

l'actualité chimique

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

Décembre 1980

Quelles disciplines scientifiques n'évoluent pas ?
Aucune, et la chimie n'échappe pas à la règle.

Chercheurs scientifiques et spécialistes de la documentation en chimie, cette information sélective vous la trouverez, chaque mois, dans les trois éditions du

JOURNAL OF CHEMICAL RESEARCH

- Les synopses pour le signalement.
- Les micro-impressions et microfiches pour la publication, *in extenso*, des mémoires.

SYNOPSIS 1979 Issue 12 (December)

Pour la France et les Pays francophones conditions d'abonnement sur demande auprès de la

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE
250, rue Saint Jacques
75005 PARIS (Tél. 354.20.78)

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
Société Rhône-Poulenc (Vitry-sur-Seine)
Louis Bobichon
Société Rhône-Poulenc (Paris)
Alain Derome
Union des Industries Chimiques (Paris)
Henri Dupin
C.N.A.M. (Paris)
Francis Fauvarque
P.C.U.K. (Paris)
José Fripiat
C.N.R.S. (Orléans-la-Source)
Roland Gauguin
Société Rhône-Poulenc (Paris)
Jean-Paul Guetté
C.N.A.M. (Paris)
André Képès
Philippe Pichat
CdF Chimie (Paris)
François Pierrot
Société Rhône-Poulenc (Lyon)
Pierre Potier
C.N.R.S. - I.C.S.N. (Gif-sur-Yvette)
Alexandre Revcolevschi
Université Paris-Sud (Orsay)
Yvan Schwob
École des Mines (Paris)
Georges Soussan
Université Paris-Sud (Orsay)
Jean Ville
Société Nationale Elf-Aquitaine (Paris)
Roger Viovy
E.N.S. (Saint-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. : 325.20.78

Publicité

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

Abonnements 1981

(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 165 F à cette revue.
Non-membres
France, Europe, 280 F
Afrique du Nord : 280 F
Autres pays (envoi par avion) : 380 F
Chèques au nom de la S.C.F.
C.C.P. Paris 280-28 W

Changement d'adresse

Joindre la somme de 10 F.

Prix du numéro 40 F

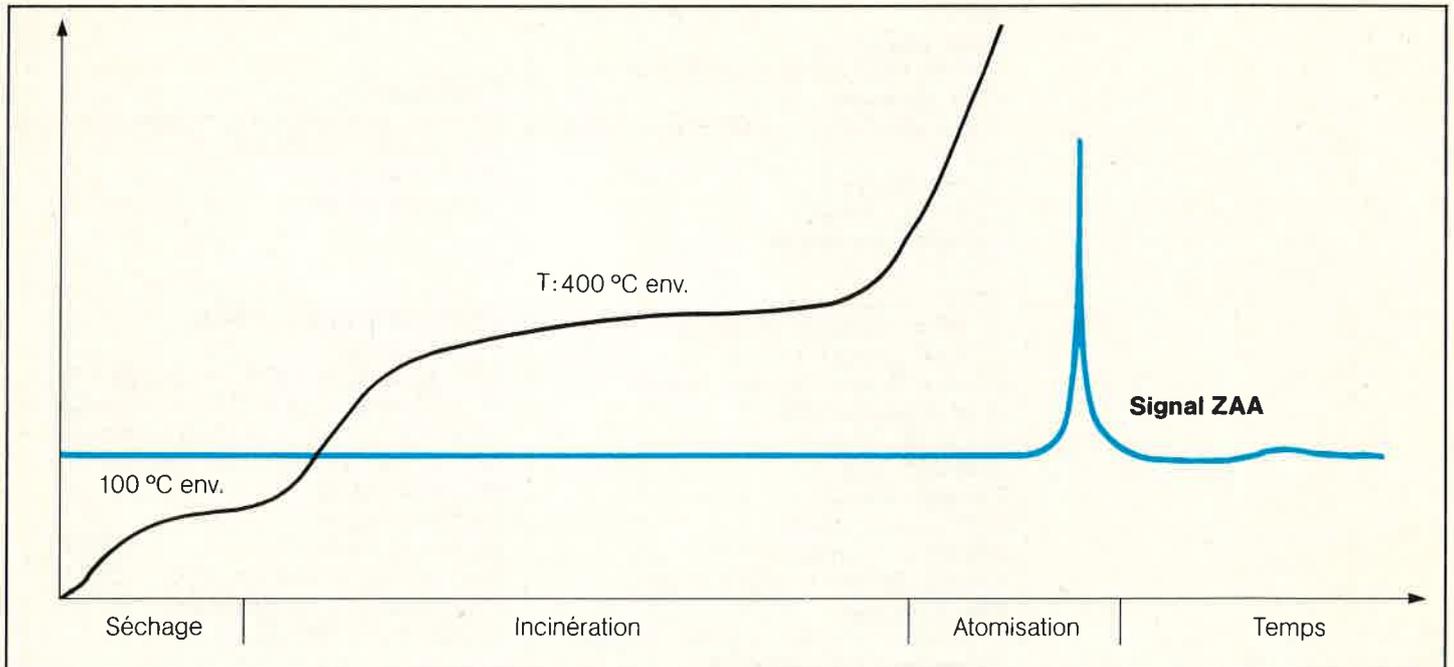
En vente uniquement aux Sièges de la S.C.F. et de la S.C.I.

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**



Absorption atomique "sans bruits de fond".



Jusqu'à maintenant, l'analyse des traces de métaux lourds était complexe, longue, et même imprécise à cause des effets de fond et des interférences que ces derniers provoquaient. Avec le SM1, l'absorption atomique fait d'un seul coup un grand pas en avant. Il est possible aujourd'hui - grâce à ce nouvel appareil d'analyse unique au monde - d'analyser des solides ou des liquides

en moins d'une minute, en éliminant tous les bruits de fond. Le secret ? L'exploitation de l'effet Zeemann permettant d'atteindre une compensation du fond pour toutes les longueurs d'ondes.

Plus d'intervention chimique, plus de préparation fastidieuse, pas d'ajustage compliqué du faisceau ni de balance d'intensité... Le nouveau spectromètre SM1 simplifie radi-

calement la détection de traces de métaux lourds dans des domaines aussi divers que la protection de l'environnement, la surveillance des déchets, le contrôle des produits alimentaires ou les examens cliniques, etc.

Siemens S.A.
39-47, bd Ornano - 93200 St-Denis
Tél. 820.61.20 poste 2434.

Nouveau spectromètre SM1 à effet Zeemann : détection immédiate des traces de métaux lourds, sans intervention chimique.



Je désire recevoir gracieusement votre documentation sur le spectromètre SM1 de Siemens.

Nom _____ Société _____ Fonction _____
Adresse _____ Tél. _____



7	Faisons le point	<i>Le chimiste et le médicament (2^e partie)</i> par J.-C. Gagnault
15	Méthodes et techniques	<i>Produits d'interaction des micropolluants de l'air. Analyse par couplage chromatographie-spectrométrie de masse</i> par R. Massot, P. Foster, M. Laffond et C. Nicotra
21	Industrie	<i>Réactions électrochimiques et génie chimique : distribution de courant et de potentiel</i> par R. Routié et G. Lacoste
27	Enseignement	<i>Méthode d'estimation de la chaleur latente de vaporisation d'un liquide</i> par René Bes <i>Faisons le point sur l'équation d'état de Tait-Tammann pour les liquides</i> par Philippe Lambilliotte et Jozsef Orszagh
33	Pages d'histoire	<i>Frédéric Joliot-Curie (1900-1958). Un des fondateurs de la chimie nucléaire</i> par Joseph Hurwic
37	Appareils et produits	
39	Communiqués	
42	Bibliographie	
43	Informations scientifiques et techniques	L'évolution des peintures dans l'industrie automobile
49	La page du C.N.R.S.	
51	Fédération Française de Chimie	
51	G.A.M.S.	Commission ESCA-Auger, jeudi 29 janvier 1981 Commission de spectrométrie de masse, mercredi 4 février 1981 Groupe de travail «Analyse des particules» 18 février 1981 Prix Bardet 1981 Cycles de perfectionnement. Calendrier 1981
52	Société de Chimie Physique	Aspects microscopiques de l'adhésion et de la lubrification, Paris 14-18 septembre 1981
53	Société Chimique de France	Assemblée générale annuelle 1980 Rapport moral du Président F. Gallais Les lauréats 1980 de la S.C.F. Approbations des comptes 1979 Communiqués : Division Chimie de coordination : 3 ^e Atelier «Photochimie des complexes de coordination», 19 et 20 juin 1980. 4 ^e Atelier «Photochimie des complexes de coordination», juin 1981, à Strasbourg Division Chimie analytique et chimie des solutions : Groupe de Thermodynamique expérimentale et des solutions, 23-24 octobre 1980 Division Enseignement de la chimie : Prix de la Division
63	Société de Chimie Industrielle	Colloque sur le bois, matière première pour l'industrie chimique, Grenoble 3-5 juin 1981 Centre de Perfectionnement Technique : Programme des stages In memoriam : Paul Vuillaume Fédération Européenne du Génie Biologique : Le génie biologique, son statut scientifique, par N.W.F. Kossen Fédération Européenne du Génie Chimique : Manifestations Fédération Européenne de la Corrosion : Films d'enseignement sur la corrosion

Couv. III Demandes et offres diverses

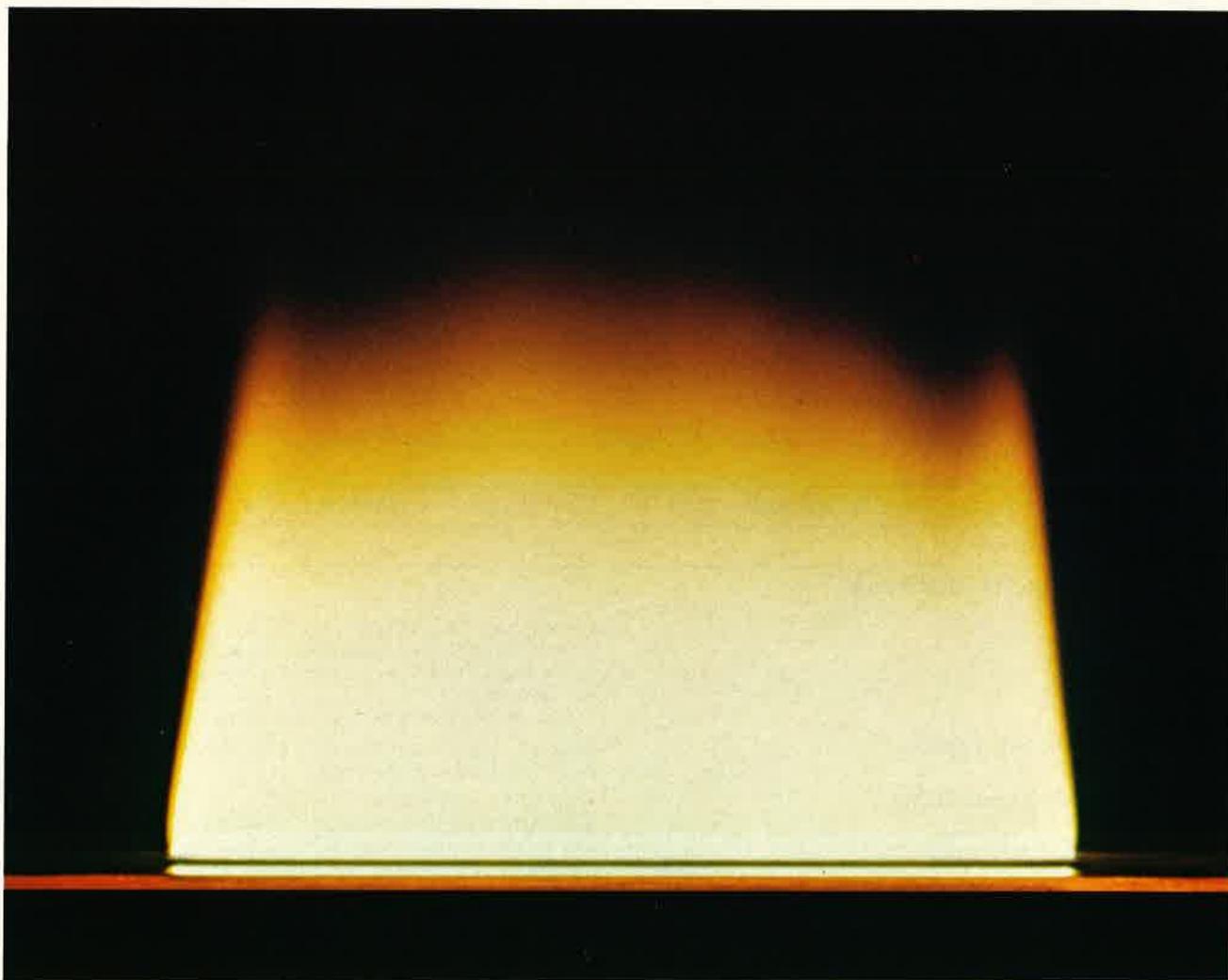
Couv. III Table des annonceurs

67 Bulletin d'abonnement 1981

Publication analysée par Chemical Abstracts Service.

De nouveau, Varian crée l'actualité en absorption atomique.

Bientôt sur le marché: un nouvel appareil pour analyses de routine.



Varian, un des constructeurs qui a fait le plus avancer la Spectroscopie AA depuis son invention, est sur le point de commercialiser une nouvelle série d'appareils d'avant garde, conçus spécialement pour les analyses de routine. Basés sur la série bien connue des X75 dont ils constituent le complément logique, ces appareils simplifient la tâche de l'utilisateur et mettent à sa disposition un automatisme et un traitement de données ultra-moderne.

En quelques mots:

L'appareil qui vous manquait chaque jour pour vos analyses de routine.

Les caractéristiques suivantes peuvent vous décider pour cet achat important:

- Microcalculateur incorporé
- Compatibilité avec les ordinateurs actuels
- Possibilité de transformation en poste de travail entièrement automatisé pour 5 étalons et 67 échantillons
- Modèles mono- et double faisceau
- Nouveau système d'atomisation dans la flamme

Pour plus amples informations, écrivez ou téléphonez au bureau Varian le plus proche.



Varian S.A. / Quartier de Courtaboeuf / BP. 12 / F-91401 Orsay / Tél. 907 78 26 — Société Varian / 2, rue de Savoie / F-69800 Saint-Priest-Mi-Plaine / Tél. (78) 90 82 12
Varian AG / Steinhäuserstrasse / CH-6300 Zug / Suisse / Tél. (042) 23 25 75

AA 81.20 f

Le chimiste et le médicament * (2^e partie)

par **J. C. Gaignault** (*Centre de recherches Roussel UCLAF, 102, route de Noisy, 93230 Romainville*).

Outre l'isolement (II.1), l'observation (II.2), le savoir faire chimique (II.3) traités en 1^{re} partie, le criblage (II.5) et le « drug design » (II.6) constituent deux autres points de départ très importants pour la recherche d'une molécule active.

II.5. Le criblage ou « screening »

Le nombre des principes actifs isolés et des molécules synthétisées, en s'inspirant ou non des modèles naturels, a augmenté rapidement dès le début du xx^e siècle. Devant cet afflux qui est allé en grandissant considérablement, on a cherché à évaluer systématiquement les éventuelles propriétés des substances naturelles et des molécules produites par synthèse, cette méthode, appelée criblage ou « screening », repose sur des tests dont le nombre ne cesse de progresser avec les développements de la biologie. Elle peut prendre deux aspects : le criblage général et le criblage orienté. Avant de les examiner, il paraît utile de définir ici le **récepteur** dont le rôle est primordial dans l'activité de toute substance endogène ou exogène.

● **Le récepteur** : la notion de récepteur, d'abord intuitive, s'est peu à peu affirmée pour les substances endogènes, puis pour des produits exogènes tels que les médicaments. Elle peut être assez large et recouvrir l'ensemble des macromolécules biologiques sur lesquelles viennent agir, de façon plus ou moins spécifique, les « ligands » (substrats d'enzymes, hormones, médicaments, toxiques, etc.). Le récepteur proprement dit, membranaire ou intracellulaire, correspond à une entité précise puisqu'il représente une sorte d'empreinte moléculaire, sur laquelle le ligand doit s'adapter aussi parfaitement que possible. L'interaction temporaire entre un récepteur et une molécule (ligand) endogène ou exogène dépend de la complémentarité des deux partenaires selon l'image clef-serrure *, elle provoque une suite d'événements à l'origine de l'effet biologique ou thérapeutique, en fonction de mécanismes qui dépendent de la nature des entités réagissantes (ligand-récepteur). En se fixant, selon son affinité, sur le récepteur, un produit peut provoquer soit une réponse agoniste quantifiable (dite activité intrinsèque), qui est alors de même nature que celle du ligand physiologique, soit une réponse antagoniste compétitive s'opposant à celle du ligand physiologique, accompagnée éventuellement d'une faible action agoniste (antagoniste — agoniste partiel). L'agoniste peut être indirect (coopératif) lorsqu'il se fixe sur un site différent du récepteur, de même l'antagoniste peut être indirect s'il n'agit pas sur le récepteur mais qu'il le déforme (allostérie). Le récepteur s'étudie grâce à des ligands radioactifs (marqueurs); l'étude des molécules médicamenteuses capables de se lier à un récepteur connu est capitale dans la compréhension des mécanismes d'action des médicaments dont il est la cible privilégiée.

● **Le criblage général** consiste à présélectionner, par des essais systématiques, les molécules qui présentent une activité intéressante.

* *Ou « La genèse du médicament vue à travers l'histoire de sa conquête par les chimistes ».*

* *A laquelle on préfère maintenant l'image de la main et du gant, qui est effectivement plus représentative de la réalité, du fait de la relative flexibilité des macromolécules qui forment le récepteur.*

te sur un ou plusieurs tests réalisés *in vivo* sur animal entier et/ou *in vitro* sur organe isolé ou sur fragment d'organe, ou bien sur préparation membranaire ou homogénat tissulaire permettant des études sur récepteur. En screening, l'affinité d'une molécule exogène pour un récepteur est décelée par son aptitude à provoquer le déplacement d'une molécule radioactive (marqueur) dont l'affinité pour le récepteur étudié est connue.

Cette façon de procéder est particulièrement intéressante pour les molécules chimiquement originales puisqu'elle permet de détecter une action parfois imprévisible. C'est, en conséquence, une bonne méthode pour essayer de valoriser des travaux de synthèse industriels ou universitaires faits *a priori* dans une autre perspective que celle du médicament. A titre d'exemple, on peut signaler qu'une série d'anilides herbicides, essayée à tout hasard en criblage général, a révélé des propriétés antiandrogènes remarquables et tout à fait inattendues (Schering 1971). Malgré son caractère aléatoire et son faible rendement, ce criblage général est encore largement utilisé car c'est un moyen non négligeable de découvrir des têtes de séries chimiques originales.

● **Plus particulier est le criblage orienté** qui se propose de chercher ou de vérifier si une molécule possède une ou plusieurs activités déterminées dans un ou plusieurs domaines préalablement définis (16). On recherche, par exemple, de cette façon les activités anticancéreuses et antibiotiques éventuelles de certaines molécules: Ce criblage orienté permet, notamment, d'établir des relations structure-activité à l'intérieur de séries chimiquement homogènes, directement exploitables en « drug design » (cf. suite). Il est utilisé aussi pour contrôler l'activité des molécules conçues dans un but déterminé.

Lorsqu'on cherche une molécule biologiquement active, ces deux aspects du criblage sont souvent utilisés conjointement. C'est-à-dire que la molécule à tester, préparée en général en suivant un fil conducteur la reliant à des analogues plus ou moins proches quant à la structure ou à l'activité souhaitée, est en priorité essayée pour l'activité attendue, mais elle est également « criblée » sur les principaux tests des grands systèmes (nerveux, cardiovasculaire...). Cette manière de procéder permet de bien connaître les entités étudiées, et de détecter très précocement les activités secondaires éventuellement gênantes. Elle a également fait largement la preuve de son efficacité en conduisant à de nombreuses découvertes majeures : propriétés hypnotique et antiépileptique des barbituriques*, antihistaminique des phénothiazines, anxiolytique des benzodiazépines, etc.

II.6. Le « drug design »

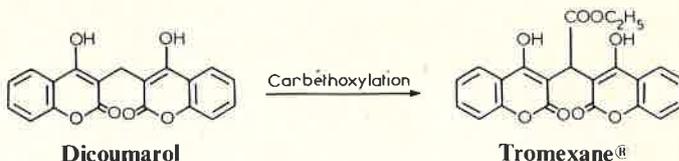
La recherche de molécules actives peut aussi se faire par « drug design »; elle s'appuie alors sur des bases aussi rationnelles que possible et repose, pour l'essentiel, sur l'établissement de relations entre les structures de molécules connues ayant des activités biologiques comparables. La prise de conscience de l'existence de relations possibles entre des structures moléculaires et certaines activités remonte probablement à l'isolement des principes actifs des végétaux, mais la confirmation de cette relation peut être considérée comme une retombée du criblage. Dans le drug design, le chimiste cherche, et ceci depuis des décennies, soit à optimiser par des modifications appropriées (modulations) les propriétés de molécules dont on connaît déjà l'activité, quelle qu'en soit l'origine (criblage, observation ou renommée), soit à conférer une propriété nouvelle à une molécule. Il peut aussi, et c'est l'aspect le plus neuf de la recherche de molécules actives, essayer de concevoir *a priori* la structure qu'une molécule devrait avoir pour exercer une activité thérapeutique déterminée (15). Quelques exemples illustreront ces aspects du drug design.

* Le premier terme de la série, d'ailleurs inactif, fut obtenu au siècle dernier dans le laboratoire de Kekulé le jour de la Sainte-Barbe, d'où le nom d'acide barbiturique.

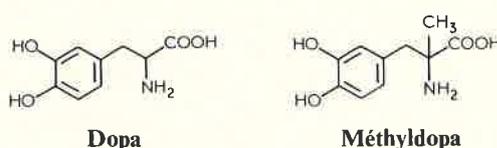
II.6.1. La modulation chimique

a) La modulation chimique simple.

Une illustration de modulation simple peut être fournie par l'exemple du dicoumarol (anticoagulant naturel, cf. précéd.) transformé, par Rosicky en 1944, en Tromexane, autre anticoagulant plus maniable car mieux éliminé :

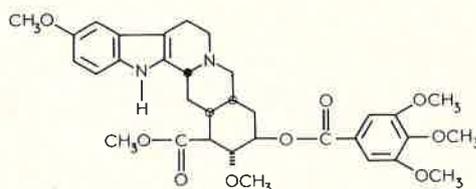
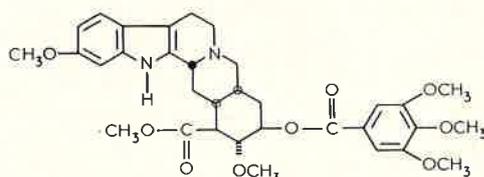


Parfois ces modulations même minimes peuvent entraîner un changement fondamental du type d'activité de la molécule de départ. C'est ce qui s'est produit lorsqu'on a méthylié en α la dihydroxyphénylalanine (DOPA).



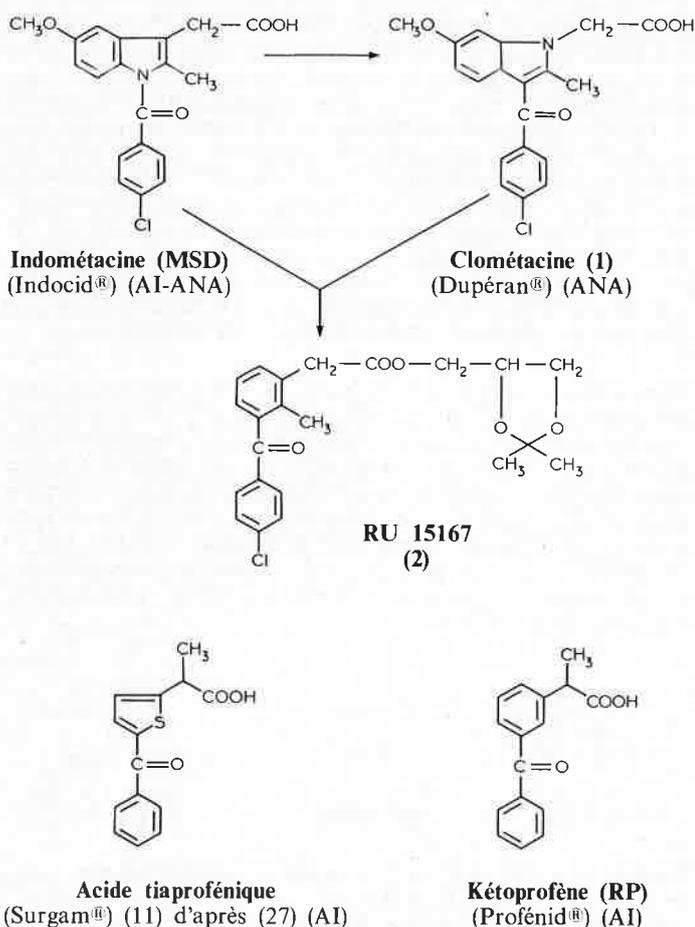
Cet acide aminé naturel est le précurseur de la dopamine, de la noradrénaline et de l'adrénaline et il exerce, de ce fait, des propriétés hypertensives indirectes alors que l' α -métyldopa est anti-hypertensive.

Il arrive aussi que le simple déplacement d'un groupe permette de dissocier des propriétés. Par exemple, Velluz et al. (32, 33) ont préparé la 10-méthoxydéséripidine (Décaserpyl®) en déplaçant, par analogie avec la sérotonine, le groupe méthoxyle de la réserpine de la position 11 à la position 10. Cette 10-méthoxydéséripidine perd pratiquement les effets de l'alcaloïde naturel sur le système nerveux central tout en conservant ses propriétés antihypertensives :



Souvent ces variations simples peuvent conduire de proche en proche à des molécules plus différenciées structurellement mais gardant, soit un profil pharmacologique voisin, soit seulement l'une des propriétés de la molécule mère.

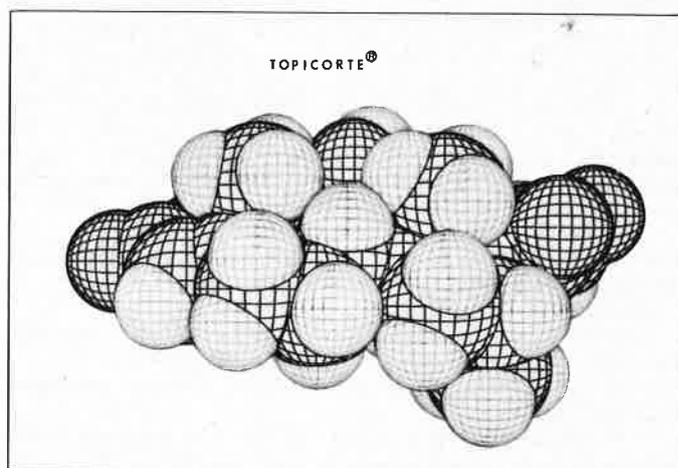
L'indométacine, anti-inflammatoire (AI) et analgésique (ANA) bien connu, a par exemple été soumise à des variations intéressantes utilisant surtout la bioisostérie (27) (Dupéran et Surgam®) et la simplification moléculaire (Surgam® et Profénid®). Effectivement, avec le Dupéran®, cette dissociation s'est faite au bénéfice de l'effet analgésique.



plus complexes pour parvenir à des modèles structuraux théoriques voisins ou éventuellement très différents ayant une certaine probabilité de présenter l'activité souhaitée.

Un premier exemple est fourni par les calculs qui permettent de déterminer les conformations que les molécules peuvent prendre grâce à leur flexibilité, afin de connaître celles qui sont les plus aptes à interagir avec un récepteur. Les résultats peuvent, le cas échéant, être utilisés pour essayer de présenter la molécule dans une conformation favorable par pontage ou substitution. On utilise ainsi des méthodes telles que le programme « Gemo »* (12), grâce auxquelles il est possible de connaître les conformations d'énergie les plus basses (états les plus stables).

On peut aussi obtenir une représentation tridimensionnelle des molécules (12), par exemple, celle du Topicort[®], à comparer avec sa formule développée conventionnelle :



La bioisostérie, propriété très utilisée en modulation moléculaire, repose sur l'observation que certains fragments moléculaires, lorsque leurs distributions électronique ou spatiale sont voisines, ont tendance à conférer le même type d'effet biologique aux molécules qui les portent, même s'ils paraissent différents en écriture chimique (35). Ainsi, ces fragments sont plus ou moins remplaçables entre eux (Tableau II).

Tableau II

Exemples	
1.	<chem>OC(=O)R</chem> \approx <chem>C1=NC=NC=N1</chem> Fonction acide \approx Tétrazole
2.	<chem>C1=CC=CC=C1</chem> \approx <chem>C1=CC=CSC1</chem> \approx <chem>C1=CC=CNC1</chem> Benzène \approx Furanne Thiophène Pyrrole
	<chem>C1=NC=NC=C1</chem> \approx <chem>C1=NC=NC=C1</chem> \approx <chem>C1=NC=CC=C1</chem> Benzène \approx Thiazole Imidazole Pyrimidine

Le programme conversationnel «SCRIPT», récemment mis au point (13), permet d'accéder, à partir du seul tracé de la formule chimique sur l'écran d'un terminal graphique, aux géométries moléculaires tridimensionnelles et aux énergies relatives des molécules organiques.

Un autre procédé consiste à essayer d'évaluer, par voies statistiques, la probabilité d'activité d'une molécule M. Pour y parvenir, on procède, par exemple, à une description préalable des relations interatomiques et des propriétés électroniques des atomes (électronégativité, paires d'électrons libres, etc.) de chacune des molécules ayant un type d'activité donné (ex. : anti-inflammatoire = AI). Cette description, après codage en chiffres (descripteurs), est entrée dans un ordinateur en même temps que le degré d'activité de chaque molécule. Par comparaison entre tous les descripteurs des molécules, l'ordinateur choisira ceux correspondant à une molécule théorique M₁ qui aurait la meilleure activité dans le type choisi (AI), du moins par rapport à celle des n molécules. Il suffit alors d'effectuer la description de la molécule M, selon le processus adopté pour les n molécules, puis de comparer les descripteurs de M à ceux de M₁, soit pour voir si M est intéressante, soit pour prévoir si l'addition ou la suppression d'un ou plusieurs descripteurs rapproche M et M₁ (24). Dans le premier

* Gemo : abréviation de géométrie moléculaire.

b) La modulation chimique reposant sur certains calculs. Indépendamment du type de démarche précédent débouchant de proche en proche sur des analogues simples ou non d'une molécule de départ connue, la modulation chimique peut utiliser des moyens

cas, on peut assimiler cette méthode à une forme de criblage théorique, alors que dans le deuxième cas elle devient une méthode de « drug design », etc.

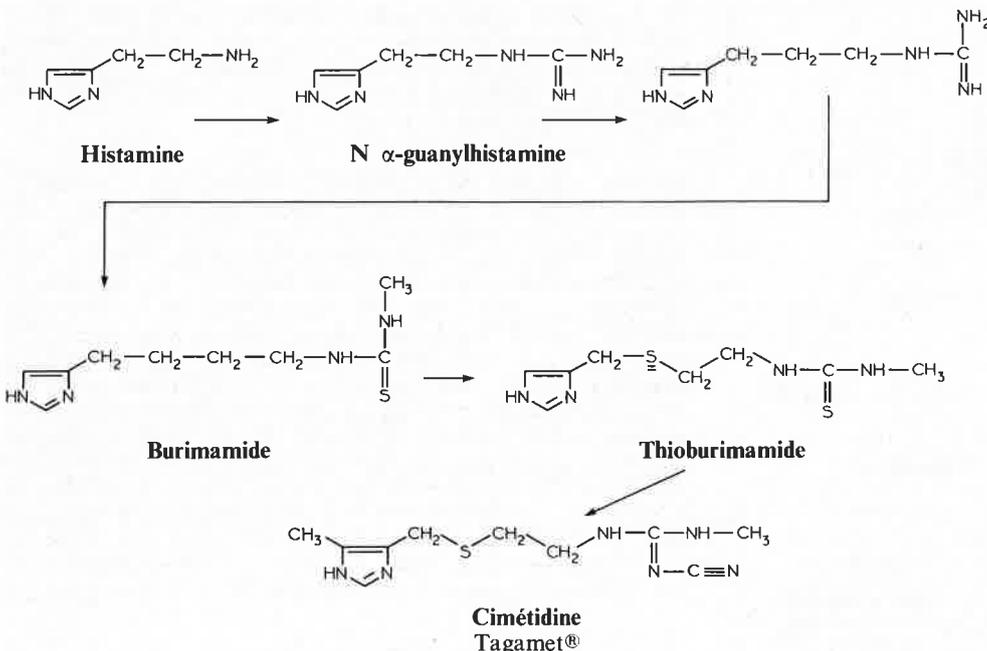
II.6.2. La conception chimique d'origine biologique

La conception *a priori* peut avoir un point de départ biologique. Dans ce cas elle ne peut se contenter de la chimie organique et des relations structure-activité. Elle utilise, en plus, des notions biologiques relatives aux mécanismes d'action, ce qui nécessite des connaissances anatomiques, physiologiques et biochimiques.

II.6.2.a : L'élaboration de ce type de conception se fait en partant d'une structure physiologique, comme, par exemple, les bronches, sur laquelle il serait intéressant d'intervenir dans une perspective thérapeutique, soit la bronchodilatation. On compare alors des molécules connues agissant sur un type de récepteurs appropriés (comme les récepteurs β adrénergiques) impliqués dans le fonctionnement de cette structure et on essaie de définir, par relations structure-activité, les caractéristiques nécessaires pour qu'une molécule soit susceptible d'exercer l'effet recherché (15).

II.6.2.b : On peut aussi prendre pour base de réflexion une molécule naturelle. Par exemple, on sait que l'histamine exerce ses effets physiologiques et pathologiques en agissant sur deux types de récepteurs (H_1 et H_2). Sa participation à la formation des ulcères gastriques est en relation directe avec sa liaison aux récepteurs H_2 , (les antihistaminiques classiques de type H_1 , ex. : les aminoalkyl-phénothiazines sont inactifs sur ce type d'affection). C'est l'origine de la longue recherche de substances capables de reconnaître le récepteur H_2 de l'histamine et de s'y lier plus fortement que cette dernière, mais sans déclencher la réponse habituelle. Sans entrer dans les détails de la découverte des antihistaminiques H_2 , fort bien analysée par Ganellin (19), qui a nécessité la synthèse de très nombreuses molécules, on peut retracer sommairement les étapes ayant conduit, par améliorations successives de l'activité antagoniste, à un produit très actif, la cimétidine :

- la modification de la structure de l'histamine,
- la découverte de l'activité antagoniste des N-guanylhistamines, qui agissent seulement à fortes doses,
- l'allongement de la chaîne,
- une nouvelle homologation de la chaîne et le remplacement de la guanidine par la thiourée conduisant au burimamide,
- la substitution du CH_2 en β par un atome de soufre conduisant au thioburimamide,
- le remplacement de la thiourée par une cyanoguanidine aboutissant à la cimétidine qui est l'antihistaminique H_2 le plus efficace actuellement sur le marché pharmaceutique.



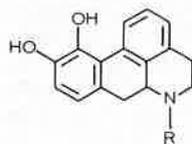
La dopamine est aussi un bel exemple de point de départ biologique ayant suscité la préparation de nombreux analogues, dérivés ou précurseurs. Des études systématiques d'anatomie pathologique *post mortem* ont révélé, dès 1938, que les lésions les plus constantes chez les parkinsoniens affectent le *Locus niger* (20) qui est un noyau constitué par des corps cellulaires de neurones dopaminergiques, contenant 80 % de la dopamine cérébrale (21), dont les prolongements (axones) s'étendent sur une autre structure du cerveau, le striatum (4, 14), où ils libèrent de la dopamine. Il était donc justifié d'essayer chez ces malades soit d'augmenter les taux de dopamine dans le système nigrostrié, soit de remplacer cette amine biogène par des produits capables d'exercer les mêmes effets sur les récepteurs dopaminergiques du striatum.

Dans le premier cas, le choix se porta sur la L-Dopa, aminoacide précurseur de la dopamine, puisque Carlsson (et al.) (10) avaient montré que seul ce précurseur de l'amine, et non l'amine, pouvait pénétrer dans le cerveau. Néanmoins, les premières expériences furent décevantes parce que la L-Dopa se décarboxylait en grande partie à la périphérie. Alors Bartholini (et al.) (3) s'avisèrent d'utiliser un inhibiteur périphérique de L-Dopa décarboxylase, le RO 4.4602. Ce produit et ceux qui lui succédèrent ne passent pas dans le cerveau et permettent d'éviter en partie l'apparition de dopamine périphérique.



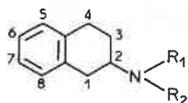
Dans le deuxième cas, on a cherché à utiliser des substances simulant l'activité de la dopamine :

- soit en partant d'alkaloïdes naturels dopaminergiques comportant le motif de cette amine et en faisant des dérivés :

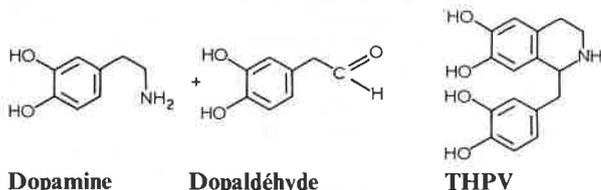


- R = CH_3 **apomorphine**
- R = H **norapomorphine**
- R = alkyl...

• soit en synthétisant des dérivés de la 2-aminotétraline comprenant aussi le motif de la dopamine et porteurs de groupes alkylés ou hydroxylés en 7 ou en 5,6 ou 7,8 du type :



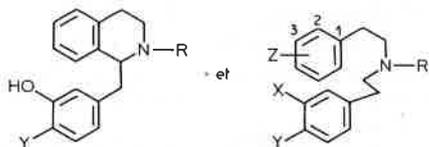
On a également suggéré que, au cours du métabolisme naturel de la dopamine, il pouvait se former de la tétrahydropapavéroline (THPV), alcaloïde proaporphinique se rapprochant de l'apomorphine qui présente des propriétés dopaminergiques ; ainsi cette molécule pourrait être douée de propriétés antiparkinsoniennes (29). Simon, Boissier et al., (28) ont recherché l'activité antiparkinsonienne de ce produit, mais ils ont été gênés par ses effets cardiovasculaires de type β -adrénergique :



Dopamine Dopaldéhyde

THPV

Dans le but d'éliminer la composante β -adrénergique de la THPV, Nédélec, Boissier (et al.) (25) ont ensuite préparé divers dérivés de cette THPV, puis des analogues ouverts (seco) plus aptes à posséder une mobilité conformationnelle comparable à celle de la dopamine :

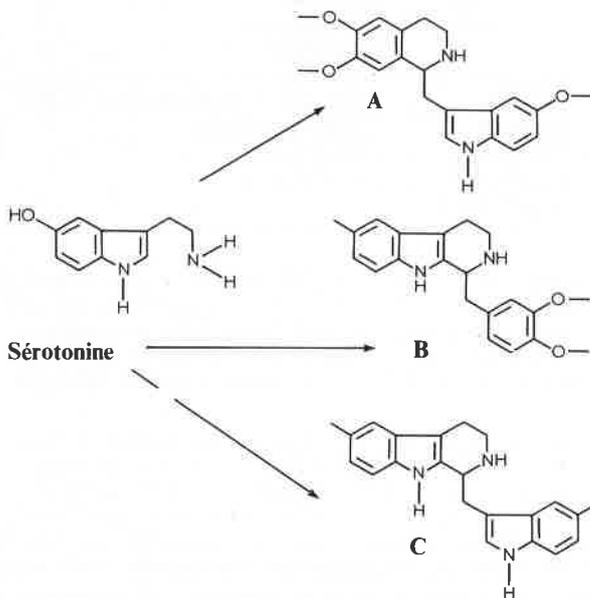


Bien que l'on sache aujourd'hui que la tétrahydropapavéroline n'a pas d'activité dopaminergique, l'hypothèse a néanmoins permis, de proche en proche, d'obtenir des dérivés dopaminergiques et de préciser que l'activité de la dopamine était conservée avec un seul OH en méta de la chaîne et renforcée par la N-propylation :

Les dérivés seco :

RU 24 213 où X = OH, Y = Z = H, R = n -C₃H₇
 RU 24 926 où X = OH, Y = H, Z = 3 - OH, R = n -C₃H₇
 sont effectivement dopaminergiques.

La sérotonine, qui intervient aussi dans de nombreux processus biologiques, a fait l'objet de raisonnements analogues ; ainsi, dans certains états pathologiques caractérisés par des insomnies ou de la



Sérotonine

A

B

C

dépression, on a préconisé l'administration de tryptophane (ou de son dérivé hydroxylé en 5), acide aminé précurseur de la sérotonine. Et partant d'une hypothèse du même type que celle qui avait présidé à la préparation de tétrahydropapavéroline à partir de la dopamine, on a envisagé la synthèse de dérivés cyclisés de la tryptamine : ceci a conduit à préparer quelques tétrahydroisoquinoléines (A) substituées en 1 par des groupes indolyl-3 méthyles (A) et des β -carbolines substituées par des benzyles (B) ou des indolyl-3 méthyles (C), susceptibles de se former *in vivo* au cours du métabolisme des amines biogènes (17, 18).

II.6.3. Du bon usage des relations structure-activité S/A

Qu'il s'agisse de l'amélioration d'un médicament connu ou de la recherche d'un principe actif conçu *a priori*, on essaie autant que possible, toujours en utilisant les relations structure-activité, de définir par comparaison la géométrie et/ou les caractéristiques électroniques d'une molécule susceptible d'exercer l'effet désiré. La difficulté de cette approche rationnelle réside notamment dans la manière d'apprécier l'activité biologique des molécules prises comme référence et dans la connaissance des mécanismes de l'action biologique.

En effet, l'activité d'une molécule dépend non seulement de son aptitude intrinsèque à réagir avec un récepteur commandant un système physiologique, mais également de son cheminement vers celui-ci, qui conditionne sa distribution. Si l'on apprécie l'activité au niveau de l'organisme entier, les problèmes d'accès au récepteur y sont inclus d'emblée, mais les molécules peuvent produire le même effet apparent par des mécanismes très différents. Si, au contraire, l'activité est mesurée au niveau du récepteur, les comparaisons sont très significatives mais elles ne tiennent pas compte de l'accès au récepteur (15). Néanmoins, l'examen de la structure des molécules ayant la même activité montre que, bien qu'une molécule soit un tout, son activité semble plus directement reliée à certains de ses fragments alors que son aptitude à atteindre la cible serait, dans un certain nombre de cas, reliée à d'autres fragments plus immédiatement en relation avec des facteurs physicochimiques.

Les fragments actifs (ou pharmacophores) sont constitués par une simple fonction chimique ou, le plus souvent, par un ensemble structural comportant des fonctions, des chaînes et/ou des cycles. La position relative de ces éléments, la répartition électronique ainsi que la géométrie de l'ensemble peuvent être capitales pour l'activité d'une molécule. (Voir des exemples de pharmacophores dans le tableau III).

Cette notion (15) doit être interprétée avec prudence, car l'activité d'un pharmacophore peut être modifiée ou supprimée par l'introduction d'autres substituants. Par ailleurs le même type de récepteur sollicité par un même pharmacophore peut se retrouver sur plusieurs systèmes physiologiques (système nerveux central, système cardiovasculaire...) et provoquer ainsi des réponses différentes selon que la molécule porteuse de ce pharmacophore atteint l'un ou l'autre de ces systèmes (15).

