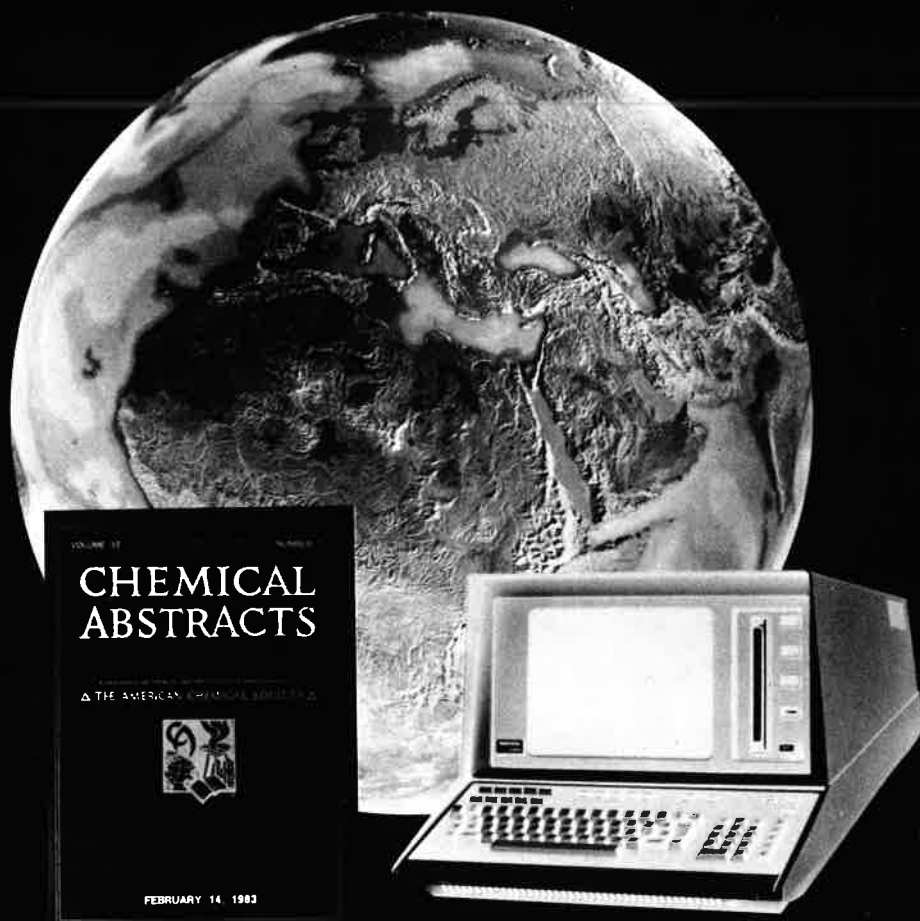


l'actualité chimique

octobre 1983

**éditée par
la Société Chimique de France et la Société de Chimie Industrielle**



Une Ressource Mondiale Pour la Communauté Scientifique Internationale

Chemical Abstracts Service (CAS) aide les scientifiques à tirer profit des découvertes de leurs collègues du monde entier.

Bien que nous soyons établis aux Etats-Unis, plus de 70% des publications scientifiques que nous analysons et indexons proviennent d'autres pays. Près des deux-tiers des utilisateurs des services de CAS résident à l'extérieur des Etats-Unis. Pour répondre aux besoins de ces utilisateurs, des organismes implantés en France, en République Fédérale Allemande, en Grande-Bretagne et au Japon collaborent à la distribution des services de CAS.

Pour obtenir un exemplaire de notre catalogue 1983, veuillez prendre contact avec l'un des organismes auxquels nous sommes associés qui dessert votre secteur, en faisant référence à la présente annonce.

en France :

Centre National de l'Information Chimique
La Maison de la Chimie
28, ter, rue St Dominique
75007 Paris, France

en Grande-Bretagne, République d'Irlande, Danemark, Finlande, Norvège, Suède, et aux Pays-Bas :

The Royal Society of Chemistry
The University
Nottingham, NG7 2RD
Royaume-Uni

en République Fédérale Allemande :

Verlag Chemie
CA Vertrieb
Postfach 1260/1280
D-6940 Weinheim
République Fédérale Allemande

au Japon :

Japan Association for International Information
Gakkai Center Building
2-4-16 Yayoi, Bunkyo-ku
Tokyo 113, Japon

autres pays :

Chemical Abstracts Service
P. O. Box 3012
Columbus, OH 43210
Etats-Unis

Ces organismes associés acceptent les règlements pour les services de CAS dans leur monnaie nationale.
© 1983 pour l'American Chemical Society

l'actualité chimique

Directeur de la publication

Jean-Claude Balaceanu

Président de la S.C.F.

Comité de rédaction

Président : **Marcel Rohy**

Marc Chérest

Secrétaire général de la S.C.F.

Francis Fauvarque

Vice-Président de la S.C.F.

Robert Guillet

Délégué général de la S.C.I.

Robert Mas

Administrateur de la S.C.I.

Paul Arnaud

Université Grenoble 1

Roland Audebert

E.S.P.C.I. (Paris)

Robert Azerad

Institut de Biochimie (Orsay)

Roger Ben Aim

Université P. et M. Curie (Paris)

Jean-Pierre Billon

Rhône-Poulenc (Vitry-sur-Seine)

François Chappuis

Direction des Industries Chimiques (Paris)

Jean-Claude Charbonnier

I.R.S.I.D. (Saint-Germain-en-Laye)

Alain Derome

Union des Industries Chimiques (Paris)

Henri Dupin

C.N.A.M. (Paris)

Gérard Folcher

C.E.N. (Saclay)

Jean Fouché

Rhône-Poulenc (Paris)

Roland Gauguin

Rhône-Poulenc (Paris)

Jean-Paul Guetté

C.N.A.M. (Paris)

André Képès,

Jean-Marie Lebeault

U.T.C. (Compiègne)

Pierre Leprince

I.F.P. (Rueil-Malmaison)

Georges Maire,

Jean Miquoy

Chimie et Ecologie (Paris)

Roger Papp

P.C.U.K. (Paris)

Philippe Pichat

A.P.C. (Paris)

André Picot

I.C.S.N. (Gif-sur-Yvette)

Alexandre Revcolevschi

Université Paris-Sud (Orsay)

Georges Soussan

Université Paris-Sud (Orsay)

Jean Ville

S.N.E.A. (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**

Rédactrice : **Maryse Damiens**

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 1983

(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 312 F (T.T.C.) à cette revue.

Non-membres

France 489 F (T.T.C.)

Europe, Afrique du Nord 470 F

Autres pays (envoi par avion) 580 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 70 F

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



Seule, Varian vous propose des systèmes d'AA, à la fois à prix modérés et aux performances garanties.

La philosophie de Varian a toujours été de proposer à l'utilisateur un système d'AA homogène, plutôt qu'une gamme d'appareils et d'accessoires qui n'ont pas été conçus spécifiquement pour fonctionner comme un ensemble cohérent.

Nous offrons ainsi, la gamme la plus complète d'accessoires de haute performance existant sur le marché, conçue pour une efficacité optimale de chaque système.

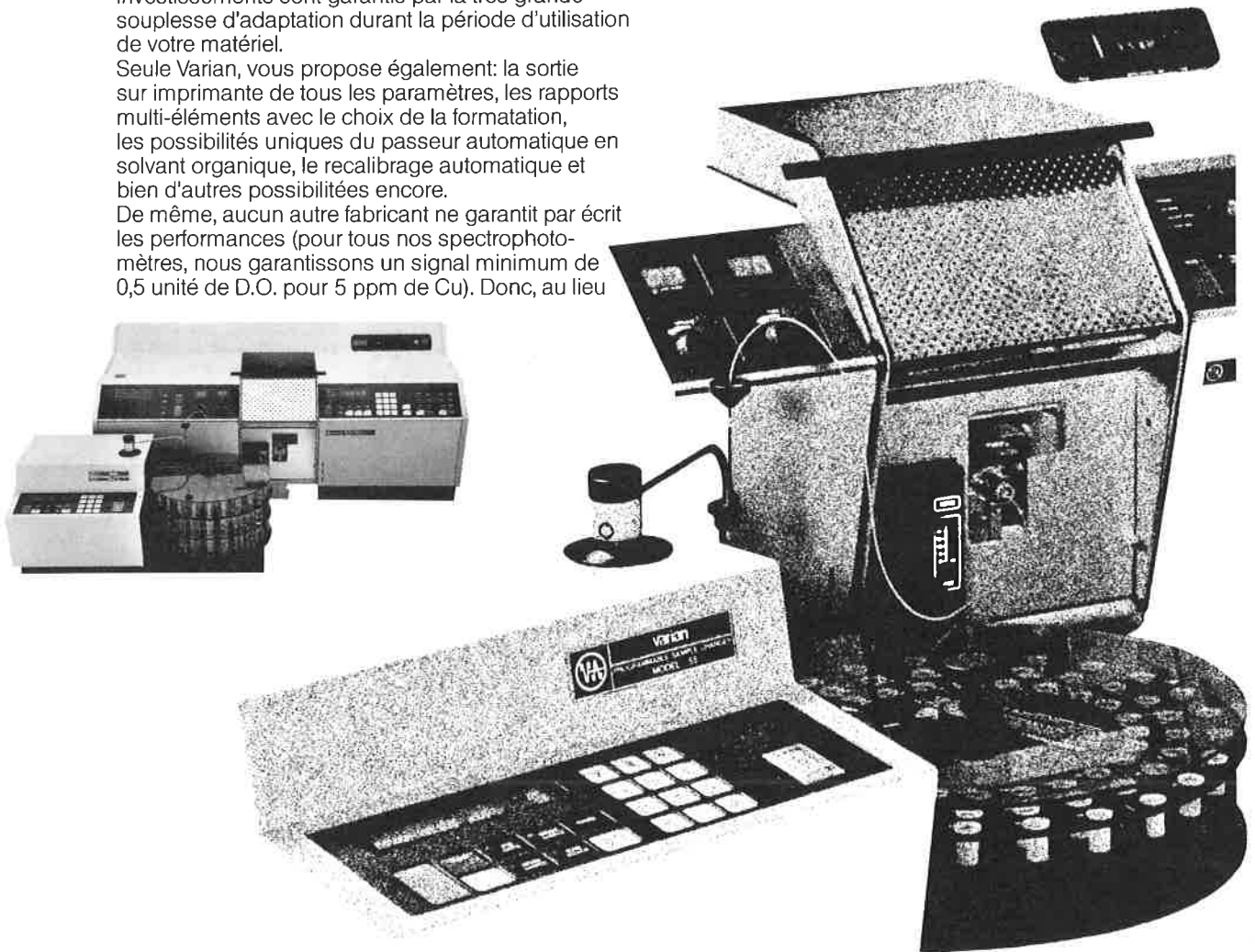
Tous nos accessoires, tel le four graphite GTA 95 ou le passeur automatique PSC 55 ont été développés de manière à rivaliser en performances avec nos appareils les plus sophistiqués. C'est ainsi, que vos investissements sont garantis par la très grande souplesse d'adaptation durant la période d'utilisation de votre matériel.

Seule Varian, vous propose également: la sortie sur imprimante de tous les paramètres, les rapports multi-éléments avec le choix de la formatation, les possibilités uniques du passeur automatique en solvant organique, le recalibrage automatique et bien d'autres possibilités encore.

De même, aucun autre fabricant ne garantit par écrit les performances (pour tous nos spectrophotomètres, nous garantissons un signal minimum de 0,5 unité de D.O. pour 5 ppm de Cu). Donc, au lieu

de rechercher le moins cher, contactez nous pour avoir des systèmes AA de très haut rapport performance/prix, d'un coût moins élevé à long terme. Pour de plus amples informations sur nos systèmes AA simple faisceau 1275 à prix modéré, et nos systèmes double faisceau 1475, entourez le numéro du service lecteur. Vous recevrez à cette occasion, gratuitement, une brochure technique sur l'AA.

L'automatisme bien pensé de Varian



Varian S.A. / Quartier de Courtabœuf / B.P. 12 / F-91941 Les Ulis Cedex / Tél. (6) 907 78 26
Varian S.A. / N.V. / Av. Charles-Quint 545 / Keizer Karellaan 545 / B-1080 Bruxelles / Brussel / Tél. (02) 466 20 00
Varian International AG / 71, av. Bois-de-la-Chapelle / CH-1213 Genève / Tel. (022) 93 10 46

AA / 84,301 / AC

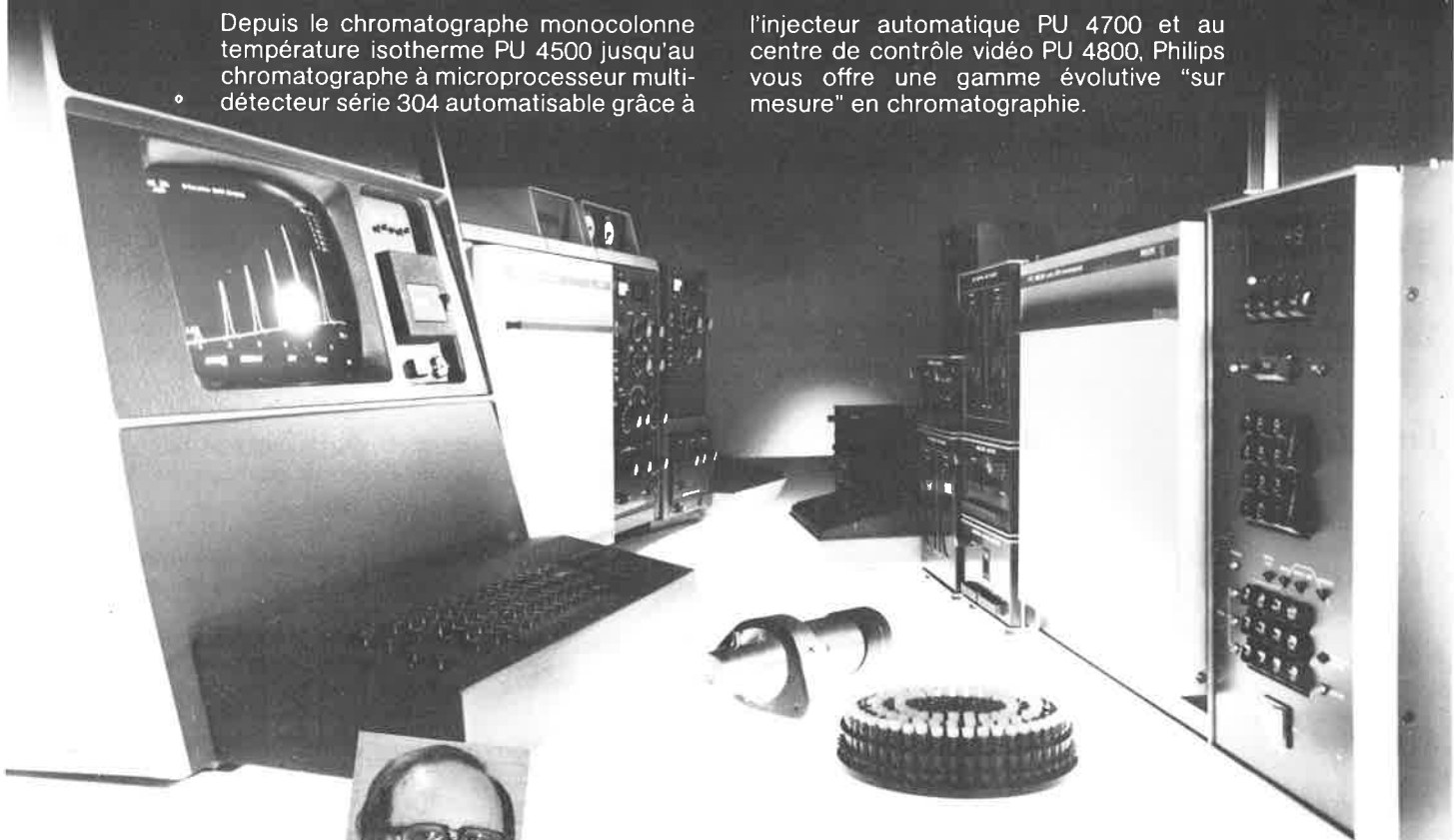
Faisons le point	7	Les silicones : synthèse, propriétés, applications par M. Lefort et P. Brison
Prospective	12	Rapport de prospective de la Section 10 du CNRS
Méthodes et techniques	20	La photoacoustique : une résurrection réussie par J. Badoz, A. C. Boccara et D. Fournier
Industrie	29	Régénération des catalyseurs pétroliers: Récupération des métaux valorisables par Georges Berrebi
Économie	33	La place de la chimie dans l'économie par Marcel Bohy
Enseignement	42	Sur l'enseignement de la cinétique hétérogène et de la catalyse de contact : • Un exemple de travaux pratiques et de travaux dirigés de cinétique hétérogène : étude de la sulfuration du cuivre par M. Lambertin et J.-P. Larpin • L'apport de la cinétique hétérogène à la compréhension des mécanismes généraux de la cinétique chimique par J. Besson • Sur l'enseignement de la cinétique hétérogène par P. Barret
Sécurité	49	Réactions chimiques et produits dangereux : Note n° 3
Bibliographie	51	
Communiqués	55	
Informations	59	Entretien avec M. Bénard
En résumé	72	La RMN du ^{29}Si : un nouvel outil pour le chimiste organicien par M ^{me} Grignon-Dubois
La page du C.N.R.S.	76	
<hr/>		
F.F.C.	79	
G.A.M.S.	79	Journée de chromatographie du 8 décembre 1983, à Paris
Société Chimique de France	80	Division Chimie du solide : Journées d'Orsay des 27 et 28 octobre 1983 Sections régionales : Section Bretagne - Pays de Loire Section Auvergne
Société de Chimie Industrielle	81	Livres reçus Nécrologie : M. Marcel Maroy Sommaire de la revue Analisis

Couv. III Demandes et offres diverses. Table des annonceurs

Chromatographes en phase gazeuse. De la recherche à la routine.

Depuis le chromatographe monocolonne température isotherme PU 4500 jusqu'au chromatographe à microprocesseur multi-détecteur série 304 automatisable grâce à

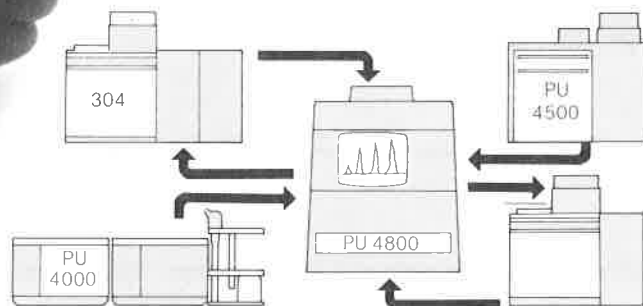
l'injecteur automatique PU 4700 et au centre de contrôle vidéo PU 4800, Philips vous offre une gamme évolutive "sur mesure" en chromatographie.



Responsable du produit : Patrick Saint-Martin. 830.11.11

L'association du nouveau centre de contrôle vidéo pour chromatographie PU 4800 et de 1 à 4 chromatographes série 304 est l'un des systèmes les plus

souples et les plus puissants du marché. Le PU 4800 grâce à sa capacité mémoire maximum de 192kBytes permet de visualiser simultanément 4 chromatogrammes sur l'écran vidéo et de traiter les informations avec 2 programmes. Le programme "chromatographie" pour le traitement normal des données chromatographiques et le "BASIC" pour les calculs spéciaux tels que le traitement statistique des informations.



Analyse

PHILIPS

L'avance technologique

Philips Science et industrie

Division de la S.A. PHILIPS INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE

BOBIGNY 93002 Cedex - 105, rue de Paris - B.P. 62 - (1) 830-11-11

LILLE 59014 - 47, rue Barthélémy Delespaul - (20) 30.77.73

LYON 69009 - 25, avenue des Sources - (7) 835.70.00

MARSEILLE 13011 - Traverse de la Montre - La Valentine - (91) 44.00.60

NANTES 44471 - B.P. 75 - Carquefou Cedex - (40) 49.11.27

STRASBOURG/NANCY 67000 - 4, rue de Niederbronn - (88) 36.18.61

TOULOUSE/BORDEAUX 33017 - 25, bd Silvio Trentin - (61) 47.75.52

AFRIQUE et OUTRE-MER : PARIS 75008 - 33, rue la Boétie - (1) 225.00.80

Nom _____

Société _____

Fonction _____

Adresse _____

Ville _____

A6/81 AC

M. Lefort ¹P. Brison ¹

LES SILICONES :

synthèse, propriétés, applications

Généralités

Née pendant la dernière guerre, l'industrie des silicones s'est développée avec un taux de croissance généralement supérieur à la P.I.B. des pays industrialisés.

Le marché annuel des silicones, voisin de 20 000 tonnes en 1965, doit être un peu supérieur à 300 000 tonnes aujourd'hui ce qui est encore faible par rapport aux autres matières plastiques (> 10 M.t. de PVC). Cette utilisation est limitée à peu près uniquement aux pays hautement industrialisés dont la consommation en silicones peut être une mesure de l'indice d'industrialisation (États-Unis, Europe et Japon représentent près de 90 % de cette consommation).

Bien que leur progression semble actuellement s'effectuer sur un rythme moins élevé, on peut, sans crainte de se tromper, affirmer que les silicones ont encore un bel avenir devant elles, non seulement dans les pays qui s'industrialisent, mais même en Europe qui est encore très en retard sur les États-Unis.

Après avoir défini ce qu'est une silicone, nous rappellerons les principes de la synthèse des monomères de base et la définition des principales familles de produits concernés, pour terminer un examen de leurs applications, l'ensemble de l'exposé se situant à un niveau purement industriel.

1. Qu'est-ce qu'une silicone ?

On entend par silicone tous les composés comportant des enchaînements polysiloxaniques de type :

- $R_3SiO_{1/2}$ M
- R_2SiO D
- $RSiO_{3/2}$ T
- SiO_2 Q

ou même

Ils résultent de l'hydrolyse des chlorosilanes correspondants



Les substituants R les plus importants du point de vue des applications industrielles sont toujours des méthyles et, à un degré moindre, des phényles.

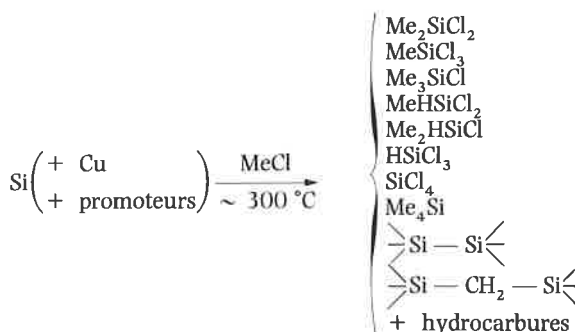
2. Préparation des siloxanes de base

Les siloxanes de base sont obtenus par polycondensation,

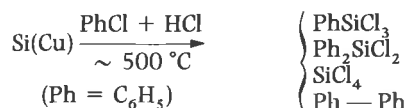
réarrangement ou polymérisation des produits de l'hydrolyse ou de la cohydrolyse de chlorosilanes.

2.1. Les chlorosilanes

Les principaux méthyl- et phénylchlorosilanes proviennent des synthèses de Rochow résumées dans les deux tableaux suivants :



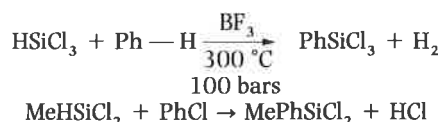
Cette réaction est très sélective en diméthylchlorosilane, le méthyltrichlorosilane, le méthylchlorosilane et le triméthylchlorosilane étant les coproduits les plus importants.



Il est possible de faire varier plus largement les sélectivités en agissant sur les conditions de la réaction et sur le rapport PhCl/HCl.

Il existe, cependant, d'autres moyens industriels d'accès aux phénylchlorosilanes :

• à partir d'un hydrogénéochlorosilane que l'on fait réagir sur le benzène ou le chlorobenzène à température (300-800 °C) et pression (85-125 bars) élevées et en présence d'un catalyseur tel qu'un trihalogénure de bore, ou le chlorure d'aluminium.



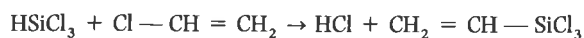
¹ Rhône Poulenc - Spécialités chimiques, Usine Silicones, B.P. 22, 69190 Saint-Fons.

- par voie organométallique :

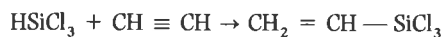


Ces procédés permettent, en particulier, l'obtention de silanes possédant des groupements méthyle et phényle sur le même atome de silicium.

Les vinylchlorosilanes, indispensables pour la fabrication de certaines familles de silicones, sont généralement fabriqués par réaction entre un hydrogénosilane et le chlorure de vinyle.



On peut également faire appel à une réaction d'hydrosilylation entre un hydrogénosilane et l'acétylène.



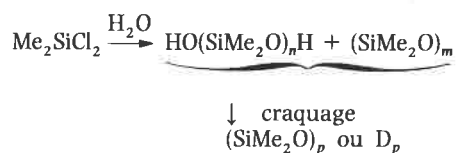
Enfin, les autres alkylsilanes, dont l'importance est limitée, sont obtenus à l'aide de réactions du même type entre un hydrogénosilane et un hydrocarbure éthylénique.

2.2. Les siloxanes

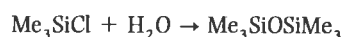
L'hydrolyse d'un chlorosilane ou la cohydrolyse d'un mélange de chlorosilanes conduisent à des polysiloxanes.

Les plus importants sont issus du diméthylchlorosilane dont l'hydrolyse conduit à un mélange de polysiloxanes cycliques ou linéaires α, ω -dihydroxylés qui constitue le produit de base pour la fabrication des fluides et des élastomères.

L'obtention de polysiloxanes de poids moléculaires élevés impose un traitement de cet hydrolysate afin d'éliminer les impuretés gênantes. On effectue un craquage thermique sur potasse qui conduit à un mélange de siloxanes cycliques (essentiellement D_4 et D_5)



L'hydrolyse du triméthylchlorosilane conduit à l'hexaméthylidisiloxane qui servira de limiteur de chaînes lors de la fabrication des polysiloxanes linéaires.



3. Huiles et gommages

La polymérisation anionique ou cationique des cycliques D_n en présence de bloqueurs de chaînes (M) fournit des huiles et des gommages.

Cette polymérisation (à 140-150 °C) conduit à un équilibre entre les chaînes linéaires désirées et les siloxanes cycliques, à un taux d'environ 15 % de cycliques.

Ces derniers doivent être éliminés par dévolatilisation sous pression réduite (180-260 °C).

On obtient ainsi :

3.1. des huiles dites « bloquées » de formule générale $M.D_n.M$, dont la viscosité est réglée par la quantité de groupements M mise en œuvre.

Ces huiles sont généralement disponibles à des viscosités comprises entre 0,65 (pour $n = 0$) et $2,5 \cdot 10^6$ mm²/s.

Elles peuvent être utilisées telles quelles ou servir de base à la fabrication :

- d'émulsions
- d'antimousses par addition d'une petite quantité de charge
- de pâtes et de graisses

3.2. des gommages, polysiloxanes de masses moléculaires très élevées (de l'ordre de 500 000) et de viscosité pouvant atteindre 10 à 20 millions de mm²/s. Elles sont surtout utilisées pour l'élaboration des élastomères vulcanisables à chaud.

Elles contiennent généralement quelques groupements Si-vinyle qui faciliteront la vulcanisation de l'élastomère. Elles peuvent également contenir des groupements phényles pour les élastomères destinés aux basses températures ou à des applications dans l'amortissement.

Cette famille de polysiloxanes est complétée par :

3.3. des huiles réactives.

La polymérisation des cycliques en présence d'eau conduit à des hauts polymères α, ω -dihydroxylés de forme HO-D_n-OH qui servent de base aux élastomères dits « vulcanisables à froid ».

Enfin, des polysiloxanes comportant des groupements silicium-vinyle ou silicium-hydrogène sont les produits de base pour certains élastomères dont la réticulation s'effectue par une réaction d'hydrosilylation.

4. Les élastomères

Ce sont des produits élastomériques obtenus par réticulation de polysiloxanes linéaires. Une des caractéristiques des silicones étant la faiblesse de leurs forces de cohésion, on fait appel à des silices renforçantes pour en augmenter de façon importante les propriétés mécaniques.

En faisant varier :

- le taux, la nature et le traitement de la charge (silice),
- la nature du polysiloxane,
- le taux et le mode de réticulation

il est possible d'accéder à un grand nombre de types d'élastomères.

On classe ces élastomères suivant le mode de réticulation.

On distingue ainsi :

- les élastomères vulcanisables à chaud,
- les élastomères « vulcanisables à froid » monocomposants; dénomination impropre, la réticulation s'effectuant en fait sous l'action de l'humidité atmosphérique.
- les élastomères vulcanisables à froid bicomposants.

A ces trois classes, il faut ajouter une dernière née, celle des élastomères silicones pompables (ESP) dont le mode de réticulation correspond à celui de la première ou de la seconde classe mais dont la composition ou les composants sont suffisamment fluides pour être véhiculés par pompage au cours de la mise en œuvre.

4.1. Élastomères vulcanisables à chaud (EVC)

Un EVC est, en général, constitué :

- d'une gomme silicone (masse moléculaire $\approx 500\,000$),
- d'une charge renforçante,
- d'un agent de réticulation (peroxyde),
- de divers additifs : agents « antistructures », colorants, etc.

La gomme comporte quelques groupements vinyle (de l'ordre de 0,2 %, exprimé en MeViSiO); on peut également utiliser un mélange de gommages.

La charge renforçante est une silice de combustion ou de précipitation, présentant une morphologie spéciale. Elle peut être utilisée telle quelle ou préalablement traitée pour réduire le nombre de ses groupements OH. On peut également ajouter des charges non renforçantes pour réduire le coût lorsqu'il n'est pas nécessaire d'avoir des propriétés mécaniques très élevées ou pour augmenter la dureté.

L'agent de réticulation est en général un peroxyde qui peut être ajouté lors de la préparation de la composition ou lors de la replastification sur mélangeur à cylindres avant emploi.

La réticulation en atmosphère d'air chaud, sans pression, sera de préférence effectuée par le peroxyde de dichloro-2,4 benzoyle entre 105 et 130 °C; sous pression, on pourra utiliser le peroxyde de cumyle entre 160 et 200 °C ou le bis (tertiobutylperoxy)-2,5 diméthyl-2,5 hexane.

Cette réaction met en jeu les groupements méthyle du polysiloxane (réticulation par $\equiv \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Si} \equiv$) ou préférentiellement un groupement vinyloxy et un méthyle (réticulation par $\equiv \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Si} \equiv$).

Au cours du stockage les compositions durcissent : pour réduire cette tendance et faciliter la replastification on ajoute des « antistructures » qui évitent la formation de liaisons physiques fortes au cours du vieillissement et de la mise en œuvre. On peut utiliser pour cela des α, ω -dihydroxypolysiloxanes à chaînes très courtes (quelques atomes de silicium).

Outre les propriétés habituelles des silicones dont nous parlerons ultérieurement d'autres qualités sont souvent recherchées. Parmi celles-ci, on peut signaler :

- la faible déformation rémanente à la compression (DRC),
- la non réversion (chute des propriétés en milieu confiné),
- la réduction de la propagation de la flamme,
- la tenue aux huiles.

On peut optimiser ces caractéristiques, qui résultent le plus souvent de compromis, en agissant sur les taux et la nature des constituants de base ou en ajoutant des additifs spéciaux (dérivés de métaux de transition par exemple).

Les propriétés mécaniques optimales peuvent être atteintes directement lors de la vulcanisation ou nécessiter une post-cuisson comme c'est le cas, en particulier, pour les EVC utilisés à haute température.

4.2. Élastomères vulcanisables à froid (EVF)

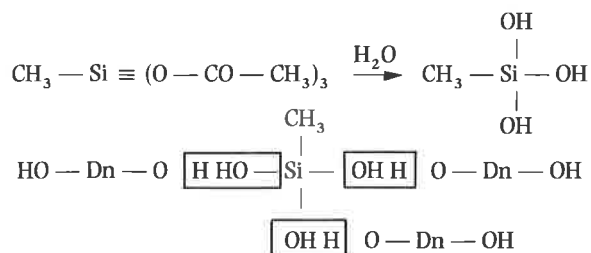
4.2.1. EVF monocomposants

Une composition d'EVF monocomposant contient :

- un polysiloxane α, ω -dihydroxylé,
- un agent de réticulation du type RSiY_3 ou SiY_4 où Y est un groupement hydrolysable (acyloxy, amino, cétiminoxy, alcoxy...),
- une charge (silice),
- un catalyseur : sel métallique à caractère acide de Lewis, ou base,
- éventuellement des pigments colorés.

Au contact de l'humidité atmosphérique les liaisons SiY s'hydrolysent et créent des nœuds de réticulation.

Ainsi, avec le méthyltriacétoxy silane, agent de réticulation très employé, la réticulation peut se schématiser globalement de la façon suivante :



En fait, la réaction est plus complexe.

4.2.2. EVF bicomposants

Leur réticulation peut s'effectuer à température ambiante après mélange de deux composants. Cependant, on peut avoir recours à un léger chauffage pour réduire la durée de cette réticulation.

Suivant le type de produit la prise peut nécessiter de 8 à 24 h à 20 °C, environ 4 h à 65 °C, 1 h à 100 °C ou 15 minutes à 150 °C.

Il existe deux types de produits se différenciant par la réaction mise en œuvre lors de la réticulation :

- soit condensation d'un polymère α, ω -dihydroxylé avec un agent de réticulation tel qu'un silicate ou un polysilicate d'alkyle. La réaction est favorisée par un catalyseur (dérivé de l'étain), et l'eau nécessaire à la condensation est présente dans l'un des constituants; (le schéma de réticulation est le même que dans le cas des EVF monocomposants)
- soit hydrosilylation, l'un des composants comportant des liaisons SiH et l'autre des liaisons Si-Vi et un catalyseur (en général dérivé du platine).

4.3. Élastomères « pompables » ESP

Une nouvelle famille d'élastomères silicones et les machines permettant de les mettre en œuvre sont apparues récemment sur le marché. Il s'agit de systèmes bicomposants de faible viscosité mélangés extemporanément; le mélange est injecté dans un four où la réticulation est suffisamment rapide pour permettre des cadences élevées.

5. Résines

Les résines silicones les plus courantes sont à base de méthylphénylpolysiloxanes comportant des motifs D, T, voire Q. Elles peuvent également comporter des groupes vinyliques qui permettront d'effectuer la réticulation finale par polymérisation ou des groupements alcoxylés qui facilitent la polycondensation.

Elles se préparent, en général, par cohydrolyse d'un mélange de chlorosilanes dont au moins un est tri ou tétrafonctionnel, quelquefois en présence d'un alcool. On obtient ainsi un condensat encore riche en hydroxyle qui constitue une résine de base non « avancée » et qui se présente en général sous la forme d'une solution concentrée de l'ordre de 70 % dans un solvant organique.

Cette résine de base seule, ou en mélange avec d'autres résines du même type ou des résines purement organiques telles que des polyesterphthaliques, est polycondensée en présence d'un catalyseur qui peut être un sel organique d'un métal (zinc, fer, cobalt...) ou une base organique. On l'amène ainsi à la viscosité requise pour l'application envisagée et l'on réduit le temps de cuisson nécessaire à sa mise en œuvre.

La résine est ainsi amenée à un degré de polymérisation aussi avancé que possible tout en lui conservant :

- une durée de conservation au stockage convenable
- une viscosité acceptable
- une durée de réticulation finale réduite au minimum.

On caractérise en général une résine par son rapport R/Si compris entre 1 et 1,7 ($R/Si = \text{Me}/Si + \text{Ph}/Si + \text{Vi}/Si$). L'augmentation du rapport Me/Si augmente la dureté, la fragilité et le caractère hydrofuge; il existe des résines méthyle pures. En revanche, lorsqu'on augmente le rapport Ph/Si on améliore la résistance à la chaleur et aux agents climatiques, ainsi que la souplesse, la thermoplasticité, la compatibilité avec les produits organiques et en particulier avec les autres résines organiques. Les résines silicones comportant des groupements alcoxyle sont particulièrement adaptées à la préparation des résines mixtes par co-condensation et/ou réticulation avec des résines époxydes, acryliques ou des alkydes.

Les résines hydroxylées, qui sont les plus courantes, sont « cuites » avec libération d'eau en général sous l'action du catalyseur d'avancement.

