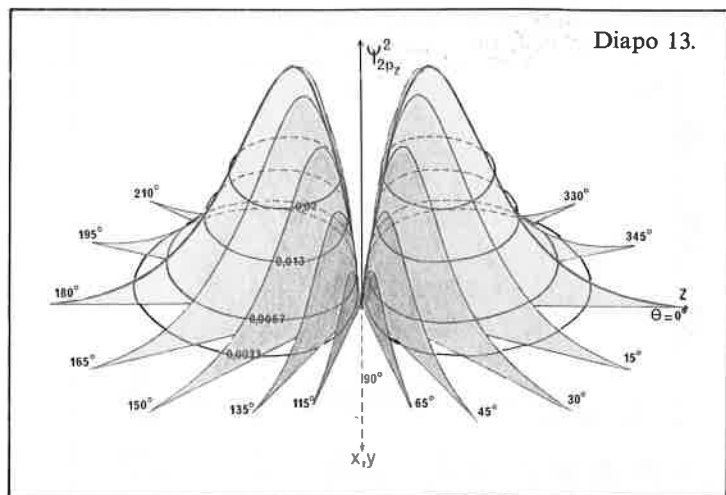
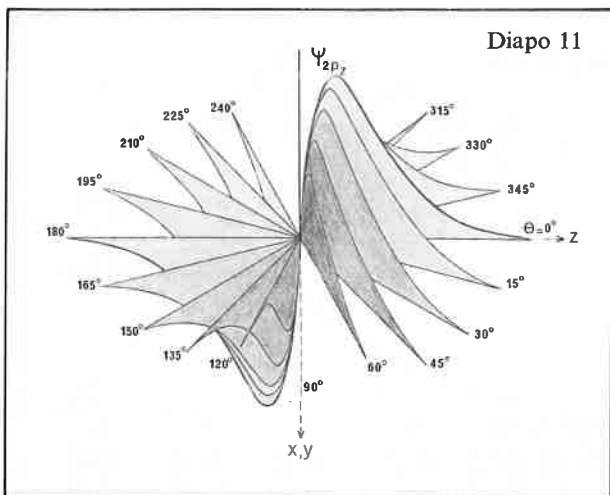


Diapo 1. Densité de probabilité  $\frac{dP}{dV} = \psi_{1s}^2$

Diapo 2. Variation de l'élément de volume  $dV = 4\pi r^2 dr$  en fonction de  $r$

Diapo 3. Densité de probabilité radiale  $\frac{dP}{dr} = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2$





**Diapo 11 :**  $[\psi_{2p_z} = f(r)]_{\theta=Cte}$

**Diapo 13 :**  $\begin{cases} [\psi_{2p_z}^2 = f(r)]_{\theta=Cte} \\ [\psi_{2p_z}^2 = Cte] \end{cases}$

**Diapo 14 :** Projection sur le plan  $yoz$  (ou  $xoz$ ) des lignes d'isodensité électronique.

**Diapo 16 :**  $[\psi_{2p_z}^2 = f(\theta)]_{r=Cte}$

**Diapo 17 :** Nuage électronique.

## Diapo 1 : Densité de probabilité $\frac{dP}{dV} = \psi_{1s}^2$

a) La courbe (figure du haut) représente la variation de  $\psi_{1s}^2$  en fonction de  $r$ ,  $r$  étant la distance au noyau du volume unitaire  $dv$  dans lequel on recherche l'électron ( $r$  est exprimé en unités  $a_0$ ).

b) Dans des tubes identiques (figure du bas) placés à des distances indiquées sur le diagramme et observés de face, on a représenté des volumes égaux de solution dont la concentration, et par conséquent l'intensité de coloration, varie proportionnellement à  $\psi_{1s}^2$ .

La variation de l'intensité de la coloration dans la série de tubes permet donc de visualiser la variation de la fonction  $\psi_{1s}^2 = f(r)$ .

### Densité de probabilité radiale

Au lieu de considérer la densité de probabilité, c'est-à-dire la probabilité de présence de l'électron dans l'unité de volume  $dv$  à une distance  $r$  du noyau, on peut, en raison de la symétrie sphérique du modèle, considérer la probabilité de présence dans l'élément de volume  $dV$  compris entre les sphères de rayon  $r$  et  $r + dr$ . ( $dV$  représente un ensemble de volumes élémentaires d'autant plus important que  $r$  est plus grand).

$$dP_{\text{rad}} = \psi_{1s}^2 \cdot dV = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 dr.$$

La densité de probabilité radiale est alors

$$\frac{dP_{\text{rad}}}{dr} = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2$$

## Diapo 2 : Variation de l'élément de volume

$$dV = 4\pi r^2 dr \text{ en fonction de } r$$

La courbe (figure du haut) représente la variation du volume  $dV$  en fonction de  $r$ . Des coupes représentant une partie de l'élément de

volume  $dV$  compris entre les sphères de rayon  $r$  et  $r + dr$  montrent l'accroissement rapide du nombre de volumes unitaires compris dans  $dV$  à mesure que  $r$  augmente.

L'illustration de cette variation est représentée sur la figure du bas. Les concentrations des solutions sont identiques à celles des tubes représentés sur la diapo 1. Seul le volume de liquide contenu dans les tubes augmente, en fonction de  $r$ , proportionnellement à  $dV$ . Les colorations des solutions sont donc identiques à celles de la diapo 1 et restent proportionnelles à  $\psi_{1s}^2$ .

## Diapo 3 : Densité de probabilité radiale

$$\frac{dP}{dr} = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2$$

La courbe (trait plein, figure supérieure) représente la variation de la densité de probabilité de présence radiale en fonction de la distance  $r$ . Cette fonction est le produit des deux fonctions de la même variable  $r$  rappelées en pointillés : l'une décroissante  $\psi_{1s}^2 = f(r)$ , l'autre croissante  $dV = g(r)$ . Leur produit présente un maximum pour la valeur  $r = a_0$ .

Sur le schéma inférieur l'observation des tubes *par le fond* permet de visualiser directement le produit des deux fonctions : l'intensité de coloration observée est due en effet simultanément :

- à la coloration des solutions qui décroît avec  $r$  proportionnellement à  $\psi_{1s}^2$ ,
- à l'observation de la coloration à travers une épaisseur de liquide de plus en plus grande puisqu'elle croît proportionnellement à  $dV$ .

Un maximum de coloration apparaît alors nettement pour une distance  $r = a_0$ .

## II. Étude de l'orbitale $2p_z$ de l'atome d'hydrogène

La difficulté de représenter les fonctions orbitales  $\psi$  ou leur carré  $\psi^2$  est liée au fait que ces fonctions dépendent en général de trois variables d'espace  $x, y, z$  (ou  $r, \theta, \varphi$ , lorsque l'on utilise les coordonnées sphériques). La représentation complète de ces fonctions nécessite ainsi un espace à 4 dimensions. Disposant seulement d'un « support » bidimensionnel, l'utilisation de la perspective ou de la projection permet au mieux de faire apparaître une troisième dimension. C'est pourquoi il est nécessaire, pour décrire une orbitale, d'utiliser plusieurs représentations.

Nous avons limité l'étude à l'orbitale  $2p_z$  de l'atome d'hydrogène. Son expression est indépendante de  $\varphi$ . On peut alors réaliser les représentations suivantes :

$\psi^2$ (ou $\psi$ )	$r$	$\theta$	Représentations
variable	variable	constant	$[\psi \text{ ou } \psi^2 = f(r)]_{\theta = \text{Cte}}$
variable	constant	variable	$[\psi \text{ ou } \psi^2 = f(\theta)]_{r = \text{Cte}}$
constant	variable	variable	$\psi^2 = \text{Cte}$ (isodensité)

### Diapo 11 : $[\psi_{2p_z} = f(r)]_{\theta = \text{Cte}}$

On a représenté la variation de la fonction orbitale  $\psi_{2p_z}$  en fonction de  $r$  pour différentes valeurs de l'angle  $\theta$ . Le point autour duquel on recherche l'électron est situé soit sur l'axe  $Oz$  ( $\theta = 0$ ) soit dans le plan  $yOz$  en dehors de l'axe  $Oz$  ( $\theta \neq 0$ ).

L'invariance de la fonction  $\psi_{2p_z}$  avec  $\varphi$  se traduit par la permutation possible des plans  $yOz$  et  $xOz$ .

Les zones rouges correspondent à des valeurs positives de  $\psi_{2p_z}$ , les vertes aux valeurs négatives de  $\psi_{2p_z}$ .  $\left(\frac{\pi}{2} < \theta < \frac{3\pi}{2}\right)$ .

### Diapo 12 : $[\psi_{2p_z}^2 = f(r)]_{\theta = \text{Cte}}$

Variation de la densité de probabilité  $\psi_{2p_z}^2$  en fonction de  $r$  pour différentes valeurs de  $\theta$ .

Le principe de la représentation est identique à celui de la diapo 11.

### Diapo 13 :

$$[\psi_{2p_z}^2 = \text{Cte}] \text{ Lignes d'isodensité électronique}$$

Sur la même figure que la précédente, on a tracé les contours correspondant à des valeurs égales de la densité de probabilité  $\psi_{2p_z}^2$ .

### Diapo 14 : $[\psi_{2p_z}^2 = \text{Cte}]$ Projection sur le plan $yOz$ (ou $xOz$ ) des lignes d'isodensité

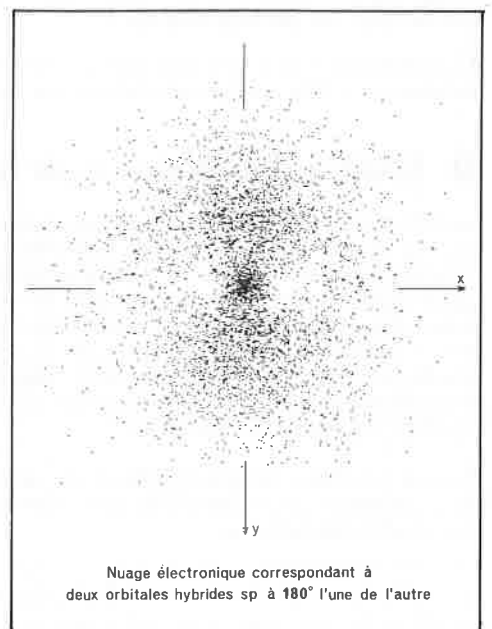
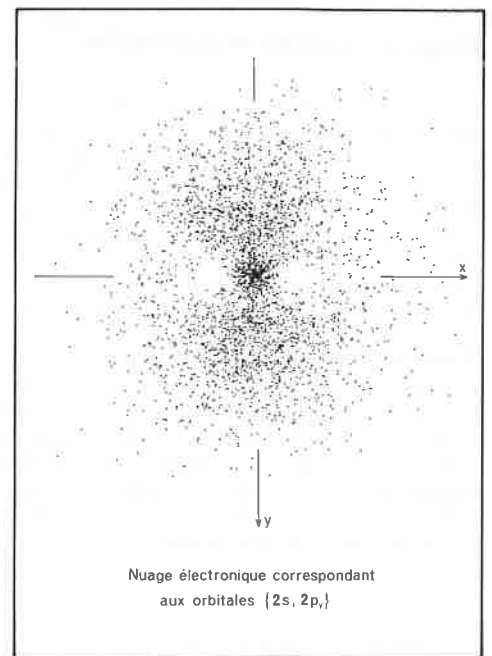
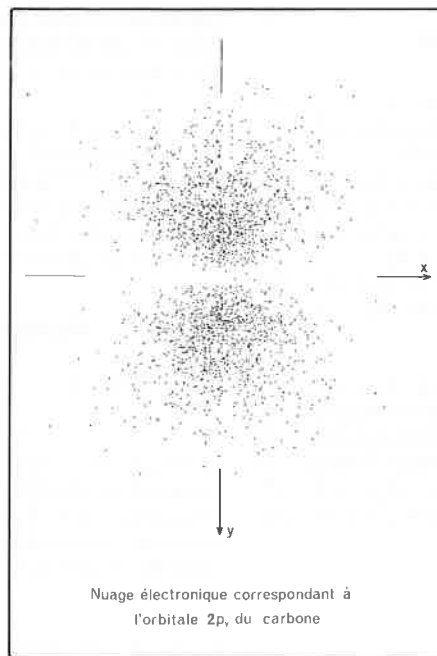
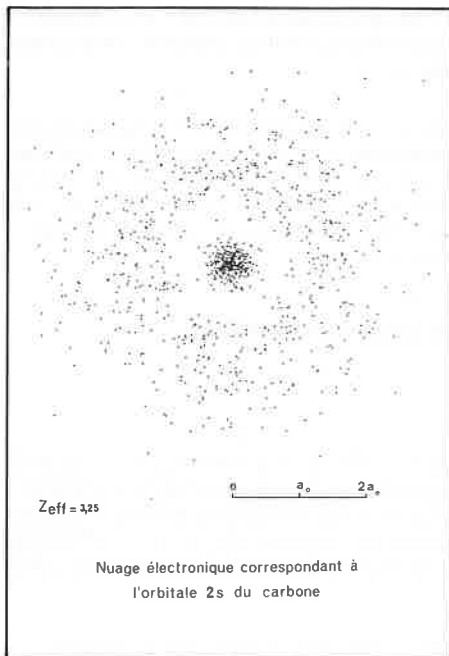
L'épaisseur du trait traduit les différentes valeurs de  $\psi_{2p_z}^2$ .

N.B. Devant l'impossibilité d'avoir une représentation simple des orbitales  $2p$ , ces lignes d'isodensité semblent la meilleure façon de les symboliser.

### Diapo 15 : $[\psi_{2p_z} = f(\theta)]_{r = \text{Cte}}$ Représentation de la partie angulaire de la fonction orbitale $\psi_{2p_z}$ [ $\psi_{2p_z} = A \cos \theta$ ]

La distance au noyau,  $r$ , du point M autour duquel on recherche l'électron, demeure constante mais la direction dans laquelle on recherche l'électron (angle  $\theta$ ) varie. Le point M décrit donc la surface d'une sphère (en grisé sur la diapo).

Pour chaque direction de recherche, on porte sur l'axe OM correspondant un segment OP représentant la valeur de la partie angulaire ( $\cos \theta$ ) de la fonction  $\psi_{2p_z}$ . Le point P décrit alors la surface des sphères rouge (valeurs positives de  $\cos \theta$ ) et verte (valeurs négatives de  $\cos \theta$ ).



L'absence de dépendance de  $\phi$  entraîne une symétrie de révolution de la figure.

### Diapo 16 : $[\psi_{2p_z}^2 = f(\theta)]_{r=Cte}$ . Représentation de la partie angulaire de la densité de probabilité $\psi_{2p_z}^2$

La représentation est basée sur le même principe que précédemment (diapo 15).

## III. Hybridation des orbitales atomiques (cas des orbitales $n = 2$ de l'atome de carbone)

L'hybridation des orbitales atomiques est une transformation mathématique qui permet de remplacer un ensemble d'orbitales par un autre ensemble obtenu par combinaison linéaire des premières. L'intérêt de cette transformation est d'obtenir des orbitales dont les directions principales coïncident avec celles des liaisons de la molécule que l'on cherche à décrire.

La série de diapositives a pour but de montrer l'équivalence des ensembles d'orbitales  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  et des orbitales hybrides obtenues par combinaison linéaire de ces dernières.

Nous ne présenterons ici que le cas de l'hybridation  $sp$ .

### Diapos 18, 19 : Représentation des orbitales $2s$ , $2p_y$

Les représentations sont effectuées selon le principe déjà décrit (diapo 17).

### Diapo 17 : Nuage électronique correspondant à l'orbitale $2p_z$

Ce diagramme représente une coupe du nuage par un plan passant par le noyau (ce dernier se trouve au centre du carré). Il est tracé à l'ordinateur et contient 2 000 points formant un nuage dont la densité n'est pas uniforme; elle est proportionnelle à la densité de probabilité de présence  $\psi^2$ .

Le plan de coupe du nuage contient l'axe  $z$ . L'invariance de la fonction  $\psi_{2p_z}^2$  avec  $\phi$  entraîne une symétrie de révolution autour de l'axe  $Oz$ .

### Diapo 27 : Nuage électronique $\{2s, 2p_y\}$

Le nuage électronique correspondant à deux électrons de valence décrits respectivement par les orbitales  $2s$  et  $2p_y$  (ou  $2p_x$ ) peut être représenté par superposition des figures correspondantes : diapo 18 :  $\{2s\}$ , diapo 19 :  $\{2p_y\}$ , diapo 27 :  $\{2s, 2p_y\}$ .

### Diapos 28, 29 : Hybridation $sp$ symétrique

A partir de ces deux orbitales pures, on peut construire deux orbitales hybrides  $sp$  symétriques colinéaires. Le nuage électronique d'une telle orbitale est représenté sur la diapo 28.

La superposition de deux orbitales  $sp$  à  $180^\circ$  l'une de l'autre est représentée sur la diapo 29.

On observe l'équivalence complète des deux systèmes.

## Enseignement assisté par ordinateur

Des Journées d'études sur l'Enseignement Assisté par Ordinateur (EAO) ont été organisées sous le patronage du Ministère des Universités, les 9 et 10 mai 1979, par l'Université Paris VII, sous la responsabilité de Mme Bestougeff du Département d'informatique générale de cette université.

Au cours d'une brève réunion, annexe aux « Journées », les enseignants intéressés par les possibilités de l'EAO, prenant exemple sur les chimistes de l'enseignement supérieur regroupés dans le mouvement RECODIC dont les actions permettent depuis plus de

3 ans une confrontation des idées et réalisations pédagogiques au niveau des pays francophones, ont lancé l'idée de la création d'un Groupe de travail et d'information, de structure informelle, qui tenterait de sensibiliser les collègues de toutes les disciplines aux possibilités de l'EAO.

Un groupe de réflexion, chargé de proposer à la rentrée universitaire 79/80 un certain nombre de thèmes de travail, a été constitué. Les collègues suivants ont été désignés à cet effet :

R. Luft, chargé de l'animation provisoire du

groupe de réflexion (Université de Nice), MM. Blondel (I.N.R.P.), Dubreuil (U. Paris 7, O.P.E.), Jacques (U. Paris 7, O.P.E.), Masse (I.N.P. Grenoble), Varet (U. Paris 5), Weisbuch (U. Marseille 2, Luminy).