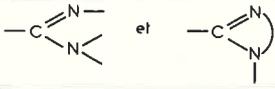
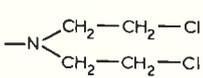
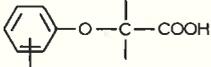
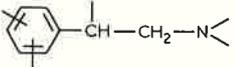
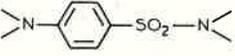
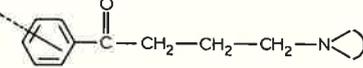
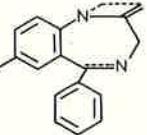
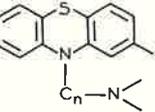
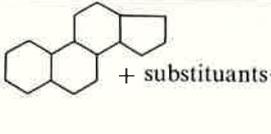
L'étude des fragments plus particulièrement impliqués dans les propriétés physicochimiques permet d'optimiser l'activité d'un type de produits par des méthodes comme celle de Hansch. Toutefois ces méthodes ne fournissent de bons résultats que dans des séries chimiques homogènes.

La réalisation de prodrogues* s'est révélée très fructueuse, notamment pour améliorer la formulation, les propriétés organoleptiques, le métabolisme, la stabilité, le passage des barrières (intestinale, cutanée, oculaire, hématoencéphalique), la répartition tissulaire, l'excrétion rénale (16).

Dans tous les cas l'établissement indispensable de relations structure-activité nécessite, pour être valable, une appréciation des mécanismes d'action des molécules médicamenteuses en relation avec les mécanismes physiologiques (15).

* Ou composé destiné à l'usage thérapeutique qui doit subir une biotransformation après administration à un organisme pour que s'exerce l'activité biologique.

Tableau III. Exemples de pharmacophores (15)

Nature du pharmacophore	Nom	Pharmacophores Structure	Activité(s) généralement induite(s)
I Fonction	amidine		antihypertensive vasoconstrictrice inhibitrice d'enzyme
	sulfone	$-\text{SO}_2-$	hypnotique anticonvulsivante bactériostatique
II Enchaînement comportant des fonctions	aminoalcool	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}<$	anesthésique locale sympatholytique antitussive psychostimulante
	moutarde à l'azote		d'agent alcoylant (anticancéreux)
III Enchaînement comportant des fonctions et des cycles	acides arylacétiques et homologues	$\text{Ar}-\text{C}_n-\text{COOH}$	anti-inflammatoire analgésique
	acides phénoxyacétiques		hypocholestérolémiante
	phényléthylamines		adrénergique antiadrénergique analgésique
	p-aminophénylsulfamide		antibactérienne
	butyrophénone		neuroleptique (tranquillisant majeur)
	benzodiazépine		anxiolytique (tranquillisant mineur)
	phénothiazine du type		neuroleptique antihistaminique antitussive antiémétique hypnotique
stéroïdes	 + substituants	alcools cétones lactone ammonium quaternaire	hormonale (sexuelle, glucocorticoïde, minéralocorticoïde) cardiotonique ganglioplégique

II.7. Intérêts propres à chacune des approches, et interrelations

Ainsi, à côté du screening, de l'observation fortuite et surtout de la modulation moléculaire, qui fournissent encore de nos jours l'essentiel des médicaments, la conception de molécules reposant sur des bases biologiques commence à prendre une place qui devrait aller en grandissant grâce aux formidables progrès de la biologie.

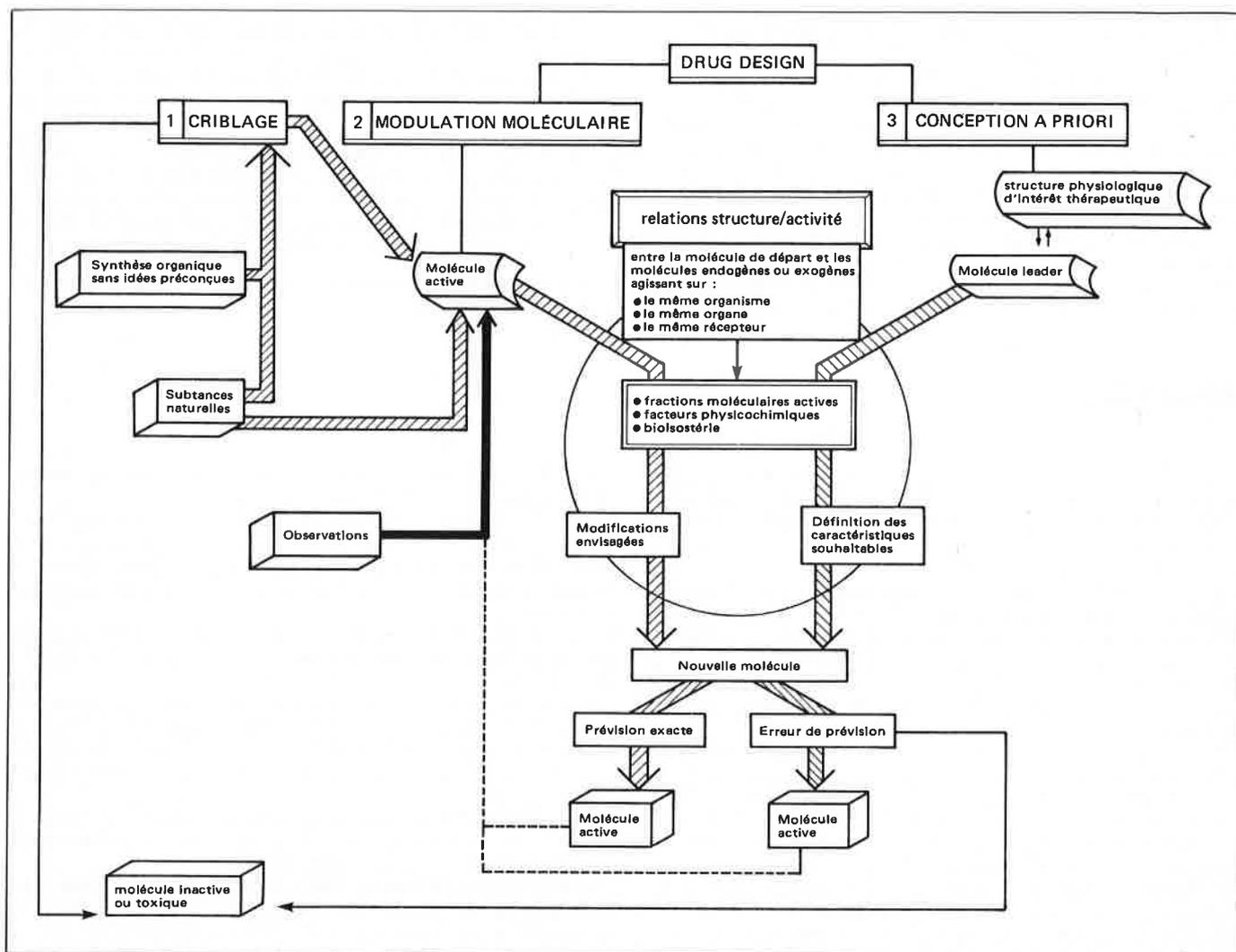
Chacune de ces méthodes de recherche de molécules actives a son utilité. Le screening général est plus favorable à l'innovation chimique (liberté de créativité chimique), la conception, *a priori* sur

des bases biologiques ou de structure-activité, à l'innovation thérapeutique et la modulation moléculaire à l'optimisation de molécules connues. Cette répartition qualitative n'est toutefois pas absolue et les molécules obtenues par les deux premières méthodes peuvent évidemment se prêter à la modulation moléculaire (tableau IV).

Finalement quelle que soit la voie de départ empruntée, isolement de principes actifs, observations fortuites, savoir faire chimique, exploitation de nouvelles acquisitions, criblage, drug design, on observe que dans la pratique les recoupements ou les relais sont fréquents, par conséquent que ces voies ne s'excluent pas l'une l'autre mais, au contraire, se complètent très souvent.

On a pu voir que la belle réussite des cortisoniques procède de

Tableau IV (d'après la référence 15).



l'isolement, de l'observation clinique, du savoir faire chimique. On aurait pu aussi montrer que les progrès dans ce domaine sont en relation directe avec les relations structure-activité et le criblage pratiqué notamment sur récepteur. Par exemple, dans cette série chimique l'introduction d'un groupement CH_3 en position 16α ou β diminue et parfois inverse l'effet minéralocorticoïde gênant des glucocorticoïdes, l'introduction d'une double liaison en 1-2 ralentit le métabolisme et prolonge les effets, la fluoration en 9α diminue la liaison du cortisonique aux protéines plasmatiques, etc.

On pourrait faire une démonstration sensiblement analogue avec les prostaglandines, etc.

II.8. Concours nécessaires à l'obtention d'une molécule active

La recherche d'une molécule active est donc devenue une aventure très complexe où chimie et biologie (pharmacodynamie, biochimie, physiologie, électrophysiologie...), tiennent le devant d'une scène fortement soutenue par de nombreuses autres disciplines, qui constituent des appuis indispensables (documentation, analyse structurale...).

Il n'est plus possible de nos jours d'entamer une recherche sans procéder à un examen attentif de la littérature mondiale, pour s'assurer aussi bien de l'originalité du composé que des méthodes les plus aptes à l'obtenir. Il faut également tenir compte de ce que l'on connaît concernant les mécanismes d'action et des progrès de la pharmacodynamie, etc. Ce travail est souvent devenu affaire de spécialistes de la documentation qui en livrent l'essentiel aux chercheurs.

D'autre part, comment envisager de procéder aujourd'hui à des analyses structurales fines et complexes sans le concours d'analystes armés de puissants moyens tels que les méthodes spectrographiques UV, IR, de RMN, de masse ou la détermination des configurations par moments dipolaires (23) et par dichroïsme circulaire (22 a, b), (30, 31).

Dans l'élaboration d'un sujet de recherche et dans la résolution des problèmes qui se posent pour arriver à une molécule active, on aura en général intérêt à bénéficier d'un certain nombre de concours. La tâche sera facilitée, en effet, par la présentation d'une vue synthétique des implications biologiques (physiologiques, pathologiques, biochimiques, pharmacologiques) du sujet ou des problèmes. Ces réflexions, ayant pour base les données de la littérature allant de la biologie à la chimie et les relations structure-activité, aideront à faire le chemin inverse de la chimie à la biologie (15).

L'obtention des molécules actives peut également bénéficier de disciplines en première approximation fort éloignées de la chimie. Par exemple, il est d'usage courant de confier certaines étapes, notamment dans les synthèses stéréospécifiques, à des micro-organismes : hydroxylation (9), réduction (8), oxydation (6), transformations diverses (5, 7, 26). Il arrive même qu'il soit plus rentable de réaliser des hémisynthèses en partant de molécules primaires élaborées par des micro-organismes (*). (A l'opposé, on peut aussi fabriquer par synthèse totale des substances naturelles, antibiotiques, vitamines..., normalement produites par voie microbienne, cf. précéd.).

* Exemples : acide 6-aminopénicillanique, ou issue de sources végétales (diosgénine, stigmasterol) ou de sources animales (acides biliaires).

Enfin, depuis peu, les manipulations génétiques offrent de nouvelles perspectives à l'industrie du médicament pour la production de produits naturels. Ainsi la création de chimères a virtuellement rendu possible la préparation industrielle d'insuline humaine par des bactéries et on est à la veille d'obtenir par des voies analogues la somatostatine et la somatotropine (hormones de croissance) qui permettent, entre autres, de soigner certaines formes de nanisme. Ces chimères sont créées en prélevant, par des coupures enzymatiques spécifiques, des parties de chromosomes d'une espèce que l'on inclut aux chromosomes des cellules d'une autre espèce par « soudures » enzymatiques. On peut prendre comme exemple les chromosomes des cellules pancréatiques humaines qui, comme tous les chromosomes, comportent des chaînes d'acide désoxyribonucléique (ADN) agencées selon un ordre déterminé. L'opération consisterait, en théorie, à couper une séquence bien définie de la chaîne d'ADN responsable de la production d'insuline et à la fixer sur les chromoso-

mes d'une bactérie dont la programmation se trouve ainsi modifiée**. La bactérie produit alors la substance désirée. Cette technique n'est utilisable que dans la mesure où on a parfaitement identifié les substances naturelles concernées. Il est probable que cette voie aura un grand avenir, soit pour l'obtention directe de produits naturels d'origine animale et peut-être un jour végétale, soit pour celle de matières premières transformables par hémisynthèse chimique en substances nouvelles.

Malgré tous ces efforts sommairement retracés ici et le concours de tous ces spécialistes, la molécule active ainsi obtenue est une étape essentielle mais non suffisante dans la recherche du médicament, car beaucoup d'obstacles et d'épreuves, qui seront examinés dans la 3^e partie, la séparent encore de celui-ci.

La troisième et dernière partie de cette étude paraîtra dans le fascicule du mois de janvier 1981.

Bibliographie

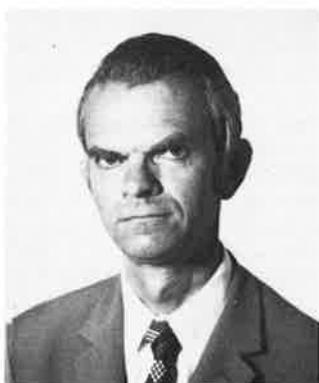
- (1) A. Allais, J. Meier, J. Mathieu, G. Nominé (Chimie), M. Peterfalvi, R. Deraedt, L. Chiffot, J. Benzoni, R. Fournex (pharmacologie), « Recherche d'analgésiques non narcotiques et d'anti-inflammatoires dans la série des carboxylalcoyl-1 acyl-3 indoles », *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.*, 1975, **10**, 187.
- (2) A. Allais, G. Rousseau, J. Meier (chimie), R. Deraedt, J. Benzoni, L. Chiffot (pharmacologie), « Dérivés de la série des acides benzoylphénylacétiques anti-inflammatoires et analgésiques », *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.*, 1974, **9**, 381.
- (3) G. Bartholini, A. Pletscher, « Cerebral accumulation and metabolism of C¹⁴ dopa after selective inhibition of peripheral decarboxylase », *J. Pharmacol. Exptl. Thérap.*, 1968, **161**, 14.
- (4) E. Baum, A. North-Diehl, M. C. Piarroux, F. Thenint, J. R. Boissier, « Modifications biochimiques, histochimiques et pharmacologiques après lésion bilatérale des différentes parties de la substance noire chez le rat », *J. Pharmacol.*, 1972, **3**, (4), 477.
- (5) P. Bellet, « L'utilisation des micro-organismes en synthèse organique », *L'actualité chimique*, mars 1980, p. 14.
- (6) P. Bellet, D. Gérard, « N-oxydation microbiologique de la strychnine », *Ann. Pharm. Fr.*, 1962, **20**, 928.
- (7) P. Bellet, D. Gérard, « Sur quelques transformations microbiologiques du digitoxide », *Ann. Pharm. Fr.*, 1963, **21**, 593.
- (8) P. Bellet, G. Nominé, J. Mathieu, « Réduction asymétrique par voie microbiologique en synthèse totale stéroïde », *C.R. Acad. Sci.*, série C, 1966, **263**, 88.
- (9) P. Bellet, Truong Van Thuong, « Hydroxylation microbiologique d'alcaloïdes indoliques », *Ann. Pharm. Fr.*, 1970, **28**, 119.
- (10) A. Carlsson, M. Linquist, T. Magnusson, « 3,4-dihydroxyphénylalanine and 5-hydroxytryptophane as reserpine antagonists », *Nature (London)*, 1957, **180**, 1200.
- (11) F. Clemence, O. Le Martret (chimie), R. Fournex, G. Plassard, M. Dagnaux (pharmacologie), « Recherche de composés anti-inflammatoires et analgésiques dans la série du thiophène », *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.*, 1974, **9**, 390.
- (12) N. C. Cohen, « Gemo, a computer program for the calculation of the preferred conformations of organic molecules », *Tetrahedron*, 1971, **27**, 789.
- (13) N. C. Cohen, P. Colin, G. Lemoine, « Interactive molecular geometrical treatments on the basis of the chemical formula drawing », à paraître en 1980.
- (14) K. Fuxe, Hockfelt and U. Ungerstedt, « Central monoaminergic tracts », *Princ. psychopharmacol.*, 1970, **87-96**, 720, Ed. Clark, W. Gilbert. Academic : New York.
- (15) J. C. Gagnault, « Pharmacochimie », Monographie dans *Encyclopedia Universalis*, supplément 1980.
- (16) J. C. Gagnault, « Criblage », « pharmacophore », « prodrogue » in *Thesaurus index*, *Encyclopedia Universalis*; à paraître en 1980.
- (17) J. C. Gagnault, D. Frechet, L. Nedelec, « Indolylméthyl-1 tétrahydro-1,2,3,4-isoquinoléines et benzyl-1 tétrahydro-2,3,4,9/1H/β-carbolines formées à partir de la tryptamine et de ses dérivés », *Ann. Pharm. Fr.*, 1978, **36**, 401.
- (18) J. C. Gagnault, D. Frechet, L. Nedelec, « Indolylméthyl-1 tétrahydro-2,3,4,9/1H/β-carbolines formées à partir de la tryptamine ou de ses dérivés », *Ann. Pharm. Fr.*, 1978, **36**, 561.
- (19) C. R. Ganellin, « Dynamic-structure-activity analysis (dsaa) applied to drug action at histamine receptor », Conf. prononcée le 25 mai 1978 aux XIV^e Rencontres de chimie thérapeutique, à la Faculté de pharmacie de Paris. *Actualités de chimie thérapeutique*, 6^e série 1979.
- (20) R. Hassler, « Zur pathologie des paralyse agitans und des post-encephalitischen parkinsonismus », *J. Psychol. Neurol. (Lpz)*, 1938, **48**, 367.
- (21) O. Hornykiewicz, « Neurochemical pathology and pharmacology of brain dopamine and acetylcholine : rational basis for the current drug treatment of parkinsonism », in F. H. McDowell and C. H. Markhams (Eds); *Recent advances in parkinson's disease*, Dewis, Philadelphia 1971.
- (22) M. Legrand, a) Le dichroïsme circulaire optique (ses applic. en chimie et en biochimie), *Ann. Phys.*, 1970, **5**, 43. b) Dichroïsme circulaire optique, *Nucléus*, 1969, **10**, 394.
- (23) V. I. Mintin, M. Legrand, M. J. Rougier, *Stereochemistry* (Ed. H. B. Kagan, G. Thienne Ed., Stuttgart, Vol. II, Determination of configurations by dipole moments : CD and ORD 1977.
- (24) G. Moreau, P. Broto, « Autocorrelation of topological molecular structures », à paraître en juin 1980, (*Nouveau Journal de Chimie*)
- (25) L. Nedelec, C. Dumont, C. Oberlander, D. Frechet, J. Laurent, J. R. Boissier, « Synthèse et étude de l'activité dopaminergique de dérivés de la di(phénéthyl)amine », *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.*, 1978, **13**, 553.
- (26) G. Nominé, « La place des bioconversions dans l'accès industriel aux stéroïdes », *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1980, **II**, 18. Conférence : « Les bioconversions en synthèse organique » Montpellier 17-18 mai 1979.
- (27) G. Nominé, « Les voies d'approche en chimie thérapeutique », C.R. de conférence (Montpellier 10-12 septembre 1975), p. 13, *Actualités de chimie thérapeutique*, 4^e série, 1976, p. 3.
- (28) P. Simon, M. A. Goujet, R. Chermat, J. R. Boissier, « Étude pharmacologique d'un métabolite présumé de la dopamine, la tétrahydropapavéroline », *Thérap.* 1971, **XXVI**, 1175.
- (29) T. L. Sourkes, « Possible new metabolites mediatory actions of L. Dopa », *Nature (London)*, 1971, **229**, 413.
- (30) L. Velluz, M. Legrand, « L'étude du dichroïsme circulaire optique », *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1970, p. 1785.
- (31) L. Velluz, M. Legrand, M. Grosjean, « Optical Circular Dichroism », Verlag Chemie, Weinheim/Bergst Academic Press Ed. 1965.
- (32) L. Velluz, G. Muller, R. Joly, G. Nominé, J. Mathieu, A. Allais, J. Warnant, J. Valls, R. Bucourt, J. Jolly, « Sur l'accès à la réserpine de synthèse et à de nouveaux dérivés du yohimbane ». *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 673.
- (33) L. Velluz, M. Peterfalvi, R. Jequier, « Un clivage des effets réserpiques », *C.R. Acad. Sci.*, 1958, **247**, 123.

** Dans la pratique les choses sont, en général, un peu plus compliquées.

Produits d'interaction des micropolluants de l'air Analyse par couplage chromatographie-spectrométrie de masse *

par R. Massot ¹, P. Foster ², M. Laffond ³ et C. Nicotra ²

(¹ DCh, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, BP 85 X, 38041 Grenoble Cedex; ² IUT Chimie, rue F. Raoult, 38000 Grenoble et ³ Laboratoire de mathématique et physique pharmaceutiques, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 38700 La Tronche).



R. Massot



P. Foster



M. Laffond

Les analyses de prélèvements atmosphériques dans les sites industriels font quelquefois apparaître, en plus des produits normalement attendus et bien répertoriés, des composés qui ne sont pas directement émis par des sources de pollution domestiques ou industrielles. En fait, ces composés résultent (figure 1) d'interactions chimiques sous le double effet du rayonnement solaire et de la réactivité de certains produits comme le chlore. Dans certains cas, ces composés d'interactions peuvent s'avérer plus nocifs que les produits initialement émis. Il est donc particulièrement intéressant de disposer de données sur la nature, les conditions de formation, la durée de vie et le comportement de ces composés secondaires ainsi engendrés.

L'étude, que nous avons menée, porte sur les interactions dans l'air de produits relativement courants, comme les hydrocarbures que l'on rencontre dans toute atmosphère urbaine et le chlore, fabriqués ou utilisés dans de nombreux complexes chimiques.

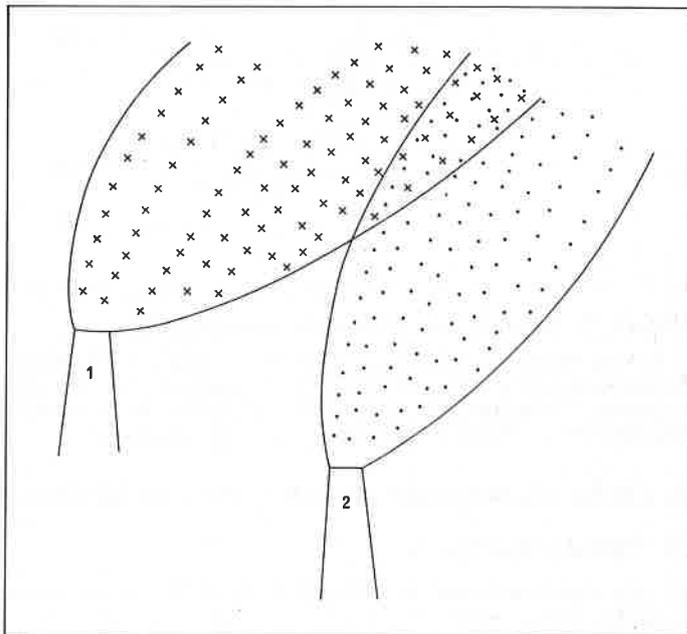


Figure 1. Zone d'interactions entre des polluants émis par deux sources différentes.

1. Étude en atmosphère simulée : l'enceinte

La façon la plus logique d'aborder cette étude était de le faire en atmosphère simulée de façon à maîtriser, au mieux, les principaux paramètres à prendre en considération.

* Communication présentée aux « Journées d'étude sur l'analyse et le contrôle de l'environnement air et eau », organisées à Paris, les 6 et 7 février 1980, par le Groupe Chimie analytique de la Société de Chimie Industrielle, le GAMS et la Division Chimie analytique de la Société Chimique de France.

Dans ce but, nous avons construit un dispositif (figure 2) constitué essentiellement par une enceinte en verre de 200 l de capacité comportant :

- un système pour introduire l'atmosphère (80 % d'azote et 20 % d'oxygène de grande pureté) et les polluants testés,
- une hélice en Teflon, entraînée magnétiquement par un moteur extérieur à l'enceinte pour parfaire l'homogénéisation du mélange,
- un groupe à vide : pompe mécanique primaire et pompe à diffusion d'huile permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-3} torr,
- une enceinte de protection contenant des éléments chauffants permettant de porter la température jusqu'à 80 °C pour étude de l'influence de la température ou pour étuvage,
- une lampe à vapeur de mercure de 700 W de puissance placée à la verticale d'un hublot en verre Pyrex fixé au dessus de l'enceinte réactionnelle. Le rayonnement transmis à l'atmosphère simule sensiblement l'irradiation solaire reçue au niveau du sol, sous nos latitudes, en été,
- un dispositif de prélèvement séquentiel.

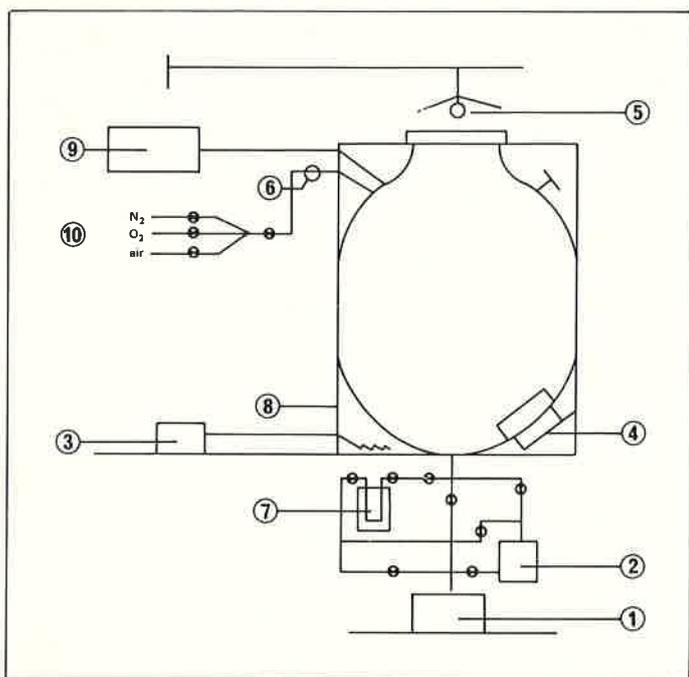


Figure 2. Schéma de l'enceinte réactionnelle.

1 Pompe primaire; 2 Pompe secondaire et piège; 3 Chauffage; 4 Agitation magnétique; 5 Irradiation; 6 Introduction des gaz polluants; 7 Piégeage des gaz prélevés; 8 Enceinte de protection; 9 Mesure : T °C, Pmm, hygrométrie; 10 Arrivée des gaz purs.

2. Choix des méthodes d'analyse et de prélèvement

2.1. Méthodes d'analyse

Le but était d'identifier, et si possible de doser, les composés engendrés par les interactions des produits injectés dans l'enceinte, c'est-à-dire, d'identifier et de doser des composés organiques à l'état de traces dans l'air. En effet, les teneurs initiales en chlore et hydrocarbures étaient comprises entre quelques vpm (volume par million) et quelques dizaines de vpm de façon à ne pas trop s'éloigner des conditions que l'on peut rencontrer dans des atmosphères réelles polluées.

Les produits d'interaction devaient normalement se former à des concentrations encore inférieures et pouvaient se présenter sous des formes variées (plusieurs dizaines d'espèces différentes par exemple).

Il nous fallait donc disposer d'une méthode d'analyse qui soit à la fois :

- très sensible, étant donné les faibles teneurs mises en jeu,
- exhaustive, pour détecter la gamme de composés la plus large possible,
- sélective, pour permettre des identifications non ambiguës.

La seule méthode satisfaisante par rapport à ces objectifs est le couplage d'un chromatographe en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse. En effet, cette méthode associe 2 appareils spécifiques et complémentaires :

- un chromatographe qui sépare finement les constituants d'un mélange,
- un spectromètre de masse qui donne le spectre de chacun des composés ainsi séparés conduisant, généralement, aux identifications.

Nous avons opéré à l'aide d'un ensemble CG/SM-Jéol D. 100.

2.2. Méthode de prélèvement

Elle doit conduire à des échantillons contenant assez de substance à analyser sans pour autant être trop importants par rapport au volume de l'enceinte, car il ne faut pas perturber la suite des cinétiques chimiques par une trop forte baisse de pression. De plus, les échantillons doivent se présenter sous une forme compatible avec le système d'introduction de l'appareil d'analyse.

Pour notre ensemble Jéol, la limite d'analyse est de quelques dizaines de nanogrammes. La dynamique de mesure est d'environ 10 000. Il est donc théoriquement possible d'analyser, avec cet appareil, des substances présentes dans les prélèvements à des quantités situées en 10 ng et 100 µg. Pour 1 litre d'air prélevé, ces masses correspondent à des teneurs comprises entre quelques vpb (volume par milliard) et quelques vpm. Ces valeurs sont bien du même ordre que celle que nous nous proposons d'explorer. De plus, ces prélèvements de 1 l, même répétés (10 au maximum), sont relativement négligeables par rapport à la capacité de l'enceinte.

Reste le problème de l'admission de ces prélèvements dans notre ensemble d'analyse qui ne peut recevoir de tels volumes. Il est donc nécessaire de tirer et de récupérer les éléments intéressants, c'est-à-dire les composés organiques présents. Pour cela, nous faisons passer l'échantillon d'air, au moment du prélèvement, dans un tube d'acier, de 13 cm de longueur et de 4 mm de diamètre intérieur (figure 3), rempli de matériaux à usage chromatographique. Nous avons successivement essayé et utilisé deux types de matériaux de remplissage, chacun avec ses avantages et ses inconvénients.

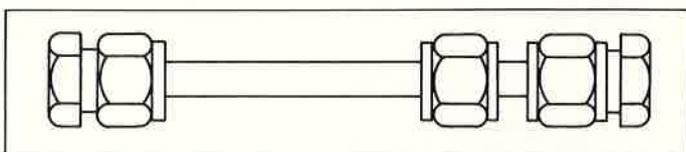


Figure 3. Colonne de prélèvement.

Tout d'abord, fut utilisé le chromosorb W imprégné de 1,5 % d'huile de silicone SE 30. Il faut alors refroidir pour retenir les composés organiques. Nous avons utilisé pour cela de l'azote liquide (figure 4). Avec ce dispositif, on piège tous les composés organiques pénétrant dans le tube sans aucune discrimination. Il y a tout de même des inconvénients. Le premier est provoqué par la zone froide plus ou moins bien définie située en amont du tube. Il y a risque de piéger une partie des composés organiques qui échapperont alors au prélèvement. On peut pallier, en partie, ce défaut en chauffant la zone amont par une résistance électrique. L'autre défaut apparaît lorsque le tube est démonté pour aller à l'analyse. Les parois se recouvrent immédiatement de givre qui se manifeste, pendant l'analyse, par une longue traînée sur le chromatogramme risquant de masquer l'apparition de certains constituants. On peut, là aussi, prendre des précautions pour limiter ces effets.

Le deuxième type de matériaux de remplissage est le Tenax, polymère du diphenyle 2-6 paraoxyphénylène, très utilisé en chromatographie en phase gazeuse. Dans ce cas, il n'est plus besoin de refroidir et les deux défauts précédents disparaissent. En revanche, du fait même du principe mis en jeu pour retenir les composés

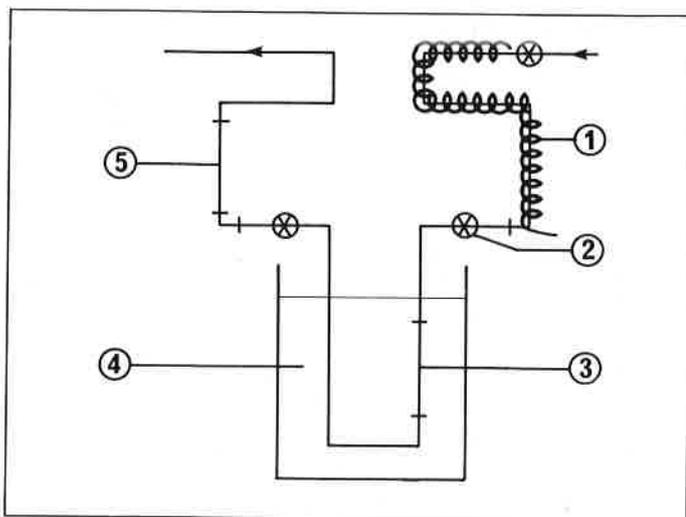


Figure 4. Détail d'une unité de prélèvement.

1 Résistance chauffante (50 °C); 2 Vannes; 3 Piège, colonne acier à remplissage; 4 Dewar azote liquide; 5 Débitmètre.

organiques, identique à celui qui est utilisé pour la séparation dans des colonnes chromatographiques, on ne peut éviter une certaine ségrégation. Par exemple, les produits polaires sont moins bien retenus que les hydrocarbures. Pour limiter ce défaut il faut réduire le plus possible le débit et le temps de prélèvement. Une étude bibliographique et quelques essais nous ont montré que la plupart des composés, en tous les cas ceux auxquels nous nous sommes spécifiquement intéressés, sont relativement bien retenus lorsqu'on prélève 1 litre d'air en 8 minutes environ.

3. Schéma du déroulement d'une manipulation

Après plusieurs rinçages de l'enceinte réactionnelle à l'air pur et sec et étuvage, on effectue une mise sous vide et on injecte les polluants : hydrocarbure et chlore. On le fait au moyen d'une aiguille hypodermique à travers un septum (figure 5). Il y a une

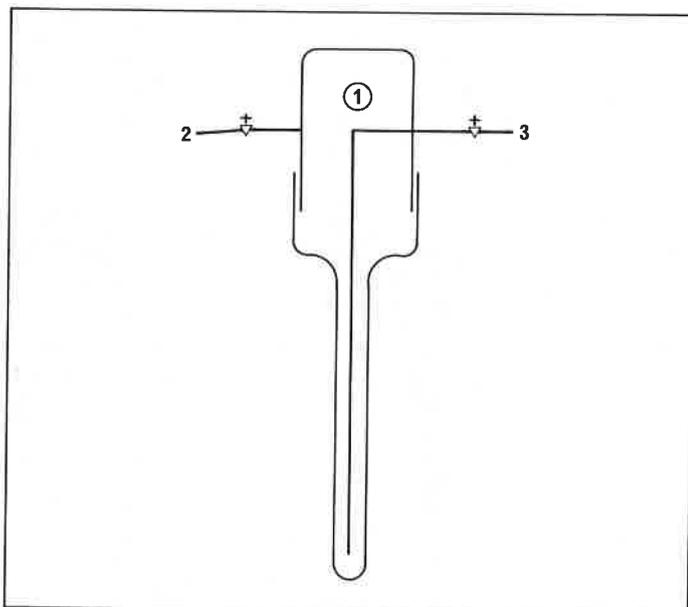


Figure 5. Dispositif d'introduction des gaz.

1 : Pastille permettant l'injection des gaz réactionnels.
2 : Arrivée d'air ($N_2 + O_2$).
3 : Vers l'enceinte réactionnelle.
⊥ : Robinet à vide.

première expansion dans l'ampoule, puis une deuxième lorsqu'on ouvre la vanne 3. On introduit ensuite le mélange $N_2 + O_2$ par l'ouverture de la vanne, ce qui va permettre le rinçage complet de l'ampoule. On achève l'homogénéisation du mélange gazeux par action de l'hélice en Téflon. On peut alors effectuer les prélèvements et les analyses. Celles-ci sont conduites par couplage CG/SM. Nous avons utilisé des colonnes chromatographiques métalliques de 4 m de longueur remplies d'huile de silicones SE 30 ou OV17 sur chromosorb W ou encore des colonnes de 1,80 m remplies de Tenax. La température était programmée de 0 à 250 °C selon une progression de 10 °C par minute. Pour obtenir la température de 0 °C, ou environ 0 °C, on laisse évaporer un peu d'azote liquide sur une feuille d'aluminium posée au-dessous de la colonne.

Une autre particularité intéressante à signaler est le mode d'introduction de l'échantillon. Le tube, dans lequel il a été concentré, est inséré directement (figure 6) dans l'injecteur du chromatographe où il est rapidement porté à une température supérieure à 200 °C. Les composés piégés sont ainsi vaporisés et entraînés dans la colonne chromatographique par le gaz vecteur.

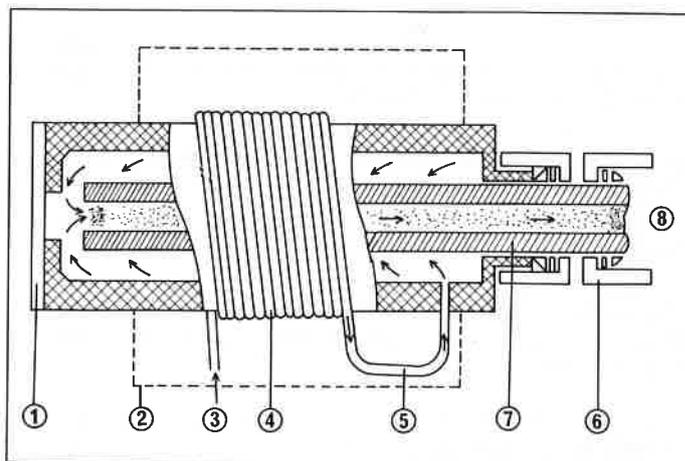


Figure 6. Système d'injection dans le chromatographe.

1 : Septum; 2 : Enveloppe; 3 : Entrée du gaz vecteur; 4 : Capillaire; 5 : Restricteur de débit; 6 : Raccord; 7 : Colonne de prélèvement; 8 : Vers colonne d'analyse.

Pour chaque composé élué, on obtient simultanément le pic chromatographique dont la surface est proportionnelle à la teneur du composé et le spectre de masse servant à son identification.

4. Identification des composés

Un spectre de masse est généralement caractéristique d'un composé. L'identification s'effectue donc par comparaison du spectre du produit inconnu à des spectres de référence. Nous avons utilisé, pour cela, les collections réalisées au laboratoire depuis une quinzaine d'années. Dans quelques cas cependant, lorsque le spectre de masse ne figurait pas dans nos collections, nous avons dû procéder par étude de la fragmentation observée et par analogie avec des composés ayant des spectres de masse voisins.

5. Résultats

Il ne saurait être question dans le cadre de cet article, limité à l'aspect analytique de l'étude, de présenter dans leur intégralité les très nombreux résultats obtenus. Aussi nous bornerons nous à donner quelques exemples caractérisant les 3 types d'hydrocarbures étudiés.

En l'absence de lumière UV, les interactions chlore-hydrocarbures aromatiques conduisent uniquement à des produits chlorés. Sous rayonnement UV, les chlorations observées sont généralement précédées par des oxydations. Les figures 7 et 8 donnent la liste des composés engendrés par les interactions chlore + xylène, avec ou sans UV.

Chlore + Xylène sans UV	
25 (vpm)	4 (vpm)
T < 2 h → Chloroxylène ;	
T > 2 h → Dichlorobenzène ; Dichlorotoluène ; Dichloroxylène.	

Figure 7. Interaction Cl₂-xylène (sans UV).

Chlore + Xylène + UV	
25 (vpm)	4 (vpm)
T < 2 h → Méthyl-4 benzaldéhyde ; Paracrésol ; Acide méthyl-4 benzoïque ; Acide formyl-4 benzoïque ; Aldéhyde téréphtalique ; Diméthyl-2,5 hydroxy-1 benzène.	
T > 2 h → Chloroxylène ; Chlorocrésol ; Chlorométhyl-4 phénol ; Toluène ; Benzène.	

Figure 8. Interaction Cl₂-xylène (avec UV).

Avec les hydrocarbures aliphatiques, comme le n-octane (figure 9), on obtient simultanément des composés chlorés, oxygénés ou chloro-oxygénés.

N-Octane + Chlore + UV	
50 (vpm)	50 (vpm)
Chloroéthane	Octanone
Propanal	Pentène
Acétone	Méthyléthylcétone
Butanal	Buténa
Trichloroéthylène	Propanal
Dichlorobutane	Méthanol
Dichloropropane	Heptanol
Chlorononanone	

Figure 9. Interaction n-octane-Cl₂ (avec UV).

Avec les alcènes légers (éthylène, propylène, butène), les composés d'interactions sont très nombreux. Nous avons identifié plusieurs composés relativement toxiques comme ceux présentés par la figure 10 où nous avons également indiqué les concentrations maximales admissibles (CMA) pour des atmosphères de travail.

Chlore + Alcènes + UV	
Chloroéthanal	CMA = 1 vpm
Dichloro-1-2 éthane	50 vpm
Chloroéthanol	5 vpm
Formaldéhyde	2 vpm
Oxyde de bis [chloro-2-éthyle]	15 vpm
Acroléine	0,1 vpm

Figure 10. Interactions Cl₂-alcènes (avec UV) : quelques produits toxiques obtenus.

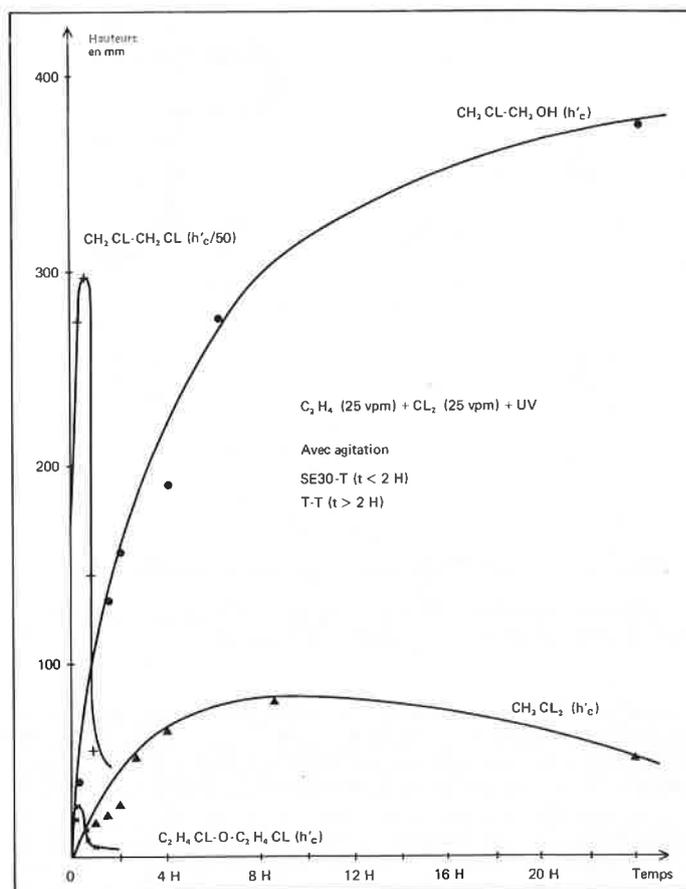


Figure 11. Interaction Cl₂-éthylène.