La formation du réseau avec les résines sans solvant comportant

des groupements vinyliques, et qui se présentent sous forme de liquides plus ou moins visqueux ou de solides fusibles, est effectuée par chauffage en présence d'un peroxyde.

La structure des résines silicones est très complexe. Le réseau n'est pas aussi réticulé que le taux de segments T ou Q pourrait permettre de le supposer, en raison de la grande aptitude des chaînes siloxaniques à former des cycles et en particulier des cycles à quatre liaisons Si—O; cette aptitude et les différences de vitesse d'hydrolyse des chlorosilanes suivant leur fonctionnalité expliquent la formation de structures type échelle ou de « cages ».

6. Propriétés générales des polysiloxanes :

- tenue thermique
- tenue aux basses températures
- résistance aux agents atmosphériques et à l'ozone
- faible variation des constantes physiques avec la température
- caractère hydrophobe
- incompatibilité avec de nombreuses matières organiques
- antiadhérence
- faible tension superficielle
- inertie physiologique et exceptionnelle absence de toxicité
- propriétés diélectriques élevées
- forte perméabilité aux gaz
- combustibilité très limitée.

La **stabilité thermique** due à l'enchaînement Si-O-Si à forte énergie de liaison est la qualité la plus remarquable des silicones qui peuvent dans la majorité des cas être utilisés entre — 50 et 250 °C sans variation fondamentale de leur état physique. Dans certains cas cette plage peut être élargie de — 160 °C à + 320 °C voire 500 °C pour certains dérivés des résines.

La **faible variation des caractéristiques physiques avec la température** permet l'utilisation des fluides silicones dans une vaste plage de température car leur viscosité évolue beaucoup moins que celle des huiles minérales ou organiques classiques. Quant aux élastomères, ils conservent leur souplesse et leur élasticité aux basses comme aux hautes températures.

L'**inertie chimique** est exceptionnelle en ce qui concerne la résistance à l'oxydation et à l'hydrolyse et se traduit par une très bonne tenue aux agents atmosphériques, aux radiations et même aux bactéries et moisissures.

La **tension superficielle** très faible des fluides silicones (environ 20 dynes/cm) est responsable de leurs propriétés antimousses et de leur rôle de régulateur de cellules dans la fabrication des mousses plastiques.

Les **propriétés diélectriques** excellentes sont peu affectées par la chaleur et l'humidité et sont conservées dans le domaine des hautes fréquences.

L'**incompatibilité** des silicones avec de nombreuses matières organiques est utilisée dans la fabrication d'agents de démoulage et de revêtements anti-adhérents.

La **perméabilité aux gaz** des élastomères silicones, très supérieure à celle des autres élastomères naturels ou synthétiques, est mise à profit dans la fabrication de membranes perméatives.

L'**absence de toxicité** autorise l'emploi de silicones spécialement contrôlés dans de nombreuses applications en cosmétologie, dentisterie, chirurgie et pharmacie, ainsi que dans les industries alimentaires.

7. Applications des principales familles de produits

7.1. Fluides et dérivés

Agents de démoulage

La stabilité aux températures élevées, la faible tension superficielle, l'inertie vis-à-vis des moules et des polymères, présentés par les silicones sont depuis très longtemps mises à profit dans des procédés de moulage à chaud. On les utilise en général sous forme d'émulsions aqueuses et les moules sont traités par pulvérisation. Les silicones trouvent ainsi des emplois dans le moulage du caoutchouc, en particulier dans la confection des pneumatiques.

Antimousses

Ils sont préparés à partir d'huiles diméthylpolysiloxaniques plus ou moins modifiées et se révèlent particulièrement efficaces à faible dose dans pratiquement tous les milieux. Ils sont utilisés dans de nombreuses opérations de génie chimique, les fabrications de produits moussants, l'extraction pétrolière et les industries alimentaires et pharmaceutiques.

Applications électriques

Leurs propriétés diélectriques alliées à la stabilité thermique, à l'inertie chimique et à l'absence de toxicité en font des produits particulièrement adaptés aux exigences d'emploi dans les transformateurs électriques. On utilise pour cela un fluide de viscosité 50 mm²/s (en remplacement des polychlorobiphényles).

Amortissement

La remarquable résistance des polysiloxanes aux efforts de cisaillement intenses et prolongés leur ouvre des débouchés comme fluides d'amortissement. Leur bon comportement vis-à-vis des radiations permet leur utilisation dans certains secteurs des centrales nucléaires.

Santé humaine

Des tonnages importants d'huiles silicones sont utilisés en cosmétologie, pharmacie (additifs ou matières actives pour l'élaboration de médicaments) en médecine (lubrification d'instruments).

Transfert de calories

On utilise suivant les températures soit des huiles « diméthyle » soit des huiles « méthylphényle » pour des bains thermostatés ou pour le transport de calories dans les capteurs solaires.

Lubrification

Des fluides silicones plus ou moins modifiés (par adjonction d'additifs ou présence dans les molécules de substituants particuliers comme des radicaux chlorophénylés) sont utilisés dans un bon nombre d'industries présentant des conditions de température et d'environnement sévères (roulements, vannes, mouvements de va-et-vient, trépan de forage, filetages, paliers, lames de ciseaux, fil à coudre, horlogerie et micromécanique).

Chromatographie

Les analystes connaissent bien les phases stationnaires à base de silicones pour la chromatographie gaz/liquide; dans cet emploi on utilise la bonne stabilité des huiles silicones et leur aptitude à donner des liaisons très solides avec les silices ou les alumines.

Fluides pour pompes à diffusion

L'emploi de fluides « méthylphénylpolysiloxanes » stables à la chaleur, résistant bien à l'oxydation et à l'hydrolyse présentant une très faible tension de vapeur, a permis d'atteindre des pressions de l'ordre de 5.10⁻⁷ torr.

Divers

Des huiles silicones plus ou moins modifiées (certaines « modifications » pouvant même entraîner la solubilité dans l'eau)

sont susceptibles d'applications particulières : produits d'entretien (effet antibuée), additifs pour peintures (action antirayure, agents de tension des feuillets) et surtout additifs régulateurs de cellularisation pour les mousses organiques (copolymères silicones-polyoxydes d'alcoylène).

7.2. Élastomères vulcanisables à chaud

Les EVC sont commercialisés soit sous forme de mélange-maître à catalyser par l'utilisateur, soit prêts à l'emploi.

Après mise en forme sur extrudeuse, sur calandre ou sur presse à mouler (par injection, transfert ou compression), ils subissent en principe deux traitements thermiques : vulcanisation (obligatoire) et cuisson (facultative) qui donnent au produit sa forme et ses propriétés définitives.

Les EVC sont présentés sous de nombreuses références, fonction de l'usage auquel ils sont destinés : usage général, tenue aux huiles, hautes propriétés mécaniques, câblerie, matériaux cellulaires et usages spéciaux (alimentation, santé humaine, amortissement, auto-adhérence, conductibilité...). Chaque référence existant dans une gamme de duretés.

Les applications en sont donc très variées : automobile (bagues d'étanchéité, durites, capuchons de bougies, têtes de delco...), câblage électrique travaillant à proximité de sources de chaleur, isolation en antiadhérence, jointoiment (cuisinières, appareils électro-ménagers...), enduction de tissus (membranes), applications médicales (sondes, tubes, implants...).

7.3. Élastomères vulcanisables à froid monocomposants

Présentés en emballages étanches, ils n'évoluent qu'en présence de l'humidité atmosphérique, se transformant en quelques heures en une matière possédant toutes les caractéristiques d'un élastomère.

Ce mode de réticulation qui entraîne une prise par la surface fait que ces produits sont plutôt adaptés à la réalisation de collages, de revêtements, de joints ou d'enrobages en couches relativement minces.

La présentation de ces EVF est adaptée à l'utilisation pour laquelle ils sont prévus :

- produits coulants pour collage, enrobage, moulage, isolation électrique
- mastics thixotropes, non coulants après application dont les plus gros débouchés se situent dans les domaines du collage et de l'étanchéité : bâtiment et travaux publics, applications marines
- dilutions : pour les travaux d'enduction (antiadhérence alimentaire...).

7.4. Élastomères vulcanisables à froid bicomposants

Ce sont des produits liquides ou pâteux se transformant à température ambiante ou peu élevée (EVF à prise accélérée à chaud) en masses élastiques et souples, après mélange des deux constituants.

Il est possible d'obtenir des pièces vulcanisées de forte épaisseur et le « temps de travail » de ces produits peut être variable (de quelques minutes à plusieurs dizaines d'heures).

Ils trouvent d'intéressantes applications dans les domaines suivants :

- moulage : confection de moules complexes (de l'objet d'art à la chaussure de ski)
- enrobage ou remplissage
- gels diélectriques collants ou non (pour froid intense ou radiations nucléaires)
- enduction ignifuge des tresses de verre ou de câbles
- réalisation de pièces en mousse
- applications spéciales demandant insensibilité à la reversion, auto-extinguibilité, auto-adhérence...

7.5. Résines

Les domaines d'emplois des résines silicones sont particulièrement nombreux :

- l'antiadhérence : papiers, fonderie, caoutchouc et matières plastiques (protection des moules), industries alimentaires (revêtements d'ustensiles de cuisine), revêtements antiaffiches
- l'isolation électrique rigide : stratifiés, poudre à mouler, imprégnation d'isolants amiante-ciment
- l'isolation électrique souple : tissus et rubans enduits, guipage, tresses, rubans adhésifs
- imprégnation des machines et matériels électriques (moteur), la fabrication des peintures, encres et vernis : liants pour peintures thermorésistantes, pour coil-coating
- l'agglomération : ciments spéciaux, masses de remplissage
- l'hydrofugation : maçonnerie, verre, textile
- la fabrication de produits d'entretien : encaustique, cirages, polishes pour automobile.

Conclusions

Après bientôt 40 ans de développement les applications des silicones touchent toutes les industries, à l'exception peut-être de la métallurgie. On peut maintenant s'interroger sur leur avenir.

En tant que produits, les silicones n'ont pas encore tout à fait globalement atteint leur phase de maturité, bien qu'individuellement certains produits ou familles de produits l'aient déjà fait.

On peut prévoir un développement de plus en plus irrégulier des diverses applications des silicones; certains comme le textile, le démoulage, la cosmétologie ne feront que suivre le développement général du marché alors que d'autres connaîtront un taux de croissance élevé.

Ce sont, en particulier, celles qui touchent :

- a) la santé humaine (développement de la chirurgie réparatrice, interdiction des sels de bismuth, antiadhérence alimentaire),
- b) les économies, par :
 - l'accroissement de la longévité (automobile, bâtiment, peintures...)
 - la simplification des techniques (joints in-situ, coil-coating, ESP)
 - la réduction des consommations (énergie ou matières premières), antimousses, silicates, réduction de l'encombrement (électronique)
 - la sécurité et l'environnement : renforcement des normes de sécurité automobile, huile pour transformateur, isolation électrique.

C'est donc à la fois la grande diversification de leurs applications et leur usage croissant dans les techniques de pointe qui permettent d'augurer un développement important pour les silicones.

Rapport de prospective de la Section 10 du CNRS

Physico-chimie des interactions et des interfaces

Au cours de sa dernière année d'existence, la Section 10 du CNRS (Physico-chimie des interactions et des interfaces) a entrepris un travail de prospective sur quelques-uns des thèmes relevant de sa compétence (électrochimie, chimie analytique, chimie des solutions, radiochimie et chimie nucléaire). Une réflexion prospective est toujours une entreprise difficile car il s'agit de tenter de dégager aux milieux d'excellentes recherches quelques-uns des thèmes qui seront les plus novateurs dans les années à venir. Il s'agit aussi d'une extrapolation à partir d'une situation donnée et ce travail peut difficilement prévoir l'émergence de thèmes tout à fait nouveaux résultants, par exemple, d'un boom technologique dans d'autres domaines de la physique ou de la chimie. Le bilan que suppose toujours, au moins implicitement, une démarche prospective nous a montré aussi, qu'en dehors de thèmes précis, c'est quelquefois sur la façon même d'aborder certaines recherches qu'il faut s'interroger ou faire un effort.

On ne trouvera ici ni un palmarès ni un catalogue exhaustif de l'état de nos disciplines, mais quelques-unes des lignes directrices apparues au cours d'un travail collectif. Tous les domaines d'activité que nous avons considéré sont en relation directe avec un secteur aval développé, aussi notre intention a été de réunir des chercheurs venant à la fois du CNRS et de l'Université et du secteur socio-économique. Une cinquantaine de personnes ont participé à deux journées de discussion. Les conclusions de ce travail ont ensuite été soumises à la Section 10 qui en a débattu lors d'une réunion particulière.

Ce rapport s'adresse naturellement aux chercheurs des disciplines directement concernées, cependant en lui donnant une large diffusion notre objectif est d'atteindre des représentants des disciplines voisines car la pluridisciplinarité est souvent un trait caractéristique des recherches que nous menons. Le texte présenté ici ne constitue aucunement un travail achevé ou définitif mais, au contraire nous souhaiterions qu'il soit à l'origine d'un débat ouvert dans la communauté scientifique.

En dehors du groupe de Prospective de la Section 10 (Physico-chimie des interactions et des interfaces) constitué par :

- Badiali, Cauquis, Costa, Gauguin, Jupille, Lepage, Mlle Privat, Simmoff, Trémillon, ont participé à l'élaboration de ce travail :

- Adloff, Andrieux, Mme Bauer, Billon (Rhône-Poulenc), Bertin (CGRMev), Beurton (Pechiney), Blanquet (Minemet), Bouvy (CNET), Brun, Chemla, Chesné (CEA), Clechet, Colombié (Creusot-Loire), Courtier (Rhône-Poulenc), Courtais (CEA), Cousson, Demange (Regie-Renault), Demortier, Dumas (CGE Marcoussis), Fauvarque, Fauvarque (PCUK), Froment, Gourrier (LEP), Grall (SNEA-Lacq), Gross, Guillaumont, Guiochon, Jaccaud (PCUK), Jousot-Dubien, Kleitz, Kossanyi, Lamotte, Leroy, Le Mehauté (CGE Marcoussis), Le Petit (ONERA), Mahenc, Mallais (LEP), Meuvrel (ONERA), Michelet (Rhône-Poulenc), Missos (PCUK), Morand, Musikas (CEA), Muxart, Oudar, Parsons, Pagès, Plichon, Porthault, Revel, Rosset, Santarini (CEA), Saveant, Simonet, Therain (CHR Orléans), Tousset, Treuil, Vittori.

Électrochimie

Introduction

Bien qu'un certain nombre de laboratoires se considèrent comme électrochimistes, il est extrêmement difficile de définir l'électrochimie tant les problématiques soulevées peuvent être différentes. Pour certains, il s'agit d'une simple technique dont l'intérêt réside dans la maîtrise d'une variable électrique alors que, pour d'autres, on se trouve en présence d'une discipline dont l'objet d'étude est bien défini.

Au milieu de cette diversité, on peut néanmoins constater que la préoccupation majeure de l'électrochimiste est tournée vers l'étude des systèmes inhomogènes traversés, au moins temporairement, par des courants électriques. On peut ajouter qu'en général les porteurs de charges situés de part et d'autre de l'interface sont de nature différente et que le passage d'un courant permanent implique un transfert de charge.

Sans chercher à cerner plus avant l'électrochimie, on considérera dans la suite de ce rapport que celle-ci peut être caractérisée par au moins trois mots clefs : surface, variable électrique et réaction de transfert. Une longue tradition y inclut également l'étude des solutions ioniques. Ce

thème sera traité ici sous la rubrique chimie des solutions.

L'interface électrochimique

De part sa nature l'interface électrochimique est un système complexe, aussi chercher à le décrire ou à le contrôler fait appel à des connaissances, des données ou des concepts venant de divers domaines de la chimie et de la physique. Il s'agit là d'un trait particulier de la recherche en électrochimie. Si les liens avec la chimie des surfaces ou la chimie physique semblent naturels, les relations avec la physique (physique des solides, optique...) sont également nombreuses et en extension. L'intérêt respectif croissant que se portent physiciens et électrochimistes sera peut-être l'un des aspects qui influencera la recherche en électrochimie dans les années à venir.

On examinera ici plusieurs aspects de l'électrochimie qui connaîtront dans l'avenir un développement certain et que le C.N.R.S. aura à encourager. La liste des thèmes retenus ne se veut nullement exhaustive et, par ailleurs, on peut s'attendre et aussi espérer l'apparition de sujets particulièrement novateurs qu'il est difficile de prévoir dès aujourd'hui.

Le système électrochimique le plus simple, celui qui se prête le mieux à une recherche de base, est encore mal connu, que l'on se penche sur sa structure ou sur les différents mécanismes susceptibles de s'y développer. Les recherches portant sur les électrodes bien définies ont apporté des éléments à partir desquels on peut envisager de nouvelles investigations d'ordre théorique.

L'adsorption intervient dans de nombreux phénomènes et en particulier en électrocatalyse aussi un effort constant dans ce domaine doit être encouragé bien que la lenteur des progrès soit parfois décevante. En dépit de la modestie des résultats obtenus à ce jour, l'utilisation d'adsorption de molécules asymétriques pour induire la synthèse de composés chiraux devrait faire encore l'objet de recherches en France. A l'utilisation de l'adsorption devra s'adjoindre naturellement l'utilisation d'électrodes modifiées (voir plus loin).

L'électrochimie des semi-conducteurs

La photoconversion de l'énergie solaire est à l'origine du développement récent de l'électrochimie sur semi-conducteur. Très rapidement les recherches menées sur cet objectif ont montré qu'il y avait là un domaine nouveau pour une recherche à caractère fondamental et également la possibilité de débouchés intéressants l'industrie de l'électronique. L'électrochimie peut fournir à la physique des semi-conducteurs des données dont elle a besoin (potentiel de bandes plates, caractérisation des états de surface...) et permet de répondre à certains problèmes technologiques (polissage et nettoyage des surfaces, gravure...). D'autres types de réponses et aussi la solution de problèmes spécifiques (gravure anisotrope par exemple) peuvent être fournies par une électrochimie sèche mettant en œuvre des plasmas. Il semble évident que les recherches sur semi-conducteurs vont constituer un domaine riche de possibilités et que le C.N.R.S. aura à fournir un effort dans cette direction.

Des recherches sont, de toute évidence, à mener à propos de l'obtention de gaps d'énergie correspondant au spectre solaire et de la protection du semi-conducteur contre la corrosion. Le greffage de molécules variées à la surface du matériau semble actuellement une voie prometteuse mais l'implantation ionique, l'élaboration par voie électrochimique, etc. sont aussi à développer. Les aspects théoriques de toutes ces techniques ne sont pas assez développés à ce jour.

Il faudra aussi, le cas échéant, savoir limiter les investissements si les espoirs mis dans cette conversion se révélaient trop ambitieux. Le renouvellement du « phénomène piles à combustibles » des années 60 est toujours à redouter !

L'électrochimie sur électrode semi-conductrice ne doit pas se limiter à la seule conversion de l'énergie. L'électrosynthèse doit bénéficier des propriétés de ces électrodes et l'activation des petites molécules y est sans doute possible dans de bonnes conditions.

Électrodes modifiées

On classera sous ce vocable toute électrode ayant sa surface modifiée par exemple par formation de couches d'oxydes, par adsorption de divers composés, par greffage à l'aide de liaisons covalentes de diverses molécules ou de polymères qui peuvent être en monocouche ou en multicouches, par fixation d'enzymes, etc. L'adjuvant fixé en surface peut intervenir par ses propriétés géométriques, ses effets hydrophiles ou hydrophobes, ses propriétés électroniques, ses propriétés redox, ses propriétés catalytiques, un effet de protection du matériau de l'électrode contre la corrosion (en particulier dans le cas d'électrodes semi-conductrices), etc.

Compte tenu de la situation dans ce domaine, il convient maintenant d'entreprendre et de soutenir des recherches plus approfondies et plus systématiques. Pour ce faire, on pourrait promouvoir la rencontre et le regroupement de spécialistes différents tels que ceux des interfaces, des polymères, des enzymes, des électrolytes solides, des membranes, etc. en une structure mise en place par le C.N.R.S. Les études de caractère très fondamental ne devraient pas être négligées. Ainsi, on ne sait pratiquement rien des modifications de conformation et de propriétés redox que subissent les molécules lorsqu'elles sont fixées à la surface d'un matériau conducteur.

La crainte que l'on peut avoir dans ce domaine est la suivante : les applications potentielles sont si évidentes et si grosses de conséquences que la recherche fondamentale risque d'être pilotée trop énergiquement par l'aval, le risque étant trop grand de voir négliger certains aspects théoriques.

Électrochimie des milieux hétérogènes

Dans cette rubrique nous classons des phénomènes aussi différents que la formation de dendrites lors de l'électrocristallisation, les processus survenant aux électrodes poreuses, les dépôts électrolytiques dans les milieux poreux ou dispersés, l'électrosynthèse en milieux micellaires, l'électrosynthèse de milieux unidimensionnels, etc.

Du point de vue théorique, tous ces problèmes ont en commun le fait que les équations habituellement écrites pour les solutions homogènes au contact d'électrodes compactes ne sont plus utilisables. Leur étude est le plus souvent restée empirique.

Or, ils sont en relation étroite avec des applications très importantes de l'électrochimie. Il est donc indispensable d'encourager toute étude fondamentale réellement originale dans ces divers domaines.

L'électrosynthèse en milieu micellaire n'en est qu'à ses premiers balbutiements. On ne comprend pas, par exemple, que le passage d'un milieu liquide homogène à un milieu micellaire puisse avoir des conséquences aussi importantes que le changement de nature des produits obtenus et l'on commence seulement à imaginer les applications que l'on peut espérer de ce nouveau type d'électrolyse.

Dans un domaine voisin, l'électrochimie des solutions de polymères et des solutions colloïdales, donc des solutions de grosses molécules biologiques, est encore à développer.

Transfert électronique Électrochimie moléculaire et électrochimie inorganique

Dans le domaine du transfert électronique plus fondamental que les précédents, il semble y avoir un manque de faits expérimentaux qui va jusqu'à gêner les travaux des théoriciens. Les théories très ingénieuses présentées récemment n'ont pas toujours reçu les vérifications expérimentales souhaitables. Les transferts pluriélectroniques n'ont que très peu été étudiés en dépit de leur importance dans certaines applications de l'électrochimie. Les transferts qui se produisent en photoélectrochimie demandent encore un très gros effort de compréhension dont les conséquences, en cas de succès, sont évidentes.

Sur le plan théorique, l'électrochimie moléculaire* a fait de grands progrès ces dernières années et bien des mécanismes ont été élucidés. Toutefois, des efforts sont encore nécessaires, en particulier dans la compréhension (et donc la prévision) de l'influence des divers paramètres réactionnels sur la répartition des divers produits formés en compétition dans une électrolyse. L'électrochimie indirecte, qui utilise un couple redox intervenant comme transporteur d'électron entre l'électrode et le substrat, soulève encore des problèmes théoriques mais, inversement, elle doit permettre d'étudier des cinétiques réactionnelles trop rapides pour être atteintes par les méthodes électrochimiques habituelles.

L'électrochimie en présence de gaz a encore été peu étudiée et l'activation de petites molécules telles que CO, CO₂, N₂, etc., en présence de substrats organiques à fonctionnaliser, n'est pas menée assez énergiquement. L'électrochimie permet aussi d'obtenir en solution des espèces

* *Électrochimie organique et électrochimie des composés de coordination.*

instables dont les transformations par voie chimique, photochimique, etc. doivent permettre la découverte de nouvelles réactions et la mise au point de nouvelles électrosynthèses.

Du point de vue expérimental, la recherche de nouvelles réactions réalisables par voie électrochimique doit être poursuivie et il serait souhaitable que cette recherche se fasse de plus en plus dans les laboratoires de chimie organique. L'objectif doit être, en effet, que la méthode électrochimique devienne une méthode de synthèse comme les autres, son intervention se faisant, par exemple, à l'un des stades de synthèses multiétapes. Cette intégration entre chimie organique et électrosynthèse est loin d'exister dans notre pays alors que certains laboratoires japonais, par exemple, ont su la réaliser avec succès.

L'électrochimie inorganique fait le plus souvent figure de science bien développée qui en est au stade de l'industrialisation à grande échelle et qui n'offre plus guère de sujets de recherche dignes des fondamentalistes.

Il semble que ce soit là une opinion regrettable tant l'apparition de nouveaux milieux, de nouvelles membranes, de nouvelles électrodes, etc. devrait permettre la découverte de réactions originales, voire la remise en question de certains procédés industriels.

Matériaux d'intérêt électrochimique

En dehors des métaux, l'électrochimie trouve un intérêt, ayant pris une importance considérable depuis quelques années, dans le développement d'un grand nombre de matériaux originaux, inorganiques et organiques, en raison de propriétés dont la connaissance est l'objet de nombreuses études effectuées tant dans le domaine de la physique que dans celui de la chimie du solide, mais avec une participation grandissante des électrochimistes.

Il s'agit, en premier lieu, des semi-conducteurs électroniques (dont l'électrochimie particulière a été évoquée précédemment), en ajoutant aux très nombreux matériaux déjà utilisés classiquement la famille des polymères conducteurs électroniques, qui peuvent tendre par dopage à saturation à la conduction de type métallique. A leur propos, l'électrochimie peut être une méthode de préparation; elle peut aussi les utiliser dans des générateurs, des cellules d'électrolyse, etc., mais on se heurte encore à des problèmes de stabilité et de reproductibilité. Les modifications structurales des polymères déjà connus pour leurs propriétés conductrices devraient apporter des réponses à ces problèmes. La physique de cette conduction électronique semble très originale et il importe donc d'encourager des collaborations entre chimistes, électrochimistes, physiciens du

solide, spécialistes de chimie quantique, etc., même si ce problème ne semble pas lié directement aux utilisations possibles. En effet, seule une compréhension détaillée de cette conduction peut conduire à imaginer et à construire de nouvelles structures macromoléculaires intéressantes.

Par ailleurs, d'autres matériaux sont intéressants pour leurs propriétés de conduction ionique. Ceux qui semblent devoir être particulièrement étudiés sont des matériaux plastiques, des verres et des conducteurs protoniques. Pour chacun de ces trois types, les efforts doivent porter tant sur les études fondamentales que sur les applications. Par exemple, pour les matériaux plastiques, les études fondamentales doivent être consacrées à la conduction elle-même, mais celle-ci doit aussi être utilisée pour l'étude indirecte des polymères de la matrice. Les applications à attendre vont de la réalisation de nouveaux générateurs à celle de capteurs spécifiques.

Une troisième famille de matériaux d'intérêt électrochimique, principalement aussi pour la réalisation de nouveaux générateurs, est constituée par les composés d'intercalation inorganiques, structures-hôtes capables de se voir insérer simultanément et réversiblement une charge électronique et des ions compensateurs de cette charge (non stœchiométriquement; V_6O_{13} , TiS_2 , FeS_2 en sont des exemples typiques). La réversibilité des réactions d'intercalation fait de ces matériaux des candidats très prometteurs pour la constitution de batteries secondaires. Les recherches sur de nouvelles structures-hôtes et sur les mécanismes de l'intercalation, en liaison avec les possibilités d'exploitation, paraissent devoir être encouragées.

Les matériaux d'intérêt électrochimique qui viennent d'être évoqués entrent au premier plan des aspects actuels de l'énergétique électrochimique. L'intérêt des membranes électrochimiques se situe sur le plan assez différent du développement de l'électrosynthèse et des séparations par voie électrochimique. On peut ici déplorer l'absence presque totale de réalisation française à l'échelle industrielle: ainsi, la plupart des recherches fondamentales effectuées actuellement en France le sont sur des membranes achetées à l'étranger et les résultats de ces recherches bénéficient de ce fait à ces producteurs étrangers. La recherche de nouvelles membranes doit être précédée de la définition précise des propriétés attendues. Un besoin de membranes capables de séparer des milieux très différents (milieux aqueux de pH très différents, milieux aqueux et milieu organique, etc.) se fait sentir de façon pressante. Sur le plan théorique, il semble que les phénomènes de transport, les cinétiques d'échange, etc., soient moins bien connus qu'on le croit généralement.

Les travaux existant sur les relations entre ce thème et la biochimie via la bioélectrochimie sont à poursuivre, tout comme la

recherche de nouveaux capteurs à système membranaire (tant la demande d'analyses variées et rapides doit croître dans l'avenir).

Génie électrochimique

La recherche fondamentale dans ce domaine est insuffisante. Aucun enseignement n'existe et il y a certainement là l'une des explications des difficultés rencontrées par la reconnaissance de l'électrosynthèse. Des travaux intéressants pourraient être réalisés par la rencontre d'électrochimistes organiciens et de spécialistes de ce domaine travaillant en commun à la mise au point de synthèses à condition que la collaboration débute très tôt. Bien des publications d'électrosynthèse restent sans écho faute de ce type de recherche intégrée qui doit être encouragé.

Il faut regretter à cette occasion que si peu de chercheurs s'intéressent aux problèmes fondamentaux qui surgissent lors de recherches à caractère appliqué. Des incitations pourraient certainement être imaginées pour que des fondamentalistes trouvent dans cette activité un champ d'application de leur talent.

Bioélectrochimie

Ce terme recouvre un ensemble de préoccupations dont les relations ne sont pas encore aussi bien établies qu'on pourrait le souhaiter.

Pour certains chercheurs, il s'agit d'une électrochimie moléculaire complexe œuvrant sur les grosses molécules de la biologie et visant à analyser les diverses étapes des échanges électroniques qui se produisent dans le vivant et les transformations chimiques qui les accompagnent. Cette électrochimie des enzymes peut conduire à la réalisation de catalyses enzymatiques d'oxydoréduction sans cofacteurs (réacteurs électroenzymatiques). C'est un type de recherche qui doit être soutenu car les applications que l'on peut imaginer sont importantes (industries pharmaceutique et agroalimentaire, capteurs spécifiques, etc.).

La corrosion

La mise en œuvre d'une politique d'épargne des matières premières et parallèlement le blocage d'un certain nombre de projets industriels dans divers secteurs d'activité (nucléaire, pétrole, espace) mettent en évidence le rôle important des phénomènes de corrosion. Les recherches dans ce domaine se placent sous le signe d'une pluridisciplinarité qui devrait être favorisée. Les connaissances à mettre en œuvre révèlent ici de la cinétique électrochimique, de la chimie des surfaces, de la mécanique... Quant aux solutions elles peuvent être variées et impliquer aussi bien des

traitements de surface particuliers que la recherche de matériaux nouveaux.

Les nouvelles méthodes

L'application à l'électrochimie de techniques expérimentales telles que l'EXAFS, la spectroscopie infrarouge ou photoacousti-

que devrait compléter les données sur ces systèmes. Dans les prochaines années on peut prévoir que l'électrochimie va bénéficier de deux types de retombées. Les unes viendront des recherches concernant l'interface métal-vide et les autres résulteront des progrès dans la physique des milieux condensés et plus particulièrement de l'extension aux surfaces chargées des

méthodes de calcul développées pour la description des liquides ioniques. On peut donc s'attendre à un approfondissement voir dans certains cas à un renouvellement des notions de base concernant l'interface métal-solutions. Une attention particulière devra être observée pour les techniques *in situ* permettant la caractérisation des films de 0 à 100 Å d'épaisseur.

Chimie des solutions

La chimie des solutions a déjà atteint sur le plan des connaissances expérimentales un niveau de développement très élevé, mis à profit dans divers secteurs scientifiques, technologiques et industriels importants : chimie métallurgique (hydrométallurgie, notamment) et industrie électrochimique, préparations et synthèses de produits et de matériaux (organiques et inorganiques), chimie des milieux naturels et biotechnologies, chimie analytique.

On possède actuellement une bonne connaissance générale de la réactivité dans les solvants moléculaires, en disposant de moyens de prévision énergétiques; mais les nombreuses données expérimentales sont encore à compléter, suivant les besoins définis par les applications. La connaissance des milieux ioniques (sels fondus et solutions ioniques concentrées) s'avère beaucoup plus fragmentaire. Leur importance technologique (métallurgie, électrochimie, catalyse, industrie du verre, magmatologie, etc.) exige la poursuite de recherches fondamentales intensifiées sur leurs propriétés physico-chimiques et la réactivité en leur sein.

Concernant les interactions en solution et plus généralement en milieu liquide, un hiatus existe toujours entre les chimistes des solutions et les théoriciens de la structure des milieux liquides. Il serait sans doute opportun de faire disparaître ce hiatus par un rapprochement entre les conceptions et les résultats de ces deux familles de chercheurs. Une des retombées attendues est un traitement plus complet et plus satisfaisant des interactions soluté-solvant, de façon à arriver à une véritable prévision du comportement des solutés

(notamment celui des composés organiques) dans leur environnement de molécules ou d'ions du solvant.

Sur le plan expérimental, il conviendrait de développer de nouvelles méthodologies permettant de chiffrer les forces mises en jeu dans les interactions interfaciales, dans le cas des solutions non miscibles, des milieux micellaires, des microémulsions, des interfaces entre solution et phase solide « naturelle » comme les minéraux ou « artificielle » (y compris les solides modifiés superficiellement par greffage de molécules variées). Beaucoup de méthodes utilisant ces interfaces sont pratiquées en analyse (la chromatographie, tout particulièrement) et celles-ci peuvent être exploitées en recherche, à des fins autres que l'analyse, pour accroître la connaissance des interactions.

Leur caractère purement ionique fait des sels fondus un type de milieu liquide de choix pour l'étude des interactions.

En ce qui concerne les secteurs d'application, les besoins principaux se manifestent dans le domaine d'abord des solutions biologiques (mécanismes et énergétique de la réactivité de nombreux composés organiques et organométalliques, processus de transferts dans les systèmes membranaires...), puis dans celui des procédés de préparation de produits (synthèse et séparation) et de matériaux à partir de solutions (catalyseurs, alliages métalliques, semi-conducteurs...). Les processus intervenant dans ces préparations de matériaux, au cours de l'élaboration de ceux-ci, sont tout spécialement à élucider dans leur relation avec la constitution de la solution de départ (on peut noter, à titre

d'illustration, le problème que pose toujours la structure des dépôts électrolytiques selon cette constitution).

Dans le domaine des systèmes d'extraction liquide-liquide, une meilleure connaissance des processus chimiques intervenant dans les transferts à travers l'interface, en rapport avec l'« architecture » des agents extractants, apparaît souhaitable pour le développement de l'hydrométallurgie.

Enfin, une bonne part des recherches en chimie des solutions trouve sa place dans le domaine de l'électrochimie (constitution de générateurs électrochimiques de hautes performances, bains électrolytiques pour l'électrosynthèse, l'électrodéposition, l'électro-purification, l'électro-usinage, etc.).

La résolution de beaucoup de problèmes en chimie des solutions (comme en d'autres domaines) nécessite la disposition de données expérimentales diverses qui font fréquemment défaut. L'acquisition de ces données est une mission utile à confier même à des laboratoires relevant du C.N.R.S. (les laboratoires industriels le font pour répondre à leurs besoins mais bien souvent ne divulguent pas ces données). Si cette acquisition n'apparaît pas comme une tâche noble et valorisante pour un chercheur, on peut concevoir que ce soit le rôle de certains services ou de personnels techniques spécialisés au sein de laboratoires de recherche, l'essentiel étant que les déterminations soient toujours commanditées par les chercheurs qui en éprouvent le besoin et pilotent l'opération. La constitution de banques de données est également une opération de service collectif à encourager.

Chimie analytique

La chimie analytique a pour objet de concevoir et développer les méthodes permettant de résoudre les problèmes d'analyse chimique (identification qualitative et quantitative de constituants, qu'il s'agisse d'éléments ou d'espèces chimiques différant par leur composition élémentaire, leur structure, leur localisation...). Son rôle essentiel, en résolvant ces problèmes, est d'informer les autres scientifiques et de les aider à exploiter la connaissance des compositions pour résoudre leurs propres

problèmes. La chimie analytique sert donc au progrès de divers secteurs scientifiques, comme elle est un rouage essentiel de nombreux secteurs de l'industrie.

Il s'agit typiquement d'une science de transfert, le chimiste analyste tirant ses méthodes de l'exploitation des phénomènes physico-chimiques ainsi que des moyens offerts par diverses disciplines en dehors même de la chimie : électronique et robotique, calcul statistique et informati-

que, biologie, etc. (à souligner que l'analyse commence à l'échantillonnage et doit aller jusqu'à l'exploitation des résultats, en liaison avec leur utilisateur; la technologie de l'analyse en ligne est aussi de son ressort).