Les collègues intéressés par la mise en route d'un Groupe de travail et d'information sur le domaine de l'E.A.O. sont priés de le signaler à M. Jacques, Département d'informatique générale (O.P.E.), 2, Pl. Jussieu, 75221 Paris Cedex 5.

## Note importante

Nous avons le plaisir d'informer nos abonnés qu'après accord avec la librairie **Technisciences**, qui réalise cette rubrique, ils bénéficieront désormais d'une remise de 10 % sur tous leurs achats documentaires (livres et périodiques). N'omettez pas de mentionner votre qualité d'abonné. **Technisciences**, 103, rue Lafayette, 75010 Paris, Tél. : 878-24-39 et 285-50-44.

## Chimie minérale

### A92. **New uses of sulfur. II**

par D. J. Bourne

L'approvisionnement en soufre utilisable augmente régulièrement depuis quelques années, et tout indique que cette tendance s'accroîtra dans le futur car des mesures de plus en plus strictes sont prises en ce qui concerne la désulfuration du pétrole, dans le but d'éviter les risques de pollution.

Les auteurs de ce livre sont des autorités en la matière et viennent des USA, du Canada et d'Europe.

Quelques titres de chapitres : Bases scientifiques pour des applications pratiques du soufre élémentaire. Stabilisation du soufre plastique par copolymérisation du soufre avec du dicyclopentadiène. Nouvelle approche des bétons sulfurés. Utilisation du soufre dans des matériaux de pavement en asphalte. Construction et performances de routes en asphalte sulfuré au Texas. Composés sulfurés comme revêtements protecteurs et matériaux de construction. Composés bois-soufre...

1978, 275 p.

### A92. **Separation of hydrogen isotopes**

par H. K. Rac

Ce livre présente les principaux procédés industriels en usage, pour séparer le deutérium de l'hydrogène, le tritium de l'hydrogène, et le tritium du deutérium.

En treize chapitres, il examine l'état actuel des techniques de séparation des isotopes de l'hydrogène en insistant spécialement sur la production de l'eau lourde.

Extraits de la table des matières : Sélection de procédés de fabrication de l'eau lourde. Production d'eau lourde par échange isotopique entre l'hydrogène et la méthylamine. Nouveaux catalyseurs pour l'échange isotopique entre l'hydrogène et l'eau liquide. Distillation de l'eau lourde. Détritiation catalytique de l'eau, etc...

1978, 191 p.

## Chimie organique

### A5. **Hückel theory for organic chemists**

par C. A. Coulson †, Brian O'Leary et R. B. Mallion

Le professeur C. A. Coulson a virtuellement créé la théorie de Hückel dans sa forme actuelle. Les éditeurs de cet ouvrage, des élèves et amis du professeur, mort en 1974, possédaient non seulement ses notes personnelles, mais aussi l'enregistrement de ses cours aux étudiants de troisième année en chimie.

Le professeur Coulson, connu dans le monde entier pour le haut niveau de ses recherches en chimie théorique, avait entrepris de faire un livre avec ses notes de cours.

Ce travail est maintenant achevé par B. O'Leary et R. B. Mallion et se présente comme un ouvrage de référence indispensable aux étudiants et aux chercheurs en chimie organique et théorique. Il intéressera aussi les mathématiciens qui travaillent dans le domaine de la théorie graphique appliquée et de l'algèbre linéaire.

1978, 198 p.

**P26. Tetrahedron reports on organic chemistry. Volume 4**  
par Sir Derek Barton

Ce livre contient des études très récentes qui reflètent les efforts et les tendances de la chimie organique moderne.

Il comprend les rapports « Tetrahedron » numéros 31-40 qui étaient antérieurement publiés dans « Tetrahedron ».

Extraits de la table des matières : Le fluor dans les molécules organiques : pourquoi et comment ; Les intermédiaires organopalladiés dans les synthèses organiques ; Progrès récents dans la chimie des sulfones ; La synthèse des phéromones des insectes, etc...

1978, 261 p.

### **Cristaux liquides**

**C76. Textures of liquid crystals**  
par D. Demus et L. Richter

Différents ouvrages présentant des observations microscopiques sur la texture des cristaux liquides ont été publiés depuis leur découverte en 1888, mais ces observations n'ont été interprétées que de façon qualitative et les explications sur la structure de ces cristaux liquides manquent.

A présent, plus de 6000 cristaux liquides thermotropiques sont connus.

L'investigation microscopique (observation de la texture) peut être considérée comme la méthode la plus importante pour l'identification et la classification préliminaire de ce nombre énorme de phases cristallines liquides différentes.

L'ouvrage en question examine les images microscopiques de cristaux liquides thermotropiques.

Il commence par une description des différentes structures et types de phases et explique les plus importants défauts et les principales textures (212 photos illustrent cette partie du texte).

Ce livre peut être considéré comme un atlas des cristaux liquides et sera un complément très utile au livre de Kelker et Hatz « Handbook of liquid crystals ».

Il s'adresse à des chimistes, à des physiciens et à des ingénieurs spécialisés en électrooptique.

Table des matières : Le système des types de phases des cristaux liquides thermotropiques. Les structures des cristaux liquides thermotropiques. Les textures des cristaux liquides thermotropiques. Index des substances.

1978, 228 p.

### **Énergie**

**P26. Energy and the chemical sciences. The 1977 Karcher Symposium**  
par S. D. Christian et J. J. Zuckerman

Ce livre examine les rapports existant entre la chimie et le problème de l'énergie.

Différentes orientations telles que le pétrole, le gaz naturel, le charbon, le rayonnement solaire, ou l'énergie nucléaire sont étudiées par des autorités en la matière.

L'ouvrage est centré sur des études fondamentales en chimie et

montre comment des programmes de recherches individuelles peuvent évoluer en schémas pratiques permettant un meilleur usage des ressources en énergie.

On y présente tous les nouveaux progrès réalisés dans le domaine de l'énergie solaire, de l'énergie nucléaire, de la catalyse, de la conversion du charbon, etc...

Ce livre s'adresse à des biologistes, à des chimistes et à des ingénieurs.

Table des matières : Les hydrocarbures via la photosynthèse. Une approche biométrique de la conversion de l'énergie solaire. Perspectives pour le stockage non-biologique de l'énergie solaire. Le rôle de l'Université dans la recherche et le développement de l'énergie. La place de la catalyse dans le problème de l'énergie. Chimie : le cœur de la recherche sur l'énergie. Politique nationale de l'énergie et rôle du Congrès.

1978, 160 p.

### **État liquide**

**W24. Organic liquids. Structure, dynamics and chemical properties**

par A. D. Buckingham, E. Lippert et S. Bratos

Il s'agit d'une monographie très complète sur tous les aspects microscopiques et macroscopiques des fluides organiques.

Les auteurs sont des chimistes et des physiciens connus pour leurs études sur les structures et les propriétés moléculaires, et sur l'état liquide. La plupart d'entre eux ont participé à la conférence EUCHEM qui eut lieu en 76 et dont cet ouvrage tire sa source. Certaines communications cependant, sont l'œuvre de chercheurs n'ayant pas participé à cette conférence.

Les auteurs décrivent des nouvelles techniques physiques mises au point pour l'étude de la structure et des propriétés des liquides, ils présentent aussi de nombreuses applications ayant trait à des liquides organiques particuliers.

Ils insistent spécialement sur l'énergétique et la dynamique des interactions moléculaires dans les liquides organiques.

Ce livre s'adresse à des chercheurs en physique, chimie, biophysique et biochimie.

Extraits de la table des matières : Nouveaux progrès réalisés dans la diffraction de neutrons pour l'étude de systèmes moléculaires. Aspects moléculaires de l'absorption diélectrique. Comportement diélectrique de fluides polaires à hautes pression et températures. Propriétés thermodynamiques des liquides organiques. L'acétonitrile : structure des phases liquides et solide et nature de la transition entre les phases liquide et solide. Interactions moléculaires dans les liquides organiques. Rotation moléculaire dans les liquides...

1978, 324 p.

### **État solide**

**E24. The nature of the surface chemical bond**  
par T. N. Rhodin et G. Ertl

La nature des liaisons chimiques à la surface des solides cristallins est associée à des paramètres fondamentaux qui définissent la chimie de ces surfaces.

Beaucoup de progrès ont été réalisés ces dernières années, tant dans les mesures expérimentales de ces paramètres, que dans la formulation théorique de leurs interactions.

Et ce livre fournit un examen critique et détaillé des différentes possibilités d'explication des liaisons de surface grâce aux nouvelles connaissances physiques et chimiques des surfaces solides.

La chimie des surfaces des métaux est étudiée en termes de spectroscopie électronique, et la théorie de la chimisorption est envisagée du point de vue des liaisons dans les solides et dans les molécules.

Les chimistes et physiciens concernés par les principes et les modèles de formation des liaisons chimiques à la surface des métaux trouveront dans ce livre, un bon ouvrage de référence.

Extraits de la table des matières : Les liaisons à la surface des métaux. Cristallographie de surface, et liaisons. Énergétique de la chimisorption sur des métaux...

1979, 300 p.

## Industrie

### P26. Chemical engineering. Volume 2 (In SI Units). Unit opérations

par J. M. Coulson, J. F. Richardson, J. R. Backhurst et J. H. Harker

Ce livre est le deuxième volume d'une série de cinq qui a connu, dans les éditions précédentes, un succès indiscutable.

La nouvelle édition utilise désormais les unités SI; les techniques ont été remises à jour, et deux nouveaux volumes (4 et 5) consacrés à des problèmes ont été ajoutés à l'ensemble.

Le volume 1 examine les principes de base de l'écoulement fluide et des transferts de chaleur et de masse.

Le volume 3 étudie les réacteurs chimiques et biochimiques, les méthodes de contrôle et de calcul, et les processus de sorption.

Le volume 2, dont il est question ici, passe en revue toutes les opérations fondamentales de l'engineering chimique, il explique les principes chimiques, physiques et mécaniques sur lesquels se basent la conception et la mise en marche des équipements pour les industries chimique, pétrolière et autres.

En plus de son utilité pour les étudiants ingénieurs civils, métallurgistes et des mines, ce livre présente un intérêt certain pour les industriels qui veulent étudier la conception de nouveaux procédés. Les sections sur la fluidisation, sur l'extraction liquide-liquide, et sur les colonnes et leur remplissage ont surtout été revues et approfondies.

Table des matières : Systèmes particulaires solides. Réduction de la taille de solides. Mouvement des particules dans un fluide. Écoulement de fluides à travers des couches granulaires et des colonnes chargées. Sédimentation. Fluidisation. Transport pneumatique et hydraulique. Nettoyage par un gaz. Filtration. Lessivage. Distillation. Absorption de gaz. Systèmes liquide-liquide. Évaporation. Cristallisation. Séchage.

1978, 824 p.

### E24. Solvent extraction. Principles and applications to process metallurgy. Parts I and II

par G. M. Ritcey et A. W. Ashbrook

Ce livre a pour but de remplir le vide existant entre la recherche sur l'extraction par solvant pour récupérer des métaux, et l'application de ces connaissances à de véritables procédés métallurgiques industriels.

La première partie de l'ouvrage examine les bases chimiques théoriques et pratiques de l'extraction par solvant.

La deuxième partie étudie le développement de diagramme de fonctionnement pour des procédés industriels, la sélection de l'équipement, et certains aspects de la conception de l'usine. Les contraintes économiques et écologiques sont largement prises en considération.

Ce livre aidera certainement des chercheurs en chimie, des métallurgistes et des économistes chargés de ce genre de problèmes, car il leur permettra de choisir les réactifs appropriés, de choisir les nouveaux équipements ou d'améliorer ceux qui existent, de prévoir et de résoudre des problèmes spécifiques, et de concevoir des tableaux de marche.

De plus, il est étoffé de nombreux tableaux et références à la littérature.

Extraits de la table des matières :

1<sup>re</sup> partie : Introduction au procédé d'extraction par solvant. Dispersion et agglutination. Perte du solvant, récupération, et considérations écologiques...

2<sup>e</sup> partie : Développement du procédé d'extraction par solvant. Conception de l'usine et matériaux de construction. Traitement des effluents...

1979, 1 338 p.

## Nomenclature

### B144. An introduction to chemical nomenclature

par R. S. Cahn et O. C. Dermer

Il s'agit de la 5<sup>e</sup> édition d'un ouvrage très connu consacré à la nomenclature chimique.

Les éditions précédentes visaient surtout à expliquer les méthodes de la nomenclature IUPAC. Ce but a été retenu dans la nouvelle édition mais, à la nomenclature IUPAC se sont ajoutés les récents changements dus au système plus pratique des « Chemical abstracts » qui comprend, entre autres, des nouvelles méthodes conçues pour permettre le traitement informatique de données chimiques.

Ces dénominations sont plus systématiques, plus faciles à étudier et à enseigner, et sont dès lors, de plus en plus utilisées.

Extraits de la table des matières : Les progrès de la nomenclature chimique. Chimie inorganique. Chimie organique : les hydrocarbures et les hétérocycles. Chimie organique : les groupes fonctionnels. Stéréoisomérisme. Les produits naturels, etc...

1979, 192 p.

## Polymères

### A4. Polymer stress reactions. Volume 2 : Experiments

par A. Casale et R. S. Porter

Cet ouvrage en deux volumes livre une perspective générale des réactions des polymères à la tension.

Les chercheurs qui s'intéressent aux aspects pratiques de la fabrication et de l'utilisation des polymères et des plastiques trouveront dans ce livre des données fondamentales de « mécanochemie », des nouveaux résumés et tableaux donnant les principales variables, et un glossaire reprenant les symboles et les abréviations permettant l'identification des polymères.

Table des matières : Polymères particuliers. L'état polymérique en mécanochemie. L'état polymérique en mécanochemie : solutions. Index des auteurs. Index des sujets.

1978, 352 p.

### S56. Chemistry and application of phenolic resins

par A. Knop et W. Scheib

L'image que l'auteur présente des théories actuelles sur la chimie des résines phénoliques, et sur les applications techniques de ces résines est basée sur une longue expérience dans la recherche, la production et la commercialisation de ces produits. L'auteur explique où en sont ces premiers polymères complètement synthétiques, et quel est leur futur. Il démontre qu'après toute une série d'adaptations, ces produits possèdent encore des qualités techniques et économiques qui leur réservent un avenir commercial certain.

Ce livre s'adresse à des ingénieurs chimistes, à des étudiants et aux responsables de la vente de ces résines.

Quelques titres de chapitres : Développement historique et économique des résines phénoliques. Production des résines. Résines modifiées et résistant à la température. Matériaux abrasifs. Les résines phénoliques dans les caoutchoucs et les adhésifs...

1978, 290 p.



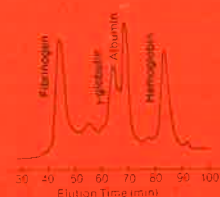
# Varian en CPL

Pour ses excellentes performances, de plus en plus de chimistes choisissent le nouveau Chromatographe en Phase Liquide Varian série 5000.



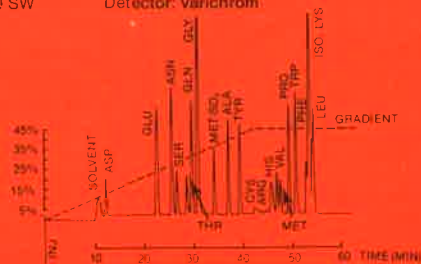
#### BLOOD PROTEINS

Instrument: Varian Model 5000 LC  
 Columns: MicroPak TSK Gel 4000 SW and  
 MicroPak TSK Gel 3000 SW  
 Detection: 280 nm



#### PTH AMINO ACIDS

Chromatograph: Varian Model 5000 LC  
 Columns: MicroPak MCH  
 Detector: Varichrom



#### Grande facilité d'utilisation.

Les chromatographes en phase liquide Varian de la série 5000, contrôlés entièrement par microprocesseur, sont équipés d'un tube cathodique pour visualiser chacun des paramètres instrumentaux durant l'analyse, d'où une facilité d'utilisation incomparable.

#### Meilleur rapport prix/performance.

La série 5000 comprend 6 chromatographes différents, allant du système isocratique à l'appareil entièrement automatisé, avec programmation de solvants. Chaque appareil atteint un rapport performance/prix inégalé à ce jour. Avec la même somme d'argent, vous obtiendrez «plus» et «mieux» avec la série 5000 de Varian qu'avec n'importe quel autre système CPL commercialisé actuellement.

#### Entièrement modulaire.

Avec la série 5000, vous pourrez vous équiper d'un modèle simple, et compléter cet appareil au fur et à mesure de vos besoins. De nombreux accessoires sont proposés avec ces appareils.

Veillez nous adresser ce bulletin-réponse

- pour plus d'information
- pour un entretien avec l'un de nos spécialistes

Veillez m'adresser une documentation complète sur:

- Les Chromatographes en Phase Liquide Varian série 5000

Varian S.A.  
 Quartier de Courtaboeuf / BP. 12 / F-91401 Orsay  
 Tél.: 907 78 26

Varian AG  
 Steinhauserstrasse / CH-6300 Zug / Suisse  
 Tél.: (042) 23 25 75



Nom \_\_\_\_\_

Société \_\_\_\_\_

Adresse \_\_\_\_\_

### Nouveau spectromètre de masse Kratos

Faisant suite aux spectromètres de la série MS 25, instruments basse résolution à secteur magnétique, Kratos présente le MS 80. Dans le MS 80, cette conception permettant de hautes performances a été étendue à un spectromètre atteignant une résolution de 20 000 (à 10 % de vallée) et une durée de cycle de 1,2 s pour une décade.

Ce nouvel appareil utilise une géométrie directe à double focalisation munie d'hexapoles et possède ainsi une sensibilité exceptionnelle à toutes les résolutions. Il a été conçu tout à la fois pour une utilisation de routine en couplage avec la chromatographie et aussi pour des applications faisant appel à des déterminations de structure. Des mesures de masse très précises peuvent être obtenues en routine à partir de balayages rapides. Le moniteur d'ions à haute résolution permet d'atteindre en routine un niveau de détection de l'ordre du pentagramme.