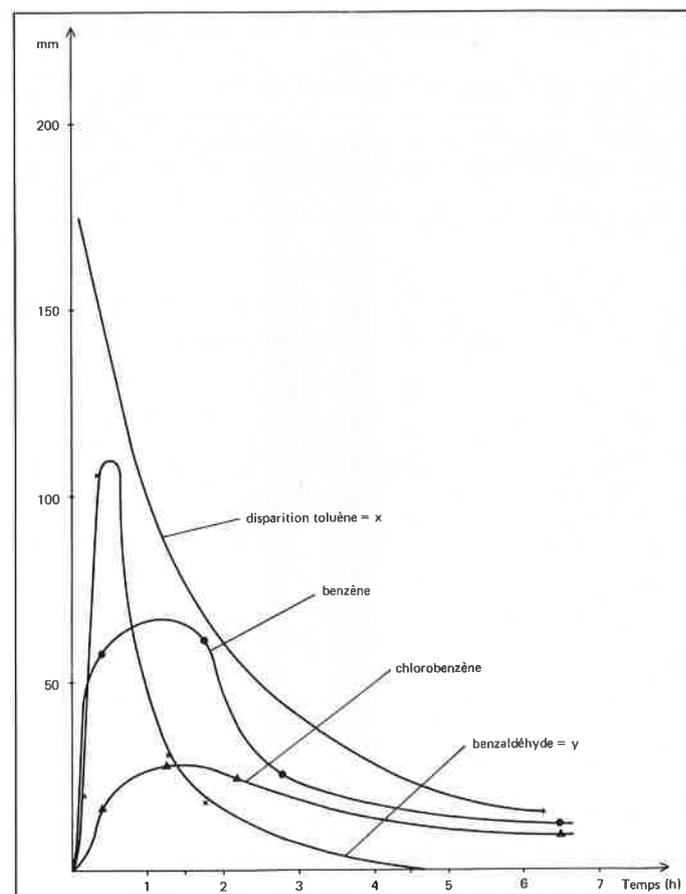


Figure 12. Interaction toluène-chlore (respectivement 4 et 25 vpm).

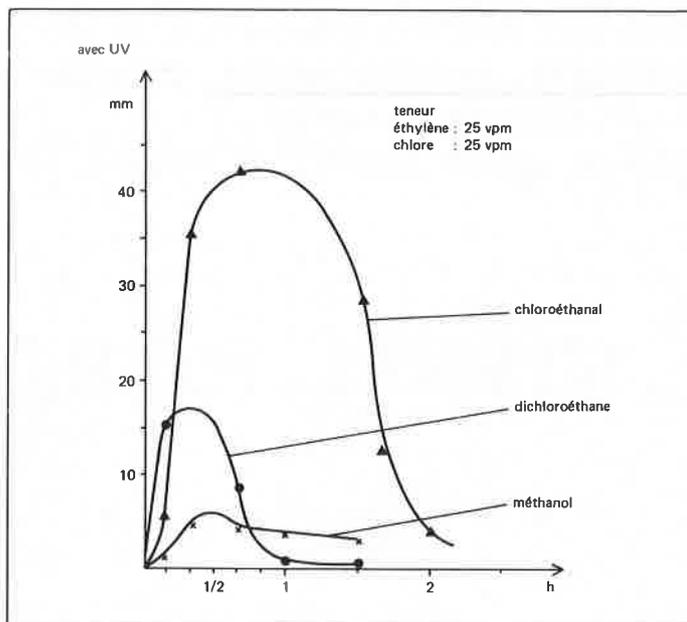


Figure 13.

Enfin, dans quelques cas, nous avons suivi l'évolution des concentrations des composés. Les courbes des figures 11, 12 et 13 donnent ces variations en fonction du temps. La cinétique de

formation est assez rapide : la concentration maximale est souvent atteinte en moins d'une heure pour la plupart des produits observés.

Conclusion

Ces études en atmosphère simulée nous ont permis d'identifier près d'une centaine de composés résultant d'interactions chlore-hydrocarbures à l'état de traces dans l'air sous rayonnement UV. Certains de ces composés, une dizaine au moins, sont relativement toxiques. Nous cherchons maintenant à cerner de plus près les paramètres réels qui favorisent ou qui inhibent leur formation.

Cette recherche a bénéficié de l'aide du Ministère de l'Environnement et du Cadre de Vie (Contrats 73.02.014.00.212.75.01 et 75.02.065.00.237.75.01).

Bibliographie

- A. Cornu, R. Massot, Compilation of Mass Spectral Data, Heyden 1975.
 P. Foster, Étude de l'interaction de polluants atmosphériques avec ou sans irradiation UV - Mécanismes et cinétiques de réactions. Thèse de doctorat ès-sciences physiques, Grenoble 9 juin 1977.
 M. Laffond, Étude, en atmosphère simulée, des interactions de quelques polluants atmosphériques : chlore-hydrocarbures oléfiniques. Mécanisme et cinétique de réaction. Thèse de doctorat de 3^e cycle, Grenoble 27 juin 1978.

Vient de paraître : un livre indispensable à tous les chimistes



LE COMPENDIUM DE LA NOMENCLATURE EN CHIMIE ANALYTIQUE

Traduction française du « Compendium of analytical nomenclature » (règles définitives de 1977) publié, en 1978, par la Division de chimie analytique de l'IUPAC.

1 volume de 256 pages édité par la S.C.F.

- Prix pour France, Europe, Afrique du Nord : 300 F. T.T.C.
- Pour les autres pays : 330 F.
- Pour les Membres de la S.C.F. (1 exemplaire par personne physique ou morale) : 180 F. T.T.C.

Adresser les commandes à la **Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris**, accompagnées du règlement par chèque bancaire ou chèque postal (280-28 Paris W) à l'ordre de la Société Chimique de France. Le livre est aussi en vente au siège de la Société.

Pour vos Recherches et vos Pilotes

Produits organiques, organométalliques, inorganiques, fluorés.
Éléments de haute pureté. Isotopes stables.
Étalons pour absorption atomique et spectrométrie de masse.

nouvelles gammes

ALFA/VENTRON, STREM, P.C.R.



MALLET SA. CHEMICALS

Distribution pour la France
MALLET S.A. B.P. 10278, 95704 Roissy-Ch.-de-Gaulle Cedex
Tél. : 862.43.55/56 Télex : 230.286
Catalogues gratuits sur simple demande

Réacteurs électrochimiques et génie chimique : distribution de courant et de potentiel

par R. Routié et G. Lacoste

(Laboratoire de recherche et développement en génie chimique,
L.A. C.N.R.S. 192, Institut du Génie Chimique, Chemin de la
Loge, 31078 Toulouse Cedex)

Nomenclature

C :	Concentration d'un constituant, mole . m ⁻³ .
D :	Coefficient de diffusion, m ² . s ⁻¹ .
F :	Constante de Faraday, 96 500 C.
G :	Enthalpie libre, J.
j :	Densité de courant électrique, A . m ⁻² .
L :	Grandeur géométrique caractéristique, m.
m :	Nombre d'électrons transférés.
N :	Courant d'un constituant, mole . m ⁻² . s ⁻¹ .
n :	Nombre de moles d'un constituant, mole.
\vec{n} :	Vecteur unitaire normal à la surface.
P :	Pression, P.
R :	Constante des gaz parfaits, J . (K) ⁻¹ .
T :	Température absolue, K.
u :	Mobilité d'un constituant, m ² . mole . J ⁻¹ . s ⁻¹ .
v :	Vitesse de l'électrolyte, m.
z _i :	Électrovalence algébrique.
α _a , α _c :	Coefficients de transfert.
η :	Surtension de surface, V.
μ :	Potentiel électrochimique, J . mole ⁻¹ .
μ :	Potentiel chimique, J . mole ⁻¹ .
∅ :	Potentiel électrique, V.

La fascination, comme tout aussi bien l'aversion, qui peut apparaître lorsqu'on examine, d'un premier abord, les réacteurs électrochimiques, tient, pour une grande part, dans le nombre élevé des phénomènes rencontrés, leur complexité et leur étroite interpénétration. Ceci a bien justifié le fait qu'on ait préconisé « le rôle essentiel d'un enseignement pluridisciplinaire adapté à la formation des équipes de recherches » qui doivent traiter de tels problèmes. Il est certain que le succès d'une production électrochimique est une conséquence de l'étroite association de l'électrochimie à bien d'autres disciplines : sciences des matériaux, mécanique des fluides, chimie organique ou des macromolécules... et qu'il dépend fortement des moyens qui lui ont été donnés, en particulier au niveau de l'efficacité des équipes.

Dans la mesure où l'étude des réacteurs électrochimiques touche un domaine où a lieu un procédé dans lequel la matière est traitée en vue d'un changement d'état, d'énergie, ou encore d'une variation de composition, il semble normal que le génie chimique regarde de très près à de tels réacteurs.

S'il ne peut, comme nous venons de le voir, répondre tout seul aux problèmes rencontrés, il peut cependant essayer de proposer une certaine dynamique qui est la sienne et qu'il applique déjà aux réacteurs chimiques classiques, si tant est qu'il existe entre ces types de réacteurs une approche commune.

En fait, c'est bien parce qu'un réacteur électrochimique fait appel aux mêmes disciplines de base qu'un réacteur chimique, c'est-à-dire, thermodynamique, cinétique, optimisation... que le génie chimique se doit de s'intéresser à lui et de le considérer comme partie intégrante de son activité.

L'objet de la présente note est de montrer comment les bases

scientifiques du génie chimique s'appliquent parfaitement bien au transfert de matière et d'électricité dans un réacteur électrochimique, et comment il est dès lors possible de dégager les caractères spécifiques de ces réacteurs. Bien sûr, cet exemple a été plus particulièrement choisi parce que de nombreux travaux et déjà

quelques réflexions ont été apportées à ce problème et qu'ainsi s'offre la possibilité de le traiter dans le sens que nous proposons ici. Il va de soi qu'il doit en être de même de tout autre sujet, comme par exemple les principes de similitude, les branchements technologiques, la modélisation, etc.

1. Grandeurs décrivant le réacteur électrochimique

Comme pour n'importe quel réacteur chimique, dans le cas d'une cellule électrochimique, la question qui se pose est de savoir quel est le nombre de grandeurs physiques et chimiques qui est nécessaire et suffisant pour décrire l'état de la matière en tout point de l'unité d'opération, et notamment à l'entrée et à la sortie du réacteur. Entre ces différentes grandeurs, existent des relations formant un groupe d'équations qui doit contenir le maximum d'informations associées à un nombre minimal de grandeurs. D'un point de vue pratique, l'ingénieur de génie chimique, s'occupant de réacteurs électrochimiques, recherchera, lui aussi, le système de base des caractéristiques importantes de la matière. C'est là, avant tout, un problème de thermodynamique.

Brièvement, rappelons que l'expression de la variation de l'énergie interne d'une phase composée de n constituants montre que cette énergie interne renferme $n + 2$ variables extensives qui sont l'entropie, le volume et le nombre de moles des constituants; le système de base, énoncé plus haut, doit donc posséder $n + 2$ grandeurs. Cependant, en considérant, d'une part, l'équation de Gibbs-Duhem et, d'autre part, les expressions des « forces motrices » des différents « courants » à travers la cellule, comme il le sera montré par la suite, l'habitude est prise de choisir entre $n + 1$ variables intensives de la phase et une grandeur extensive, la masse m . Les variables intensives sont généralement :

$$P, T, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{n-3} \quad (I)$$

où P est la pression définie en thermodynamique et utilisée en mécanique, T est la température thermodynamique identique à la température déterminée expérimentalement; enfin μ_i est le potentiel chimique du constituant i , défini comme une enthalpie libre molaire partielle, propriété de la phase comme résultant du fait qu'elle renferme le constituant i .

Le choix de ces variables est, dans la pratique de l'ingénieur chimiste, justifié par le fait que les « forces motrices » ou puissances propulsives des principaux « courants » à l'intérieur du réacteur (masse, composant de masse, chaleur...) sont proportionnelles aux gradients de ces variables intensives — pression, potentiel chimique, température... En celà, l'explication est elle aussi thermodynamique; en particulier la vitesse d'augmentation de l'entropie devient nulle lorsque ces gradients disparaissent, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus de forces motrices : le système est alors à l'équilibre.

Une des particularités essentielles des systèmes électrochimiques est de raisonner sur des constituants chargés électriquement et non plus sur des constituants neutres, comme c'est le cas habituellement dans les réacteurs chimiques classiques. Il en résulte, comme conséquence, le remplacement du potentiel chimique μ_i par le potentiel électrochimique $\bar{\mu}_i$, et dont la définition imite celle de μ_i . On écrira, toujours :

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (II)$$

2. Le principe de continuité

Dans les calculs de l'ingénieur, les principes de conservation sont nécessaires pour établir des bilans et pour permettre le contrôle d'une unité d'opération ou de fabrication. Chaque principe assure, d'autre part, le calcul d'une inconnue. Pour un système en écoulement, ou un constituant en déplacement, comme c'est le cas en ce qui concerne les entités électriques présentes dans les cellules électrochimiques, les principes de conservation sont exprimés par les principes de continuité.

Ainsi, le nouveau travail (nouveau, par suite de la charge électrique que porte le constituant) mis en jeu lors de l'introduction de dn_i moles de constituant i , prises initialement au potentiel électrochimique zéro, dans un conducteur où ce potentiel est $\bar{\mu}_i$ est donc $\bar{\mu}_i dn_i$, à condition que cette opération soit réversible et s'effectue à T, P et n_j constants. Il convient de remarquer d'ailleurs, qu'il n'est pas possible, à cause du principe d'électronéutralité, d'introduire dn_i moles de constituant i chargé électriquement sans toucher à la concentration des autres constituants présents. On montre, cependant, qu'il est possible de définir un potentiel électrochimique virtuel qui, à un facteur constant près, se comporte comme un potentiel thermodynamique vrai; comme, de plus, les potentiels thermodynamiques n'interviennent, dans les équations de base, que sous forme de gradients, ce facteur constant disparaît.

Il est classique, bien qu'il ne s'agisse là que d'une représentation conventionnelle, d'expliciter le potentiel électrochimique $\bar{\mu}_i$ comme la somme de deux termes relatifs l'un aux interactions chimiques et l'autre aux interactions électrostatiques, soit :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad (III)$$

où z_i est l'électrovalence algébrique du constituant i ; F est le nombre de Faraday et ϕ représente le potentiel électrostatique interne (ou de Galvani) de la phase.

La force motrice, responsable du courant de composant de masse, se trouve alors scindée en deux parties : l'une, classique, proportionnelle au gradient de potentiel chimique, et l'autre nouvelle en ce qui concerne l'examen des réacteurs électrochimiques et qui est proportionnelle au gradient de potentiel électrostatique qui peut exister en un point de la cellule.

Les différentes grandeurs pouvant caractériser le réacteur électrochimique étant définies, il convient alors, à ce stade, de rechercher les types d'équations susceptibles de représenter l'état du système en tout point de ce réacteur. Par analogie avec un réacteur classique, interviennent alors des relations issues des principes de conservation (ou de continuité) ou bien encore des différents courants dans le réacteur. En génie chimique, il existe trois grandeurs pour lesquelles le principe de conservation est satisfait : masse, énergie (chaleur) et quantité de mouvement; de même, un système peut être entièrement caractérisé par quatre courants : masse, masse d'un composant, chaleur et quantité de mouvement. Dans la présente note, et parce que cela ne caractérise pas plus particulièrement le réacteur électrochimique, nous laissons de côté les aspects chaleur et quantité de mouvement, pour ne nous occuper que du courant de masse ou de masse d'un composant. Cela conduit naturellement à déterminer, en tout point du réacteur, la distribution du courant électrique; et comme, d'autre part, la force motrice agissant sur un constituant est liée au potentiel électrique, le problème de la distribution de ce potentiel se trouve posé également.

Pareillement à un constituant d'un réacteur chimique classique, le principe de continuité appliqué à un constituant chargé électriquement s'écrit :

$$\text{div} \cdot \vec{N}_i = 0 \quad (IV)$$

où \vec{N}_i est le courant d'un constituant i sous l'action de forces motrices. Cette équation traduit le fait qu'on est en régime station-

naire et qu'aucun terme source n'est présent, ce qui est bien le cas lorsque le constituant est situé dans l'électrolyte, à une distance suffisamment éloignée des électrodes où les réactions électrochimiques se produisent. Comme, d'autre part, le courant de constituants chargés électriquement caractérise le courant électrique de densité j_i , telle que :

$$\vec{j}_i = z_i F \vec{N}_i \quad (\text{V})$$

l'équation de continuité devient :

$$\text{div } \vec{j}_i = 0 \quad (\text{VI})$$

3. Courant de masse d'un composant

La relation V montre comment, au courant de masse \vec{N}_i d'un constituant, est associé le courant électrique \vec{j}_i . Les courants de masse de constituant caractérisent les systèmes en écoulement. L'application du principe de conservation de la masse permet alors d'énoncer directement que la somme des courants de masse des composants est égal au courant de masse total du système. Pour des constituants chargés électriquement, cela se traduit par l'expression du courant total \vec{j}_T , soit :

$$\vec{j}_T = \sum \vec{j}_i \quad (\text{VII})$$

En fait, ce qui est important ici, c'est d'examiner la nature du courant, c'est-à-dire d'énoncer et de traduire sous l'action de quelle force se déplace le constituant.

En ce qui concerne la densité de courant convectif $\vec{j}_{i(c)}$, on l'obtient ici aussi, classiquement, en multipliant la densité C_i correspondante du constituant par la vitesse \vec{v} du déplacement, soit :

$$\vec{j}_{i(c)} = C_i \cdot \vec{v} \quad (\text{VIII})$$

Le courant de diffusion s'établit habituellement, en considérant que la force qui agit sur le constituant est le gradient du potentiel chimique. D'après ce que nous avons vu plus haut, il convient de remplacer ce dernier par le gradient de potentiel électrochimique. Si l'on considère l'électrolyte comme une solution idéale, l'expression de cette force motrice prend alors, d'après la relation III, la forme :

$$-\frac{RT}{C_i} \cdot \text{grad } C_i - z_i F \text{ grad } \varnothing \quad (\text{IX})$$

4. Le courant de transfert

Les relations établies ci-dessus sont seulement valables au sein de l'électrolyte. Au niveau des électrodes, les phénomènes qui se produisent ne peuvent plus être décrits par des fonctions continues. On les exprime généralement par des équations fondées sur l'expérience. De même qu'il existe, par exemple, une théorie du double film applicable aux réacteurs chimiques et entre deux phases, il existe ici la théorie de la double couche. Nous n'entrerons pas dans les détails d'un tel sujet, car l'ingénieur a, théoriquement, seulement besoin d'avoir l'équation de transfert et non de connaître son mécanisme intime. Il faut noter, cependant, que cette question soulève un problème de choix d'électrode, qui ne peut être résolu qu'au prix d'une extériorisation vers les sciences des matériaux qui détiennent généralement les moyens de synthèse et les connaissances de base. Cet acte de recherche fait aussi partie du domaine de l'activité de l'ingénieur qui s'occupe de réacteur électrochimique.

Aux frontières isolantes de l'électrolyte, les gradients normaux de concentration et de potentiel sont nuls :

$$\text{grad } C_i = \text{grad } \varnothing = 0 \quad (\text{XII})$$

En tout point de la surface de transfert électrode-électrolyte, il y a égalité entre le courant de masse du constituant électroactif et le courant de transfert de charge. Pour une espèce réagissant à

relation qui traduit le fait que le vecteur densité de courant a un flux conservatif, ou encore que l'intensité de courant électrique a même valeur à travers toutes les sections d'un même tube de courant.

Comme il vient d'être signalé, mis à part le cas d'électrodes poreuses ou volumiques, il n'y a généralement pas dans l'électrolyte de composants qui prennent naissance ou qui disparaissent. Les termes sources, ou puits, soit encore les dérivés du courant de masse d'un constituant par rapport au volume, n'interviennent donc pas dans l'équation VI.

où R est la constante des gaz parfaits. D'autre part, en admettant un régime laminaire et en définissant la mobilité u_i du constituant i comme étant le rapport de sa vitesse uniforme par la force qui lui est appliquée, l'expression du courant \vec{N}_i , relative à la force motrice donnée par l'équation IX, devient :

$$\vec{N}_i = -RTu_i \cdot \text{grad } C_i - z_i F u_i C_i \cdot \text{grad } \varnothing \quad (\text{X})$$

La relation de Nernst-Einstein, faisant apparaître le coefficient de diffusion $D_i = u_i RT$ dans l'expression X, montre qu'au terme classique de diffusion que l'on rencontre habituellement, vient se superposer ici un terme dit de « migration » sous l'action d'un gradient de potentiel électrique \varnothing . Finalement, l'expression complète du courant de masse \vec{N}_i s'écrira :

$$\vec{N}_i = z_i F u_i C_i \text{ grad } \varnothing - D_i \text{ grad } C_i + \vec{v}_i \quad (\text{XI})$$

équation qui montre les trois origines physiques du déplacement. En particulier, la mobilité du constituant est la même dans le cas de la diffusion et dans le cas de la migration électrique, le processus physique de déplacement étant en effet identique et ne présupant pas de la nature de la force motrice.

Il est à remarquer, et c'est très souvent le cas dans la pratique, que l'équation XI ne s'applique que pour des solutions diluées. Dans le cas de solutions concentrées, l'équation de masse d'un constituant devient nettement plus compliquée, parce qu'elle relie la force motrice à une combinaison linéaire d'équations de traînée, alors qu'il n'en existe qu'une seule en milieu dilué et qui résulte du seul solvant.

l'électrode, on écrira :

$$(z_i^2 F^2 u_i C_i \text{ grad } \varnothing) \cdot \vec{n} + (z_i F \cdot D_i \text{ grad } C_i) \vec{n} = A(C_i) \cdot B(\varnothing) \quad (\text{XIII})$$

où \vec{n} est le vecteur unitaire normal à la surface de transfert, orienté vers l'électrolyte. On préjuge, *a priori*, de la forme de cette équation en admettant que les variables de concentration et de potentiel y sont séparées, ces variables dépendant uniquement des valeurs locales de C_i et \varnothing . On peut, par exemple, admettre l'approximation de Tafel :

$$j = j_0 \left[\exp \frac{\alpha_a m F}{RT} \eta - \exp \frac{\alpha_c m F}{RT} \eta \right] \quad (\text{XIV})$$

où j_0 est la densité de courant d'échange fonction de la concentration ; η est la surtension électrique ; α_a et α_c représentant respectivement les coefficients de transfert anodique et cathodique, m le nombre d'électrons transférés.

Il faut remarquer, tout d'abord, que dans l'équation XIII ne figure pas le terme convectif, car, au niveau de l'électrode, la vitesse d'écoulement tend vers zéro. Ensuite, pour une espèce non électroactive, électrolyte support en particulier, l'équation XIII s'écrit avec un

deuxième membre égal à zéro; il doit donc y avoir un gradient d'espèce indifférente au voisinage de l'électrode, par exemple, une concentration d'ions positifs plus importante au niveau de la cathode

5. Les équations donnant la distribution du courant électrique

Il est habituel en génie chimique d'introduire l'expression du courant de composant dans l'équation de continuité. Procédant ainsi, nous obtenons la relation :

$$-z_i F u_i \operatorname{div}(\overrightarrow{C_i \operatorname{grad} \phi}) - D_i \operatorname{div}(\overrightarrow{\operatorname{grad} C_i}) + v \overrightarrow{\operatorname{grad} C_i} = 0 \quad (\text{XV})$$

qui doit être associée aux relations de transfert afin d'obtenir le système d'équations permettant de décrire l'unité d'opération.

Une des particularités des systèmes électrochimiques réside dans le fait que dans ce système d'équations aux dérivées partielles non linéaires, les termes de concentration et de potentiel sont explicitement couplés dans toutes les équations. La répartition spatiale de la concentration ne peut donc, *a priori*, être connue indépendamment de la répartition de potentiel et vice-versa. Ce système d'équations n'est donc pas susceptible, dans un premier temps, de recevoir une solution mathématique analytique.

Il est cependant connu que, dans quelques cas particuliers, les termes de concentration et de potentiel sont découplables. C'est le cas par exemple des électrolytes binaires où le processus utilisé par Levich conduit à remplacer les deux équations aux dérivées partielles relatives au transport des deux ions de l'électrolyte binaire par une seule équation aux dérivées partielles en concentration, sans aucun terme de potentiel : c'est l'équation classique de la diffusion convective. Un même résultat est obtenu pour l'espèce électroactive en présence d'un électrolyte support en solution. Cependant, dans les deux cas, il faut bien noter que, si les termes de concentration et de potentiel sont bien découplés au niveau des équations différentielles valables au sein de l'électrolyte, c'est-à-dire au niveau des équations de conservation et de courant de composant, ces termes restent encore couplés dans les équations de transfert, qui peuvent ici être considérées comme des conditions aux limites des équations précédentes.

Quoiqu'il en soit, il est habituel de ranger les systèmes électrochimiques en deux classes extrêmes : les systèmes où la chute ohmique peut être minimisée et, à l'opposé, les systèmes où il est possible de négliger les variations de concentrations. Dans le premier cas, on dit qu'on a affaire à des problèmes de diffusion convective; dans le deuxième cas, à des problèmes de distribution de potentiel.

5.1. Les problèmes de diffusion convective

Il s'agit donc de systèmes électrochimiques où la chute de potentiel dans l'électrolyte peut être négligée. Ceci s'applique, comme nous l'avons vu à des espèces ioniques mineures présentes dans une solution contenant un électrolyte support. On opère généralement au courant limite. En effet, dans ce dernier cas, de fortes différences de potentiel entre l'électrode et la partie de l'électrolyte au contact de cette électrode n'ont que de très faibles répercussions sur la densité locale du courant; on a donc affaire à une répartition uniforme de la densité du courant électrique, et la distance géométrique entre deux points des deux électrodes du réacteur n'intervient pratiquement pas : on a donc minimisé la différence de potentiel ohmique par rapport au transport de diffusion convective.

L'équation régissant ce transport s'obtient, ici, en négligeant donc le terme $\operatorname{grad} \phi$ dans l'équation XV, soit :

$$-D_i \operatorname{div}(\overrightarrow{\operatorname{grad} C_i}) + v \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad} C_i} = 0 \quad (\text{XVI})$$

Il reste cependant encore pour traiter analytiquement le problème à découpler les termes potentiel et concentration au niveau des conditions aux limites, dans les équations de transfert. Le problème se trouve simplifié ici en opérant au courant limite, où la concentration sur l'électrode est nulle.

qu'au sein de l'électrode par suite de la migration électrique; cette accumulation n'est cependant pas infinie par suite de l'apparition d'un courant de diffusion de sens contraire.

Dans ce cas, en effet, des problèmes identiques se retrouvent en génie chimique, impliquant des régimes laminaires ou turbulents avec des géométries particulières, au niveau des transferts de chaleur convectifs ou encore de masse convectif. Les solutions mathématiques sont identiques, et parce que ce genre de travaux a été particulièrement bien étudié, il est intéressant de transposer les nombreux résultats aux systèmes électrochimiques. Dans la pratique du calcul, lors des transferts de chaleur, si différentes données comme la viscosité, la densité, la conductivité sont relativement bien connues et tabulées, il n'en est pas de même des différentes propriétés des électrolytes industriels dont la composition est toujours complexe. En contrepartie, il est plus facile de mesurer un courant limite moyen sur une électrode qu'un transfert de chaleur à une paroi, par exemple.

Des solutions analytiques ont été ainsi proposées en ce qui concerne des problèmes électrochimiques tels que : le transfert de masse à une paroi d'un tube cylindrique (problème de Graetz), le transfert de masse dans un espace annulaire compris entre deux électrodes cylindriques concentriques, le transfert de masse à une paroi plane, à une électrode tournante à disque, la convection libre...

L'examen des résultats fait apparaître, comme expression du courant limite j_1 des relations du type :

$$j_1 = \text{Cte} \cdot C^\alpha \cdot v_{\text{moy}}^\beta \cdot D^\gamma \cdot L^\delta \quad (\text{XVII})$$

où la concentration C à l'intérieur de l'électrolyte de vitesse moyenne v_{moy} , le coefficient de diffusion D de l'espèce électroactive ainsi que des paramètres L du réacteur sont affectés de différents exposants. Par comparaison des résultats obtenus et de ce qui se fait pour les autres types de réacteur, l'expression de j_1 en fonction du coefficient de transfert k ($j_1 = nFck$) ou encore la mise de cette expression sous la forme de nombres adimensionnels ($\text{Sh} = A \cdot \text{Re}^\alpha \cdot \text{Sc}^\beta$) sont d'un usage courant.

L'intérêt de la résolution de l'équation de la diffusion convective se retrouve à de nombreux niveaux : densité maximale de courant à une cote déterminée d'une électrode pour la déposition d'un métal avec un rendement maximal; phénomènes de convection naturelle le long d'une électrode; connaissance des coefficients de transfert; facteur décisif en ce qui concerne la structure de composés métalliques qui sont formés à l'électrode, etc.

5.2. Les problèmes de distribution de potentiel

Lorsque les gradients de concentration dans la solution peuvent être négligés, l'équation XV se résume alors à l'équation de Laplace

$$\operatorname{div}(\overrightarrow{\operatorname{grad} \phi}) = 0 \quad (\text{XVIII})$$

et la carte de potentiel est donnée par la résolution de cette équation. De cette distribution, on déduira celle du courant à l'aide de la loi d'Ohm :

$$\vec{j}_i = -z_i^2 F^2 u_i C_i \overrightarrow{\operatorname{grad} \phi} = -\sigma_i \overrightarrow{\operatorname{grad} \phi} \quad (\text{XIX})$$

où σ_i est la conductivité électrique de l'espèce i .

De la manière dont le problème est formulé, le cas de la distribution du potentiel dans un réacteur électrochimique est similaire à celui d'une distribution de température en milieu solide, où le potentiel électrique joue le rôle de la température, la densité de courant le rôle du flux de chaleur et où la conductivité électrique remplace la conductivité thermique.

Comme d'ailleurs pour les réacteurs chimiques, une particularité intéressante des systèmes électrochimiques réside dans la forme proposée pour l'équation de transfert au niveau des électrodes, et dont l'importance est primordiale quant aux conséquences pratiques sur le fonctionnement du réacteur.

Lorsque cette équation de transfert aux électrodes se présente de telle façon que la surtension de surface peut être négligée, la solution électrolytique adjacente à l'électrode est prise comme une équipotentielle sur laquelle la densité de courant électrique peut prendre n'importe quelle valeur. S'il en est bien ainsi aux deux électrodes par exemple, le courant électrique, obéissant à la loi d'Ohm, diminue avec le chemin à parcourir et, d'une façon générale, est exclusivement déterminé par la forme, les dimensions et les dispositions des électrodes ainsi que la géométrie générale du système. Cette « répartition primaire du courant » correspond donc à un problème de Dirichlet, c'est-à-dire, à la résolution d'une équation de Laplace à potentiel aux limites fixées. Cette résolution n'est relativement facile que lors de géométries simples, et l'on se reportera aux ouvrages mathématiques traitant de ce sujet. D'un point de vue pratique, on peut dire que, dans le cas de distributions primaires, les parties les plus inaccessibles d'une électrode reçoivent une densité de courant faible ; en contrepartie les extrémités des électrodes, les jonctions avec les parties isolantes, les angles saillants de ces électrodes reçoivent une densité électrique importante. Ainsi, d'une manière générale, une distribution primaire ne correspond pas à une répartition uniforme du courant dans le réacteur.

Lorsque l'équation de transfert à l'électrode est telle qu'elle présente une cinétique plus lente, de type linéaire ou encore de Tafel, ceci correspond alors à un problème différent de celui de Dirichlet, puisque le potentiel dans la solution électrolytique adjacente à l'électrode n'est plus fixe et dépend de la densité de courant. Il

Conclusion

L'intérêt pratique de la distribution du courant électrique dans un réacteur électrochimique est évident. C'est, par exemple, la variation de cette distribution qui est responsable des inégalités de revêtement en galvanoplastie ; cette variation est encore responsable de surépaisseurs, de formation de dendrites créatrices de court-circuits internes, elle joue également un rôle en corrosion, électrodéposition, électroformage... Partout où un réacteur électrochimique est présent, la distribution de courant électrique doit être étudiée. En fait, dans la très grande majorité des cas pratiques, aucun calcul n'a jamais été effectué, le plus souvent parce que cela conduit, malgré la présence de calculateurs, à des problèmes d'une très grande complexité. Quoi qu'il en soit, l'examen de ceux-ci, d'un point de vue théorique, est extrêmement riche de conséquences, car il montre quels sont les paramètres déterminants lors de la bonne marche d'une opération, ou encore au moment de son démarrage ou lorsqu'une perturbation apparaît.

A cet effet, les bases scientifiques d'approche des réacteurs chimiques classiques sont celles qui s'appliquent aux réacteurs électrochimiques. Les équations de continuité et de courant des composants permettent, ici aussi, de poser le système de base parfaitement capable de décrire, du moins théoriquement, le réacteur. Les grandeurs employées pour cela sont les mêmes que celles utilisées habituellement en génie chimique. La présence de constituants chargés électriquement fait apparaître cependant en lieu et place du potentiel chimique, le potentiel électrochimique, et ceci constitue bien la principale spécificité de ces réacteurs ; cela constitue aussi la principale difficulté dans la résolution des équations de base du système électrochimique.

apparaît ainsi une résistance de surtension qui, lorsqu'elle concurrence nettement la résistance de l'électrolyte et lorsqu'on a affaire à une cinétique linéaire par exemple, fait que la résistance totale entre un point de l'anode et un point de la cathode est pratiquement constante et insensible à la distance qui sépare ces deux points. On aura alors affaire à une densité de courant plus uniforme que celle présentée par une distribution primaire, et qui sera appelée « distribution secondaire ». Dans le cas d'une condition aux limites imposée par une cinétique de Tafel, le résultat qualitatif ci-dessus reste toujours valable, puisque la résistance de surtension la plus grande correspond au plus fort courant, c'est-à-dire, là où, précisément en distribution primaire, la résistance de l'électrolyte est la plus faible. Une difficulté, cependant, peut apparaître au niveau de la différenciation entre surtension d'activation et surtension de concentration, et cela pour des microprofils sur l'électrode, et dans le cas où la grandeur géométrique caractérisant ces microprofils est nettement inférieure à la couche de diffusion. Des effets contraires peuvent alors contrecarrer l'action uniformisante quant aux densités de courant électrique. D'un point de vue résolution analytique, la complexité est telle que, la aussi, seuls les cas présentant une géométrie relativement simple ont été étudiés : disque, anneau, fente, profils triangulaires... La configuration des cellules industrielles est telle qu'il est préférable d'adapter une solution expérimentale comme, par exemple, la mesure de la quantité de métal déposé (lorsque le rendement en courant est connu) ou bien encore une mesure ponctuelle locale du courant sur l'électrode, à l'aide, par exemple, d'une sonde de courant.

A cette remarque d'ordre purement théorique, est associée, sur le plan pratique, l'apparition, en plus des capteurs de pression et de températures qui sont classiques, d'un capteur nouveau correspondant au potentiel électrique et qui est généralement constitué par une électrode de référence. Dans la mesure où l'indication que donne une telle électrode est associée directement au potentiel électrochimique d'un constituant présent dans l'électrolyte, ce capteur ne diffère en rien, quant à son sens, d'un thermomètre ou d'un manomètre, car il renseigne lui aussi, sur la valeur que possède une variable intensive, responsable en particulier d'un courant à l'intérieur du réacteur, du moins si elle varie d'un point à un autre de ce réacteur.

Bibliographie

- P. Benedek, A. Laszlo, Les bases scientifiques du génie chimique, Dunod, Paris, 1972.
- R. Byron Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, Transport phenomena, John Wiley and Sons, Inc., 1960.
- M. Guillou, Répartitions couplées du potentiel et des concentrations dans les cellules électrochimiques ; Thèse d'État, Paris, 1963.
- N. Ibl, Distribution du courant dans les systèmes électrochimiques, les techniques de l'ingénieur.
- V. G. Levich, Physicochemical hydrodynamics, Prentice Hall, Inc., 1962.
- J. Newman, Electrochemical systems, Prentice-Hall, Inc., 1973.
- C. Wagner, The scope of electrochemical engineering ; *Advances in electrochemistry and electrochem. eng.*, 1962, vol. 2.

Vient de paraître



L'ANNUAIRE 1980 DES MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE (4 600 citations)

Cet ouvrage indique de façon précise les références personnelles et professionnelles de chaque adhérent : diplômes, adresses, n° de téléphones, fonctions, domaine d'activités personnelles, activité de l'organisme employeur.

C'est un document des plus utile pour tous ceux qui souhaitent informer et documenter les scientifiques de la recherche chimique en France:

Prix pour les adhérents **60 F. T.T.C.**
(exemplaire supplémentaire)

Prix public **150 F. T.T.C.**
(taux T.V.A. 17,60 %)

Pour toutes commandes s'adresser :

Société Chimique de France
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Vient de paraître : un livre indispensable à tous les chimistes



LE COMPENDIUM DE LA NOMENCLATURE EN CHIMIE ANALYTIQUE

Traduction française du « Compendium of analytical nomenclature » (règles définitives de 1977) publié, en 1978, par la Division de chimie analytique de l'IUPAC.

1 volume de 256 pages édité par la S.C.F.

- Prix pour France, Europe, Afrique du Nord : 300 F. T.T.C.
- Pour les autres pays : 330 F.
- Pour les Membres de la S.C.F. (1 exemplaire par personne physique ou morale) : 180 F. T.T.C.

Adresser les commandes à la **Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris**, accompagnées du règlement par chèque bancaire ou chèque postal (280-28 Paris W) à l'ordre de la Société Chimique de France. Le livre est aussi en vente au siège de la Société.

Méthode d'estimation de la chaleur latente de vaporisation d'un liquide

par René Bes

(L.A. CNRS 192, Institut du Génie Chimique, 31078 Toulouse Cedex)

En 1974, Brennan, Shapiro et Watton (1) ont proposé une méthode d'estimation de la chaleur latente de vaporisation de liquides volatils, basée sur le protocole suivant :

- a) on mesure le temps t nécessaire à l'évaporation complète d'un volume donné de liquide à différentes températures T (K);
- b) on trace $(-\ln t)$ en fonction de l'inverse de la température absolue : la variation obtenue est linéaire et la pente s'identifie numériquement au rapport $\left(-\frac{\Delta H_v}{R}\right)$, où ΔH_v est la chaleur latente

de vaporisation du liquide dans l'intervalle de température considéré et R , la constante des gaz parfaits.

Pour expliquer le phénomène, les auteurs postulent l'existence d'une analogie entre la constante de vitesse d'évaporation :

$$k_{\text{evap.}} = (\text{constante}) \exp - \frac{\Delta H_v}{RT} \quad (\text{I})$$

et la constante de vitesse d'une réaction chimique, selon le formalisme d'Arrhénius :

$$k_{\text{réact.}} = A \cdot \exp - \frac{E}{RT} \quad (\text{II})$$

Ainsi présentée, cette méthode est extrêmement séduisante, plus particulièrement pour l'ingénieur bien souvent confronté au problème d'estimation des données manquantes (2). En revanche, pour celui chargé de l'enseignement de la chimie-physique (aussi rigoureux que possible), la méthode n'a pas de fondement théorique suffisant. Pour pallier cet inconvénient, nous proposons l'approche suivante.

Considérons la vitesse d'évaporation dans le vide d'un liquide pur maintenu à température constante (3) :

$$v = \frac{dm}{dt} = k \cdot s \cdot P_T (M/T)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III})$$

où s est la surface d'évaporation, P_T la pression de vapeur saturante à la température T , M la masse molaire de la substance et k une constante.

En admettant que l'expression (III) est également valable pour l'évaporation sous pression constante (par exemple la pression atmosphérique), on obtient, après intégration, l'égalité :

$$\frac{P_{T_1}}{P_{T_2}} = \frac{t_2}{t_1} (T_1/T_2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV})$$

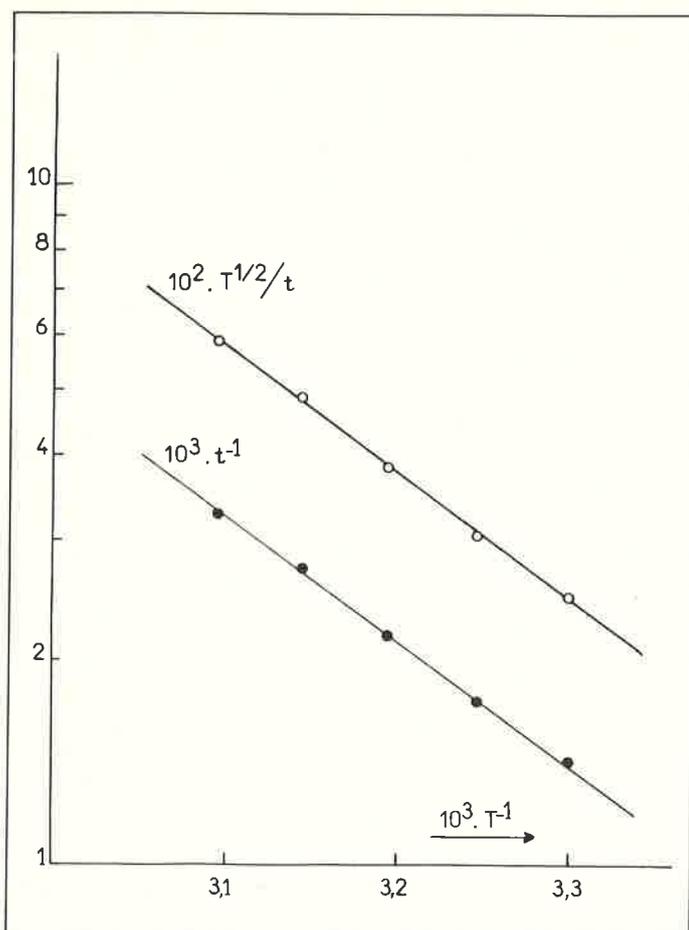
où t_1 et t_2 sont les temps nécessaires à l'évaporation de la même masse de substance aux températures absolues respectives T_1 et T_2 . Tenant compte de l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\ln \frac{P_{T_1}}{P_{T_2}} = - \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{V})$$

on obtient finalement la relation :

$$\ln \frac{t_2}{t_1} = - \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - \frac{1}{2} \ln \frac{T_1}{T_2} \quad (\text{VI})$$

Le temps nécessaire à l'évaporation complète d'une certaine masse de



Représentation graphique des équations (VII) et (VIII) : t est en seconde et T en Kelvin.

liquide à la température T est donc donné par l'expression :

$$\ln \frac{1}{t} = -\frac{\Delta H_v}{RT} - \frac{1}{2} \ln T + \text{constante} \quad (\text{VII})$$

Dans l'intervalle de température où l'équation de Clausius-Clapeyron est valable, la variation du terme en $\ln T$ est négligeable devant celle du terme en $1/T$ et, dès lors, en première approximation :

$$\ln \frac{1}{t} = -\frac{\Delta H_v}{RT} + \text{constante} \quad (\text{VIII})$$

Au total, par la formulation d'une seule hypothèse, il est possible de justifier cette méthode d'obtention de la chaleur latente de vaporisation d'un liquide. Notons que les équations obtenues ne font pas intervenir la masse initiale de liquide considéré.

A titre d'illustration, la figure présente les résultats obtenus à partir d'un échantillon de 0,5 ml de benzène dans l'intervalle de température 30-50 °C. Le processus expérimental est très simple : on dépose à l'aide d'une micropipette le liquide dans un verre de montre propre et sec disposé à la surface d'un bain thermorégulé. Le temps nécessaire à l'évaporation totale (commodément visible, car la gouttelette est grossie par effet de loupe) est parfaitement reproductible d'une expérience à l'autre : ainsi, sur dix essais effectués à 50 °C, la dispersion est de ± 3 s pour un temps d'évaporation moyen de 5 mn 5 s. On obtient $\Delta H_v = 8,4 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$, en bon accord avec les valeurs recommandées (4) à 25 °C ($8,09 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$), et à la température normale d'ébullition (80,1 °C) : $7,35 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$. Sur un échantillon de 0,2 ml, Brennan, Shapiro et Watton avaient trouvé $7,8 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$.