La recherche en chimie analytique a pour objet de contribuer au développement des méthodes. On peut donc estimer que celui qui aborde une recherche avec pour objectif (immédiat ou à terme) d'apporter ce genre

de contribution est un chercheur en chimie analytique. Ce faisant, il participe généralement au progrès des connaissances dans d'autres domaines (on peut rappeler à ce propos la part considérable prise par les chimistes analystes dans le développement de la chimie des solutions, de l'électrochimie, ou de la chimie séparative).

Tant les problèmes analytiques devenus ou en train de devenir importants, que les besoins ressentis par les analystes pour arriver à résoudre ces problèmes le plus efficacement afin de permettre les progrès scientifiques et industriels, font ressentir la nécessité de provoquer et de soutenir un ensemble de recherches très diversifiées. Quelques-uns des problèmes qui se posent sont les suivants :

1. Dans le domaine de l'analyse moléculaire, ce sont surtout les méthodes de haute résolution (chromatographies, méthodes de séparation pluridimensionnelles, méthodes électrophorétiques...) qu'il convient de perfectionner (emploi de nouveaux matériaux, instrumentation plus sophistiquée) pour répondre efficacement aux besoins dans des domaines cruciaux (biologie, environnement, etc.). Un problème spécial est posé par l'analyse des grosses molécules d'importance biologique (antibiotiques, peptides...) en relation avec l'étude de leurs propriétés, l'analyse permet celle-ci et réciproquement.

A noter à ce propos que, pour atteindre la pleine efficacité de la chimie analytique dans le domaine biologique (et médical), il semble essentiel que soit créée une bonne interface entre chimistes analystes et biologistes pour amener les problèmes biochimiques au niveau analytique (l'importance de ce domaine est illustrée par le fait que 30 % des demandes d'analyse moléculaire au Service Central d'Analyse du C.N.R.S. proviennent du secteur biologique).

L'analyse de traces de substances organiques (dans l'environnement notamment) pose aussi un problème général de sélectivité de méthodes, plus que de limites de détection (à condition de savoir procéder à des opérations rapides et simples de préconcentration).

Le développement des électrodes sélectives et notamment des bio-détecteurs (électrodes à enzymes, immuno-électrodes, électrodes à

hormones) promet d'apporter un énorme progrès en analyse bio-moléculaire (à condition de résoudre les problèmes d'empoisonnement des membranes qui surviennent en milieu réel). Il n'y a malheureusement que peu de travaux réalisés en France sur ce sujet.

Dans ce domaine des électrodes sélectives, il convient d'exploiter les possibilités offertes aujourd'hui par les techniques de la microélectronique (électrodes basées sur les transistors à effet de champ).

2. Concernant l'analyse des matériaux et des surfaces, il faut souligner un problème d'analyse en rapport avec le besoin capital pour notre pays de développer des matériaux de pureté soigneusement contrôlée (ainsi que des produits, d'ailleurs), besoin entraînant corrélativement celui des moyens d'analyse d'ultratraces perfectionnés (analyse par radioactivation en particulier). Deux conditions essentielles sont à relever : la nécessité, à nouveau, d'une liaison entre les industriels ayant le besoin de ces matériaux et les analystes spécialisés pour définir les normes analytiques indispensables; d'autre part, la nécessité de disposer de laboratoires possédant un équipement en rapport avec les niveaux de performances requis.

Pour l'analyse de surfaces, un besoin crucial se fait sentir en matière d'analyse aux interfaces (solide-liquide, liquide-liquide, solide-gaz) dans leurs conditions de fonctionnement (électrochimie, catalyse hétérogène, extraction liquide-liquide, lubrification...), complétant ainsi l'analyse de surfaces après la mise dans le vide. De telles mesures auraient pour corollaire le développement de méthodes théoriques permettant de les interpréter, et seraient ainsi la source de progrès considérables dans la maîtrise des applications de ces interfaces.

Peu de moyens analytiques permettent actuellement de suivre les processus chimiques dans les solutions colloïdales. D'une manière générale, des méthodes d'analyse structurale dans les gros édifices moléculaires de ce type sont à développer, en vue d'en mieux maîtriser les propriétés qui interviennent dans des applications variées et importantes.

Le développement des méthodes instrumen-

tales les plus performantes pour atteindre les objectifs, dont quelques-uns viennent d'être définis, implique une participation capitale des spécialistes de l'instrumentation en collaboration étroite avec les chimistes analystes. De ce point de vue, la situation nationale est devenue catastrophique. A part pour l'électro-analyse, plus aucun constructeur français n'est capable de fournir aux équipes de recherche en chimie analytique, l'instrumentation sophistiquée leur permettant de rester à la pointe du progrès en la matière et de participer à l'éclosion de nouvelles méthodes.

Il est donc absolument crucial, pour tenter de combler le retard national dans ce domaine (et effectuer ainsi la reconquête d'un certain marché intérieur), de faire surgir des structures de réalisation où collaboreraient des chercheurs spécialistes de l'instrumentation et des chercheurs en chimie analytique (les premiers acceptant que les seconds assurent la maîtrise d'œuvre des projets).

A contrario, il convient toutefois de noter le succès d'une opération française dans ce domaine : le micro-analyseur à sonde ionique de CAMECA, filiale Thomson-CSF, appareillage dont 50 exemplaires ont déjà été vendus aux USA, au Japon et en Europe).

En conclusion, il est manifeste que la chimie analytique a actuellement et aura dans les prochaines années à faire face à une demande de résolution de problèmes importants pour le progrès scientifique général et pour le développement technique et industriel national, et que cette résolution exige, dès maintenant, un effort considérable de recherches fondamentales finalisées, dont une large part peut être entreprise dans le cadre du C.N.R.S. La caractéristique essentielle de ces recherches est qu'elles nécessitent un effort tout spécial de concertation et de collaboration entre équipes de recherche spécialistes de la chimie analytique et équipes de recherche œuvrant dans d'autres domaines du secteur de la chimie naturellement, mais aussi (et surtout) des secteurs de la physique et des mathématiques en ce qui concerne la constitution des moyens (instrumentation, traitement du signal, traitement statistique...) et du secteur bio-médical (en ce qui concerne les objectifs). Pour l'efficacité de ces coopérations, le besoin de structures de réalisation se fait nettement sentir.

Radiochimie et chimie nucléaire

Les recherches dans les domaines de la radiochimie et de la chimie nucléaire développées dans les laboratoires du C.N.R.S. ou associés et de l'I.N.2.P.3. présentent une grande diversité de thèmes propres et ont des implications directes et importantes dans de nombreux domaines de la chimie, de la physique et de la biologie.

Compte tenu de leurs orientations actuelles et des moyens français mis à leur disposition (accélérateurs, réacteurs nucléaires, détecteurs et électronique associée, informatique, laboratoires chauds), la radiochimie et la chimie nucléaire vont tenir un rôle privilégié, principalement dans trois domaines pluridisciplinaires propres

aux transferts de connaissances et de technologie, qui vont être décrits.

Toutefois, ce rôle ne sera assuré que si une recherche fondamentale de haut niveau est poursuivie avec un développement parallèle de l'instrumentation nucléaire, et cela en liaison avec les laboratoires correspondants du C.E.A.

Retraitement des combustibles irradiés, stockage des déchets radioactifs et radioécologie

La France est engagée dans le retraitement des combustibles des réacteurs de puissance (2 700 t des réacteurs de l'EDF seront retraitées jusqu'en 1990, et les usines de la Hague traiteront ensuite 1 600 t/an). Son programme nucléaire ambitieux (56 GWe installés en 1990) est à la mesure de la technologie qu'elle a su développer. Le choix du retraitement conduit à des déchets radioactifs dont il faut assurer la meilleure des gestions possibles à court, moyen et long termes. Cela nécessite d'améliorer le procédé de retraitement et essentiellement de conditionner les déchets de haute et moyenne activité dans des matériaux répondant aux exigences de stabilité et de rétention des radionucléides, qui sont des isotopes de plus de 40 éléments du tableau périodique, et sur des périodes démesurées à l'échelle humaine ($\leq 10^6$ ans). A cet effet, il convient de bien connaître, en particulier, le comportement chimique et géochimique des actinides et des produits de fission (à l'état solide et en solution) et l'influence des rayonnements nucléaires sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux de confinement.

Les radiochimistes, qui ont acquis une longue expérience de la chimie des actinides et du Tc, et des atomes chauds, ainsi que dans l'identification des éléments, tant par activation neutronique par particules chargées que par spectrométrie α , β , γ , à haute résolution, pourraient contribuer au développement des programmes en cours au C.E.A. dans les problèmes de :

- séparation actinides/lanthanides/produits de fission,
- tenue des verres, bitumes, béton, résines époxy et autres matériaux sous irradiation,
- diffusion des radionucléides dans la masse et en surface de ces matériaux soumis à des gradients de température,
- lixiviation, identification des formes chimiques séparées et étude de leur comportement dans l'environnement naturel ou artificiel des barrières géochimiques;
- recherches de nouvelles matrices pour le confinement des actinides et des produits de fission et caractérisation de celles-ci (alternative à la vitrification, retraitement différent des combustibles avec récupération de Np, Am, Cm).

Dans ce domaine, un progrès réel ne peut être atteint que par une collaboration entre les radiochimistes, les spécialistes de l'état solide amorphe et cristallin et les géochimistes.

L'utilisation de l'énergie nucléaire de fission, d'une façon générale, met en exergue la nécessité d'une connaissance accrue du comportement des radionucléides, dont certains sont hautement radio-toxiques, dans le milieu environnant. Il

s'agit là de problèmes typiquement radio-analytiques : répartition des radionucléides dans l'air, l'eau et les chaînes biologiques. De même, la connaissance précise du comportement du radon et des descendants radioactifs, qui seraient à l'origine d'un risque radiologique important, est nécessaire. Ces problèmes doivent être aussi examinés de concert avec les géochimistes, les océanographes et les biologistes.

Matériaux nouveaux Caractérisation

L'élaboration de matériaux nouveaux (amorphes, monocristallins ou polycristallins, stœchiométriques ou non) de plus en plus purs est l'une des exigences de la technologie moderne (filiales électronique, photovoltaïque, etc.), que ces matériaux soient préparés à l'état massif ou au contraire en couche très mince. Leur synthèse peut être réalisée par voie chimique ou physique, mais aussi par les techniques d'implantation et (ou) de dopage par réaction nucléaire. Les propriétés des surfaces et couches minces peuvent être modifiées et (ou) améliorées sous l'effet des rayonnements. La caractérisation microscopique des matériaux, tant en profondeur qu'en surface, est également indispensable et nécessite la mise en œuvre des méthodes ultra-sensibles et non destructives d'analyse élémentaire et (ou) chimique.

Les interactions gaz-solide, liquide-solide, solide-solide, encore mal connues, méritent d'être étudiées à fond. Elles passent par l'étude minutieuse de la transformation de la surface ou de zones très superficielles du ou des solides.

Les radiochimistes ont développé et maîtrisé un arsenal de techniques nucléaires particulièrement bien adaptées aux problèmes évoqués ci-dessus. Beaucoup de ces techniques sont leur spécificité en raison des équipements importants nécessaires pour les mettre en œuvre : petits accélérateurs genre Van de Graaff de 2 à 4 mV, réacteurs nucléaires, cyclotrons (rétrodiffusion coulombienne (NBS), observation directe des réactions nucléaires (NRS), fluorescence induite par particules (PIXE), analyse par activation et par particules chargées). D'autres, d'usage plus répandu : ESCA, spectroscopie Mössbauer, spectroscopies optiques restent néanmoins leur apanage lorsqu'il s'agit de matériaux radioactifs (spectroscopie Mössbauer de ^{243}Am , ^{237}Np , ^{231}Pa). D'autres, enfin, leur sont typiquement propres : perturbations des corrélations angulaires, réactions de positons et de muons.

A l'aide de ces techniques et des méthodologies associées qu'ils améliorent sans cesse, les radiochimistes pourront intervenir dans les problèmes :

1. d'analyse par activation par particules chargées :

- dosages de traces et d'ultra-traces : ppm en métallurgie, ppb en électronique, en particulier d'éléments légers,
- dosages *in situ* (décodage de la chimie de la Terre avec les géologues),
- dosages rapides en ligne adaptés aux courtes périodes,
- élaboration de banques de données, de certification et d'étalonnage,

2. d'utilisation de traceurs activables et radioactifs,

3. de caractérisation de matériaux :

- caractérisation de l'environnement chimique d'éléments présents en traces et (ou) des défauts locaux et ponctuels (raies X satellites, sondes nucléaires : Mössbauer, perturbations des corrélations angulaires, positonium),
- caractérisation spatiale (interstitielle, substitutionnelle) d'impuretés (canalisation, tomographie).

4. d'étude de surface et de subsurface :

- profil de concentration (distribution en profondeur et latérale) avec une résolution élevée et une haute sensibilité ($< 50 \text{ \AA}$, 1/10 de monocouche), en utilisant les ions lourds en diffusion élastique ou les noyaux de recul et une détection par temps de vol. Ces techniques nécessitent d'ailleurs des développements technologiques d'ultra vide. Les études projetées porteront sur les modifications physico-chimiques de matériaux implantés, sur les effets de désordre et de non stœchiométrie et les amorphes,
- désorption stimulée de molécules complexes sous l'effet d'ions lourds ($\sim \text{MeV/uma}$) ou de clusters d'hydrogène (H_n^+),
- utilisation des ions lourds comme sonde de caractérisation.

L'apport des radiochimistes dans le domaine des matériaux nécessite évidemment une collaboration étroite avec les physiciens. Notons enfin que, tant par la nature de ces thèmes que par leur expérience dans la détection des radiations électromagnétiques, les radiochimistes semblent des utilisateurs privilégiés des futurs anneaux de rayonnements synchronotrons.

Radiochimie et médecine

Les molécules marquées et les indicateurs radioactifs sont d'un emploi croissant en médecine nucléaire et en biologie. La tendance est d'utiliser le plus possible des radionucléides isotopes d'atomes des molécules à marquer. Les isotopes radioactifs des éléments importants en biologie : C, N, O, ne peuvent être produits qu'au cyclotron et ils ont des périodes courtes. On doit obtenir des activités importantes et réaliser les synthèses le plus rapidement possible. Même si de nouvelles techniques tomographiques non radioactives se généralisent (RMN par exemple, qui ne permet pas toutefois l'exploration des traces), les radionucléides resteront indispensables

dans les études de métabolisme et de pharmacocinétique. Il est donc important de poursuivre les recherches sur l'utilisation d'émetteurs γ ou β^+ appropriés en médecine nucléaire.

Dans ce domaine, les radiochimistes peuvent intervenir avec efficacité. En effet, la chimie des atomes chauds est par excellence apte à permettre des synthèses rapides d'édifices moléculaires simples précurseurs de molécules plus élaborées. Les radiochimistes pourront participer à :

- la synthèse de nouveaux précurseurs,
- la synthèse et la purification de nouvelles molécules organiques,
- la radiosynthèse de composés moléculaires engendrés par transmutation.

On notera ici que le seul centre du C.N.R.S. où se développent des recherches en médecine nucléaire est le Laboratoire de Cyclotron d'Orléans.

Enfin, les méthodes radioanalytiques appliquées à des éléments traces liés sous

forme de métalloenzymes et de métalloprotéines dans les milieux biologiques, acquièrent chaque jour davantage de place privilégiée dans les sciences de la vie. Leur dosage et l'étude des métabolismes impliqués (c'est-à-dire, la plupart des fonctions vitales) font appel à des techniques de pré-concentration et d'analyse par la méthode PIXE dont seuls la radiochimie et l'usage de traceurs radioactifs permettent de réaliser des mesures quantitatives de grande précision. A cet égard, le concours des radiochimistes est indispensable.

En conclusion, la prospective en radiochimie et en chimie nucléaire s'inscrit dans deux voies :

- poursuite des recherches en cours propres à ces disciplines, tant sur le plan fondamental que celui de l'instrumentation et de la méthodologie,
- extension à des problèmes pluridisciplinaires faisant essentiellement intervenir géologues, physiciens, biochimistes et médecins.

Il est clair que le meilleur cadre, dans lequel ces recherches pourraient être développées et surtout stimulées, serait celui des actions finalisées du C.N.R.S. Quoi qu'il en soit, quelques impératifs devront être préservés concernant le potentiel scientifique :

- l'équipement et l'instrumentation de chaque laboratoire doit être maintenu à un haut niveau,
- l'IN2P3 doit conserver ses petits accélérateurs d'utilisation facile et peu onéreuse, même s'ils n'intéressent plus la communauté des physiciens nucléaires,
- les radiochimistes doivent conserver l'accès aux accélérateurs IN2P3 et réacteurs CEA,
- le cyclotron d'Orléans doit rester performant et disponible.

A propos des outils lourds, on notera que la France ne dispose pas de source γ (accélérateur d'électrons de 30 MeV ou plus) pour doser les éléments légers par réactions photonucléaires.

INFORMATION N°21

Domaines d'application
Spectroscopie Raman -
Micro-analyse moléculaire

RAMANOR/MOLE U 1000,

appareil adapté à tous les besoins analytiques, pour la Recherche et l'Industrie

Nouveau système informatique de gestion et de traitement, particulièrement adapté à la spectroscopie de haute performance



Consultez-nous.
Laboratoire d'application à votre disposition.



JOBIN YVON Leader mondial en optique
DIVISION INSTRUMENTS SA

16-18 rue du Canal - 91163 LONGJUMEAU Cedex
Tél. 909 34 93 - Télex: JOBYVON 692 882 F

INFORMATION N°51

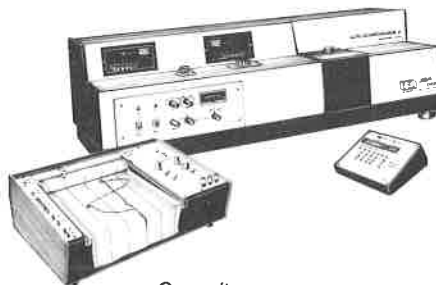
Domaine d'application
Dichroïsme circulaire - Dispersion rotatoire

Utilisateurs

Sciences de la vie, biochimie, chimie organique, produits de coordination, cristaux, terres rares

DICHROGRAPHE MARK IV, V

La qualité de l'optique de Jobin-Yvon allée à l'utilisation d'un système informatique de hautes performances

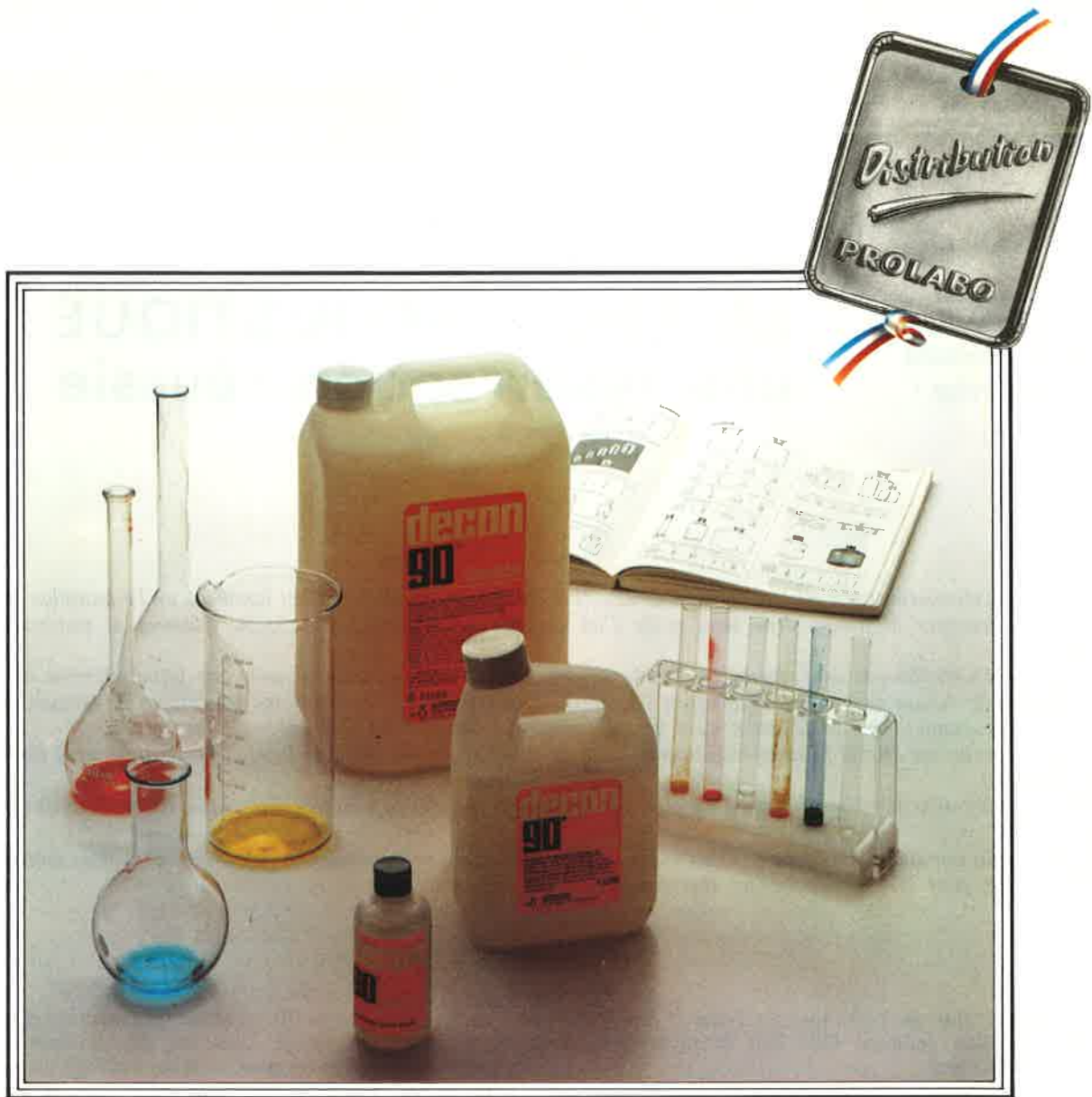


Consultez-nous
Documentation technique sur demande



JOBIN YVON Leader mondial en optique
DIVISION INSTRUMENTS SA

16-18 rue du Canal - 91163 LONGJUMEAU Cedex
Tél. 909 34 93 - Télex: JOBYVON 692 882 F



Prolabo, premier fabricant français de réactifs, présente DECON 90. C'est un produit efficace pour la décontamination radioactive, le nettoyage des matériels souillés par les produits chimiques, le sang, les sérums, etc.

DECON 90 est entièrement éliminé par rinçage, il supprime totalement les contaminants sur toute surface.

Exempt de phosphate et vraiment biodégradable, il garantit des rinçages parfaits.

DECON 90 est économique : en effet, les frais de nettoyage sont très réduits en raison de son

utilisation à une faible concentration (2%), de sa capacité d'action et de la facilité d'évacuation des effluents.

Les domaines d'applications du DECON sont très vastes :

- nettoyage du matériel des laboratoires de contrôle, de recherche, de biologie, d'optique, etc.
- décontamination radioactive des appareils de laboratoire.

Spécial pour les machines à laver de laboratoire : DRI-DECON, poudre non moussante d'une grande efficacité.

PROLABO PRESENT AU SALON DU LABORATOIRE STAND K 12 L

PROLABO
DISTRIBUTION

ÉCHANTILLON SUR DEMANDE
 DECON 90 DRI DECON
 Société _____
 Nom _____
 Adresse _____
 PROLABO Publicité
 BP 200
 75526 PARIS
 CEDEX 11

J. Badoz ¹,
A. C. Boccara ¹
D. Fournier ¹

LA PHOTOACOUSTIQUE : une résurrection réussie

La spectroscopie photoacoustique est une méthode de détection thermique du rayonnement lumineux où l'échantillon étudié est partie intégrante du détecteur lui-même. Cette idée, vieille d'un siècle, a suscité depuis une dizaine d'années de nombreuses recherches nouvelles.

Pour mesurer l'échauffement de l'échantillon par le rayonnement lumineux, trois moyens ont principalement été retenus :

- par transfert de chaleur dans le fluide qui baigne l'échantillon, on mesure soit les vibrations mécaniques périodiques induites dans ce fluide (photoacoustique), soit la déflexion d'un faisceau lumineux sonde (effet mirage),
- par étude directe, on détecte piézoélectriquement l'onde de choc mécanique produite lorsque l'onde lumineuse est une impulsion (optoacoustique).

Les limites d'application de ces méthodes ont été précisées : corps très transparents ou très absorbants, échantillons de mauvaise qualité optique...

La dépendance du signal avec les propriétés thermiques a été mise à profit soit pour déterminer celles-ci (chaleur massique, diffusivité thermique), soit pour dresser des images thermiques de l'échantillon.

Il y a un peu plus de cent ans, au cours d'expériences de télécommunications optiques, G.A. Bell découvre fortuitement l'effet photoacoustique.

Un faisceau de lumière modulée (fréquence f) crée, dans un solide absorbant, un échauffement périodique de même fréquence. Cet échauffement produit des vibrations sonores par dilatation du gaz qui baigne le solide. M. Bell détecte ces vibrations à l'aide d'un cornet acoustique...

Après cette découverte de l'effet photoacoustique sur les solides, Tyndall et Röntgen démontrent l'existence du même phénomène directement dans les fluides.

Une expérience de photoacoustique dans un solide

Un solide absorbant, éclairé par un faisceau de lumière modulée (le flux varie à la fréquence $f = \omega/2\pi$) s'échauffe. En régime stationnaire, un écoulement de chaleur s'établit des zones chaudes vers les zones froides. Cet écoulement est la superposition d'un régime permanent et de la propagation d'ondes thermiques fortement amorties (figure 1). Nous ne considérerons, maintenant, que ces ondes qui jouent un rôle prédominant dans l'effet photoacoustique.

L'étude de la détection photoacoustique, ou mieux thermo-optique du rayonnement, comprend donc deux étapes. Une étude thermique d'une part, qui permet de relier les propriétés des ondes thermiques produites à celles du matériau absorbant et du flux

Au cours des années 30, on utilise largement cet effet pour détecter l'absorption infrarouge dans les gaz. Le fonctionnement des détecteurs infrarouges pneumatiques proposés dans les années 50 par Golay et Luft repose sur le même type de phénomène.

Dans les années 70, un renouveau se manifeste pour cette technique appliquée aux fluides [Patel et al (1)], puis aux solides (Rosencwaig). Une théorie simple et opérationnelle, proposée en 1976 par Rosencwaig et Gersho (2) permet, dans le cas des solides, une analyse détaillée des phénomènes.

lumineux incident, une recherche du meilleur moyen de détecter ces ondes d'autre part.

a) Les ondes thermiques

Si l'on suppose que sous l'action du rayonnement incident variable périodiquement $\varphi = \varphi_0 (1 + a \cos \omega t)$ la température de la surface du solide varie aussi périodiquement selon la loi $\Delta T = \Delta T_m \cdot \cos(\omega t + \varphi)$, on peut, en utilisant la loi de diffusion de la chaleur aussi bien dans le solide que dans le fluide baignant le solide, déterminer la répartition de la température de part et d'autre

¹ Laboratoire d'optique physique *, ESPCI, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.

* E.R. N° 5 du C.N.R.S.

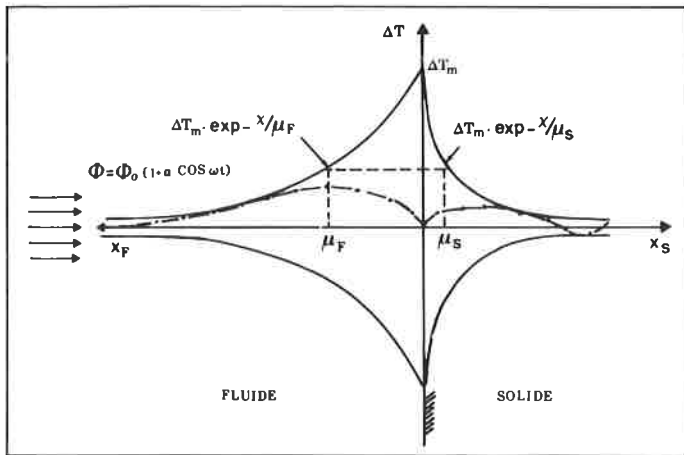


Figure 1. Sous l'action du flux périodiquement variable $\varphi = \varphi_0 (1 + a \cos \omega t)$, la surface du solide s'échauffe. Si l'on ne considère que la partie variable de son élévation de température, celle-ci s'écrit : $\Delta T_m \cdot \cos(\omega t + \varphi)$. Cet échauffement se communique au fluide baignant ce solide et s'y propage sous la forme d'ondes thermiques amorties que l'on peut écrire :

$$\Delta T = \Delta T_m \cdot \exp - x/\mu_f \cdot \cos(\omega t - x/\mu_f)^*$$

où jouent un rôle important : l'amplitude, ΔT_m , de la variation de température de la surface du solide et μ_f la longueur de diffusion thermique du fluide (voir texte). ΔT est tracé en trait — · — · — ·. (Si le solide est opaque, une propagation de même type aura aussi lieu dans le solide. C'est le cas de la figure).

* (On a négligé l'angle de phase φ qui apparaît dans l'expression de ΔT_m).

de la surface (figure 1). On trouve que la variation de température de celle-ci se propage dans le fluide (ou dans le solide) comme une onde périodiquement variable dans le temps (avec la même fréquence f que celle du flux incident) et dans l'espace avec une périodicité $2\pi\mu$ où μ est une grandeur caractéristique des propriétés thermiques du fluide (ou du solide). $\mu = (2k/\omega \cdot \rho \cdot C)^{1/2}$ où k est la conductivité thermique, C la chaleur massique et ρ la masse volumique du fluide (ou du solide). On a, par exemple, pour μ les valeurs suivantes :

μ_{mm}	Air	Eau	CCl_4	Verre	Cuivre
$f = 10 \text{ Hz}$	0,97	0,07	0,05	0,1	2
$f = 1 \text{ 000 Hz}$	0,097	0,007	0,005	0,01	0,2

Ces ondes thermiques, dont l'amplitude maximale est celle de la température de la surface solide, sont fortement amorties (leur amplitude est divisée par 2,7 sur une distance μ) (Voir leur expression figure 1). On peut remarquer que $2\pi\mu$ représente la longueur maximale sur laquelle la chaleur diffuse au cours d'une période $T = 2\pi/\omega$ car la variation de température de la surface ne se fait pratiquement plus sentir dans le fluide (ou à l'intérieur du solide) au-delà de cette distance.

L'étude des ondes thermiques permet de déterminer l'amplitude ΔT_m de variation de la température de la surface du solide qui dépend des propriétés optiques et thermiques de celui-ci. Il faut donc pouvoir relier ΔT_m à ces propriétés que l'on souhaite étudier.

Pour simplifier, on considérera deux cas extrêmes :

- Le rayonnement lumineux est peu absorbé (corps assez transparents) et la chaleur diffuse mal; la longueur de diffusion thermique est faible; nous la supposons très inférieure à la longueur μ_α de décroissance de l'énergie lumineuse (figure 2a). Seule une très faible fraction de l'énergie incidente est absorbée par la première tranche de solide d'épaisseur μ_s et sert à faire varier la

température de la surface (la chaleur ne diffuse pas en une période au-delà de la longueur μ_s et la température de la surface est prise égale à celle de la tranche). Cette énergie, facile à calculer, est donc égale à la capacité calorifique de la tranche multipliée par la variation de température ΔT_m au cours d'une période.

On peut alors montrer que ΔT_m est proportionnel à α le coefficient d'absorption et à l'inverse de C_s la chaleur massique du solide.

- Dans l'autre cas (figure 2b; $\mu_\alpha \ll \mu_s$), toute l'énergie incidente est absorbée à l'intérieur de la couche μ_s et, diffusant à l'intérieur de celle-ci, élève sa température et donc celle de la surface.

Le même raisonnement que précédemment permet de montrer que ΔT_m ne dépend plus que des propriétés thermiques (ΔT_m est inversement proportionnel à la racine carrée de C_s et de k_s , la conductivité thermique).

Selon le cas envisagé, on pourra étudier les propriétés optiques du matériau ($\mu_\alpha \gg \mu_s$) ou ses propriétés thermiques ($\mu_\alpha \ll \mu_s$).

Il faut cependant remarquer que le raisonnement précédent s'il conduit aux dépendances correctes de ΔT_m avec les paramètres optiques (α) et thermiques (C_s, k_s) est néanmoins simpliste :

- on a implicitement supposé que le transfert de chaleur du solide au fluide était négligeable devant l'énergie apportée par la lumière au solide.

- on a considéré seulement dans le solide une tranche d'épaisseur μ_s et négligé la contribution du reste du solide; on a, de plus, supposé une diffusion quasi instantanée (à l'échelle de la période de modulation) de la chaleur à l'intérieur d'une tranche μ_s .

b) Comment détecter les ondes thermiques ?

On a vu que les variations de température périodique de la surface du solide ne provoquaient une élévation périodique de température que d'une tranche de fluide au voisinage de celui-ci (épaisseur quelques μ_f).

On peut alors supposer, avec Rosencwaig, que cette tranche de fluide, de gaz par exemple, périodiquement chauffée (et refroidie) se dilate (se contracte) périodiquement. Elle agit alors comme un piston qui comprime (et déprime) le gaz environnant d'une cellule dans laquelle on place l'échantillon. Les vibrations mécaniques ainsi produites sont mesurées par un microphone (voir figure 3). Grâce aux expressions des lois des gaz parfaits, on peut relier aisément les variations de pression du gaz de la cellule (donc le signal délivré par le microphone) à la dilatation de la couche piston,

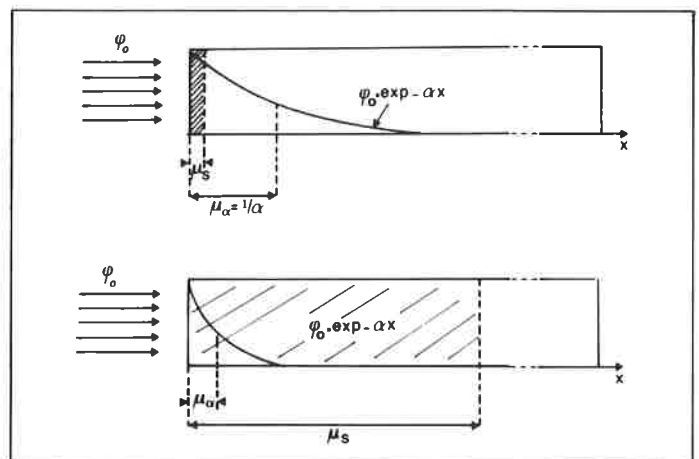


Figure 2. a) La répartition du flux lumineux dans le solide est un instant donné $\varphi = \varphi_0 \exp - \alpha x$ où α est le coefficient d'absorption du solide. $\mu_\alpha = 1/\alpha$ est la distance pour laquelle le flux voit sa valeur divisée par 2,7.

$\mu_\alpha \gg \mu_s$ la lumière se propage mieux que ne diffuse la chaleur. b) $\mu_s \gg \mu_\alpha$ la chaleur diffuse mieux que ne se propage la lumière.

Dans les deux cas, on a supposé 1, la longueur du solide $\gg \mu_s$.

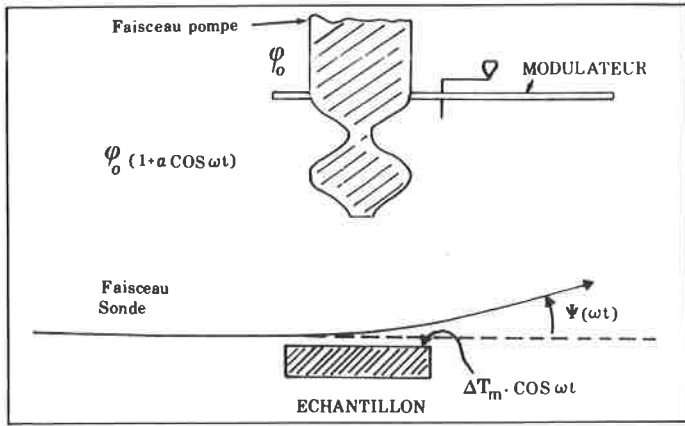


Figure 3. L'échauffement de la surface du solide sous l'action du flux provoque des variations périodiques de volume de la couche de gaz, d'épaisseur $\sim \mu_f$ au voisinage du solide. Cette couche de gaz agit comme un piston et induit des vibrations dans le reste du gaz d'une cellule close (une fenêtre transparente laisse pénétrer le flux incident). L'amplitude de ces vibrations est mesurée par un microphone. La cellule doit être construite avec soin pour éviter, par son intermédiaire, la transmission au microphone des vibrations extérieures. Certains auteurs ont utilisé des cellules « résonnantes » qui amplifient le signal vibratoire, mais les inconvénients d'utilisation (nécessité de stabiliser la fréquence de modulation...) conduisent à son abandon, sauf peut-être pour les études à basse température.

et, par là, aux variations de température de la surface du solide, et par conséquent aux propriétés thermiques et optiques du matériau.