Tout comme le MS 25, le MS 80 est doté du dispositif ACE (balayage alternatif ionisation chimique - impact électronique) qui permet d'obtenir les spectres IE et CI de chaque pic chromatographique à partir d'une seule injection et ce, même en colonne capillaire (temps de commutation inférieur à la seconde).

Renseignements : Kratos S.A., 88/92, rue Philippe de Girard, 75018 Paris. Tél. : 201.71.00.

### Interface Hewlett-Packard

Pour la première fois, un chromatographe en phase liquide peut être couplé au système de CPG/SM HP 5985A. Il suffit d'approcher l'unité de CPL du système CPG/SM; la nouvelle interface permet de réaliser le couplage en quelques secondes.

Le système CPL/SM utilise la méthode d'ionisation chimique directe de Mc Lafferty. Les effluents de CPL sont divisés et une fraction introduite directement dans la source de ionisation chimique (IC) du spectromètre

de masse où elle constitue le gaz réactif du système IC. L'interface est constituée par un piège cryogénique et une sonde de CPL qui sert de diviseur. Le passage CPG-sonde d'introduction directe sur le HP 5985 prend moins d'une minute.

La nouvelle option permet l'identification qualitative et quantitative des composés séparés en CPL avec des sensibilités de détection de l'ordre de quelques nanogrammes de composés injectés sur la colonne. Il permet l'utilisation de solvants aqueux et de solutions tampon et ne comporte pas de zones chauffées qui pourraient provoquer la décomposition des échantillons. Une option récemment commercialisée permet de travailler en ions positifs ou négatifs.

L'interface CPL peut être montée sur les modèles HP 5985 existants ou incorporée dans les nouveaux appareils.

Renseignements : Hewlett-Packard, Z.I. Courtabœuf, B.P. 70, 91401 Orsay Cédex. Tél. : 907 78-25.

### PID, détecteur spécifique pour CPG

Basic International présente sur le marché français un nouveau détecteur ayant pour principe la photoionisation.

L'élément principal du détecteur est une lampe UV facilement démontable qui émet à une énergie bien déterminée. La sélectivité s'obtient en choisissant une des cinq lampes actuellement disponibles : 9,5, 10,0, 10,2, 10,9, 11,7 eV.

Le PID répond à une large gamme de produits organiques et inorganiques dont le potentiel d'ionisation est inférieur ou égal à 12 eV tels que : aliphatiques, aromatiques, cétones, aldéhydes, esters, hétérocycles, amines, produits soufrés organiques, certains organométalliques, certains inorganiques : oxygène, ammoniac, hydrogène sulfuré, chlore, iode, phosphore.

Utilisé avec une lampe de 10,2 eV il ne répond pas à une majorité de solvants tels que : méthanol, chloroforme, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, acétonitrile. L'avantage qui en découle est l'absence de trainée de solvant donc de pics mal séparés.



# Varian en Analyse

Êtes-vous sur le point d'acheter un appareil d'analyse?  
Consultez alors les spécialistes en instrumentation scientifique:

**CPG**



**CPL**



**AA**



**UV-VIS**



**SM**



**RMN**



**RPE**



**Accessoires**



**Applications**



Veuillez nous adresser ce bulletin-réponse  
 pour plus d'information  
 pour un entretien avec l'un de nos spécialistes

Chromatographes en Phase Gazeuse CPG   
Chromatographes en Phase Liquide CPL   
Systèmes d'Acquisition de Données CDS   
Chromatographiques CDS   
Spectromètres d'Absorption Atomique AA   
Spectrophotomètres (NIR) UV-VIS

SM Spectromètres de Masse/Informatiques Associées  
 RMN Spectromètres de Résonance Magnétique Nucléaire  
 RPE Spectromètres de Résonance Paramagnétique Electronique

Accessoires, Pièces Détachées pour Chromatographie  
 Applications  
 Séminaires, expositions et cours de formation  
 Catalogue général

Varian S.A.  
Quartier de Courtaboeuf / BP. 12 / F-91401 Orsay  
Tél.: 907 78 26

Varian AG  
Steinhauserstrasse / CH-6300 Zug / Suisse  
Tél.: (042) 23 25 75



Nom \_\_\_\_\_

Société \_\_\_\_\_

Adresse \_\_\_\_\_

La limite inférieure de détection pour un produit organique est de 10 à 100 fois meilleure que celle d'un FID; pour les inorganiques, elle est de l'ordre de 1 à 2 picogrammes.

La dynamique du PID est de  $10^7$ . Il travaille en haute température jusqu'à 300°C (construction en céramique, or, tube inox gainé de verre) ce qui évite les phénomènes de condensation ou de dégradation et permet la détection de molécules à haut point d'ébullition (drogues, pesticides,...)

Le PID ne détruit pas l'échantillon et peut donc se brancher en série avec un autre détecteur tel que : IR, TCD, FID ou MS.

Le PID est un détecteur de concentration et se trouve donc naturellement avantagé par rapport au FID en cas de travail avec une colonne capillaire. Son volume interne est inférieur à 150 µl.

Renseignements : Basic International, Le Moulin, Liergues, 69400 Villefranche-sur-Saône. Tél. : (74) 68.01.75.

### L'échantillonneur automatique à microprocesseur AS-40

Perkin-Elmer annonce le lancement de l'auto-échantillonneur à commande par microprocesseur AS-40 pour l'absorption atomique, destiné à être utilisé avec le four graphite HGA-500 déjà éprouvé ou le nouveau HGA-400 offert par la même société. Le modèle AS-40 se fait en deux modèles : l'un, spécialement étudié pour l'instrument Modèle 5000 totalement automatisé, l'autre destiné à être utilisé avec tous les autres instruments d'absorption atomique à commande microprocesseur de Perkin-Elmer.

Le modèle AS-40 peut présenter automatiquement à l'instrument jusqu'à 35 échantillons et déclencher le cycle de « lecture » des instruments à microprocesseur. Le volume des échantillons est également contrôlé par ordinateur et varie entre 5 et 95 µl.



L'instrument offre une méthode automatique d'addition utilisant deux procédures et la modification automatique de la matrice. L'étalonnage automatique des Modèles 5000, 703, 603, 560 ou 460 est également incorporé. L'étalonnage et la pente peuvent être réglés à nouveau jusqu'à trois fois pendant le fonctionnement.

Dans la version 5000/HGA-500/AS-40 ce dernier appelle les programmes du spectro-

photomètre et du four et commande le fonctionnement automatique du système.

L'AS-40 trouvera de nombreuses applications dans le domaine de l'absorption atomique à four où des échantillons complexes sont analysés, où des volumes d'échantillons limités sont disponibles et où le contrôle du débit analytique est de la plus haute importance.

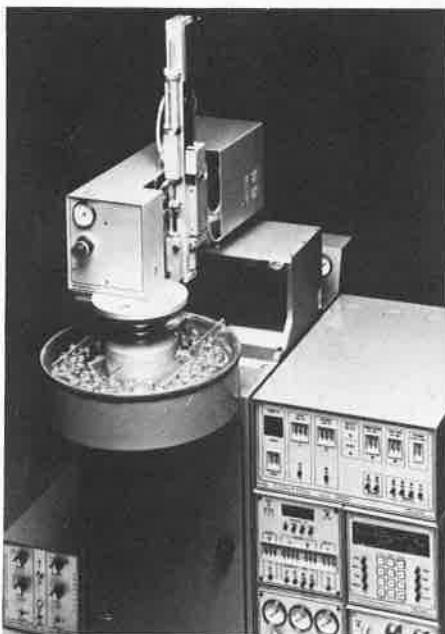
Renseignements : Perkin-Elmer France, 19, rue des Peupliers, 92270 Bois-Colombes, Paris. Tél. : 784.74.74.

### Analyse du gaz surnageant

L'analyse chromatographique du gaz surnageant (head space) est une méthode indirecte permettant la détermination rapide des composants volatils dans les liquides ou les solides.

Cette technique permet d'éliminer des étapes d'extraction d'échantillons souvent fastidieuses; elle est parfaitement adaptée dans le cas du dosage des résidus volatils dans les liquides de haut point d'ébullition et les solides, des monomères dans les polymères, des substances olfactives dans les aliments et les emballages alimentaires, des solvants dans les médicaments.

Elle trouvera de nombreuses applications dans le contrôle de l'environnement comme en analyse de toxicologie légale.



Un injecteur automatique HS 250 est maintenant disponible qui comporte un plateau tournant thermostaté, un système de prélèvement électropneumatique de grande précision et un module de contrôle permettant l'affichage des différents paramètres analytiques.

Renseignements techniques : M. Cayron, Erba Science, tél. : 557.32.30.

### Analyseur multifonctions Spectro-Plus

Le Spectro-Plus est un instrument polyvalent à quatre fonctions de mesure : spectrophotométrie; pHmétrie; fluorimétrie; oxy-métrie. Ses applications concernent entre autres domaines : la biochimie, l'écologie, la chimie industrielle, la chimie clinique, la criminologie,...

Une seule source lumineuse équipe l'appareil; elle couvre le domaine de longueur d'onde 260 à 750 nm, et sa puissance est suffisante pour l'excitation en fluorescence et pour la photométrie d'absorption. C'est une lampe tungstène halogène à enveloppe de quartz. Le monochromateur a été conçu pour réduire la lumière diffuse; il est équipé d'un réseau halographique de 1 200 traits par minute et d'un filtre à liquide. Un amplificateur unique contrôlé par le sélecteur de fonction agit en tant qu'interface pour les quatre fonctions offertes. De plus trois gammes de sensibilité sont utilisables pour les mesures en photométrie d'absorption.



Renseignements : Omnium Scientifique Industriel, 141, rue de Javel, 75739 Paris Cedex 15. Tél. : 533.74.87.

### Pompe à haute performance pour chromatographie

Cette nouvelle pompe peut être utilisée aussi bien en chromatographie liquide analytique qu'en préparative.

Son principe est basé sur le système connu à faible volume interne, de double pistons réciproques entraînés par un moteur contrôlé par tachomètre. La vitesse de rotation du moteur est modifiée en temps réel par un asservissement différentiel de pression qui détecte instantanément les moindres fluctuations de pression moyenne.

Ainsi, le système combine les avantages des contrôles de la pression et du débit constant. De plus, une compensation de compressibilité basée sur le maintien de la pression moyenne fait qu'une fois calibrée, chaque augmentation de compressibilité due à l'augmentation de la pression est automatiquement corrigée pour délivrer un débit constant de phase mobile.

Renseignements : Tracor France, Petite Montagne Sud, 91020 Évry Cedex. Tél. : 079.06.66.

<p><b>Biochimie, biologie 1, 2 bis, 6, 7</b>  <b>Chimie analytique, analyse 2, 6</b>  <b>Chimie organique 1, 2 bis, 5, 7</b>  <b>Chimie thérapeutique 7</b>  <b>Chromatographie 2</b>  <b>Documentation 3</b>  <b>Environnement 9, 10</b></p>	<p><b>Expositions 4, 6, 8, 9</b>  <b>Géologie 8</b>  <b>Industrie 2, 2 bis, 4, 9, 10, 11</b>  <b>Prix 10</b>  <b>Publications 11</b>  <b>Stéréochimie 5</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 la rubrique F.F.C.

## 1. Conférences du Groupe des laboratoires de Vitry-Thiais

Les conférences ont lieu, à 10 h 30, dans l'auditorium, 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais (Tél. : 687.48.40).

Lundi 22 octobre 1979, M. Y. Langlois (I.C.S.N., Gif-sur-Yvette) : *Hémisynthèse des alcaloïdes antitumoraux du Catharanthus Roseus.*

Lundi 29 octobre 1979, M. J. G. Smith : Titre non parvenu.

Lundi 5 novembre 1979, M. Ph. Bey (Merrel International, Strasbourg) : *Inhibiteurs suicides d'enzymes à pyridoxal phosphate.*

Lundi 12 novembre 1979, M. G. Jaouen (Université de Rennes) : *Modification contrôlée des propriétés des ligands. Cas des isocyanures.*

Lundi 19 novembre 1979, M. P. Sinay (Université d'Orléans) : *Groupes sanguins humains et chimie organique.*

Lundi 26 novembre 1979, M. M. Mimoun (Institut Français du Pétrole) : *Les complexes peroxydiques des métaux de transition comme intermédiaires réactifs dans l'oxydation sélective des oléfines.*

Lundi 10 décembre 1979, Mlle S. Boileau (Université Pierre et Marie Curie) : *Polymérisation anionique des hétérocycles en présence de cryptates. Progrès récents.*

## 2. Symposium et séminaires de Waters Associates S.A.

Un symposium de chromatographie liquide concernant l'analyse des matériaux plastiques et de leurs dérivés, organisé par Waters Associates SA, aura lieu, au Palais des Congrès de Strasbourg, les 24 et 25 octobre 1979.

Des séminaires gratuits de chromatographie liquide sont également prévus à Paris et en province.

Dijon : mardi 6 et mercredi 7 novembre.  
 Bordeaux : mardi 16 et mercredi 17 octobre.  
 Orléans : mardi 20 et mercredi 21 novembre.  
 Paris : mardi 13 et mercredi 14 novembre.  
 Paris : mardi 4 et mercredi 5 décembre.

Renseignements : Martine Laparra, Waters, Service informations scientifiques, 18 rue Goubet, 75019 Paris. Tél. : 200.10.76.

## 2 bis. Les protéines foliaires et l'alimentation

Organisé par l'A.D.E.P.R.I.N.A., Organisme de formation de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon, ce séminaire aura lieu du 14 au 16 novembre 1979, au Centre de Grignon.

Ce cycle se propose de répondre aux questions suivantes :

- les isolats protéiques obtenus à partir de feuilles de végétaux supérieurs, peuvent-ils constituer une somme de protéines utilisables dans l'alimentation animale et humaine ?
- comment sont composés ces mélanges protéiques naturels ?
- comment l'amélioration génétique des plantes peut-elle être mise en œuvre pour accroître la production de protéines foliaires par unité de surface cultivée ?
- Enfin, quelles sont les perspectives économiques offertes à ces préparations protéiques ?

Pour recevoir le programme du séminaire, et pour s'inscrire, s'adresser à l'A.D.E.P.R.I.N.A., 16, rue Claude Bernard, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : 570.15.50 et 337.96.34. Responsable : Mme Ewald.

## 3. Stages CNIC

Le CNIC (Centre National de l'Information Chimique) organise, au cours du 2<sup>e</sup> semestre 1979, divers stages de formation à la do-

documentation automatisée destinés aux documentalistes et aux chercheurs :

- Un stage sur les applications de la documentation automatisée à la chimie, les 19 et 20 novembre 1979.

- Un stage sur la connaissance et l'utilisation du fonds Chemical Abstracts, le 14 décembre 1979.

- Trois stages sur l'introduction à la recherche en mode conversationnel les 6, 12 et 26 novembre 1979.

- Trois stages sur la recherche bibliographique en conversationnel :

Centre Serveur National : TÉLÉSYSTÈMES.

Logiciels : MISTRAL, DARC.

les 7 et 8 novembre 1979, les 13 et 14 novembre 1979, les 27 et 28 novembre 1979.

- Un stage sur le fonds documentaire CA SEARCH les 10 et 11 décembre 1979.

Pour tous renseignements s'adresser au CNIC, 26 rue Boyer 75971, Paris Cedex 20. Tél. : 797.29.29.

#### 4. Mesucora 79 et 68<sup>e</sup> Exposition de physique

Nous rappelons que cette importante exposition se tiendra, du 10 au 15 décembre 1979, dans le Parc des expositions de la porte de Versailles, à Paris.

A l'heure actuelle près de 1 300 exposants en provenance de 24 pays sont inscrits.

Parallèlement le Congrès international Mesucora 79 aura lieu au même endroit du 10 au 13 décembre.

Pour tous renseignements : Mme Annie Blin, 40, rue du Colisée, 75008 Paris. Tél. : 359.42.50.

#### 5. Conférence EUCHEM de stéréochimie

La prochaine Conférence EUCHEM de stéréochimie aura lieu au Bürgenstock, près de Lucerne (Suisse), du 27 avril au 3 mai 1980. Le nombre de participants à cette réunion est limité. Les demandes d'inscription doivent être adressées avant le 15 janvier 1980 au Président : Prof. J. D. Dunitz, Laboratorium für Organische Chemie, ETHZ, Universitätsstr. 16, CH-8092 Zürich, Suisse.

#### 6. Analytica 80

Analytica 80, septième exposition internationale d'analyse biochimique et instrumentale, se tiendra, ainsi que la Conférence européenne « Analyse biochimique », à Munich, du 29 avril au 2 mai 1980.

Pour tous renseignements : Münchener Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH, Messengelände, Postfach 12 10 09, D-8000 Munich 12, R.F.A.

#### 7. GESA X

Le Groupe d'Études Structure Activité (GESA) créé en 1970 permet à différents groupes de chercheurs (chimistes, cliniciens, pharmacologistes, biochimistes...) d'établir des échanges scientifiques dans une ambiance détendue, au cours d'une réunion annuelle, en vue d'enrichir leur formation et de contribuer au progrès de la chimie thérapeutique et de la pharmacologie sous leurs aspects fondamentaux et appliqués.

GESA X se tiendra du mardi 27 mai 1980, à 19 heures, au samedi 31 mai 1980 à 12 heures, à l'hôtel Hermitage à La Baule.

Cette réunion comprendra des conférences suivies de discussions, des communications et des groupes de travail. Dans le cadre des études structure-activité qui constitue l'objet même du GESA, les thèmes suivants ont été retenus :

- Médicaments et membranes

- Antibiotiques  $\beta$  lactames

En outre, d'autres groupes de travail seront constitués sur des thèmes laissés à l'initiative des participants. Il est donc souhaitable de prendre contact dès maintenant.

Pour tous renseignements, inscriptions ou suggestions de thèmes, s'adresser à Paul Caubère, Laboratoire de chimie organique I, Université de Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy Cedex. Tél. : (83) 28.93.93 (p. 2103 ou 2104).

#### 8. « Geo expo 80 » et 26<sup>e</sup> Congrès géologique international

Dans le cadre du 26<sup>e</sup> Congrès géologique international qui aura lieu à Paris, du 7 au 11 juillet 1980, se tiendra une exposition Geo expo 80 qui permettra la présentation de réalisations scientifiques, de matériels et de produits ayant un rapport avec les sciences de la Terre.