Bibliographie

- (1) J. F. Brennan, J. S. Shapiro et E. C. Watton, *J. Chem. Educ.*, 1974, **51**, 276.
- (2) H. Gardy et J. Mahenc, *Entropie*, 1968, **19**, 19.
- (3) I. Langmuir, *Phys. Rev.*, 1913, **2**, 331.
- (4) B. J. Zwolinski et R. C. Wilhoit, *Handbook of vapor pressures and heats of vaporization of hydrocarbons and related compounds*, API 44-TRC, n° 101, 1971.

Sur l'équation d'état de Tait-Tammann pour les liquides Établissement de l'équation d'état des liquides normaux

par Philippe Lambiliotte et Jozsef Orszagh

(Université nationale du Zaïre, Campus de Lubumbashi, Faculté Polytechnique, Département de Chimie, B.P. 3439 Lubumbashi, Zaïre)



Ph. Lambiliotte



J. Orszagh

Liste des symboles utilisés

- V = volume,
- V_0 = volume sous la pression atmosphérique,
- P = pression,
- A, B, B_i et C = coefficients empiriques ajustables,
- a, b = constantes de l'équation de Van der Waals,
- R = constante des gaz parfaits,
- T = température absolue,
- P_i = pression interne ou densité d'énergie de cohésion,
- E = énergie interne,
- α = coefficient de dilatation thermique,
- β = coefficient de compressibilité isotherme,
- P_0 = pression atmosphérique,
- β_0 = coefficient de compressibilité mesuré à $P = P_0$,
- α_0 = coefficient de dilatation thermique mesuré à $P = P_0$,
- \bar{h} = constante qui ne dépend que de la température,
- ω = constante caractérisant une catégorie de liquide,
- V_i = volume interne,
- V_L = volume libre dans un liquide.

1. Introduction

Les études macroscopiques du comportement des liquides sous pression sont essentiellement empiriques. Pour décrire la variation du volume en fonction de la pression, on se contente d'introduire quelques constantes ajustables dans des équations empiriques.

Dans la présente mise au point, en se basant sur des travaux antérieurs, nous montrons que :

- l'équation de Tait-Tammann possède une base thermodynamique ;
- il existe une équation isotherme simple, valable pour tous les liquides normaux ;
- la densité d'énergie de cohésion peut être calculée à partir de cette équation.

2. Les équations d'état de Tait et de Tammann

L'équation empirique de Tait (1) a été proposée pour la première fois sous la forme :

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{AP}{B_1 + P} \quad (I)$$

où V_0 est le volume du liquide extrapolé à pression zéro, A et B_1 sont des constantes empiriques ajustées pour chaque liquide. En fait, l'équation de Tait est plus utilisée sous la forme proposée par Tammann (2) :

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = C \log_{10} \frac{B + P}{B} \quad (II)$$

Il est aisé de montrer que la forme mathématique des équations (I) et (II) n'est pas la même et, contrairement à l'usage répandu, il ne peut y avoir de confusion entre ces deux équations (3), bien que souvent l'équation (II) soit attribuée, d'une manière erronée, à Tait. Les coefficients ajustables B_1 et B représentent chacun une pression particulière propre à chaque corps, avec toutefois $B_1 \neq B$.

Une relation simple a été établie par Dayantis (3) entre les coefficients des équations (I) et (II), en calculant la limite de la variation relative du volume quand la pression tend vers zéro :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{V_0 - V}{PV_0} = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{A}{B_1 + P} = \frac{A}{B_1}$$

et

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{C}{P} \log_{10} \frac{B + P}{B} = 0,4343 \frac{C}{B}$$

d'où l'on tire

$$\frac{A}{C} = 0,4343 \frac{B_1}{B}$$

Il en résulte que, si l'on parvenait à donner une signification physique aux constantes A et B_1 , celle de C et de B en découlerait automatiquement.

Les expériences sous haute pression sont relativement difficiles et coûteuses ; il n'est donc pas étonnant que les valeurs numériques des constantes de l'équation Tait-Tammann* ne soient connues que pour un nombre très limité de fluides. Cependant, nous allons montrer par la suite que ces constantes peuvent être évaluées avec une précision suffisante pour n'importe quel fluide à partir des grandeurs, comme le coefficient de dilatation thermique et le coefficient de compressibilité isotherme, plus accessibles dans la littérature.

* Pour respecter la vérité historique tout en sacrifiant à l'usage, c'est l'équation (II) que nous désignerons désormais sous cette dénomination, avec l'abréviation T-T.

3. Tentatives d'interprétation de l'équation T-T

Considérées, jusqu'à présent, comme empirique, la signification physique des constantes A , B_1 , B et C n'a pas été précisée, bien que des tentatives aient été faites en ce sens. Wohl (4) et Karl (5) relient B aux forces de cohésion dans les liquides, tandis que Ginell (6), en se basant sur la théorie du volume libre, relie B au volume occupé par les molécules associées. La théorie relativement compliquée de Ginell souffre d'un manque de généralité, car l'équation de Tait-Tammann n'est pas uniquement réservée aux liquides associés.

D'après Gibson et Kincaid (7), B représente la différence entre la pression cinétique et la pression de cohésion, ce qui les conduit à écrire l'équation de Van der Waals sous la forme :

$$B_1 + P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a'}{V^2}$$

La constante a' n'est malheureusement pas égale à la constante a de Van der Waals. L'expression proposée reste donc qualitative et ne fait qu'exprimer B_1 en fonction d'un autre coefficient empirique.

Dayantis (3) a, récemment, proposé une interprétation de l'équation (I) en fonction des coefficients de l'équation de Van der Waals. D'après son hypothèse de départ, le terme $\frac{a}{V^2}$ de Van der Waals peut être assimilé à une constante, indépendant de P , ce qui équivaut à supposer que la densité d'énergie de cohésion P_i ne dépend pas de la pression. Par un calcul simple, il arrive à la conclusion que :

$$A = \frac{V_0 - b}{V_0} \quad \text{et} \quad B_1 = \frac{RT}{V_0 - b}$$

La constante A représenterait donc la fraction du volume libre dans le liquide, tandis que B_1 serait tout simplement la pression cinétique du liquide avant la compression.

La validité du raisonnement de Dayantis est cautionnée par le fait que la pression interne diminue en fonction de la pression extérieure. On peut toutefois, dans le cas d'une faible pression, lui trouver un domaine d'application puisque, en dessous de 500 atm, P_i diminue lentement en fonction de P .

4. Les bases thermodynamiques de l'équation T-T

Une justification thermodynamique a été présentée tout récemment (8) pour l'équation T-T. Elle est basée sur la définition thermodynamique de la pression interne :

$$P_i = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \frac{\alpha}{\beta} - P; \quad (III)$$

d'où l'on tire :

$$\beta = \frac{\alpha T}{P_i + P} \quad (IV)$$

Si nous nous limitons aux pressions où le volume de liquide n'aura pas changé notablement par rapport au volume initial, $V \simeq V_0$ et nous admettons que :

$$\beta \simeq - \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (V)$$

en égalisant les expressions (IV) et (V) et en intégrant l'équation obtenue, nous trouvons :

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = \alpha T \text{Ln} \frac{P_i + P}{P_i + P_0} \quad (VI)$$

Étant donné que P_0 est, par convention, égal à 1 atm, on a $P_i \gg P_0$

et la relation (VI) prend la forme mathématique de l'équation de T-T :

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = 2,303 \alpha T \log_{10} \frac{P_i + P}{P_i} \quad (\text{VII})$$

avec les coefficients :

$$C = 2,303 \alpha T \quad \text{et} \quad B = P_i \quad (\text{VIII})$$

Suivant ce raisonnement, B serait tout simplement la pression interne et la constante C, à un facteur Ln 10 près, le produit αT . L'expression (VIII) n'est pas vérifiée quantitativement par les expériences, mais elle donne une justification thermodynamique à la forme mathématique de l'équation T-T qui, désormais, ne doit plus être considérée comme étant purement empirique.

5. La compressibilité des liquides en fonction de la pression

Remplaçons le volume V tiré de l'équation (II) dans la relation :

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (\text{IX})$$

pour obtenir :

$$\beta = \frac{C}{2,303 (P + B) \left[1 - \frac{C}{2,303} \text{Ln} \left(1 + \frac{P}{B} \right) \right]} \quad (\text{X})$$

que l'on peut dériver par rapport à la pression :

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial P} \right)_T = \beta^2 - \frac{\beta}{P + B} \quad (\text{XI})$$

La relation (XI) obtenue est une équation différentielle dont l'intégration conduit à une expression simple de la compressibilité isotherme β en fonction de la pression :

$$\beta = \frac{B + 1}{B + P} \frac{\beta_0}{1 - \beta_0 (B + 1) \text{Ln} \frac{B + P}{B + 1}} \quad (\text{XII})$$

Tableau 1. La vérification de l'équation (XIII)

Liquide	T °C	$10^4 \beta_0 (\text{atm}^{-1})$	B(atm)	C	
				expéri-mentale	calculé
Eau	25	0,4631	2 956	0,3150	0,3149
	35	0,4559	3 014	0,3150	0,3151
	45	0,4499	3 040	0,3150	0,3151
Pentadécane	37,8	0,9211	970	0,2059	0,2059
	60	1,0335	865	0,2059	0,2058
	79,4	1,1876	753	0,2059	0,2059
Mercure	40	0,4225	2 891	0,2809	0,2810
	80	0,4377	2 792	0,2809	0,2811
Éthylène glycol	25	0,3769	2 510	0,2176	0,2177
	45	0,4053	2 331	0,2176	0,2177
Chloroforme	25	0,9869	1 052	0,2390	0,2388
Nitrobenzène	25	0,5017	1 840	0,2160	0,2161
Chlorobenzène ..	25	0,7610	1 232	0,2160	0,2160

où β_0 est la compressibilité isotherme mesurée à la pression $P = 1 \text{ atm}$. La comparaison des relations (X) et (XII) nous donne :

$$C = 2,303 \beta_0 (B + 1) \quad (\text{XIII})$$

L'équation (13) est très bien vérifiée par l'expérience (cf. tableau I). De plus, elle montre que les constantes B et C ne sont pas indépendantes l'une de l'autre, et que l'équation T-T ne comporte, en fait, qu'une seule constante au lieu de deux si nous y introduisons la compressibilité β_0 .

6. L'équation d'état des liquides normaux

Introduisons la relation (XIII) dans l'équation (II) :

$$V = V_0 \left[1 - \beta_0 (B + 1) \text{Ln} \frac{P + B}{B + 1} \right] \quad (\text{XIV})$$

La comparaison des équations (XII) et (XIV) nous fournit alors une forme nouvelle pour les isothermes des liquides :

$$\beta V (B + P) = \beta_0 V_0 (B + 1) = \text{constante} = \bar{h} \quad (\text{XV})$$

La courbe hyperbolique du produit βV dans la représentation $(B + P)$ n'est pas sans nous rappeler les courbes isothermes des gaz parfaits : $P \cdot V = \text{constante}$.

Étant donné que $B \gg 1$, à partir de (XV), on peut montrer que

$$\beta_0 B \approx \frac{\bar{h}}{V_0} = \omega \quad (\text{XVI})$$

Tableau II. Vérification de l'équation (17) *.

Liquide	T °C	$10^2 \beta_0 B$	Liquide	T °C	$10^2 \beta_0 B$
Acétone	25	10,230	Trans dichloro-méthylène	25	9,967
Aniline	25	9,369		Éthylène glycol ..	25
	45	9,383	45		9,448
	65	9,374	65		9,441
	85	9,372	65		9,448
Benzène	25	8,040	105	9,453	
	35	9,374	Heptane	0	9,422
	45	10,740		25	9,422
	55	9,377		40	9,428
65	10,220	60		9,421	
Bromobenzène ..	25	9,375	Octane	0	9,425
	45	9,373		25	9,420
	65	9,371		40	9,435
	85	9,377		60	9,426
Chlorobenzène ..	25	9,376	Hexane	0	9,421
	45	9,382		25	9,422
	65	9,376		40	9,425
	85	9,376		60	9,422
Nitrobenzène ...	25	9,378	Chlorure d'éthylène	25	9,967
	45	9,385		Mercure	40
	65	9,379	80		12,22
	85	9,378	120		12,20
Tétrachlorure de carbone	25	9,244	Eau		25
	5	9,566		35	13,681
	45	9,250		45	13,677
	55	9,502		55	13,663
66	9,251	65		13,667	
66	9,251	75		13,668	
Tétrachloro-éthylène	25	9,613			

* Valeurs de β_0 et B relevées dans référence 9.

Pour tous les solvants organiques, on trouve expérimentalement que ω est une constante :

$$\beta_0 B = \omega = 9,48 \cdot 10^{-2}, \quad (\text{XVII})$$

avec une précision très acceptable.

L'intérêt pratique des équations (XIII) et (XVII) est évident. En effet, pour l'établissement relativement précis d'une isotherme pour n'importe quel solvant organique, il suffit de connaître la compressibilité β_0 mesurée à la pression atmosphérique. Dans ces conditions, l'équation T-T prend la forme simplifiée :

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = (\omega + \beta_0) \text{Ln} \frac{\omega + \beta_0 P}{\omega} \quad (\text{XVIII})$$

avec, rappelons-le, $\omega = 9,48 \cdot 10^{-2}$ pour une catégorie étendue de liquides.

A partir de l'équation (XV), on peut encore tirer une relation permettant de traiter les valeurs numériques de $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ mesurées expérimentalement en fonction de la pression. En effet nous trouvons :

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{B}{\hbar} + \frac{P}{\hbar}, \quad (\text{XIX})$$

une relation linéaire entre $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ et la pression, pour la détermination graphique de B et de \hbar .

7. Le « volume interne » des liquides

La signification thermodynamique qualitative de la constante \hbar de la fonction (XV) est relativement simple à trouver, en admettant l'approximation $B + 1 \simeq P_i$ suivant la relation (VIII) et (XIX). Dans ce cas, on peut écrire :

$$\hbar \simeq -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T P_i = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T. \quad (\text{XX})$$

Il en résulte que :

$$\hbar \simeq -\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = \omega V_0 = V_i, \quad (\text{XXI})$$

où nous définissons le « volume interne » V_i comme étant la dérivée de l'énergie par rapport à la pression, à température constante. Le coefficient ω étant une constante, on peut dire que le volume interne est une proportion donnée au volume initial V_0 . D'après la valeur numérique de ω , V_i serait environ 10 % du volume occupé par le liquide, il est donc du même ordre de grandeur que le « volume libre » dans les liquides dits « normaux » calculé à l'aide de la relation (10) :

$$V_L = \frac{RT V^2}{a}.$$

Cependant, il serait encore prématuré d'assimiler le volume interne au volume libre.

8. La pression interne

La pression interne ou la densité d'énergie de cohésion est une grandeur importante caractérisant un liquide. Sa valeur diminue, d'une manière généralement monotone, avec l'augmentation de la pression, pour s'annuler à une certaine pression P^* comprise entre 3 000 et 12 000 atmosphères pour les solvants organiques. L'annulation de la pression interne correspond à un état liquide « sans interactions » par compensation interne des forces intermoléculaires. La variation de P_i en fonction de la pression extérieure est en relation directe avec la forme de la courbe du potentiel d'interaction moléculaire (11).

La connaissance de cette fonction $P_i = f(P)$ a donc une portée théorique considérable pour l'étude quantitative des interactions moléculaires dans les liquides. Malheureusement, il n'y a presque pas de données disponibles dans la littérature pour cette fonction dont l'établissement par la voie expérimentale implique la mesure (souvent laborieuse) de α et de β sous hautes pressions. Il serait donc intéressant de chercher une autre voie d'accès à cette fonction.

Si nous admettons la validité de l'équation T-T pour les liquides (ce qui est prouvé expérimentalement dans une gamme de pression assez large), nous pouvons donner une forme analytique à la fonction $P_i = f(P)$. Il suffit, pour cela, d'explicitier la variation de α et de β en fonction de la pression et de les remplacer dans la relation (III). Ce calcul, sans être difficile, est laborieux. Nous nous contenterons ici d'en indiquer les étapes principales.

Le point de départ est l'équation (III) que nous dérivons par rapport à la pression, en utilisant la relation (XI) et la condition $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P$, pour obtenir :

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial P}\right)_T = -\frac{T}{\beta} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P - \alpha T + \frac{\alpha T}{\beta(P+B)} - 1. \quad (\text{XXII})$$

Le problème est donc de calculer $\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P$. Pour ce faire, nous dérivons la relation (XII) par rapport à la température, en y introduisant la condition :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial [\beta_0 B]}{\partial T}\right)_P &= 0 = B \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P + \beta_0 \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P \\ \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P &= -\frac{B}{\beta_0} \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P, \end{aligned} \quad (\text{XXIII})$$

étant donné que le produit $\beta_0 B$ est indépendant de la température.

On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P &= \frac{\beta}{\beta_0} \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P \left[1 + (P-1) \left(\beta - \frac{1}{B+B}\right)\right] \\ &\quad + \frac{B+P}{B+1} \beta \text{Ln} \frac{B+P}{B+1} = -\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T \end{aligned} \quad (\text{XXIV})$$

que nous introduisons dans la relation (XXII) :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P_i}{\partial P}\right)_T &= -\alpha T \left[1 - \frac{1}{\beta(B+1)}\right] - 1 - \frac{T}{\beta_0} \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P [1 + (P-1) \\ &\quad \left(\beta - \frac{1}{B+P}\right) + \frac{B+P}{B+1} \beta \text{Ln} \frac{B+P}{B+1}]. \end{aligned} \quad (\text{XXV})$$

Résultat intéressant, comportant déjà implicitement la fonction $P_i = f(P)$. Pour expliciter cette fonction, il nous reste à établir la relation décrivant la variation du coefficient de dilatation thermique α avec la pression. Notre point de départ est la définition de α :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

que nous dérivons par rapport à la pression :

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = \alpha \beta + \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \alpha \beta - \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} (\beta V). \quad (\text{XXVI})$$

Le problème est de calculer le terme $\frac{\partial}{\partial T} (\beta V)$. Pour cela, nous dérivons la relation tirée de (XV) :

$$\beta V = \frac{B+1}{B+P} \beta_0 V_0$$

en utilisant (XXIII), pour obtenir :

$$\frac{\partial}{\partial T}(\beta V) = -\frac{P-1}{(B+P)^2} V_0 B \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P + \frac{B+1}{B+P} V_0 \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P + \frac{B+1}{B+P} \alpha_0 \beta_0 V_0, \quad (\text{XXVII})$$

que nous introduisons dans l'expression (XXVI) :

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = \alpha \beta - \alpha_0 \beta_0 \frac{V_0 B+1}{V B+P} - \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P \frac{V_0}{V} \left[\frac{B+1}{B+P} - \frac{B(P-1)}{(B+P)^2} \right] = -\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P \quad (\text{XXVIII})$$

Nous pouvons maintenant égaliser (XXIV) et (XXVIII), tout en utilisant (XV), pour obtenir la fonction recherchée :

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P \left\{ \frac{V}{V_0} \left[\frac{B+1}{B+P} - \frac{B(P-1)}{(B+P)^2} \right] - \frac{\beta}{\beta_0} \left[1 + (P-1) \left(\beta - \frac{1}{B+P} \right) + \frac{B+P}{B+1} \beta \ln \frac{B+P}{B+1} \right] \right\}$$

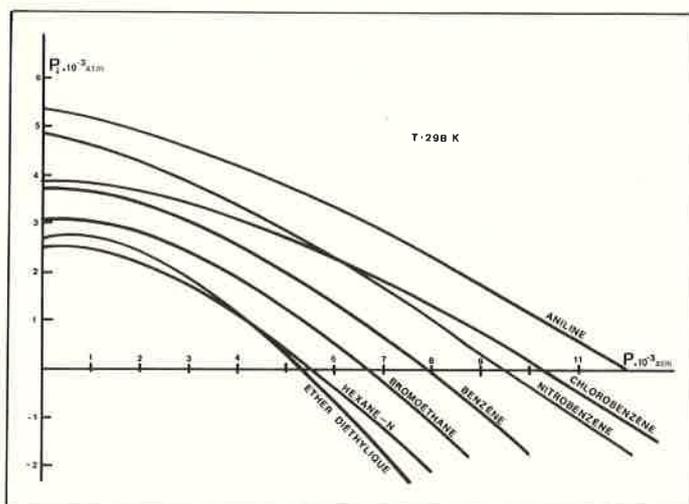


Fig. La densité d'énergie de cohésion en fonction de la pression.

Tableau III. Éléments pour le calcul de la fonction $P_i = f(P)$

Liquide	$10^4 \alpha_0$	$10^5 \beta_0$	$10^7 \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P$	B (atm)
Aniline	8,5007	4,7320	2,509	1980
Octane-n	11,627	12,139	9,317	776
Benzène	12,247	9,7980	7,990	968
Nitrobenzène	8,2871	5,0970	2,750	1840
Chlorobenzène	9,8076	7,610	4,5098	1232
Bromobenzène	9,1066	7,620	4,3017	1230
Hexane-n	13,779	16,273	14,4226	597
Éther diéthylique	18,084	19,959	23,36	≈ 500
Iodoéthane	11,8955	10,330	7,9857	918
Bromoéthane	14,1458	13,750	13,0667	689
Dichloro-1,2 éthane	11,7462	8,420	6,24399	1126
Toluène	10,7986	9,375	6,17143	1011
m-Xylène	10,004	8,6016	5,71429	1068

Pour calculer la pression interne en fonction de la pression extérieure, on utilise donc le système d'équations composé des relations (III), (XII), (XIV) et (XXIX). Le traitement de ce système d'équations est à la portée d'une calculatrice électronique personnelle programmable. Dans ce cas, pour le calcul complet de la fonction $P_i = f(P)$, il faut introduire dans la machine α_0 , β_0 , B_1 et le terme $\left(\frac{\partial \beta_0}{\partial T}\right)_P$ de l'équation (XXIX) que l'on estime facilement

par interpolation entre deux valeurs de β_0 mesurées à deux températures voisines. D'un autre côté, faute de données expérimentales directes, on évalue B à l'aide de l'approximation (XVII). On voit sur la figure quelques courbes calculées de la fonction $P_i = f(P)$. Le tableau III contient les éléments pour le calcul de cette fonction pour quelques liquides.

9. Conclusions

Eu égard à ses bases thermodynamiques, l'équation de Tait-Tamman ne doit plus être considérée comme étant une relation empirique, mais une équation d'état pour liquides, au même titre que la loi de Boyle-Mariotte pour les gaz. La relation isotherme :

$$\beta V(B+P) = \text{constante} = \bar{h}$$

découlant de l'équation de Tait-Tamman est, par ailleurs, équivalente à l'isotherme $PV = \text{constante}$, pour les gaz parfaits. De ce fait, on pourrait l'appeler équation d'état des liquides normaux.

La constante \bar{h} de cette équation isotherme est approximativement égale au « volume interne » du liquide que l'on définit par la relation :

$$V_i = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T$$

Le volume interne est une fraction donnée (environ 1/10) du volume occupé par le liquide non comprimé, à la température ordinaire. D'autre part, on constate qu'à l'intérieur d'une catégorie de liquides, le produit $\omega = \beta_0 B$ est une constante indépendante de la pression et de la température. $\omega = 9,48 \cdot 10^{-2}$ pour l'écrasante majorité des solvants organiques.

En se basant sur les considérations développées dans ce travail, il est possible d'établir, avec une précision suffisante, la courbe isotherme de n'importe quel liquide en connaissant son coefficient de compressibilité à la pression atmosphérique.

De plus, en disposant du coefficient de dilatation thermique et du coefficient de température de la compressibilité, la fonction pression interne-pression extérieure, $P_i = f(P)$, peut être calculée, valablement, au moins jusqu'à la pression extérieure, P^* annulant la densité d'énergie de cohésion. La fonction $P_i = f(P)$ est en relation directe avec la courbe de potentiel d'interaction moléculaire dans les liquides.

Bibliographie

- (1) P.G. Tait, Collected Scientific Papers, Cambridge Univ. Press. Volume 2.
- (2) G. Tammann, *Z. phys. chem.*, 1895, **17**, 620.
- (3) J. Dayantis, *J. de chim. phys.*, 1972, n° 1, 94.
- (4) A. Wohl, *Z. Physik. Chem.*, 1921, **99**, 234.
- (5) H. Carl, *Z. Physik. Chem.*, 1922, **101**, 238.
- (6) R. Ginell, *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 1776.
- (7) R.E. Gibson, J.E. Kincaid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 511.
- (8) J. Orszagh, K. Nanizay, *Maadini* (Revue de la Gecamines Lubumbashi), 1979.
- (9) CRC Handbook of chemistry and physics, 47^e édition, Section F-9.
- (10) I. Prigogine, R. Defay, *Thermodynamique Chimique*, Desoer, 1950, Liège.
- (11) J. Orszagh, *La chimie physique des phases condensées*, UNAZA, Lubumbashi, 1978.

Frédéric Joliot-Curie (1900-1958) Un des fondateurs de la chimie nucléaire

par Józef Hurwic

(Université de Provence, 3, place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cedex 3)

Il aurait maintenant quatre-vingts ans si la mort, sans pitié, ne l'avait enlevé prématurément dans la cinquante-neuvième année de sa vie.

Frédéric Joliot naquit le 9 mars 1900, à Paris, dernier des six enfants d'un industriel qui était alors âgé de cinquante-cinq ans et sa femme de quarante-cinq. Le père de Frédéric, Henri Joliot, au cours de sa jeunesse, avait combattu dans les rangs de la Commune de Paris. La mère de Frédéric, Émilie, née Roederer, avait des opinions libérales. Donc le jeune Joliot, même élevé dans un milieu bourgeois, se trouvait sous l'influence des souvenirs de la Commune.

Après des études au lycée, il se prépara au concours d'entrée à l'École Municipale de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris où il était reçu en 1919. Comme professeur de physique, il eut Paul Langevin qui exerça sur sa destinée une grande influence, non seulement scientifique mais également morale et politique en l'engageant dans la lutte pour la liberté et la démocratie. Ces idéaux, déjà acquis dans l'atmosphère familiale et approfondis pendant ses études, ne le quittèrent plus jusqu'à la fin de ses jours. Langevin exalta l'amour de la recherche et le culte des grands savants que le jeune étudiant avait découvert au cours de ses lectures.

En 1922, Frédéric Joliot effectua un stage dans une aciérie du Luxembourg. En 1923, il obtint le diplôme d'ingénieur physicien. Après avoir terminé son service militaire, en 1925, recommandé par Paul Langevin, il se présenta à Madame Curie. Elle l'engagea en tant que préparateur particulier à l'Institut du Radium. C'est dans cet Institut que Joliot trouva sur son chemin la fille de Marie Curie, Irène, assistante de sa mère, de trois ans plus âgée que lui. En 1926, il l'épousa et les nouveaux mariés prirent le nom de Joliot-Curie. Leur mariage marqua le début d'une dizaine d'années de collaboration scientifique très efficace. Mais, en même temps, Frédéric Joliot-Curie n'abandonnait pas ses propres travaux, purement chimiques.

Ses premières recherches concernaient l'électrochimie des radioéléments et, en particulier, celle du polonium, l'élément découvert par ses beaux-parents. La difficulté de ces travaux était due à l'infime quantité des produits dont il disposait. Pour ces études, Joliot-Curie élaborait une méthode microélectrochimique. Cette mé-

thode consiste à mesurer, de façon continue, le dépôt du radioélément sur des électrodes plongeant dans la solution. L'ensemble de ces recherches fut l'objet de la thèse de doctorat que Joliot-Curie soutint en 1930, après avoir obtenu, en 1927, la licence ès-sciences physiques. C'est à l'occasion de ses recherches électrochimiques qu'il signale également quelques techniques de préparation de couches métalliques très minces, en particulier d'or, et les observations sur leurs propriétés électriques.

Mais il n'insista pas dans cette direction et commença à s'intéresser aux rayons α qui étaient déjà, depuis quelques années, le sujet des recherches de sa femme. D'abord, en 1928, Frédéric Joliot étudia, en commun avec Tadashi Onada, le parcours, dans l'hydrogène, des rayons α du polonium. La même année parut encore une publication sur les rayons α , qui portait, pour la première fois, associés les deux noms d'Irène Curie et de Frédéric Joliot. Parmi leurs travaux suivants, faits indépendamment ou en commun sur la radioactivité, la préparation, par de longs et minutieux efforts, du polonium de très grande activité mérite d'être mentionnée. Ainsi munis d'intenses sources de particules α , les meilleurs projectiles nucléaires de l'époque, les deux jeunes savants entreprirent des expériences très importantes.

En 1930, le physicien allemand Walther Bothe et son collaborateur H. Becker montrèrent que sous l'action des rayons α , des éléments légers, tels que le béryllium, émettent un rayonnement extrêmement pénétrant. Les chercheurs allemands pensaient qu'il s'agissait de rayonnement de même nature que les rayons γ . C'est alors que les Joliot-Curie reprirent les expériences sur ce rayonnement mystérieux. Tandis que Bothe et Becker le détectaient et le mesuraient à l'aide de compteurs Geiger-Müller, les chercheurs français utilisèrent la chambre de Wilson. En janvier 1932, ils montrèrent que le rayonnement inconnu possédait la propriété d'arracher et de projeter des noyaux atomiques légers de la substance traversée, en photographiant, dans la chambre de Wilson, les trajectoires de brouillard des noyaux projetés d'hydrogène, d'hélium et d'azote. Ce résultat, difficilement explicable s'il s'agit de rayons γ , fut confirmé, un mois plus tard, par le physicien britannique, James Chadwick. Celui-ci, mis sur la voie par les



Frédéric Joliot-Curie

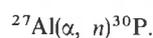
Français, a montré que cet effet était dû à l'existence, dans le rayonnement étudié, de particules électriquement neutres possédant une masse voisine de celle du proton. Le neutron était découvert. Ainsi, des expériences exécutées par des chercheurs travaillant dans trois pays différents apportèrent la découverte de cette particule élémentaire. Le neutron fut l'objet de plusieurs travaux ultérieurs de Frédéric et Irène Joliot-Curie. En 1933, ils déduirent de leurs recherches la masse exacte de cette particule, obtenant, pour la première fois, une valeur de 1,012, un peu supérieure à celle du proton.

Dans la même année, peu de temps après la découverte du positon, dans le rayonne-

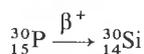
ment cosmique, par Carl David Anderson, les Joliot constatèrent la production de positons lorsque des photons γ de grande énergie traversent la matière, spécialement quand il s'agit d'éléments de nombre atomique élevé. Les positons manifestaient leur présence, dans une chambre de Wilson, par des trajectoires de brouillard semblables à celles des électrons mais courbées, sous l'action du champ magnétique, en sens inverse. Cela signifie que, dans certaines conditions, les photons disparaissent en créant des paires de particules : électron et positon. Un peu plus tard, Frédéric Joliot montra le phénomène inverse : lorsque un positon est amené presque au repos dans la matière, il s'annihile avec un électron en donnant naissance à deux photons qui

transportent une énergie équivalente à la masse au repos de deux électrons annihilés.

Cependant, c'est en utilisant encore des particules α , comme projectiles, que Frédéric et Irène Joliot-Curie observèrent que le bombardement de certains éléments légers (notamment le bore, le magnésium et l'aluminium) est accompagné, outre la libération de neutrons, de l'émission de positons. Ayant ensuite supprimé la source de rayons α , ils constatèrent que l'émission des positons se poursuivait et que l'intensité de cette émission diminuait suivant une loi exponentielle comme le rayonnement radioactif. Les Joliot avaient ainsi obtenu, artificiellement, les nouveaux radionucléides, émettant des positons, c'est-à-dire β^+ -radioactifs. Les rayons α transforment le noyau atomique d'aluminium, par expulsion d'un neutron, en un noyau d'un isotope de phosphore :



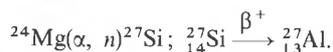
Le noyau de cet isotope, n'existant pas dans la nature, est β^+ -radioactif. Il se désintègre en donnant le noyau du silicium ordinaire :



De la même façon, les chercheurs préparèrent l'azote β^+ -radioactif à partir du bore :



et le radiosilicium à partir du magnésium :



Le radioazote et le radiophosphore étaient encore séparés et identifiés chimiquement.

Les Joliot-Curie créèrent ensuite de nouveaux radionucléides par bombardement à l'aide de neutrons, projectiles plus avantageux que les particules α , le noyau attaqué ne les repoussant pas à cause de leur neutralité électrique. La découverte de la possibilité d'obtention artificielle des radionucléides a permis plus tard leur application, sur une grande échelle, dans différents domaines de recherches ainsi que dans l'industrie, l'agriculture, la médecine, etc. C'est, en particulier, un moyen excellent, entre les mains du chimiste, pour étudier les mécanismes des réactions.

En 1935, le prix Nobel de chimie fut attribué à Frédéric et Irène Joliot-Curie pour la découverte de la radioactivité artificielle ou, pour être plus précis, de la radioactivité, qui est un phénomène *spontané, des nucléides artificiels*. C'était, après le prix Nobel de physique qu'obtinrent, en 1903, Pierre et Marie Curie avec Henri Becquerel, pour la découverte des radioéléments naturels, et le prix Nobel de chimie reçu en 1911 par Madame Curie seule, pour ses recherches sur le radium, le troisième prix Nobel dans cette même famille. Elle compte ainsi quatre titulaires de la plus haute distinction scientifique.

La découverte de la possibilité de la transmutation artificielle des éléments chimiques donna naissance à la chimie nucléaire. Il est donc tout à fait naturel qu'en 1937 Frédéric Joliot fut appelé à une chaire de chimie nucléaire, créée pour lui au Collège de France. Il constitua également le Laboratoire de synthèse atomique du Centre National de la Recherche Scientifique. Dans ces laboratoires, il continua, avec les élèves, ses travaux indépendamment mais parallèlement à l'activité scientifique d'Irène qui succéda dans ses fonctions à sa mère quelques années après sa mort. Frédéric Joliot-Curie consacra une grande partie de ses efforts à la construction d'accélérateurs de particules chargés constituant des sources de projectiles plus intenses que les sources naturelles des particules α .

Aussitôt après la preuve chimique, donnée en 1939 par Otto Hahn et Fritz Strassmann, de la fission de l'uranium sous l'action des neutrons, Frédéric Joliot, en introduisant une couche mince d'uranium dans une chambre de Wilson et en irradiant avec des neutrons ralentis, photographia la trajectoire d'un fragment de fission. C'était une preuve physique de l'existence de ce phénomène. Ensuite, il envisagea la possibilité de l'émission de nouveaux neutrons au cours de la fission et puis avec ses collaborateurs, Hans von Halban et Lew Kowarski, il démontra expérimentalement cette émission. Il lui fut alors possible de prévoir l'éventualité de réaliser la réaction en chaîne. Grâce à cette propriété, la fission de l'uranium devint la base de la libération de l'énergie nucléaire à l'échelle industrielle. Au début du mois de mai 1939, Frédéric Joliot-Curie avec Halban, Kowarski et Francis Perrin déposèrent trois brevets d'invention pour l'utilisation industrielle de la fission en chaîne, en indiquant le schéma de principe d'un réacteur nucléaire avec des éléments fissiles, un modérateur, des barres de contrôle et des agents de refroidisse-

ment. Aux dates du 30 avril et du 1^{er} mai 1940, on trouve deux brevets supplémentaires apportant des perfectionnements signés par Joliot en commun avec Halban et Kowarski. Tous ces brevets, restés secrets pendant la guerre, ont été remis au Commissariat à l'Énergie Atomique. Ils sont reconnus valables dans certains pays étrangers, entre autres en Allemagne fédérale et en Belgique.

Les recherches dans ce domaine furent interrompues par l'invasion nazie. Le savant entra dans la Résistance. Il prit part à la création du Front national de Lutte pour la Libération et l'Indépendance de la France, dont il devint Président. Mais il ne cessa pas de travailler scientifiquement, dans des conditions pénibles. Pendant l'occupation, en collaboration avec des chimistes et des biologistes, il étudia différents problèmes biologiques, par exemple le métabolisme de l'iode et le fonctionnement de la glande thyroïde, en utilisant des radionucléides artificiels comme indicateurs.

Après la guerre, il fut nommé Haut-Commissaire à l'Énergie atomique. Sous sa direction fut construit à Fontenay-aux-Roses et, en 1948, mis en service le premier réacteur nucléaire en France, baptisé ZOÉ. Mais « les scientifiques, placés en face de leurs responsabilités, ne peuvent rester passifs » a dit Frédéric Joliot-Curie dans un de ses discours. C'est pourquoi, il estimait nécessaire de se placer à la tête du mouvement mondial pour la paix et d'assurer la présidence de la Fédération mondiale des travailleurs scientifiques. Son activité dans les rangs du Parti Communiste Français fut la cause de sa révocation, en 1950, du poste de Haut-Commissaire.

A cette époque, il apporta son concours actif à l'organisation de la recherche en France, en particulier dans le domaine nucléaire. Il partageait essentiellement son

temps entre la direction scientifique et administrative de ses laboratoires, l'organisation de nouveaux établissements scientifiques et son activité sociale et politique. Lorsque Irène disparut en 1956, il la remplaça comme professeur titulaire de la chaire de physique générale et de radioactivité de la Faculté des Sciences de Paris et comme directeur de l'Institut du Radium, en conservant ses anciennes occupations. Après avoir mis en route le nouveau grand centre de physique nucléaire à Orsay, Frédéric Joliot-Curie espérait trouver plus de temps pour des recherches personnelles et projetait de nouvelles expériences. Mais sa mort subite, le 14 août 1958, anéantit ces projets.

Il repose au cimetière de Sceaux dans un tombeau commun avec sa femme, en face du tombeau de ses beaux-parents.

En l'honneur de Frédéric Joliot-Curie l'équipe de chercheurs soviétiques, travaillant à Doubna sous la direction de Gueorgui Flerov, proposa, pour l'élément 102, le nom de jolotium au lieu de nobélium.

Bibliographie

- (1) F. et I. Joliot-Curie, Œuvres scientifiques complètes, Presses Universitaires de France, Paris, 1961.
- (2) P. Biquard, Frédéric Joliot-Curie et l'énergie atomique, Collection « Savants du monde entier », Éditions Seghers, Paris, 1961.
- (3) E. Cotton, Les Curie, Collection « Savants du monde entier », Éditions Seghers, Paris, 1963.
- (4) M. Rouzé, Frédéric Joliot-Curie, Les Éditeurs français réunis, Paris, 1950.
- (5) J. Hurwic, Joliot-Curie Frédéric, in : Scienziati et tecnologi, Parte seconda, Vol. II, p. 67, Arnoldo Mondadori Editore, Milano, 1978.



**CHROMATOGRAPHIE
LIQUIDE
EN
ROUTINE
?**



Modèle 111 UV/LC détecteur

- **Détecteur UV GILSON modèle 111**
 - 254/280 nm
 - 0,01 à 2UA différentiel
 - cellules en quartz de $8\mu\text{l} \times 10\text{mm}$ - $40\mu\text{l} \times 10\text{mm}$ - $10\mu\text{l} \times 2\text{mm}$ - $7\mu\text{l} \times 0,5\text{mm}$
 - afficheur numérique à diodes électroluminescentes.
- **Module de pompage 302** 0-100ml/mn 0-420 bars

GILSON France un constructeur français à votre service
72, rue Gambetta 95400 VILLIERS LE BEL Tél: (3) 990-54-41

UNIVERSITY OF PETROLEUM AND MINERALS

Dhahran, Saudi Arabia

The department of chemical engineering will have faculty positions open for the academic year 1981-82, starting 1 september 1981 :

Academic qualifications and experience :

Phd degree — 5 years teaching and/or industrial experience preferred. Specialists in process engineering are particularly needed.

Language of instruction is english.

Minimum regular contract for two years, renewable. Competitive salaries and allowances. Air conditioned and furnished housing provided. Free air transportation to and from Dhahran each year. Attractive educational assistance grants for school-age dependent children. All earned income without saudi taxes. Ten months duty each year with two months vacation with salary. There is also possibility of selection for university's ongoing summer program with good additional compensation.

Apply with complete resume on academic, professional and personal data, list of references, publications and research details, and with copies of transcripts and degrees, including home and office addresses and telephone numbers to :

Dean of faculty and personnel affairs
University of petroleum and minerals
P.O. Box 144
Dhahran international airport
Dhahran, Saudi Arabia

Nouveaux produits

● La barytine est un minéral très dense, dont l'application principale est d'alourdir les boues des forages pétroliers. Après plusieurs années de mise au point, Gerland Chimie-Pétrole a développé une gamme complète d'agents de flottation de la barytine : les sulfonates d'alcool et sulfonates de pétrole, commercialisés sous les appellations Melioran et Sulfonate. L'expérience acquise par la société avec la distribution de ces produits en Europe et en Afrique lui permet de proposer des solutions variées au problème du choix de l'agent de flottation le plus approprié.

Renseignements : Gerland Chimie-Pétrole, 13, rue de la Montjoie, 93212 La Plaine Saint Denis. Tél. : 243.08.50.

● Grâce aux expériences qu'elle a acquises pendant de longues années dans le domaine des agents extincteurs en poudre ABCDE (pour incendie à braise incandescente), la Chemische Fabrik Grünau GmbH a mis au point une poudre, le Metasal 876, qui est dotée d'un pouvoir extincteur plus que double de celui des extincteurs en poudre offerts jusqu'à présent pour la lutte contre les incendies à braise incandescente.

Le Metasal 876 a été homologué en Suisse, en Belgique et l'homologation est en cours en R.F.A. Tous les composants du Metasal 876 sont inoffensifs sur le plan physiologique. Les métaux, le béton et les autres matériaux de construction ne sont pas attaqués par ce nouvel agent extincteur.

Renseignements : Degussa, Postfach 26 44, D-6000 Frankfurt 1.

● BP Chemicals commercialise maintenant sa gamme de glycols de polyalkylène et de polyéthylène sous la nouvelle marque Breox. Le système de nomenclature des produits vient aussi d'être modifié afin de se conformer avec la pratique courante en Europe.

Les polyglycols Breox sont fabriqués à Anvers et à Hythe.

Renseignements : BP Chemicals Belgium NV, rue de la Loi, 39, 1040 Brussels, Belgique.

Le détecteur SP 8400 de Spectra-Physics

Ce détecteur, utilisable avec tout système HPLC, possède les caractéristiques suivantes :

- une seule lampe couvrant la gamme spectrale de 190 à 600 nm,
- une nouvelle optique et une nouvelle électronique qui entraînent un très faible bruit de fond et une grande sensibilité,



● la forme de ses cuves élimine pratiquement les fluctuations et dérives de ligne de base dues aux effets de l'indice de réfraction ou du changement de débit,

● une utilisation de toute la gamme de DO jusqu'à 0,0025 AUFS grâce au faible bruit de fond,

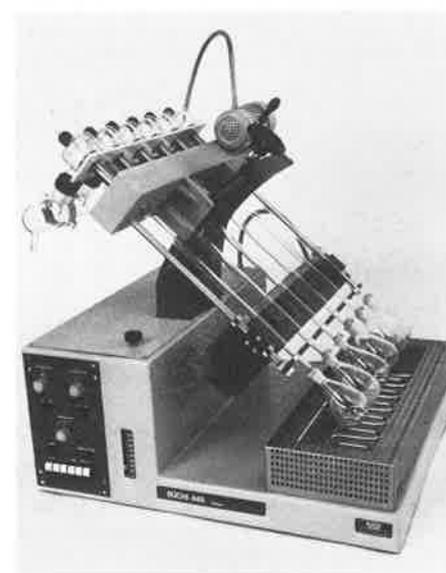
● un circuit de réglage automatique du gain permettant, par simple pression d'une touche, de « rattraper » la ligne de base après un changement de longueur d'onde,

● couplé avec le SP 8000B, il permet un changement automatique des longueurs d'onde en cours d'analyse ou un balayage sur un pic avec retranchement du bruit de fond. Ce balayage peut s'effectuer par incrément de 1 à 9 nm.