On trouve, pour la valeur M du signal issu du microphone, dans les deux cas extrêmes que nous avons étudiés :

- $\mu_a \gg \mu_s$ $M = M'_0 \cdot \alpha / C_s \cdot f^{3/2}$
- $\mu_a \ll \mu_s$ $M = M'_0 \cdot 1 / f \cdot (\kappa_s \cdot \rho_s \cdot C_s)^{1/2}$

M_0 et M'_0 sont proportionnels au flux incident ϕ_0 et à l'inverse de l'épaisseur de la cellule (figure 3). On aura tout intérêt à diminuer l le plus possible pour augmenter le signal M . Cependant, les formules précédentes ne sont valables que si $l \gg \mu_f$, ce qui limite le gain possible.

M_0 et M'_0 dépendent aussi des caractéristiques thermiques et des conditions (pression et température) du gaz.

Remarques :

- On pourra distinguer les deux cas par leur dépendance en fonction de la fréquence f de modulation du flux qu'il sera ainsi utile de pouvoir faire varier. On n'oubliera pas alors que la valeur de μ_s dépend de $1/f^{1/2}$ et qu'une étude en fonction de la fréquence peut faire passer d'un régime à $\mu_s > \mu_a$ à l'autre $\mu_s < \mu_a$.
- La plus petite variation ΔT_m de température mesurable est de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} degré.

Mais il existe d'autres moyens que celui découvert par Bell pour étudier les effets photothermiques dans les solides :

- On peut mesurer directement l'élévation de température du solide par la variation de l'émission de rayonnement infrarouge que cette élévation induit. Cette méthode est surtout intéressante dans le cas où l'on souhaite obtenir une image thermique de l'échantillon irradié comme l'ont montré Nordal et Kanstadt (3).
- Si la modulation du flux au lieu d'être harmonique se fait par des impulsions brèves et puissantes, ce que permettent aisément les lasers, l'échauffement brusque du corps irradié provoque une dilatation brutale à l'intérieur de celui-ci, ce qui induit une onde de choc et une multitude de vibrations mécaniques. On peut déceler celles-ci grâce à un détecteur piézoélectrique (qui transforme une variation de pression en un signal électrique). Cette méthode a été d'abord développée par Patel (2) pour l'étude des fluides. Le

récepteur piézoélectrique est alors plongé dans celui-ci (figure 4). La sensibilité peut être excellente dans l'étude des fluides très transparents. Pour les solides, le détecteur piézoélectrique est collé sur ceux-ci. Ce qui est parfois une source de difficulté.

- L'élévation de température de la surface du solide peut aussi être décelée par transfert de chaleur dans un fluide qui la baigne. C'est évidemment le cas de la méthode photoacoustique que nous avons longuement décrite. On peut cependant faire une remarque importante sur la structure des ondes thermiques générées. Si l'on se reporte à la figure 1, on voit que les ondes sont fortement amorties : à un instant donné, la température varie très rapidement sur une courte distance perpendiculairement à la surface. Le gradient de température (variation de température par unité de longueur) est facile à calculer : $dT/dx \sim \Delta T_m / \mu_f$.

Comme l'indice de réfraction d'un fluide dépend fortement de sa température, l'indice du fluide varie donc aussi rapidement avec la distance à la surface du solide. Mais les opticiens savent bien qu'un faisceau lumineux, se propageant dans un milieu d'indice variable, ne suit plus une trajectoire rectiligne. Si, en particulier, le faisceau lumineux est perpendiculaire à la direction de variation spatiale de l'indice (ou gradient d'indice), on a une courbure des rayons lumineux facile à calculer. C'est l'explication d'un phénomène bien connu : le mirage (figure 5). C'est ce phénomène que nous avons utilisé pour mesurer l'amplitude des ondes thermiques, donc la variation ΔT_m de température du solide (figure 6) (4). L'angle de déflexion ψ varie comme ΔT_m la température du solide à laquelle il est proportionnel. L'amplitude de ψ est proportionnelle au coefficient de température de l'incidence de réfraction du fluide dn/dT et à l'inverse de la longueur de diffusion thermique μ_f .

Le faisceau pompe (ou faisceau de « chauffage ») modulé peut être soit un faisceau laser, soit un faisceau lumineux, issus d'un monochromateur ou d'un interféromètre. Le faisceau sonde est avantageusement un faisceau laser (par exemple, issu d'un laser hélium-néon de faible puissance). Le détecteur est un ensemble de deux cellules photovoltaïques contiguës, montées en opposition ou mieux un détecteur à semi-conducteur (par exemple, le modèle SC 25 de United Detector Technology) qui délivre une tension électrique pratiquement indépendante du flux lumineux mais variable avec la position du faisceau qui l'éclaire.

Les plus petits angles détectables sont de l'ordre de 10^{-9} radians.

Si le fluide baignant le solide est un gaz, la plus petite variation ΔT_m pratiquement mesurable, est de l'ordre de 10^{-4} degré Celsius. Pour un liquide, dn/dT est plus grand et μ_f plus petit que pour un gaz. La

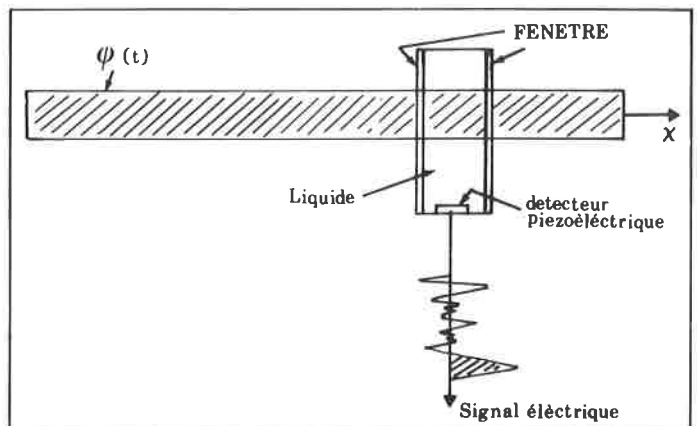


Figure 4. Une onde de pression est produite par le passage de l'onde lumineuse dans le liquide. Un détecteur piézoélectrique la transforme en signal électrique.

Dans le signal électrique, le premier pic, généralement seul exploité, correspond à l'onde de pression. Les autres pics viennent des réflexions multiples de cette onde sur les parois de la cellule modifiées par d'éventuelles résonances. L est la longueur de l'impulsion lumineuse : si τ est sa durée, C la vitesse de la lumière : $L = C \cdot \tau$.

sensibilité est augmentée d'autant. Le plus petit ΔT_m effectivement mesuré est alors de l'ordre de 10^{-7} degré Celsius.

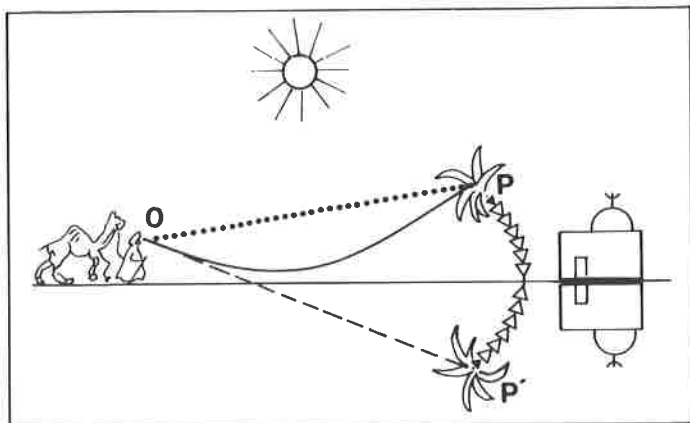


Figure 5. Le soleil chauffe le sable qui, à son tour, chauffe l'air au voisinage du sol. L'indice de réfraction est donc plus faible au voisinage du sol, la vitesse de la lumière y est donc plus grande. Les rayons issus d'un point P de l'objet et passant près du sol ——— mettront le même temps que les rayons directs pour atteindre l'oeil de l'observateur. Mais l'observateur habitué à la propagation des rayons lumineux en ligne droite ——— aura l'illusion que les rayons courbés issus de P viennent de P' « image » symétrique de P par rapport au sol. L'observateur verra donc l'objet et son « image ».

2. La photoacoustique et les propriétés optiques des matériaux

Nous avons vu que dans le cas d'un solide plus transparent que bon conducteur de la chaleur ($\mu_a > \mu_s$), le signal photoacoustique (ou l'effet mirage) était proportionnel au coefficient d'absorption α du solide. On peut donc penser à utiliser l'effet photoacoustique pour mesurer α et donc remplacer une expérience classique de spectrométrie. Mais quels sont les avantages ou les inconvénients de cette substitution ?

Une expérience d'absorption classique (figure 7) suppose la mesure des deux flux, incident φ_0 et émergent φ . Cette mesure est généralement faite avec des détecteurs quantiques (cellules photoélectriques) qui ont un excellent rapport signal/bruit. Mais la mesure est évidemment difficile ou impossible :

- si φ est très voisin de φ_0 (corps très transparents), la mesure photoacoustique qui n'est sensible qu'à l'énergie réellement absorbée par l'échantillon sera alors très avantageuse;
- si φ n'existe pas ou est trop faible : c'est le cas des substances fortement diffusantes ou opaques. Mais nous avons vu précédemment que le signal ne dépendait pas de α , le coefficient d'absorption optique, que dans la mesure où μ_a restait plus grand que μ_s . Si c'est assez souvent le cas avec un matériau très diffusant et peu absorbant, l'étude des matériaux très absorbants nécessitera quelques précautions. On pourra, par exemple, augmenter la

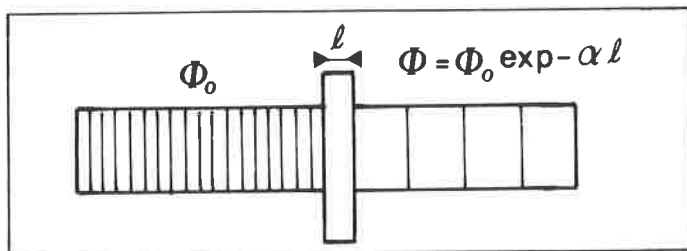


Figure 7. Dans une expérience d'absorption classique, on mesure le flux lumineux incident φ_0 et le flux $\varphi = \varphi_0 \cdot \exp - \alpha l$ ayant traversé l'échantillon, ce qui permet de déterminer α proportionnel à l'absorbance de l'échantillon.

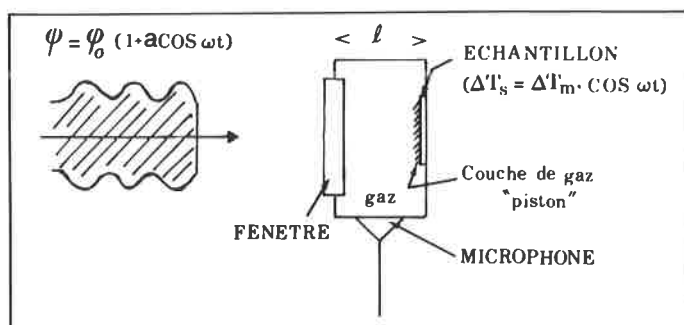


Figure 6. Le faisceau lumineux pompe, modulé, chauffe le solide ($\Delta T_m \cos \omega t$). Un fin faisceau lumineux sonde se propage parallèlement à la surface chauffée (à une distance $\leq \mu_p$). Il est dévié par effet mirage d'un angle ψ . Cet angle est proportionnel au gradient d'indice (donc de température). Comme celui-ci varie périodiquement dans le temps comme la température, il en est de même de ψ . Les détecteurs de position de faisceaux actuels permettent de détecter des variations ψ aussi petites que 10^{-9} radians ($6 \cdot 10^{-8}$ degrés).

Il faut aussi souligner un avantage important de cette méthode qui diminue, ou même supprime, l'influence de la lumière parasite diffusée par l'échantillon (et réabsorbée par les parois, le microphone), source importante de perturbation dans la méthode photoacoustique.

fréquence de modulation (μ_s varie comme $\omega^{-1/2}$) (figure 8). Si l'échantillon opaque est une poudre, on peut aussi la diluer dans une substance transparente (Freeman et al., 1980).

a) Cas des substances très transparentes

Il suffit d'augmenter la puissance lumineuse de la source pour

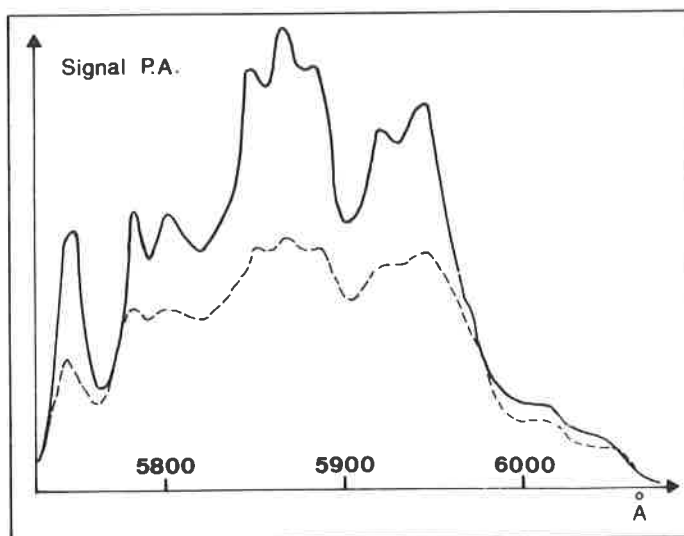


Figure 8. Spectre photoacoustique d'un cristal épais (3 mm) de $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ totalement absorbant (éclairé avec une puissance lumineuse de 1 W, il ressortirait 1 photon par siècle). Le spectre tracé avec une fréquence de modulation de 3 000 Hz ——— est très voisin de celui obtenu directement par absorption classique sur un cristal très mince ($30 \mu\text{m}$). A basse fréquence ——— le spectre est très déformé car la condition $\mu_s < \mu_a$ n'est alors plus réalisée.

augmenter le signal d'autant et, par conséquent, le rapport signal sur bruit. En effet, contrairement aux détecteurs photoélectriques utilisés en spectrophotométrie et dont le bruit dépend du flux lumineux, le « détecteur » photoacoustique possède un bruit propre indépendant de ce flux.

On a ainsi, par la méthode mirage, déterminé l'absorption de polluants gazeux en très faible teneur dans l'air (quelques parties par milliard d'éthylène) ou la très faible absorption de couches réfléchissantes destinées à des miroirs lasers : pour un watt d'énergie incidente, seuls quelques nanowatts sont absorbés dans la couche (5).

Par la méthode piézoélectrique, Patel et Tam (6) ont pu déterminer avec une précision et une exactitude bien supérieures aux déterminations antérieures, le coefficient d'absorption de l'eau et de l'eau lourde entre 14 500 et 22 000 cm^{-1} (α varie de quelques 10^{-4} à quelques 10^{-2} cm^{-1}).

Par la même méthode, ils ont déterminé la très faible absorption dans le visible due aux harmoniques d'ordre élevé (jusqu'à 8^{e}) de la vibration d'élongation de la liaison CH du benzène (figure 9). Ils ont de même étudié l'absorption simultanée de deux photons (absorption non linéaire) dans la transition électronique du benzène ${}^1A_{1g} - {}^1B_{2u}$ située vers 40 000 cm^{-1} (figure 10).

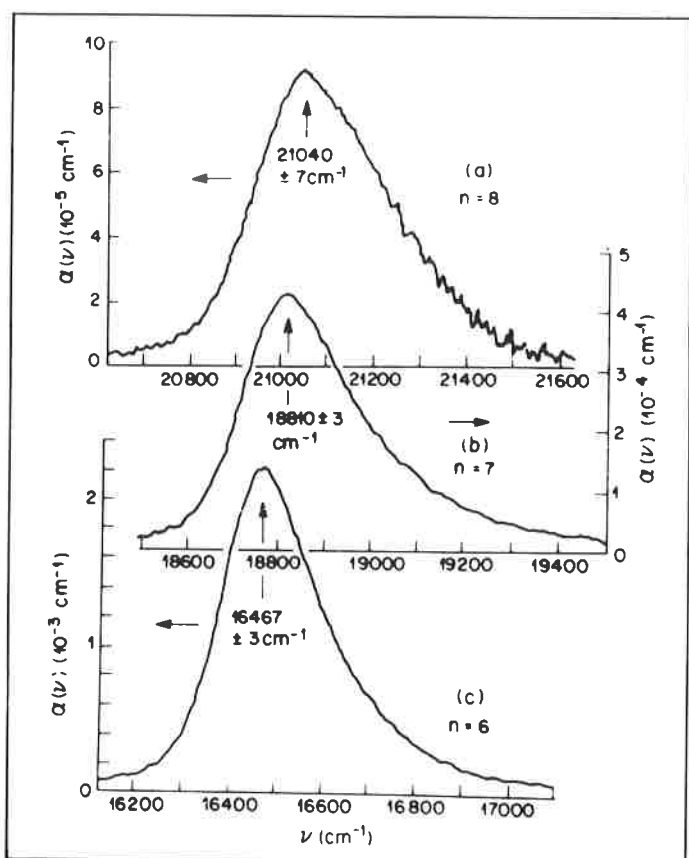


Figure 9. La vibration des liaisons C-H du benzène produit une absorption de lumière dans l'infrarouge vers $\sigma_1 = 3 032 \text{ cm}^{-1}$. Cette oscillation n'est cependant pas parfaitement sinusoïdale. Elle contient des harmoniques d'ordre 2, 3... n qui produisent des absorptions à des fréquences approximativement 2, 3... n fois plus élevées. Patel et Tam ont, pour la première fois, pu mesurer l'absorption due aux harmoniques d'ordre $n = 6, 7$ ou 8 de cette vibration malgré la faiblesse de l'absorption correspondante (voir ordonnées). L'absorption décroît fortement avec l'ordre de l'harmonique puisque α_{max} qui vaut 10^3 cm^{-1} pour la vibration fondamentale n'est plus que de 1 cm^{-1} pour l'harmonique 3 et $9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ pour le 8^{e} harmonique.

Figure reproduite avec l'autorisation des auteurs. Extraite de C. K. N. Patel et A. C. Tam (*Rev. of Mod. Phys.*), 1981 (6).

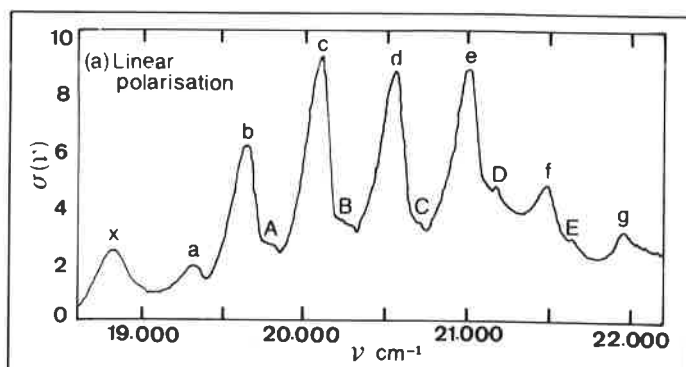


Figure 10. L'absorption simultanée de deux photons au cours d'une transition électronique est un phénomène très peu probable. L'absorption correspondante est très faible. On peut cependant l'accroître en utilisant un faisceau de lumière intense (l'énergie absorbée est proportionnelle (au carré de l'intensité incidente). Patel et Tam ont pu étudier l'absorption à deux photons correspondant à la transition ${}^1A_{1g} - {}^1B_{2u}$ du benzène dont l'absorption est particulièrement faible. Le pic X observé correspond au 7^{e} harmonique de la vibration CH du benzène (voir figure 9) ($\alpha_{\text{max}} \sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$).

Les ordonnées sont les sections efficaces d'absorption en $10^{-52} \text{ cm}^4 \text{ sec moléculaires}^{-1} \text{ photons}^{-1}$.

Figure reproduite avec l'autorisation des auteurs. Extraite de C. K. N. Patel et A. C. Tam (*Rev. of Mod. Phys.*), 1981 (6).

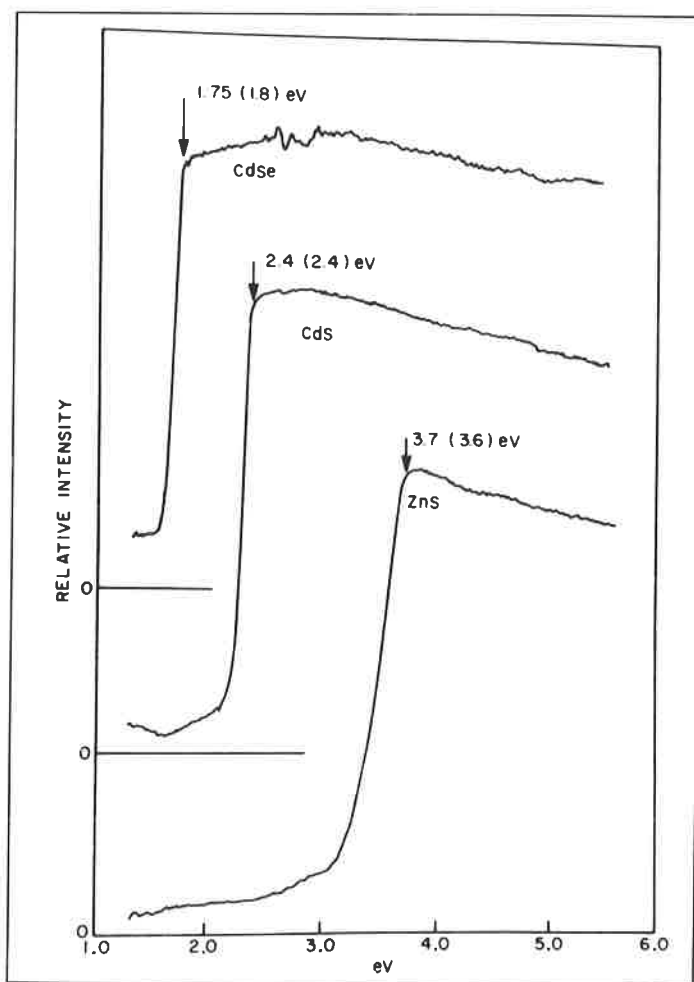


Figure 11. Spectres d'absorption pris sur des poudres de semi-conducteurs à la température ambiante. L'énergie du « gap » est comparée à celle déterminée par la réflexion diffuse (chiffres entre parenthèses).

Figure reproduite avec l'autorisation de A. Rosenzweig et de John Wiley and Sons et extraite de : « Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy, J. Wiley and Sons Inc., 1981.

b) Cas des substances opaques ou fortement diffusantes

Elles donnent d'autres exemples d'application de la détection photoacoustique.

Rosenzweig a ainsi tracé le spectre d'absorption de semi-conducteurs sous forme de poudres (figure 11). De nombreux spectres de poudres de Terres rares ont été déterminés comme celui de la figure 12.

Les « objets » biologiques bruts peuvent être étudiés directement (7). Citons, à titre d'exemple, l'étude du cycle photochimique d'une bactérie rhodopsine contenue dans des fragments de la membrane de « *Halobacterium halobium* » en suspension dans l'eau (8). Le signal photoacoustique mesuré en fonction de la fréquence de modulation de la lumière excitatrice est reporté figure 13. Pour interpréter un tel résultat, on peut, sur l'exemple schématisé d'un système à deux niveaux (figure 14a) voir l'influence respective de ω , la fréquence de modulation de l'excitation lumineuse et de k , la vitesse de dégradation de l'énergie d'excitation en chaleur.

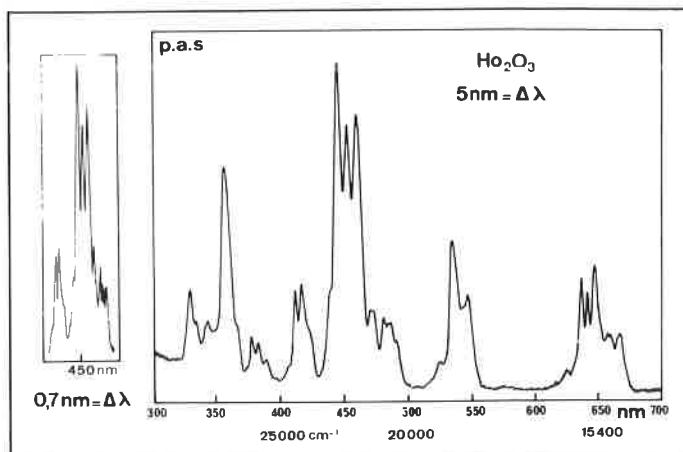


Figure 12. Spectre d'un échantillon d'oxyde d'holmium en poudre pris à l'aide d'un spectromètre double faisceau « séquentiel » (Plichon et Le Liboux, 1982). Le monochromateur très ouvert ($f/2$) a un réseau de 15 cm de diamètre, la source est une lampe à arc à xénon (450 W). Le temps de mesure total est de 26 minutes (constante de temps 1 s); la fréquence de modulation est de 39 Hz.

Si un système absorbant (état fondamental N_0) est éclairé par de la lumière modulée $\varphi = \varphi_0 (1 + a \cos \omega t)$, on peut montrer aisément (figure 14b) que N , la population de l'état excité, est de la forme :

$$N = C^e \left[\frac{k}{k^2 + \omega^2} \cdot \cos \omega t + \frac{\omega}{k^2 + \omega^2} \cdot \sin \omega t + \frac{1}{k} \right]$$

où k est la vitesse de désexcitation thermique du système ($1/k = \tau$, la durée de vie du niveau excité pour le processus considéré).

La quantité de chaleur dégagée dans le système par unité de temps est proportionnelle à $N \cdot k$, le nombre de transitions de désexcitation effectuées par seconde par le système. Le signal photoacoustique est proportionnel à la partie variable à la fréquence ω de cette quantité de chaleur.

Le signal en phase avec la modulation a ainsi pour expression :

$$S_{PA} = \delta_0 \cdot \frac{k^2}{k^2 + \omega^2}$$

est représentée sur la figure 14c. Cette amplitude décroît lorsque la fréquence croît. Pour $\omega = k$, elle ne vaut que la moitié de sa valeur pour les fréquences très basses. On peut, par exemple sur la courbe 12, déceler 4 processus dont les constantes de temps sont respectivement $\tau_1 \sim 0,5$ milliseconde, $\tau_2 = 1$ ms, $\tau_3 = 2$ ms, $\tau_4 \simeq 5$ ms (Pour une fréquence f_1 de 300 Hz environ, on est dans le cas où $k_1 = \omega_1 = 2\pi f_1$).

On peut remarquer que le processus le plus lent est endothermique (figure 13) (Le signal augmente lorsque ce processus se bloque).

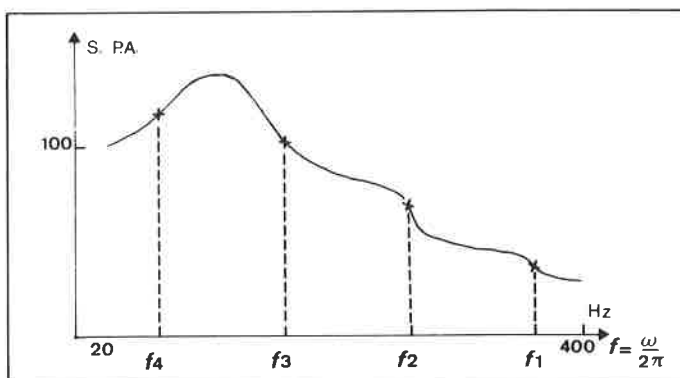


Figure 13. Le signal photoacoustique S_{PA} en unités arbitraires est mesuré en fonction de la fréquence de modulation f , du faisceau lumineux d'excitation. On a fait varier f entre 20 et 400 Hz environ. On observe sur la courbe 4 points d'inflexion $f_1 \dots f_4$ qui correspondent à des modifications dans la cinétique de désexcitation des molécules.

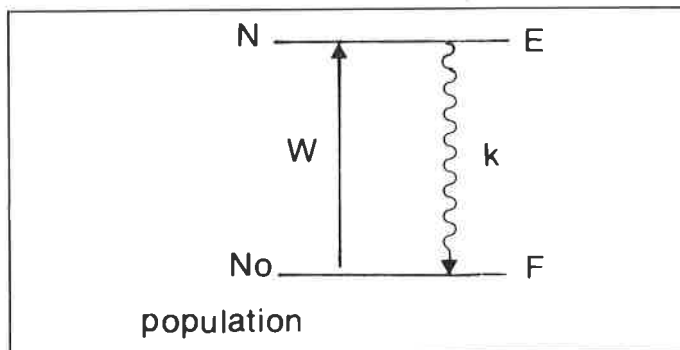


Figure 14a. Sous l'action d'un flux lumineux absorbé W molécules passent, par seconde, de l'état fondamental F à l'état excité E (W est proportionnel au flux excitateur). Nous supposons que les molécules excitées perdent uniquement leur énergie en la transformant en chaleur. k est la vitesse de désexcitation. Si N est la population de l'état excité, le nombre de molécules passant, par seconde, de l'état excité à l'état fondamental, est nk . La population de l'état excité N se calcule aisément en écrivant que le système est à l'équilibre : W le nombre de transitions d'excitation est égal à kN , le nombre de désexcitations par seconde, d'où $N = W/k$.

La méthode photoacoustique est aussi bien adaptée à des études de surfaces ou d'interfaces. Elle permet en effet de séparer les contributions de volumes et de surface, et d'opérer sur des surfaces brutes.

L'étude de la photoisomérisation du thioindigo (9), déposé sur une surface d'alumine, a permis de mettre en évidence les conditions de la transformation du *trans* thioindigo en son isomère *cis* sous irradiation lumineuse. La transformation *trans* \rightarrow *cis* ne s'opère que si le thioindigo est déposé en couche très mince (épaisseur moyenne inférieure à une monocouche) (figure 15) révélant l'influence fondamentale de la surface.

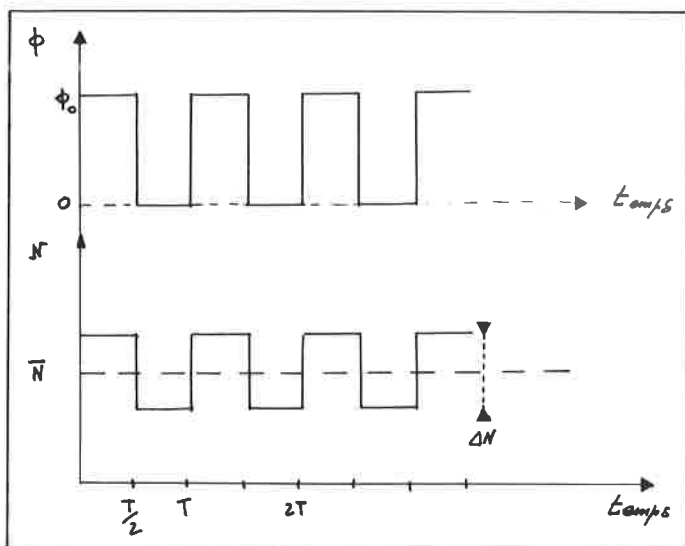


Figure 14b. Si le flux lumineux ϕ excitateur est variable (par exemple varie entre ϕ_0 et 0 avec une période T), la population de l'état excité variera autour d'une valeur moyenne \bar{N} , aisément calculable selon le raisonnement de la figure 14a. Au cours d'une période T , le nombre de molécules excitées est $W \cdot \frac{T}{2}$ (l'éclairement ne dure que $T/2$ dans le cas de la figure) au cours de cette période, le nombre de molécules qui se désexcitent est en moyenne : $\bar{N} \cdot k \cdot T$.

$$\bar{N}kT = W \cdot T/2 \Rightarrow \bar{N} = W/2k$$

Mais cette population fluctue autour de \bar{N} . Les fluctuations ΔN sont grandes si le nombre de molécules excitées pendant une demi période est grand devant la population moyenne \bar{N} .

Soit $W \cdot T/2 \gg \bar{N} = W/2k \Rightarrow T \gg 1/k$
ou encore $\omega = 2\pi/T \ll k$.

Les fluctuations seront petites dans le cas contraire (on arrive au même résultat avec l'équation exacte).

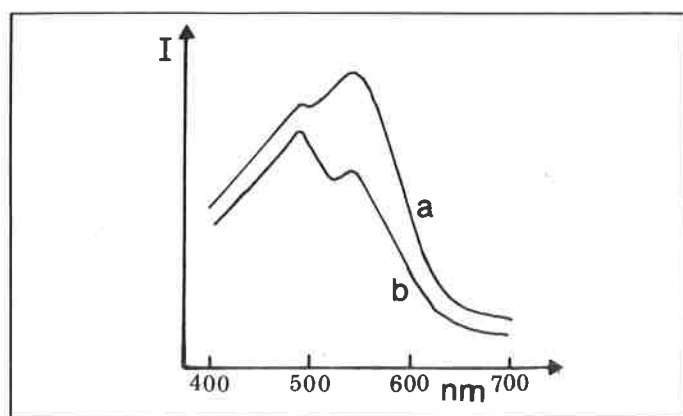


Figure 15. A : spectre photoacoustique d'une couche de thioindigol déposé sur une surface d'alumine.

B : Le spectre de la même couche après 2 h d'illumination avec une lumière de longueur d'onde $>$ à 550 nm. Le pic à 470 nm n'apparaît dans ce spectre que si la couche est assez mince (épaisseur moyenne inférieure à $1/2$ monocouche). Ce pic attribué à l'isomère *cis* montre que celui-ci ne se forme que pour les molécules en interaction directe avec la surface d'alumine.

Figure publiée avec l'autorisation des auteurs (9) : H. Breuer et al in *Appl. Optics*, 1982.

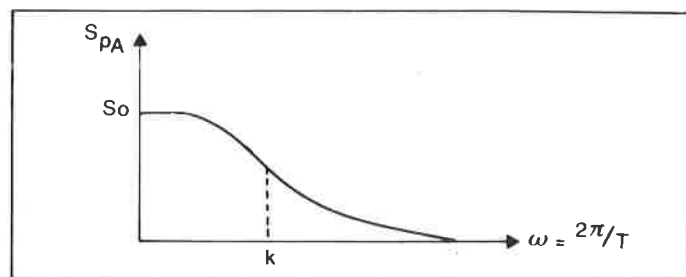


Figure 14c. La chaleur dégagée par désexcitation est proportionnelle au nombre $N \cdot k$ de transitions de l'état excité vers l'état fondamental. Si le flux excitateur varie périodiquement, cette chaleur varie comme la population N de l'état excité (figure 14b). Comme le signal photoacoustique S_{PA} est proportionnel à la partie variable de la chaleur dégagée, il sera proportionnel aux fluctuations ΔN de la population excitée. Il suivra donc les mêmes lois que ΔN avec la fréquence de modulation du flux lumineux.

Des études préliminaires (10) de colorants adsorbés sur des sphères de silice laissent penser que le dosage direct d'espèces adsorbées est possible.

L'effet mirage se prête bien à l'étude in situ d'une électrode au cours d'un cycle électrochimique. La surface de l'électrode n'a pas besoin d'être préparée optiquement. On peut actuellement déceler le dépôt d'une épaisseur équivalente à $1/10$ de couche monoatomique (dépôt de Cu sur Pt (11)).

**

Les études d'absorption optique par la méthode photoacoustique sont très séduisantes puisqu'elles permettent d'aborder des problèmes difficiles, voire insolubles par les méthodes classiques. Des résultats qualitatifs spectaculaires ont été obtenus, mais l'exploitation quantitative a parfois rencontré des difficultés :

Nous avons vu que le signal photoacoustique était proportionnel à la fois au coefficient d'absorption que l'on cherche à mesurer en spectrophotométrie, mais aussi à l'inverse de la chaleur spécifique de l'échantillon. Or, le dosage d'un élément nécessite la constitution d'échantillons témoins de teneur connue en élément à doser. Il faut donc, non seulement connaître cette teneur dans des témoins, ce qui est un problème commun à l'étalonnage de toute méthode quantitative, mais s'assurer que la chaleur spécifique des différents témoins reste bien constante à la précision près, requise pour le dosage.