Pour tous renseignements s'adresser au Secrétariat du Comité d'organisation du 26<sup>e</sup> Congrès Géologique International, Maison de la Géologie, 77-79, rue Claude Bernard, 75005 Paris.

#### 9. Interchimie 80 Salon international du laboratoire 4<sup>e</sup> Semaine internationale de l'environnement

Après concertation entre les organisateurs, Interchimie 80 (l'exposition internationale des procédés et matériels du génie chimique), le Salon international du laboratoire et la 4<sup>e</sup> Semaine internationale de l'environnement (salon des techniques anti-pollution) auront lieu du 8 au 13 décembre 1980, au Parc des Expositions de la Porte de Versailles à Paris, dans des halls mitoyens et intercommunicants, ce qui représente plus de 1 925 exposants sur 80 000 m<sup>2</sup>. Cet événement est d'autant plus important qu'il offrira aux nombreux visiteurs attendus

(plus de 70 000), le panorama le plus complet des nouveautés et améliorations dans les différents domaines concernés par ces trois manifestations.

Renseignements : SEPIC, 40, rue du Colisée, 75381 Paris Cedex 08. Tél. : 225.37.76.

#### 10. Prix Chemviron 1980

Un concours doté d'une bourse de 10 000 dollars a été lancé par la société Chemviron dans le but de promouvoir la recherche dans le domaine du traitement de l'eau, notamment en ce qui concerne la santé publique.

Le prix Chemviron 1980, dont la valeur a été doublée par rapport aux années précédentes, s'adresse à tous les chercheurs travaillant individuellement ou en groupe dans les diverses universités européennes, les ministères publics, les collectivités locales ou l'industrie privée. Ne sont admis que les travaux émanant d'Europe, la date limite d'inscription étant fixée au 1<sup>er</sup> mars 1980.

Le jury, totalement indépendant de la société Chemviron, est composé de professeurs et scientifiques recrutés dans toute l'Europe, faisant autorité en matière de technologie du traitement de l'eau.

Les travaux soumis seront principalement jugés sur la base de « leur apport scientifique, de leur originalité, de leur application pratique et de leur potentiel industriel ».

Les dossiers doivent compter de 10 à 15 pages dactylographiées, être rédigés en français, en anglais ou en allemand et comporter un résumé détaillé d'environ 400 mots dans chacune des trois langues.

Les personnes voulant obtenir un formulaire d'inscription et une copie du règlement pour le prix Chemviron 1980 sont priées de s'adresser à la société Chemviron au 1135 chaussée de Waterloo, B-1180 Bruxelles, ou au 10 rue Louis-Philippe, 92200 Neuilly-sur-Seine.

#### 11. Dossier d'information sur la sécurité des matériaux

Le département Technology marketing operation de General Electric, USA, dispose d'une importante collection d'informations portant sur 370 matériaux les plus couramment utilisés dans l'industrie.

Éditées sous forme de fiches appelées « Fiches d'information de sécurité des matériaux », ces informations couvrent : les matières organiques, inorganiques ainsi que les marques de fabrique. Elles sont présentées dans un classeur à feuillets amovibles et sont classées par nom des matières et nom des fournisseurs.

Ces fiches peuvent être achetées auprès de General Electric, au prix de 195 dollars.

Renseignements : Joseph Accrocco, (518) 385-2577, Business Growth Services, General Electric Company, 120 Erie Blvd. Dept. PB, Schenectady, N.Y. ; 12305.

## Technologie propre : la teinture des textiles « en solvants »\*

par J. Néel

(Rhône-Poulenc, 69150 Décines)

La teinture des textiles en milieu aqueux, par les méthodes habituelles, nécessite de grandes quantités d'eau : 4 à 600 t pour 1 tonne de tapis-nylon que l'on chauffe à la vapeur en cuves souvent ouvertes.

L'effluent est pollué et difficile à épurer : pour 6 t/j de tapis-nylon on compte 10 000 équivalents/habitants/jour, soit 0,3-0,5 % d'oligomères → 20-30 kg  
2 % d'ensimages huileux → 120 kg  
environ

2 % de colorants → 120 kg → 20-30 kg perdus

2 % d'adjuvants → 120 kg  
soit au total au moins 250 kg de rejet à la rivière qui peuvent aller jusqu'à 1 000 kg/j en comptant les bains de lavage et désencollage. La teinture en bain aqueux nécessite de grosses quantités d'énergie, de chaleur : 48 thermies pour 6 t/j.

Depuis longtemps, on a cherché à réduire cette pollution, ce gaspillage. En particulier l'usage de solvants en appareil clos semble devoir conduire à des économies et à une technologie propre.

**Avantages :** Les solvants mouillent parfaitement les textiles sans les gonfler d'où : → facilité de pénétration → unisson → minimisation des adjuvants d'unisson.

● La chaleur latente de l'eau est 1 kcal/kg/°C.

● La chaleur latente des solvants avoisine 0,250 kcal/kg.

On peut donc attendre des économies d'énergie. D'autant plus que les chaleurs latentes de vaporisation sont respectivement 539 pour l'eau et 50 pour le perchloréthylène. Cela signifie que s'il est impensable d'envisager la distillation du tonnage d'eau en vue du recyclage, la redistillation d'un dixième du tonnage de solvant, soit 12 t, pour 6 t/tapis nylon, est possible : 6 thermies.

**Inconvénients :** la teinture « en solvants » ne peut être envisagée qu'en appareil étanche, donc plus complexe ce qui entraîne un lourd investissement.

● Avec le solvant il est impératif d'envisager un recyclage. Et comme il est souillé à chaque passe par les impuretés du textile, il est

nécessaire d'en distiller 1/10<sup>e</sup> avant chaque recyclage pour maintenir une propreté convenable.

● Les solvants sont plus ou moins inflammables à l'air, leur toxicité n'est pas nulle, cela conduit à des traitements en appareils étanches.

● Les colorants, utilisés jusqu'ici, sont solubles dans l'eau, infiniment moins dans les solvants. La somme des travaux nécessaires à leur mise au point est considérable. La teinture en solvants exigerait de nouvelles synthèses. On en est réduit à un choix draconien parmi les solvants existants.

Le groupement d'intérêt économique STX, dont les actifs ont été maintenant transférés à Rhône-Poulenc, a étudié cette question et a développé un procédé de teinture en solvant des polyamides : teinture en autoclave des tapis tuftés et revêtements de sol ou teinture des bas et collants.

### Pour les revêtements de sol

1 tonne de tapis nylon écri est enroulée à sec sur une ensouple perforée, puis introduite dans un autoclave (longueur 5 m, diamètre 1 m 80) d'où elle sort teinte et sèche sans avoir subi aucune agression mécanique.

Le principe du procédé est, en bref, le suivant : des colorants du type acide sont sélectionnés en fonction de leur solubilité dans le méthanol et de leur insolubilité totale dans le perchloréthylène. Leur solution méthanolique, miscible à froid au perchloréthylène est diluée par ce dernier à raison de 90 parties de diluant pour 10 parties de solution. La dilution froide, à raison d'environ 10 l par kg de nylon est introduite dans l'autoclave muni d'une pompe de circulation qui, aussitôt mise en marche, répartit le bain dans la masse du tapis.

La température est graduellement portée à 85 °C, légèrement supérieure au P.E. du méthanol et très inférieure au P.E. du perchloréthylène (123 °C).

Par l'intermédiaire d'un circuit annexe placé en by-pass, et sans arrêter la pompe de recyclage, on fait alors circuler le bain à travers une zone d'ébullition rapide, surmontée d'un condenseur à l'air libre.

Dans cet appareil, le méthanol demeuré liquide dans l'autoclave, bout et est restitué pur pour une nouvelle opération. Cependant que le perchloréthylène appauvri en méthanol et chargé de colorant retourne dans l'autoclave par une tuyauterie *ad hoc*.

Ainsi peut s'opérer, par le réglage de l'extraction programmée et automatisée, l'élimination progressive du méthanol, totalement

\* Communication présentée au Colloque « La couleur et la chimie » organisé dans le cadre des conférences et de l'exposition de la Fondation Scientifique de Lyon et du Sud-Est, les 8 et 9 mars 1979, Lyon. Elle complète la communication de M. Simonet parue dans le numéro de septembre dernier de L'actualité chimique (page 73).

recupéré, au terme de laquelle le colorant ne se trouve plus qu'en présence d'un liquide dans lequel il est insoluble.

Il ne peut donc que se fixer à 100 % sur la fibre, et le bain de perchloréthylène est récupéré totalement exempt de colorant.

L'autoclave en est, lui aussi, exempt, il est prêt pour une nouvelle teinture sans nettoyage préalable. En fait, l'ensouple ayant été garnie de tapis écriu, le perchloréthylène se charge d'huile d'ensimage, ce qui impose la distillation de 1/10 de bain après chaque opération. Dès l'évacuation du perchloréthylène et sans avoir à ouvrir l'autoclave, un ventilateur envoie dans l'ensouple de l'air à 125 °C qui chasse le solvant chloré retenu par la fibre; les vapeurs sont récupérées et leurs condensats retournent au réservoir initial. Ainsi, toute l'opération est-elle réalisée en système fermé, donc sans émanation. Reste alors à éliminer le solvant chloré adsorbé par la fibre; c'est l'objet d'une vaporisation effectuée lors du déroulage de l'ensouple, avec récupération de solvant sur charbon actif.

Enfin, une courte rame permet la mise en laize exacte du tapis fini.

Les tableaux I, II, III et IV précisent l'économie du procédé qui aboutit à 33 % net, amortissements compris, par rapport à une installation neuve de teinture/barques. Encore ce taux ne tient-il pas compte du coût par kg de l'épuration des effluents aqueux, aggravé par un taux très élevé de matières en suspension dû à l'arrachage de tufts par l'agitation mécanique nécessaire en teinture sur barque. Certes, la teinture des tapis est aussi pratiquée en continu. Mais les dispositifs mécaniques pour translater une nappe très lourde, gorgée d'eau, sont alors encore plus coûteux, en achat et en entretien, que pour le seul séchage au large parce qu'il faut maintenir rigoureusement tendu, le tapis que son poids tend à infléchir.

En outre le nettoyage de la machine continue, après chaque teinture, absorbe temps, énergie et eau.

Enfin, la teinture en continu impose des métrages suffisants au coloris qui rendent le procédé moins souple, au plan commercial, que la teinture par circulation.

#### Pour les bas collants

Le même processus est appliqué, mais sur une machine autoclave à tambour rotatif de capacité 100 kg.

Le bilan économique est sensiblement le même que précédemment par rapport à la teinture aqueuse.

L'obligation d'employer des colorants solu-

**Tableau I**

Énergie consommée pour 100 kg de tapis teint	Aqueux sans traitement de l'effluent		Solvant
	Barques	Continu	STX
Vapeur (kg) . . . . .	935	508	435
Électricité (kWh) . . . . .	53	55	57
Gaz (m <sup>3</sup> ) . . . . .	20	20	0
Total énergie (kcal) . . . . .	803 483 100 %	546 248 66 %	315 092 38 %

**Tableau II. Pour une capacité par passe**

500 ml → 2 000 m<sup>2</sup>  
C'est-à-dire 200 à 1 200 kg  
Durée s/s : 3 h 30 à 4 heures.  
Productivité annuelle : 1 500 à 1 900 tonnes.

bles dans le méthanol et insolubles dans le perchloréthylène, limite encore le procédé à la teinture avec des colorants sélectionnés du type acide. Il est précisé qu'il s'agit de colorants commerciaux, sans aucune modification.

STX a en outre mis au point une machine continue de désensimage en solvant récupéré à 99 % et applicable à tous textiles, y compris les jerseys tubulaires non refendus.

**Tableau III. Répartition de l'énergie consommée pour 100 kg tapis teint**

	kcal	
Enroulage et déroulage avec vaporisation . . . . .	10 000	3 %
Teinture proprement dite . . . . .	159 000	51 %
Séchage en enceinte fermée . . . . .	44 000	14 %
Régénération du bain de teinture . . . . .	102 000	32 %
	315 000	100 %

**Tableau IV. Coûts comparés**

	Barques (%)	STX (%)	Économies (%)
Colorants . . . . .	10,3	9,8	
P.A.T. . . . .	11,3	0	
Vapeur . . . . .	25,9	8,4	
Électricité . . . . .	10,4	5,7	
Eau . . . . .	2	0	
Solvants . . . . .	0	2,4	
Sous total . . . . .	59,9	26,3	56,1
Main d'œuvre . . . . .	19,1	11,4	
Amortissement . . . . .	21	28,7	
Total . . . . .	100	66,4	33,6

## Pourquoi les Esquimaux n'ont-ils pas d'infarctus ?

Des récents travaux ont conduit le Dr Vane, des Laboratoires Wellcomes S.A., à penser que le durcissement des artères et la formation de caillots sanguins, à l'origine de l'infarctus du myocarde et d'autres maladies cardiovasculaires, pourraient être prévenus par un régime alimentaire riche en acide

eicosapenténoïque (EPA), substance dont la présence à un taux élevé dans le sang des esquimaux du Groenland est liée à leur alimentation à base de poisson.

Ces travaux, effectués par le Dr Vane et son équipe, en collaboration avec le groupe danois dirigé par le Dr. O. Bang et le Dr.

J. Dyeberg, ont montré que les lipides plasmatiques des Esquimaux contiennent une quantité relativement importante d'acide eicosapenténoïque, fourni par leur régime alimentaire (poisson) et qui est utilisé par la cyclo-oxygénase présente dans la paroi vasculaire pour synthétiser un puissant agent



anti-agrégant, qui est très probablement une prostacycline.

On se rappelle que l'élucidation du processus aboutissant à la formation de thromboxane  $A_2$  dans les plaquettes et la mise en évidence des propriétés agrégantes de cette substance, puis la découverte, par le Dr Vane et son équipe, de la prostacycline ( $PGI_2$ ), puissant agent anti-agrégant produit dans la paroi vasculaire, avaient conduit à penser que l'agrégation plaquettaire pourrait être contrôlée *in vivo* par un jeu d'équilibre entre ces deux substances. L'une et l'autre ayant

pour précurseur commun l'acide arachidonique (AA), lui-même formé à partir des acides gras fournis par l'alimentation.

Chez les Esquimaux, l'acide gras disponible pour la synthèse des prostaglandines n'est pas l'acide arachidonique, mais l'acide eicosapenténoïque, ceci étant directement lié à leur alimentation car le poisson est très riche en EPA.

Or l'EPA est transformé par les plaquettes en thromboxane  $A_3$  qui, contrairement à la thromboxane  $A_2$ , est inactive, cependant qu'il est aussi utilisé par la paroi vasculaire pour

synthétiser une prostacycline très active ( $PGI_3$ ).

Dans ce contexte, il est clair que l'utilisation *in vivo* d'EPA plutôt que d'AA devrait avoir pour effet de déplacer l'équilibre entre les « forces agrégantes » et les forces « anti-agrégantes » dans un sens favorable à la réalisation d'une hypocoagulabilité.

Il est donc permis de penser que le remplacement, au moins en partie, de la viande par le poisson dans l'alimentation du monde occidental pourrait permettre de réduire l'incidence des maladies cardiovasculaires.

## La chimie belge en 1978

La chimie belge en 1978 s'est caractérisée par la stagnation : certains indices ont monté, d'autres ont baissé.

Le chiffre d'affaires atteint 316,3 milliards de francs (304,5 en 1977), soit une croissance de 3,9 % (4,1 % en 1977). Les exportations ont cru de 8,4 % mais moins que les importations : 9,4 % ; la balance des paiements du secteur reste remarquable. Avec un solde positif de 51,3 milliards (48,8 en 1977), elle apporte une contribution décisive à une situation belge devenue précaire.

M. Daniel Janssen, Président de la Fédération des Industries chimiques, a donné pour cause du déclin industriel belge, qui n'est pas spécifique à la chimie :

- le contrôle des prix rigide,
- les taux d'intérêts trop élevés,
- les coûts salariaux,
- les prix de l'énergie électrique plus élevés que dans les pays concurrents,
- la TVA de 5 % sur les investissements.

## Enquête sur l'évolution des bilans

La chimie belge n'est donc pas parvenue, en 1978, à effacer les résultats négatifs de l'année précédente. Au contraire, le volume de ses pertes s'est encore sensiblement accru.

C'est la conclusion inquiétante qui ressort de l'enquête organisée par la Fédération des Industries Chimiques de Belgique sur l'évolution des bilans dans le secteur chimique. Les chiffres cités se rapportent à un échantillon d'entreprises qui représentent la moitié de l'emploi et les 2/3 du chiffre d'affaires du secteur. Ces résultats constituent par conséquent un indicateur valable de l'évolution de l'ensemble du secteur.

Pour les entreprises de l'échantillon, et par rapport à 1977, 1978 s'est caractérisé par un léger accroissement du chiffre d'affaires et un accroissement légèrement plus sensible de la valeur ajoutée (+ 4,6 %). Les coûts salariaux témoignent d'une progression plus importante encore (+ 6,5 %). Le personnel a diminué de 2,4 %.

En 1977, les entreprises concernées par l'enquête avaient enregistré un déficit de l'ordre de 1/2 milliard de FB. La situation s'est aggravée encore en 1978 puisque ce déficit, en atteignant 1 100 millions de FB, a plus que doublé.

Ce résultat négatif fut certainement influencé par les facilités d'amortissement accordées, sous certaines conditions, aux entreprises en 1978, si bien qu'au niveau du cash-flow

(bénéfice net + amortissement), on a même pu noter une légère amélioration (+ 2,4 %), nettement inférieure toutefois à l'évolution de la valeur ajoutée.

Comme en 1977, ce sont les secteurs de la chimie organique et de la transformation du caoutchouc qui accusent les pertes les plus importantes. C'est donc principalement dans ces secteurs, qu'il y a eu contraction des fonds propres (y compris réserves, bénéfices et pertes reportés).

Pour les entreprises de l'enquête, les fonds propres sont retombés, en francs courants, à leur niveau de 1974, ce qui équivaut à un appauvrissement sensible, étant donné que le simple maintien de leur pouvoir d'achat aurait exigé, pour cette période, un accroissement de 37 % de ces fonds propres.