Renseignements : Spectra-Physics France, 3, rue Léon Blum, 91120 Palaiseau. Tél. : 920.25.00.

L'appareil de minéralisation Büchi 445

Le procédé Büchi de minéralisation par voie humide apporte une dimension nouvelle à la détermination d'éléments à l'état



de traces. Le recours à une minéralisation sous reflux limite considérablement la consommation de réactifs et réduit d'autant les apports exogènes; pour éviter par ailleurs les contaminations internes, tout l'appareillage a été réalisé en quartz. Les domaines d'utilisation sont principalement le contrôle des produits alimentaires et des aliments pour le bétail, la toxicologie, la médecine légale et toutes les branches de l'écologie.

Sur le plan pratique, le système fonctionne de façon automatique et ne nécessite pas de personnel spécialisé.

L'appareil est conçu pour traiter parallèlement jusqu'à 6 échantillons et emploie normalement des ballons de 100 ml. Pour les échantillons importants, cette capacité peut être portée à 250 ml. Conçu spécialement pour les dosages de traces, l'appareil a été prévu en effet, pour traiter d'emblée des échantillons pouvant aller jusqu'à 30 g. La température de minéralisation est réglable entre 150 et 360 °C.

Renseignements : Roucaire, 20, avenue de l'Europe, B.P. 65, 78140 Vélizy. Tél. : 948.96.33.

pHmètre Knick à microprocesseurs

En introduisant la technologie du microprocesseur dans un pHmètre de laboratoire, le constructeur a réalisé un appareil de grande précision s'adaptant à tous les problèmes de contrôle en continu ou en séries. Les possibilités du microprocesseur ont été utilisées pour le calcul instantané de la pente et du zéro lors du calibrage de l'électrode ainsi que pour la mise en mémoire de résultats, la comparaison à des constantes, etc.

Utilisé en commun avec son imprimante et grâce à sa calibration simple, le pHmètre à microprocesseurs fait gagner du temps à ses utilisateurs tout en leur offrant une précision à 1/1 000° de pH, indispensable pour les travaux avec électrodes ioniques sélectives.

Cet appareil est conçu pour les contrôles en continu, les contrôles en séries, les titrations et les mesures ioniques par électrodes spécifiques.

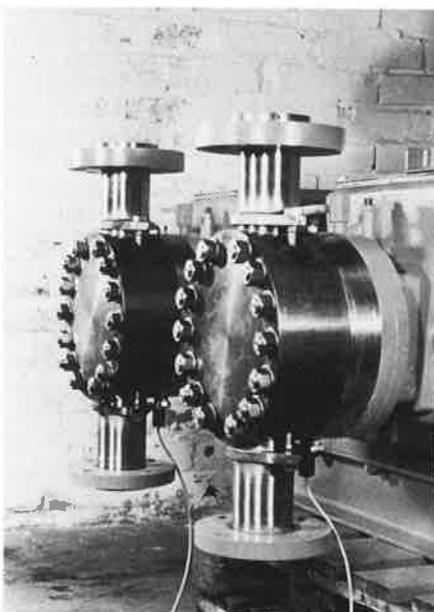


Renseignements : Bioblock Scientific, 3, rue Girenhirsch, BP 111, 67403 Illkirch Cedex. Tél. : (88) 66.40.40 +.

Pompe doseuse à membrane

Les fuites de liquides agressifs aux garnitures des pompes à piston sont de moins en moins tolérées.

Mais les pompes à membranes sont réputées d'une installation moins facile que les pompes à piston. D'autre part, la plaque d'appui, nécessaire pour empêcher une déformation excessive de la membrane, gêne un bon écoulement du fluide dans le doseur, ce qui peut poser des problèmes si le liquide est visqueux ou chargé.



Une nouvelle génération de pompes doseuses à membrane vient d'apparaître. Un système de compensation hydraulique breveté leur donne une capacité d'aspiration équivalente à celle d'une pompe à piston; ce système, qui protège la membrane contre toute déformation excessive, a permis de supprimer la plaque d'appui; rien ne vient donc gêner l'écoulement du liquide pompé. Toutes ces pompes doseuses, dont la plus puissante a une capacité de 8 000 litres par heure, ont bien entendu un débit réglable de 0 à 100 % de leur débit nominal, en marche ou à l'arrêt, manuellement ou automatiquement.

Si la partie hydraulique de ces pompes est entièrement nouvelle, leur mécanisme est largement éprouvé, il équipe des dizaines de milliers de pompes à piston dans le monde entier.

Renseignements : Dosapro Milton Roy, B.P. n° 5, 27360 Pont-Saint-Pierre. Tél. : (32) 49.71.92.

Le G.P.C. Autoprep 1002 pour la séparation des pesticides

L'Autoprep 1002 est un appareil de séparation des résidus pesticides.

Cet instrument, totalement automatique, permet par l'intermédiaire d'une technique

chromatographique, utilisant un gel de polystyrène (Bio Beads SX 3) de séparer les fractions pesticides provenant de 23 échantillons différents suivant un cycle de 30 à 60 mn par échantillon.

Cette technique est directement applicable aux extraits de tissus animaux, de fibres végétales, des différentes graisses des terres et des eaux.

L'injection des fractions lipidiques est effectuée dans un premier temps. Le G.P.C. Autoprep 1002, programmé, réalise les séparations et les opérations de nettoyage automatiquement.

Les effluents sont stockés dans des flacons au fur et à mesure de l'évolution des cycles et prêts à être analysés. Du fait de son automatisme intégral, l'appareil peut être chargé en fin de journée. Le lendemain matin, les échantillons sont prêts pour analyses.

Il permet une notable économie de main-d'œuvre et de manipulations. Le coût des solvants est sensiblement réduit de moitié. Cet instrument utilisé à sa capacité normale de travail peut donc être amorti en moins d'un an.

Cet appareil de fabrication américaine est déjà utilisé depuis quelques années et plusieurs centaines ont été mis en place et testés.

Renseignements : Foss Electric (France) S.A., 80, rue Taitbout, 75009 Paris. Tél. : 280.64.30.

Appareils de mesure pour zone explosive

Pour les mesures de pH, ionique, redox, conductivité et d'oxygène en zone explosive, il est nécessaire que le matériel soit de sécurité intrinsèque. Les normes de sécurité sont maintenant européennes (norme Cenelec EN 50 020) et donnent lieu à un « certificat de conformité » pour le matériel électronique et les capteurs.

Les transmetteurs de pH, ionique, redox, de conductivité, d'oxygène, dans les 2 versions « process field » et « équipement » sont conçus pour être installés en zone non dangereuse, les capteurs, eux, sont en zone dangereuse.

Ces transmetteurs dans le système bifilaire sont conçus pour que le capteur et le préampli avec indicateur et les réglages d'étalonnage soient installés en zone dangereuse et la barrière de sécurité avec sortie mA alarme, en zone non dangereuse.

La liaison entre le préampli et la barrière est un 2 fils.

Tous ces matériels, y compris les capteurs, répondent aux normes européennes Cenelec.

Renseignements : Electrofact S.A., 11, rue Joseph Bouchayer, 38100 Grenoble. Tél. : (76) 21.17.09.

Analyse 12 Biochimie, biologie 1, 11 Chimie minérale 7 Chimie organique 1, 2, 3, 7, 8, 11 Énergie 9 Explosif 9 Formation continue (encadré dans le texte) Génie chimique 10	Hétérocycles 7 Matériaux 4 Mécanique des fluides 9 Nomenclature 4 Polymères 5 Produits naturels 1, 2 Prix 11 Salon 6 Subvention (encadré dans le texte)
--	--

* 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.

Les subventions pour participation aux congrès internationaux

Le Comité National de la Chimie et le C.N.R.S. ont reçu une somme de 310 000 F, au titre de l'année 1980, de la Direction Générale des Affaires Culturelles Scientifiques et Techniques (D.G.R.C.S.T.) du Ministère des Affaires étrangères pour subvenir aux frais de déplacement des chercheurs désirant participer à des congrès internationaux de chimie. Grâce à cette dotation, il a été possible de contribuer aux frais de voyage de 119 personnes, couvrant ainsi 63 congrès différents. Cette action est conduite conjointement par le C.N.R.S. et le Comité National de la Chimie.

En effet les crédits, qu'ils aient été attribués à l'un ou à l'autre de ces organismes, ont la même provenance, à savoir la D.G.R.C.S.T. Tous les dossiers de candidature sont examinés par une Commission mixte, rassemblant des personnes désignées par le C.N.R.S. et par le Comité National de la Chimie.

Il est rappelé que la D.G.R.C.S.T., en accordant cette subvention, laisse le soin de la distribuer à cette Commission mixte. Ceci veut dire que les dossiers adressés directement au Ministère des Affaires étrangères sont réexpédiés au Comité de la Chimie pour examen. Afin d'éviter des retards très préjudiciables aux demandeurs, car les attributions sont faites à date fixe, il leur est très vivement conseillé d'adresser les dossiers soit au C.N.R.S., soit au Comité National de la Chimie.

Il est également rappelé que seules sont prises en compte les réunions scientifiques à caractère international.

Les dates auxquelles ces dossiers doivent parvenir soit au C.N.R.S., soit au Comité National de la Chimie, sont les suivantes :

- 31 décembre 1980, pour l'ensemble de l'année 1981 s'il s'agit d'un congrès patronné par l'I.U.P.A.C.,
- 15 décembre 1980, pour les autres congrès du 2^e trimestre 1981,
- 15 février 1981 pour les autres congrès du 3^e trimestre 1981,
- 15 avril 1981, pour les autres congrès du 4^e trimestre 1981.

1. Séminaires de l'École Normale Supérieure

Les réunions ont lieu dans la salle de conférences (rez-de-chaussée) du Laboratoire de chimie, 24, rue Lhomond, Paris 5^e, à 17 heures.

Mardi 16 décembre 1980, le séminaire du Prof. M. E. Jung (déjà annoncé) est reporté au 20 janvier 1981. Il est remplacé par le

séminaire : Dr J. Jacques (C.N.R.S., Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France) :

Problèmes de sociologie moléculaire dans les cristaux et dans les cristaux liquides.

Mardi 6 janvier 1981, Professeur K. Grohmann (Université de New-York, Hunter College) :

The synthesis and investigation of potentially aromatic sulfur compounds.

Mardi 13 janvier 1981, Dr J.-P. Vigneron

(C.N.R.S., Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France) :

Réductions asymétriques à l'aide d'hydrures mixtes chiraux. Application à la synthèse de produits naturels.

Mardi 20 janvier 1981, Professeur M. E. Jung (Université de Californie, Los Angeles) :

Total synthesis of biologically active natural and unnatural products : antidepressants and hypotensives.

2. Conférences de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles

Ces conférences ont toutes lieu, à 11 heures, à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette, aux dates suivantes :

Mardi 16 décembre 1980, M. le Professeur J. F. Normant (Laboratoire de chimie des organo-éléments, Université de Paris VI) : *Synthèses de molécules éthyléniques de configuration Z à l'aide d'organo-cuivreux.*

Mardi 13 janvier 1981, M. W. B. Motherwell, Chargé de recherche au C.N.R.S. (Institut de Chimie des Substances Naturelles C.N.R.S., Gif-sur-Yvette) :

Utilisation de composés organiques du bismuth en chimie organique : résultats récents et perspectives.

Mardi 20 janvier 1981, M. S. D. Gero, Directeur de recherche au C.N.R.S. (Institut de Chimie des Substances Naturelles C.N.R.S., Gif-sur-Yvette) :

Utilisation de composés naturels abondants pour la synthèse totale d'antibiotiques et d'agents antitumoraux.

3. Séminaire de chimie organique d'Orsay

Ce séminaire aura lieu, le jeudi 18 décembre 1980, à l'Université Paris-Sud, Département de chimie organique, salle des conférences, bâtiment 400, à 16 h 30 :

Problèmes liés à la synthèse de terpènes halogènes d'origine marine, par le Professeur F. Rouessac (Université du Mans).

4. L'utilisation de la nomenclature chimique

Vingt-huit experts, de différents pays, présenteront des communiqués à un symposium ayant pour thème « *L'utilisation de la nomenclature chimique* » qui doit avoir lieu, du 24 au 26 mars 1981, à Church House, Westminster, Londres SW1, Angleterre.

Renseignements : Laboratory of the Government Chemist, Room 564A, Cornwall House, Stamford Street, Londres SE1 9NQ.

5. Journée SPE France

La Société des Ingénieurs Plasticiens (SPE France) organise à Paris, le 31 mars 1981,

une journée sur l'association des matières plastiques et des produits traditionnels.

Elle fera le point sur quelques exemples d'application des associations des matières plastiques avec des produits plus traditionnels tels que le bois, le cuir, les fibres naturelles (papiers et cartons, textiles), les métaux, les produits minéraux (argile expansé, béton de résines, faux marbres...), le verre plat (à l'exclusion des fibres).

Renseignements : SPE France, 65, rue de Prony, 75854 Paris Cedex 17. Tél. : 763.12.59.

6. INOVA 81

La 5^e semaine mondiale de l'innovation, organisée par le Ministère de l'Industrie, se tiendra, du 6 au 11 avril 1981, au Palais des Congrès, à Paris (Porte Maillot).

Cette 5^e semaine regroupe un salon, qui est le premier marché mondial des techniques, et les journées de l'information où sont attendus environ deux cents conférenciers (conférences avec traduction simultanée).

Renseignements : INOVA 81, 8, rue de la Michodière, 75002 Paris. Tél. : 742.92.56.

7. 7^e Colloque de chimie hétérocyclique

Le 7^e Colloque de chimie hétérocyclique se tiendra, à Marseille, les mardi 7, mercredi 8 et jeudi 9 juillet 1981. C'est à la Faculté de St-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4, que les sessions de communications par affiche et les conférences se dérouleront. Plus de 12 conférences sont prévues, la participation de MM. Metzger, Dunitz, et d'autres conférenciers est acquise. En même temps que les sessions de communications par affiche, des démonstrations portant sur l'utilisation des *Chemicals Abstracts* en recherche informatisée seront réalisées (DARC, SDC, LMS...).

Pour tous renseignements, veuillez contacter le Laboratoire de chimie organique A, Mme Parina Hassanaly, Centre scientifique de St-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 13. Tél. : (91) 63.03.15.

8. Deuxième colloque national du GRECO Oxydes de carbone

Le GRECO Oxydes de carbone tiendra son deuxième colloque national sur les oxydes de carbone et les molécules en C₁, les 9 et 10 juillet 1981, à Lyon-Villeurbanne. Ce colloque ouvert à l'ensemble de la communauté scientifique universitaire et industrielle, française et internationale, comprendra :
● cinq conférences invitées : à l'heure actuelle les Professeurs J. A. Gladysz (U.C., Los Angeles) et W. Keim (RWTH, Aix-la-

Chapelle) ont donné leur accord pour présenter une conférence ;

● cinq exposés de synthèse sur des travaux scientifiques effectués dans le cadre du GRECO Oxydes de carbone ;

● des affiches sur des aspects plus ponctuels et spécifiques des résultats obtenus dans le cadre du GRECO Oxydes de carbone.

Pour tout renseignement concernant cette manifestation, veuillez contacter : M. le Prof. M. Guisnet, Laboratoire de chimie VII, Université de Poitiers, 40, avenue Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, ou le Dr I. Tkatchenko, Institut de Recherches sur la Catalyse, 2, avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.

9. Huitième Colloque international sur la dynamique des gaz des explosions et des systèmes réactifs

Après les colloques tenus à Bruxelles (1967), à Novosibirsk (1969), à Marseille (1971), à San Diego (1973), à Bourges (1975), à Stockholm (1977) et à Göttingen (1979), le 8^e Colloque international sur la dynamique des gaz des explosions et des systèmes réactifs se tiendra, du 23 au 26 août 1981, à Minsk, en U.R.S.S.

Ce Colloque sera organisé par le Professeur R. I. Soloukhine, Directeur de l'Institut de Transfert de Chaleur et de Matière, sous les auspices de l'Académie des Sciences de la Belorussie.

Les Co-Présidents du Comité scientifique sont :

● Professeur R. I. Soloukhine (Heat and Mass Transfer Institute, BSSR Academy of Science, Minsk, U.R.S.S.).

● Professeur A. K. Oppenheim (College of Engineering, University of California, Berkeley, Calif., U.S.A.).

● Professeur N. Manson (Laboratoire d'énergétique et de détonique, E.N.S.M.A., Poitiers, France).

Appel aux communications : un résumé de 200 mots et le texte provisoire de 2 000 mots des communications proposées devront parvenir avant le 1^{er} mars 1981, en trois exemplaires, à l'un des co-présidents du Comité scientifique.

Pour tous renseignements, s'adresser au Professeur N. Manson, Laboratoire d'énergétique et de détonique, E.N.S.M.A., rue Guillaume VII, 86034 Poitiers Ced. : Tél. : (49) 88.32.17.

10. 2^e Congrès méditerranéen de génie chimique

La Société Espagnole de Chimie Industrielle organise à Barcelone, du 25 au 27 novembre 1981, dans l'enceinte de la foire internationale Expoquimia (23-28 novembre 1981), le 2^e Congrès méditerranéen de génie chimique.

Cinq sessions sont prévues : le génie biologique, le charbon comme nouvelle matière première, le traitement des résidus, les tendances de l'industrie chimique, l'optimisation énergétique.

Les personnes désirant présenter une communication doivent envoyer le titre et le résumé (200-300 mots) avant le 28 février 1981. Après acceptation (en mars), le texte final devra parvenir au secrétariat du congrès, avant le 31 mai 1981.

Langues officielles : espagnol, catalan, français, anglais, avec traduction simultanée.

Renseignements : 2^e Congreso mediterráneo de ingeniería química, Expoquimia-81, Secretaría del congreso, Plaza España, Barcelona-4, Espagne.

11. Prix Roussel 1982

Ce Prix est attribué, tous les deux ans, à un chimiste ou un biochimiste dont le travail aura été retenu par un Jury international formé de personnalités scientifiques éminentes.

Les deux derniers lauréats ont été :

- en 1978, les Pr R. Breslow et G. Stork, pour leurs travaux de chimie et de synthèse en série stéroïde,

- en 1980, les Pr K. Arima et C. J. Sih, pour leurs travaux sur la dégradation microbiologique de la chaîne latérale des stéroïdes.

Le prochain Prix Roussel, d'un montant de 20 000 dollars, qui sera décerné en avril 1982, est réservé à des travaux remarquables de chimie ou de biochimie dans le domaine des stéroïdes et des squalénoïdes apparentés, publiés avant le 1^{er} septembre 1981.

La composition du Jury, pour l'année 1982, est la suivante : Sir Derek Barton (Président), Prof. A. Crastes de Paulet, A. Eschenmoser, V. H. T. James, W. S. Johnson, L. Martini, K. Nakanishi et Prof. J. Mathieu (secrétaire).

Les candidats au Prix Roussel peuvent être de toute nationalité et travailler dans tout type de laboratoire.

Les candidatures devront être présentées, sur des formulaires appropriés, par une personnalité de haut niveau scientifique soutenue par deux autres parrains, et adressées au Président ou au Secrétaire du Jury avant le 1^{er} octobre 1981.

Les formulaires et tout renseignement complémentaire seront fournies, sur demande, par le Secrétaire du Jury : Professeur J. Mathieu, Centre de Recherches, Roussel Uclaf, 93230 Romainville.

12. ABC de la potentiométrie

Tout professionnel de la physicochimie, qu'il soit chercheur, ingénieur ou technicien, amené à pratiquer la potentiométrie, connaît bien les difficultés rencontrées dans la recherche d'une définition précise de cer-

tains termes techniques, même usuels. Polymétron a eu l'idée de combler ce besoin d'information rapide et précise en concevant et éditant l'ABC de la potentiométrie. Il contient 140 mots clés repérés en italique dans le texte et complétés de nombreuses illustrations. L'ABC dans sa conception a pour objectif de fournir une information

suffisante pour une première approche. Ses références bibliographiques permettent à son utilisateur l'accès à des études plus approfondies.

Renseignements : Polymétron, 23, quai Gabriel Péri, 94340 Joinville-le-Pont. Tél. : 885.41.32.

École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg

Cycle de perfectionnement : « Analyse des traces dans les solides et à leur surface ».

- Techniques : Microscopie à balayage et fluorescence X ; ESCA ; Spectromètres de masse ; Émission ionique secondaire ; Activation par rayonnements nucléaires ; Microsonde ; Microsonde moléculaire MOLE ; Spectroscopie Raman-Laser ; Effet Mossbauer ; Applications au semi-conducteur, à la pollution ; Contrôle des matériaux, etc...

- Renseignements et inscriptions : ENSCS, 1, rue Blaise-Pascal, 67000 Strasbourg. Tél. : 61.48.02, poste 308.

Institut de Pétrochimie et de Synthèse Organique Industrielle

Cycles d'actualisation des connaissances en 1981

Cycle n° 1 : Chimie organique moderne. Durée : 4 périodes de 3 jours (Responsable scientifique : Professeur J. Metzger).
3, 4, 5 février – 10, 11, 12 mars – 21, 22, 23 avril – 19, 20, 21 mai 1981.

Cycle n° 2 : Méthodologie de la recherche expérimentale I. (Plans d'expérience.)
Durée : 5 jours (Responsable scientifique : Professeur R. Phan Tan Luu).
16, 17, 18, 19, 20 mars 1981.

Cycle n° 3 : Rôle du solvant en chimie organique. Durée : 5 jours (Responsable scientifique : Professeur J.-M. Surzur).
23, 24, 25, 26, 27 mars 1981.

Cycle n° 4 : Les mécanismes réactionnels en chimie organique. Approche expérimentale et applications. Durée : 5 jours (Responsable scientifique : Professeur J.-M. Surzur).
4, 5, 6, 7, 8 mai 1981.

Cycle n° 5 : Catalyse par transfert de phase en synthèse organique. Durée : 3 jours (Responsable scientifique : Docteur H.-J. M. Dou).
12, 13, 14 mai 1981.

Cycle n° 6 : Méthodologie de la recherche expérimentale II. (Plans d'expérience.)
Durée : 3 jours (Responsable scientifique : Professeur R. Phan Tan Luu).
22, 23, 24 juin 1981.

Cycle n° 7 : Information scientifique et technique en chimie. Durée : 3 jours (Responsable scientifique : Docteur H.-J. M. Dou).
10, 11, 12 juin 1981.

Cycle n° 8 : Gestion des projets industriels. Durée : 5 jours (Responsable scientifique : Professeur Y. Gousty).
15, 16, 17, 18, 19 juin 1981.

Cycle n° 9 : Activation et sélectivité des procédés de synthèse. Durée : 4 jours (Responsable scientifique : Professeur M. Chanon).
20, 21, 22, 23 octobre 1981.

Cycle n° 10 : Résonance magnétique nucléaire du carbone 13. Durée : 3 jours (Responsable scientifique : Professeur E.-J. Vincent).
1, 2, 3 décembre 1981.

Renseignements : Institut de Pétrochimie. Formation continue, rue Henri Poincaré, Centre de St-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4. Tél. : (91) 98.33.89, p. 39.

Bibliographie

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 analytique

W24. Analytical chemistry, 3^e édition
par G. D. Christian

Il s'agit d'une approche pratique de la chimie analytique quantitative. On y explique les méthodes classiques d'analyse, les équilibres chimiques, et toute une série de techniques instrumentales et de méthodes de séparation.

Par rapport à l'édition précédente, on peut remarquer les termes clef écrits cette fois en lettres grasses, le résumé introduisant chaque chapitre et en donnant une vue d'ensemble, et un chapitre nouveau consacré à des concepts généraux sur les équilibres chimiques. Ce livre s'adresse à des étudiants et à des chercheurs en chimie analytique.

Quelques titres de chapitres : Expression des résultats analytiques.

Les outils de base en chimie analytique. Analyse gravimétrique. Principes des analyses volumétriques. Les titrations acide-base. Précipitation et titrations complexométriques. Potentiométrie et titrations potentiométriques. Méthodes électrolytiques. Méthodes spectrométriques atomiques. Méthodes cinétiques d'analyse. Chimie clinique. Analyse de la pollution, etc.

1980, 736 p.

Chimie organique

W24. Homogeneous catalysis : The applications and chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes
par G. W. Parshall

Ce livre étudie les réactions catalysées par des complexes solubles de métaux de transition.

L'auteur décrit les conditions de réaction et des applications pratiques pour chacun des 24 procédés catalytiques homogènes fonctionnant dans le commerce, ainsi que pour plusieurs réactions utilisées dans des synthèses organiques à l'échelle des laboratoires. Le livre démontre les mécanismes de ces réactions.

Il s'adresse à des étudiants et à des chercheurs en chimie.

Quelques titres de chapitres : Chimie des métaux de transition importante pour la catalyse. Réactions des oléfines et des diènes. Isomérisation et hydrogénation. Réactions du monoxyde de carbone. Oxydation des hydrocarbures par l'oxygène. Condensation. Polymérisation et procédés apparentés. Tendances dans la catalyse homogène, etc.

1980, 300 p.

E24. Organometallic chemistry reviews. Annual surveys : Silicon, Germanium, Tin, Lead.
« **Journal of Organometallic Chemistry Library 10** »
par D. Seyferth et R. B. King

Il s'agit du 10^e volume d'une revue consacrée à la chimie organométallique.

On y examine les publications parues en 78 sur la chimie organométallique des éléments du groupe IV : silicium, germanium, étain et plomb.

Cet ouvrage sera utile à des spécialistes en chimie organique synthétique.

Table des matières : Le silicium : synthèse et activité, revue annuelle 78. L'organosilicium : mécanismes des réactions, revue annuelle 78. Le silicium : liaisons et structure, revue annuelle 78. Le silicium : application à des synthèses organiques, revue annuelle 78. Le germanium : revue annuelle 78. L'étain : revue annuelle 78. Le plomb : revue annuelle 78. Index des auteurs.

1980, 610 p.

L'évolution des peintures dans l'industrie automobile *

Une série d'impératifs a provoqué une évolution très rapide des peintures dans l'automobile, à la suite de nombreuses recherches entreprises par les fabricants de peinture. Après la construction automobile artisanale du début du siècle, on est passé par l'impératif « grand débit de chaîne » inauguré en France par Citroën, vers 1925, avec des systèmes multicouches celluloseux qui exigeaient beaucoup de main-d'œuvre.

Après la guerre, l'augmentation des cadences et le renchérissement de la main-d'œuvre ont conduit aux systèmes dits classiques où chaque couche, après pistolage, est cuite dans une étuve. Ces systèmes existent toujours dans quelques chaînes anciennes et comprennent, à partir de la tôle d'acier dégraissée et phosphatée :

- un primaire à base alkyde, étuvé durant quelques dizaines de minutes à une température de 120 à 180 °C,
- une couche intermédiaire ou « sealer » à base de résine alkyde modifiée par des résines aminoplastes,
- une finition à base de résine alkyde modifiée par une résine mélamine formol.

Dans les couleurs, le choix de pigments à hautes performances allant des oxydes de titane rutile aux pigments organiques de hautes performances et aux particules d'aluminium, a permis de proposer, à la place du noir, toute une gamme de couleurs à durabilité correcte.

Vers les années 1970, la crise de l'énergie et celle des matières premières ont entraîné des modifications profondes dans le système trois couches « classique ». Les réglementations et le souci de protection de l'environnement, ainsi que la recherche poussée de la réduction des coûts sur chaîne, ont amplifié cette évolution.

Les principaux objectifs visés sont les suivants :

Économies de matière :

- par la limitation ou la suppression des solvants qui véhiculent la peinture,
- par la limitation des pertes de peinture,
- par l'augmentation de la longévité des voitures (limitée par la corrosion).

Économies directes d'énergie :

- par la limitation de la consommation des étuves.

Économies de main-d'œuvre :

- par la limitation du nombre de pièces rebutées (ou à retoucher),

* Texte communiqué par l'Union des Industries Chimiques lors de la Conférence de presse qu'elle a organisée, en octobre dernier, à l'occasion du Salon de l'automobile sur le thème de « L'industrie chimique et l'automobile ».

- par l'utilisation de produits permettant l'automatisation.

Protection de l'environnement :

- par le choix des solvants,
- par la suppression ou la limitation de ceux-ci.

Compte tenu de ces quatre impératifs, voici comment a évolué le système des trois couches :

Les primaires

A. Les peintures primaires étaient initialement appliquées au trempé. Elles contenaient environ 50 % de solvants relativement polluants (solvants aromatiques, xylènes, toluène ou solvant naphtha, butanol, etc.).

Dans les années 1960-1970, est apparu un procédé appelé électrodéposition ou électrophorèse.

Ce procédé consiste à faire passer un courant électrique continu de voltage moyen (100 à 250 volts) et d'ampérage important dans une cuve remplie de peinture dont le solvant volatil est de l'eau (presque totalement). Les électrodes vectrices du courant sont, d'une part, la cuve elle-même et, d'autre part, la caisse automobile. La résine se présente sous forme de « sel » organique. Le courant, par électrolyse, la coupe en deux parties : la résine elle-même, qui enrobe les pigments, et l'agent « salifiant ». Ce dernier peut être une base, auquel cas la caisse constitue l'anode : d'où le nom d'*anaphorèse* de ce procédé. Les particules de peinture chargées négativement migrent dans le milieu polaire vers l'anode, sous l'influence du courant électrique.

L'agent salifiant peut être un acide, la résine étant alors basique. Dans ce cas, la caisse sert de cathode : d'où le nom de *cathaphorèse*. Les particules de peinture chargées positivement migrent vers la cathode sous l'influence du courant électrique.

La mobilité de ces particules est directement fonction du voltage choisi.

En pratique, le film gagne en épaisseur pendant la dépose, et, étant lui-même isolant, « coupe » le courant à partir d'une certaine épaisseur. Toute surface non revêtue étant conductrice, il ne peut y avoir de manque. Même les nombreux corps creux de la caisse seront revêtus correctement grâce au choix de formules à haut pouvoir de pénétration.

Les films déposés sont relativement secs et résistants au toucher. Du fait que les agents volatils ont pratiquement disparu du film, la cuisson peut se faire rapidement après l'application, sans bullage, sans coulure, sans lavage par les solvants évaporés et condensés dans les zones les plus froides. Par rapport aux systèmes classiques, l'élec-

trophorèse apporte les avantages suivants :

- économie de matière : suppression presque totale des solvants,
- limitation des pertes de peinture : celles-ci sont pratiquement nulles,
- augmentation de la longévité des voitures : la tenue à la corrosion est considérablement accrue et, de plus, les corps creux ne comportant plus de zones lavées, aucune corrosion ne peut s'y établir de l'intérieur vers l'extérieur.

Actuellement, l'électrodéposition est appliquée par la plupart des chaînes françaises. Elle évolue de l'anaphorèse à la cataphorèse : cette dernière en effet augmente considérablement la tenue à la corrosion.

B. Les primaires intérieurs :

On entend par « intérieur » les parties non visibles, par exemple l'intérieur de portière. Paradoxalement, ce sont les parties qui souffrent le plus de la corrosion. Elles sont en général soumises aux condensations nocturnes comme le reste de la voiture, mais l'évaporation ultérieure de l'eau de condensation y est rendue très difficile par la présence de « couvercles » tels que les garnitures de portières ou les tôles intérieures.

L'électrodéposition a apporté un progrès considérable dans la protection de ces parties. Celles-ci restent, néanmoins, le point faible des voitures dans la résistance à la rouille : même dans le cas de corrosion apparemment extérieure, telle une cloque de peinture par exemple ; le trou qui apparaît à la rupture de celle-ci montre bien que la corrosion a évolué de l'intérieur vers l'extérieur.

Certaines firmes françaises commencent à utiliser des tôles préprotégées par une peinture riche en zinc (galvanisation).

Cette peinture est appliquée préalablement chez le métallurgiste fournisseur (par un système de « laquage en bombe ») sur une face. Le revêtement présente une très haute flexibilité permettant tous les emboutis nécessaires. Son excellente dureté, sa bonne conductibilité technique permettent toutes les opérations de chaîne automobile. La présence du zinc améliore considérablement la résistance à la corrosion.

Les couches intermédiaires (ou sealer)

L'évolution s'est effectuée depuis quelques années dans deux directions :

- utilisation de résines beaucoup plus performantes, en particulier au point de vue de la résistance aux différents agents de corrosion : non seulement résistance à l'eau et

aux intempéries, mais aussi résistance aux acides présents dans les zones urbaines sous forme d'aérosol (acide sulfurique par exemple).

Ceci permet d'augmenter de façon notable la longévité des caisses de voitures.

- Utilisation de systèmes à résidu solide plus élevé (appelés High Solid) : par exemple, les produits passent de 55 % de sec en poids (prêts à l'emploi au pistolet) à 70 %. Ceci représente donc une économie à deux niveaux : économie de matière et économie d'énergie dans les étuves sur le poste chaleur nécessaire à l'évaporation des solvants. Enfin, comme les films déposés sont plus épais, la résistance à la corrosion est naturellement augmentée, ce qui se traduit par une économie de la consommation d'acier. La pollution urbaine est aussi diminuée par l'abaissement du taux de solvants évacués dans l'atmosphère.

Les couches de finition

Celles-ci, initialement noires, offrent maintenant toute une gamme de teintes vives et pastel qu'on peut répartir en deux grands groupes : les peintures unies et les peintures métallisées.

Les peintures de finition ont consisté, au lendemain de la guerre, en des combinaisons de résines alkydes et de résines aminoplastes.

L'évolution technique vise à une amélioration systématique de la conservation de l'aspect dans le temps des couches de finition : variation de teinte minimale, maintien de la brillance, conservation de l'état du film, repoussant le plus tard possible l'apparition de craquelures, pustules, cloques, etc.

Naturellement, la finition fait partie de l'ensemble du film et doit contribuer à améliorer la protection contre la corrosion. De plus, lors de son application, il faut limiter les rebuts et diminuer la main-d'œuvre. Enfin, la protection de l'environnement doit être aussi prise en considération.

En un premier temps, les résines alkydes dont la tenue aux intempéries était bonne, ont été remplacées par des résines acryliques. La conservation du brillant et la stabilité de la teinte ont été ainsi considérablement améliorées.

Un deuxième progrès, tant du point de vue de la diminution de la pollution que celui des performances, a consisté dans l'utilisation des systèmes NAD (NAD signifiant dispersions non aqueuses). La résine acryli-

que, qui était jusqu'alors dissoute dans des solvants relativement toxiques et polluants, a été dispersée sous forme de particules de quelques microns dans des solvants aliphatiques, du type du white spirit par exemple. Ces solvants ont une toxicité faible et, de plus, réagissent peu avec l'oxygène et l'ozone de l'atmosphère pour donner ces substances acides qui sont génératrices du « smog ».

Lors de l'application, l'état rhéologique (consistance du produit) des dispersions fait que les NAD sont plus « gelés » et coulent beaucoup plus difficilement : sur la chaîne, les « draperies » inesthétiques, sources de rebut dues aux surépaisseurs sont beaucoup plus rares. Le rendement s'en trouve ainsi considérablement augmenté.

Enfin, le taux de produit sec augmente en raison de la faible viscosité des dispersions : le pouvoir garnissant est accru, le film est plus brillant et offre une meilleure protection. Ce système est utilisé dans la plupart des chaînes automobiles en France.

L'aspect agréable de la finition métallisée a donné un très grand développement à ces produits depuis une dizaine d'années. Actuellement, la demande approche 50 % du total des teintes.

La résistance des métallisées aux intempéries est pourtant inférieure à celle des teintes unies : les métallisées sont en effet transparentes, si bien que les rayons ultraviolets y pénètrent mieux et par conséquent détruisent plus facilement les pigments et la résine.

Des recherches ont été entreprises, d'abord en Allemagne, puis en France, pour les améliorer. Elles sont basées sur l'addition d'une couche supplémentaire de vernis. Mais ce système risquait de réduire considérablement les cadences de fabrication, la couche de vernis nécessitant un passage supplémentaire sur la chaîne (cabine et étuves). La difficulté a été tournée par l'utilisation d'un système « mouillé sur mouillé » : aussitôt après l'application de la couche de base, le vernis est appliqué et l'ensemble cuit sur la chaîne. Il suffit donc d'ajouter un pistolet-robot dans la cabine. Le résultat en est très amélioré, en particulier la profondeur du brillant qui est appelé, au niveau du public, métallisé-vernissé.

En conclusion, il convient de souligner : c'est par la collaboration étroite des laboratoires des constructeurs d'automobiles et des laboratoires des fabricants de peintures que sont largement atteints les objectifs d'économies de matière, d'énergie, de coût et de limitation de la pollution.

Hoechst et le marché pharmaceutique

Le marché pharmaceutique des spécialités humaines a augmenté, dans les pays occidentaux, de 5 % en 1979 par rapport à 1978 (le pourcentage étant établi à partir du prix fabricant), et s'est ainsi élevé à 98,3 milliards de DM. Lorsque l'on considère les taux d'accroissement, très différents d'un

pays à l'autre, il convient de distinguer les chiffres d'affaires exprimés en monnaie locale, de ceux exprimés en DM. En outre, il faut tenir compte des taux d'inflation subis par les marchés ainsi que des interventions de l'État, qui se traduisent par des mesures visant à réduire les coûts pharmaceutiques. Les États-Unis détenaient, en 1979, la première place du marché pharmaceutique mondial avec 20,5 milliards de DM, soit un

accroissement de 1 % sur base du DM ou de 11 % sur base du \$ US. Le Japon occupait la seconde place avec 16,5 milliards de DM qui représentaient une augmentation de 12 % en monnaie locale. La République Fédérale d'Allemagne, quant à elle, prenait la troisième place avec 10,1 milliards de DM, soit une progression de 6 % par rapport à 1978, et représentait ainsi 10,2 % du marché pharmaceutique mon-

dial. Les grands marchés pharmaceutiques mondiaux, à l'exception des trois premiers cités ci-dessus, se décomposaient comme suit en 1979 (en milliards de DM) :

France	8,1
Italie	4,8
Angleterre	3,6
Espagne	3,1
Argentine	2,8
Brésil	2,8
Indes	1,9

Pour les autres pays, la consommation des spécialités pharmaceutiques s'élevait en 1979 à 24,1 milliards.

En 1979, le chiffre d'affaires pharmaceutique du Groupe Hoechst/Roussel représentait 3,5 % du marché pharmaceutique mondial.

La consommation de produits pharmaceutiques pour la même année s'élevait à 98,3 milliards DM et se décomposait géographiquement comme suit (entre parenthèses la part de Hoechst/Roussel) :

Europe	38 % (5,5 %)
Australie/Asie	26 % (2,0 %)
Amérique du Nord	22 % (1,3 %)
Amérique latine	11 % (3,8 %)
Afrique	3 % (6,2 %)

L'Europe et l'Amérique du Nord représentaient donc 60 % du marché total réalisé l'année précédente.

Hoechst estime que la consommation en spécialités pharmaceutiques humaines dans les pays occidentaux atteindra, en 1980, 103,9 milliards de DM, et on peut s'attendre à ce que, d'ici l'an 2000, le marché pharmaceutique mondial triple et atteigne 288 milliards de DM. Le groupe Hoechst/Roussel a pour but, en l'an 2000, d'accroître sa part du marché mondial de 3,5 à 5 % par l'apport de nouveaux produits issus de leur recherche.

Parmi les grands fabricants de l'industrie pharmaceutique mondiale, Hoechst/Roussel occupait en 1979 la première place, suivi de Bayer/Miles, viennent ensuite : American Home Products (U.S.A.), Merck and Co (U.S.A.) et Warner-Lambert (U.S.A.). Le 6^e rang est occupé par Ciba-Geigy (Suisse), puis Bristol-Myers (U.S.A.), Pfizer (U.S.A.) et les deux sociétés suisses Roche et Sandoz.

Les entreprises qui ont mis le plus de spécialités nouvelles sur le marché en 79 sont Merck (44 nouvelles introductions sur le marché) et Hoechst (43 nouvelles spécialités), suivies par : Boehringer Ingelheim, Schering Berlin, Squibb (U.S.A.), Johnson and Johnson (U.S.A.), Roche (Suisse), Schering (U.S.A.), Bayer et Ciba-Geigy.

Les 10 grands fabricants de la recherche pharmaceutique apportent, en 1979, un total de 348 nouveaux produits sur le marché, ce qui correspond à 15,5 % de toutes les nouvelles spécialités lancées par l'ensemble des sociétés pharmaceutiques mondiales. Parmi les 2 242 nouveaux produits lancés dans les pays occidentaux, l'on compte 255 nouveaux antibiotiques soit 11,4 % de l'ensemble. Presque la moitié des spécialités lancées concerne les classes thérapeutiques suivantes :

antibiotiques, spécialités antitussives et antigrippales, antirhumatismaux, stéroïde pour application externe, analgésiques, vitamines, anxiolytiques, spécialités ophtalmologiques, antacides, vasodilatateurs périphériques.

En 1980, le chiffre d'affaires pharmaceutique du groupe Hoechst/Roussel atteindra 4,85 milliards de DM, soit 13,2 % d'augmentation par rapport à 1979. La part des produits Roussel représentera, en 1980, 28 % des ventes totales. Cette part atteindra 29 % d'ici 1983, le chiffre d'affaires global devant s'établir à 6,9 milliards de DM.

Un anti-viral pour le traitement de l'Herpès Simplex

L'efficacité du médicament anti-viral « Vira-A » (Vidarabine) de la société Warner-Lambert vient d'être démontrée dans le traitement des nouveaux-nés atteints de Herpès Simplex.

Cette confirmation vient d'être apportée par une étude clinique menée par le « National Institute of Allergy and Infectious Disease » (Institut National Américain de Recherche en Allergologie et Maladies Infectieuses), publiée dans le numéro d'octobre 1980 de la revue « *Pediatrics* » (revue de l'Académie américaine de pédiatrie). Dans cette étude, les chercheurs ont constaté une baisse significative du taux de mortalité chez les bébés sous traitement, ainsi que de meilleures chances de guérison chez certains nourrissons survivants.

Pour les nouveaux-nés, les affections dues au virus de l'Herpès Simplex sont graves et souvent fatales. Elles sont transmises par la mère au nourrisson lors de l'accouchement et, dans plus de la moitié des cas, la mère ne présente aucun symptôme d'infection par Herpès. Il n'existe à l'heure actuelle aucun traitement efficace contre l'Herpès génital. Vira-A, premier produit anti-viral important, a été mis au point par les laboratoires de recherches pharmaceutiques de Warner-Lambert. Proposé aux U.S.A., en 1977, pour le traitement de l'Herpès Keratitis (infection des yeux), son utilisation a ensuite été étendue, en 1978, au traitement de l'Herpès Simplex encéphalique (infection du cerveau).

Le centenaire Wellcome

C'est en 1880 qu'a été créée en Grande-Bretagne la première société Wellcome sous l'emblème de la licorne, symbole de force et de pureté.

Depuis cent ans au service de la santé dans le monde, les différentes sociétés Wellcome ont été regroupées, en 1936, en une Fondation qui n'appartient à personne. Selon le testament de Sir Henry Wellcome, les biens de la Fondation sont gérés par les administrateurs qui n'ont aucun droit de propriété. Cette charge leur confère uniquement des responsabilités morales, les dividendes étant distribués à des organismes de recherche. Depuis 1936, plus de 500 000 000 de francs (50 milliards de centimes) ont ainsi été répartis entre des chercheurs du monde

entier. Cette distribution est indépendante des investissements propres de Wellcome dans la recherche.

Actuellement, les activités de recherche de Wellcome sont consacrées à la mise au point de nouveaux produits dans des domaines contre la virologie, l'immunologie, la cardiologie.