On doit remarquer aussi que la grandeur physique directement liée au coefficient d'absorption est la variation de la température de la surface de l'échantillon. Mais celle-ci est mesurée par l'intermédiaire d'un transfert thermique entre le solide étudié et le fluide qui le baigne. Ce transfert est influencé par la granulométrie de l'échantillon (dans le cas d'une poudre par exemple). Par ailleurs, les réflexions multiples de la lumière qui induisent un accroissement apparent de l'absorption joueront également un rôle comme dans le cas de la spectrophotométrie par réflexion diffuse.

Il faut noter enfin que la méthode photoacoustique ne peut pas remplacer une mesure d'absorption classique qui utilise des cellules photoélectriques. Celles-ci ont en effet des performances très supérieures à une cellule photoacoustique (ou à effet mirage) qui sont des détecteurs thermiques. On a cherché à pallier cet inconvénient par l'emploi de lasers accordables, mais la faible étendue spectrale balayable en réduit parfois l'utilité. Une meilleure solution consiste à utiliser la spectrométrie par transformation de Fourier (12, 13).

On sait en effet que la spectrométrie par transformation de Fourier apporte une amélioration considérable lorsque le bruit du récepteur est indépendant du flux lumineux qui l'atteint. C'est le cas des détecteurs thermiques dont le récepteur photoacoustique ou photothermique est un exemple. Avec les cellules photoélectriques qui présentent un bruit proportionnel à la racine du flux lumineux qu'elles reçoivent — bruit shot — on peut montrer que la transformée de Fourier ne présente pas les mêmes avantages.

Un interféromètre dont les caractéristiques optiques ont été spécialement adaptées au détecteur photoacoustique, puis photothermique, [effet mirage (13)] a montré le gain considérable obtenu (figures 16 et 17).

Si la spectrophotométrie photothermique devait se développer, la transformée de Fourier pourrait en être la solution d'avenir.

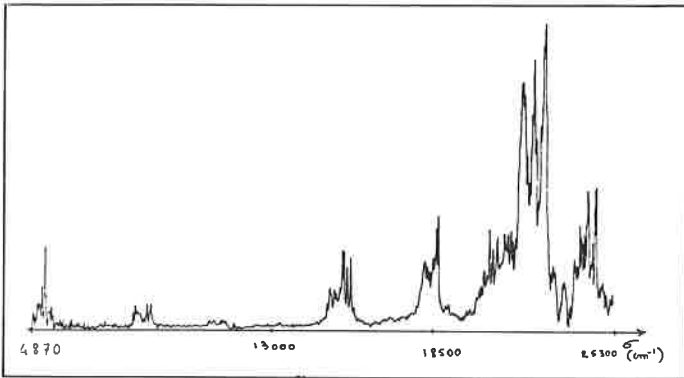


Figure 16. Spectre d'une poudre d'oxyde d'holmium obtenue avec interféromètre à transformation de Fourier (20). Le temps de mesure est de 7 minutes; la résolution constante de 16 cm^{-1} . L'intervalle spectral étudié va de 4870 à 25300 cm^{-1} (20430 cm^{-1}).

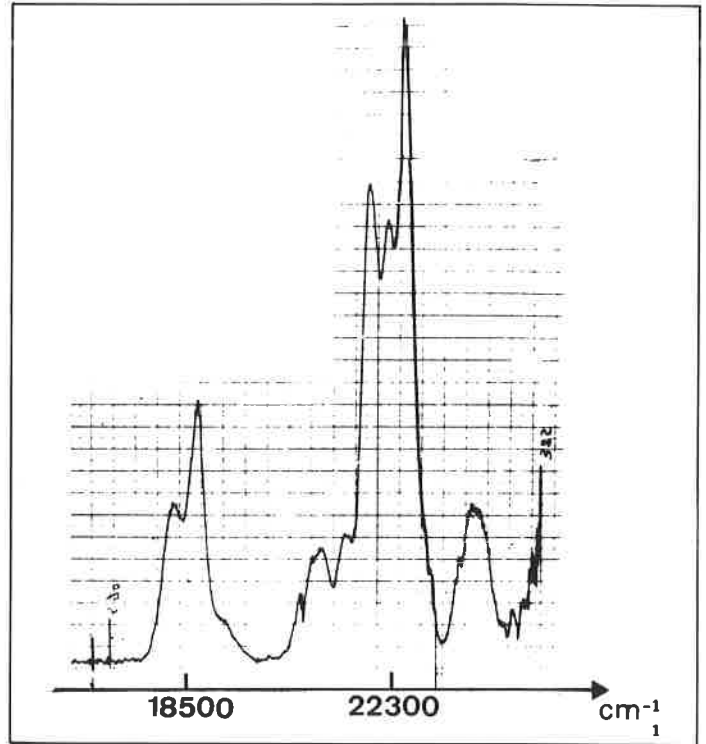


Figure 17. Le même échantillon est étudié avec un monochromateur à réseau (source à xénon de 450 W). L'intervalle spectral étudié n'est que de 7300 cm^{-1} ; la durée de l'enregistrement a été de 30 minutes et la résolution (64 cm^{-1} à 25300 cm^{-1} , 50 cm^{-1} à 22300 cm^{-1} et 34 cm^{-1} à 18500 cm^{-1}) est bien plus mauvaise que celle du spectre de TF. Pourtant, le monochromateur utilisé était un des plus performants du marché: ouverture $f/2$, le diamètre du réseau de 15 cm était bien supérieur à celui des miroirs de l'interféromètre.

3. Les mesures thermiques

L'inconvénient que présente, pour la spectrométrie, la dépendance du signal photoacoustique avec les propriétés thermiques de l'échantillon, peut être évidemment mise à profit pour étudier celles-ci.

- Le signal photoacoustique varie comme l'inverse de la chaleur spécifique. Nous avons ainsi étudié la variation de celle-ci lors d'une transition de phase. Cette détermination a sur les méthodes calorimétriques classiques l'avantage de ne nécessiter que de très faibles quantités de substance (1 mg contre plusieurs grammes dans les études calorimétriques (figure 18) (14).

- Nous avons vu (figure 2b) que dans un solide échauffé en surface par une lumière modulée, la longueur de diffusion thermique, μ_s , donc la température de la surface et par conséquent le signal photoacoustique, dépendaient de la fréquence de modulation. Mais l'expression obtenue alors supposait implicitement que les dimensions du solide étaient grandes devant μ_s . Lorsque μ_s devient voisin de la longueur du matériau, Lepoutre et Charpentier ont remarqué que la propagation thermique était modifiée de même que l'expression de la température de la surface, donc du signal photoacoustique. La détermination de la fréquence de changement de régime du signal pour laquelle $\mu_s = l$ permet de déterminer μ_s ,

donc la diffusivité thermique du matériau proportionnelle à son carré (15).

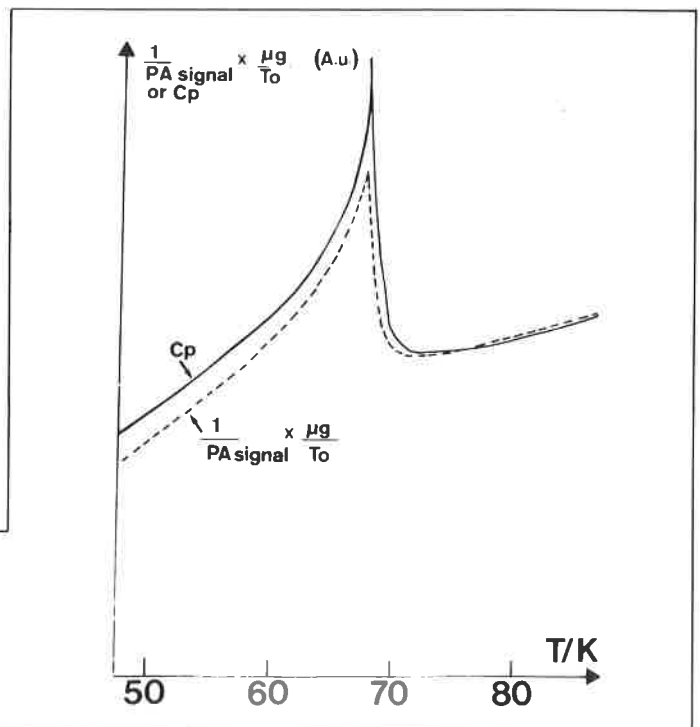


Figure 18. En trait plein, la variation de la chaleur spécifique du MnF_2 avec la température au cours de la transition phase paramagnétique \rightarrow phase antiferromagnétique déterminée par calorimétrie sur quelques grammes de substance. En pointillé, l'inverse du signal photoacoustique obtenu avec environ 1 mg de MnF_2 .

4. Conclusion

La renaissance de la méthode photoacoustique ou photothermique de détection du rayonnement lumineux a suscité un intérêt considérable parmi les spécialistes de l'étude des interactions de la lumière et de la matière.

En spectrophotométrie d'absorption, par exemple, cette méthode peut apporter des solutions aux cas difficiles posés par les matériaux soit très transparents (le plus petit coefficient d'absorption décelable est de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} cm^{-1}), soit très opaques ou très diffusants. On peut ainsi espérer étudier certains phénomènes sur

des échantillons « bruts » (cycle photochimique sur des fragments de cellules d'êtres vivants, adsorption à la surface de poudres minérales; dépôts sur une électrode au cours d'un cycle électrochimique...).

Le signal photoacoustique qui dépend aussi des paramètres thermiques de l'échantillon : chaleur massique et diffusivité thermique, permet d'atteindre ceux-ci sur des quantités de matière souvent plus faible que par calorimétrie.

Bibliographie

- (1) C. K. N. Patel et A. C. Tam, *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **34**, 467.
- (2) A. Rosencwaig et A. Gersho, *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, 64.
- (3) P. E. Nordal et S. O. Kanstad, *Physica Scripta*, 1979, **20**, 659.
- (4) A. C. Boccara, D. Fournier and J. Badoz, *Appl. Phys. Lett.*, 1980, **36** (2), 130.
- (5) W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara and D. Fournier, *Appl. Opt.*, 1981, **20**, 1333.
- (6) C. K. N. Patel, A. C. Tam, *Rev. Mod. Phys.*, 1981, **53**, 517.
- (7) T. A. Moore, § Photoacoustic spectroscopy and related techniques applied to biological material in Smith : Photochemical and Photobiological Review, Vol. 7 sous presse 1983.
- (8) H. Garty, D. Cahen, S. Roy Caplan, *Biochem. and Biophys. Res. Comm.*, 1980, **97**, 200.
- (9) H. D. Breuer, H. Jacob, G. Düster, *Appl. Opt.*, 1982, **21**, 41.
- (10) V. Plichon, D. Lelievre, M. Le Liboux, D. Fournier, J. L. Cecile, and S. Boissay, *Anal. Chim. Acta.*, 1982, **138**, 349.
- (11) J. P. Roger, D. Fournier and A. C. Boccara, 33^e Congrès de la Société Internationale d'Électrochimie, Lyon 1982.
- (12) M. M. Farrow, R. K. Brunham, E. M. Eyring, *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **33**, 735.
- (13) D. Debarre, A. C. Boccara and D. Fournier, *Appl. Opt.*, 1981, **20**, 4281.
- (14) C. Pichon, M. Le Liboux, A. C. Boccara and D. Fournier, *Appl. Phys. Letters*, 1979, **35**, 435.
- (15) F. Lepoutre, P. Charpentier, A. C. Boccara and D. Fournier, 2nd meeting on photoacoustic spectroscopy, Berkeley 1981.



GILSON

CL ou CLHP
analytique semi prép ou
préparative sous gradient
système GILSON constitué par :

- 1 formeur de gradients avec micro ordinateur Apple 2, lecteur de disquettes, écran vidéo permettant la construction du gradient, logiciel gradient, bibliothèque de mémorisation de gradients.
- 1 module de service (visualisation des pressions et pressions mini et maxi de sécurité).
- 2 modules de pompage à micro-processeur modèle 302 ou 303 permettant la réalisation du gradient (5 $\mu\text{l}/\text{mn}$ à 100 ml/mn - 0-700 Bars)
- 1 module détecteur 254.280 nm avec cellule de mesure analytique ou préparative.
- 1 collecteur universel à micro processeur modèle 201 permettant le fractionnement en temps, gouttes ou pics, par suivi de la pente vraie (tous les pics ou pics choisis et programmés)

Ensemble pour
CL ou CLHP
sous gradient



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

Régénération des catalyseurs pétroliers Récupération de métaux valorisables

Georges Berrebi ¹

Les catalyseurs d'hydrotraitement, hydrodésulfuration, hydrodénitrification, déméthallisation, hydrogénation des dioléfines pour la fabrication de coupes aromatiques, hydrocracking, de plus en plus largement utilisés dans l'industrie pétrolière sont constitués, le plus souvent, d'un métal du groupe VI b tel que le molybdène ou le tungstène associé à un métal du groupe VIII tel que le cobalt ou le nickel, déposés sur des supports alumineux ou silico-alumineux.

1. La régénération hors site

Ces catalyseurs utilisés dans les raffineries ou dans certaines unités pétrochimiques doivent être périodiquement régénérés; pour des raisons évidentes d'environnement, de durée, de coût et de qualité, cette opération est maintenant réalisée de manière quasi systématique en hors-site.

Le procédé utilisé par EURECAT à La Voulte est un procédé à deux étapes successives. Il met en œuvre, dans sa première étape, un four tournant fonctionnant en continu, dont l'enveloppe intérieure conique sur laquelle repose le catalyseur à régénérer est formée d'un grand nombre de profilés permettant le passage des gaz chauds; ces derniers sont obtenus par combustion de propane dans une chambre de combustion indépendante et extérieure. Compte tenu de la nature et du grand volume de gaz chaud mis en œuvre dans cette première étape ainsi que de la rotation permanente de la zone de régénération, le catalyseur maintenu en mouvement est protégé contre l'apparition de points chauds. Il en résulte un excellent contact gaz/solide qui permet un contrôle uniforme de la tempéra-

re de travail, la régulation automatique et l'asservissement de l'ensemble du procédé. Cette première étape est effectuée à basse température (de 230 °C à 260 °C) pour éliminer complètement le soufre en évitant la sulfatation du catalyseur.

La deuxième étape du procédé a pour but d'éliminer, à un niveau de température supérieur et de l'ordre de 450 °C à 490 °C, les dépôts de carbone encore contenus sur les catalyseurs.

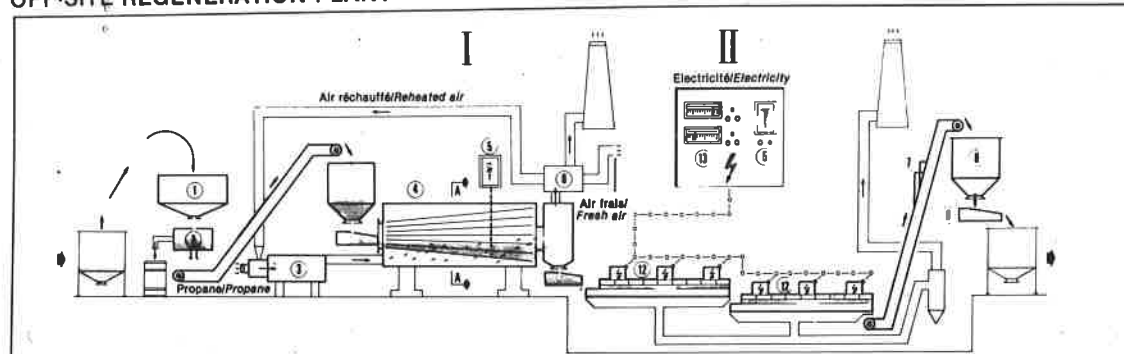
Ce type de procédé, à deux étapes successives et parfaitement contrôlées, permet d'éviter tout risque de surchauffe ou points chauds.

Jusqu'à la fin de l'année 1982, ces deux étapes étaient conduites dans le même four, avec un stockage intermédiaire du catalyseur (entre ces deux passages).

Le nouvel équipement démarré à La Voulte, pour réaliser spécifiquement cette deuxième étape de décockage, fonctionne maintenant dans des conditions plus économiques; en effet, dans ce cas l'énergie est fournie au catalyseur sous forme de rayonnement électromagnétique. Les résultats obtenus sont extrêmement intéressants et permettent d'atteindre une capacité de pointe de 25 t/jour de catalyseur régénéré (soit 6 000 t/an environ).

Les catalyseurs, à la sortie de la première étape, sont transportés avec soin par un convoyeur poreux à inertie de 22 m de longueur sous une exposition d'ondes électromagnétiques de longueur d'onde judicieusement choisie.

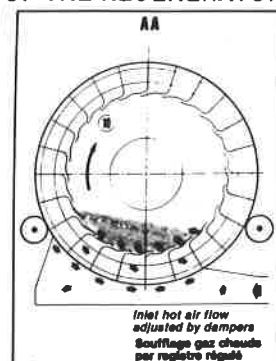
OFF-SITE REGENERATION PLANT



* 1 - Storage of unregenerated catalyst * 2 - Screening * 3 - Combustion chamber * 4 - Regenerator * 5 - Automatic temperature control * 6 - Air-air exchanger

* 7 - Automatic sampling * 8 - Storage of regenerated catalyst * 9 - High-power current generator and automatic temperature control

CROSS-SECTION OF THE REGENERATOR



* 11 - Operating conditions are a function of catalyst type (nature and shape), sulfur and carbon contents and maximum regeneration temperature required

1. Président Directeur général d'EURECAT, B.P. 45, 07800 La Voulte-sur-Rhône.

La puissance électrique développée par les générateurs est régulée afin d'assurer un profil de température tout au long du lit de catalyseur en mouvement, en couche fine et traversé par un important courant d'air.

L'avantage de la fourniture d'énergie par rayonnement électromagnétique est évident puisque l'air n'est pas réchauffé. Ainsi, dès que l'énergie d'activation est fournie au grain de catalyseur en cours de régénération, l'air froid qui traverse le lit de catalyseur est utilisé pour évacuer toutes les calories produites par la combustion du carbone résiduel.

Comme le soufre avait déjà été éliminé dans la première étape, on ne risque plus la sulfatation de l'alumine qui est le support du catalyseur.

Cette combinaison de deux fours spécifiques permet une très grande souplesse et une très grande sécurité à notre procédé, notamment dans le cas des régénérations de catalyseurs de reforming à base de platine.

Les nombreux résultats industriels obtenus confirment la grande qualité de la prestation d'EURECAT à travers les nombreuses analyses effectuées sur les catalyseurs avant et après régénération.

2. Utilisation des containers métalliques

L'utilisation des containers métalliques, pour la vidange des réacteurs et le transport des catalyseurs non régénérés de la raffinerie à La Voulte, offre toutes les garanties de sécurité et permet des gains de temps considérables. En effet, rappelés que les catalyseurs non régénérés sont extrêmement pyrophoriques et qu'ils doivent être constamment maintenus sous azote pour éviter tout risque d'inflammation spontanée au contact de l'air.

3. Sulfuration hors site des catalyseurs

Une nouvelle méthode commence à être industrialisée par EURECAT, l'objectif étant de rendre au raffineur un catalyseur « prêt à l'emploi » et contenant tout le soufre nécessaire.

En effet, du fait des techniques de fabrication des catalyseurs d'hydrorafinage (CoMo, NiMo, NiW, NiCoMo sur alumine) et aussi parce que les sulfures sont susceptibles de combustion spontanée à l'air, les catalyseurs commerciaux sont livrés sous forme d'oxydes.

Il est donc nécessaire de réaliser, au cours de la mise en fonction du réacteur et dans le réacteur lui-même, toute une série d'opérations ayant pour but d'accélérer la transformation des oxydes en sulfures, qui sont les formes catalytiques stables, tout en évitant de perdre l'activité potentielle du catalyseur au cours de cette opération. L'ensemble de ces opérations reste d'une importance capitale car il détermine l'activité future du catalyseur. Le but de l'invention d'EURECAT est de réaliser, à l'extérieur du réacteur, cette opération de sulfuration.

Les premiers essais déjà effectués au laboratoire et en semi-industriel ont permis de confirmer que les catalyseurs traités par notre méthode sont sulfurés de manière très homogène et qu'ils présentent une meilleure activité catalytique que s'ils avaient été sulfurés par les méthodes classiques (sulfuration par la charge ou au moyen d'additifs comme l' H_2S , le CS_2 , le DMS voire le DMDS).

Aucune perte de temps n'est alors plus à craindre, puisque le réacteur catalytique peut être directement alimenté par la charge à désulfurer à peine quelques heures après son chargement.

A noter, par ailleurs, que les catalyseurs présulfurés par cette méthode ne présentent aucun caractère toxique et peuvent être manipulés sans aucune précaution particulière dans les raffineries.

4. Récupération et recyclage des métaux valorisables

Depuis sa création, en 1979, EURECAT a mis au point un ensemble de techniques lui assurant la maîtrise de la récupération de métaux comme le molybdène, tungstène, vanadium, à partir de catalyseurs usés ne présentant plus aucune activité catalytique. Compte tenu du très mauvais prix du molybdène et de la difficulté à vendre les sels métalliques obtenus, cette activité de reprise des vieux catalyseurs doit être considérée, à l'heure actuelle, comme un vrai service auprès des sociétés de raffinage.

Dans un pays comme la France (et ceci est valable pour tous les pays européens voisins) les quantités de catalyseurs d'hydrotraitement (HDT) en place dans les réacteurs ont été en constante progression : catalyseurs HDT en place en 1970 : environ 800 t; en 1975 : environ 1 200 t; en 1980 : environ 2 500 t.

Cette forte augmentation est due notamment à l'installation et au démarrage, dans presque toutes les raffineries, de nouvelles unités d'hydrotraitement rendues nécessaires en raison :

- de la moins bonne qualité des bruts à raffiner;
- des nouvelles spécifications de la teneur en soufre, en particulier dans les gazoles.

Ces catalyseurs, après avoir été régénérés une, deux, trois, voire quatre fois, perdent de leur activité et doivent être remplacés, ce qui, en équivalent métaux, correspond, au niveau européen, à une consommation annuelle de 400 à 450 t de molybdène et 100 à 150 t de cobalt.

Jusqu'en 1975, le prix de ces métaux étant trop bas pour justifier leur récupération, les catalyseurs usés, mais renfermant encore la quasi-totalité de leurs oxydes métalliques, étaient évacués en décharge.

Sous l'influence du renchérissement sporadique de certains de ces métaux, en particulier en période de pénurie, entraînant des mouvements spéculatifs, ou de troubles politiques dans certains pays producteurs (le Zaïre produisait, en 1979, environ 90 % du cobalt utilisé dans le monde) ainsi que du souci des Pouvoirs Publics de préserver l'environnement et d'économiser des matières premières importées, une industrie nouvelle s'est développée.

Cette dernière vise à récupérer des métaux qui, jusqu'à une date récente, étaient, après usage, expulsés du circuit économique sous forme de déchets.

Un grand nombre de métaux nobles sont utilisés dans la fabrication des catalyseurs et le tableau ci-après présente quelques exemples :

Utilisation des métaux nobles dans les catalyseurs

Métal principal	Procédé (métal associé)	Fonction réactifs-produits
Molybdène	Hydrotraitement (Ni, Co)	Hydrodésulfuration, hydrodénitrification, hydrogénation des diofines
	Hydrocracking	Cracking catalytique + hydrogénation
	Oxydation (Fe)	Oxydation du méthanol en formol
	Ammonoxydation (Ni, Co, Bi)	Acrylonitrile ex propylène + ammoniac

Métal principal	Procédé (métal associé)	Fonction réactifs-produits
Tungstène	Hydrotraitement (Ni)	Hydrogénation des coupes aromatiques Hydrodésulfuration et hydrodénitrification
	Hydrocracking	Cracking catalytique + hydrogénation
	Mercaptans	Mercaptans alkylés
Vanadium	Oxydation (K, SiO ₂)	Oxydation SO ₂ en SO ₃ pour acide sulfurique
	Anhydrides	Phtalique, maléique Sous-produit de la démé-tallisation des coupes pétrolières lourdes (empoisonnement)
Cobalt	Hydrodésulfuration (Mo)	Aldéhydes + alcools ex oléfines + CO Nitriles en amines Acide téréphtalique ex paraxylène
	Hydroformilation (oxo)	
	Hydrogénation Oxydation (Mn)	
Nickel	Hydrogénation	Stabilisation des huiles alimentaires CO/CO ₂ + H ₂ en méthane Fabrication d'hydrogène Hydrodésulfuration, hydrodénitrification ou hydrocracking
	Méthanisation	
	Steam-reforming Hydrotraitement	

5. Aperçu des techniques mises en œuvre pour la récupération des métaux

Comme on a pu le constater, il existe un très grand nombre de catalyseurs pouvant contenir des métaux valorisables et qui sont utilisés dans les diverses branches de la chimie, du raffinage et de la pétrochimie.

Ces produits, bien que souvent mis en œuvre dans des procédés du même type, sont déjà relativement différents entre eux selon leur origine de fabrication, les produits associés qu'ils contiennent (dopes, promoteurs), voire leur forme physique.

De surcroît, la différence s'accroît quand ces produits sont déchargés des réacteurs au bout de leur vie; ils peuvent être :

- secs ou humides (présence d'eau);
- régénérés ou non (présence de soufre, carbone, huile);
- sous forme oxydée, réduite ou autre (sulfurés, par exemple);
- dilués ou non (présence de corps étrangers comme des inertes ou diluants);
- très hétérogènes : sur un même lot, la composition varie dans des proportions non négligeables;

- empoisonnés par la présence de constituants chimiques apportés par les charges traitées. Par exemple, on retrouve de manière très fréquente dans les catalyseurs d'HDS Co Mo ou Ni Mo/alumine usés du V, Ni, Pb, As et P (celui-ci existe déjà dans certaines formules catalytiques du marché).

Fu égard à cette grande variété de structures, de textures, de natures chimiques et de formes, il est clair que le « récupérateur » devra disposer d'un ensemble de « techniques à la carte »; ces techniques sont rarement utilisées de manière isolée, mais toujours combinées entre elles dans la mesure où l'objectif reste celui d'obtenir des sels métalliques récupérés pouvant être réutilisés, c'est-à-dire répondant à des spécifications précises.

La grande hétérogénéité des produits à traiter (catalyseurs usés, déchets industriels) et qui ne répondent, eux, à aucune spécification, constitue une des difficultés majeures de ce métier de la récupération chimique et a une conséquence directe sur les rendements de récupération que l'on peut atteindre.

Chaque récupération de métal doit être conçue de manière exclusive et entraîne la mise en œuvre d'enchaînements précis d'opérations unitaires.

Traitements thermiques

Si le déchet se présente sous forme de boue ou de pâte, il faut pouvoir l'incinérer afin d'éliminer l'eau et/ou les matières organiques contenues et récupérer de manière totale et en continu les cendres formées; ces cendres sont généralement constituées d'un mélange d'oxydes métalliques, cendres sur lesquelles les traitements chimiques ultérieurs peuvent être effectués.

Le four d'incinération, installé à La Voulte et démarré fin 1979 pour incinérer des boues contenant des sels métalliques, se caractérise par :

- fonctionnement à haute température (supérieur à 1 000 °C);
- adjonction au four d'un système de post-combustion et d'une chaudière de récupération de chaleur;
- étanchéité, d'où possibilité de récupération totale des cendres minérales initialement contenues;
- alimentation en continu par des brûleurs de conception originale;
- combustion dans de l'air suroxygéné, voire dans de l'oxygène pur.

La régénération des catalyseurs d'hydrodésulfuration usés est rendue souvent indispensable afin d'éliminer le soufre et le carbone qu'ils contiennent avant de procéder à la récupération des métaux par voie chimique.

Le choix judicieux des conditions opératoires (temps de séjour, hauteur de la couche de catalyseurs, températures de travail et nombre de passes) nous permet de réaliser dans un tel système, soit de la régénération de catalyseur propre à être réutilisé en raffinerie (régénération *ex situ*), soit du brûlage de catalyseurs usés non régénérés en vue de la récupération des métaux contenus.

Traitements chimiques

Bien qu'ils fassent appel à des appareillages de nature complètement différente (acier inox, acier vitrifié ou plastique), on regroupe sous ce vocable toutes les opérations d'attaques acides (sulfurique, nitrique, chlorhydrique, etc.) ou alcalines (ammoniacale, soude, etc.).

Ces attaques sont suivies généralement d'une étape de lixiviation, filtration, précipitation, lavage, séchage ou cristallisation et essorage.

Traitement de séparation et/ou purification

À côté des traitements physiques classiques comme la distillation extractive ou la concentration de solution par évaporation on doit souvent utiliser des techniques plus sophistiquées, comme des :

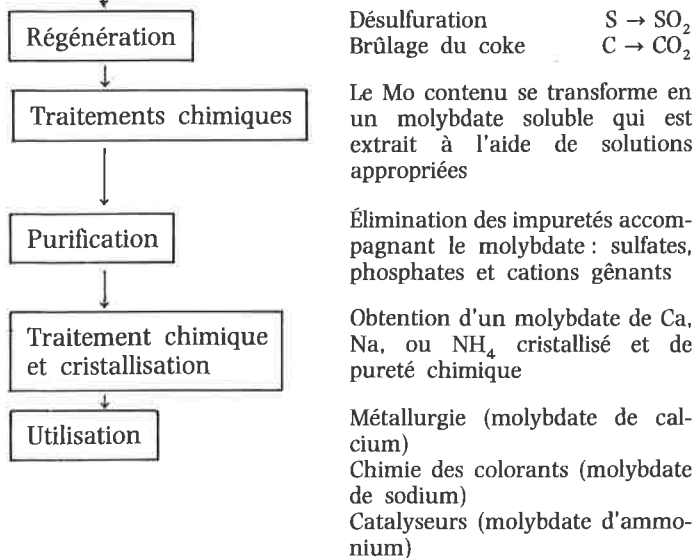
- séparations sur résines échangeuses d'ions : décationisation d'une solution de chromate ou molybdate;
- de purification par extraction liquide-liquide : séparation du nickel et du cobalt par le choix de solvants appropriés.

6. Exemples de schémas industriels pour la récupération

À côté des techniques que nous venons de décrire, il existe évidemment encore tout un ensemble de moyens qui peuvent être mis en œuvre. Cependant, pour illustrer notre propos, nous pouvons montrer comment, au sein d'EURECAT, à La Voulte, sont combinées ces opérations unitaires dans deux cas de récupération spécifiques.

Exemple 1 : récupération du molybdène

Catalyseur usé non régénéré et non réutilisable



Le choix de la récupération du molybdène contenu dans les catalyseurs d'hydrotraitement usés comme base de démarrage et activité principale d'EURECAT en 1979, pendant sa première année d'existence, a trouvé sa justification dans les données suivantes :

- un pourcentage de molybdène contenu relativement important 5,5-8,5 %;
- un marché de ce type de catalyseurs en constant développement avec un taux de renouvellement annuel de l'ordre du tiers, ce qui assure une source fiable et abondante de matières premières;
- la présence sur le marché du molybdène d'une société leader (Climax Molybdenum) qui assure la régulation des cours;
- une pénurie chronique de ce métal qui entraîne, en période de tension, une véritable politique de contingentement de la part des fournisseurs traditionnels;
- l'absence sur le marché français d'une société spécialisée dans ce type de récupération et qui ait la volonté de traiter le problème sur un plan industriel aux dimensions européennes;
- l'existence d'un procédé de récupération fiable conduisant à un produit final de qualité marchande.

Notons que, dans le cas des catalyseurs d'HDS Co Mo/alumine, la récupération du Co ne se justifie pas, compte tenu de sa très faible teneur (de l'ordre de 2 à 3 %). Par ailleurs, la récupération du Co dans ce type de résidu reste un problème d'une très grande complexité technologique, qui, pour le moment, n'a pas encore trouvé de solution technique simple dans des limites économiques acceptables.

Exemple 2 : récupération du cobalt

Comme pour le molybdène, la récupération du cobalt peut se justifier à la fois économiquement et politiquement. En effet, le cobalt est un métal stratégique de premier ordre dans les industries de pointe.

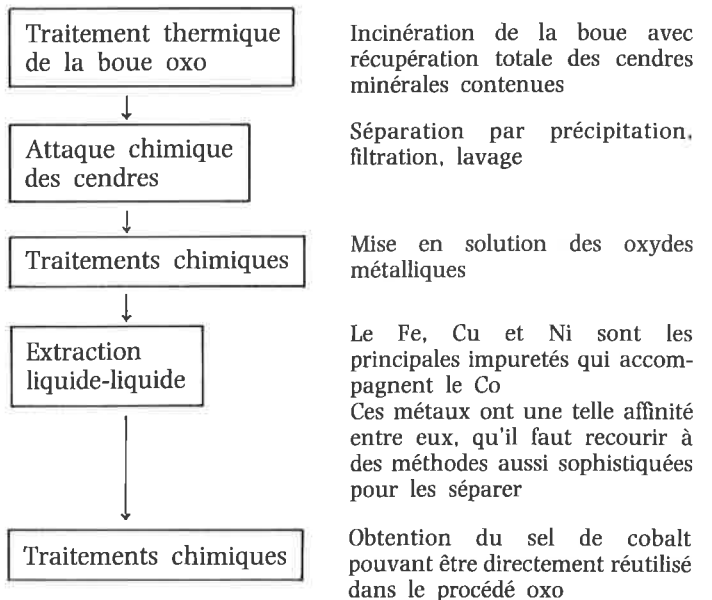
Son incorporation à faible dose dans les aciers décuple les propriétés de ces derniers.

Son emploi en catalyse est particulièrement important dans les réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation, d'oxydations organiques, d'hydrodésulfuration des coupes pétrolières ainsi que dans l'hydroformylation des oléfines.

Dans ce dernier cas, le cobalt initialement introduit dans l'unité est intimement mélangé aux réactifs (oxyde de carbone + oléfines). Il se trouve contenu en fin de réaction dans des boues essentiellement constituées d'eau et de résidus organiques lourds.

Le procédé mis au point par EURECAT (voir tableau) pour le retraitement de ces boues cobaltifères permet à la Société Pétrochimique, qui produit cette boue :

- de se débarrasser complètement du problème d'élimination de son déchet particulièrement encombrant;
- d'assurer la plus grande partie de son approvisionnement en catalyseur frais par récupération et recyclage de cobalt sous une forme appropriée.



7. Conclusion

Cette industrie de retraitement de catalyseur : régénération hors site des catalyseurs entre deux cycles, présulfuration hors site, récupération des métaux dans les catalyseurs usés qui fait appel aux techniques les plus évoluées de la thermodynamique, de l'hydrometallurgie et de la chimie, a comme caractéristique principale de pouvoir s'adapter facilement aux cas particuliers que représente chaque type de déchet et, dans ce sens, sa capacité inventive doit être permanente et son niveau technologique élevé.

Sur le plan commercial, elle s'insère naturellement dans les réseaux existants aux côtés des fournisseurs traditionnels qui en constituent la référence.

Associé d'une part aux entreprises qui participent à la défense de l'environnement en tant que consommatrices de déchets et s'inscrivant d'autre part dans le mouvement actuel de révision des habitudes de gaspillage, ce type d'industrie, qui n'est déjà plus de circonstance, devrait bénéficier, dans les années à venir, d'un développement certain grâce à la variété et à la spécificité des services qu'elle peut offrir aux industries de base.

Marcel Bohy

LA PLACE DE LA CHIMIE DANS L'ÉCONOMIE

La « chimie » est un des secteurs les plus importants et des plus complexes de l'activité industrielle. C'est pourquoi on parle habituellement des « industries chimiques ».

Allant très au-delà des changements de nature, de formes ou d'états, la chimie, donne à l'homme le moyen d'action le plus puissant et le plus étendu dans le cadre de ses activités industrielles.

En fait, l'importance économique réelle de la chimie s'étend bien au-delà des limites que lui assignent traditionnellement les comptes nationaux.

Après avoir analysé les caractéristiques qui distinguent les différents sous-ensembles des industries chimiques, nous verrons, à l'aide des éléments statistiques disponibles dans le cas de la France comment la chimie concourt, d'une manière à la fois massive et diffuse, à l'équilibre économique d'ensemble. Ceci permettra de mieux comprendre les difficultés de l'action engagée par les Pouvoirs publics pour la restructuration de cette branche et l'importance de l'enjeu qui y est attaché.