Cette réduction des fonds propres s'est traduite, en 1978, par une dégradation plus marquée encore de la structure financière. La couverture du passif exigible par les fonds propres qui était de 76 % en 1972, atteint aujourd'hui péniblement les 51 % (53 % en 1977).

Cette situation est d'autant plus inquiétante qu'après un certain ralentissement en 1977, la part des dettes à court terme s'est à nouveau accrue. En conséquence, le rapport du passif exigible à court terme aux fonds permanents s'établit à présent à 75 % (46 % en 1972 et 68 % en 1977).

Une marge déficitaire doublée par rapport au chiffre d'affaires et plus que doublée par rapport aux fonds propres : c'est là le résultat décevant de l'exercice 1978.

La rentabilité négative des fonds propres a atteint 2,33 %. Pour les quatre derniers exercices, la rentabilité moyenne demeure positive, mais à un niveau inquiétant (0,48 %) qui prête à réflexion.

Le déficit global du secteur ne signifie pas pour autant que toutes les entreprises ont travaillé à perte ; certaines ont pu distribuer des dividendes en ne recourant qu'exceptionnellement aux réserves. Le taux global de distribution atteignait, pour le secteur, 2,55 %.

## Part de la Suisse dans l'industrie chimique européenne

Selon le rapport annuel du CEFIC (Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique), la part de l'industrie chimique suisse au chiffre d'affaires total réalisé par les entreprises chimiques d'Europe occidentale

a été estimée à 3,6 %. En valeur absolue et exprimé en dollars en valeur nominale, le chiffre d'affaires de la chimie suisse est passé de 4,305 milliards de dollars à 5,991 milliards, ce qui correspond à une progression, due au cours de change, de 39,2 % par rapport à l'année précédente. Exprimée en francs suisses, cette augmentation n'a été que de 3,4 %. Ces données se rapportent aux chiffres d'affaires obtenus par toute l'industrie chimique en Suisse et à partir de la Suisse. Le chiffre d'affaires global de l'industrie chimique européenne s'est accru de 17,1 % en 1978 pour atteindre 167,0 milliards de dollars. En comparant les chiffres d'affaires obtenus dans ce domaine par les États-Unis (1978 : 126,5 milliards) et par le Japon (1978 : 62,1 milliards) avec celui de l'Europe occidentale, il apparaît que ces deux pays réalisent, à eux seuls, l'équivalent de respectivement 76 % et 37 % du chiffre d'affaires de l'industrie chimique enregistré par l'Europe occidentale.

## Résultats de l'exercice 1978 de EMC

Les résultats des activités du Groupe EMC se sont redressés au cours du dernier exercice, après deux années difficiles : 1976 et 1977. En 1978, le chiffre d'affaires consolidé du Groupe EMC a atteint 6,06 milliards de francs, soit une augmentation de 45,75 % par rapport à 1977. Ce pourcentage s'explique, d'une part par l'augmentation des ventes (+ 14,08 %), d'autre part, par la prise en consolidation de Sanders à 100 % au lieu de 50 % précédemment (+ 16,1 %), enfin par le dénouement d'importantes opérations « clés en main » chez Pec-Engineering (+ 15,57 %). Cette augmentation s'élève à 16,5 % pour la branche potasse et 48 % pour la branche chimie et alimentation animale. Le chiffre d'affaires des activités de service (transports et ingénierie) a été multiplié par 3,45.

Sur ces 6 milliards, 57,25 % ont été réalisés en France et 42,75 % à l'étranger (24 % pour les exploitations à l'étranger et 18,75 % pour les exportations de France).

La perte d'exploitation a été réduite de - 172,7 millions de F en 1977 à - 71,7 millions de F en 1978. La marge brute d'exploitation a progressé en un an de 90,1 millions de F à 196,7 millions de F.

Enfin le Groupe EMC a dégagé un résultat bénéficiaire net au bilan de 15,1 millions, contre une perte nette de 659,9 millions de F en 1977.

Certes, ce nouveau redressement est la conséquence des dispositions plus favorables qui se sont manifestées sur le marché en cours d'année dans la plupart des secteurs, sauf ceux des matières plastiques et de la gélatine. Il est aussi, malgré l'augmentation inévitable des charges ne serait-ce qu'en raison de l'inflation persistante, le fruit des efforts d'adaptation et d'économies de toute nature accomplis au cours des années précédentes et poursuivis en 1978.

## Nouvelles de Roussel-Uclaf

Pour le premier semestre de 1979, le chiffre d'affaires de la Société mère s'élève à 634 millions de francs, en progression de 8,3 % par rapport aux six premiers mois de l'année 1978. Son bénéfice s'établit à 56 millions de francs, en augmentation de 1,5 %; la marge brute d'autofinancement (qui ne comprend pas les plus et moins values d'exploitation), égale à 119,6 millions de francs, s'est accrue de 13,5 %.

Le chiffre d'affaires du Groupe, qui a progressé de 8,9 %, atteint 2,198 milliards de francs. Le bénéfice net consolidé tel qu'il peut être apprécié pour le premier semestre de 1979, se monte à 62,6 millions de francs, soit une croissance de 5 %; la marge brute d'autofinancement, soit 151,4 millions de francs, est en progression de 19 %.

Comme les années précédentes, il n'a pas été constitué de provision pour hausse de prix au 30 juin 1979. Le niveau élevé atteint par le prix des matières conduit à prévoir pour la fin de l'exercice le prélèvement, sur les résultats, de provisions pour hausse de prix sensiblement plus importantes que celles de l'année dernière.

Sur la base des informations actuellement disponibles et sans préjuger des éléments imprévus pouvant survenir au cours des prochains mois de l'année, il est possible d'estimer que l'exercice 1979 pourrait présenter les caractéristiques suivantes :

- après la forte augmentation des bénéfices du Groupe depuis 1975, le résultat net consolidé serait du même ordre de grandeur que celui de l'an passé pris hors écritures comptables exceptionnelles;
- l'accroissement du chiffre d'affaires consolidé devrait être peu éloigné de celui qui a été enregistré les années précédentes;
- la marge brute d'autofinancement consolidée serait en progression notable.

## I.C.I. au 1<sup>er</sup> semestre

Les ventes totales du Groupe I.C.I. ont atteint 2 567 millions de livres (2 216 millions pour le 1<sup>er</sup> semestre 1978), dont 1 050 millions de livres (875 millions pour le 1<sup>er</sup> semestre 1978) réalisées au Royaume-Uni.

Les ventes du second trimestre (1 382 millions de livres) ont été supérieures à celles du premier trimestre 1979 (1 185 millions) grâce à l'accroissement du volume des ventes (le 1<sup>er</sup> trimestre a été marqué par le conflit des transporteurs routiers) et grâce à l'augmen-

tation des prix de vente consécutive au renchérissement des matières premières de base. Ceux-ci ont contribué également à l'amélioration sensible des bénéfices au cours du second trimestre par rapport au niveau déprimé du premier trimestre particulièrement au Royaume-Uni et en Europe de l'Ouest.

Les marges bénéficiaires ont toutefois commencé à diminuer en fin de trimestre.

Le gisement pétrolier Ninian a apporté une contribution significative de 17 millions de livres (après 6 millions de provision au titre de la taxe sur les bénéfices du pétrole) aux résultats du second trimestre.

## Résultats du premier semestre pour Monsanto

Pour les six premiers mois de 1979, les ventes nettes de Monsanto totalisent 3 151 millions de dollars contre 2 528 millions pendant le premier semestre 1978. Le bénéfice net, tenant compte des provisions constituées par la société après sa décision de se retirer de certains secteurs d'activité, s'élève à 221,3 millions de dollars, contre 211,8 millions l'an passé.

Les cinq groupes d'exploitation de Monsanto et la filiale Fisher Controls ont tous enregistré un accroissement du volume de leurs ventes. Agricultural Products, Chemical Intermediates, Industrial Chemicals et Fisher ont vu leurs bénéfices d'exploitation augmenter. En revanche, les résultats des groupes Textiles et Plastics and Resins ont subi l'impact des pertes exceptionnelles.

En ce qui concerne la région Europe-Afrique, les ventes de Monsanto ont totalisé, au cours du second trimestre 1979, 338,0 millions de dollars, soit 70 % de plus que pendant la période correspondante de l'an passé (199,3 millions). Pour les six premiers mois de l'année, les ventes réalisées dans cette partie du monde se sont élevées à 645,9 millions de dollars, en progression de 62 % par rapport à l'an passé (398,7 millions).

Pour le premier semestre de 1979, les ventes de Monsanto, en France, ont atteint 221 millions de francs, contre 252 millions de francs un an plus tôt, soit un fléchissement de 12 %. Cette diminution du chiffre d'affaires est liée au transfert de la totalité des activités polystyrène et polystyrène expansé de Monsanto au profit de Produits Chimiques B.P. depuis le 1<sup>er</sup> janvier 1979. Si l'on exclut les ventes de ce secteur, la progression des ventes d'une année sur l'autre est de 20 %, en dépit d'une concurrence toujours plus vive et de la hausse du prix des matières premières qui a dû être répercutée sur les prix de vente.

## Le premier semestre de la BASF

La reprise des affaires s'est confirmée pour le Groupe BASF au cours du second trimestre 1979. En hausse de 20,9 %, la croissance du chiffre d'affaires s'avère supérieure de 5,5 % à celle enregistrée au premier trimestre. Elle est principalement due aux sociétés

allemandes et européennes du Groupe. En revanche, la progression du chiffre d'affaires constatée sur les marchés extra-européens reste inférieure à la moyenne, si on l'exprime en DM.

Par rapport au premier semestre 1978, période aux résultats décevants, ceux du premier semestre 1979 sont en notable progression. Néanmoins, cette augmentation est inégale selon les sociétés du Groupe. Un taux d'utilisation meilleure des capacités de production s'est ainsi avéré très positif pour certaines matières plastiques et dans le secteur du raffinage.

Pour la BASF Aktiengesellschaft, compte tenu de la conjoncture favorable, le chiffre d'affaires et le volume des ventes ont connu une évolution satisfaisante au cours du second trimestre. La part revenant aux exportations dépasse 58 %. Le niveau des prix enregistré ces derniers mois rejoint à peu près celui atteint au premier trimestre 1976. Le carnet de commandes montre peu de variations entre la fin des premier et second trimestres, mais reste supérieur aux valeurs enregistrées l'an passé. Une bonne utilisation des capacités de production pour les prochains mois peut donc être espérée.

## BASF étend ses activités aux U.S.A.

Par l'intermédiaire de sa filiale BASF America Corporation (BAC), BASF participera à raison de 49 % environ aux affaires peintures et vernis automobiles de Cook Paint and Varnish Company, Kansas, Missouri.

Ce domaine d'activité constituera une division autonome. Les installations de production sont situées à Detroit, Michigan.

BASF obtient en outre une option pour l'acquisition de parts supplémentaires, option qu'elle pourra exercer à partir du 1<sup>er</sup> septembre 1980.

L'usine de Detroit occupe 230 personnes et dispose d'une capacité de production de 28 000 t/an. Elle compte les principaux constructeurs automobiles américains parmi ses clients.

BASF accède ainsi au marché U.S. des peintures automobiles et pourra mieux répondre désormais aux besoins de constructeurs dont l'activité est internationale.

Pour les peintures et vernis, BASF est déjà industriellement présente en République Fédérale d'Allemagne, au Brésil, en Grande-Bretagne, en France, aux Indes et en Espagne.

## Le gaz de France en 1978

En 1978, le Gaz de France a pu fournir à l'économie française des quantités de gaz en augmentation sensible sans toutefois pouvoir satisfaire totalement la demande.

Les achats de gaz ont atteint 218,2 milliards de kWh, en augmentation de 10,8 % par rapport à l'année précédente. La part du gaz naturel y est tout à fait prépondérante puisqu'elle correspond à 217,6 milliards de kWh.



Ce procédé nécessite le broyage, le lavage et le calibrage du charbon, qui est alors soumis à des températures de plus de 1 500 °C, en vue de l'obtention d'un gaz. De ce gaz, composé essentiellement d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique et d'hydrogène, on élimine chimiquement toutes traces d'anhydride sulfureux afin de pouvoir le convertir en méthanol. A ce stade, le procédé Mobil est mis en œuvre pour la conversion de méthanol en essence sans plomb. Les sous-produits industriels obtenus au cours de ce traitement comprennent 15 000 m<sup>3</sup> de propane liquéfié, 24 000 m<sup>3</sup> d'isobutane et 660 tonnes de soufre.

La construction de cette installation produira un impact positif sur l'économie américaine pour une décennie au moins.

Ce rapport, en 5 volumes d'évaluation technique et économique d'une nouvelle technologie, a été soumis au DOE dans le cadre d'un programme concernant la mise au point d'une source d'énergie non polluante, soit comme appoint, soit en remplacement du pétrole brut, diminuant ainsi les importations américaines. Cette étude est l'aboutissement d'un contrat de deux ans (valeur : 2 millions de dollars) confié à Badger par le Département de l'Énergie américain.

Par ailleurs, un contrat, portant sur l'étude de conception et l'engineering de dispositifs auxiliaires essentiels dans une installation d'utilisation de l'énergie solaire de technique avancée, a été attribué à Badger Energie par la Division de Denver de Martin Marietta Aerospace.

## Les énergies de substitution au Japon

Le Japon est, depuis 1970, le plus gros consommateur d'énergie du monde derrière les États-Unis. Les trois quarts de cette énergie sont fournis par du pétrole qu'il importe en totalité, c'est dire l'impact qu'a eu sur lui la crise du pétrole de 1973. Cela permet aussi de comprendre la rapidité de sa réaction puisque, dès 1974, le Gouvernement japonais lançait le projet Sunshine (« lumière du soleil ») pour le développement d'énergies de substitution à partir du soleil, de la terre (géothermie), du charbon (gazéification et liquéfaction) et de l'hydrogène. Le budget affecté à ce projet est passé de 2 270 millions de yens en 1974 à 5 500 millions de yens en 1978, soit approximativement 27,5 millions de dollars. Il devrait encore progresser de 30 % cette année.

Il est apparu très vite aux chercheurs japonais travaillant sur le projet Sunshine que, une fois développées les techniques d'obtention d'énergies de substitution, le gros problème auquel ils allaient se heurter est celui de la conservation de ces énergies. Un problème tellement important que, l'an dernier, les autorités japonaises ont décidé qu'il ferait l'objet d'un projet spécial, qui a été baptisé Moonlight (« lumière de la lune »). Le projet, doté d'un budget de 1 980 millions de yens en 1978 et de 2 771 millions de yens cette année a pour premiers objectifs le développement : 1. de systèmes de récupération de la chaleur perdue dans les installations indus-

trielles, 2. d'une technologie permettant d'obtenir du courant en faisant passer des gaz combustibles à haute température et à vitesse élevée dans un champ magnétique (génération MHD, pour magnéto-hydrodynamique), et enfin 3. d'une turbine à gaz à hautes performances.

## Nouvelles de Rhône-Poulenc

### Un nouveau procédé de fabrication du PVC

A l'occasion de la dernière réunion de ses licenciés PVC, Rhône-Poulenc a présenté un nouveau procédé de fabrication de polychlorure de vinyle par polymérisation en masse en réacteur vertical.

Cette nouvelle technique a été mise au point au terme de nombreuses années de recherches dans les laboratoires et à l'usine de Saint-Fons (Rhône), où fonctionne depuis près d'un an une unité dotée de réacteurs verticaux dont la capacité de production est d'environ 100 000 tonnes/an.

Ce nouveau procédé permet notamment d'abaisser le coût de fabrication du PVC, de satisfaire aux normes les plus strictes en matière d'environnement et d'économiser l'énergie de façon considérable.

Dans le domaine des techniques de fabrication du PVC, Rhône-Poulenc possède déjà de sérieuses références dans le monde grâce à son fameux procédé « masse » en réacteurs horizontaux, dont l'originalité consiste à effectuer la polymérisation non plus en milieu aqueux, comme dans les procédés traditionnels, mais *sans eau*. Cela permet d'obtenir un PVC d'une plus grande pureté et surtout d'éviter les délicates et coûteuses opérations de séparation, séchage, retraitement des eaux usées.

Aujourd'hui, Rhône-Poulenc compte de par le monde 16 licenciés fabriquant du PVC selon cette technique 100 % française. A ce titre, le groupe est le premier bailleur de licences PVC au monde. Ses licenciés sont aux U.S.A., au Canada, au Mexique, en U.R.S.S., à Taïwan, en Grande-Bretagne, en R.F.A., en Espagne, en Italie, en Yougoslavie.

L'ensemble des capacités de production sur procédé Rhône-Poulenc pour ses propres usines et celles de ses licenciés, s'élève à 1,5 million de tonnes/an, soit *plus de 10 % de l'ensemble des capacités mondiales en PVC*. Rappelons que l'activité « vente de licences » est l'un des fleurons de Rhône-Poulenc puisque « la balance matière grise » du groupe a été en 1978 de 345 %. Cela signifie que Rhône-Poulenc en 1978 a vendu près de 3,5 fois plus de licences qu'il n'a acheté de brevets.

Le nouveau procédé de polymérisation en masse du PVC en réacteur vertical offre les avantages suivants par rapport aux procédés traditionnels :

- productivité accrue,
- coût inférieur à l'investissement et à la production,
- banalisation des réacteurs sur le plan mécanique,
- plus grande facilité de vidange,
- qualités exceptionnelles du produit obtenu,

nu, pour les applications plastifiées comme pour les applications rigides,

- teneur des résines en monomères résiduaire suffisamment basse pour respecter les normes les plus sévères en vigueur.

S'y ajoutent deux avantages permanents du procédé masse : absence de pollution et économie d'énergie (ce procédé nécessite deux fois moins d'énergie que les procédés concurrents).