Au cours de l'été 80, on annonçait que la Fondation Wellcome allait fournir de l'interféron à l'Imperial Cancer Research Fund, à Londres, dans le cadre de la mise en œuvre d'un programme d'essais cliniques destinés à évaluer le potentiel thérapeutique de l'interféron chez des malades atteints de divers types de cancers.

Ces essais cliniques ont commencé en octobre. L'interféron est fourni par Wellcome sur une période de 12 mois et permettra de traiter de 50 à 100 malades. Cette étude sera l'une des plus importantes entreprises à ce jour.

La fondation Wellcome et l'Imperial Cancer Research Fund s'accordent à recommander la plus grande réserve vis-à-vis de la nouvelle étude, en rappelant qu'un long travail reste à accomplir avant qu'il soit possible de se prononcer avec certitude sur l'utilité de l'interféron dans le traitement du cancer.

Aiscondel S.A. en difficulté

Aiscondel S.A., société espagnole de produits chimiques et de matières plastiques, filiale de Monsanto et d'un consortium de banques espagnoles, a déposé auprès du tribunal de Barcelone une procédure en suspension temporaire de paiements. La suspension de paiements est une procédure en droit espagnol accordant à une société en difficulté un sursis de paiement de toutes ses créances commerciales ordinaires. Ce sursis n'est accordé que si l'actif est supérieur au passif. Il a pour but de donner à la société le temps d'élaborer une solution à ses problèmes.

Selon un porte-parole de Monsanto, des négociations ont eu lieu au sujet d'une proposition d'un groupe de collaborateurs d'Aiscondel visant à sauvegarder la continuité des activités de la société et au maintien des places de travail.

Les pertes de la société Aiscondel s'élèvent à 3 millions de dollars par mois, et ses pertes cumulées au cours des dernières années avoisinent 100 millions de dollars.

Des mesures draconiennes ont déjà été prises l'année passée pour améliorer la situation de la société, notamment par une réduction des effectifs, l'amélioration de procédés de fabrication et la fermeture d'unités de production déficitaires (une unité de polystyrène non rentable a été fermée et une usine de chlore vendue). En dépit de ces mesures, la société est restée dans le rouge. Aiscondel possède plusieurs usines dans le nord-est de l'Espagne, à Monzon (province de Huesca), à Sardanyola (Barcelone) et à Vilaseca (province de Tarragone). Le siège de la société est à Barcelone.

Accord E.M.C.-C.D.F.-Chimie

Le Groupe Entreprise Minière et Chimique (E.M.C.) a racheté les actions ou parts que C.D.F.-Chimie détenait dans un certain nombre de ses filiales, afin de pouvoir les contrôler à 100 %.

Il s'est ainsi renforcé dans ses activités chimiques en Belgique, par la maîtrise totale des unités de production de sa filière chlore, en reprenant 50 % du capital de la société Benzyl-Chemie et 8,8 % du capital de la Société Artésienne de Vinyle (S.A.V.).

Le Groupe E.M.C. a, par ailleurs, acquis la pleine propriété des filiales dont les activités étaient déjà de son ressort, après avoir racheté 43,3 % du capital de Pec-Engineering, 10,6 % de celui de la Société Commerciale des Potasses et de l'Azote (S.C.P.A.) et 0,07 % de celui des Mines de Potasse d'Alsace (M.D.P.A.). Ceci achève la restructuration du secteur public de l'industrie des engrais de 1967.

Enfin, cette opération financière a permis au Groupe E.M.C. de prendre 10 % supplémentaires du capital de la Société Industrielle d'Engrais au Sénégal (S.I.E.S.).

Corning Glass signe un contrat avec la Chine

Corning Glass Works a convenu avec les autorités municipales de Shanghai d'apporter une aide et une coopération techniques dans la fabrication, en Chine, d'enveloppes en verre pour tubes-images de télévision noir et blanc.

Corning se chargera de concevoir, équiper et démarrer la production d'une usine de 28 000 m² à Shanghai. Les entrepreneurs de Shanghai construiront les bâtiments, installeront les services requis et fourniront certains composants et équipements.

L'usine sera conçue pour produire environ quatre millions de pièces par an, pour commencer. La pose de la première pierre est prévue pour le milieu de 1981, et la mise en fonctionnement pour la fin de 1983.

Cet accord représente le premier contrat technique important signé par les autorités régionales chinoises avec une grande société américaine, ainsi que le premier contrat majeur, dans l'industrie verrière, entre la Chine et une société américaine. Corning apportera un soutien technique à la nouvelle usine pendant une période de dix ans.

Corning a inventé l'ampoule en verre pour tubes-images de télévision à la fin des années quarante, et a construit et fait fonctionner 12 usines d'ampoules de télévision dans le monde entier. La Société a cédé la licence de ses brevets et de sa technologie à la plupart des autres grands producteurs de verre d'ampoules de télévision en couleurs et en noir et blanc.

Une unité de production espagnole de L-lysine

La Degussa AG de Francfort-sur-le-Main a acheté à la Sociedad General Azucarera de

España S.A. une participation de 50 % dans la société espagnole Ingeniería Química Tarragona S.A. (IQT). La société IQT met sur pied une installation de production par fermentation de la L-lysine, à Valencia de Don Juan (province de León), en plein centre de la région espagnole qui pratique la culture des betteraves à sucre. La première tranche de l'installation aura une capacité de 2 400 tonnes par an. La mise en service s'effectuera pendant la première moitié de l'année 1982.

Les besoins de lysine en Espagne se sont fortement accrus au cours des dernières années et se situent actuellement aux alentours de 1 000 tonnes par an. Les besoins devraient continuer à croître.

Actuellement, le seul producteur européen de lysine est l'Eurolysine, une entreprise fondée en commun par la société française Orsan et la firme japonaise Ajinomoto.

La société IQT a été fondée en 1974 par le Groupe espagnol Sanromá de Tarragone. Ce Groupe continue à détenir 50 % des parts sociales. Dans les années qui ont suivi sa fondation, la société IQT a mis au point, avec l'assistance de l'État espagnol, un procédé moderne et compétitif de production de la L-lysine et a entrepris, en 1978, les premières mesures pour la réalisation technique de ce procédé.

La Degussa opère depuis des dizaines d'années dans les domaines de l'alimentation animale et des acides aminés pour la pharmacie. Elle a été le premier producteur industriel de méthionine en Europe et produit cet acide aminé essentiel depuis 1948 dans des usines qui se sont implantées, entre-temps, dans trois pays différents, à savoir la République Fédérale d'Allemagne, la Belgique et les États-Unis d'Amérique.

Nouvelles de Rhône-Poulenc

Les économies d'énergie à R.-P.

Le groupe Rhône-Poulenc de par l'importance de ses activités est un gros consommateur d'énergie. En 1979, il a consommé 1,3 million de tonnes d'équivalent pétrole (tep) en fuel lourd, 0,9 million de tep en gaz naturel, 1,16 million de tep en électricité et 0,13 million de tep en charbon. C'est pourquoi, depuis 1974, une politique d'économie d'énergie volontariste a été mise sur pied, dont on peut aujourd'hui tirer un bilan. En 1979, le groupe Rhône-Poulenc a consommé 460 000 tep de moins qu'en 1973, à structures égales, soit une économie de plus de 12 %. Ce résultat a pu être atteint grâce à une stratégie comportant 3 volets :

1. Sensibilisation du personnel, commencée en 1974.
2. Mise en place d'une gestion « énergie ». Chacun des 40 établissements retenus fournit régulièrement un tableau de bord de ses consommations et de ses économies d'énergie, évaluées par produit ou groupe de produits, et trimestriellement on établit un tableau synoptique des consommations et des économies réalisées dans tout le Groupe.
3. Les interventions « techniques ». Ceci re-

couvre non seulement les investissements sur les ateliers existants, mais aussi la conception de nouvelles unités, de nouveaux procédés, sobres en énergie. Dans ce domaine les économies peuvent être considérables. Par exemple, l'amélioration du contenu énergétique de la chaîne nylon a rapporté 15 % d'économie, celle de l'acide acétique 33 %, celle de la chaîne méthionine va permettre un gain de 10 000 tep à partir de 1981.

L'amélioration des unités existantes a bénéficié depuis 1974 d'un montant global d'investissement de 300 millions de francs et là aussi les résultats sont importants.

La valorisation des résidus de fabrication, sous forme de récupération de chaleur principalement, est aussi un volet non négligeable de ce programme. Ainsi, un four d'incinération des résidus organiques de la fabrication du nylon, spécialement équipé, permet d'économiser 17 400 tep par an.

Un autre domaine, appelé à de grands développements, est celui de la cession de « chaleur bas niveau ». En dessous de 100 °C, la chaleur n'est plus exploitable pour l'industrie mais peut l'être pour des usages agricoles ou pour le chauffage d'habitations. Une étude en ce sens est sur le point d'aboutir dans la région de Rouen. Enfin, Rhône-Poulenc mène des études sur les économies que certains de ses produits permettent de réaliser, de par leur usage, ainsi que sur le contenu énergétique des produits eux-mêmes.

Thann et Mulhouse améliore la diffusion de ses rejets en Baie de Seine

L'usine Thann et Mulhouse du Havre a obtenu, on s'en souvient, le 19 février 1980, l'autorisation d'augmenter sa production d'oxyde de titane de 160 à 220 tonnes par jour, avec pour contrainte de respecter les conditions très sévères de dilution de ses rejets acides imposées par les dispositions légales en vigueur.

Bien que la pleine capacité soit loin d'être atteinte, Thann et Mulhouse a déjà pris ses dispositions pour être en mesure de respecter le seuil d'acidité imposé par la loi *. La solution adoptée s'appuie sur deux hypothèses : premièrement l'usine tournant à plein rendement et, deuxièmement, les conditions de rejets étant les plus mauvaises observées en Baie de Seine. En effet, le dispositif actuel de rejet ne garantit pas le respect des contraintes dans les conditions les plus sévères.

Actuellement en construction, un nouvel émissaire de 1 000 m de long, prolongé par un diffuseur de 300 m, entrera en service à l'automne 1981. Conçu à la suite d'études entreprises dès 1979 par un laboratoire spécialisé, cet émissaire sera implanté en baie de Seine au sud de la digue Charles Laroche, dans un endroit de très fort courant, afin d'avoir une dilution optimale des rejets dans l'eau de mer.

Le diffuseur fait appel à une technologie nouvelle et aura pour rôle de répartir les

* pH minimal 5,5 à 50 m du point de rejet (seuil déterminé expérimentalement comme ne nuisant ni à la flore, ni à la faune).

rejets sur une zone de 300 m. Il permettra ainsi de satisfaire dans tous les cas, au minimum, aux dispositions légales.

Par ailleurs, deux réservoirs de stockage de 4 500 m³ au total seront implantés au droit du point de départ en mer de l'émissaire et offriront la possibilité de stocker les rejets lorsque les conditions de diffusion s'avèreront défavorables. Celles-ci seront détectées par un dispositif de mesure du courant marin, implanté dans la zone de rejet. Ce dispositif commandera automatiquement la vanne d'ouverture de l'émissaire en fonction des vitesses du courant. Ce système sera sous surveillance permanente dans les salles de contrôle de l'usine Thann et Mulhouse du Havre.

Cet investissement représente un coût total de 17 millions de francs et s'inscrit dans l'effort déjà important que consent Thann et Mulhouse à la protection de l'environnement.

Développement de Norsolor dans le domaine des monomères acryliques

Norsolor vient d'augmenter sa capacité de production de méthacrylates et d'acrylates d'alcools lourds, en mettant en route un nouvel atelier de 20 000 t/an.

Ces produits comprennent notamment les méthacrylates de butyle, d'isobutyle, de diméthylaminoéthyle, d'isodécyle, de lauryle, de stéaryle et d'éthyl-2 hexyle. Ils s'adressent à tous les secteurs de l'industrie : peintures, adhésifs, cuirs, produits d'entretien, additifs pour huiles, floculants pour traitement des eaux...

Cette extension de capacité de production, dans le domaine des méthacrylates et acrylates d'alcools lourds, renforce la position de Norsolor parmi les tout premiers producteurs européens. Elle succède aux mises en service récentes d'une nouvelle unité d'acide acrylique par oxydation du propylène et d'une nouvelle unité d'esters acryliques, toutes deux en fonctionnement depuis juin 1980.

Nouvelles de Du Pont

Augmentation de capacité pour le Delrin

Du Pont de Nemours a annoncé une augmentation de 35 % de sa capacité de production de résines homopolymères acétal « Delrin » dans ses usines de Parkersburg (Virginie occidentale, U.S.A.). La fin des travaux est prévue pour 1982.

Cette augmentation de production fait suite à celle de presque 35 % réalisée aux usines Du Pont de Nemours Nederland, Dordrecht (Pays-Bas), qui a été achevée il y a un an.

Outre les installations de production de résines acétal qu'elle exploite aux U.S.A. et en Europe, Du Pont possède également des usines de finissage au Mexique et au Japon.

L'agrandissement de l'usine mexicaine est en cours.

L'augmentation de capacité de l'usine de Parkersburg est le septième agrandissement d'installations réalisé pour le Delrin aux U.S.A. et en Europe au cours de 20 ans d'existence de ce produit.

Le technopolymère thermoplastique à grande résistance Delrin a été introduit fin 1960 aux États-Unis et en Europe en tant que première résine acétal. Grâce à l'unique association de propriétés qu'il offre, et à la consommation relativement peu élevée d'énergie qu'exige sa fabrication et son emploi, cette résine est souvent utilisée pour remplacer des métaux plus coûteux en énergie dans les industries automobile, électro-ménagère, marine, de l'outillage et des machines, ainsi que pour la fabrication de produits de consommation.

Le « Tedlar » 400 SE pour vitrage solaire

Un nouveau matériau durable pour vitrage, le film « Tedlar » PVF type 400 SE, est annoncé par Du Pont. Léger, mais robuste, ce produit a été conçu pour supporter les climats et températures extrêmes et pour répondre aux exigences de l'industrie du vitrage solaire.

Le Tedlar 400 SE est un film transparent, d'épaisseur 100 microns, spécialement formulé pour le vitrage extérieur ou le vitrage simple dans les capteurs solaires plans. Son aptitude à transmettre en dessus de 90 % l'énergie solaire incidente le rend équivalent aux verres spéciaux utilisés. Il résiste à la dégradation photochimique par radiation ultraviolette et peut supporter des températures occasionnelles jusqu'à 180 °C.

En Europe, des accords de distribution, sur base non exclusive, de ce type de film Tedlar PVF ont été conclus avec la maison Angst et Pfister S.A., Le Perreux.

Inauguration d'un laboratoire pour emballage

Un laboratoire de service technique pour l'emballage souple, avec un investissement de près d'un million de dollars, a été récemment inauguré à Genève (Suisse) par Du Pont de Nemours International S.A. pour soutenir le marché européen dans le domaine des copolymères d'éthylène.

Fournissant un service plus rapide et amélioré à la clientèle, ainsi que des travaux de développement et d'évaluation de produits pour le Surlyn ionomère, l'Elvax acétate de vinyle-éthylène (EVA) et d'autres résines, ce nouveau laboratoire est divisé en deux sections, l'une pour l'élaboration de films et l'autre pour l'analyse et les essais physiques.

Une unité de styrène au Canada

Nova, an Alberta Corporation et Shell Canada Ltd vont construire une unité de production d'éthylbenzène/styrène d'environ 300 000 t/an, qui sera située à Scotford, Alberta, au Canada.

Canadian Badger Company Ltd est chargée du projet, de la conception à la construction. La fin des travaux est prévue pour 1984. Les procédés choisis sont celui de Mobil/Badger pour l'éthylbenzène et celui de Cosden/Badger pour la production de styrène monomère.

Siab Teclab renforce sa position

Siab Teclab (équipement des laboratoires) prend le contrôle de Sibm Catlin, un grand de l'installation du laboratoire.

Si la vocation de ces entreprises est l'étude, la fabrication, la pose de laboratoires clefs en mains, leurs matériels sont par ailleurs différents, tant sur le plan du principe que sur celui de la conception.

L'intégration de Sibm Catlin permettra au département installation de laboratoires du Groupe Siab (Siab Teclab, Tourny Veller, Siab Courtois) de commercialiser deux lignes de produits qui seront :

- le système Siab Teclab à ossature métallique porteuse, avec profil de fontaine et retombée prédéfinie ;
- la variante en bandeau bois, dossier et retombée, de même que la gamme complète de rangements de Modulab Catlin.

Plus équilibrée ainsi dans son programme de fabrication, Siab Teclab renforcera donc sa pénétration sur un marché de plus en plus concurrentiel, et disposera pour la France de 9 agences.

Par ailleurs, Siab Teclab concrétise sa poussée au Benelux, par la création d'une société en Belgique, et accentue sa poussée en R.F.A. en renforçant sa présence par un deuxième agent, de même qu'en Algérie où son bureau de liaison se trouve également renforcé.

Leader français de l'équipement de laboratoires, Siab Teclab répartira dorénavant sa production entre 2 usines, l'une à Pont-Saint-Pierre dans l'Eure, la seconde dans la Mayenne à Villaines-la-Juhel.

Ces nouveaux moyens adaptés à un outil de production moderne donnent au Groupe Siab une dimension réellement européenne.

American Hoechst inaugure l'usine de Bayport

La Bayport Works a été inaugurée, près de Houston (Texas). Le projet de 180 millions de dollars de l'American Hoechst Corporation est l'investissement le plus élevé jamais effectué pour une seule installation par le Groupe Hoechst au cours de son histoire. La nouvelle usine s'étend sur une superficie de 130 ha dans le district industriel de Pasadena, près de Houston. On y construit une unité de production de styrène monomère d'une capacité annuelle de 410 000 tonnes, ainsi qu'une installation de production de polyéthylène haute densité d'une capacité annuelle d'environ 100 000 tonnes. La construction de Bayport a débuté en décembre 1977. L'installation de production de styrène a démarré en avril 1980, suivie, en septembre 1980, par celle de polyéthylène haute densité.

L'usine de Bayport est la première installation de production de polyéthylène haute densité de Hoechst aux U.S.A. Hoechst a été le pionnier dans la production de polyéthylène haute densité selon le procédé Ziegler et est, aujourd'hui, le premier fabricant de ce produit dans le monde, commercialisé sous la marque Hostalen.

Avec le démarrage de l'unité de production de styrène au printemps 1980, American Hoechst s'est placé en seconde position des producteurs de styrène monomère aux U.S.A. L'usine travaille selon le procédé Mobil-Badger pour la production d'éthylbenzène et selon le procédé Carbide-Cosden-Badger pour celle du styrène. Par unité de produit, il lui faut bien moins d'énergie que presque toute autre unité de production de styrène.

Homologation aux U.S.A. d'un biocide I.C.I.

L'EPA, l'agence américaine pour la protection de l'environnement, a homologué un biocide Proxel fabriqué par la Division Produits organiques de I.C.I., en vue de son utilisation dans l'industrie pétrolière.

Le Proxel PL, existe au Royaume-Uni, dans les pays d'Europe occidentale et au Moyen-Orient dans les formulations similaires sous les noms de Proxel BD et Proxel GXL. Au Royaume-Uni, ces produits ont satisfait au schéma de notification du Département de l'Énergie pour le choix des substances chimiques à utiliser dans les travaux off-shore.

Tous les biocides de gamme Proxel sont à base d'une substance antimicrobienne unique isolée par I.C.I., la 1,2-benzisothiazoline-3-one (B.I.T.). Déjà homologuée par les services américains de réglementation des produits alimentaires et pharmaceutiques en tant que matière active des formulations Proxel des agents de conservation pour les applications impliquant un contact avec les aliments, la B.I.T. présente l'avantage d'une protection efficace contre les micro-organismes, d'une faible toxicité pour les mammifères et d'une non-persistance dans l'environnement.

Les biocides Proxel sont fabriqués dans les installations de Huddersfield; Yorkshire, Angleterre, dont la capacité a doublé cet été lors de la mise en service de la nouvelle usine opérant avec un procédé en continu, d'une capacité s'établissant à 5,5 millions de livres. Une grande partie de la production est exportée.

Le Label Qualité-France pour des antigels

Qualité-France, l'Association nationale pour la promotion et le contrôle de la qualité, annonce que 25 marques d'antigels et de liquides de refroidissement ont reçu le Label Qualité France et porteront sur leur emballage ce label.

Les antigels et les liquides de refroidissement améliorent la circulation de l'eau et évitent la corrosion. Ils permettent d'éva-

luer les calories, d'empêcher les méfaits du gel l'hiver et de préserver toute l'année le moteur de la corrosion. Ces protections sont données par le monoéthylglycol; le meilleur produit antigel, appelé plus simplement glycol, et par l'adjonction d'inhibiteurs de corrosion qui éviteront l'attaque des métaux.

Lorsqu'ils sont de qualité, un antigel et un liquide de refroidissement protègent le moteur des risques de corrosion. Un moteur de 40 000 à 50 000 kilomètres peut présenter des atteintes corrosives très graves : chemises des cylindres piquées ou rouillées et culasses détériorées, avec arrachement du métal.

Au cours d'essais en laboratoire réalisés sur des coupes d'alliage du bloc ou de la culasse dans un antigel qui n'a pas les propriétés anticorrosives suffisantes, on a pu constater, dans les quarante-huit heures, des dégradations de surface, voire des perforations.

L'automobiliste doit faire attention, car les antigels et les liquides de refroidissement actuellement sur le marché n'ont pas tous la même qualité. D'abord, la qualité antigel est liée à la qualité même du glycol. Celui-ci doit être de « premier emploi », alors que des produits de bas prix utilisent souvent des glycols de récupération, qui sont impropres à la fabrication d'un antigel de qualité.

Transport original de gaz et de pétrole

Un système original de transport du gaz et du pétrole a été mis au point par des chercheurs soviétiques. Ce projet, élaboré par des bureaux d'études de Kiev, consiste en un véritable train aérien, long d'un kilomètre et demi et pouvant voyager à 100 km/heure. Ce dernier sera composé de citernes aérostat propulsées par deux ballons dirigeables à chaque extrémité du convoi. Les ingénieurs ont prévu une station de pompage sur les chantiers pétroliers et aux points de transbordement des produits transportés, affirme l'Agence Tass qui indique que ce moyen de transport vient d'être agréé par le comité de planification d'U.R.S.S.

Nouvelles des Communautés

Vers l'interdiction du benzène dans les jouets

Le benzène, utilisé notamment pour la fabrication de ballons destinés aux enfants, pourrait constituer un danger pour la santé, et sa commercialisation devrait être bientôt interdite sur l'ensemble du territoire de la Communauté.

L'inhalation de cette substance attaquerait le système nerveux et il semblerait qu'il y ait un rapport entre l'exposition au benzène et certaines formes de cancer, telle que la leucémie.

La décision, prise par le Royaume-Uni l'année dernière, d'interdire l'utilisation du ben-

zène pour la fabrication des jouets a incité la Commission européenne à examiner le problème au niveau communautaire. Afin de protéger la santé des consommateurs, elle vient de faire une proposition au Conseil des ministres, visant à étendre l'interdiction de la commercialisation de ce produit à l'ensemble des États membres.

Stabiliser les cours des matières premières

La Commission européenne a transmis au Conseil une proposition demandant que la Communauté, en tant que telle, soit signataire de l'accord international, intervenu en juin dernier, sur la création d'un fonds commun pour la stabilisation des cours des matières premières.

Ce fonds, créé dans le cadre de la CNUCED, est appelé à jouer un rôle important dans la stabilisation du prix des matières premières. Cet instrument devrait être favorable tant aux consommateurs qu'aux producteurs, puisqu'il devrait réduire les effets de la spéculation sur les échanges entre pays industrialisés et pays en voie de développement.

Quant à sa structure, le fonds se compose de deux comptes. Le premier compte, qui dispose d'un capital de 470 millions de dollars, doit financer la constitution de stocks régulateurs de matières premières. Un deuxième compte, qui disposera d'un capital initial de 280 millions de dollars, sera consacré à encourager la recherche et le développement, la productivité, ainsi que la commercialisation et la diversification des produits.

Quatre ans de négociations ont été nécessaires pour aboutir à la mise en place de fonds auquel vont également contribuer les pays de l'Est, la République populaire de Chine et les pays de l'OPEP.

L'accord n'attend plus que les signatures des adhérents. Il entrera en vigueur après que 90 pays au moins l'aient ratifié.

Davantage d'argent pour la prospection d'uranium

La Commission européenne a proposé au Conseil des ministres de la Communauté de doubler les fonds disponibles pour l'aide indirecte à des projets de recherche et développement dans le domaine de l'exploration et de l'extraction de l'uranium.

Ces fonds se monteraient ainsi à 47 millions de F pour les quatre prochaines années (1981-1984), au lieu de 17,5 millions de F pour le programme triennal qui prend fin en décembre. Outre le démarrage de nouveaux projets, le programme envisagé prévoit, bien entendu, la poursuite des projets actuellement en cours, ainsi que l'application et l'évaluation des résultats obtenus durant la période actuelle grâce à des installations pilotes.

Le nouveau programme a un double objectif : d'une part, contribuer à rendre la Communauté moins dépendante de l'extérieur pour ses approvisionnements en uranium, d'autre part, mettre au point des techniques susceptibles d'être appliquées, partout dans le monde, par l'industrie européenne.

Élection des Présidents de Section du Comité National

Les Commissions de chimie du Comité National se sont réunies en octobre pour élire leur président.

Les résultats de ces élections sont les suivants :

Section IX

M. Jean Lascombe, Professeur à l'Université de Bordeaux I, Directeur du laboratoire de spectroscopie infrarouge, associé au C.N.R.S. (LA 124).

Section X

M. Gabriel Simonoff, Professeur à l'Université de Bordeaux I, Directeur de l'équipe de recherche « Réactions nucléaires à moyennes et hautes énergies », associée au C.N.R.S. (ER 144).

Section XI

M. Michel Fayard, Professeur, Directeur du Centre d'études de chimie métallurgique du C.N.R.S., à Vitry-sur-Seine (LP 2801).

Section XVII

Mme Jacqueline Seyden, Directeur de recherche au Groupe de recherche « Réactivité et mécanismes en chimie organique » du C.N.R.S., à Thiais (GR 12).

Section XVIII

M. Derek Barton, Directeur de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles, à Gif-sur-Yvette (LP 2214).

Section XIX

M. Henri Benoit, Professeur à l'Université de Strasbourg I, Centre de recherches sur les macromolécules du C.N.R.S. (LP 6401).

Présidents des Commissions de chimie élus au Comité Scientifique du C.N.R.S.

Les présidents des Commissions du Comité National se sont réunis, le 5 novembre dernier, pour élire leurs représentants au Comité Scientifique. Pour la chimie, les présidents élus sont M. Derek Barton et M. Michel Fayard.

1979-80 Images de la chimie

Comment stocker l'énergie solaire sous forme d'hydrogène ? Que sont les vapeurs métalliques ? Comment expliquer les hautes performances des matériaux composites ? Dans quelle mesure les chimistes peuvent-ils contribuer à guérir l'eczéma ? Telles sont quelques-unes des nombreuses questions auxquelles s'efforce de répondre ce nouveau numéro de *Images de la Chimie*.

La Communauté scientifique connaît maintenant bien les « Images », et notamment « *Images de la chimie* ». Il ne s'agit pas d'un compte rendu d'activité exhaustif des recherches menées au C.N.R.S., ni d'un « palmarès » des meilleurs travaux, mais plutôt d'un choix d'exemples représentatifs de recherches poursuivies chaque année en chimie.

Les sujets retenus dans cette brochure illustrent les différents aspects de la chimie tels qu'ils ont été définis dans le chapitre consacré à cette discipline dans le « Livre blanc de la recherche ». Selon les auteurs de cet ouvrage, la chimie doit en effet « édifier le savoir et forger l'outil » qui permettront de résoudre les problèmes scientifiques et techniques non encore perçus lorsqu'ils se présenteront ; elle doit encore « découvrir de nouvelles substances, mettre au point de nouveaux procédés » et, enfin, « mettre en œuvre des substances, matériaux, réactions, procédés, connus pour résoudre des problèmes immédiats directement posés par l'aval économique et social ».

Voici le sommaire de « 1979-80 Images de la chimie » :

I. Chimie des interactions et des interfaces

- Développements théoriques en réactivité chimique (Laboratoire de biochimie théorique associé au C.N.R.S., Institut de biologie physico-chimique, Paris ; Laboratoire de chimie théorique associé au C.N.R.S., Université de Paris-Sud, Orsay).
- Affichage : les systèmes électrochimiques (Laboratoire d'électrochimie et Laboratoire d'optique associés au C.N.R.S., Université de Franche-Comté, Besançon).
- De nouveaux générateurs électrochimiques contribuent à la miniaturisation de l'électronique (Société des Accumulateurs Fixes et de Traction, SAFT, Département « piles », Poitiers).
- Les vapeurs métalliques (Laboratoire de synthèse asymétrique associé au C.N.R.S., Université de Paris-Sud, Orsay ; Institut de Recherches sur la Catalyse du C.N.R.S., Villeurbanne ; Laboratoire de spectroscopie infrarouge associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I).
- Catalyse ; l'apport des méthodes magnétiques (Institut de Recherches sur la Catalyse du C.N.R.S., Villeurbanne).
- Stockage chimique de l'énergie solaire : la photodécomposition de l'eau (Laboratoire de chimie organique physique associé au C.N.R.S., Université de Strasbourg I ; Laboratoire de synthèse asymétrique associé

au C.N.R.S., Université de Paris-Sud, Orsay).

● Spectrométrie de masse : les nouveaux modes d'ionisation (Laboratoire de synthèse organique associé au C.N.R.S., École Polytechnique; Palaiseau; Centre de recherche de biologie et de génétique cellulaires du C.N.R.S., Toulouse).

● L'extraction liquide-liquide : une méthode efficace pour traiter les minerais dilués (Laboratoire de chimie analytique des processus industriels associé au C.N.R.S., École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris).

● Modélisation et génie chimique (Laboratoire des sciences du génie chimique du C.N.R.S., Nancy).

II. Chimie des matériaux

● Les conducteurs organiques (Centre de recherche Paul Pascal du C.N.R.S., Talence; Laboratoire de chimie structurale organique, Montpellier; Laboratoire de chimie physique associé au C.N.R.S., Nancy; Laboratoire de cristallographie associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I; Laboratoire de recherche Ciba-Geigy, Bâle).

● Les matériaux composites à hautes performances (Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Talence).

● Les composés uni- et bidimensionnels (Laboratoire « Structures bidimensionnelles et stéréochimie des doubles » associé au C.N.R.S., Université de Nantes).

● La protection des surfaces métalliques par les composés oxyfluorés du phosphore (Laboratoire de chimie minérale appliquée, chimie des matériaux, associé au C.N.R.S., École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier).

III. Chimie moléculaire et biologique

● Les cristaux liquides discoïdes (Centre de recherches de chimie structurale « Paul Pascal » du C.N.R.S., Talence).

● Photochimie et synthèse organique (Laboratoire des composés azotés polyfonctionnels associé au C.N.R.S., Université Paul Sabatier, Toulouse; avec la collaboration des laboratoires de photochimie associés au C.N.R.S.).

● Les milieux biphasiques (Groupe de recherche « Réactivité et mécanismes en chimie organique » du C.N.R.S., Thiais).

● Allergie de contact : l'apport de la chimie (Laboratoire de dermato-chimie clinique dermatologique, Université Louis Pasteur, Strasbourg).

● La conformation des peptides (Centre de biophysique moléculaire du C.N.R.S., Orléans).

● Les « outils documentaires » en chimie organique (Service de documentation, Centre de recherches Roussel-Uclaf, Romainville).

Cette brochure est disponible au Bureau de la diffusion, Direction des relations extérieures, C.N.R.S., 15, quai Anatole France, 75700 Paris.

SOURCE MECHANISM AND EARTHQUAKE PREDICTION/ MÉCANISMES ET PRÉVISIONS DES SÉISMES

Hommage au Professeur Jean Coulomb

Direction : Cl. J. Allègre (I.P.G. Paris, janvier 1978)

● ouvrage de références sur les séismes, ● quelques thèmes : ● vitesse sismique, atténuation et rhéologie du manteau supérieur ● détermination des régions et des époques de forts séismes ● observations des phénomènes géophysiques et la prévision sismique ● les mouvements de plaques actuels

● seismic velocity, attenuation and rheology, ● reevaluation of stress drip and seismic energy using a new model of hearthquake faulting, ● on seismological applications of pattern recognition, ● aperçu de la théorie de l'écart des contraintes, ● etc.

(8 communications : 7 en anglais, 1 en français)

Intéresse : ● géophysiciens ● sismologues ● physiciens ● bibliothèques universitaires, publiques et privées.

18 x 37; 138 p.; broché
46 fig.; 15 tabl.; 14 cart.; 1 phot. h.t.

ISBN 2-222-02606-7 65 F

CORRESPONDANCE DU PÈRE MARIN MERSENNE, Tome XIV C. de Waard et A. Beaulieu

● échange de lettres entre Mersenne, Descartes, Torricelli, Gas-sendi, Hobbes, Cavendish, Rober-val, Huygens, etc, en l'année 1646 ● avec pour thèmes majeurs le centre de percussion, les problèmes de la cycloïde et les controverses autour de l'Aristarque de Roberra

Intéresse : ● historiens ● philo-sophes ● physiciens ● mathéma-ticiens ● bibliothèques universi-taires, publiques et privées

18 x 23; 784 p.; broché
109 fig.; 3 pl.

ISBN 2-222-02543-5 450 F

Documentation gratuite sur demande

Editions du CNRS
15 quai Anatole France 75700 Paris

CAHIERS NÉPALAIS, documents n° 9 : CARTE ÉCOLOGIQUE DU NÉPAL : JUMLA-SAIPAL, 1/250000

J.F. Dobremez, T.B. Shrestha

● analyse de la flore, de la végétation naturelle et de la phyto-géographie du Népal occidental

● étude des conséquences des activités humaines sur le milieu, des relations entre ces activités et les conditions écologiques ● pré-sentation de 40 types de végéta-tion, répartis en 9 étages

● les unités biogéographiques, ● les unités de végétation, ● l'homme et son environnement, (texte en français et en anglais)

Intéresse : ● écologistes ● géogra- phes ● botanistes ● biologistes ● bibliothèques universitaires, pu- bliques et privées

21 x 29,7; 56 p.; broché
1 carte

ISBN 2-222-02330-0 65 F

Monographies françaises de psychologie n° 51 : LE TRANSFERT DANS LES TÂCHES D'AJUSTEMENT BALISTIQUE : LANCERS DE BASKET-BALL - J.P. Migeon

● contribution à l'étude du transfert proprement dit entre deux tâches plus ou moins similaires d'ajustement perceptivo-moteur ● analyse des mécanismes de régulation visio-motrice communs aux deux lancers ● vérification expérimentale des hypothèses et interprétation des résultats

● mécanismes de l'apprentissage des lancers de balle sur cible, ● hypothèses suggérées par l'analyse des mécanismes d'ajustement des lancers, ● technique expérimentale utilisée, ● effet de similitude gestuelle, ● effet de la fréquence des changements de distance de la cible, ● discussion, conclusion.

Intéresse : ● psychologues ● en- seignants d'éducation physique ● pédagogues ● physiologistes ● bibliothèques universitaires, pu- bliques et privées

16 x 25; 148 p.; broché
15 fig.; 19 tableaux

ISBN 2-222-02634-2 52 F

Documentation gratuite sur demande

Editions du CNRS
15 quai Anatole France 75700 Paris

Fédération Française de Chimie

G.A.M.S.

Commission ESCA-Auger

La Commission se réunira le jeudi 29 janvier 1981, au siège du G.A.M.S., 88, boulevard Malesherbes, Paris 8^e.

Thème : **L'interprétation des déplacements chimiques ESCA et Auger.**

9 h 15, J. Verbist (Facultés Universitaires de Namur) :

Électrons de cœur, énergies de liaison et déplacements chimiques : du rêve théorique à la réalité expérimentale, de par le tableau périodique des éléments.

10 h 15, Tran Minh Duc (Institut de Physique Nucléaire de Lyon) :

Analyse par ESCA des liaisons chimiques dans les polymères.

11 h 30, Dufour G., Mariot J. M. (Laboratoire de chimie physique, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6^e) :

Déplacements chimiques ESCA et Auger dans les métaux et composés de transition.

14 h 30, Table ronde, avec intervention active des participants et exposé de résultats et des problèmes.

17 h, Fin de la réunion.

Pour la bonne organisation de cette Table ronde, les personnes désirant intervenir sont priées de contacter M. Tran Minh Duc; tél. : (16) 7.889.81.24, poste 31-14.

Commission de Spectrométrie de masse

La Commission se réunira, le mercredi 4 février 1981, à 9 heures, à l'École de Physique et de Chimie Industrielles (Amphithéâtre Paul Langevin), 10, rue Vauquelin, Paris 5^e.
Thème de la journée : **Analyse des gaz par spectrométrie de masse et chromatographie en phase gazeuse.**

Les propositions de communications devront être adressées à : M. Robert Hagemann, SEAIN, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, B. P. N° 2, 91190 Gif-sur-Yvette. Tél. : 941.80.00, poste 37-16.

Groupe de travail « Analyse des particules »

L'industrie utilise un grand nombre de produits sous forme de suspensions. La recherche scientifique a créé des macromolécules, des solutions colloïdales de toutes espèces. La biologie s'intéresse aux organites des cellules comme aux virus. Dans tous ces cas on souhaiterait connaître les dimensions des objets de l'étude et aussi pouvoir séparer des objets de tailles différentes, dans un domaine s'étendant de la dizaine d'ångströms à quelques microns. Jusqu'à une date récente, on ne disposait que des techniques de sédimentation et de la microscopie électronique. Des méthodes nouvelles, analogues aux techniques chromatographiques, sont apparues récemment : la chromatographie hydrodynamique, le fractionnement par champ et flux croisés (Field Flow Fractionation), ainsi que d'autres méthodes d'identification comme la diffusion de la lumière...

Étant donné l'importance croissante des problèmes de détermination de la distribution de taille des particules d'un échantillon, de séparation de particules de tailles différentes..., il nous est apparu souhaitable d'organiser un groupe de travail sur l'analyse des particules (et surtout des microparticules, 10 Å - 10 μm) et nous vous convions à assister à la première réunion annoncée ci-dessous. Elle est surtout consacrée aux

méthodes de séparation, mais les méthodes de caractérisation (microscopie électronique, diffusion de la lumière...) figurent aussi parmi les préoccupations du groupe et seront abordées lors de séances ultérieures.

Le Groupe de travail tiendra sa **première réunion**, le mercredi 18 février 1981, à 9 heures, au siège du G.A.M.S., 88, boulevard Malesherbes, Paris 8^e (métro Villiers).

9 h, *Introduction.*

M. Georges Guiochon (École Polytechnique, Palaiseau, Président du G.A.M.S.).

9 h 15, *Comment exprimer les distributions de taille des particules ? Les différentes lois de distribution et leurs paramètres.*

M. Claude Mordini (Rhône-Poulenc, Centre de recherche d'Aubervilliers).

9 h 45, *La chromatographie hydrodynamique : principe, potentiel et problèmes.*

M. John Dodds (E.N.S.I.C., Nancy).

10 h 30, *Les techniques de centrifugation et de sédimentation : principes et applications.*

M. Claude Mordini (Rhône-Poulenc, Centre de recherche d'Aubervilliers).

11 h 15, *La technique de fractionnement par couplage flux-force (FFF) : principes et applications à la séparation de particules de tailles comprises entre 0,01 et 100 μm.*

M. Michel Martin (École Polytechnique, Palaiseau).

Prix du G.A.M.S. 1981 (Prix Bardet)

Le Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et physico-chimiques d'analyse (G.A.M.S.) décerne chaque année un prix, le Prix Bardet, du nom de son premier Président (1946-1947), destiné à récompenser un ou des travaux expérimentaux d'appareillage ou de méthode présentant un incontestable caractère novateur et ayant fait l'objet d'au moins une publication en langue française. Le montant en sera, pour 1981, de 4 000 F.

Le travail doit s'inscrire dans le cadre des activités du G.A.M.S., c'est-à-dire concourir au perfectionnement des méthodes spectroscopiques et physicochimiques d'analy-

se, notamment dans les domaines suivants :

- spectrométrie d'émission,
- spectrométrie de flamme, d'absorption ou de fluorescence atomiques,
- spectrométrie moléculaire (absorption IR, visible, effet Raman, RMN...),
- fluorimétrie,
- spectrométrie X (émission X, fluorescence X, diffraction X),
- spectrométrie de masse,
- spectroscopie photoélectronique (ESCA), spectroscopie Auger,
- chromatographie,
- instrumentation et méthodes nucléaires d'analyse,
- instrumentation pour les méthodes élec-

trochimiques d'analyse et les méthodes thermiques d'analyse, sans que cette énumération soit limitative. Il peut s'agir d'un travail de thèse, ou d'une recherche effectuée dans des laboratoires universitaires, industriels ou d'administration, que ces laboratoires soient adhérents ou non au G.A.M.S.

Les personnes désirant présenter des travaux à l'examen du Comité du prix du G.A.M.S. devront les adresser, en trois exemplaires, au secrétariat du G.A.M.S. (88, boulevard Malesherbes, 75008 Paris) et les poster au plus tard le 15 mai 1981 (le cachet de la Poste faisant foi).

Joindre un curriculum vitæ.

Cycles de perfectionnement du G.A.M.S. pour techniciens Calendrier 1981

Spectrophotométrie d'absorption atomique
Niveau 1 : du 9 au 13 mars 1981 et du 21 au 25 septembre 1981.

Niveau 2 : du 11 au 15 mai 1981 et du 16 au 20 novembre 1981.

Chromatographie en phase gazeuse

Niveau 1 : 22-26 juin 1981 (Lyon).

Niveau 1 : 23-27 mars 1981 (Paris).

Niveau 2 : 15-20 juin 1981 (Paris).

Niveau 1 ou 2 : 14-18 septembre 1981 (Paris).

Spectrométrie de rayons X
du 18 au 22 mai 1981.

Spectrographie d'émission
du 12 au 23 octobre 1981.

Spectrométrie de masse
du 26 au 30 janvier 1981

Spectrofluorimétrie
du 19 au 23 janvier 1981

Spectrométrie infrarouge et autres techniques moléculaires

du 12 au 16 janvier 1981 (1^{re} semaine)
et du 2 au 6 février 1981 (2^e semaine).

Renseignements et inscriptions : Secrétariat du G.A.M.S., 88, boulevard Malesherbes, 75008 Paris. Tél. : 563.93.04.

Il est donné suite aux inscriptions dans leur ordre d'arrivée. Il est recommandé de s'inscrire longtemps à l'avance.

Société de Chimie Physique

Aspects microscopiques de l'adhésion et de la lubrification

34^e Réunion internationale de la Société de Chimie Physique. Paris 14-18 septembre 1981

Thèmes principaux :

- Forces et structures interfaciales (forces de Van der Waals, etc.).
- Physico-chimie de l'adhésion.
- Adhérence des solides.
- Émission électronique dans l'adhésion et le frottement (exoélectrons, triboélectricité).
- Formation et analyse des couches de transfert dans le frottement sec.
- Films minces et lubrification : phases superficielles formées, phénomènes électriques, interfaces solide-solide et solide-liquide.
- Fragilisation et plastification par l'adsorption.
- Rôle de l'adhésion dans le frottement.

Langues de travail : français, anglais.

Publication : Le livre des Actes (conféren-

ces, communications, discussions) sera publié dans les six mois suivant la réunion. Prix de souscription préférentiel (40 % de remise sur prix de détail) pour les participants.