Structures économiques fondamentales des industries chimiques

L'examen de la destination des produits permet d'établir un premier classement très simple des activités chimiques; en effet, la chimie permet de préparer deux types de produits :

- des intermédiaires qui seront consommés exclusivement par d'autres secteurs industriels (et par l'agriculture);
- des produits finis qui seront destinés essentiellement à la consommation finale (celle des « ménages »).

Le premier type de produits est fourni par ce que nous appelons, en France, les « industries chimiques de base » (chemical processing industries des anglo-saxons).

Les seconds constituent le domaine de la « parachimie », terme spécifique à la langue française dont l'équivalent, au moins approximatif, peut être trouvé dans l'expression anglaise : chemical specialties.

Le schéma de la figure 1 fait apparaître très simplement les grands flux de produits qui structurent les activités de la chimie dans l'ensemble de l'économie.

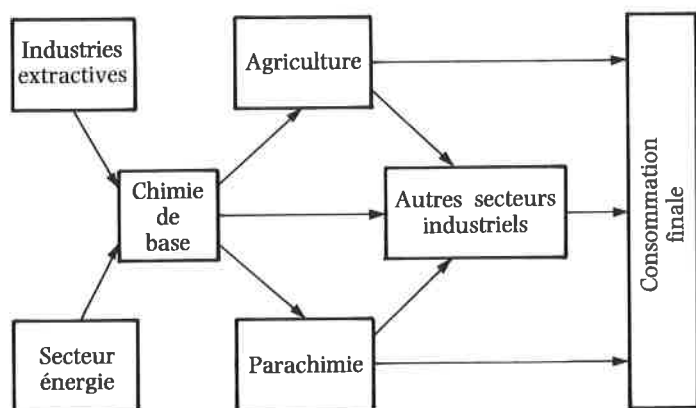


Figure 1.

Une typologie simple mais instructive des activités chimiques

De très nombreux critères peuvent être pris en considération pour analyser la situation économique d'un produit industriel :

Structure du chiffre d'affaires des industries chimiques françaises, en GF courants.

	1972	1982
Minérale	9,6	35
dont : engrais		20
Organique	16,2	73,5
dont : M.P. chimie organique fine		25 30
Total chimie de base	25,8	108,5
Parachimie	24,5	91,5
dont :		
pharmacie	9,9	35,1
cosmétiques	4,8	15
peintures	3	9
phytosanitaire	1,5	7,5
détergents	1,8	7
photo	1	3
entretien	1	4,5
explosifs		1,5
colles		1,5
abrasifs	0,5	1
Total industries chimiques	50,3	200

- volume de production
- prix
- degré de différenciation
- spécificité d'emploi
- nombre d'acheteurs
- nombre de producteurs
- dimension géographique des marchés, etc.

Deux d'entre eux permettent cependant d'établir une classification particulièrement simple et féconde; il s'agit : du volume de production, d'une part, et du degré de différenciation, d'autre part.

Si le premier de ces critères n'appelle pas de remarque particulière, il faut entendre par degré de différenciation la faculté plus ou moins grande que les producteurs ont de faire apparaître une « originalité » aux yeux du consommateur, en faveur de leurs produits.

Dans ce qui va suivre, nous montrerons que ces deux notions gouvernent de façon fondamentale l'essentiel de l'activité des industries chimiques bien qu'elles soient fort peu « chimiques ». Une matrice très simple a été proposée (Kline, Hutchins) pour illustrer cette typologie (figure 2).

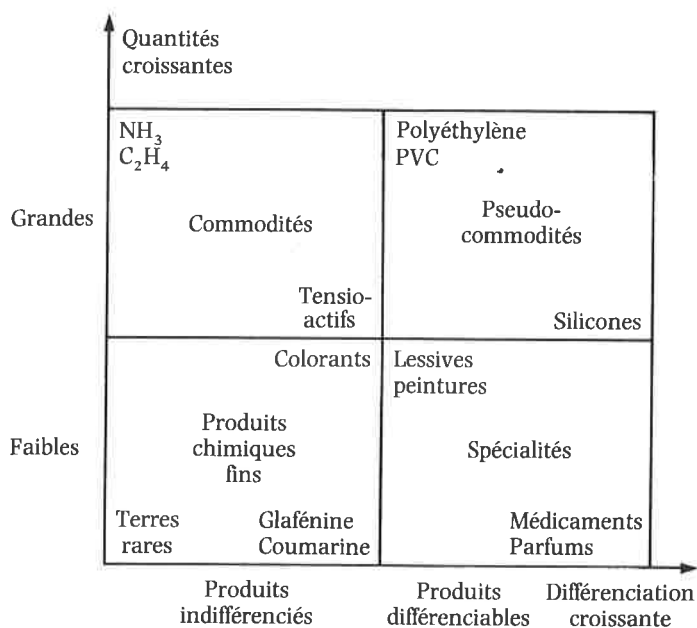


Figure 2.

Une traduction « littérale » des quatre dénominations anglo-saxonnes a été conservée ici, mais on aurait pu tout aussi bien appeler grands intermédiaires les commodités, polymères les pseudo-commodités, parachimie, les spécialités.

Examinons maintenant plus en détail chacune des cases de cette matrice.

Les « commodités »

Ce sont des composés chimiques, souvent de grande pureté, même lorsqu'il s'agit de très grosses productions, qui sont achetés en général par un petit nombre d'entreprises techniquement compétentes qui savent les transformer et pour lesquels l'assistance technique est donc limitée. Pour l'essentiel, ces produits sont auto-consommés par la chimie elle-même et dans une moindre mesure, par les industries parachimiques.

Ces produits sont vendus sur spécification et sous le même nom, chimique ou commun, par tous les producteurs. La différenciation

est nulle au point que des produits tels que l'éthylène ou l'ammoniac sont véhiculés dans des réseaux de canalisations communs à plusieurs producteurs et utilisateurs. Il va sans dire que les lignes unitaires de production sont très importantes et les investissements correspondants considérables. « L'effet B.C.G. » (Boston Consulting Group) joue ici à plein comme nous le verrons plus loin.

En ce qui concerne la recherche, il n'est pas question de construire de nouvelles molécules; c'est le domaine où le « procédé » joue un rôle fondamental (on sait par exemple que celui-ci a été bouleversé à cinq reprises au cours du dernier quart de siècle dans le cas de l'acide acétique).

La chimie fine

C'est ici, au contraire, le domaine où sont élaborées les structures moléculaires complexes. Cependant, comme précédemment, les produits sont vendus en général à un petit nombre d'utilisateurs compétents, essentiellement situés cette fois dans la parachimie. C'est la chimie fine qui élabore en particulier les principes actifs qui seront ensuite formulés par les entreprises de la pharmacie des cosmétiques, etc. C'est pourquoi, figure 2, la glafénine est en chimie fine car c'est un « principe actif » alors que le Glifanane de Roussel Uclaf, qui en est dérivé, se situe dans la case en bas à droite.

Les « pseudo-commodités »

Les possibilités de l'architecture macromoléculaire et la diversité des applications (qui ne sont pas forcément chimiques) ont permis aux producteurs engagés dans ce domaine de le « segmenter » de telle manière que la concurrence ne se situe plus uniquement au niveau des prix comme dans le cas des grands produits de base.

La traduction la plus simple mais aussi la plus fondamentale de cette différenciation est l'apparition de la « marque ». C'est ainsi que si tous les producteurs d'éthylène dans le monde vendent celui-ci sous le nom d'éthylène, aucun des producteurs de polyéthylène n'offre celui-ci sous ce nom générique. A la limite, on voit déjà apparaître dans ce cas des produits pour lesquels il n'est plus toujours aisé de savoir quel constituant se cache sous une marque donnée.

Comme pour les grands intermédiaires dont ils sont issus, les lignes de production sont importantes, l'efficacité du procédé, en général, déterminante. C'est ici, par excellence, le grand domaine des polymères thermoplastiques et thermodurcissables, des fibres et des élastomères de synthèse.

Les « spécialités » de la parachimie

Suivant, pour l'essentiel, une certaine logique industrielle (mais aussi un peu par facilité statistique) on rassemble, dans la parachimie, les activités suivantes :

- pharmacie humaine et vétérinaire
- protection des cultures
- parfums et cosmétiques
- peintures et encres
- savons et détergents
- entretien ménager
- photographie
- explosifs
- colles
- abrasifs.

Nous entrons dans un monde profondément différent de celui des trois autres secteurs précédents. En effet :

- les acheteurs sont nombreux et incompetents
- les produits offerts sont pratiquement toujours des mélanges
- on ne fait plus (ou presque plus) de chimie, du moins au sens où on l'a entendu précédemment
- c'est la « performance », notion complexe mais de perception

globale, qui devient essentielle.

- à performance constante les produits peuvent avoir une composition variable.

Pour désigner un mélange complexe, il faut nécessairement choisir arbitrairement un mot simple, éventuellement sans signification mais qu'on s'efforcera, dans l'esprit de l'utilisateur, d'associer à une performance. Petit à petit, une « marque » donnée va correspondre à une certaine « qualité ».

Ainsi, en parachimie, le persil n'est pas un condiment mais trouve sa signification dans le fait qu'à l'origine on utilisait comme agent de blanchiment dans les lessives du persilicate de soude.

Structure de la production chimique

Du point de vue du producteur, la matrice production-originalité que nous venons de décrire peut être analysée en un certain nombre de sous-ensembles dont les caractéristiques technico-économiques sont très différentes.

On pourra ainsi distinguer :

1. La chimie lourde (figure 3)

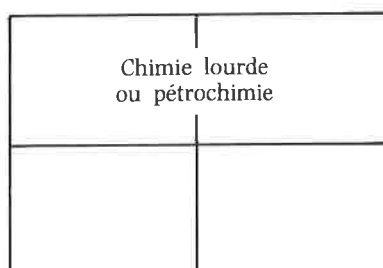
On l'appelle aussi pétrochimie, à peine abusivement, puisque l'essentiel de ses matières premières vient du pétrole et du gaz naturel, la majeure partie de la ressource en soufre étant également aujourd'hui directement dérivée de l'activité pétrolière et gazière.

Elle englobe, d'une part, la fabrication de tous les grands intermédiaires minéraux et organiques : grands acides, halogènes, bases (soude et carbonate, ammoniac), oléfines, aromatiques, méthanol, etc.

Les deux grands sous-ensembles dérivés sont ceux des engrais et des matières plastiques.

Bien que vendus sous des noms de marque, les premiers peuvent difficilement aujourd'hui être considérés autrement que comme de véritables commodités dans la mesure où ils sont toujours commercialisés avec une composition explicite et garantie en éléments fertilisants.

Il n'en va pas de même avec les matières plastiques où les possibilités de différenciation sont extrêmement importantes. Ceci résulte tout autant du nombre élevé de systèmes chimiques polymérisables que des nombreuses techniques de mise en œuvre qui ont été inventées (ou, au départ, plus simplement transposées de ce qui se faisait dans les industries traditionnelles du verre et des métaux : laminage, extrusion-soufflage). L'étendue du domaine d'applications enfin multiplie les exigences spécifiques qui ont fait, pendant de nombreuses années, des pseudo-commodités le domaine privilégié de l'assistance technique. Si celle-ci reste encore essentielle dans de nombreux cas, il n'en demeure pas moins que



- recherche procédés
- production continu
- installations spécifiques et de grandes tailles unitaires
- marchés mondiaux et cycliques
- expérience-coûts déterminante
- activités fortement capitalistiques
- différenciation nulle à moyenne

Aujourd'hui, c'est du perborate ; qu'importe, l'essentiel c'est que dans l'esprit du public : persil « lave plus blanc ».

Il est peut-être péjoratif de taxer le consommateur final d'incompétence. Mettons simplement que celui-ci n'a pas de raison de posséder une compétence technique particulière. Il doit donc pouvoir obtenir la performance qu'il souhaite sans assistance du producteur, autre que le texte de l'étiquette.

Nous verrons plus loin que les ménages ne sont pas les seuls utilisateurs des produits de la parachimie. Cependant, ce qui vient d'être dit peut aussi s'appliquer, au moins en première approximation, au consommateur industriel final.

son rôle a singulièrement perdu de son importance dans les marchés traditionnels des grands thermoplastiques et même des fibres synthétiques. Depuis le début des années 70, cette profonde évolution n'a pas été sans poser des problèmes de reconversion difficiles aux entreprises qui étaient lourdement engagées dans ce secteur.

Les grandes caractéristiques technico-économiques de la chimie lourde, rappelées sur la figure 3, appellent quelques remarques.

Pendant de nombreuses années, la recherche concernant les procédés a été essentiellement axée sur la maîtrise de procédés classiques en lignes de plus en plus importantes et de plus en plus fiables. Depuis une quinzaine d'années l'effort, dans ce domaine, s'est déplacé vers la mise au point de nouveaux procédés qui, changeant de matières premières, étaient susceptibles d'apporter une économie instantanée beaucoup plus importante que les raffinements ultimes qui pourraient encore être espérés sur les procédés classiques.

Le renchérissement brutal des bases pétrochimiques additionnelles à partir du milieu des années 70 a naturellement accentué cette tendance et les économies d'énergie ont conduit à repenser parfois très profondément les conditions opératoires de certains procédés. Il est clair, par exemple, que le renchérissement considérable de l'éthylène conduit à remettre en cause son oxydation partielle en acétaldéhyde ou en oxyde d'éthylène dont les rendements sont médiocres. On sait que pour l'acide acétique, ex acétaldéhyde, l'abandon est déjà chose faite. Pour l'éthylène glycol, l'échec de Halcon montre que ces substitutions ne sont pas toujours faciles et une voie directe ex gaz de synthèse, pour séduisante qu'elle soit, n'en demandera vraisemblablement pas moins encore un long travail de développement avant de voir le jour industriellement.

Si l'accroissement des capacités unitaires a été considérable dans les années 60, le mouvement s'était déjà fortement ralenti pour de nombreux produits (vapo-craqueur, ammoniac) au début des années 70. Le ralentissement actuel de l'économie a même conduit, ces dernières années, certaines grandes entreprises à réaliser des installations nouvelles de tailles sensiblement inférieures à celles que l'on avait notées jusqu'alors : on peut citer par exemple la BASF et SHELL, qui, toutes deux, ont mis en route, dès 1980, des vapo-craqueurs de 300 000 t/an d'éthylène, nettement plus petits que ceux de 450 000 tonnes que l'on construisait au début des années 70, mais probablement aussi performants et surtout moins longs à mettre en capacité dans un marché qui ne croît plus guère. Ce phénomène n'est cependant pas absolument général et il est probable que pour le méthanol par exemple, mais également pour d'autres intermédiaires de tonnage moyen ainsi que pour certains polymères, on observera encore cette recherche de gain de productivité par la taille, en particulier lorsque la croissance prévisible de leur consommation y sera une incitation suffisante.

En dépit de l'apparition continue de nouveaux producteurs partout dans le monde, la mondialisation des échanges est un fait économique qui demeure toujours d'actualité : l'Europe vend de l'urée à la Chine ; Européens et Japonais se battent pour vendre du

Figure 3.

polyéthylène dans le sud-est asiatique; Américains et Russes échantent de l'ammoniac et de l'acide phosphorique.

Les fluctuations économiques et monétaires, la relative rigidité de l'appareil productif, le degré d'intégration en général élevé de nombreux opérateurs et la modicité de leurs coûts de production marginaux font que pour beaucoup de ces produits, le marché, tant en volume qu'en prix, connaît des fluctuations à la fois importantes et rapides.

Le degré de différenciation étant en général nul ou faible, la valeur de la position concurrentielle d'une entreprise va très largement dépendre de sa position sur la droite d'expérience telle que l'a décrite le Boston Consulting Group.

Les séries historiques dont on dispose pour de nombreux produits et sur de longues périodes ont permis de mettre en évidence que le coût de production diminue en général d'un pourcentage constant lorsque la production cumulée, exprimée en volume physique, double. Pour de nombreux produits des industries chimiques de base, on a pu montrer que ce pourcentage de décroissance se situait dans une fourchette de 15 à 25 %.

Naturellement, le parcours de cette droite de décroissance ne va pas de soi, mais implique, au contraire, que l'entreprise effectue en permanence les efforts nécessaires à la réalisation des progrès de l'expérience qui ne sont, en tout état de cause, que potentiels. Si tel est bien le cas, on observe alors fréquemment que les producteurs dominants de grands intermédiaires sont mieux à même de générer des liquidités sur un produit donné que leurs suivants.

On verra plus loin qu'il en va tout à fait différemment dans le cas de la parachimie où l'effet performance permet de segmenter presque à l'infini certains marchés, offrant ainsi une protection parfois tout à fait efficace à des producteurs marginaux en volume.

2. La chimie fine et les spécialités

Si l'on aborde maintenant le domaine des productions unitaires de faible volume (figure 4) les différences profondes et multiples avec le domaine précédent apparaissent immédiatement. Cependant, contrairement au cas précédent, où les transitions étaient relativement progressives en allant de la gauche vers la droite, on observe, ici, un certain nombre de cassures brusques lorsque l'on passe de la chimie fine à la parachimie.

En sacrifiant à la mode, on pourrait dire qu'en chimie fine la

Chimie fine	Parachimie

- | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> ● recherche de molécules ● marchés internationaux voire mondiaux ● marchés stables ● installations en général discontinues et souvent polyvalentes ● activités peu capitalistiques ● différenciation faible à très forte. | <ul style="list-style-type: none"> ● recherche de compositions ● marchés nationaux voire locaux |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Figure 4.

recherche est « de haut niveau », ce qui, par comparaison, pourrait faire trouver la recherche en parachimie quelque peu « triviale ».

Pour banale peut-être qu'elle soit dans son objet, la recherche qui est faite pour la mise au point des produits de la parachimie n'en est pas moins très importante dans la mesure où elle utilise un très grand nombre de produits, a pour objectif des performances de plus en plus complexes, et dispose des moyens d'analyse issus des progrès de la recherche fondamentale.

Les problèmes de compatibilité des produits entre eux, de facilité mais aussi de sécurité d'emploi, la stabilité au stockage, la corrosion des emballages, etc. sont autant de questions dont le sérieux disparaît en général sous l'aspect futile de la publicité qui les recouvre.

Il est curieux de constater que si, dans notre enseignement supérieur, les chaires spécialisées de l'enseignement de la physico-chimie sont devenues de plus en plus nombreuses, personne n'a songé à promouvoir l'enseignement d'une « physico-chimie de la formulation » qui est cependant, à y regarder de près, vraisemblablement l'activité qui occupe le plus grand nombre d'ingénieurs dans les industries chimiques.

Si nous reprenons (figure 5) l'ensemble de la matrice que nous venons de discuter, nous constatons qu'elle se subdivise en deux sous-ensembles dont les différences technico-économiques sont bien marquées :

Un premier sous-ensemble constitue l'*industrie chimique de base*. Il réunit trois cases et représente essentiellement une activité de *biens intermédiaires*, c'est-à-dire que, pour l'essentiel, ces produits seront utilisés par les autres branches industrielles et par l'agriculture.

A l'inverse, la case de la *parachimie*, réunit un certain nombre d'activités qui fournissent (au moins en majeure partie) des *produits de consommation finale*.

Nous verrons plus loin qu'il ne s'agit là que d'une première approximation car, en réalité, toutes ces industries de la parachimie servent de « relais » entre la chimie et les autres industries. En effet, il n'y a pas que le consommateur final qui recherche une performance complexe. Dans beaucoup d'industries, on a besoin de certains produits auxiliaires des fabrications principales que la chimie de base n'offre pas dans les quantités et sous les formes appropriées à leur emploi. La formulation d'une peinture industrielle d'un détergent industriel, d'un film photographique professionnel ou médical, d'un produit de traitement du cuir, d'un herbicide pour les voies ferrées de la S.N.C.F. sont finalement des problèmes analogues à ceux que nous avons décrits en parlant d'une manière générale des produits destinés à la consommation des ménages.

Parmi les innombrables transferts internes de produits, les échanges les plus importants, et de loin, concernent, d'une part, les grands intermédiaires et les grands monomères vers les engrais et les polymères et, d'autre part, les substances actives de la chimie fine vers les secteurs de la parachimie.

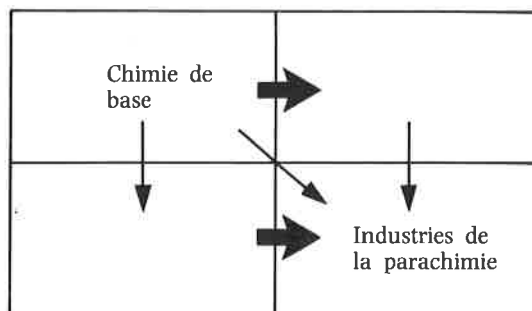


Figure 5.

Le portefeuille-produit dans la stratégie des entreprises

Sans aborder aucunement ici, dans son ensemble, une question aussi complexe, ce qui vient d'être dit permet de mieux comprendre la politique suivie par un certain nombre de grandes entreprises chimiques de taille internationale.

L'importance des transferts horizontaux dont nous venons de parler permet déjà de caractériser un premier type de sociétés; il s'agit (figure 6) :

- de celles qui intègrent les grands monomères et leurs polymères; ce sont « les pétrochimistes » types et leur succès va dépendre largement de la position dominante qu'ils auront sur leurs marchés au plan mondial. DOW et SHELL en sont deux exemples types. Leur implantation plurinationale leur a permis, au moins jusqu'en 1975, de compenser par la diversité géographique le caractère largement fluctuant des marchés que nous avons évoqué.
- d'autres ont joué la spécialisation des transferts entre la chimie fine et la parachimie. L'exemple le plus achevé de cette catégorie est sans doute CIBA-GEIGY.

Une autre stratégie que l'on observe a consisté au contraire à rechercher un relatif équilibre du portefeuille (exprimé en chiffre d'affaires) entre les diverses cases de la matrice. Les ICI et les trois « grands allemands » sont un assez bon exemple de cette stratégie (figure 7).

Avec l'accentuation de la crise, certaines entreprises ont tenté de réformer en profondeur leur portefeuille, afin de réduire le risque qui leur semblait attaché à leur position initiale. En France, l'exemple le plus aisément perceptible de cette évolution est évidemment fourni par le cas de RHONE-POULENC qui vise clairement une stratégie de type CIBA GEIGY : concentration en chimie fine + parachimie et internationalisation, cette dernière caractéristique étant d'autant plus impérative que le marché intérieur initial de l'entreprise est étroit.

La chimie dans le tableau de Léontief

Chaque année, la comptabilité économique nationale établit le Tableau des Entrées-Sorties qui décrit la structure de l'ensemble de l'activité économique du pays, selon une analyse imaginée par le célèbre économiste Léontief entre les deux guerres.

La figure 8 décrit d'une manière très simplifiée, la structure de ce type de tableau. Il est fondé essentiellement sur la matrice des échanges inter-industriels, qui décrit donc des consommations intermédiaires (carré de gauche).

On constate qu'une industrie donnée A va répartir ses produits en un certain nombre de sous-ensembles :

- elle va tout d'abord vendre une partie de ses produits à d'autres industries qui vont, à leur tour, les transformer ou les détruire pour leurs propres besoins;
- elle va vendre une autre partie de sa production directement aux ménages qui les utiliseront pour leur consommation journalière;
- une autre partie en sera achetée soit par les ménages, soit par d'autres industries, ne sera pas consommée à court terme, mais investie à long terme (c'est la formation brute de capital fixe, FBCF des économistes);
- enfin, ce qui n'aura pas été mobilisé à l'intérieur de l'hexagone sera exporté.

Le total de ces divers postes constitue l'ensemble des emplois de la production de l'industrie considérée.

De la même manière, si l'on considère une autre industrie B, on peut analyser son activité de la manière suivante :

- elle achète tout d'abord à d'autres industries des matières premières, de l'énergie, des biens consommables nécessaires à son activité; ce sont ses consommations intermédiaires;
- par la vente de leurs produits, les entreprises de la branche vont

Type « dominant-intégré »

n % du chiffre d'affaires sont réalisés dans le domaine considéré

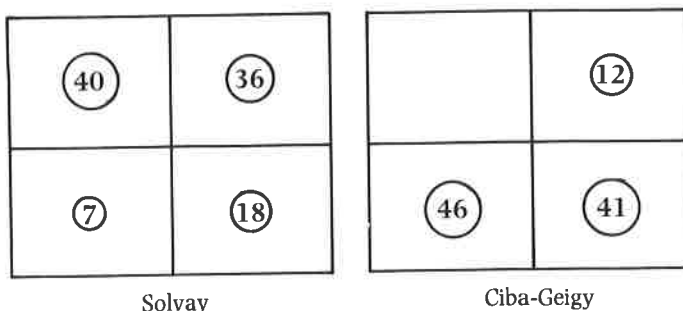


Figure 6.

Type « équilibré-diversifié »

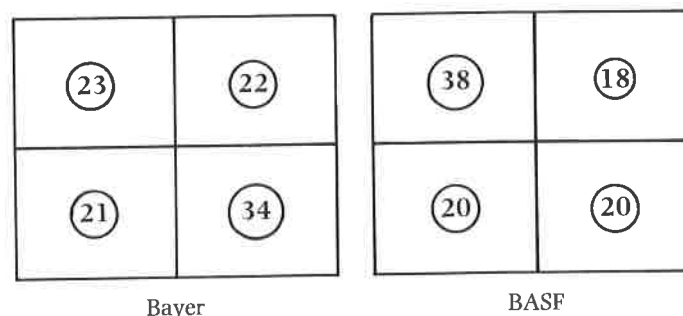


Figure 7.

dégager une certaine valeur ajoutée;

- à cette production intérieure il faudra bien entendu maintenant ajouter les importations;
- le total précédent connaîtra évidemment l'incidence de la taxe à la valeur ajoutée;
- enfin, il faudra tenir compte des marges commerciales de la distribution.

L'ensemble de tous ces postes va constituer la ressource de la branche et il est bien évident qu'industrie par industrie, l'ensemble des emplois correspondra exactement au total des ressources.

Trois grands types d'industries

Si le tableau économique d'ensemble que nous examinerons plus loin comporte trente-six branches, le modèle actuel de prévisions macro-économiques de l'INSEE ne subdivise l'industrie qu'en trois grands secteurs :

- les biens intermédiaires;
- les biens d'équipement;
- les biens de consommation finale.

C'est dans le premier que l'on trouve la chimie de base, accompagnée de l'ensemble de la production des métaux ferreux et non-ferreux ainsi que des matériaux de construction et du verre.

La parachimie est incluse dans la dernière catégorie qui comprend en outre le meuble, l'habillement, l'électro-ménager et l'automobile.

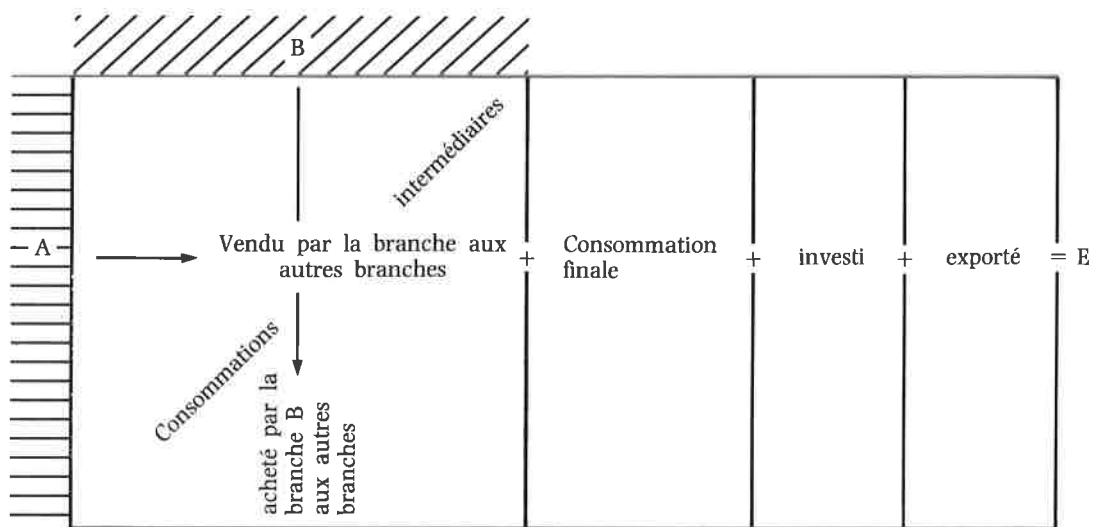
Par ailleurs, les industries concourant essentiellement à

Année 1981

	Agriculture sylvicul., pêche	Viande et prod. laitiers	Autres prod. agric. aliment.	Combust. minéraux solid. coke	Prod. pétroliers gaz naturel	Électricité, gaz et eau	Minerais et métaux ferreux	Minerais et métaux n. ferreux	Matériaux de construction	Verre	Chimie de base, fibres synth.	Parachimie, pharmacie	Fonderie, travail des métaux
	T 01	T 02	T 03	T 04	T 05	T 06	T 07	T 08	T 09	T 10	T 11	T 12	T 13
Agricul., sylvicul., pêche	35,4	104,8	45,4	0,07							0,22	0,42	
Viande et prod. laitiers	0,7	14,1	6,3										
Autres prod. agric. aliment.	30,6	0,2	22,3								1,57	2,2	
Combust. minéraux solid. coke	0,1			7,18		8,46	6,91	0,2	1,07		0,2		
Prod. pétroliers gaz naturel	6,73	1,33	4,2	0,2	16,7	27,1	2,11	1,3	5,3	1,2	6,6	3,7	1,2
Électricité, gaz et eau	1,9	0,4	1,3	0,4	0,7	5,2	4	7	2,3	1	4	4,6	3,1
Minerais et métaux ferreux	2,6			0,5			23,6	0,1	0,9				12,9
Minerais, métaux non ferreux			0,2	0,01		1,7	3	24,1	0,1	0,1	2	0,7	3,9
Matériaux de construction	1		0,2			0,1	1,3	0,2	8,3	0,4	2,3	0,3	0,8
Verre	0,5		1,3									1,4	
Chimie de base, fibres synth.	17,3	0,1	1		1,4	0,1	1,3	0,6	0,6	0,9	24,6	17,3	1,2
Parachimie, pharmacie.	11,2		0,2	0,1	0,2	0,1	0,1		0,2		0,4	0,4	1,8
Fonderie, travail des métaux	0,2	0,1	2,9		0,1	0,8	1	0,08	0,1	0,3	0,3	2,9	10,5
Construction mécanique	5,6	0,1	0,7	0,1	0,4	0,7	0,4	0,3	0,7		0,3	0,2	1,4
Matériels électr. profession.						2,1	0,6	0,1	0,1		0,4		1,4
Biens d'équipement ménager													
Automobile mat. transp. terr.													
Constr. navale aéro-armem.	0,1												
Textiles, habillement	1,1		0,1						0,1		0,1	0,4	0,1
Cuirs et chaussures	0,1												
Bois, meubles, industries div.	0,6	0,2	0,8	0,1		0,7	0,1						1,1
Papier, carton		0,7	5			0,3			0,3	0,7	0,9	3,2	0,3
Imprimerie, presse, édition		0,1	0,6		0,1	0,5						0,6	
Caoutchouc, mat. plast.	0,7	1,1	3,3		0,1			0,1	0,8	0,2	0,6	3,8	0,8
Bâtiment, génie civil	2,7	0,1	0,4		0,4	5,9	0,2	0,1	0,3		0,4	0,4	0,3
C.I. des branches	129,4	128,1	114,5	8,9	185,9	61,3	56,2	40,1	31,5	6,9	55,5	60,8	48,5
Product. effect. des branches	247,6	173,2	205	18,5	226,9	130,2	81,4	45,8	59,6	16	94,8	87,7	118,4
Valeur ajoutée brute	118,2	45,1	90,5	9,6	41	68,8	25,1	5,6	28	9,1	39,3	26,8	69,8
Importations	35,3	16	27	12	177,8	1	21,6	33,5	9,3	3,1	40,9	12	13,8
Marges com. sur consom. inter.	11,9	4,3	4,5	0,3	6,7		2,2	0,07	2,6	0,9	3,1	4,2	4,4
Marges com. sur consom. ménages	51,7	47,8	30,9	1	11,2		0,1	0,1	2,8	1,8	0,06	28,5	4,2
Total des ressources	356,8	247,5	284,6	31,2	453,5	143,2	100,8	80,7	76,1	22,5	140,6	139,8	143,1

Construction mécanique	Matériels élect. profés.	Biens d'équip. ménager	Automobile mat. transp. terr.	Constr. navale aéro-armement	Textiles, habillement	Cuirs et chaussures	Bois, meubles et industries div.	Papier, carton	Imprimerie, presse, édition	Caoutchouc, mat. plastiques	Bâtiment, génie civil	C.I. des produits	Emplois finals			Total des emplois
													Cons. des ménages	Investissements	Exportations	
T 14	T 15 A	T 15 B	T 16	T 17	T 18	T 19	T 20	T 21	T 22	T 23	T 24	P 20				
					3,47		10,1	1,3		0,6		218,2	95,1	3,3	43,6	356,8
						0,9						43,8	182,8		22,1	247,5
												89,1	162,3		33,09	284,6
											0,4	25,5	3,9		1,05	31,2
1,2	1,7	0,4	1,8	0,8	1,4	0,1	0,6	1	0,5	1,6	12,1	320,5	115,4		26	453,5
1,8	1,2	0,25	1,7	0,4	1	0,1	1,2	1,5	0,1	2,1	0,7	74,9	66,8		1,3	143,2
9	1,29	0,4	9,7	1,9			0,7			0,9	5,8	71,8	0,4		31,1	100,8
2,6	6		1,2	1,2			1,7		0,2	0,3	2	53,7	0,3		21,3	80,7
0,2				0,1			0,1	0,2		0,1	43,9	60,2	8	0,6	6	76,1
0,2	0,7		1,5	0,1			0,4			0,5	3	12,7	4,1		6,1	22,5
0,9	3,4	0,7	1	0,4	3,7	1,4	0,9	1,1	0,1	14,9	0,7	99	0,1		45,9	140,6
0,7	0,6		1,5	0,4	0,1		1,9	0,9	1,2		4,7	38,2	77,8		20,9	139,8
13,1	8,1	2,1	15,4	5,6	1,1	0,2	2,9			0,5	9,4	85,7	10,6	29,9	18,8	143,1
12,5	0,9	0,1	2,4	4,1	1,4		1,2	0,1	0,1	0,4	8,3	51,1	13,9	95,4	59,9	220,8
3,9	13,7	2,2	1	4,3				0,1		0,2	5,7	55,3	4,6	60,7	43,5	164,1
...	0,4		1,7	3,4	42,8	1	5,8	53
...	27,9									57,6	61,7	59	67,2	247,9
				14,2								42,3		7,8	43,2	97,3
0,2	0,3		1,3	0,7	36,4	0,5	2,5			1,2	2,2	54,5	122,3		28,2	201,5
0,1	0,2		0,4		0,4	2,9			0,1		0,04	5,6	34,7		4,9	45,5
0,1	0,4	0,1	0,1	1,1			7,1			0,02	13,6	40,3	118,8	6,4	13,5	178,3
0,5	0,2	0,2			1,3	0,3	0,6	23,7	9	0,3	0,9	62,5	7,8		8,2	78,4
	0,1	0,1					0,1		4,6		0,1	39,7	32,7		5	77,2
2,1	3,4	0,8	7,7	0,4	1,1	0,4	3,5	0,1	0,3	4,9	4,9	53	15,2		15,8	85,4
0,4	0,5	0,1	0,7	0,9	0,3		0,1	0,1		0,2	0,6	48	21,8	366		436,1
62,9	59,2	10,4	86,7	48,5	62,4	9	43,9	34,1	33,3	34,5	184,3	2 503,3	2 500	655	688	
141,1	121,5	18,4	164,1	82,5	107,6	21	73,5	53,3	54,9	62,6	388,4	5 314,5				
78,1	62,2	8	77,3	33,9	45,2	11,9	29,5	19,1	21,6	28	204,1	2 811,2				
53	40	13,2	40	17	31	7,2	22,2	16,1	4,6	13,3		743,9				
6,3	2,3	0,6	6		4,1	0,3	3,7	2,5	3,2	1,9						
5,8	1,7	13,6	6		42,5	12,1	53,2	2,9	8,7	5						
220,8	164,1	53	247,9	97,3	201,5	45,5	178,3	78,4	77,2	85,4	436,1	6 341,6				

Unité : milliard de francs



- Consommations intermédiaires
- Valeur ajoutée
- Production intérieure
- Marges commerciales et Taxe à la valeur ajoutée
- Importations
- Ressource

CI + VA || PI + M + TVA + I || R

Σ consommation des ménages Σ investissements Σ Exportation

Figure 8

l'équipement comprennent la fonderie, le matériel électrique et électronique professionnel, la construction navale et, évidemment la plus importante de toutes : la construction mécanique.