### L'unité d'acide acétique de Pardies

Au début de l'année 1978, Rhône-Poulenc avait indiqué sa décision de procéder à un très gros investissement (500 millions de francs) : la construction d'une unité d'acide acétique sur le site de Pardies (Pyrénées Atlantiques). La mise en route, annoncée pour 1980, se précise aujourd'hui. Sur place, les travaux de génie civil sont déjà bien avancés et l'on attend d'importantes arrivées de matériel avant la fin de 1979. Le démarrage est prévu pour le début de décembre 1980. Depuis l'an dernier, plusieurs éléments nouveaux sont intervenus :

L'un des avantages du procédé (Monsanto) choisi par Rhône-Poulenc est de faire appel à deux matières premières : le méthanol et l'oxyde de carbone, pouvant être obtenues directement à partir de gaz (méthane), au lieu de passer par le pétrole et ses dérivés traditionnellement utilisés pour produire l'acide acétique.

Malgré une tension momentanée observée actuellement sur le marché du méthanol, l'approvisionnement ne devrait poser aucun problème pour couvrir les 120 000 t nécessaires à la future usine de Pardies. Une partie de cette quantité parviendra par bateau au départ de l'Europe du Nord. Le reste du méthanol sera fourni par la société Methanolacq implantée à Pardies (extension en cours) sur le même site. En effet, Rhône-Poulenc a récemment racheté à la société A.P.C. (Azote et Produits Chimiques) la part de cette dernière dans Methanolacq. Ce qui donne au groupe une large majorité dans Methanolacq (les parts restantes sont détenues par COFAZ).

En ce qui concerne l'autre matière première : l'oxyde de carbone, exigée par le procédé, l'ensemble des quantités nécessaires sera extrait des gaz résiduaire provenant des unités de synthèse de l'acétylène existant à Pardies. Ces gaz subiront une hydrogénation, une décarbonatation et enfin une séparation cryogénique par lavage au méthane liquide qui a été sous-traitée à la société L'Air Liquide.

Mis au point et exploité par Monsanto, le procédé a déjà été cédé à d'autres sociétés dans le monde. Ainsi une unité de la Société Celanese, premier « opérateur extérieur » a récemment démarré dans de bonnes conditions. D'autres sont sur le point d'entrer en service aux U.S.A., en U.R.S.S., et au Japon. Pour ce qui est des installations de Pardies, la direction de l'ingénierie de Rhône-Poulenc a en charge les études et la réalisation des installations suivantes : atelier d'oxyde de carbone, extensions d'ateliers en amont et en aval, extensions d'utilités (vapeur, etc..) de stockage et d'expédition sur le site. L'ingénierie de l'atelier d'acide acétique

proprement dit à été sous-traitée à la Société Lummus.

Bayonne a été choisie pour l'implantation des stockages, la liaison entre Pardies et Bayonne se fera par voie ferrée.

L'investissement de Rhône-Poulenc dans cette branche de la chimie lourde correspond à une volonté du groupe de se maintenir et de se renforcer non seulement dans l'acide acétique proprement dit, mais surtout dans les nombreuses productions qui en découlent, où Rhône-Poulenc possède une position européenne de premier plan. Là aussi un certain nombre d'investissements ont été ou seront réalisés à court terme :

- acétate de vinyle monomère. L'extension des fabrications, qui vont être prochainement portées à 145 000 t/an à Pardies, confirmera Rhône-Poulenc dans sa place de deuxième producteur européen ;

- acétates solvants légers. La capacité d'acétate d'isopropyle de l'usine de Pont de Claix (Isère) a été doublée et portée à plus de 40 000 t/an (avec une technique originale de fabrication, Rhône-Poulenc détient pour ce produit la première place européenne) ;

- acétate d'éthyle. Une unité de 25 000 t/an a démarré à Paulinia (Brésil) cette année ;

- anhydride acétique et câble pour filtre à cigarettes. Les ateliers de production de Rhodia A.G. en R.F.A. ont été renforcés. D'autres investissements en aval de l'acide acétique sont en cours d'étude.

#### Augmentation de la capacité coréenne de production de pigments de silice.

Afin de répondre à la demande croissante du marché coréen, la société Kofran, procède à l'augmentation de la capacité de production de pigments de silice, dans son usine d'Inchon (Corée du Sud), qui passe de 18 000 t à 30 000 t/an (+ 65 %). La société Kofran est une filiale paritaire entre Rhône-Poulenc et un producteur chimique coréen, la société Oriental Chemical Industries.

Les pigments de silice, appelés également « charges blanches », sont utilisés dans de nombreuses industries mais plus spécialement dans l'industrie de transformation du caoutchouc.

Les pigments sont fabriqués à partir de matières premières simples, notamment du sable, du carbonate de soude et de l'énergie. Mais les procédés de fabrication découlent de technologies complexes mises au point par Rhône-Poulenc.

L'une des caractéristiques de ces pigments est leur faible poids spécifique : plus de 4 m<sup>3</sup> par tonne de produit. Le transport de tels produits est onéreux et privilégié largement les pays producteurs proches. C'est donc un argument en faveur d'une implantation sur place d'une unité de production, dont la décision fut arrêtée en 1974. A cette époque le marché coréen était de 4 000 t, il est passé à 20 000 t en 1979 et il est prévu 30 000 t, dont le tiers à l'exportation, au cours des prochaines années.

La commercialisation des produits est assurée par la Kofran pour les ventes sur le marché coréen et par les filiales commerciales de Rhône-Poulenc pour les ventes à l'exportation, essentiellement sur l'Asie du Sud-Est.

Par ailleurs, cette ouverture de marché a permis à Rhône-Poulenc d'améliorer la commercialisation d'un certain nombre d'autres produits, au départ de France, dans cette partie du monde. Le Groupe a créé à cet effet, en 1977, un bureau permanent de liaison à Séoul. Cela lui a valu de quadrupler ses exportations en l'espace de deux ans.

#### Licence pour la Chine.

Progil Electrochimie, filiale paritaire de Rhône-Poulenc et de P.C.U.K., rattachée à la division Pétrochimie de Rhône-Poulenc, vient de signer avec B.P. Chemicals Ltd un accord autorisant la société Mitsui Petrochemical Industries Ltd à concéder une licence non exclusive du procédé DEG (diéthylène-glycol) de purification du phénol au China National Technical Import Corporation, à Pékin. La Chine envisage une production annuelle de l'ordre de 50 000 tonnes de phénol purifié.

#### L'informatique dans la surveillance de la pollution.

La mesure de la pollution atmosphérique en anhydride sulfureux, relevée simultanément avec les paramètres météorologiques, fournissent les données nécessaires au fonctionnement du réseau ALPOLAIR (Association Lyonnaise pour la Protection de l'Atmosphère).

Les mesures systématiques effectuées au cours des deux dernières années viennent de faire l'objet d'une exploitation statistique par les moyens informatiques de Rhône-Poulenc dans son centre de recherches de Décines (Lyon). Cette opération a pour but de mieux définir les seuils d'émission d'anhydride sulfureux et de personnaliser les alertes, afin de continuer à préserver l'environnement sans pour autant pénaliser à l'excès les industries de la région.

Rappelons que le réseau ALPOLAIR, créé en 1975, groupe actuellement Elf-France, Rhône-Poulenc, P.C.U.K., Ciba-Geigy et Berliet. Son but est de contrôler la pollution atmosphérique en anhydride sulfureux, liée aux activités industrielles.

#### Nouvelles de Solvay.

##### IXOL : première unité industrielle

Solvay va construire à Tavaux (France) une unité industrielle de fabrication de polyétherpolyols halogénés. Cette installation, qui entrera en service dans le courant du 1<sup>er</sup> semestre 1980, permettra de suivre une demande toujours croissante.

Les IXOL sont principalement utilisés pour la fabrication de matériaux alvéolaires rigides.

Des mousses réalisées à base d'Ixol B 251 et d'isocyanate MDI sont classées M1 par le CSTB. D'autres formulations à base d'Ixol, de MDI et d'un certain pourcentage de polyol classique sont classées B2 suivant la norme DIN 4102-B2.

#### Accord Solvay-Unitika

Solvay a conclu avec la société japonaise Unitika Ltd, un accord concernant le « U polymer », le premier et unique polyarylate du monde pour applications techniques, développé et fabriqué selon une technique propre à Unitika.

Solvay jouit d'une option de licence exclusive pour produire et vendre ce polyarylate dans la plupart des pays d'Europe Occidentale et a aussi l'exclusivité de la distribution, dans ces pays, du « U polymer » d'Unitika jusqu'au démarrage de ses propres installations. Il sera commercialisé sous la marque Arylef.

#### Interox, nouveau procédé de fabrication d'épichlorhydrine

Interox a mis récemment en route à Widnes (G.B.) une unité pilote qui fabrique l'épichlorhydrine par oxydation du chlorure d'allyle par le peroxyde d'hydrogène.

Ce procédé devrait être plus économique et moins polluant que le procédé habituel.

#### Nouvelles de Du Pont

La société Du Pont a annoncé un important accroissement de la capacité de production des fibres aramides « Kevlar ». La capacité de production annuelle de l'usine, située près de Richmond, s'élève à environ 15 millions de livres de « Kevlar » ; elle avoisinera les 45 millions de livres, une fois les travaux d'agrandissement terminés au début de 1982. L'aramide « Kevlar » est une fibre hautement performante utilisée pour le renforcement des pneumatiques et des plastiques, comme amarres dans la marine, et pour les tissus balistiques.

Une extension des installations de production des ingrédients destinés à la fabrication des fibres aramides, à l'usine de Pontchartrain près de La Place, en Louisiane, a également été annoncée.

#### Fabrication en France des tôles prélaquées

Ziegler S.A. a récemment commencé à fabriquer des panneaux en acier galvanisé, revêtus d'un film de fluorure de polyvinyle « Tedlar », destinés au marché français de la construction. Cette nouvelle activité de la ligne de prélaquage de Ziegler, située à Onnaing dans le Nord, consiste à appliquer le film de Du Pont de Nemours sur la tôle galvanisée puis à la profiler pour en faire des panneaux prêts à être posés. Ces panneaux sont montés sur des bâtiments industriels et résidentiels et la finition « Tedlar », appliquée en usine, leur assure une protection durable.

Fondée en 1919, la société Ziegler, qui fait désormais partie du groupe sidérurgique Sacilor, est un des principaux fabricants français de tôles prélaquées ou revêtues d'un film plastique.

#### Usine de dessalement au Qatar

Face à une très vive concurrence japonaise la société française Weiritam vient de se voir

confier par la Qatar Petrochemical Company (QAPCO) un contrat comportant la conception, la fourniture, le transport et l'installation clé en main d'une unité de dessalement d'eau de mer de 2 900 m<sup>3</sup>/jour de capacité d'eau produite.

Cette installation qui doit être mise en service en 15 mois servira à l'alimentation en eau douce du complexe d'éthylène/polyéthylène construit pour QAPCO à Umm Said au Qatar. Weiritam assurera également la formation des exploitants de l'unité de dessalement.

Jusqu'à une époque récente, Weiritam était surtout implantée en Afrique du Nord et en Libye où de nombreuses installations sont en fonctionnement ou en cours de montage. Le développement des activités dessalement de la société Weiritam dans la péninsule arabe est confirmé par ce nouveau contrat au Qatar dont la signature intervient juste à l'issue des essais officiels des installations d'Al Wajh et de Duba fournies clé en main par Weiritam en Arabie Saoudite pour Saline Water Conversion Corporation.

### Usine belge d'additifs d'huiles de lubrification

McKee-Tractionel Petrochem Engineers (MTP), filiale commune de Traction et Électricité et de Arthur G. McKee and Co, a commencé à assurer l'ingénierie d'une unité d'additifs d'huiles de lubrification qui sera exploitée par la société Edwin Cooper, filiale à 100 % d'Ethyl Corporation. L'usine sera construite à Feluy. MTP fournira aussi les services de procédé, d'ingénierie, d'approvisionnement et se chargera de la supervision du chantier pour une usine de caoutchouc bromobutyl que Polysar Belgium a décidé de construire à Zwijndrecht.

### Contrats pour Pec Engineering

Pec-Engineering, société appartenant au groupe Entreprise Minière et Chimique, vient de se voir confier pour le compte de la Société Ivoirienne d'Engrais (SIVENG) la réalisation « clé en main » d'un atelier de granulation d'engrais complexes N.P.K. d'une capacité nominale totale annuelle de 120 000 tonnes métriques.

Le procédé et le savoir-faire utilisés sont ceux de la société Gardinier France S.A.

Cet atelier sera construit sur le site de l'usine que la SIVENG exploite à Abidjan-Vridi (Côte d'Ivoire). La mise en route est prévue pour 1981.

Il faut signaler que c'est le 49<sup>e</sup> atelier d'engrais complexes (liquides ou granulés) que Pec-Engineering construit dans le monde (dont 16 dans les 5 dernières années), aussi bien dans les pays en voie de développement que dans les pays de l'Est ou dans les pays occidentaux.

D'autre part, Pec-Engineering, va exécuter pour la société Industrie Anlagen Import (en RDA) et dans le cadre du contrat obtenu par Creusot-Loire Entreprise en tant qu'entrepreneur général, l'étude détaillée d'une unité de production de nitrate d'ammonium cris-

tallin de 86 tonnes/jour et de nitrate d'ammonium poreux de 160 tonnes/jour suivant le procédé Kemanord.

L'unité sera construite sur la nouvelle plate-forme industrielle de Rostock. La mise en route est prévue pour 1983.

### Nouvelle usine d'urée à Toulouse pour A.P.C.

La société A.P.C., filiale de CdF Chimie, a décidé de construire sur sa plate-forme de Toulouse, une usine capable de produire 750 tonnes par jour d'urée granulée. Cette unité, dont la mise en service est prévue pour le second semestre de 1981, remplacera l'unité actuelle de 450 tonnes/jour devenue obsolète. Pour assurer l'investissement, de l'ordre de 150 MF, A.P.C. recevra de l'État, via CdF Chimie, deux dotations successives au capital de 25 millions de francs chacune.

Cette nouvelle usine consolidera l'activité de la plate-forme de Toulouse. Outre son utilisation comme engrais, l'urée est en effet à Toulouse la matière de base pour la production de mélamine, de colles aminoplastes et

urée-formol, d'acide cyanurique et de ses dérivés.

En 1981, la capacité globale du groupe CdF Chimie atteindra 615 000 tonnes d'urée par an, avec une production répartie entre les usines de Toulouse, Besch (Sarre), Gonfreville et Oissel.

### Unité de dépoussiérage pour four à plomb

La société Bahco France, spécialiste des problèmes d'environnement industriel, a livré et mis en route pour le compte de la Société CFEC à Outarville, une unité de dépoussiérage pour la captation et l'épuration de gaz de deux fours à plomb de deuxième fusion.

Les gaz sont aspirés au-dessus des portes de chargement et du bec de coulée ainsi qu'autour des cuves de maintien. L'unité de dépoussiérage est constituée d'un filtre à cassettes dont la conception est actuellement unique sur le marché.

En effet, pour la récupération des poussières toxiques, il était nécessaire de prêter une



attention toute particulière aux problèmes de maintenance de l'unité de filtration. Dans les filtres utilisés, les manches ont été remplacées par des cassettes filtrantes peu encombrantes et facilement accessibles par la face latérale du filtre. Cette technique évite d'avoir à pénétrer dans le filtre en cas d'entretien ou de changement du média filtrant. Toutes les interventions se font à l'extérieur du filtre sans danger pour le personnel.

### La raffinerie de Al Jubail de Shell

Badger B.V., filiale de The Badger Company Inc., a été retenu par Shell Internationale Petroleum Maatschappij, La Haye (Pays-Bas), afin de prêter son concours pour les travaux d'engineering et de coordination requis en vue d'établir la spécification d'un projet de raffinerie. Cette raffinerie, de capacité 250 000 barils/jour, sera implantée sur un site vierge à Al Jubail, en Arabie Saoudite. La spécification du projet doit être établie pour le 31 mars 1980.

### Nouvelle usine de méthylcellulose à Doel

A Doel, sur la rive gauche de l'Escaut près d'Anvers, la nouvelle fabrique de Henkel Belgium pour méthylcellulose a été inaugurée.

Le bâtiment de production est construit sur un terrain de 5 ha et a entraîné un investissement de plus de 800 millions de FB, dont 48 millions pour une station d'épuration des eaux.

La production de méthylcellulose, qui est fabriquée en Belgique pour la première fois, atteindra à pleine capacité les 3 500 tonnes par an, dont 90 % sont destinées à l'exportation.

### Accroissement de la capacité de production de phosphate pour IMC

International Minerals and Chemical Corporation projette d'accroître substantiellement sa production de minerai de phosphate et de phosphates concentrés. Un premier programme de dépenses d'environ 12 millions de dollars est prévu pour ces projets d'augmentation de 2 à 3 millions de tonnes de la capacité d'extraction de minerai de phosphate. IMC a également l'intention d'accroître de 50 % (450 000 tonnes environ) la capacité de production de phosphates concentrés grâce à la construction d'une nouvelle usine à proximité des installations de Mulberry en Floride.

Plusieurs années seront nécessaires pour mener à bien ce programme qui coûtera, selon les estimations, entre 400 et 450 millions de dollars.

IMC est le plus grand producteur mondial

privé de produits de base pour engrais (phosphates et potasse). La société est également le premier fabricant américain de composants à base de phosphate et de potassium pour l'alimentation animale. Elle commercialise enfin dans le monde entier des produits destinés à la chimie, à l'industrie et à l'élevage ainsi qu'aux centrales électriques.

### Gaz naturel liquéfié

Le procédé Tealarc, commercialisé par Technip et Snamprogetti, vient d'être retenu pour la réalisation d'une unité de liquéfaction de gaz qui sera construite à Dynevor Arms, dans le Sud du pays de Galles. Cette unité de petite capacité (205 tonnes par jour) est destinée à l'écrêtement des pointes de consommation de gaz. L'ingénierie de base sera effectuée par Technip Snamprogetti. Le procédé Tealarc a été récemment choisi par Sonatrach et Petrocanada pour deux usines de GNL de grande capacité.

### Les coccinelles indicateurs biologiques ?

Des biologistes russes ont découvert que les Coccinellidae sont très sensibles à la pureté de l'atmosphère, et que la teinte de leurs ailes donne des indications précises sur le degré de pollution du milieu environnant.