Conférences :

L'accord des conférenciers suivants est déjà acquis :

A. Bonissent (CRMC 2, Marseille), C. B. Duke (Xerox, Rochester, U.S.A.), F. Fowkes (Lehigh U., Bethlehem, U.S.A.), J. M. Georges (École Centrale, Lyon), I. Goldblatt (Exxon, Linden, U.S.A.), K. L. Mittal (I.B.M., Hopewell Junction, U.S.A.), D. Maugis (Ponts et Chaussées, Paris), B. Ninham (Australian Nat. U., Canberra), T. Quinn (U. of Aston, Birmingham, G.B.), A. Silberberg (Weizmann Inst.

of Science, Rehovot, Israel), Y. Taga (Toyota, Nagoya), A. Westwood (M. Marietta Labs., Baltimore, U.S.A.).

Propositions de communications :

Titre + résumé (une page dactylographiée) à soumettre avant le 31 janvier 1981 à la Société de Chimie Physique : 34^e Réunion internationale, à l'attention de M. C. Troyanowsky, Secrétaire général, 10, rue Vauquelin, F 75005 Paris. Tél. : 707.54.48. Les décisions du Comité d'organisation seront communiquées aux auteurs au début d'avril 1981.

Renseignements auprès de la Société de Chimie Physique : 10, rue Vauquelin, 75005 Paris. Tél. : 707.54.48.

54 Assemblée générale annuelle 1980

Rapport moral du Président F. Gallais.
Les lauréats 1980 de la SCF.

59 Communiqués

Division Chimie de Coordination : 3^e Atelier « Photochimie des complexes de coordination », 19 et 20 juin 1980. 4^e Atelier « Photochimie des complexes de coordination », juin 1981, à Strasbourg.

Division Chimie analytique et chimie des solutions : Groupe de Thermodynamique expérimentale et des solutions, 23-24 octobre 1980.

Division Enseignement de la chimie : Prix de la Division.

Vient de paraître : un livre indispensable à tous les chimistes



**LE COMPENDIUM DE LA
NOMENCLATURE
EN CHIMIE ANALYTIQUE**

Traduction française du « Compendium of analytical nomenclature » (règles définitives de 1977) publié, en 1978, par la Division de chimie analytique de l'IUPAC.

1 volume de 256 pages édité par la S.C.F.

- Prix pour France, Europe, Afrique du Nord : 300 F. T.T.C.
- Pour les autres pays : 330 F.
- Pour les Membres de la S.C.F. (1 exemplaire par personne physique ou morale) : 180 F. T.T.C.

Adresser les commandes à la **Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris**, accompagnées du règlement par chèque bancaire ou chèque postal (280-28 Paris W) à l'ordre de la Société Chimique de France. Le livre est aussi en vente au siège de la Société.

Assemblée générale annuelle 1980, à Bordeaux

Rapport moral du Président F. Gallais

En ouvrant notre cent vingt deuxième Assemblée annuelle, j'ai le douloureux devoir d'évoquer la perte cruelle que notre Société a subie cette année en la personne de son ancien **Président Georges Champetier**. Je ne retracerai pas ici les étapes de sa brillante carrière car le Professeur, le Directeur de l'École de Physique et Chimie de la Ville de Paris, le Directeur du C.N.R.S. et l'Académicien étaient bien connus de tous. Mais, je voudrais rappeler la contribution fondamentale que Georges Champetier a apportée à la recherche car les plus jeunes d'entre nous ne réalisent peut-être pas qu'il fut au nombre de ces quelques précurseurs qui, il y a près de cinquante ans, firent entrer dans la science la notion de macromolécule au prix d'un combat âpre et difficile contre ceux qui ne voulaient connaître que l'état colloïdal.

Partout où il a été amené à travailler, Georges Champetier a fait preuve de qualités humaines exceptionnelles, sa bienveillance, sa générosité sont légendaires et bien rares sont les chimistes qui n'ont pas eu à se louer de son aide à un moment ou à un autre. Sa disparition nous a privé d'un guide, et nous a fait perdre un ami.

* * *

La formule qui a présidé à l'organisation de cette Assemblée générale n'est plus tout à fait nouvelle puisqu'elle a déjà été utilisée l'an passé à Nice, mais elle est encore assez jeune pour que je puisse me permettre de rappeler qu'elle consiste à confier, à tour de rôle, la responsabilité scientifique de notre grande réunion annuelle à deux ou trois de nos Divisions. Après les Divisions de Chimie analytique, de Chimie de coordination et de l'Enseignement de la chimie qui ont pris en charge la réunion de Nice, ce sont les Divisions de Chimie organique et de Chimie du solide qui ont bien voulu accepter la responsabilité d'organiser cette Assemblée de Bordeaux. Le choix est d'autant plus heureux que la Chimie organique et la Chimie du solide (sans parler de la Chimie physique) y sont puissamment représentées.

Comme les Divisions qui sont à l'honneur se doivent de réserver, pour l'Assemblée générale, la plus importante de leurs manifestations, il n'y aura pas cette année « de Journées de Chimie organique » et celles-ci qui étaient devenues les « Journées de Palaiseau » sont, pour 1980, les « Journées de Bordeaux ».

Je remercie très vivement les Présidents et les Membres du Bureau des deux Divisions grâce auxquels vous allez pouvoir assister à des journées de Chimie organique et des journées de Chimie du solide qui promettent d'être particulièrement vivantes.

Deux conférences plénières vous seront présentées, l'une par M. François Gros, Membre de l'Académie des Sciences, ici même, à 11 h 30, consacrée au thème « Biologie et génie génétique » ; l'autre, jeudi, à 17 h 15, par Sir Nevill Mott, Prix Nobel, consacrée au thème « Physique et chimie, deux sciences différentes mais complémentaires », tandis que vendredi à 9 heures, M. J. J. Turner, de l'Université de Nottingham, parlera de la « Photochimie induite par laser ». Par ailleurs, 5 conférences vous seront présentées dans le cadre des Journées de chimie organique par MM. Ian Fleming (Cambridge), Alain Krief (Namur), H. Lehmkuhl (Mülheim), Fraser Reid (Waterloo, Ontario) et Guy Ourisson (Strasbourg) et 4 dans le cadre des Journées de chimie du solide, par MM. Fitzer (Karlsruhe) D. Gregory (U.S.A.), J. Livage (Paris VI) et G. Villeneuve (Bordeaux).

Enfin, et ce n'est pas le moins important, le programme comporte une vingtaine de communications orales et une centaine de communications par affiches portant, d'une part, sur l'utilisation des organométalliques en synthèse organique ou le rôle de la chimie organique à l'égard des ressources renouvelables et, d'autre part, sur les matériaux composites ou les applications des méthodes spectroscopiques à la caractérisation de la liaison chimique dans les solides.

Comme l'an passé, toutes ces communications font l'objet de résumés déjà imprimés, qui paraîtront ultérieurement dans le *Bulletin* de la Société, résumés suffisamment longs pour que leurs auteurs puissent en faire état dans leur liste de publications.

Je remercie, au nom du Conseil d'Administration, tous ceux qui vont ainsi contribuer à l'intérêt et, je l'espère, au succès de cette manifestation et tout particulièrement les plus jeunes d'entre eux dont nous avons cherché à faciliter l'entrée à la Société Chimique et l'accueil à Bordeaux.

Pour répondre à une question que certains d'entre vous pourraient être amenés à se poser, j'ai, en revanche, le regret de vous informer que cette année nous n'avons pas été à même d'organiser une exposition « Chimie dans la ville », car nous n'avons pas bénéficié, pour ce projet, de l'aide industrielle qui nous aurait été indispensable.

* * *

J'en arrive maintenant au Compte rendu traditionnel que je me dois de vous faire en ce qui concerne l'activité morale et matérielle de notre Société.

Dans ses grandes lignes, cette activité est demeurée celle que vous connaissez déjà bien.

- Je citerai, en premier lieu, le renouvellement de la manifestation connue sous le nom de « Horizon 80 », dont il va bien falloir très bientôt changer le titre, et qui est destinée, je le rappelle, à donner, à de futurs ingénieurs chimistes, l'occasion d'entendre certains de leurs aînés, responsables de secteurs industriels importants, afin de recueillir auprès d'eux des renseignements essentiels au sujet de la carrière qui les attend.

La réunion était consacrée cette fois principalement aux 2 thèmes suivants :

- « *L'avenir de la chimie dans l'économie moderne* ».

et

- « *Chimistes, saisissez votre chance* ».

Elle était présidée par M. Billon, Vice-Président de la S.C.F. et animée par MM. Ansart, Président des Associations d'anciens élèves des E.N.S. de chimie, Belmas et Maire de la société Rhône-Poulenc, Bignon du groupe Heurtey, Bohy de C.d.F. Chimie et Derome de l'Union des Industries Chimiques, que nous remercions de leur présence et de leur complaisance en cette circonstance. Elle a été suivie de visites au Salon Mesucora et à l'Exposition de physique.

Nous pensons que, grâce à M. Ducret qui l'a organisée, cette manifestation, qui a réuni une centaine de personnes, a répondu pour sa part à notre souci d'être une Société de chimistes autant qu'une Société de chimie.

- Dans le même esprit, nous avons continué à participer aux activités de la Fédération Française de Chimie, sous la Présidence de M. Horeau, et particulièrement à la grande manifestation organisée en décembre 1979, au Centre Georges Pompidou, pour illustrer et défendre notre discipline, manifestation à laquelle les stagiaires du séminaire « Horizon 80 » ont pu assister.

- Sur le Plan international, nous avons maintenu nos excellentes relations avec les Sociétés chimiques des pays voisins du nôtre : l'Espagne, l'Allemagne, la Suisse en particulier et j'ai grand plaisir à saluer ici Messieurs les Présidents de la Deutsche Chemiker Gesellschaft et de la Real Sociedad Espanola de Quimica qui ont bien voulu accepter notre invitation à se joindre à nous. Nos représentants continuent dans le même temps à participer à certaines « Working parties » de la Fédération des Sociétés Chimiques Européennes. Monsieur Pannetier ayant accepté à cet égard de succéder à Monsieur Brocart qui, après de nombreuses années consacrées au service de l'intérêt général, a souhaité prendre véritablement sa retraite, je les remercie l'un et l'autre pour leur précieux concours.

- Notre politique de publications n'a pas changé.

Le « *Journal of Chemical Research* » continue à recevoir beaucoup de contributions scientifiques et aussi beaucoup d'abonnements, même si le nombre des uns et des autres a légèrement diminué. « *L'actualité chimique* » maintient le nombre de ses abonnés à

environ 3 000. Nous avons essayé d'en améliorer encore la présentation en renouvelant son Comité de rédaction et en distinguant en son sein des responsables sectoriels. Ce nouveau Comité, qui se réunit mensuellement, va certainement donner une impulsion supplémentaire à cette revue.

Enfin, notre « *Bulletin* », avec ses deux parties, conserve à peu près le nombre de ses souscripteurs, à savoir plus de 2 200 dont la moitié d'étrangers.

• En ce qui concerne la vie intérieure de notre Société, des efforts importants ont été accomplis cette année pour moderniser ses structures et ses conditions de fonctionnement.

Nous avons tout d'abord poursuivi et mené à son terme la révision des Statuts que j'avais évoquée l'année dernière.

Une Assemblée générale extraordinaire a eu à prendre connaissance du projet définitif qu'elle a approuvé à une écrasante majorité le 29 avril 1980, se rangeant ainsi à l'avis du Conseil d'administration. Je ne reviens pas sur les innovations essentielles qu'apporteront ces statuts, puisque aussi bien je les ai déjà décrites l'an passé. Je me contenterai de dire que, lorsqu'ils auront été définitivement approuvés dans un délai qui devrait être inférieur à une année, ils donneront à notre Société une structure plus moderne conforme au nouveau statut type.

L'Administration de notre siège social a été également profondément modifiée. Les fonctions de Rédacteur en chef demeurant confiées à M. Ducret, celles de Secrétaire exécutif ont été confiées à M. Perreau et celles de Responsable du Service financier ont été dévolues à Mlle Baum. En même temps, la gestion de la Société a été informatisée et les premiers effets de cette mesure devraient se faire sentir dès la fin de cette année.

En un mot, notre Société a donc subi un « *Aggiornamento* » important et est bien préparée à affronter les tâches difficiles auxquelles elle devra faire face sous la conduite de ses futurs Présidents et tout particulièrement sous celle de celui qui me succédera en 1981 et qui reste à élire puisque M. Fréjacques a dû démissionner pour occuper ses nouvelles fonctions de Directeur de la D.G.R.S.T.

Vous le savez en effet, et vous ne pouvez plus l'ignorer si vous avez parcouru le Rapport sur les Comptes de l'exercice 1979, notre Société est aux prises avec des difficultés financières se traduisant par un déficit important qui reflète avant tout l'insuffisance du nombre de nos adhérents.

La chute très préoccupante de nos effectifs a été enrayée et une stabilisation a été observée grâce, essentiellement, à l'action de la Société Rhône-Poulenc qui, sous l'impulsion de nos amis Paul et Maire, a recommencé à inscrire chez nous un nombre important de ses ingénieurs.

Cette mesure ne prendra cependant tout son sens que si d'autres industriels suivent cet exemple et c'est pour les y inciter que nous étudions actuellement très sérieusement la possibilité de créer une Division de Chimie industrielle. Car, en dehors d'un accroissement substantiel du nombre de nos membres, on ne peut envisager que des palliatifs à notre situation et craindre que notre Société ne soit plus très longtemps capable de financer les activités qui sont sa raison même d'exister.

Quoiqu'il en soit, je vais vous demander de bien vouloir vous prononcer sur ces Comptes tels qu'ils ont été dressés par notre trésorier M. Poirier et commentés dans le rapport établi par notre Commissaire aux Comptes M. Boullé, que je remercie très vivement tous les deux.

Ces comptes ont naturellement été déjà approuvés par notre Commission des Finances et par notre Conseil d'Administration*.

Pour compléter ce rapport moral, les Présidents de nos Divisions vont maintenant vous indiquer eux-mêmes quelle a été cette année l'activité de celles-ci.

Ils remettront en même temps leurs distinctions aux lauréats de leurs prix respectifs.

* Les comptes ont été approuvés à l'unanimité par les participants de l'Assemblée annuelle (sauf 2 abstentions).

Avant de leur donner la parole, je vais avoir le plaisir de remettre personnellement les deux prix généraux de notre Société :

• Le prix Le Bel de coloration organique qui a été attribué à M. Biellmann et le Prix Süe de coloration minérale qui a été décerné à M. Périchon.

Les lauréats 1980 de la S.C.F

Outre les deux prix généraux le Bel et Süe (5 000 F), le Conseil a décerné 5 prix de 2 000 F correspondants aux cinq Divisions de notre Société.

Prix Le Bel : M. J.-F. Biellmann



M. J.-F. Biellmann a quarante-cinq ans. Il est Directeur de recherche au C.N.R.S. et Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg, dont il est, lui-même issu (1957).

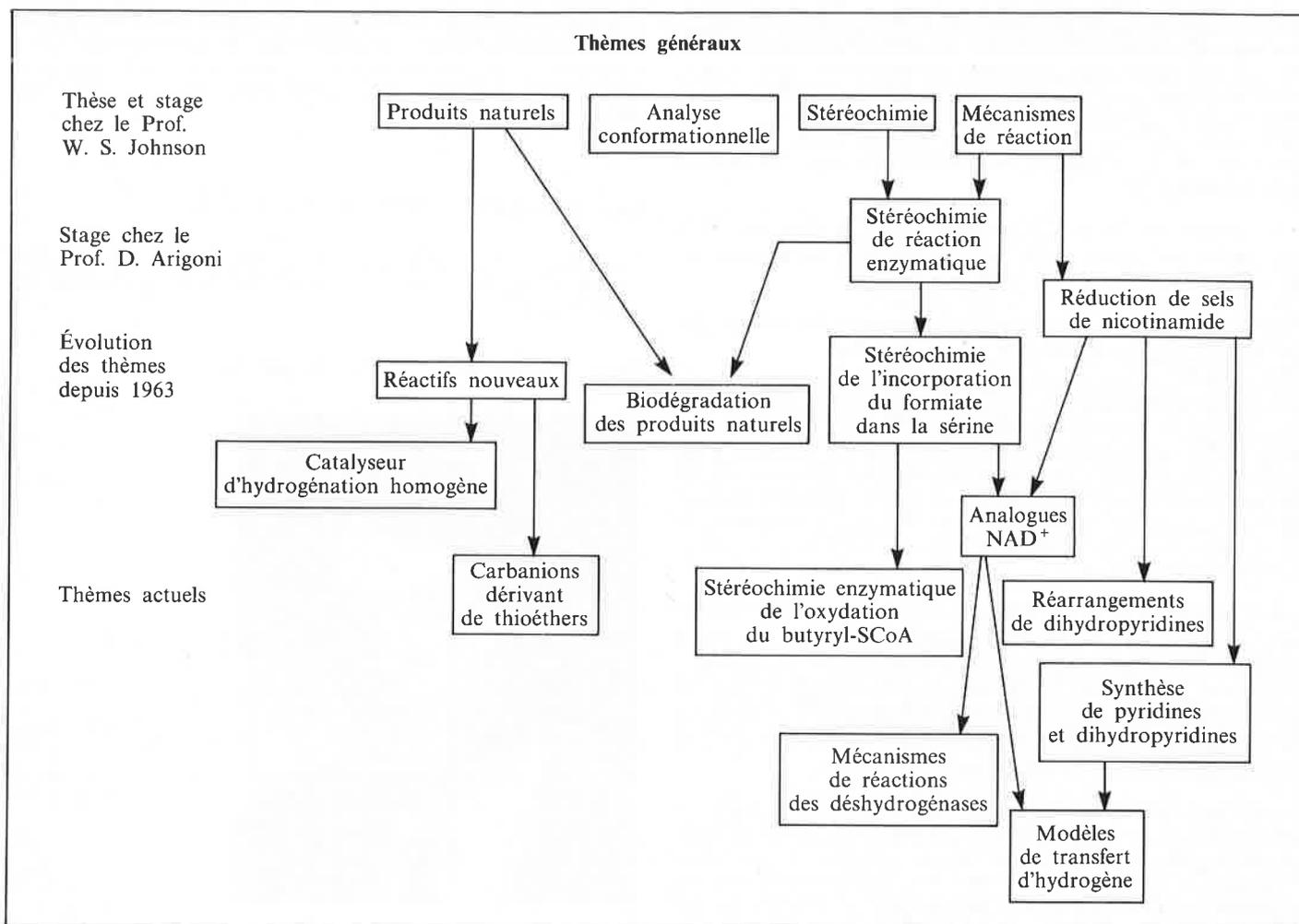
Il était l'un des premiers élèves du Professeur G. Ourisson dans le laboratoire de qui il rentra en 1957. Après une année de stage chez le Prof. W. S. Johnson (1961) et le travail effectué à Strasbourg, il soutint, la même année, une thèse de Doctorat d'État ès-sciences portant sur l'analyse structurale de stéroïdes et de terpènes.

Libéré de ses obligations militaires en 1963, il effectua alors un stage de six mois, à l'École Polytechnique Fédérale de Zürich, chez le Professeur D. Arigoni où il s'initia à la chimie enzymatique. L'œuvre scientifique de J.-F. Biellmann est déjà considérable et d'une fécondité exceptionnelle. En plus de ses travaux d'analyse conformationnelle portant sur des produits naturels complexes, il ajoute des études importantes sur les mécanismes de diverses réactions : par exemple, celle de la réduction de dérivés pyridiniums par le dithionite de sodium, réaction présentant des analogies avec les réactions biologiques faisant intervenir les systèmes NADH, NADPH, etc.

Il est à l'origine de l'utilisation, en synthèse organique, des carbanions formés en α d'atomes de soufre qui ont permis des synthèses élégantes et efficaces de divers polyènes dont le squalène.

Plus récemment, il s'est attaqué à des problèmes fort complexes de chimie bio-organique liés à l'étude du site actif de systèmes enzymatiques du groupe des acoolo-déshydrogénases. Ces études difficiles ont conduit J.-F. Biellmann à des applications, en particulier, dans le domaine de la prévention des intoxications par l'absorption ou l'inhalation de méthanol.

Le très bref résumé de travaux qui précède peut être représenté encore par le schéma suivant qui permet de mieux se rendre compte de l'étendue de l'activité scientifique de notre collègue. Cette activité a donné lieu, depuis 1958, à la publication de près de quatre-vingts mémoires dans des revues « dures », sans pratiquement aucune exception. A ces publications, il convient d'ajouter de nombreuses conférences ou communications à des congrès internationaux.



J.-F. Biellmann a, personnellement, dirigé les travaux d'une dizaine de Docteurs d'État ès-sciences, de huit thèses de 3^e cycle. Une trentaine de collaborateurs se sont succédés dans son laboratoire qui est l'un des joyaux de la couronne strasbourgeoise. Il est rare de trouver, dans une œuvre scientifique, autant de résultats excellents et un éclectisme aussi évident : chimie organique sous tous ses aspects menant à des études rigoureuses de chimie organique biologique.

Prix Pierre Süe : M. Jacques Périchon



M. Jacques Périchon, âgé de 41 ans, est actuellement Professeur à l'Université Paris-Val-de-Marne. Après ses études à la Faculté des Sciences de Paris, il est devenu, en 1962, sous-chef de travaux à

l'École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Paris, dans le service du Professeur Champetier; sous sa direction et celle de M. Buvet il a préparé sa thèse de Doctorat ès sciences soutenue en 1967. En 1967, également, M. Périchon a été nommé maître-assistant à la Faculté des Sciences de Paris, puis maître de conférences, en 1971, à l'Université Paris-Val-de-Marne, avant d'être titularisé professeur, en 1978.

Outre ses responsabilités d'enseignement à l'Université Paris-Val-de-Marne, M. Périchon y dirige le Laboratoire d'électrochimie organique (10 chercheurs dont 5 Docteurs d'État et 2 techniciens), qui fait partie de l'ERA au CNRS n° 469, conjointement avec le Professeur Buvet.

A partir de 1974, il a orienté les activités de recherche de son laboratoire dans deux directions :

- l'analyse par les méthodes électrochimiques des réactions organiques et minérales dans les solvants organiques (plus particulièrement les éthers).
- l'oxydoréduction électrochimique en milieu aqueux de divers composés organiques.

Ces activités l'ont amené à établir diverses collaborations, tant avec des groupes universitaires qu'avec des groupes industriels (Saft-Leclanché, CdF-Chimie).

Son apport le plus original, du point de vue des résultats de recherche, est incontestablement constitué par l'analyse électrochimique quantitative de la réactivité au sens thermodynamique (c'est-à-dire par la détermination des propriétés basiques, complexantes et rédox) des solutions de réactifs organiques à haut niveau d'énergie : composés organométalliques, acides de Lewis, catalyseurs constitués par des complexes de métaux « zérovalents ». L'aboutissement de ces travaux est une meilleure compréhension de certaines réactions organiques, notamment celles mettant en jeu les dérivés organométalliques, et de tenter de substituer des méthodes électrochimiques aux méthodes chimiques traditionnelles de formation de phases catalytiques.

Les données thermodynamiques ainsi établies, dans le cas de

dérivés organométalliques par exemple, permettent de prévoir de façon quantitative des conditions de métallation et transmétallation par l'un ou l'autre de ces dérivés, de prévoir également des actions secondaires telles que celle du niveau d'activités des halogénures susceptible de déplacer les équilibres du type de l'équilibre de Schlenk.

Des applications analytiques en ont été déduites, mais également des applications préparatives. Il est évident que ces travaux sont d'un intérêt tout à fait spécial pour les chimistes organiciens qui peuvent y trouver un mode de pensée fructueux.

Toujours dans le domaine de l'électrochimie organique, les travaux de Jacques Périchon sont à l'heure actuelle engagés dans la voie très prometteuse de la catalyse électrochimique de réactions de chimie organique, grâce à la génération électrochimique de catalyseurs (complexes du nickel et du palladium « zérovalents » avec des phosphines) en présence du substrat et du réactif.

Dans un objectif très différent, M. Périchon a également effectué, au cours de ces dernières années, un travail considérable et original sur la réduction électrochimique, en milieu non aqueux, de matériaux solides (chromate d'argent, ferri- et ferro-cyanures d'argent, sulfures et oxydes de cuivre...) afin de déterminer leur mode de fonctionnement comme matériaux cathodiques de cellules électrochimiques, de tester leur comportement en tant qu'électrodes de puissance et de comprendre les problèmes posés par la recharge de celles-ci.

M. Périchon se distingue donc par un très grand souci d'originalité, par celui de chercher à faire profiter une discipline des modes de pensée d'une autre. Il n'a pas hésité à se lancer dans des voies très difficiles et y a trouvé le succès. Il a certainement beaucoup contribué au développement de la chimie analytique des solutions dans un domaine où elle était restée jusque-là assez défailante.

Prix de la Division Chimie analytique et chimie des solutions : M. Patrick Arpino

M. Patrick Arpino est né en 1944.

Il est ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg et Docteur ès-sciences. Il a été attiré par les aspects analytiques de la chimie, dès ses premières activités au Laboratoire de chimie organique des substances naturelles du Pr Ourisson (Université Louis Pasteur, Strasbourg). Il a étudié avec Albrecht et Ourisson les sédiments éocènes d'origine lacustre et, par des moyens analytiques très fins, il a identifié les constituants de ces sédiments, en particulier les constituants lipidiques. C'est d'ailleurs sur ce travail qu'il a soutenu sa thèse d'État en 1973.

Le premier, il a identifié, dans les pétroles bruts, des acides de la série des hopanes, des acides stéraniques non décrits et un nombre considérable de bases azotées.

La mise en évidence de « molécules fossiles » a servi de base à des interprétations qui, s'appuyant sur des notions biochimiques, géologiques, microbiologiques, ont permis d'établir des hypothèses sur l'évolution de la matière organique au cours de son cycle géologique. Ses travaux ont reçu une attention considérable dans les milieux pétroliers.

Il a résolu des problèmes analytiques variés comme l'identification d'hydrocarbures bicycliques et tricycliques de coupes pétrolières, l'analyse des acides contenus dans des asphaltes, l'identification des acides tanniques des encres de parchemins anciens...

L'une des caractéristiques communes de ces travaux étant la nécessité d'opérer sur des traces, il a fait appel aux moyens les plus sensibles et notamment aux méthodes de couplage de la chromatographie et de la spectrométrie de masse.

C'est durant son séjour aux USA (1973-1974), chez le Professeur F. W. McLafferty, à l'Université Cornell, qu'il a contribué, avec ce dernier, au développement de la technique de couplage de la spectrométrie de masse et de la chromatographie liquide par une voie originale. Elle consiste à réaliser l'introduction directe de l'éluant dans la source du spectromètre et de faire fonctionner celle-ci en ionisation chimique.

Ces travaux poursuivis dans le laboratoire du Professeur Guiochon font l'objet de développements très prometteurs chez un constructeur français dont la renommée s'étend en ce domaine jusqu'aux États-Unis.

M. Arpino a signé plus de 40 publications. Il a donné de nombreuses conférences et sa compétence est reconnue au plan international.

Prix de la Division Chimie de coordination : M. Charles Kappenstein

M. Charles Kappenstein est âgé de 34 ans, agrégé de sciences-physiques, il est Maître-assistant à la Faculté des sciences de Reims.

Son activité de recherches peut être divisée en deux parties : la première correspond à sa thèse et à un certain prolongement, ainsi qu'à quelques travaux qui gravitent autour : cet ensemble est placé sous la responsabilité de M. le Professeur Hugel. La seconde, qui a immédiatement suivi sa soutenance de thèse, est liée au stage post-doctoral qu'il a effectué en Allemagne dans le laboratoire du Professeur E. O. Fischer, Prix Nobel.

Son travail de thèse a été consacré aux composés que forme le cuivre (I) avec les ions cyanurés.

M. Kappenstein a débuté ses recherches en s'intéressant d'abord à l'isolement et à la stabilité des différentes espèces existant en solution aqueuse.

Il a ainsi montré que le plus stable est l'ion $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$. Puis, de proche en proche, il s'est livré à une étude de plus en plus fine et de plus en plus détaillée de tous ces composés. Il a tout d'abord considéré leurs spectres électroniques, puis il a abordé l'étude structurale, d'une part, par l'infrarouge et, d'autre part, par les rayons X. L'infrarouge lui a permis de développer une étude en coordonnées normales des ions $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, et $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$. L'étude cristallographique, menée dans des conditions matérielles difficiles, a conduit à des résultats nouveaux intéressants sur le plan géométrique.

De retour de son stage en Allemagne, il a repris l'étude du cuivre et mis en évidence deux espèces à valence mixte dont les structures sont résolues. Il a ainsi trouvé un environnement rare, à savoir axial, du cuivre (I) dans le premier composé, et une coordinance 5 en géométrie pyramidale à base carrée pour le second composé.

Le but du stage était de s'initier à la chimie préparative organométallique et a donné lieu à trois études indépendantes.

M. Kappenstein a tout d'abord préparé plusieurs composés de type carbynes. $\text{X}(\text{CO})_4 \text{M} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$ où X est un halogène et M le chrome ou le tungstène. L'idée était d'examiner de façon approfondie les vibrations en infrarouge. Le travail, réalisé en laboratoire avec Nguyen Qui Dao, est extrêmement approfondi et détaillé. La conclusion tirée en est l'affaiblissement des liaisons métal-CO, du fait de la présence du groupement carbyne, ce qui explique l'aisance avec laquelle les substitutions peuvent alors se faire.

Il a en outre collaboré à une étude structurale d'un carbodiphosphorane préparé au laboratoire du Professeur Schmidbaur. Ces composés posent des problèmes très surprenants sur le plan structural et l'intervention de M. Kappenstein correspond à une résolution de structure par rayons X. Enfin, il a été associé à la synthèse de dérivés indéniques à partir de complexes carbéniques dans lesquels le carbone carbénique porte un groupe phényle. L'insertion de l'acétylène au niveau du carbène-métal modifie le site complexant. La molécule organique peut alors être décomplexée par action de l'oxyde de carbone. Cette synthèse a été réalisée à partir de diphénylacétylène et du bis-diéthylamino-acétylène. C'est un travail de synthèse organique rendu possible par l'existence du complexe carbénique.

M. Kappenstein s'est trouvé associé à quelques autres travaux de recherche : l'étude cristallographique d'un complexe du nickel et d'une étude infrarouge de l'ion $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ dont l'analogie avec $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ est claire.

Sur le plan de l'originalité scientifique, M. Kappenstein a apporté des résultats structuraux nouveaux sur le cuivre (I) complexé aux ions cyanurés, résultats qui viennent fort heureusement compléter les connaissances dans ce domaine.

L'ensemble de son activité de recherches s'est traduit par plusieurs publications dans des revues de haut niveau.

Pour mener à bien tous ses travaux, il a su nouer des contacts et des collaborations diverses avec des équipes aussi bien au sein de son Université qu'à l'extérieur.

Prix de la Division Chimie organique :

M. J. Y. Lallemand

M. Jean-Yves Lallemand s'est toujours intéressé à de nombreux domaines de la chimie organique. Après avoir travaillé à la synthèse de dérivés indoliques, puis à la mise au point de réactions radicalaires en présence de métaux, il est parti faire un stage post-doctoral aux États-Unis chez le Professeur J. D. Roberts, où il s'est consacré à l'étude de produits naturels par résonance magnétique nucléaire (RMN).

De retour en France en 1971, il acquiert une totale indépendance dans ses recherches et mène de front des études aussi bien dans le domaine de la synthèse organique que dans celui des différentes techniques de RMN du proton et du ^{13}C ou d'autres noyaux appliquées essentiellement à l'élucidation de structures de produits naturels nouveaux et à l'étude de composés organométalliques. Parmi les résultats récents qu'il a obtenus, il faut citer l'étude de cyclisations intramoléculaires sélectives sur des δ -époxyimines et de composés voisins conduisant à des systèmes cyclobutaniques, cyclopentaniques ou tétrahydrofuranniques polyfonctionnels. Actuellement, il travaille à la synthèse de composés terpéniques très fragiles (dialdéhydes) qui sont des anti-appétants pour les insectes. Ce type de recherche l'amène à mettre au point des réactions nouvelles : préparation de buténolides, formation régio-sélective de carbanions.

Dans le domaine de la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone ^{13}C , il a abordé également des sujets extrêmement divers :

- Étude d'antibiotiques ionophores naturels de structure très complexe où il vient de montrer que l'ion métallique « transporté » établissait avec la molécule des liaisons de type plutôt covalent.
- Élucidation de structure de phéromones d'insectes sur de très faibles quantités (< 30 μg).
- Utilisation de la résonance magnétique nucléaire de noyaux « exotiques » tels que le thallium, le platine, l'étain, le sodium et l'aluminium, pour résoudre des problèmes de chimie organométallique.
- Mise au point de méthodes nouvelles d'acquisition de données permettant en particulier l'enregistrement de spectres de RMN du proton concernant des composés à intérêt biologique en solution très diluée dans H_2O (conformation de dinucléotides) ou NH_3 liquide (structure de carbanion ou d'intermédiaires réactionnels). Monsieur Lallemand est maintenant bien connu en France comme spécialiste de résonance magnétique nucléaire, et de nombreux laboratoires français et étrangers sont venus le consulter pour des cas « désespérés ». Sa formation de Polytechnicien et ses connaissances en mathématiques, en physique, en électronique et en chimie lui permettent de concevoir, de participer à la conception, et de mener à bien des études originales comme celles récentes sur le mode de fonctionnement de l'hémoglobine, sur la structure de divers carbanions, ou sur la biosynthèse de certains antibiotiques.

Prix de la Division Chimie du solide et métallurgie : MM. Sergent et Chevrel

MM. Sergent et Chevrel sont respectivement Maître de recherches et Chargé de recherches au Laboratoire de chimie et cristallochimie d'éléments de transition de Rennes (L. A. 254, responsable : M. le Professeur Prijent).

M. Sergent est âgé de 42 ans et M. Chevrel de 36 ans. Leurs travaux de recherches sont consacrés à l'étude de matériaux nouveaux à base de clusters métalliques. Ces matériaux, caractérisés par des agrégats métalliques isolés ou reliés dans les matrices inocovalentes, ont des structures et des propriétés physiques très intéressantes. Les travaux de MM. Sergent et Chevrel ont apporté à la connaissance de ces matériaux une contribution très importante, et ceci sur plusieurs points.

Le premier de ces points est constitué par la préparation, la caractérisation, l'étude structurale de plusieurs séries de matériaux clusters. Tout d'abord, les composés à clusters tétraédriques Me_4 dans des composés MMe_4X_8 (Al-Ga-VNbTaMoCr), composés présentant des électrons célibataires sur les clusters (ceci pour la première fois), et dont les propriétés magnétiques peuvent évoluer du ferromagnétisme faible au diamagnétisme, en fonction de la nature des éléments.

L'ensemble le plus important est cependant celui des clusters à octaèdres (Mo_6) dont MM. Sergent et Chevrel réalisent plusieurs types, et tout d'abord les chalcogénures MMo_6X_8 , appelées « Phases de Chevrel », et d'autres chalcogénures ou halogénures à clusters de molybdène ou de rhénium. Mais cet ensemble est très heureusement complété par plusieurs familles de composés correspondant à l'association monodimensionnelle de clusters, réalisant ainsi des clusters nouveaux, comme Mo_9 et Mo_{12} . Cette condensation pouvant même conduire à des chaînes linéaires infinies de clusters Mo_6 . Il s'agit donc d'un très beau travail cristallochimique. Cependant, un second aspect qui mérite d'être tout spécialement souligné, est le très grand intérêt des propriétés physiques de la plupart de ces composés. Parmi celles-ci, les propriétés supraconductrices des composés MMo_6X_8 ont soulevé un grand intérêt international et ont reçu la consécration d'un « nom ». Ces composés sont en effet caractérisés par une température critique très élevée, mais surtout un champ critique d'une valeur exceptionnellement élevée (50 à 60 tesla à 4,2 K), ce qui est très intéressant sur les plans théoriques et pratiques. Enfin, la structure clusters a permis, pour la première fois, la coexistence dans un même matériau de propriétés supraconductrices et magnétiques. Cet ensemble de propriétés explique que ces phases soient actuellement étudiées dans de nombreux laboratoires.

Bien entendu, ces propriétés remarquables ne sont pas limitées à ce type de composés du molybdène. Plusieurs des composés trouvés par MM. Sergent et Chevrel présentent, en particulier par leur caractère de dimensionnalité restreinte, des caractéristiques très intéressantes.

En leur attribuant cette année son prix, la Division Chimie du solide a voulu honorer une œuvre scientifique très importante.

Prix de la Division Enseignement de la chimie : M. et Mme Michou-Saucet et M. Chauchard

Le Prix de la Division de l'Enseignement a été attribué à M. et Mme Michou-Saucet et à M. Chauchard, Maîtres-Assistants de l'Université de Lyon, pour leurs recherches portant sur l'évaluation de l'enseignement et l'introduction de nouvelles méthodes d'enseignement par objectifs à l'Université.

On peut signaler en particulier les points suivants :

- Mesure des connaissances avant et après enseignement. Ils ont participé à l'élaboration de tests de chimie qui, généralisés à de nombreux établissements, ont permis de connaître, d'une part, le niveau de chaque étudiant dans son groupe et, d'autre part, le niveau moyen d'un groupe par rapport à une référence locale ou nationale. Ils ont été appliqués au moment de l'entrée à l'Université et après un an d'enseignement. Ces tests, dits tests « CLEREC » ont été publiés dans *L'actualité chimique*.
- La connaissance du niveau des étudiants leur a permis d'intervenir :
- en aval : Mise en place d'une période de remise à niveau individualisée grâce à un enseignement et des fascicules rédigés en termes d'objectifs où chaque étudiant, découvrant d'une façon univoque ce que l'on attend de lui, prendra dans le document la partie correspondante à ses lacunes.
- en amont : Travail avec les enseignants du Second degré pour la mise au point d'un enseignement expérimental de chimie dans le premier cycle. Mise en place du FUMA (Formation Universitaire Modulaire pour Adultes) qui conduit l'adulte salarié à obtenir l'équivalence du baccalauréat au moyen de l'E.S.E.U. (Examen Spécial d'Entrée à l'Université). Les objectifs visés en chimie sont, à la fois, conformes aux exigences du niveau terminal D et aux véritables exigences nécessaires pour aborder des études supérieures.

Dans le cadre de la formation continue :

La pédagogie particulière utilisée pour les modules du FUMA a été reprise pour le DEUG par unités capitalisables.

Ce DEUG U.C., dont le fonctionnement a débuté, en octobre 1978, comporte, comme la préparation à l'E.S.E.U., les quatre caractéristiques suivantes :

- une « période d'orientation » de quinze jours durant laquelle l'étudiant acquiert une parfaite connaissance de son niveau. A la fin de cette période et avant toute inscription, chaque étudiant se voit proposé par le jury un cursus tenant compte à la fois de son niveau

et de ses disponibilités. Cette reprise de contact avec « l'école » nécessite un climat psychologique d'accueil ne masquant pas toutefois les exigences de la formation.

- une « pédagogie par objectifs » ce qui entraîne nécessairement un contrôle continu.

- un « enseignement intégré » où la distinction cours travaux dirigés et travaux pratiques a totalement disparu.

- un « suivi » de l'étudiant, tant au cours de notre propre formation (dossiers bilans) qu'au cours des autres formations ou emplois occupés après notre enseignement.

Communiqués

Division Chimie de coordination

Atelier « Photochimie des complexes de coordination »

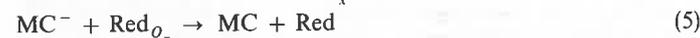
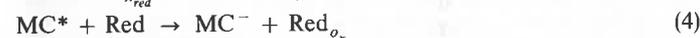
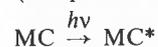
La réunion du 3^e Atelier « Photochimie des complexes de coordination », organisée par la Division conjointement avec le Groupe « Photochimie » et le Club E.D.F. de la photochimie, s'est tenue à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris), les 19 et 20 juin 1980. Quatre conférences par des personnes invitées et neuf communications ont été présentées.

Le 4^e Atelier aura lieu à Strasbourg, en juin 1981, et sera organisé par J. P. Sauvage (avec C. Giannotti comme co-organisateur). Pour tous renseignements : s'adresser à M. J. P. Sauvage, Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg Cedex. Tél. : (88) 61.48.30.

Résumés des communications du 3^e Atelier :

L'application des réactions photo-induites de transfert d'électrons et d'atomes par les complexes des métaux de transition en utilisant des milieux organisés et des méthodes photoélectrochimiques (R. H. Schmehl, T. K. Foreman, K. Chaudrasekaran, D. G. Whitten).

L'exposé du travail a mis l'accent sur des applications récentes des réactions de transfert d'électrons réalisés par l'équipe de l'auteur. Le processus de base régissant le transfert d'électron photo-induit suivi par le transfert d'électron en retour, en absence de lumière (dissipation d'énergie) est bien établi (1-5) :



Les travaux récents de l'équipe ont été consacrés aux méthodes de contrôle de ces réactions afin de réaliser des réactions chimiques potentiellement utilisables.

En utilisant des micelles chargées, des vésicules et des polymères fonctionnalisés, l'équipe a pu obtenir dans de nombreux cas une séparation efficace et durable des produits formés par les réactions (2) et (4).

L'utilisation des systèmes catalytiques divers développés dans d'autres laboratoires avec certains systèmes a conduit à des transformations chimiques potentiellement utiles. Dans d'autres études, l'auteur (ou le conférencier) a considéré plus particulièrement des réactions telles que le processus d'abstraction d'hydrogène et les séquences de transfert d'électron et de proton avec divers systèmes qui engendrent, comme produits finaux, deux radicaux ayant des pouvoirs réducteurs puissants mais à courte durée de vie. La capture de ces produits pour obtenir un photocourant et la réduction de l'eau dans une demi-cellule séparée du milieu peut être réalisée, dans plusieurs cas, avec une bonne efficacité.

Des systèmes analogues oxydants ont été passés en revue. Enfin l'utilisation potentielle des mono- et des multi-couches déposées

sur des électrodes semiconductrices ou métalliques dans des systèmes photoélectrochimiques a été discutée.

(Department of Chemistry, University of North Carolina at Chapel Hill, North Carolina, U.S.A.)

Études photoélectrochimiques sur des semiconducteurs (A. J. Bard)

On a décrit l'application des électrodes semiconductrices à la conversion de l'énergie lumineuse (solaire, par exemple) en énergie électrique ou chimique. On a insisté sur l'usage de *p*-GaAs pour des cellules photo-électrochimiques. L'échec du modèle habituel (idéal) de l'interface semiconducteur/liquide pour expliquer les résultats obtenus avec de telles cellules a été démontré et le concept de « Fermi level pinning » (développé pour de tels systèmes en collaboration avec M. Wrighton et ses collaborateurs) a été discuté. Plusieurs applications des cellules *p*-GaAs comme dispositifs photovoltaïques pour la production d'hydrogène, le stockage de l'énergie et des dispositifs électrochromiques ont été décrits.

(Department of Chemistry, The University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712, U.S.A.)

Spectroscopie laser et les phénomènes de relaxation rapides (picoseconde) dans les osmochromes Os(OEP)LL'

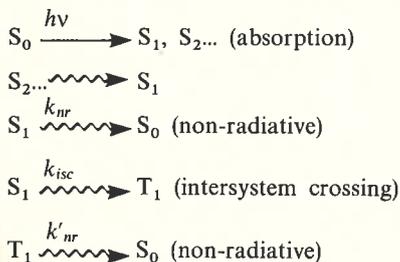
Les osmochromes, Os(OEP)LL' (avec OEP = octaéthylporphine et L et L' des ligands monodentates variés) ont été parmi les métalloporphines les plus étudiés ces derniers temps en raison de leur ressemblance isoélectronique et isostérique avec les porphyrines de fer qui sont importants en biologie. Gouterman et ses collaborateurs ont étudié en détail les spectres d'absorption optiques et de luminescence de plusieurs de ces osmochromes et ont analysé, d'une manière rationnelle, les variations de ces spectres en fonction de la nature des ligands axiaux L et L'.