De tous les secteurs industriels, celui de l'automobile et du matériel de transport terrestre est le seul à poser un problème de classement quelque peu délicat puisque sa production se partage à peu près également entre les voitures particulières que les ménages ont tendance à considérer comme un « investissement » mais que la comptabilité nationale classe comme une consommation, et le matériel de transport acheté par les entreprises industrielles qui est bien évidemment traité comme un investissement.

La chimie omniprésente

Le tableau simplifié, reproduit dans les pages précédentes, ne reprend que les flux unitaires supérieurs à 100 millions de francs et il n'analyse en détail que les branches industrielles, laissant de côté les services (c'est la raison pour laquelle il n'est pas possible de retrouver sur chaque ligne la décomposition complète du total des consommations intermédiaires). Cependant, à la droite du tableau, il est aisé de retrouver les trois grandes composantes des emplois de chaque branche, à savoir :

- les consommations intermédiaires (par les autres branches d'activité : agriculture, énergie, et autres industries, commerces et services)
- la consommation finale par les ménages
- l'investissement (essentiellement le matériel productif et le bâtiment).

Ce qui frappe immédiatement, c'est que les industries chimiques de base constituent la seule branche irriguant la totalité des autres secteurs industriels. De plus, ces échanges sont non seulement nombreux mais intenses, les flux unitaires étant en général très significatifs et, donnant finalement un total de consommations intermédiaires qui approche 100 milliards de francs, le plus élevé de tous.

On remarquera, en particulier, que le total de la chimie de base

dépasse largement celui de la construction mécanique, autre grande branche irriguant l'industrie.

Une autre logique consisterait à réunir, d'une part, les secteurs fonderie-travail des métaux, construction mécanique et matériel de transport et de l'autre, chimie de base, parachimie et caoutchouc-matière plastiques. En effet, ce dernier secteur qui, à juste titre, n'est pas inclus dans l'industrie chimique, n'englobe que les industries qui mettent en œuvre les polymères fabriqués par l'industrie chimique pour fournir soit des biens de consommation finale, soit surtout des biens intermédiaires : pneumatiques, courroies transporteuses, pièces plastiques pour l'électro-ménager, films pour l'agriculture, canalisations pour le transport de l'eau, du gaz, pour la protection des câbles téléphoniques, etc.

L'examen des lignes et des colonnes relatives à la chimie de base et à la parachimie permet de faire un certain nombre de remarques importantes :

- Tout d'abord, parmi les cases diagonales caractérisant l'auto-consommation de la branche, on remarquera que celle de la chimie de base (environ 25 milliards de francs) est une des plus importantes. Elle traduit simplement la multiplicité des étapes d'élaboration des produits et le niveau élevé des échanges entre les entreprises du secteur. Inversement, on constate que la parachimie regroupe un ensemble d'activités très linéaires et peu « maillées ».
- Concernant la chimie de base, on retrouve évidemment très clairement les ventes d'engrais à l'agriculture, les ventes de produits intermédiaires aux industries de la parachimie et les ventes de polymères aux industries de transformation du caoutchouc et des matières plastiques, chacun de ces postes se situant aux environs de 15 milliards de francs.
- Contrairement à la chimie de base qui vend pratiquement tout aux autres secteurs industriels, on observe, sur la ligne relative à la parachimie, un partage non négligeable de ses emplois entre la consommation finale (tout de même nettement la plus importante) d'environ 78 milliards de francs et des consommations intermédiaires par d'autres industries pour 38 milliards. Parmi

celles-ci, le poste le plus important concerne évidemment l'agriculture par le biais des produits phytosanitaires et vétérinaires essentiellement. Le second poste par ordre d'importance n'apparaît pas sur le tableau car il concerne les ventes à des services divers pour près de 10 milliards de francs. Le troisième poste est évidemment lié à l'utilisation des peintures dans le bâtiment (4.7 milliards de francs).

● En ce qui concerne le commerce extérieur, on remarque immédiatement que les échanges sont beaucoup plus intenses en chimie de base qu'en parachimie. Ceci résulte pour une large part de ce que nous avons indiqué précédemment, à savoir la mondialisation des marchés de beaucoup de produits intermédiaires et de polymères tandis que beaucoup de produits de consommation finale ont une spécificité telle que leurs marchés sont en général purement nationaux.

On peut ainsi constater que les importations de la chimie de base (41 milliards de francs) se situent au même niveau que celles du matériel électrique et électronique professionnel et de l'automobile. Ses exportations (46 milliards de francs) ne sont dépassées très sensiblement que par celles de la construction mécanique, du matériel électrique et de l'automobile (les performances spectaculaires de la construction navale, aéronautique et de l'armement dans ce domaine se passent ici de commentaires).

Les bons résultats du commerce extérieur de la parachimie (13,2 milliards d'importations contre près de 21 milliards d'exportations) sont essentiellement dus à deux phénomènes très particuliers : d'une part, à l'excellence et à la réputation de nos parfums partout dans le monde, dont on ne peut que se réjouir; d'autre part, à une législation restrictive en ce qui concerne l'importation des médicaments, ce que nous reprochons, avec insistance, nos partenaires commerciaux.

Et si l'on « délocalisait » la chimie ?

Dans le rapport d'étape qu'il a présenté au début de cette année et que nous analyserons par ailleurs dans cette revue, le Groupe Réflexion Stratégique pour la Chimie, qui avait été constitué à l'initiative du Commissariat Général du Plan a argumenté avec force et insistance sur les conséquences extrêmement dommageables pour notre économie qui résulteraient d'un dépérissement de notre industrie chimique.

Pour éloquentes que soient nombre des chiffres que nous avons

présentés ici, il n'en demeurent pas moins relativement secs et, en vérité, tous ceux qui sont engagés dans la chimie, que ce soit dans ses aspects d'enseignement, de recherche ou de production industrielle savent combien sa signification réelle va très au-delà de ces chiffres.

Encore une fois, la chimie étant un des moyens d'action fondamentaux de l'homme sur la matière, il est bien évident qu'elle ne peut qu'occuper une place fondamentale dans toute économie développée.

C'est la raison pour laquelle tous les pays « jeunes » tentent désespérément, depuis trente ans, de se doter d'une industrie dont ils ressentent bien combien elle leur est nécessaire. Cependant, nous savons également que c'est une industrie qui n'est véritablement puissante que lorsqu'elle est fondée sur une longue tradition de recherche et d'innovation.

Jusqu'à présent, on n'a jamais observé que l'intensification des échanges se soit accompagnée du dépérissement marqué d'une quelconque industrie chimique nationale. La violente crise énergétique que nous venons de traverser a pu faire penser que ce genre de phénomène allait rapidement se produire.

Il est trop simple de réduire la chimie à l'éthylène, à l'urée et au méthanol et, même dans leur cas, il n'est pas évident que le développement de leur production, dans des zones nouvelles dont les besoins potentiels sont considérables, doit nécessairement s'accompagner de l'arrêt définitif des unités de production fonctionnant dans nos « vieux pays » occidentaux.

On a entendu répéter à l'envie ces dernières années qu'en chimie, le salut se trouvait dans les produits de l'aval à « forte valeur ajoutée » (et sous-entendu à profits élevés).

Ce débat n'est pas prêt d'être clos, et pas seulement pour la chimie. En tous cas, pour le moment l'analyse saisissante inspirée de Léontief montre bien comment une nation simplement moyenne, telle que la nôtre, a été capable jusqu'ici de développer une économie couvrant pratiquement tous les domaines de l'activité humaine avec un réseau d'interactions extraordinairement complexe.

La chimie française, pas dominante, mais honorable au plan mondial restera sans doute longtemps encore une pièce maîtresse de cet ensemble.

Il devient absolument nécessaire que vous rédigiez vos manuscrits en respectant la symbolique et la terminologie édictées par l'IUPAC (publiées dans le « Manuel des symboles et de terminologie des grandeurs et des unités physico-chimiques »).

Sur l'enseignement de la cinétique hétérogène et de la catalyse de contact

Faisant suite aux textes sur l'adsorption et la catalyse de contact, déjà publiés, cette suite d'articles résume les exposés faits, en juin 1982, à l'École de Chimie de Paris sous le patronage de la Société de Chimie physique pour aider la cinétique hétérogène à trouver sa place dans les programmes universitaires de premier, second et troisième cycles et dans ceux des Écoles d'ingénieurs.

Un exemple de travaux pratiques et de travaux dirigés de cinétique hétérogène : étude de la sulfuration du cuivre

par M. Lambertin ¹ et J. P. Larpin ²

L'étude de la cinétique d'oxydation des métaux constitue un exemple classique du type de travaux pratiques réalisables dans le cadre d'un enseignement de cinétique hétérogène en licence ou maîtrise.

Le système habituellement choisi (cuivre/oxygène) peut conduire à l'obtention de deux oxydes, CuO ou Cu₂O : les conditions de formation de l'un ou de l'autre sont bien définies. On peut y substituer sans inconvénient majeur le système cuivre-sulfure d'hydrogène. Les variétés de sulfure qu'il est possible d'obtenir sont plus nombreuses (ceci est dû en particulier au large domaine de non stœchiométrie de ces composés). Cependant, les conditions de formation d'un seul sulfure sont, elles aussi, bien établies.

Chacun de ces systèmes possède à la fois des avantages et des inconvénients. Dans le cas de l'oxydation, seul est présent dans l'enceinte le gaz réactif dont il est aisé de contrôler la pression. Il est en revanche nécessaire d'opérer à température élevée (900 °C) pour que la réaction soit suffisamment rapide et s'inscrive dans une durée compatible avec celle d'une séance de travaux pratiques. Or, l'observation des couches formées fournit des indications précieuses sur le mécanisme de la corrosion, en particulier dans le cas de l'emploi d'échantillons de géométrie cylindrique. La température élevée peut entraîner d'importantes perturbations (recristallisation, fluage, fissuration) ce qui diminue l'intérêt des observations ultérieures.

Dans le cas de la sulfuration, la température de travail est beaucoup plus faible (350 °C); les couches formées sont plus régulières. En

revanche, on opère avec un mélange de deux gaz dans l'enceinte : un gaz réactif (H₂S) et un gaz produit (H₂). Il s'établit donc un gradient de concentration de ces gaz au voisinage de l'échantillon. Même en admettant que la pression partielle de l'hydrogène s'uniformise facilement grâce à une diffusion rapide, il y aura une variation de la pression partielle du soufre à l'équilibre de dissociation de H₂S du fait de l'accumulation de l'hydrogène. Cet inconvénient peut être atténué en établissant une circulation gazeuse de sulfure d'hydrogène, mais cela accroît la complexité de l'appareillage. Un moyen plus simple consiste à utiliser une masse d'échantillon aussi faible que possible par rapport à la masse de sulfure d'hydrogène contenue dans le volume de la balance. Un calcul approximatif montre que, pour une masse de cuivre initiale de 10 mg et une pression de sulfure d'hydrogène de $2,7 \times 10^3$ Pa, la pression finale d'hydrogène sera au maximum de 27 Pa si le volume de la balance est d'environ 5 litres.

L'observation de quelques précautions permet d'éliminer les difficultés que pourraient rencontrer l'étudiant au cours de la manipulation : il est en particulier nécessaire de raccorder le groupe de pompage à une hotte bien ventilée pour assurer la sécurité lors de l'élimination du gaz réactif en fin de manipulation.

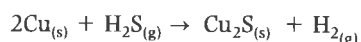
Étude de la sulfuration du cuivre

La sulfuration est réalisée sous pression de sulfure d'hydrogène pur (1 000-5 000 Pa) dans un domaine de températures compris entre 300 et 450 °C.

¹ Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, L.A. 23 du CNRS, Faculté des Sciences Mirande, B.P. 138, 21004 Dijon Cedex.

L'étude cinétique est effectuée à l'aide d'une thermobalance à hélice de silice équipée d'un four à température contrôlée, d'un système de vide et d'introduction de gaz et d'un dispositif d'enregistrement continu de la variation de masse de l'échantillon. Ce dernier équipement n'est d'ailleurs pas absolument nécessaire car il est possible d'opérer par simple projection sur un papier millimétré en repérant le déplacement de l'image à intervalles de temps réguliers.

La sulfuration conduit à la formation de chalcosine orthorhombique suivant la réaction :



Les échantillons métalliques peuvent se présenter sous différentes formes : poudre, plaquettes, fils. C'est avec cette dernière géométrie que sont obtenus les résultats les plus intéressants, tant du point de vue cinétique que morphologique, lorsque le diamètre des fils choisis est suffisamment faible (0,1 à 0,2 mm).

L'étude cinétique, réalisée par les étudiants, peut être avantageusement complétée par des observations microscopiques et des analyses des échantillons, ceci dans le cadre d'une ou plusieurs autres séances de travaux pratiques.

Exploitation des résultats

Chaque manipulation a une durée de 3 à 6 heures environ. Il est dans ces conditions évident que chaque groupe d'étudiants ne pourra effectuer qu'une seule expérience. L'étude de l'influence de divers paramètres (température, pression du gaz, géométrie de l'échantillon métallique) n'est réalisable qu'en regroupant les résultats obtenus tout au long des séances successives. Il est alors logique de réaliser une exploitation collective dans le cadre des travaux dirigés. Voici un exemple de ce qu'il est possible de faire :

1. Le réacteur utilisé est-il fermé ou semi-fermé ?
2. Déterminer, à partir de la variation de masse enregistrée, le degré d'avancement ξ et le taux de conversion α en fonction du temps. Tracer les courbes $\alpha = f(t)$.
3. On considère les deux familles de courbes obtenues lors de la sulfuration de fils ($\varnothing = 0,15$ mm) à pression constante (figure 1) et à température constante (figure 2). Montrer que, dans chacun des cas, les courbes sont superposables à l'une d'entre elles par une transformation affine (α, t) \rightarrow (α, bt).
4. Tracer les courbes $\ln[b]_{p = cte} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et $\ln[b]_{T = cte} = f(\log p)$.
5. Les courbes peuvent être décrites par une équation du type $F(\alpha) = k(P, T)t$. Expliciter $k(P, T)$.

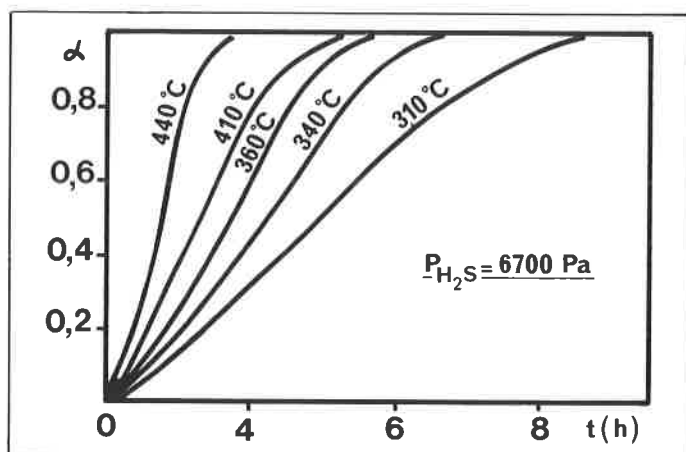


Figure 1. Sulfuration du cuivre : influence de la température.

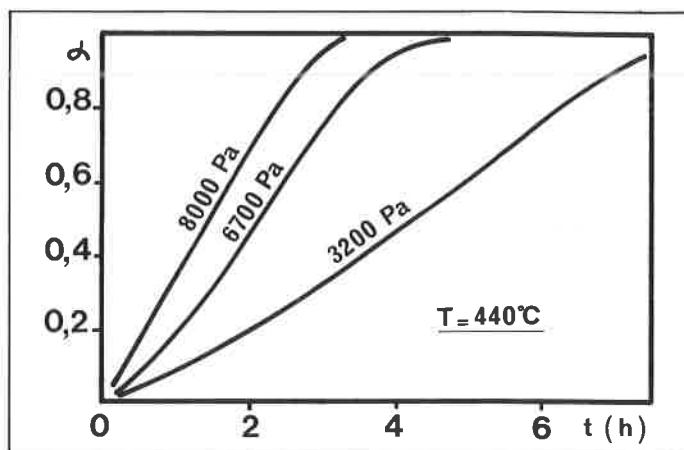


Figure 2. Sulfuration du cuivre : influence de la pression de sulfure d'hydrogène.

6. La combinaison des étapes interfaciales externes (indice e), internes (indice i) et de la diffusion dans la couche protectrice au cours de la corrosion d'un métal conduit à une expression de la forme (loi des lenteurs) :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_e S_e} + \frac{1}{k_D C} + \frac{1}{k_i S_i}$$

où $v = \frac{d\xi}{dt}$ est la vitesse globale de la réaction, k_e , k_i , k_D : des

constantes de réaction interfaciale externe, interfaciale interne et de diffusion, S_e et S_i les aires des interfaces externe et interne séparant respectivement la couche de l'atmosphère gazeuse et du métal, C un facteur géométrique lié à la forme de la couche et tel que

$$\frac{1}{C} = \int_i^e \frac{dr}{S_r}$$

6. a) Si l'échantillon est une plaquette de faible épaisseur par rapport aux dimensions de ses faces, et si ω est le volume de sulfure contenant une mole de métal, exprimer par rapport à v la vitesse d'accroissement d'épaisseur de la couche $\frac{dX}{dt}$ et la vitesse $\frac{d\alpha}{dt}$ exprimée avec le taux de conversion α . Prévoir par le calcul quelle sera la forme des courbes X ou $\alpha = f(t)$ lorsque l'étape déterminante est localisée à l'interface externe ou à l'interface interne et lorsque la vitesse est réglée par la diffusion.

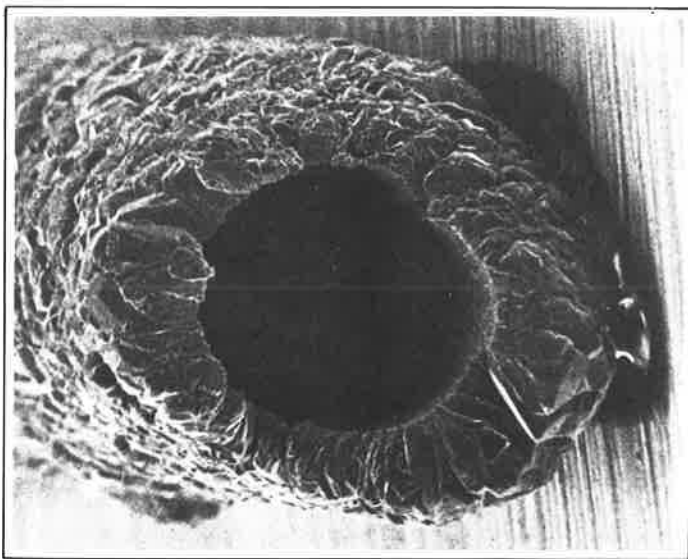


Figure 3. Fil de cuivre totalement sulfuré (diamètre intérieur du tube = 0,15 mm).

6. b) En écrivant de façon simplifiée les étapes interfaciales dans les quatre cas limites d'écart à la stœchiométrie (cations interstitiels, lacunes anioniques; lacunes cationiques, anions interstitiels) et, en admettant que le défaut soit non dissocié, exprimer les constantes k_e , k_D et k_i en fonction de la pression du réactif gazeux et de la pression d'équilibre.

7. a) L'observation d'un échantillon (fil de cuivre) totalement sulfuré montre que l'on obtient un tube de chalcosine (figure 3) dont le diamètre intérieur est égal à celui du fil d'origine. En déduire s'il s'agit d'une diffusion cationique ou anionique. Sachant qu'il s'agit d'un semi-conducteur p , quel est alors le type d'écart à la stœchiométrie ?

7. b) En tenant compte de ce résultat, établir l'expression de la lenteur $\frac{dt}{d\alpha}$ en faisant intervenir le coefficient d'expansion Δ qu'on exprimera par rapport à ω . En déduire les expressions de $F(\alpha) = k(P, T)t$ suivant l'étape déterminante.

7. c) Même question dans le cas où l'échantillon métallique initial

est de symétrie sphérique.

8. Comment, à partir des diverses expressions établies ci-dessus, peut-on exploiter les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de la thermobalance pour caractériser l'étape déterminante ?

Publications à consulter

- G. Pawlowski, Thèse de 3^e Cycle, Dijon 1971.
- M. Lambertin, Thèse d'Etat, Dijon 1975.
- G. Pawlowski, C. Mathiron, D. Delafosse et J. C. Colson, « Étude cinétique et morphologique de la sulfuration par le sulfure d'hydrogène et la vapeur de soufre à très basse pression du cuivre en poudre et en fil. I. « Sulfuration par le sulfure d'hydrogène », *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 555.
- M. Lambertin et J. C. Colson, « Étude cinétique et morphologique de la sulfuration par le sulfure d'hydrogène et la vapeur de soufre à très basse pression du cuivre en poudre et en fil. II. Sulfuration par la vapeur de soufre à très basse pression », *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 561.

L'apport de la cinétique hétérogène à la compréhension des mécanismes généraux de la cinétique chimique

par J. Besson ¹

La cinétique chimique des systèmes homogènes s'est développée progressivement à partir de la fin du XIX^e siècle et a, peut-on dire, atteint sa maturité sinon son aspect définitif, dès 1935 avec la publication de la théorie d'Eyring dite aussi « théorie des vitesses absolues » ou « théorie du complexe activé », mais pour des étudiants qui abordent cette théorie, la notion même de « complexe activé » conserve encore une certaine imprécision.

D'autres difficultés, d'ailleurs liées à la précédente, se présentent quand on veut définir avec précision, ce qu'on appelle « chemin énergétique » d'une réaction et en particulier l'abscisse choisie (*coordonnée de réaction*) pour représenter ce chemin. En fait il existe dans l'esprit des étudiants une confusion souvent totale entre cette coordonnée de réaction qui s'applique à l'acte élémentaire et le degré d'avancement du processus global.

Enfin, on rencontre évidemment en cinétique comme en thermodynamique les problèmes dus à la nécessité d'utiliser les activités au lieu des concentrations quand le système n'est pas idéal ce qui est évidemment le cas général. L'aspect thermodynamique et l'aspect cinétique sont d'ailleurs liés dans la théorie d'Eyring puisqu'on y fait intervenir un équilibre entre réactifs et complexe activé : or, chacun sait que la notion d'activité est loin d'être évidente a priori et qu'elle pose des problèmes au niveau de l'enseignement.

Aux deux difficultés que nous venons de signaler (notion de complexe activé et de coordonnées de réaction, emploi des activités en cinétique), la cinétique hétérogène apporte, avec une façon différente de présenter les phénomènes, des éclaircissements qui semblent bien perçus par les étudiants.

1. Nature et localisation du complexe activé Coordonnée de réaction

Une réaction hétérogène fait intervenir un déplacement spatial d'au moins une espèce réagissante, ce qui permet à la fois de donner une

signification physique à la notion de coordonnée de réaction et de préciser la nature et la localisation du complexe activé. L'exemple, sinon le plus simple, du moins le plus instructif que l'on puisse donner est celui d'une réaction électrochimique au contact d'une électrode, par exemple du type :



Pour un système ion-électrode, la considération des courbes d'énergie potentielle de l'oxydant et du réducteur (données en première approximation par la formule de Morse) permet alors de visualiser immédiatement la position du complexe activé et le chemin énergétique suivi par le système.

En fait, le problème est évidemment plus complexe dans le cas envisagé ici, car il faut tenir compte de l'énergie potentielle des électrons et c'est là un point qui joue un rôle très important dans l'élaboration des théories quantiques du transfert électronique. Mais, ce point peut être passé sous silence dans une présentation élémentaire. Il suffira d'indiquer que l'allure générale des courbes n'est pas modifiée.

Le cas de la *chimie-sorption* et celui de la *diffusion* se traitent de façon analogue. Dans tous les cas, la notion de *coordonnée de réaction* prend un sens physique précis. Elle se confond avec une « coordonnée spatiale » qui n'est autre que l'abscisse d'une particule matérielle.

2. La notion d'idéalité (et d'activité) en cinétique hétérogène

Le deuxième point sur lequel la cinétique hétérogène peut apporter des éclaircissements est celui de l'idéalité d'un système, notion qui, comme nous l'avons rappelé plus haut, reste généralement bien vague dans l'esprit des étudiants.

L'idéalité se définit classiquement comme l'absence d'interactions

¹ Laboratoire d'adsorption et réaction de gaz sur solides, ERA 368 du CNRS, Domaine Universitaire, B.P. 75, 38402 Saint-Martin-d'Hères.

entre les constituants du système. Or, dans la formulation des processus élémentaires de la cinétique hétérogène, on dispose d'une certaine liberté pour le choix des particules réagissantes, liberté qui n'existe pas dans le cas de la cinétique homogène où la particule est obligatoirement l'atome ou molécule réagissant et on peut mettre à profit cette liberté pour tendre vers l'idéalité. C'est ce qu'on fera, par exemple, dans le cas de l'adsorption d'un gaz en faisant intervenir les sites (Hill), c'est-à-dire en représentant le processus par l'équation :



Dans le premier cas, la phase adsorbée est traitée comme une solution de sites non volatils et du composé d'adsorption $G-s$ et peut être considérée comme idéale en l'absence d'interaction entre sites libres et sites occupés.

Dans le deuxième cas, au contraire, la phase G_{ads} est condensée et doit être caractérisée par une équation d'état qui n'est pas celle d'un gaz parfait.

De même quand on envisage une cinétique de diffusion par défauts

punctuels, par exemple d'un métal, dans une couche compacte d'oxyde en formation, on choisira comme particule diffusante, selon le type de diffusion, l'interstitiel ou la lacune dont on pourra supposer l'interaction avec le réseau négligeable.

Enfin dans l'étude d'une cinétique de dissolution d'un gaz dans un métal (O_2 dans Ti, Zr, Hf, Nb, Ta...) on s'approchera de l'idéalité en considérant la solution solide métal-oxygène comme une solution ternaire de métal, de sites octaédriques libres et de sites occupés.

Ces trois exemples montrent bien comment la considération du modèle à choisir en cinétique hétérogène peut éclairer la notion d'interaction entre constituants d'un système et par là rendre la notion d'idéalité moins abstraite.

Au total, on voit l'intérêt d'une étude sommaire de la cinétique hétérogène. Jusqu'à quel point cette étude peut être poussée au 2^e cycle est un autre problème qui mériterait une discussion approfondie.

Sur l'enseignement de la cinétique hétérogène

par P. Barret ¹

La cinétique hétérogène est la partie de la cinétique chimique relative aux réactions qui mettent en jeu des corps appartenant à des phases différentes, soit comme réactifs, soit comme produits de réaction.

Les réactions solide-gaz, solide-liquide, solide-solide rentrent dans ce cadre. Il convient toutefois, en pratique, de restreindre le domaine de la cinétique hétérogène aux réactions non catalytiques (au sens de la catalyse de contact) et non électrochimiques car la cinétique de telles réactions fait traditionnellement partie intégrante de la catalyse et de l'électrochimie.

La différence d'objectif entre la catalyse de contact et la cinétique hétérogène dans un système solide-fluide est bien illustrée par la figure 1 reproduisant un schéma emprunté à un article de G. Scacchi et D. Schweich dans le *Bulletin de l'Union des Physiciens* (1). L'étape 4 est la réaction chimique proprement dite. Le solide n'est pas impliqué comme réactif ou produit de réaction en cinétique catalytique alors qu'il l'est en cinétique hétérogène. Toutefois, en catalyse de contact, comme en cinétique hétérogène, on doit faire appel à des disciplines comme la physico-chimie du solide et des surfaces et la diffusion, disciplines qui n'entrent pas généralement dans un cours de cinétique homogène. Des éléments de thermodynamique des surfaces sont également nécessaires pour introduire l'adsorption qui intervient en cinétique hétérogène aussi bien qu'en catalyse de contact et la germination (ou nucléation) propre à la cinétique hétérogène.

L'enseignement de cette matière se heurte à l'étroitesse des horaires qui peuvent lui être consacrés dans les cycles d'enseignement successifs :

1. Au niveau du premier cycle

Il est souhaitable que la cinétique hétérogène ne soit pas systématiquement éliminée d'un cours de cinétique chimique car les bases ne sont pas différentes de celles de la cinétique homogène. En thermodynamique chimique, c'est à partir du système le plus général, donc hétérogène, dans lequel a lieu une réaction chimique que l'on établit la relation entre les variations dn_i du nombre de

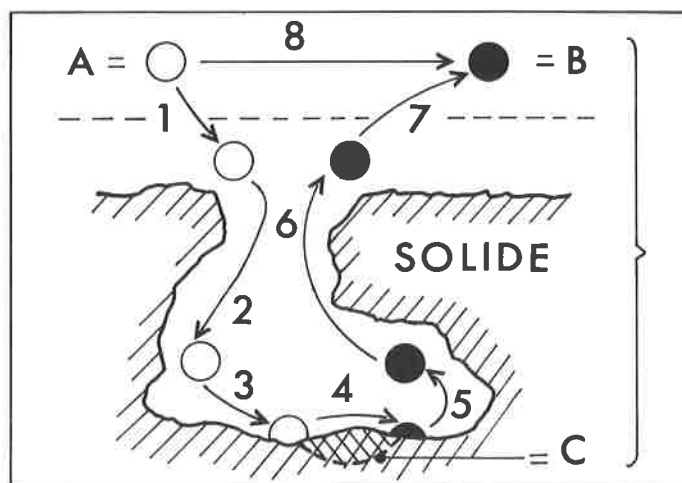


Figure 1.

1 et 7. Diffusion de A et B dans la couche limite visqueuse entourant le solide poreux.

2 et 6. Transfert de A et B dans les pores du solide par diffusion moléculaire.

3 et 5. Adsorption et désorption sur la surface active.

4. Réaction chimique proprement dite à mécanisme plus ou moins complexe; par exemple : en catalyse de contact, une isomérisation $A \rightarrow B$; en cinétique hétérogène, une réaction du type $A_{\text{gaz}} + \text{solide} \rightarrow B_{\text{gaz}} + C_{\text{solide}}$ (zone doublement hachurée).

8. Transformation chimique globale.

moles des constituants et leurs coefficients stœchiométriques : $dn_i/v_i = d\xi$ dans un réacteur fermé.

Il est donc utile de montrer la généralité de la définition de la vitesse à partir du degré d'avancement ξ et du taux de conversion α et pour cela de proposer des exemples de réactions dans des systèmes chimiques hétérogènes aussi bien qu'homogènes (plan, partie II).

De là, le passage à la cinétique formelle peut être effectué en

¹ Laboratoire de recherche sur la réactivité des solides, L.A. 23 du CNRS, Faculté des Sciences Mirande, B.P. 138, 21004 Dijon Cedex.

conservant les deux aspects homogène et hétérogène, ce qui conduit à montrer que la *notion d'ordre* n'est qu'une manière de s'exprimer pour désigner une loi puissance d'une variable intensive particulière, la concentration d'un réactif, mais que de la même façon on obtient dans le cas des systèmes hétérogènes des lois puissance d'autres variables intensives comme la pression ou la pression partielle d'un réactif gazeux, sans que cette forme de loi soit d'ailleurs la seule possible (partie II).

Si l'on parle de mécanisme (partie V), une demi-heure pourra être utilisée à montrer que cette notion existe aussi en cinétique hétérogène. Cela permettra, en même temps, de faire ressortir le caractère spécifique de la cinétique hétérogène qui est l'*identification de la réaction à un ensemble de transferts interfaciaux et de transports volumiques*. Le meilleur exemple est celui de la croissance d'une couche d'oxyde sur un métal mettant en jeu l'accumulation de nouvelles unités de construction (molécules MO) d'oxyde aux dépens de l'oxygène gazeux et des atomes métalliques. Ces partenaires doivent d'abord être transformés en ions grâce à des *étapes élémentaires* dont les espèces intermédiaires, liées aux surfaces, sont plus difficiles à préciser qu'en cinétique homogène, puis ces ions viennent se mettre en place dans le réseau de l'oxyde grâce à des *processus de diffusion*.

2. Au niveau du second cycle

Il convient de faire une distinction entre les maîtrises traditionnelles, les maîtrises spécialisées (par exemple maîtrise de Sciences et Techniques) et les Écoles d'Ingénieurs.

Maîtrises classiques

Comme c'était déjà le cas pour le premier cycle, l'exiguité des horaires dans les maîtrises traditionnelles limite la possibilité de donner un enseignement vraiment différencié, mais, là encore, un effort doit être fait pour, d'une part, présenter une forme générale d'enseignement de la cinétique chimique intégrant la cinétique hétérogène, d'autre part, réserver quelques heures à des questions qui sont propres à cette dernière et qui peuvent être très instructives.

a) Dans la partie commune, on pourra souligner que c'est en appliquant à la cinétique homogène le concept de *taux de conversion fictif* issu de la cinétique hétérogène que le problème des *deux ordres* (en fonction du temps et en fonction des données initiales) a pu recevoir une interprétation satisfaisante. Celle-ci découle de la séparation des variables dans l'équation de vitesse, notamment de la variable α (taux de conversion), lorsque les courbes expérimentales d'avancement en fonction du temps, obtenues pour diverses valeurs imposées à une variable intensive, sont transformables en l'une d'elles dans une affinité de rapport déterminé par rapport à l'axe du temps (partie II).

S'il s'agit de courbes expérimentales, tracées en cinétique homogène à différentes valeurs de la concentration initiale d'un réactif, la détermination de l'ordre, à toute valeur constante du taux de conversion et non seulement pour $\alpha = 0$ (instant initial) conduit à une seule et même valeur, *celle de l'ordre vrai*. Pour une valeur donnée de la concentration initiale à α variable on obtient une loi puissance de $(1 - \alpha)$ mais non pas de la concentration. Il ne s'agit donc pas d'un « ordre en fonction du temps ». Ce facteur $(1 - \alpha)^q$ traduit l'*influence de l'accumulation des produits de réaction* dans la phase de même qu'en cinétique hétérogène un facteur analogue manifeste l'ingestion de sites de germination potentielle et le recouvrement latéral des germes (partie II).

Autre exemple : si l'on parle de *changement de molécularité* lié à un changement d'étape déterminante, il est opportun d'indiquer que le même phénomène se produit en cinétique hétérogène (partie V). L'exemple du mécanisme de la réaction d'oxydation d'une lame métallique à travers une couche d'oxyde protecteur pourra être repris. Si la vitesse de croissance de la couche est limitée par la

diffusion, la courbe d'avancement est *parabolique*, mais si l'étape déterminante est *interfaciale* (adsorption, transfert dans le réseau de l'oxyde d'une espèce adsorbée), la courbe d'avancement est une *droite*. Cela vient de ce que les étapes élémentaires sont *localisées*; il en découle que la cinétique traduit l'*évolution du domaine d'extension* (volume, surface) auquel elles sont liées. Un *changement de régime cinétique accompagne le changement d'étape déterminante* (partie V).

Lorsqu'on aborde la théorie des vitesses absolues de réaction (partie IV), des exemples, d'ailleurs relativement simples, peuvent être pris dans des domaines où la cinétique hétérogène est concernée : le *saut élémentaire de diffusion* dans un cristal, d'une particule, atome ou ion ou les *processus d'adsorption et de désorption* dans la théorie de Langmuir.

De la même façon, lorsqu'on est amené à parler de *réactions complexes* résultant d'un ensemble de réactions simultanées, des exemples de réactions peuvent être pris dans des systèmes hétérogènes solide-gaz ou solide-liquide; on en trouve de classiques dans le grillage des sulfures, la réduction de l'anhydride tungstique, l'hydratation des constituants des ciments et du plâtre (mécanisme de Le Chatelier) (partie II).