# HPLC SYSTEMES

## VANNES RHEODYNE



- Injection partielle ou totale
- Boucle interchangeable
- Pression 490 Bars

**PRIX : de 1785 à 3014 F HT**

## COLONNES



### ● Analytiques

Tout type disponible à partir de 750 F

### ● Semi-préparatives

- 1/2", 1" (25 cm)
- remplies par voie humide
- granulométrie 7 µ, 10 µ, 5-20 µ
- Séparation jusqu'à 1 g

**EXEMPLE : 25 cm - Si 10 µ  
4820 F H.T.**

## DETECTEUR UV



- Zéro automatique (commande extérieure)
- Cuve analytique 8 µ l parcours 10mm
- Cuve préparative 8 µ l
- parcours 2 mm
- Dérive 0,0002 D.O. par heure

**PRIX : 9400 F H.T.**

# IREC

11, Av. de la République, 91230 MONTGERON - Tél. : 903.85.02.+

### A.T.P. « Chimie et environnement »

Le but de cette Action Thématique Programmée est d'apporter une connaissance plus approfondie sur les modes de formation et d'évolution des agents de nuisances et de leurs interactions avec les réactifs de traitement. Dans cet appel d'offres, le programme de recherche a été focalisé sur un nombre limité de classes de composés, les propositions devant préciser la nature de la pollution mise en jeu. Les classes suivantes de produits chimiques seront étudiées :

- solvants industriels,
- hydrocarbures aliphatiques, aromatiques (par exemple, déversements pétroliers en mer du type de celui de l'Amococadix),
- aldéhydes et cétones,
- nitrosamines,
- organohalogénés et organophosphorés,
- métaux et organométalliques,
- phénols,
- matières particulaires,
- tensioactifs,
- espèces radicalaires et ioniques de l'atmosphère,
- dérivés azotés.

Les recherches concerneront particulièrement les interactions responsables d'effets

synergiques ou antagonistes, les intermédiaires de dégradation dans le milieu naturel (air, sol, eau) ainsi que les métabolites.

Les axes de recherche suivants seront retenus :

#### Détection des agents de nuisance

- définition de nouveaux capteurs sélectifs, capables d'opérer dans des conditions réelles,
- problème des interférences,
- caractérisation de l'état chimique des polluants.

#### Réactivité des polluants

- mécanismes de leurs formations et de leurs transformations,
- cinétiques en milieu dilué, ainsi que dans des conditions de disparité de concentration.

#### Cycles de polluants, en particulier transferts entre différentes phases, problèmes de fixation et d'accumulation.

*Date limite de dépôt des dossiers (en 30 exemplaires) : 30 octobre 1979.*

## 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.    90 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





## Commission de chromatographie

### Réunion du mercredi 21 novembre 1979

La réunion débutera à 9 heures, dans l'amphithéâtre Paul Langevin de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris 5<sup>e</sup>.

Sur le thème *La chromatographie en couche mince. Que peut-on en attendre encore aujourd'hui ?*, les communications suivantes seront présentées :

- *Modern quantitative TLC and HPTLC; methodic and economic aspects*, par Mlle

Dr. U. Hezel (Carl Zeiss, Oberkochen, Allemagne).

- *Progrès récents en chromatographie en couche mince*, par M. A. M. Siouffi (Université d'Aix-Marseille III).

- *État actuel de la chromatographie en couche mince et perspectives d'avenir*, par M. Lamotte (Service central de microanalyse, CNRS, Villeurbanne).

## Commission de spectroscopie photoélectronique et de spectroscopie Auger

Une réunion organisée en commun avec la Société de Chimie Physique, sous la présidence du Professeur Champetier, aura lieu le mercredi 5 décembre 1979, à 16 h 30, dans l'amphithéâtre Paul Langevin de l'École

Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris 5<sup>e</sup>.

Le Prof. C. K. Jørgensen présentera la conférence suivante : *Spectrométrie photoélectronique (ESCA) dans la chimie des surfaces*.

Pour tout renseignement complémentaire, s'adresser au Secrétariat du G.A.M.S., 88, Boulevard Malesherbes, 75008 Paris. Tél. : 563.93.04.

Au cours du dernier trimestre 1979 paraîtra...

un livre indispensable à tous les chimistes

# Le compendium de la nomenclature en chimie analytique

*Adaptation française du « Compendium of analytical nomenclature »*

*(règles définitives 1977)*

*publié en 1978 par la Division de chimie analytique de l'IUPAC*

1 volume d'environ 200 pages édité par la S.C.F.

**68 Réunions**

Division Chimie analytique; Groupe de radio-chimie :  
Journée d'étude « Étalonnage et précision en analyse par  
activation », du mardi 20 novembre 1979, à Saclay.

**68 Communiqués**

Assemblée générale annuelle 1980.

**68 Sections régionales**

Section de Dijon-Besançon  
Section de Strasbourg

**70 Nouveaux Membres**

**70 Plis cachetés.**

**Annuaire 1979-1980.**

N'oubliez pas de renvoyer à la Société  
Chimique de France, avant le 15 octo-  
bre 1979, le questionnaire que vous avez  
reçu récemment.

Nous vous rappelons que *seuls les  
renseignements inscrits sur le question-  
naire seront publiés dans l'annuaire* et  
que sans réponse de votre part, vous n'y  
figurerez que par vos nom et prénom.

**Édition française des règles  
de nomenclature  
pour la chimie inorganique**

Un numéro spécial de 64 pages du « Bulletin », édité par la Société  
Chimique de France, présentant les règles formulées, en 1970, par  
la Commission de nomenclature en chimie inorganique de l'I.U.P.A.C.

**Prix : 40 F.**

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

Il ne sera pas délivré de facture.

## Réunions

### Division Chimie analytique et chimie des solutions

#### Groupe de radiochimie

##### Étalonnage et précision en analyse par activation.

Une Journée d'étude, sur ce thème, aura lieu, dans la Salle du Conseil de l'I.N.S.T.N. (C.E.N./SACLAY), le mardi 20 novembre 1979, à partir de 9 heures. Le programme est le suivant :

9 heures, Accueil des participants.

9 h 15, G. Beurton (Aluminium-Pechiney, Voreppe) :

*Exactitude et précision des dosages de routine en activation neutronique. Application à l'analyse des alliages d'aluminium.*

9 h 45, G. Pinte et S. May (Laboratoire Pierre Süe, C.E.A. Saclay) :  
*Utilisation d'une résine synthétique A I E A comme étalon multiélémentaire.*

10 h 15, R. Mellet (Centre National d'Études des Télécommunications, Bagneux) :

*Stoechiométrie des niobates doubles en analyse par activation.*

10 h 45, Pause.

11 heures, V. Strijkmans et C. Vandecasteele (Université de Gand, Belgique) :

*Les méthodes d'étalonnage en analyse par activation par particules chargées.*

11 h 30, G. Blondiaux, M. Valladon et J. L. Debrun (G.A.R.N.A.C., CNRS Service du cyclotron Orléans) :

*Problèmes d'étalonnage et de précision en analyse par irradiation avec des particules chargées.*

12 heures, C. Heitz, J. Cailleret, J. Lagarde, Cl. Scharager et P. Siffert (Centre de Recherches Nucléaires de Strasbourg-Cronenbourg) :

*Sensibilité et précision dans la détermination des traces d'éléments légers ( $13 \leq Z < 18$ ) par fluorescence X induite par des ions argon.*

12 h 30, Repas \*.

14 h 30 à 16 h 30, Table-ronde à laquelle la participation active de tous est souhaitée.

Aucune formalité n'est nécessaire pour entrer directement à l'I.N.S.T.N. Par contre, les personnes désireuses d'utiliser les services de cars du C.E.A. et n'ayant pas de laissez-passer, sont priées de se mettre en rapport avant le 01.11.1979 avec M. Gilles Revel, Laboratoire d'analyse par activation Pierre Süe, B.P. n° 2, C.E.N./Saclay, Bât 37, 91190 Gif-sur-Yvette. Tél. : 941.80.00 ; poste 46.17. Les lieux et heures d'arrêt des cars pourront ainsi leur être communiqués (indiquer les points de départ : portes de Paris ou communes de banlieue).

\* Le repas pourra être pris en commun à la cantine des cadres du C.E.N./Saclay. Une salle sera réservée.

## Communiqués

### Assemblée générale annuelle 1980

L'Assemblée générale annuelle 1980 de la Société Chimique de France aura lieu à Bordeaux du 10 au 12 septembre.

Le programme scientifique sera composé de conférences plénières d'intérêt général, de conférences de Division et de communications orales dans les disciplines :

● Chimie organique (On notera que les « Journées de chimie organiques » de 1980 se dérouleront dans le cadre de l'Assemblée générale annuelle).

● Chimie du solide (Le Colloque biennal aura lieu également dans le cadre de l'Assemblée générale annuelle).

● Chimie physique.

● Enseignement de la chimie.

Des communications par affiches sont prévues, si nécessaire, dans toutes les disciplines.

**Comité d'organisation (Bordeaux) :**

A. Bertrand, C. Clément, J. Dunoguès, J. Etourneau, Yvette Haget, P. V. Huong (Président), J. Jousot-Dubien, R. Lalande, M. Loudet, M. Pereyre, J. P. Pillot (Secrétaire), J. M. Reau, L. T. Thibault et A. Tressaud.

## Sections régionales

### Section de Dijon-Besançon

#### Réunion du samedi 19 mai 1979

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à la Faculté des Sciences de Dijon, les communications suivantes ont été présentées :

R. Broussier, J. D. Olivier et B. Gautheron (Laboratoire de chimie des organométalliques, Faculté des Sciences « Gabriel » 21000 Dijon) :

*Synthèse et réactions de dérivés monocyclopentadiényliques du niobium(IV). Recherche de voies d'accès à des complexes di- $\eta^5$ -cyclopentadiénylniobium dissymétriques.*

Y. Mugnier, E. Laviron (Laboratoire de polarographie organique, Faculté des Sciences « Gabriel », 21000 Dijon) :

*Contribution à l'étude du mécanisme de la réduction électrochimique de l'azobenzène (cis et trans) en milieu protique.*

Y. Mugnier et E. Laviron (Laboratoire de polarographie organique, Faculté des Sciences « Gabriel », 21000 Dijon) :

*Contribution à l'étude du mécanisme de la réaction d'Ulmann.*

P.A. Mari, J. P. Larpin (Laboratoire de recherche sur la réactivité des solides, Faculté des Sciences Mirande, 21000 Dijon) :

*Effet d'une oxydation préalable sur le comportement d'alliages (Fer-*

*Chrome-Aluminium*) dans un mélange  $H_2 - SH_2$  à haute température. L. Belkbir (Laboratoire de recherche sur la réactivité des solides, Faculté des Sciences Mirande, 21000 Dijon) :  
*Cinétique de déshydruration de  $LaNi_5$  faiblement substitué.*  
D. Ciosmak, M. T. Mesnier, J. C. Niepce et G. Watelle (Laboratoire de recherche sur la réactivité des solides, Faculté des Sciences Mirande, 21000 Dijon) :  
*L'analyse des profils de raies de diffraction des rayons X. Son utilisation en réactivité des solides.*  
Y. Pouranru, S. Toesca, J. C. Colson (Laboratoire de recherche sur

la réactivité des solides, Faculté des Sciences Mirande, 21000 Dijon) :  
*Corrosion sèche sous contrainte du cuivre par le sulfure d'hydrogène.*  
M. Camelot et B. Benali (Laboratoire chimie physique, Besançon) :  
*Le trioxyde de molybdène à grandes surfaces. Ses propriétés superficielles.*  
A la suite de cette séance de communications M. J. Fraissard (Laboratoire de chimie des surfaces, Université Pierre et Marie Curie, Paris) a fait une conférence sur le sujet suivant :  
*Propriétés superficielles des catalyseurs solides et adsorption : quelques exemples d'études par RMN.*

## Section de Strasbourg

### Réunion du vendredi 26 janvier 1979

Au cours de cette réunion, les communications suivantes ont été présentées :

C. J. Goetz-Grandmont et M. J.-F. Leroy (Laboratoire de chimie minérale, ENSCS, Strasbourg) :

*Bromure hexabromoantimonate de di (diméthylbromosulfonium) :*  
 $[(CH_3)_2SBr]^+ Br^-$ ,  $SbBr_6^-$ .

J.-L. Martin, J.-P. Brunette, M. J.-F. Leroy et G. Stulz\* (Laboratoire de chimie minérale, ENSCS, Strasbourg et \*Laboratoire de chimie hétéroorganique, Université de Bretagne occidentale, Brest) :

*Extraction des métaux en phase liquide-liquide par les  $\beta$ -cétophosphonates.*

G. Schlewer, J.-L. Stamp et C. Benezra (Laboratoire de dermatochimie, clinique dermatologique, Hospices civils, Strasbourg) :  
*Allergie de contact : étude structure-activité d' $\alpha$ -méthylène  $\gamma$ -butyrolactones.*

J.-P. Corbet et C. Benezra (Laboratoire de dermatochimie, Hospices civils, Strasbourg) :

*Essais de synthèse de la  $\beta$ -hydroxy  $\alpha$ -méthylène  $\gamma$ -butyrolactone et dérivés.*

G. Maire, P. Legare et G. Lindauer (Laboratoire de catalyse et chimie des surfaces, Institut de Chimie, Strasbourg) :

*Characterization of Surface Structure Dependence for Interactions of Oxygen with well-defined Platinum surfaces.*

G. Maire, P. Bernhardt, P. Legare et G. Lindauer (Laboratoire de catalyse et chimie des surfaces, Institut de Chimie, Strasbourg) :

*Change of step Configuration during Hydrogen Interaction with Platinum stepped Surfaces.*

L. Hilaire, P. Legare et G. Maire (Laboratoire de catalyse et chimie des surfaces, Institut de Chimie, Strasbourg) :

*Ségrégation superficielle dans les alliages Pd-Au et Pt-Au.*

C. Chaumont, H. Laville, J.-B. Monteil et J.-C. Bernier (Département science des matériaux, ENSCS, ERA 679, Strasbourg) :

*Rapide quenching in ferrimagnetic oxides.*

M. Drillon et L. Padel (Département science des matériaux, ENSCS, ERA 679, Strasbourg) :

*Exchange interactions in binuclear clusters.*

F. Vierling (Laboratoire de chimie physique, ENSCS, ERA 166, Strasbourg) :

*Transferts électroniques en solution. Cinétique de l'oxydation par le brome de complexes aminopolycarboxyliques du manganèse (II).*

*Mécanisme par sphère interne. Application de la théorie de Marcus.*  
F. Arnaud-Neu et M. J. Schwing-Weill (Laboratoire de chimie physique, ENSCS, Strasbourg) :

*Thermodynamics of complex formation in solution between heavy metals and macrocyclic ligands.*

B. Spiess, F. Arnaud-Neu et M. J. Schwing-Weill (Laboratoire de chimie physique, ENSCS, Strasbourg) :

*Stabilité dans le méthanol des complexes de Cu(II), Zn(II) et Ag(I) avec des ligands diaza-polyoxamacrocycliques : comparaison avec les solutions aqueuses.*

J. Lagrange, P. Lagrange et K. Zare (Laboratoire de chimie physique, ENSCS, Strasbourg) :

*Étude de chélates aminocarboxyliques de Mo(VI), W(VI) et V(V).*

J.-P. Barbier, R. Bender et P. Braunstein (Laboratoire de chimie de coordination, Institut Le Bel, Strasbourg) :

*Complexes moléculaires polymétalliques.*

P. Braunstein et D. Matt (Laboratoire de chimie de coordination, Institut Le Bel, Strasbourg) :

*Complexes de métaux de transition avec des phosphines fonctionnelles.*

J.-C. Collin, P. Lagrange et J.-P. Schwing en collaboration avec J. A. Osborn, ERA 121 (Laboratoire de chimie physique et électroanalyse, ENSCS, ERA 166, Strasbourg) :

*Étude physico-chimique des complexes macrocycliques du cuivre susceptibles d'activer ou de transporter des petites molécules ( $O_2, CO, NO, \dots$ )*

C. M. Wolff, H. A. L. Dabbagh et J.-P. Schwing, en collaboration avec H.-A. Mottola\* (Laboratoire de chimie physique et électroanalyse, E.N.S.C.S., ERA, Strasbourg et \*Oklahoma State University, USA) :

*Dosages répétitifs, à cadence élevée, par injection d'échantillons dans un circuit fermé à circulation continue.*

R. Gresser, A.-M. Albrecht-Gary et J.-P. Schwing (Laboratoire de chimie physique et électroanalyse, ENSCS, ERA, Strasbourg) :

*Dissociation des cryptates de potassium et de thallium : étude cinétique.*

C. G. Wermuth (Laboratoire de chimie organique, UER des Sciences Pharmaceutiques, Strasbourg) :

*A convenient synthesis of  $\gamma$ -ethoxybutyrolactones, a stable precursor of succinic semialdehydes.*

P. Zilliox, P. Zimmermann, J. Bourguignon et C. G. Wermuth (Laboratoire de chimie organique, UER des Sciences Pharmaceutiques, Strasbourg) :

*Synthèse et réactivité de butanolides et de buténolides  $\beta$ -substitués.*

G. Friedmann, M. Brini et H. Aichaoui (Laboratoire de synthèse organique, Institut de Chimie, Strasbourg) :

*Greffage d'un médicament hypoglycémiant sur support polymérique : résultats préliminaires.*

M.-H. Zimmer, F. Choplin et G. Kaufmann (Laboratoire de modèles informatiques appliqués à la synthèse, Institut Le Bel, Strasbourg) :

*Stratégie en synthèse assistée par ordinateur.*

J. Ritzler et M. Gross (Laboratoire d'électrochimie, Institut Le Bel, Strasbourg) :

*Electrodes tournantes 25 000 tours/mn. Construction et usage facile.*

R. Jund, J.-F. Koenig et J. Brenet (Laboratoire d'électrochimie et de chimie physique du corps solide, Institut Le Bel, ERA, 468, Strasbourg) :

*Réalisation d'une cellule pour étude électrochimique sous pression.*

P. Chartier et B. Ba (Laboratoire d'électrochimie et de chimie physique du corps solide, Institut Le Bel, ERA 468, Strasbourg) :

*Énergie solaire. Cellules photoélectrochimiques à base de CdS polycristallin en couches minces.*