Un autre intérêt de ces métalloporphines s'est manifesté lorsqu'on a réalisé que des effets accrus de liaison de retour de l'osmium ont conduit à des synthèses d'osmochromes non usuels. Selon la nature de L et de L', l'importance de la liaison de retour (backbonding) équatorial ($d\pi$ de l'osmium vers le cycle porphyrinique π^*) est différente de la liaison de retour axiale ($d\pi$ de l'osmium vers π de L et L'). Gouterman a montré que ce phénomène a des conséquences importantes sur la nature de l'orbitale de l'état excité le plus bas de ces complexes Os(OEP)LL', qui serait un état ${}^3CT(d\pi-\pi^*)$ ou ${}^3IL(\pi-\pi^*)$. Les premiers états sont obscurs (non luminescents), les derniers sont luminescents.

Nous avons utilisé la spectroscopie laser rapide (picoseconde) (verre de Nd, des impulsions à 6 psec., 3 mg, 527 nm) afin d'examiner les phénomènes de relaxation de l'état excité. Notre but était d'explorer la manière dont les trajectoires de relaxation des états excités sont affectées par la nature orbitale de l'état excité le plus bas. En particulier, nous avons porté notre attention sur les complexes Os(OEP)(CO)py, Os(OEP)(P(OMe)₃)₂, Os(OEP)O₂, et Os(OEP)(NO)(OMe); tous sont des émetteurs à l'exception des complexes du triméthylphosphite. Dans ce dernier cas, seule la spectroscopie laser rapide (picoseconde) fournit l'outil photophysique pour explorer les phénomènes cinétiques de l'état excité. L'observation du blanchiment de l'état fondamental (GSB) et de

l'absorption de l'état excité a conduit aux cinétiques de relaxation décrites dans le schéma avec la durée de vie de l'état singulet S_1 et de l'état triplet T_1 et, dans certains cas, le rendement quantique de la formation de T_1 .
Les variations dans les données ont été présentées et discutées en tenant compte de la nature orbitale des états S_1 et T_1 .

Schéma :



Ce travail a été subventionné par Caja de l'Université Concordia, NSERC (Canada), FCAC (Québec) et par la Division des Sciences chimiques du Département de l'énergie des U.S.A. (contrat n° DE-AC02-76CH00016).

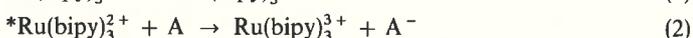
Bibliographie

1. Travail réalisé à Brookhaven National Laboratory.
2. N. Serpone, T. L. Netzel et M. Gouterman, à paraître.
3. A. Antipas, J. W. Buchler, M. Gouterman et P. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 198; 1978, **100**, 3015.
4. J. W. Buchler, W. Kokisch et P. D. Smith, *Struct. and Bond.* (Berlin), 1978, **34**, 79.

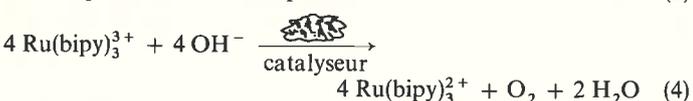
Utilisation de métaux et d'oxydes métalliques finement divisés, pour la réduction et l'oxydation photochimique de l'eau (J. M. Lehn, J. P. Sauvage et R. Ziessel)

La dissociation photochimique de la molécule d'eau en hydrogène et en oxygène par la lumière solaire est une réaction qui suscite beaucoup d'intérêt parmi les chercheurs. La formation de H_2 et de O_2 peut être très fortement favorisée par la présence de catalyseurs rédox appropriés. Nous avons en particulier développé des catalyseurs hétérogènes hautement efficaces pour les réactions rédox de l'eau par déposition de métaux nobles ou de leurs oxydes sur des supports minéraux adéquats.

Les catalyseurs de réduction ont été testés dans un système de photoproduction d'hydrogène déjà bien étudié (cf. P. Keller, A. Moradpour, E. Amouyal et H. B. Kagan, *Nouv. J. Chim.*, 1980, **4**, 377 et références citées). Le système consiste en $Ru(bipy)_3^{2+}$ [bipy = 2,2'-bipyridine] comme photosensibilisateur, MV^{2+} [méthyl viologène = sel de N,N'-diméthyl 4,4'-bipyridium] ou $Rh(bipy)_3^+$ comme système relais, un donneur d'électrons (EDTA ou triéthanolamine) et un catalyseur hétérogène. Le titanate de strontium, matériau semi-conducteur, paraît particulièrement bien adapté au dépôt de platine (0) ou de rhodium (0); les catalyseurs obtenus sont exceptionnellement efficaces dans les expériences de production photochimique d'hydrogène à partir de l'eau. L'utilisation de zéolites à haute surface spécifique comme support de métaux réduits ou de polymères solubles dans l'eau comme agents stabilisants de platine colloïdal conduit à des catalyseurs nettement moins actifs que lorsque $SrTiO_3$ est le matériau support. Par ailleurs nous avons mis au point et étudié une réaction de photooxydation de l'eau en lumière visible basée sur les réactions suivantes :



A : accepteur d'électron (par exemple : $Co(NH_3)_5Cl \cdot Cl_2$).

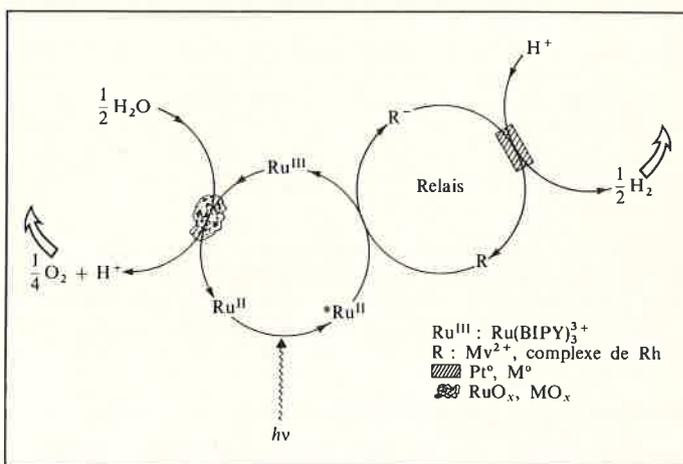


(J. M. Lehn, J. P. Sauvage et R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.*, 1979, **3**, 423 et 1980, **4**, 355).

La présence de catalyseurs hétérogènes d'oxydation favorisant la réaction (4) est cruciale. Nous avons développé une série de catalyseurs d'oxydation de l'eau en déposant des oxydes métalliques (Co, Mn, Ru, Rh, Ir, etc.) sur zéolite Y à haute surface spécifique ($> 550 \text{ m}^2/\text{g}$). En particulier, les catalyseurs bimétalliques IrO_x , RuO_x supportés sur zéolite se sont avérés exceptionnellement efficaces dans nos expériences de production photochimique d'oxygène.

Une des solutions au problème de la photodissociation de l'eau en lumière visible par l'intermédiaire de composés de coordination du type $Ru(bipy)_3^{2+}$ passe par la mise au point de catalyseurs rédox hétérogènes hautement efficaces, afin que les réactions de recombinaisons nuisibles entre espèces oxydées et espèces réduites soient (partiellement) évitées. Une telle réaction de dissociation photochimique de l'eau a été publiée récemment (K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, 1979, **18**, 701).

Nous portons nos efforts sur la réalisation d'une photodissociation de l'eau basée sur le schéma suivant :



(Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg Cedex.)

Réactions de transfert d'électrons photosensibilisées par des complexes de type « cluster » et des porphyrines, des bis porphyrines, des phtalocyanines et des pyridinoporphyrazines (P. Maillard, S. Gaspard, P. Krauss, G. Mousset, H. Chanaud et C. Giannotti)

Nous avons étudié des réactions de transfert d'électron photo-induites sur des complexes du type « cluster » de métaux carbonylés comme le bis (tricarbonylcyclopentadiényl molybdène), $[\pi^5C_5H_5(CO)_3Mo]_2$, le bis (tricarbonylcyclopentadiényl fer), $[\pi^5C_5H_5(CO)_3Fe]_2$, le bis (tricarbonylcyclopentadiényl nickel), $[\pi^5C_5H_5(CO)_3Ni]_2$, l'octacarbonyl dicobalt $Co_2(CO)_8$, le décacarbonyldimanganèse $Mn_2(CO)_{10}$ et le dodécacarbonyl-tétracobalt $Co_4(CO)_{12}$, des « clusters » fer-soufre « Fe_4S_4 » d'intérêt biologique, comme $[Fe_4S_4(SR)_4]^{2-} [N(n-C_3H_7)_4]^+$, R : C_3H_7 ou $C_6H_4NO_2$, vis-à-vis du méthyl viologène MV^{2+} et de certaines quinones.

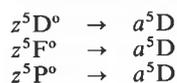
D'autre part, nous avons aussi étudié des réactions de transfert d'électron sur des tétraphénylporphyrines (TPP), des phtalocyanines (Pc), des tétra-*t*-butyl-phtalocyanines (Pc 4Tt. Bu), des tétracarbonylphtalocyanines (Pc₃ Taza) et leurs dérivés métallés du Pt, Cu, Co et du Ni, de même que des bis tétraphénylporphyrines liées entre elles par une chaîne carbonée en C₃ ($H_2TPPo \cdot C_3O$, $TPPH_2$, $H_2TPPo \cdot C_3p$, $TPPH_2$, $H_2TPPp \cdot C_3p$, $TPPH_2$) et leurs dérivés bis métallés du Co, Zn, Cu et du Pt, vis-à-vis de l'oxygène moléculaire. Les résultats obtenus seront rapportés.

(Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette, France.)

Formation d'atomes de métal excités par photolyse dans l'ultraviolet lointain des métaux carbonylés (L. Hellner, J. Masanet, C. Vermeil).

En excitant $Fe(CO)_5$, $CoNO(CO)_3$, $Ni(CO)_4$ en phase gazeuse avec des photons de 11,6 et 11,8 eV, on observe l'émission d'atomes de métaux. Dans le cas du fer carbonylé, qui a fait l'objet de l'étude la

plus approfondie jusqu'à maintenant, le spectre d'émission a pu être attribué principalement à trois transitions électroniques :



Les états excités de Fe ont la même configuration électronique d^6sp et la même multiplicité $M : 5$.

Nos résultats nous ont conduits à supposer que le fer excité provient d'un état excité dissociatif de $Fe(CO)_5$, formé par l'absorption d'un seul photon.

(Équipe de recherche du C.N.R.S., associée à l'E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.)

Processus d'activation en photocatalyse hétérogène d'oxydation (J.-M. Herrmann et P. Pichat).

Certains oxydes photoconducteurs (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , SnO_2 , Sb_2O_4 , WO_3 ...) sont capables, une fois illuminés par des photons d'énergie $h\nu \geq E_G$, de catalyser à température ambiante des réactions d'oxydation ménagée qui ne se produisent d'ordinaire qu'à haute température. Il a été montré que le processus était purement de catalyse hétérogène : absorption des photons par le solide, réaction en phase adsorbée. L'étape fondamentale se situe au niveau de l'activation de l'une des formes ionosorbées de l'oxygène (O_2^- , O^-). Des considérations cinétiques et photo-électroniques ont conduit à proposer que la forme activée de l'oxygène est atomique. Les alcanes et les alcools sont oxydés en aldéhydes et cétones, les alkyltoluènes en alkylbenzaldéhydes, l'ammoniac en $N_2 + N_2O$, le propène en CO_2 et/ou divers produits d'oxydation ménagée, X^- en XO^- ($X^- \neq Cl$) ou X_2 en pH acide tandis que $^{18}O_2$ donne un hétéro-échange photo-assisté avec l'oxygène de la surface du solide. Ces réactions ont lieu aussi bien en phase gazeuse que liquide ou en solution aqueuse. De plus, NO peut être substitué à O_2 comme agent oxydant.

(Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S., Villeurbanne.)

Structure électronique de $Co(CN)_5OH^{-3}$. États fondamental et excités (Annick Gourso et Édouard Penigault).

L'étude du complexe $Co(CN)_5OH^{-3}$ par la méthode d'orbitales moléculaires SCF-X α conduit à l'interprétation de son spectre d'absorption UV-visible et à une comparaison de sa structure électronique avec celle du complexe non substitué $Co(CN)_6^{-3}$. Deux états excités de $Co(CN)_5OH^{-3}$, de type $d-d$ et transfert de charge ligand-métal sont également étudiés.

Une analyse comparative des populations électroniques autour de chaque ligand permet de suivre les évolutions de répartition électronique qui accompagnent le passage du complexe de l'état fondamental à chacun des deux états excités considérés.

Une corrélation est proposée entre ces évolutions et le comportement photochimique expérimental du complexe.

(Laboratoire de photochimie générale, Équipe de Recherche Associée au C.N.R.S., École Nationale Supérieure de Chimie, 68093 Mulhouse Cedex.)

Effet photogalvanique de l'uranyle en milieu organique (G. Folcher et J. Paris).

Le pouvoir oxydant élevé de l'ion UO_2^+ excité peut être utilisé dans l'obtention d'un effet photogalvanique. Cet effet est mis en évidence dans un montage expérimental utilisant une anode de platine située de manière à permettre l'irradiation d'une couche de solution d'épaisseur inférieure au millimètre, une cathode de graphite et une solution de nitrate d'uranyle. Les courbes puissance/potential montrent qu'une tension maximale de 0,7 V peut être atteinte ainsi qu'une puissance maximale de $100 \mu V/cm^2$. L'influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la puissance montre bien que ce sont les transitions de l'ion UO_2^{2+} situées autour de 430 nm qui sont actives. La stabilité de l'effet a été mesurée pendant plusieurs dizaines d'heures.

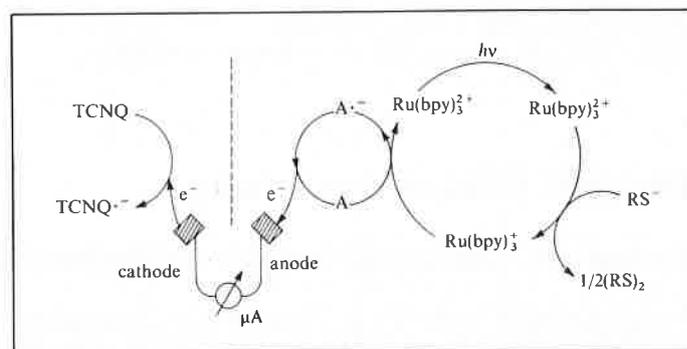
L'étude du mécanisme nécessite la connaissance de la nature des complexes en présence et des espèces intermédiaires. Il a été établi que le complexe actif est un composé moléculaire comportant des groupes nitrates et des molécules d'eau liées à l'uranyle.

On émet l'hypothèse (basée en particulier sur la mesure des

potentiels redox des électrodes) de la présence d' U^V réoxydé au U^{VI} sur le platine et d'eau oxygénée réduite au OH^- sur le graphite. (Département de Physico-chimie, C.E.N.-Saclay, Gif-sur-Yvette.)

Piles photogalvaniques avec le système $Ru(bpy)_3^{2+}$ (A. Deronzier, W. J. Dressick, T. J. Meyer).

Il est maintenant bien établi que le complexe $Ru(bpy)_3^{2+}$ absorbe la lumière visible pour donner un état excité $Ru(bpy)_3^{2+*}$ capable de réagir comme agent de transfert d'électron. Nous avons montré par photolyse éclair que l'inhibition de $Ru(bpy)_3^{2+*}$ par des dithioanions RS^- produit l'espèce très réductrice $Ru(bpy)_3^+$ dans l'acétonitrile. La réaction inverse est très lente car le radical RS^\bullet résultant de l'oxydation de RS^- se dimérise très rapidement en disulfure $(RS)_2$. Ce système en présence d'un accepteur d'électron A permet l'obtention du radical anion $A^{\bullet-}$ stable après le flash. Ces résultats sont mis à profit pour réaliser une pile photogalvanique dans l'acétonitrile $Et_4NClO_4 10^{-1} M$ basé sur le système :



L'irradiation du compartiment anodique produit un photocourant de l'ordre de $20 \mu A$, quand A est l'anthraquinone, et de $100 \mu A$, quand A est le paraquat.

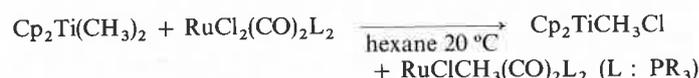
(University of North Carolina at Chapel Hill, U.S.A.)

Réactions photoinduites de transfert des groupes alkyles dans les complexes de coordination (M. Pankowski, E. Samuel).

Les réactions de « transalkylation » qui mettent en jeu le transfert d'un groupe alkyle d'un métal à un autre métal électrophile sont des processus importants qui interviennent en catalyse, en chimie de l'environnement et en synthèse des complexes organométalliques (1, 2, 3).

Nous avons étudié les possibilités de transfert des groupes R : Cl, CH_3 , CH_2Ph des complexes du titane Cp_2TiR_2 vis-à-vis trois types de complexes « récepteurs » des métaux de transition : a) des complexes à liaison métal-halogène ; b) des complexes carbonyles à liaison métal-métal ; c) des complexes sous-coordinés à bas degré d'oxydation. Toutes les réactions étudiées sont photoinduites. Elles font intervenir les processus suivants :

1. Échange entre un groupement alkyle et un ligand halogène sans changement de degré d'oxydation :

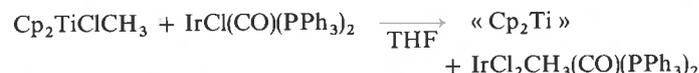


De nombreux complexes récepteurs (Mn, Fe, Ni) ont été examinés. Dans quelques cas, des complexes nouveaux inaccessibles par des voies habituelles ont été mis en évidence.

2. Clivage d'une liaison métal-métal :



3. Addition oxydante :



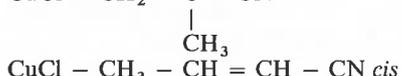
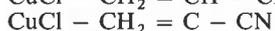
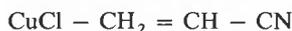
D'autres exemples seront donnés. Des réactions secondaires ont aussi lieu par suite de la présence du CO décoordiné. De tels types de réactions d'addition oxydante sont nouvelles à notre connaissance.

Bibliographie

1. G. N. Schrauzer, E. L. Moorhead, J. Grate et L. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 4760.
2. P. Abley, E. Dockal et J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 3166.
3. M. Witman et J. Weber, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 2513.
(Laboratoire de chimie organique industrielle de l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris.)

Étude de la photoréactivité des complexes Cuivre (I)-nitriles (M. Bolte et J. Lemaire).

Nous avons réalisé l'étude des systèmes CuCl-nitriles $\alpha\beta$ -insaturés.



CuCl - CH₃CN (l'acétonitrile sert d'élément comparatif).

L'existence d'une complexation entre le cuivre monovalent et le ligand, mise en évidence par spectroscopie U.V. et Raman nous a permis de promouvoir une photoréactivité différente de celle observée pour le ligand seul (photo-isomérisation et photodimérisation). Ainsi, pour l'acrylonitrile, la complexation inhibe totalement la polymérisation tandis qu'elle favorise la dimérisation. Le complexe CuCl méthacrylonitrile possède une photoréactivité résultant de la présence simultanée de liaisons $\text{C} \equiv \text{N} - \text{Cu}^{\text{I}}$ et $\text{C} - \text{Cu}^{\text{I}}$.



Le cas des crotonitriles *cis* et *trans* diffère des précédents par la possibilité d'isomérisation du ligand. Cependant nous observons de nouveau une activation de la double liaison qui se traduit par des valeurs de rendements quantiques d'isomérisation beaucoup plus élevées en présence de CuCl.

Enfin, l'ensemble des résultats montre que l'étude de la photoréactivité de l'état initialement produit lors de l'excitation du complexe peut permettre d'identifier la transition correspondante.

(Laboratoire de photochimie, Université de Clermont II, B.P. 45, 63170 Aubière).

Division Chimie analytique

Groupe de Thermodynamique expérimentale et des solutions

Le problème de la déconvolution des signaux en calorimétrie à conduction a fait l'objet de plusieurs rencontres au cours des dernières années.

Organisée, en collaboration, par le Groupe de Thermodynamique expérimentale et des solutions (G.T.E.S.) et l'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (AFCAT), une conférence de thermocinétique traitait ce thème en mars 1976. L'année suivante, l'Institut de Chimie Physique de l'Académie Polonaise des Sciences et l'AFCAT organisaient une rencontre internationale en Pologne. Une autre conférence (GTES-AFCAT) eut lieu en juin 1978. A la suite de cette réunion, les Journées de calorimétrie et d'analyse thermique de l'AFCAT traitaient encore ce sujet en juin 1980 à Barcelone.

L'évolution des techniques rendait souhaitable une rencontre pluridisciplinaire sur la déconvolution et sur l'analyse de la réponse

instrumentale. Celle-ci, organisée par le Groupe de Thermodynamique expérimentale et des solutions a eu lieu, les 23 et 24 octobre 1980, dans le cadre de la Maison d'hôtes du Centre d'Études Nucléaires de Cadarache.

Les problèmes posés en spectroscopie et en calorimétrie ont fait l'objet d'une quinzaine d'exposés et de communications.

L'intérêt et l'actualité de ce sujet, le bilan particulièrement positif d'une telle rencontre, qui a rassemblé des chercheurs français et étrangers, conduisent le Groupe de Thermodynamique expérimentale à réaliser une brochure qui rassemblera les textes des contributions présentées.

Les collègues intéressés par cette publication (janvier 1981) peuvent en faire la demande à : Henri Tachoire, Laboratoire de thermochimie, Université de Provence, 13331 Marseille Cedex 03.

Division Enseignement de la chimie

Prix de la Division

Chaque année la Société Chimique de France attribue un prix de la Division Enseignement (2 000 F) à un lauréat qui s'est distingué par des innovations ou des recherches dans l'enseignement de la chimie, sans distinction des types d'enseignement (secondaire, supérieur, formation permanente, etc.), sur présentation par une personne extérieure.

Les candidatures seront reçues, jusqu'au 1^{er} février. La sélection,

faite par un jury de 6 personnes, est soumise au Conseil de la Société. Les noms des candidats sélectionnés sont donnés à titre d'information aux Présidents des Sections du C.S.C.U. Les dossiers doivent être envoyés à : R. Viovy, Président de la Division Enseignement, École Normale Supérieure de Saint-Cloud, Grille d'Honneur-Parc de Saint-Cloud, 92211 Saint-Cloud.

64 Colloque sur le bois, matière première pour l'industrie chimique, Grenoble 3-5 juin 1981.

64 Centre de Perfectionnement Technique :
Programme des stages.

65 In memoriam : Paul Vuillaume.

65 Fédération Européenne du Génie Biologique :
Le génie biologique, son statut scientifique, par N. W. F. Kossen.

66 Fédération Européenne du Génie Chimique :
Manifestations.

66 Fédération Européenne de la Corrosion :
Films d'enseignement sur la corrosion.

● Recueil des conférences (vol. 1 : sections 1, 2, 3 (disponible à nouveau); vol. 2 : sections 4 et 5) :
5^e 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.

● Recueil des communications :

Journées sur la technologie des lits fluidisés et dispersés, applications industrielles,

22-23 octobre 1979, Compiègne.

Prix du recueil : 250 F.

● Recueil des communications et des conférences plénières : 2 vol. (en anglais) :

ISCRE 6 – 6^e Symposium international sur le génie de la réaction chimique,

25-27 mars 1980, Nice.

Prix du recueil : 200 F.

S'adresser à la Société de Chimie Industrielle,
28, rue Saint-Dominique,
75007 Paris.

Tél. : 555.69.46.

Colloque sur le bois, matière première pour l'industrie chimique

3-5 juin 1981, Grenoble

La Section Centre-Est de la Société de Chimie Industrielle, avec la collaboration du C.T.P. (Centre Technique du Papier, Carton et Cellulose), de l'E.F.P. (École Française de Papeterie) et du CERMAV (Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales), organise un colloque, à Grenoble, du 3 au 5 juin 1981.

Programme provisoire

Mercredi 3 juin (après-midi) :

Ressources et aspects économiques

Ressources de la forêt française et politique forestière de la France,
par Ph. Leroy (Ministère de l'Agriculture, Nancy).

Les aspects économiques, la collecte, les coûts, les transports,
par G. Touzet (AFOCEL, Paris).

La forêt tropicale,

par G. Petroff et coll. (C.T.F.T., Nogent-sur-Marne).

La forêt brésilienne,

par P. Mayer (Belgo-Mineira, Brésil).

Jeudi 4 juin (matin) :

Nature, composition, morphologie du bois

(Président : M. Polge, Centre National de la Recherche Forestière, Nancy-Amance, Seichamps).

Relations entre l'ultrastructure du bois et la chimie,

par D. Goring (Paper and Pulp Research Institute of Canada, Pointe-Claire).

Carbonisation et perspectives nouvelles,

par Y. Schwob (École des Mines, Paris).

Etat d'avancement des techniques nouvelles de gazéification flash,

par X. Deglise (Université de Nancy).

Perspectives de développement de nouvelles filières de l'industrie de la cellulose,

par P. Monzie (Centre Technique du Papier, Grenoble) et A. Robert (École Française de Papeterie, Saint-Martin d'Hères).

Hydrolyse totale du bois,

par M. Regnault (Centre international de technologie appliquée, Collonges).

Jeudi 4 juin (après-midi) :

Traitements d'extraction

(Président : M. Cognard).

Les techniques d'extraction et les produits obtenus,

par M. Valade (Institut du Pin, Bordeaux).

Les biotechniques appliquées au bois,

par M. Metche (École Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires de Nancy).

La lignine, matière phénolique d'avenir ?

par J.-P. Sachetto (Institut Battelle, Genève).

Vendredi 5 juin (matin) :

Table ronde animée par M. Y. Bonnet (Président de la Section Centre-Est de la Société de Chimie Industrielle, Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lyon), sur le thème : **Quelles filières et quelles techniques pour quelles utilisations ?**

Renseignements et inscriptions

Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : 555.69.46.

Centre de Perfectionnement Technique

(Organisme de formation continue de la Société de Chimie Industrielle).

Programme des stages d'étude de la corrosion en 1981 (pour ingénieurs et cadres) :

1^{er} stage : 12 au 16 janvier 1981, base et facteurs d'étude des problèmes de corrosion.

2^e stage : 16 au 20 février 1981, méthodes de protection contre la corrosion par les traitements et les revêtements métalliques.

3^e stage : 17 au 20 mars 1981, protection contre la corrosion par les vernis, peintures et plastiques.

Ces stages auront lieu à Paris et sont organisés avec la participation du Cefracor.

Stage, Du bon usage des aciers inoxydables (pour ingénieurs et techniciens) :

base structurales des aciers inoxydables, généralités, propriétés chimiques,

4-5 février 1981, Paris.

Stage d'étude, L'industrie devant les problèmes de collage dans les assemblages métalliques et composites (pour ingénieurs et assimilés) :

3-4 février 1981, Paris.

Stage, La prévention des accidents du travail :

organisé avec le concours de personnalités du Ministère du Travail et de l'Industrie,

L'accident, son analyse, l'intégration de la sécurité et la fonction sécurité dans l'entreprise, responsabilités, nouveaux textes, le travailleur dans l'entreprise,
24-25 février 1981, Paris.

Stage de formation permanente, Formation générale en chimie élémentaire (pour agents techniques) :

organisé sous le patronage de la Société de Chimie Industrielle,

2 au 6 mars 1981, lois générales de la chimie,

30 mars au 3 avril 1981, chimie minérale,

4 au 8 mai 1981, chimie analytique, techniques, matériaux.

Stage, L'entreprise devant l'évolution des systèmes de télécommunication et de transmissions de données (pour ingénieurs et techniciens) :

le téléphone, la transmissions des données,

10-11 mars 1981, Paris.

Stage de formation permanente, Du bon usage de l'énergie dans l'industrie (pour ingénieurs et assimilés) :

sous le patronage de la Direction générale de l'Énergie et des matières premières,

31 mars-3 avril 1981, Paris.

Stage d'étude, La lutte contre la pollution des eaux, aspects techniques et réglementaires (ingénieurs et cadres) :

en collaboration avec le Ministère de l'Environnement et du cadre de vie,

généralités, assainissement général,

12-14 mai 1981, Paris.

Stage d'étude, Valorisation et traitement des déchets industriels (ingénieurs et cadres) :

déchets industriels banals ou toxiques,

24-26 mars 1981, Paris.

Stage d'étude, **Pollution atmosphérique, les différents polluants, leurs origines, leurs mesures, leurs effets** (cadres et assimilés) : avec la collaboration du Service des problèmes de l'atmosphère (Ministère de l'Environnement et du cadre de vie) et celles du Laboratoire de la Préfecture de Police de Paris et du Laboratoire d'hygiène de la Ville de Paris, 18-20 mai 1981, Paris (à l'hôtel Arcade, 2, rue Cambronne, 75015 Paris).

Stage, **Méthodes concrètes pour réaliser des économies de matières par l'analyse de valeur, exemples d'applications** (ingénieurs et cadres) : sous le patronage du Ministère de l'Industrie, Service des économies de matières premières, avec la participation d'A.P.T.E. (Application des Techniques d'Entreprises), 2-3 juin 1981, Paris.

Stage d'étude sur les **matériaux plastiques** (pour ingénieurs, techniciens supérieurs et assimilés) : structure générale de matières plastiques et relations entre structure et propriétés, essais spécifiques concernant les matières plastiques, choix des matériaux en fonction d'une application déterminée, la mise en œuvre des matières plastiques, 19-20 mai 1981, Paris (à l'hôtel Arcade, 2, rue Cambronne, 75015 Paris).

Renseignements et inscriptions

Centre de Perfectionnement Technique, 9, avenue Alexandre-Maistrasse, 92500 Rueil-Malmaison. Tél. : 749.79.13.

Tous ces stages auront lieu à Paris, à la Maison des Ingénieurs E.T.P. (6, rue Vital, 75016 Paris), sauf indication contraire indiquée dans l'annonce du stage.

In memoriam

Paul Vuillaume (1915-1980)

Le Président et les membres du Conseil d'administration de la Société de Chimie Industrielle ont le regret de faire part du décès de M. Paul Vuillaume, Président de la Société Kodak-Pathé, Conseiller du Commerce extérieur, Administrateur de l'Union des Industries Chimiques et de la Société de Chimie Industrielle (élu en 1975), Chevalier de la Légion d'Honneur, Officier de l'Ordre National du Mérite, survenu le 1^{er} novembre 1980.

En la personne de M. Paul Vuillaume, le Conseil de la S.C.I. perd un de ses membres les plus assidus qui n'a ménagé ni ses conseils, ni son appui à la Société, montrant ainsi à la suite de ses prédécesseurs que toute entreprise dynamique et soucieuse de son avenir ne peut se passer du concours de la recherche en chimie et en génie chimique, même lorsqu'elle ne fabrique ni ne vend aucun produit chimique.

Fédération Européenne du Génie Biologique

Le génie biologique, son statut scientifique

par N. W. F. Kossen

On a constaté, l'an dernier, un rapide accroissement de la vogue du génie biologique (ou biotechnologie) et on commence à s'interroger, aux Pays-Bas, sur la nature du génie biologique. L'opinion du profane varie entre « Le génie biologique est un autre exemple du nouvel habit de l'empereur » et « Le génie biologique est, plus ou moins, similaire aux techniques génétiques ». Il est donc nécessaire de le définir.

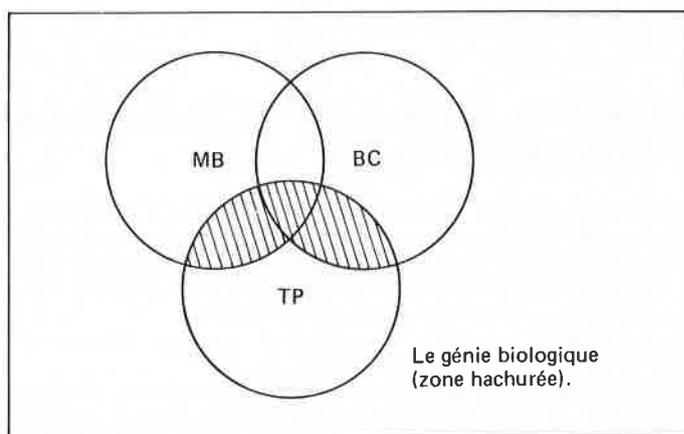
Au département Génie chimique de l'Université technologique de Delft, on s'est mis d'accord sur la définition suivante : « Le génie biologique est l'activité scientifique relative à l'application intégrée de la biochimie, de la microbiologie et de la technologie des procédés sur les systèmes biologiques, au profit des procédés industriels et de l'exploitation de l'environnement. » A partir de cette définition, un certain nombre de caractéristiques du génie biologique devient évident :

- Le génie biologique (GB) est l'activité intégrée des trois disciplines qui le constituent. La biochimie (BC), la microbiologie (MB) et la technologie des procédés (TP) contribuent au génie biologique, mais leurs praticiens ne sont pas obligatoirement des biotechnologistes (voir figure).

L'intégration signifie plus que la totalisation. C'est une conscience continue des possibilités, offertes par chaque discipline le constituant, pour la solution d'un problème particulier. C'est également l'interpénétration des méthodes de chaque discipline (macro-équilibres, simulation, utilisation des systèmes de régulation métabolique, etc.).

- La seule discipline biologique est la microbiologie. Les biotechnologistes ne sont intéressés que par la culture des cellules (micro-organismes et cellules végétales/ou animales), non par des ensembles de cellules plus structurés (organes, animaux, plantes, etc.).

- Le génie biologique tend vers l'application.



La méthodologie du génie biologique n'est pas encore, actuellement, bien développée. Elle le sera, dans un proche avenir, de façon analogue à la méthodologie de l'activité interdisciplinaire similaire : le génie chimique. Dans une certaine mesure, des méthodes seront rassemblées, adaptées et assimilées à partir d'autres disciplines, par exemple : la théorie pour le contrôle, la simulation, la modélisation structurée (quantitative), le génie génétique, l'isolement-, la modification- et l'immobilisation des enzymes, les macro-équilibres.

Le génie biologique bénéficiera de la recherche fondamentale de base dans les trois disciplines le composant. Toutefois, sa tâche sera d'intégrer avec succès les résultats obtenus par cette recherche dans les procédés économiquement réalisables qui sont basés sur des systèmes biologiques.

Fédération Européenne du Génie Chimique

3^e Symposium international sur l'agglomération

6-9 mai 1981, Nuremberg (R.F.A.)

Le 3^e Symposium international sur l'agglomération, qui se tiendra, à Nuremberg, du 6 au 9 mai 1981, est également la 242^e manifestation de la Fédération Européenne du Génie Chimique (F.E.G.Ch). Il est préparé et organisé par le Groupe de travail « Fragmentation, agglomération et tamisage » de la Fédération, en coopération avec le VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, le groupe de travail Arbeitsgemeinschaft für Pharmazeutische Verfahrenstechnik, l'Associazione Italiana di Metallurgia, le

Bundesverband Deutschen Kalkindustrie, le Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, la Société Française de Métallurgie, le Verein Deutscher Eisenhüttenleute et le Verein Deutscher Zementwerke.

Renseignements : NMA Nürnberger Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH, Messezentrum, D-8500 Nürnberg.

Symposium européen sur le génie alimentaire, les technologies de l'extraction des solides, la purification, la texturation

3-5 juin 1981, Milan (Italie)

Ce symposium européen est organisé par le Groupe de travail « Alimentation » de la Fédération Européenne du Génie Chimique, en collaboration avec l'AIDIC (l'Association italienne du génie chimique). Il est placé sous le patronage du C.N.R., le Conseil National de la Recherche italien.

La manifestation, qui est la 246^e de la Fédération, se tiendra, du 3 au 5 juin 1981, à Milan.

Renseignements : Istituto di Tecnologia Alimentaria, Università, via Celoria 2, I-20133 Milano.

Chem Control 81

8-11 septembre 1981, Laxenburg (Autriche)

Le 14^e Symposium européen, Chem Control 81, consacré au contrôle et aux opérations dans les ateliers chimiques par des calculateurs électroniques, se tiendra en Autriche, à Laxenburg (près de Vienne), du 8 au 11 septembre 1981.

La manifestation est organisée par le Groupe de travail « Emploi des calculateurs électroniques en génie chimique », le Verein Österreichischer Chemiker et le Chemisches Forschungsinstitut der Wirtschaft Österreichs.

présentées. Par ailleurs, des communications peuvent être proposées, les résumés et titres de communications devant parvenir, avant le 20 décembre 1980, au secrétariat du symposium. Le texte complet devra être envoyé, avant le 1^{er} juin 1981.

Langue du symposium : anglais, sans traduction simultanée.

Les organisateurs ont également prévu une exposition de matériels et d'équipements.

Renseignements : Chem Control 81, c/o Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, I-1010 Wien.

Appel aux communications

Durant le symposium, quatre conférences plénières seront

Symposium international sur l'enseignement du génie chimique

16-18 septembre 1981, Londres

Sur proposition de la Fédération Européenne du Génie Chimique, l'Institution of Chemical Engineers prépare un symposium international qui se tiendra à Londres, du 16 au 18 septembre 1981, et qui sera consacré à l'enseignement du génie chimique. Cette manifestation sera la 253^e de la Fédération.

Le symposium comporte 3 conférences plénières (invitées) et uniquement des communications par affiche.

La manifestation est organisée sur la base de sessions parallèles regroupant des groupes de discussion, chaque groupe ayant un

sujet spécifique assigné :

- les programmes d'étude du génie chimique.
- Les interactions avec l'industrie.
- L'entrée des ingénieurs dans la profession.

Les conférences par affiches seront consacrées aux différents systèmes d'enseignements des pays européens industrialisés.

Renseignements : Mr Barry Firth, The Institution of Chemical Engineers, 12, Gayfere Street, Westminster, London SW1P 3HP.

Fédération Européenne de la Corrosion

Films d'enseignement sur la corrosion

La Fédération Européenne de la Corrosion a créé une Fondation, l'European Corrosion Education Foundation, dont le premier objectif est la production de films éducatifs pour accroître la prise de conscience des possibilités de contrôle de tous les types de corrosion.

Ces films sont destinés aux ingénieurs et à tous ceux qui sont chargés de la conception industrielle. Ils pourront être également diffusés devant un plus large public, aux étudiants et au grand public. Ils seront disponibles (achat ou location) avec le commentaire en anglais ou dans une autre langue de la Communauté. Les quatre premiers films traitent du contrôle de la corrosion :

la conception : *Corrosion prevention by design* (disponible),
les revêtements : *Corrosion control by coatings* (en cours de réalisation),
la sélection des matériaux (en projet),
le contrôle de l'environnement (en projet).

Renseignements : European Corrosion Education Foundation Ltd., c/o Department of Metallurgy and Materials Science, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD (Grande-Bretagne).

Bulletin d'abonnement 1981

L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

1 AN - 10 NUMÉROS

Je désire souscrire un abonnement
à L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

France et zone franc
Autres pays / other countries

280 F
380 F

Nom, prénom/Name, surname

Organisme/Organization

Adresse/Adress

Date

Signature

Je vous règle la somme de

F par :

Please find enclosed the sum of :

- Mandat
 C.C.P. (joindre les 3 volets)
 Chèque

- Ordre de virement / Transfer Order
 Mandat postal international / International Postal Order

Les abonnements sont payables à la souscription /Subscription should be paid when entered

Rappelez la référence



sur votre chèque, virement ou mandat

Please enter the reference

on your cheque or order

C.C.P. 280-28 W Paris

Bulletin d'abonnement 1981

L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

1 AN - 10 NUMÉROS

Je désire souscrire un abonnement
à L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

France et zone franc
Autres pays / other countries

280 F
380 F

Nom, prénom/Name, surname

Organisme/Organization

Adresse/Adress

Date

Signature

Je vous règle la somme de

F par :

Please find enclosed the sum of :

- Mandat
 C.C.P. (joindre les 3 volets)
 Chèque

- Ordre de virement / Transfer Order
 Mandat postal international / International Postal Order

Les abonnements sont payables à la souscription /Subscription should be paid when entered

Rappelez la référence



sur votre chèque, virement ou mandat

Please enter the reference

on your cheque or order

C.C.P. 280-28 W Paris

à découper



Timbre

ITÉ CHIMIQUE

Abonnements

Saint-Jacques
05 PARIS

Timbre

ITÉ CHIMIQUE

Abonnements

Saint-Jacques
05 PARIS

Demandes et offres diverses

● Physico-chimiste, 33 ans, Docteur ès sciences (catalyse, chimie analytique), expérience recherche (5 ans), formation et encadrement à l'étranger (5 ans), connaissances anglais, informatique (Fortran IV) et brevets, cherche poste dans les domaines recherche, développement, contrôle, documentation ou formation.
Écrire à Soc. Chim., n° 276.

● Centre de recherche d'un laboratoire pharmaceutique international recrute : un responsable section chimie analytique. Doit être Docteur en 3^e cycle ou équivalent confirmé par une expérience des méthodes variées des dosages analytiques (HPLC, CPG, RMN, CCM...) appliquées à la recherche chimique et galénique.

Il doit avoir les qualités d'animateur nécessaire pour diriger une équipe technique de 5 personnes.

De bonnes connaissances en synthèse organique constituent pour lui un atout supplémentaire.

Lieu de travail : banlieue sud.

Envoyer C.V., photo, rémunération actuelle à Soc. Chim., n° 277.

● Échangerais logement et voiture pour un mois (été 81) à Washington, USA, avec équivalent à Paris ou région parisienne. Contacter : B. O. Fraser-Reid, University of Maryland, Department of chemistry, College Park. Maryland 20742, USA.

● Séjour post-doctoral :

Le professeur Nick Serpone (Département de chimie, Université Concordia, Sir Georges Williams Campus, 1455 Bd de Maisonneuve, Montréal, Québec H3G IM8) est disposé à accueillir un chercheur désirant faire un séjour au Canada pour quelques mois et s'intéressant à la photochimie des complexes par les techniques de cinétique rapide. Le séjour pourra être pris en charge dans le cadre du programme d'échange franco-canadien. Pour tous renseignements, écrire au professeur Serpone.

● Offre des échantillons des produits purissima, mentionnés dans le livre suivant, aux Laboratoires pour des recherches *systématiques* physico-chimiques ou biochimiques dans l'esprit de ce livre.

(Livre : P. Grammaticakis, Spectres à absorptions UV de composés organiques azotés et corrélations spectrochimiques, fasc. I, II et III.

Pour tous renseignements écrire à P. Grammaticakis, 13, rue Rollin, 75005 Paris.

● Vendons collection complète Chemical abstracts, 1907 à 1980. Mise à prix 80 000 F. Tél. : 528.90.25 (Poste 352).

● A vendre : SMA 4 Plus, état impeccable. 6 U. Laboratoire P.B.S.A., 20, rue Larrey, 65000 Tarbes. Tél. : (62) 34.19.59.

● J.H. 24 ans. Ing. Chim. ENSC Strasbourg, cherche emploi en fabrication ou recherche appliquée. Écrire à F. Monlezun, 105, avenue de Tivoli, 33100 Le Bouscat. Tél. : (56) 08-51-44.

Table des annonceurs

J.C.R.	Couv. II	MALLET	20
SIEMENS	4	GILSON	36
VARIAN	6	UNIVERSITÉ DE DHAHRAN	36
S.C.F.	19-26-53	C.N.R.S.	50