A. Leibenguth, P. Cordier et L. Jung (Laboratoire de pharmacie chimique, UER des Sciences Pharmaceutiques, Strasbourg) :

*Hétérocycles issus d'acides  $\alpha$ -hydroxy  $\gamma$ -cétoniques.*

E. Bacon, L. Jung et J.-M. Lehn (Laboratoire de pharmacie chimique et Laboratoire de chimie physique, Institut Le Bel, Strasbourg) :

*Transport d'amines biologiquement actives à travers les membranes par l'intermédiaire de composés couronnes.*

P. Seuron, M. Hibert et G. Sollandie (Laboratoire de chimie organique, E.N.S.C.S., ERA 687, Strasbourg) :

*Étude sur la chiralité dans les cristaux liquides.*

E. Tsamo, J. Suffert et A. Solladie (Laboratoire de chimie organique, E.N.S.C.S., ERA 687, Strasbourg) :

*Utilisation des complexes d'arènechrometricarbone.*

J.-C. Abbé, G. Duplâtre et A. Haessler (Laboratoire de chimie nucléaire, Centre de recherche nucléaire, Strasbourg-Cronenbourg) : *Chimie du Positronium.*

P. Anton et J. Marchal (Laboratoire de dégradation et de stabilisation des polymères. Centre de recherche sur les macromolécules, Strasbourg) :

*Le diméthyl-2,3 butène-2 capteur du dichlorocarbène produit par la radiolyse du tétrachlorure de carbone.*

P. Anton et J. Marchal (Laboratoire de dégradation et de stabilisation des polymères. Centre de recherche sur les macromolécules, Strasbourg) :

*Emploi de la radiolyse pour l'étude des antioxydants et des stabilisants UV.*

A. Deluzarche, J. Cressely, J.-P. Hindermann, M. Papadopoulos et R. Kieffer (Laboratoire de chimie organique appliquée, Institut de Chimie de Strasbourg) :

*Espèces en surface (carboxylates, alcoxydes, acyles) Intervention des espèces sur support ; mécanismes de réaction.*

B. Corbet, P. Albrecht et G. Ourisson (Laboratoire de chimie organique des substances naturelles, Institut de Chimie, Strasbourg) :

*Constituants organiques d'un sédiment récent (delta de la Mahakam, Bornéo).*

---

## Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Achard Jean-Claude, maître de recherche CNRS,

Aurelle Jacques, étudiant,

Bastien Gérard, assistant,

Mlle Benes Christiane, étudiante,

Bohm Odile, agrégée de chimie,

M. Caplain Renaud, dr. 3<sup>e</sup> cycle métallurgie,

Mlle Combellas, ingénieur EPCI,

MM. Déroutède Alain, directeur C.N.I.C.,

Durand Bernard, assistant,

Mlle Fompeydie Dominique, pharmacien,

MM. Gisselbrecht Jean-Paul, attaché de recherche,

Giusti Gérard, maître assistant,

Guesnet Patrice, ingénieur ESPCI,

Guyon François, pharmacien assistant,

Hospital Michel, maître de recherche CNRS,

Mlle Lang Catherine, dr. 3<sup>e</sup> cycle,

MM. Mimoun Hubert, ingénieur de recherche,

Neyer Jean-Marie, ingénieur,

Orillon Marc, ingénieur,

Pensec Thierry, étudiant,

Picard Christian, ingénieur chimiste,

Sapoval Bernard, directeur,

Zvegintzoff Dominique, assistant.

---

## Plis cachetés

La S.C.F. a enregistré :

● un pli cacheté de MM. A. Meyer, A. Gorgues et A. Le Coq, le 2 juillet 1979, sous le n° 1920.

● Un pli cacheté de MM. Than Dung N'Guyen, J.-Cl. Gautier et de Mlle S. Boileau, le 20 juillet 1979, sous le n° 1921.

---

**72 ISCRE 6, 6<sup>e</sup> Symposium international sur le génie de la réaction chimique, 25-27 mars 1980, Nice.**

**72 Rappel : Journées sur la technologie des lits fluidisés et dispersés, applications industrielles, 22-23 octobre 1979, Compiègne.**

**73 Médaille de Palladium : E. R. Kane.**

**73 Communiqués.**

- 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, Paris.

Prix du recueil : 100 F (A : épuisé, B : en voie d'épuisement).

- Recueil des conférences:

**Colloque sur l'analyse des gaz en continu et progrès des capteurs,**

19-21 avril 1978, Saint-Étienne.

Prix du recueil : 100 F, en voie d'épuisement.

- Recueil des conférences (vol. 1 : sections 1, 2 et 3; vol. 2 : sections 4 et 5):

**5<sup>e</sup> Conférence européenne des plastiques et des caoutchoucs,**

12-15 juin 1978, Paris.

Prix de chaque volume : 150 F.

- Recueil des communications:

**Colloque « Apport de l'informatique à l'analyse industrielle pour le contrôle et la conduite des procédés,**

18-19 septembre 1979, Villeurbanne.

Prix du recueil : 200 F.

S'adresser à la Société de Chimie Industrielle,  
28, rue Saint-Dominique,  
75007 Paris.

Tél. : 555.69.46.

## ISCRE 6

### 6<sup>e</sup> Symposium international sur le génie de la réaction chimique

25-27 mars 1980, Nice

Le 6<sup>e</sup> Symposium sur le génie de la réaction chimique se tiendra à Nice, du 25 au 27 mars 1980. Il fait suite aux symposiums de Washington, Amsterdam, Evanston, Heidelberg et Houston.

Ce 6<sup>e</sup> Symposium, ou ISCRE 6, est organisé par la Société de Chimie Industrielle sous le patronage de la Fédération Européenne du Génie Chimique (221<sup>e</sup> manifestation), de l'ACS (American Chemical Society), de l'AIChE (American Institute of Chemical Engineering) et de la CSChE (Canadian Society of Chemical Engineering). Il se tiendra à l'Hôtel Négresco de Nice.

#### Présidents :

Professeur J. Villiermaux, Laboratoire des sciences du génie chimique C.N.R.S., ENSIC, 54000 Nancy.  
Docteur P. Trambouze, Institut Français du Pétrole, Solaize.

#### **Programme scientifique :**

Des conférences plénières seront présentées chaque matin, des communications seront présentées chaque après-midi en trois sessions parallèles, en même temps qu'une série de présentations sur panneaux. Langue officielle : anglais.

#### Conférences plénières

Prof. O. Levenspiel (Oregon State University, U.S.A.) :  
General introducing, lecture : *Past present, future of chemical reaction engineering.*

Prof. D. Kunii (University of Tokyo, Japon) :  
*Chemical reaction engineering and research and development of gas solid systems.*

Prof. L. M. Pismen (Technion, Israël) :  
*Kinetic instabilities in man-made and natural reactors.*

Dr D. Thoenes (Akzo Zout Chemie, Hollande) :  
*Current problems in the modeling of chemical reactors.*

Prof. J. Bailey (University of Houston, U.S.A.) :  
*Biochemical reaction engineering and biochemical reactors.*

Dr R. E. W. Jansson (University of Southampton, Grande-Bretagne) :  
*Electrochemical reaction engineering.*

Prof. P. Le Goff (Laboratoire des sciences du génie chimique, Nancy, France) :  
*Energy balances in chemical reactors.*

Dr H. Van Landeghem (Institut Français du Pétrole, Solaize, France) :

*Mass transfer and chemical reaction in multiphase reactors.*  
Prof. K. Kugeler (Gesamthochschule Duisbourg R.F.A.) :  
*Use of nuclear energy for coal gasification.*

#### Séances de communications (Présentations orales et sur panneaux)

Kinetics and catalysis.

Mass transfer and reaction. Mixing.

Reactor models. Design studies.

Dynamics stability and control of chemical reactors.

Industrial applications. Waste processing, combustion and gasification.

Biochemical reactor engineering.

Electrochemical reactor engineering. Metallurgy. Use of new forms of energy.

#### Publication :

Toutes les communications, y compris celles présentées sur panneaux, seront publiées dans un numéro spécial de *Chemical Engineering Science* (Pergamon Press) qui sera envoyé, avant la réunion, à toutes les personnes qui se seront inscrites dans les délais. Les conférences plénières seront imprimées dans un autre numéro de la même revue et envoyées postérieurement à la réunion.

#### **Renseignements et inscriptions**

Les droits d'inscription, comprenant les proceedings (communications et conférences plénières) ainsi que la participation au cocktail d'accueil et au banquet s'élèvent à 1 000 F pour les personnes inscrites avant le 1<sup>er</sup> janvier 1980, et à 1 200 F après cette date. Pour les auteurs présentant une communication, les droits sont de 800 F. Les étudiants pourront s'inscrire (sans recueil) en payant un droit de 150 F.

Renseignements et inscriptions à la Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : 555.69.46.

Nous publierons le programme détaillé dans *L'actualité chimique*.

Les personnes qui en feront la demande recevront avant la fin de 1979 le programme contenant les titres de toutes les communications, horaires et autres informations.

---

## Rappel

### Journées sur la technologie des lits fluidisés et dispersés, applications industrielles

22-23 octobre 1979, Compiègne

Ces journées scientifiques sur la technologie des lits fluidisés et dispersés, applications industrielles, de l'Université de technologie de Compiègne, sont organisées, les 22 et 23 octobre 1979, par la Société de Chimie Industrielle. Le programme et le bulletin d'inscription

sont parus dans le numéro de septembre de *L'actualité chimique*.

Renseignements : Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : 555.69.46.



## Médaille de Palladium 1979

### E. R. Kane

Le Comité de la Médaille de Palladium de l'American Section de la Société de Chimie Industrielle a décidé d'attribuer la Médaille de Palladium pour l'année 1979 au Docteur Edward R. Kane, Président de Du Pont de Nemours Inc.

La Société de Chimie Industrielle se réjouit vivement de la distinction accordée à Monsieur Kane et lui adresse ses bien vives félicitations.

La remise du prix aura lieu à l'Hôtel Plaza de New-York, le 11 décembre prochain. Que les Membres de la Société de Chimie Industrielle qui se trouveront aux États-Unis à cette date veuillent bien la noter. Nous sommes certains qu'ils auront à cœur à assister à cette importante réunion et à apporter au Président Kane les félicitations et les vœux de ses amis français.

---

## Communiqués

### Vocabulaire quadrilingue en informatique chimique

Le Groupe de travail « Programme de calculs de routine et emploi des calculateurs électroniques en génie chimique » de la Fédération Européenne du Génie Chimique et le Laboratoire de « Génie et informatique chimiques » de l'École Centrale des Arts et Manufactures ont préparé un vocabulaire quadrilingue (allemand, anglais, français et italien) des termes les plus usuels en informatique chimique.

La réalisation matérielle a été confiée au secrétariat du Laboratoire de génie et informatique chimiques. École Centrale des Arts et Manufactures, 92290 Châtenay-Malabry. Tél. : 661.33.10.  
Prix du lexique : 50 F.

### Livres reçus

Chemical, polymer and fiber additives for low maintenance highways (Chemical technology review n° 130), sous la direction de G. C. Hoff. Noyes Data Co., 1979.

Antioxidants. Recent developments (Chemical technology review n° 127), par William Ranney. Noyes Data Co., 1979.

English translations of German standards  
Beuth Verlag GmbH, 1979.

Tampons and other catamenial receptors (Chemical technology review n° 129), par Marcia H. Gutcho. Noyes Data Co., 1979.

Detergent manufacture including zeolite builders and other new materials (Chemical technology review n° 128), par Marshall Sittig. Noyes Data Co., 1979.

Industrial wastewater cleanup. Recent developments (Pollution technology review n° 57), par Albert Yehaskel. Noyes Data Co., 1979.

Corrosion inhibitors. Recent developments (Chemical technology review n° 132), par J. S. Robinson. Noyes Data Co., 1979.

Énergétique et turbomachines, par R. Bidard et J. Bonnin. Eyrolles, 1979.

Pharmaceutical manufacturing encyclopedia (Chemical technology review n° 124), par Marshall Sittig. Noyes Data Co., 1979.

## Demandes et offres diverses

L'École Universitaire d'Ingénieurs de Lille (ITEC) cherche pour remplacer du matériel défaillant et permettre les Travaux Pratiques :

- 1 tube pour analyse par Fluorescence X C.G.R. - GF 350-2 (1 500 W) ou autre tube fluori.

- 1 moteur assurant rotation miroir (115 V 60 C/s) par spectrométrie infrarouge Perkin Elmer Mod 21.

Écrire à Monsieur Vandorpe, Université de Lille 1 EUDIL, ITEC. 59655 Villeneuve-d'Ascq Cedex. Tél. : (20) 91.92.22 poste 2443.

J.H. dégagé O.M. cherche poste de technicien, I.U.T. Chimie, Aud. lib. au D.E.A. de Chim. Anal. et Constr. de l'Envir., exp. indus., Anglais, Allem. courant. S'adresser à M. P. Meler, 34, rue de l'Oberhardt, 68000 Colmar.

Chimiste organicien diplômé en 1975 Université de Milan, expérience (3 ans) dans recherche, cherche emploi, étudie toute proposition, région indifférente. Praticien analyse instrumentale. Écrire à : Denis Vaghi, 136 rue d'Avron, 75020 Paris.

Important laboratoire pharmaceutique recherche pour le laboratoire de synthèse organique de son Centre de recherches, un chimiste niveau Docteur es-sciences, expérience peptides ou domaine analogue appréciée. Écrire à Soc. Chim. avec C.V. n° 263.

Laboratoire de chimie organique de province propose à un Docteur de 3<sup>e</sup> Cycle dans cette spécialité un travail de recherche sous contrat à partir du 1<sup>er</sup> octobre 1979, susceptible de conduire au Doctorat d'État.

Écrire avec curriculum vitae détaillé à Soc. Chim. n° 264.

**A vendre:** Bulletin de la Société Chimique de France de 1948 à 1975 : fascicules non reliés. Écrire Soc. chim. n° 265.

**A vendre :** Spectromètre de masse AEI MS 12 transistorisé, séparateur à membrane - CPG - MPM - introduction directe programmée, enregistreurs UV et plume. Bon état. IFP, Tél. : 749.02.14 (poste 2245).

---

### Table des annonceurs

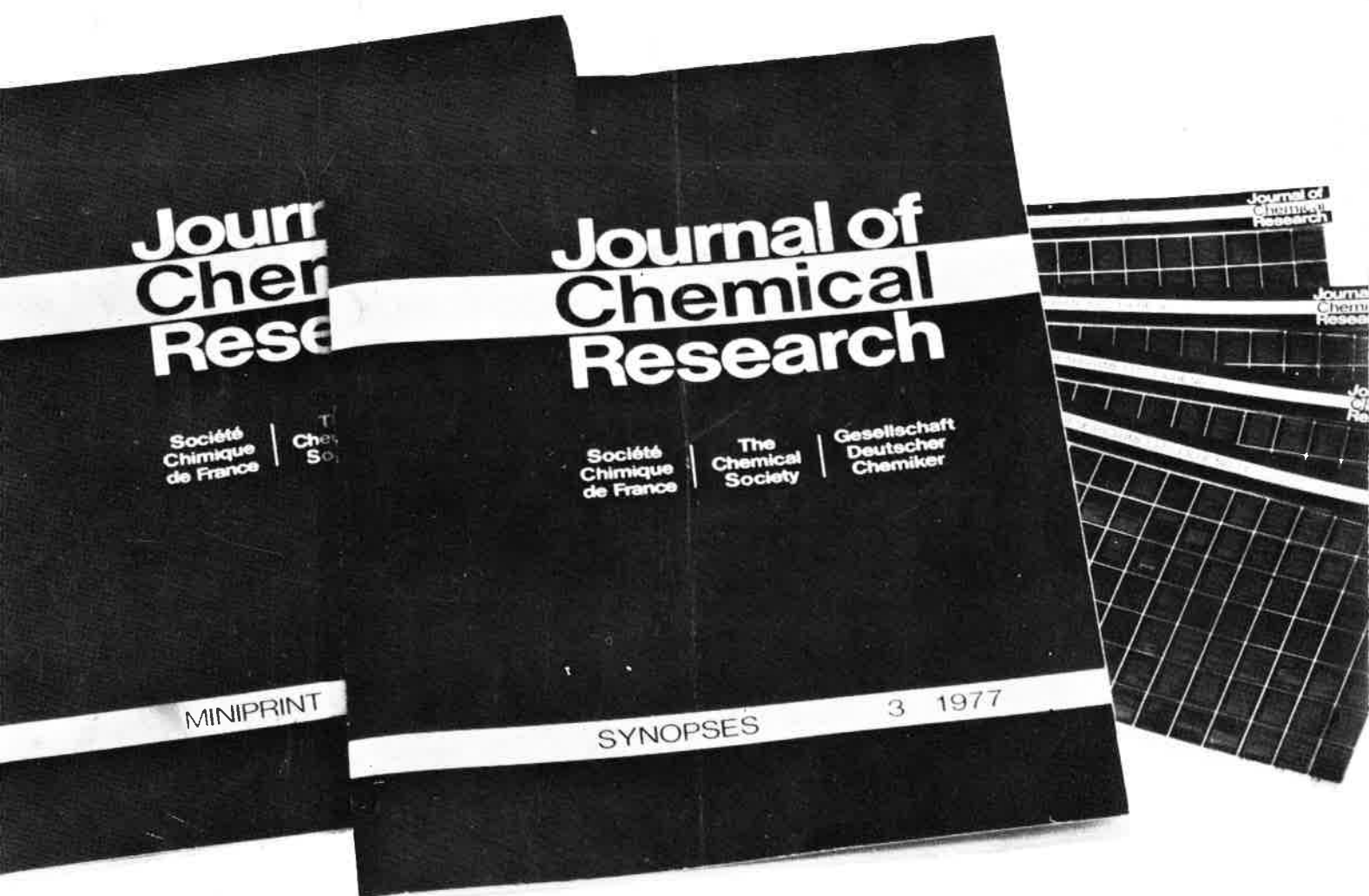
SOFRANIE . . . . .	Couv. II	GLASSWERK. . . . .	29
A.P.V. . . . .	4	VARIAN . . . . .	49-51
LANCER . . . . .	6	LIREC . . . . .	63
MESUCORA . . . . .	6	Compendium de la Nomenclature en Chimie Analytique . . . . .	66
SOFRANIE . . . . .	14	J.C.R. . . . .	Couv. IV
INSERM . . . . .	26		

---



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