Les exemples de points communs à la cinétique homogène et à la cinétique hétérogène pourraient être multipliés. La lecture d'un ouvrage d'enseignement sur cette dernière discipline (2) inspirera de nombreuses autres analogies.

b) En ce qui concerne les parties à traiter en quelques heures d'un enseignement plus spécifique, deux questions peuvent être abordées ou l'une d'elles seulement suivant le temps dont on dispose :

- Les espèces actives dans les systèmes comportant des solides (partie IV) : ces espèces s'identifient avec les *défauts de structure*, particulièrement les *défauts ponctuels*, lacunes, interstitiels. Cette question se rattache à la *non stœchiométrie des composés minéraux* comme les oxydes, les sulfures, et trouve sa place dans un enseignement de chimie minérale. Elle peut être reprise et utilisée pour montrer de quelle manière elle permet d'approfondir un *mécanisme*, notamment celui de la croissance d'une couche d'oxyde ou de sulfure à partir d'un métal.

- La formation de germes d'une phase condensée : On se limitera au modèle de la goutte qui se forme à partir de la vapeur sursaturée par nucléation homogène (partie III). Cela nécessite l'introduction de quelques notions de thermodynamique des surfaces. L'enthalpie libre de formation du *germe de rayon critique* s'établit facilement. Puis on exposera le principe du calcul (théorie de Volmer-Weber) qui permet d'exprimer la vitesse de nucléation. De ce calcul, on ne tirera que des idées générales, mais on montrera qu'il constitue un point de départ pour passer à la notion de *nucléation hétérogène*, puis aux *modèles de nucléation-croissance*.

Maîtrises spécialisées ou Écoles d'ingénieurs

Notamment lorsqu'il s'agit de maîtrises spécialisées dans les matériaux ou des options correspondantes des Écoles d'ingénieurs, les données du problème peuvent être *totalelement inversées* et il est possible que ce soit à travers la cinétique hétérogène que se fasse l'initiation des élèves à la cinétique chimique.

Les caractères spécifiques de la cinétique hétérogène feront naturellement l'objet de plus amples développements. Les aspects expérimentaux avec le problème du réacteur et des instruments de mesure (partie I) seront approfondis en les reliant à des notions communes avec le génie chimique : réacteurs fermés, semi-fermés, ouverts, transferts de chaleur et de matière dans les systèmes solide-gaz. En seront déduits les divers cas de figure qui permettent de suivre expérimentalement dans des conditions contrôlées la cinétique d'une réaction dans un système hétérogène en fonction de la nature du système et, s'il contient des solides, de leur état de division, leur porosité, leur disposition dans le réacteur (lit fluidisé, inconsolidé, consolidé).

Seront également décrites les techniques expérimentales associées permettant l'étude des réactions complexes par analyse des phases intermédiaires : diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage avec sondes à dispersion en énergie et en longueurs d'onde, en liaison avec un programme de TD et de TP et en vue d'applications pratiques : corrosion, traitements des minerais, etc.

En ce qui concerne la *nucléation* (partie III), au lieu de se contenter du modèle de la condensation d'une goutte à partir d'une vapeur, il sera intéressant de traiter, si cela n'a pas été fait dans un cours de métallurgie, la thermodynamique de la nucléation à partir d'une solution (cela peut être une solution solide). On en tirera une expression plus générale de la variation d'enthalpie libre correspondant à une *fluctuation stable* (théorie de Borelius) ou à un *germe stable* (théorie de Becker), et si la spécialisation de la maîtrise l'exige, des développements plus importants seront susceptibles de conduire à la théorie de la décomposition spinodale et à la *cinétique de précipitation dans les alliages*.

Si ce n'est pas le cas, l'enseignement peut être orienté vers la cinétique de nucléation hétérogène et vers le calcul de l'avancement à partir de *modèles de nucléation-croissance* tels que ceux très classiques d'Avrami et Erofeev (partie III).

Ainsi se trouveront privilégiés dans ce type d'enseignement les aspects pratiques (Sciences de l'Ingénieur) de la cinétique hétérogène, en insistant sur les conditions de mise en œuvre correcte des techniques expérimentales et des moyens de mesure et sur la *modélisation*, aux dépens des aspects théoriques et de l'étude des mécanismes.

3. Au niveau du troisième cycle

En raison du caractère pluridisciplinaire de la cinétique hétérogène, le programme complet (se reporter au plan) peut être développé en insistant plus ou moins sur telle ou telle discipline de base. La notion d'*interface* (partie IV) doit être approfondie puisque les processus élémentaires y sont localisés, ainsi que celle d'*imperfection cristalline* car lorsque les systèmes hétérogènes comportent des solides, les transformations que ceux-ci subissent impliquent la création de défauts aboutissant à un état quasi stationnaire de sursaturation locale (partie V).

Les échanges de matière entre phases adjacentes ont lieu par l'intermédiaire des *espèces adsorbées* sur des sites, comme en cinétique catalytique (partie IV). Mais les défauts superficiels à haute énergie réticulaire constituent également des *sites de nucléation potentielle*, points de départ de la formation des nouvelles phases condensées produits de réaction.

Les connaissances cristallographiques sont fondamentales pour développer tout ce qui concerne *l'épitaxie, la topotaxie, la cohérence des interfaces* et la perte progressive de cohérence entre un germe et la matrice avec formation de *dislocations de raccordement*. Les *structures superficielles bidimensionnelles* prennent une importance toute particulière au cours de la période initiale des réactions (partie IV).

À côté des aspects microscopiques et microstructuraux *nécessaires à la compréhension des mécanismes*, dont des exemples pourront être traités en détail, prennent place les *aspects macroscopiques* de l'évolution des systèmes hétérogènes.

Dans tous les cas où la nucléation tridimensionnelle des produits solides de réaction doit être prise en compte en même temps que la croissance des germes, l'étude des différents types de *modèles dits de*

nucléation-croissance s'impose pour établir l'expression du volume total des germes nés et en cours de croissance à l'instant t . On en déduit l'expression du taux de conversion α en fonction du temps. Les approches (Avrami, Erofeev, Allnatt et Jacobs, Mampel, Prout et Tompkins, etc.) s'adaptant aux différents cas classiques pourront être exposées dans leurs principes, et leurs résultats confrontés à différents exemples expérimentaux afin de former les étudiants aux *techniques de modélisation* (partie III).

Les cas apparemment plus simples où le phénomène étudié se réduit à la croissance d'une couche, comme dans la corrosion sèche des métaux, pourront être traités comme illustration du rôle des processus de diffusion dans les *composés non stœchiométriques* (oxydes, sulfures, nitrures), etc.

Là encore, plusieurs approches peuvent être proposées, suivant que l'on part d'une formulation de cinétique classique adaptée à l'écriture de la vitesse des différentes étapes ou de la transposition thermodynamique de la première loi de Fick dans l'hypothèse des quasi-équilibres interfaciaux. Il s'agit alors de la *théorie de Wagner* prenant en compte le transport simultané dans la couche des deux espèces d'ions et des électrons en raison des propriétés semi-conductrices du composé non stœchiométrique.

La théorie est maintenant développée dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles (partie V).

L'approche linéaire de la thermodynamique irréversible permet aussi de traiter le problème du couplage entre le transfert de chaleur et le processus chimique interfacial afin d'exprimer l'influence de l'effet thermique dans un milieu mauvais conducteur de la chaleur sur les valeurs réelles des variables intensives (partie V).

L'influence de la perméabilité aux flux de gaz d'un échantillon solide pulvérulent sur la vitesse de réaction sera également proposée à l'étude, ce qui permettra de déterminer les conditions pratiques à respecter pour que le système évolue dans deux cas limites bien définis : Le régime de diffusion et le régime d'attaque uniforme (appelé parfois régime chimique). Il sera fort utile d'étendre cette étude au cas des mélanges gazeux afin de faire prendre conscience aux étudiants des écueils expérimentaux à éviter qui, si l'on y prenait garde, conduiraient à de graves erreurs d'interprétation (partie I).

Un choix de quelques ouvrages à consulter est donné dans la bibliographie.

Bibliographie

- (1) G. Scacchi et D. Schweich. « Définition générale et mesure de la vitesse d'une réaction chimique »; *Bulletin de l'Union des Physiciens*, mai 1982, 664, 827.
- (2) P. Barret. « Cinétique hétérogène ». *Techniques de l'Ingénieur*, 1980, 5, J 1160-1 à 1163-3.
- (3) P. Barret. « Cinétique hétérogène » (ouvrage de 574 p.). Gauthier-Villars, Paris 1973.
- (4) B. Delmon. « Introduction à la cinétique hétérogène » (ouvrage de 695 p.), Technip (1968).
- (5) M. Destriau, G. Dorthe et R. Ben Aïm, « Cinétique et dynamique chimique », Technip, Paris (1981).
- (6) J. Manenc, « Thermodynamique structurale des alliages » (ouvrage de 198 p.). Collection « Le Chimiste ». Presses Universitaires de France, Paris (1972).
- (7) J. Burke, « La cinétique des changements de phase dans les métaux » (ouvrage de 247 p.). Masson (1968).

Plan d'un cours de cinétique hétérogène (3^e cycle, 50 h)

I. Objectifs et méthodes de la cinétique hétérogène

- Variété des systèmes hétérogènes.
- Choix du réacteur. Uniformisation des facteurs d'action dans les phases adjacentes. Gradients, transferts interfaciaux de chaleur et de matière, transport volumique.
- Échantillons solides pulvérulents. Lits fluidisés. Lits fixes. Écoulement d'un gaz dans un lit in consolidé, régime chimique, régime de diffusion. Présence de deux gaz.
- Techniques de mesures dans le réacteur et associées sur le même réacteur.
- Bases conceptuelles de la cinétique hétérogène.

II. Cinétique formelle

- Réactions isolées dans un système hétérogène fermé, semi-fermé, ouvert. Avancement et vitesse.
- Exemples de réactions isolées solide-liquide, solide-solide et solide-gaz.
- Réactions complexes : réactions simultanées dans un système hétérogène fermé et ouvert.
- Variation de la masse totale d'un système ouvert dans le temps dt . Exemples.
- L'équation de vitesse.
- Séparation de la variable « taux de conversion » et recherche de lois expérimentales de pression et de température.
- La notion d'« ordre » est-elle transposable à la cinétique hétérogène ?

III. Nucléation tridimensionnelle et modèles de nucléation-croissance

- Thermodynamique de la nucléation homogène dans une solution sous l'influence d'une fluctuation locale de composition. Théories de Becker et de Borelius.
- Aperçu sur la théorie de la décomposition spinodale.
- Cinétique de la nucléation homogène.
- Nucléation hétérogène : aspects thermodynamiques et cinétiques.
- Modèles géométriques de nucléation-croissance; exemples : modèles d'Avrami-Erofeev, Mampel.
- Propagation des germes en chaînes ramifiées; modèle de Prout et Tompkins.

IV. Nature des processus élémentaires dans les réactions impliquant des phases solides

- Localisation aux interfaces des actes élémentaires.
- Texture et structure des surfaces et interfaces. Défauts superficiels.
- Espèces adsorbées. Sites d'adsorption.
- Structures bidimensionnelles d'une couche d'adsorption et relations d'orientation avec le substrat.
- Nucléation bidimensionnelle dans une couche adsorbée.
- Espèces actives : défauts réticulaires neutres ou chargés.
- Exemples d'écriture de réactions élémentaires dans le système des unités de construction et dans celui des éléments de structure.
- Application de la théorie des vitesses absolues de réaction aux étapes élémentaires de diffusion et interfaciales.

V. Étude du mécanisme à partir des données de la cinétique formelle

A. Exemple de la croissance d'une couche de composé protecteur

- Forme des courbes d'avancement et localisation de l'étape déterminante.
- Changement de régime cinétique.
- Modèles de séquences d'étapes dans l'exemple d'un composé protecteur non stœchiométrique par excédent cationique (type n) ou anionique (type p).
- Approximation de l'état quasi stationnaire et combinaison des étapes.
- Identification de l'étape déterminante par confrontation des lois expérimentales de la vitesse en fonction de la pression et des lois calculées.
- Signification de l'énergie d'activation suivant l'étape déterminante.
- Théorie de Wagner de l'oxydation des métaux.

B. Exemple de la formation d'un produit solide de réaction non protecteur

- Mécanisme de la réorganisation structurale. Phases de transition et cohérence des interfaces.
- Exemple de calcul des lois théoriques de vitesse en fonction de l'écart à la pression d'équilibre en décomposition thermique des solides. Calcul de l'énergie d'activation suivant l'étape déterminante.
- Loi de variation « anormale » de la vitesse en fonction de l'écart à la pression d'équilibre : couplage du flux de chaleur et du flux de matière à l'interface (approche du problème par la thermodynamique des processus irréversibles).

Réactions chimiques & Produits dangereux

La création de cette sous-rubrique dans la rubrique « Sécurité » doit être considérée comme la mise en place d'un lieu d'échange des expériences et des connaissances entre toutes les personnes appelées à manipuler des produits chimiques en différentes circonstances : laboratoires de recherches, ateliers de production, salles de travaux pratiques, etc.

Son existence, son contenu et sa périodicité dépendront de vos contributions.

Un triple objectif sera assigné à cette rubrique :

- rappeler des consignes de sécurité peut être élémentaires mais qui trop souvent sont négligées;
- fournir des informations et des références sur des réactions ou des expériences dangereuses qui ont été réellement observées;
- procurer des informations répertoriées dans la littérature sur la toxicité des produits chimiques couramment manipulés (solvants, réactifs...).

Les trois premières notes insérées dans cette sous-rubrique répondent à ces objectifs et seront suivies, nous l'espérons, de façon régulière de vos contributions.

A. Picot

● Note N° 3 : Décomposition du propionhydroxamate de potassium

Note proposée par MM. Christian Pusineri et Daniel Nivert (1).

Découverts, en 1869, par H. Lossen (2) les acides hydroxamiques se préparent classiquement par acylation, en milieu alcalin, de l'hydroxylamine par un dérivé activé d'un acide carboxylique (ester, anhydride, halogénure d'acide...) (3) (schéma 1)

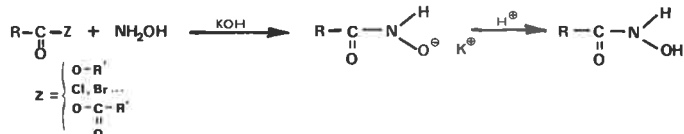


Schéma 1
Préparation d'un acide hydroxamique
par acylation de l'hydroxylamine

largement commentée dans la littérature (5, 6); elle conduit, selon un réarrangement de Lossen, à la formation d'isocyanate (schéma 2) :

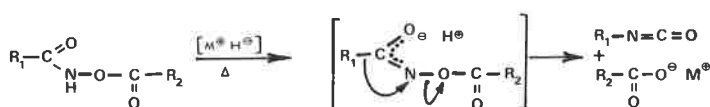


Schéma 2
Réarrangement des dérivés O-acylés
des acides hydroxamiques en isocyanates.

A. Stabilité des acides hydroxamiques et de leurs dérivés

Les acides hydroxamiques, et la plupart de leurs dérivés, sont considérés comme étant stables à température ambiante. Ils se décomposent par chauffage vigoureux (4) tandis que les sels de sodium et de potassium de l'acide propionhydroxamique se décomposent doucement par chauffage (5). L'instabilité thermique des sels des dérivés O-acylés des acides hydroxamiques est

B. Décomposition thermique du propionhydroxamate de potassium (1)

Lors du séchage, à 50 °C, sous vide (1 mm Hg) d'un lot de 50 g de propionhydroxamate de potassium obtenu selon le mode opératoire décrit par A. H. Blatt (7), une violente explosion ayant tout à fait l'allure d'une détonation sans flamme a détruit le ballon en verre dans lequel cette opération était réalisée.

En thermogravimétrie, le début de décomposition du sel se produit à partir de 60 °C; il peut être apparemment maintenu à 50 °C pendant cinq heures sans que ce traitement entraîne une perte de

pois significative (le même résultat avait été obtenu dans le cas du produit ayant provoqué l'explosion). Toutefois à cette température (50 °C) un début d'évolution du produit est décelable par thermomanométrie; ce produit libère un gaz (4,6 l par kg de sel en 24 heures : volume déterminé à 0 °C sous 760 mm Hg).

En analyse thermique différentielle, on relève un début de décomposition thermique entre 70 et 74 °C suivi d'une décomposition très rapide correspondant à une libération de 327 kcal/kg en moyenne; les sommets des pics des thermogrammes se situent entre 125 et 155 °C. Cette chaleur de décomposition est de l'ordre de grandeur de l'enthalpie théorique correspondant au réarrangement du sel selon le schéma 3 :



Schéma 3
Décomposition du propionhydroxamate
de potassium en isocyanate d'éthyle

Compte tenu du début d'évolution détecté à 50 °C par thermomanométrie, c'est un effet de masse qui devrait être à l'origine de cette explosion.

C. Mesures de prévention

La préparation et la manipulation du propionhydroxamate de potassium doivent être réalisées dans une enceinte bien protégée

(sous une sorbonne avec écran de protection en polycarbonate) et si possible sur des unités pas trop importantes. **Ce produit doit être stocké à basse température et en absence d'humidité** : des sels contenant 5 à 10 % d'eau évoluent lentement à température ambiante (20-25 °C).

En règle générale, les dérivés des acides hydroxamiques (sels, esters...) doivent être considérés comme des produits dont la stabilité est variable.

Ainsi, parmi les premiers termes de la série aliphatique, l'acide propionhydroxamique, sous forme de sel de potassium, se décompose par chauffage dès la température de 60 °C (1).

Bibliographie

- (1) Christian Pusineri et Daniel Nivert : Rhône-Poulenc Recherches, Centre de Recherches de Saint Fons.
- (2) H. Lossen, *Liebigs. Ann. Chem.*, 1869, 150, 314.
- (3) P. A. S. Smith, « The chemistry of openchain organic nitrogen compounds », Vol. II; Chapter 8 : Hydroxylamine derivatives; Preparative methods, p. 94; W. A. Benjamin Inc., New-York (1966);
- (4) Réf. 3 : Réactions : Heat and storage, p. 79.
- (5) L. W. Jones, « Hydroxamic acids related to hydroxy-acids and acrylic acid and a study of their rearrangements », *J. am. Chem. Soc.*, 1917, 39, 659.
- (6) L. Bauer et O. Exner, « The chemistry of hydroxamic acids and N-hydroxyimides », *Angew. chem. Int. Ed.*, 1974, 13, 376.
- (7) A. H. Blatt, « Benzohydroxamic acid » *Org. Syntheses Coll.*, 1946, II, 67.

Parlez-vous correctement « chromatographie » ? Ce n'est pas certain ?



Alors, achetez sans tarder...

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.

Note importante

Après accord avec la librairie **Technosciences**, qui réalise cette rubrique, les abonnés de cette revue bénéficient d'une remise de 10 % sur tous leurs achats documentaires (livres et périodiques). Ne pas omettre de mentionner la qualité d'abonné.

Technosciences, 103, rue Lafayette, 75010 Paris. Tél. : 878-24-39 et 285-50-44.

Biochimie-Biologie**Methods of enzymatic analysis**
3^e édition en 10 volumes

par H. H. Bergmeyer

Cette nouvelle édition en dix volumes (environ 4 500 pages) remplace celle de 1974 en quatre volumes (2 300 pages); cela indique l'importance de la révision. Domaines intéressés: chimie analytique, biochimie, biotechnologie, sciences cliniques, chimie alimentaire, biologie moléculaire, pharmacie, pharmacologie; industries alimentaires, chimiques, cosmétiques et pharmaceutiques.

Table des matières (entre parenthèses, la date des publications):

Volume 1 : Principes fondamentaux.

Introduction, considérations théoriques, techniques de mesures et instrumentation (1983).

Volume 2 : Échantillons, réactifs et évaluation des résultats.

Échantillons (préparation, désintégration des tissus, détermination des protéines), réactifs pour l'analyse enzymatique (manipulation, spécifications), évaluation des données expérimentales et des résultats (1983).

Volume 3 : Enzymes I.

Généralités (différents types de détermination d'enzymes, mesures dans les fluides biologiques, méthodes d'analyse d'isoenzymes) oxydoréductases, transférases, lyases, isomérases, ligases (1983).

Volume 4 : Enzymes II.

Estérases, glycosidases, peptidases, protéi-

nases et leurs inhibiteurs, enzymes de coagulation, autres enzymes de coupure de C-N et d'anhydride (1984).

Volume 5 : Métabolites I.

Poly-, oligo-, et disaccharides, monosaccharides et dérivés, composés à trois atomes de carbone, composés à deux et un atome de carbone (1984).

Volume 6 : Métabolites II.

Métabolites du cycle de l'acide citrique, protéines, peptides, acides aminés, métabolites des acides gras, lipides et stéroïdes (1984).

Volume 7 : Métabolites III.

Purines, pyrimidines, nucléosides, coenzymes et dérivés, sucres nucléosides diphosphate et dérivés, autres substrats (1985).

Volume 8 : Protéines biologiquement importantes sans activité enzymatique connue.

Protéines de transport, protéines régulatrices, protéines carcino-embryonnaires, anticorps, autres (1985).

Volume 9 : Hormones, médicaments, polluants (1986).**Volume 10 : produits de la biologie moléculaire (1986).**

Prix de souscription valable jusqu'au 31 décembre 1983.

Controlled-Release Technology Bioengineering

par K. G. Das

Ce livre apporte l'information de base et l'état de l'art dans les techniques nécessaires à l'utilisation de produits chimiques bioactifs et toxiques dans des conditions de sécurité. Il présente les techniques récemment développées de libération contrôlée, traitant de divers paramètres, de la détermination des vitesses de libération, des aspects liés à l'environnement et de la question de la toxicité chronique vis-à-vis de la toxicité aiguë.

Table des matières :

Vue d'ensemble de la technologie de libération contrôlée; paramètres de mise en œuvre; méthodes chimiques de libération

contrôlée; méthodes physiques de libération contrôlée; microencapsulation; détermination des vitesses de libération; pesticides à libération contrôlée et environnement; intoxications aiguës et chroniques.

Lecteurs: bio-ingénieurs; biochimistes; étudiants et enseignants dans ces domaines.

1983, 240 p.

Chimie organique**Tables of spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds**

par E. Pretsch et T. Clerc

Encouragé par de nombreux lecteurs, l'éditeur a entrepris la publication de la traduction anglaise de la deuxième édition allemande de cet ouvrage.

Ce livre représente une compilation de données spectroscopiques sous forme de tableaux et de diagrammes et leur corrélation aux structures moléculaires. Il a pour but d'aider à l'interprétation des spectres de résonance magnétique nucléaire du ¹³C et de ¹H, infrarouge, ultraviolet-visible et masse. Le matériau a été réuni à l'occasion de cours donnés par les auteurs pendant dix années à l'Institut Fédéral Polytechnique (E.T.H.) de Zürich. Le livre offre un résumé compact de données, de référence sous une forme aisément accessible. Il doit être considéré comme un supplément aux textes et aux livres qui traitent des techniques spectroscopiques et est destiné à ceux dont la tâche quotidienne est d'interpréter l'information spectrale. L'usage de ce livre ne nécessite que la connaissance des principes de base des techniques spectroscopiques mais il pourra servir aussi de référence aux spécialistes du domaine.

1983, 335 p.

Topics in current Chemistry
Volume 113. Cyclophanes I.Table des matières :

● L. Rossa et F. Vögtle: Synthèse de composés à moyens et macrocycles par les techniques de haute dilution.

Cette contribution présente les différents

types de réactions de fermeture de cycle par les techniques de haute dilution pour les moyens et les macrocycles. Bien que ces techniques soient essentiellement utilisées pour la synthèse des phanes, elles ne se limitent pas à cela. Les auteurs montrent également l'intérêt de la méthode et ses applications à la synthèse d'autres macrocycles.

• **V. Boekelheide : Synthèses et propriétés des cyclophanes [2_n].**

Cette revue donne les synthèses et les propriétés des cyclophanes [2_n]. De même que ces composés ont permis d'explorer et de vérifier des concepts théoriques en chimie organique, on peut penser qu'ils joueront un rôle similaire dans le domaine de la chimie organométallique. Cette partie de la chimie des cyclophanes a encore à peine été abordée.

• **I. Tabushi et K. Yamamura : Cyclophanes solubles dans l'eau, hôtes et catalyseurs.**

Cet article passe en revue les progrès de ces dix dernières années dans ce domaine de la chimie : synthèse, structures moléculaires statique et dynamique des macrocyclophanes, adaptation des molécules-hôtes en solution et en phase cristalline et quelques réactions catalytiques sur les substrats insérés. La reconnaissance hydrophobe de l'hôte par les composés synthétiques est discutée afin de montrer ses aspects moléculaires et énergétiques ce qui conduit à citer quelques exemples d'inclusion dans les cyclodextrines. L'ensemble des données spectroscopiques apporte des éléments en faveur d'une inclusion spécifique I-I dans les cyclophanes.

1983, 200 p.

Heilbron's dictionary of organic compounds
(5^e édition), Premier supplément.

Ce premier supplément à la cinquième édition du Dictionnaire des composés organiques ajoute environ 4 000 entrées de nouveaux composés ou de nouvelles données au volume principal et couvre toute la littérature jusqu'à la mi-1982.

Les nouveaux suppléments apportent une remise à jour complète et incorporent de nouvelles données dans tous les domaines de la chimie organique; la sélection et la compilation est supervisée par des experts. Les index du second supplément et des suivants seront cumulatifs : ils permettront ainsi l'accès à tous les suppléments. Cet ouvrage est destiné à figurer dans les bibliothèques des laboratoires de recherche, universitaires et industriels à l'usage des chimistes, biochimistes, biologistes et pharmacologues.

1983, 550 p.

Ion Formation from Organic Solids
Springer Series in Chemical Physics, vol. 25.

Ce compte rendu de la Deuxième conférence internationale de Münster traite de la formation d'ions à partir de composés organiques non volatils et thermolabiles. On donne les aspects fondamentaux du processus de formation d'ions de même que les applications actuelles et les tendances futures dans le domaine analytique. De plus, on décrit les développements instrumentaux et technologiques. Ce livre apporte au lecteur un guide du travail analytique dans les sciences de la vie qui restera valable de nombreuses années.

Table des matières :

Désorption de champ. Désorption de plasma. Spectrométrie de masse d'ion secondaire. Formation d'ions induite par laser. Autre processus de formation d'ions. Index des auteurs.

1983, 290 p.

Industrie

Chemistry of Pigments and Fillers

par D. H. Solomon et D. G. Hawthorne

Ce livre passe en revue les interactions des pigments minéraux avec les molécules organiques monomères et polymères. Il détaille la chimie de surface des diluants minéraux et des pigments et postule des mécanismes de réaction clairement développés. Il présente une vue nouvelle du rôle des systèmes de revêtements sans solvant dans la polymérisation. Nombreuses illustrations.

Table des matières :

Structures et activité chimique des silicates, des charges et des pigments; pigments au titane; pigments minéraux; modification de surface des pigments et des charges; réactions organiques catalysées par les surfaces minérales; orientation et contrôle des réactions organiques par les minéraux.

Domaines intéressés :

Revêtements, Plastiques, Encres, Pétrole, Papiers et caoutchouc; Chimie des colloïdes, des pigments et des charges; Catalyse; Minéralogie; Microscopie.

1983, 480 p.

Mechanistic Aspects of the Thermal Formation of Halogenated Organic Compounds including Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins

par G. G. Choudhry et Otto Hutzinger

Ce livre présente les mécanismes possibles par lesquels les dibenzo-p-dioxines polychlo-

rées peuvent se former dans les incinérateurs par combustion et pyrolyse des déchets industriels et municipaux : question essentielle parmi les responsables de l'environnement, les toxicologues et les politiciens.

Les thermolyses des composés organiques halogénés sont également étudiées en détail.

I. Bases théoriques et décomposition thermochimique des composés aliphatiques et aromatiques monomères.

II. Génération thermochimique et destruction des dibenzofurannes et des dibenzo-p-dioxines.

III. Thermodégradation des organométalliques et des polymères.

IV. Incorporation de chlore organique dans la matière organique et aromatisation thermochimique.

V. Hypothèses et résumé.

1983, 208 p.

Handbook of Industrial Residues

Environmental Engineering Series

par Jon C. Dyer et Nicholas A. Mignone

Ce manuel général concerne le contrôle et la manipulation des résidus industriels. Comme on requiert de l'industrie qu'elle traite et/ou prétraite ses effluents, il faut envisager des méthodes convenables sur les plans économique et de l'environnement. Les responsables industriels et municipaux, travaillant ensemble, décideront des technologies applicables à leur problème particulier. Ce manuel fournit l'information et les idées qui seront utiles à ceux qui ont la responsabilité du traitement des résidus industriels. La première partie détaille 34 catégories industrielles donnant, dans chaque cas, quand cela est possible, une description générale de l'industrie, une description des procédés, les caractéristiques des eaux usées, la technologie de contrôle et de traitement, le type de résidus générés et les options de gestion des résidus. La deuxième partie décrit les technologies de traitement : biologiques physiques et chimiques ainsi que la technologie de gestion des résidus.

Résumé de la table des matières :

I. Industries et options de gestion :
1. Introduction; 2. Options de gestion;
3. Catégories industrielles.

II. Technologie de traitement : 1. Introduction; 2. Technologies de prétraitement; 3. Technologies de gestion des résidus.

1983, 453 p.

Insecticide manufacturing

Recent Processes and Applications

par M. J. Satriana

Ce livre détaille les processus de fabrication

et les applications de plus de 300 insecticides récents. L'usage scrupuleux des insecticides et le strict contrôle de la croissance est extrêmement important de nos jours. Les producteurs doivent être très attentifs aux coûts de même qu'aux effets sur la santé des produits qu'ils utilisent pour la régulation de la production agricole. Le grand nombre de procédés décrits dans ce livre indique le large intérêt et le marché potentiel qui existe dans le domaine des insecticides. Le classement est fait par nature chimique des insecticides; dans chaque cas on donne: la formule générale de l'insecticide; le type d'insecte qu'il contrôle et/ou contre lequel il a été testé avec succès; un ou plusieurs exemples de synthèse.

Table des matières (résumé): (les nombres entre parenthèses indiquent le nombre de procédés par sujet).

1. Esters d'acides carboxyliques (93).
2. Composés organophosphorés (48).
3. Dérivés d'acide carbamique (32).
4. Composés hétérocycliques (41).
5. Dérivés de l'urée et composé dérivés d'amines (31).
6. Ethers, alcools et cétones (13).
7. Thioesters, sulfamides et sulfénamides (8).
8. Composés organométalliques (5).
9. Mélanges synergiques et insecticides naturels (31).
10. Compositions stabilisées, à libération contrôlée.

1983, 332 p.

Industrial developments

(Advances in Polymer Science, volume 51)

Table des matières:

● G. Henrici-Olivé et S. Olivé: La chimie de la formation de fibres de carbone à partir de polyacrylonitrile.

Cette partie décrit nos connaissances actuelles des réactions chimiques dans la transformation en fibres de carbone des fibres à base de polyacrylonitrile. Le cas du précurseur acrylonitrile/bromure de vinyle, qui permet une stabilisation en 15-20 minutes et donne des fibres de carbone d'excellente qualité, est exposé en détail. (75 références).

● V. A. Zakharov, G. D. Bukatov et Y. I. Yermakov: Sur le mécanisme de polymérisation des oléfines par les catalyseurs Ziegler-Natta.

Les auteurs apportent des données nouvelles sur le mécanisme de polymérisation catalytique des oléfines, des réactions de propagation et de transfert de chaîne et sur la composition des centres actifs des catalyseurs Ziegler-Natta. (137 références).

● U. Zucchini, G. Cecchin: Contrôle de la distribution des masses moléculaires dans les polyoléfines synthétisées avec des systèmes catalytiques Ziegler-Natta.

Pour une simplification des procédés industriels et un contrôle de qualité des

BIOCHIMIE

par Pierre Louisot

(1 004 p., 1 497 schémas et formules, 143 tableaux; 560 F; Éditeur: SIMEP)

Il s'agit d'un impressionnant ouvrage de 1 000 pages dont le but est de: « fournir en biochimie générale et médicale, sur le plan structural, métabolique, séméiologique et biotechnologique, un ensemble de connaissances aussi documenté et illustré que possible ». Le classement adopté pour la présentation de l'ouvrage est traditionnel, il comporte les 19 chapitres suivants:

Introduction chimique à la biochimie; Glucides; Acides nucléiques; Vitamines et coenzymes; Lipides et dérivés isopréniques; Protéines; Organisation cellulaire et relations structures-fonctions; Enzymologie générale et séméiologie enzymatique; Conception générale du catabolisme; Catabolisme des glucides; Catabolisme des lipides; Catabolisme des hétérocycles; Catabolisme des protéines et métabolisme des amino-acides; Énergétique cellulaire; Biosynthèse des glucides; Biosynthèse des lipides et dérivés isopréniques; Biosynthèse des hétérocycles purique, pyrimidique et porphyrinique; Expression phénotypique du génotype (biosynthèse des protéines et sa régulation); Hormones; Index général.

Ce livre est une nouvelle version qui est issue de cinq précédentes éditions en fascicules indépendants. Il s'adresse aux étudiants des premiers et deuxièmes cycles de sciences, médecine, pharmacie, odontologie et médecine vétérinaire, aux enseignants et aussi aux chercheurs et professionnels de l'industrie. L'exposé, les schémas et illustrations sont clairs. Le texte comporte de nombreuses références à des revues récentes et à des articles spécialisés, en particulier pour les sujets actuellement en plein développement comme le génie génétique. Les aspects séméiologiques sont très nombreux et illustrent le souci de l'auteur de permettre une compréhension physiopathologique des phénomènes biochimiques fondamentaux. L'ouvrage est donc particulièrement adapté aux études médicales.

L'auteur souhaitait aussi montrer que « de l'électron au malade ou à l'innovation biologique, les aspects les plus divers de la biochimie et de la biologie moléculaire sont, à l'évidence, copieusement imbriqués ». Ce but n'est malheureusement pas atteint en ce qui concerne le premier maillon de la chaîne, c'est-à-dire celui qui relie la chimie à la biochimie. Le premier chapitre: « Introduction chimique à la biochimie », n'est pas du tout à la hauteur de l'introduction moderne et appropriée que l'on pouvait attendre. Il est vrai que, la première phrase: « La chimie se résume à un seul vrai problème: la création de liaisons chimiques dont la conséquence directe est la formation des molécules à partir des atomes » limite sérieusement les implications biologiques de cette discipline.

Si le chapitre 1 est un rappel de notions de chimie, il ne fait pas bien le point des notions qui sont *actuellement* enseignées aux étudiants auxquels il est destiné. Si ce chapitre ne suppose acquis que le niveau d'une terminale, l'étudiant ne pourra y apprendre et comprendre la chimie dont il aura besoin. Les définitions indispensables sont absentes ou inexactes, parfois à cause d'une simplification excessive. Certaines notions utilisées ne sont définies que très longtemps après, par exemple l'ordre d'une réaction au chapitre 8. L'oxydo-réduction est présentée au chapitre 14. Le fonctionnement des systèmes tampons n'est pas réellement expliqué. La présentation de la stéréochimie dans le cadre de celle des oses n'est pas très claire. Elle est même ambiguë en ce qui concerne les considérations sur l'activité optique et la structure des oses. La représentation des conformations du cyclohexane et des directions équatoriales n'est pas satisfaisante. Au chapitre 4, plusieurs formules relatives au fonctionnement du phosphate de pyridoxal sont inexactes et compromettent la compréhension du mécanisme. Au chapitre 8, le mélange de notions de thermodynamique et de cinétique risque de fourvoyer l'étudiant, d'autant plus que l'état stationnaire des systèmes biologiques est défini comme un « équilibre dynamique ». La définition de l'enthalpie est erronée, celle de l'« énergie libre » repose sur un « potentiel énergétique » qui n'est pas défini. On peut écrire que « le mécanisme de la catalyse homogène est mal connu », mais il ne faut pas laisser croire à l'étudiant qu'il en est ainsi de celui de l'hydrolyse acide des amides.

Ces critiques, qui témoignent de l'intérêt porté à la lecture de l'ouvrage, peuvent paraître secondaires devant l'ampleur du sujet traité, la qualité générale et la richesse du contenu. Cependant, elles sont à prendre en compte si le livre doit être comparé aux récents livres de biochimie étrangers, de niveau équivalent, auxquels il peut légitimement se mesurer.

produits plus précis par les systèmes catalytiques « sur mesures », la connaissance des principes de distribution des polymères en masse moléculaires et les méthodes par lesquelles elle peut être contrôlée est d'une extrême importance. Les auteurs passent en revue la littérature scientifique et les brevets. (258 références).

● **F. A. Shutov : Mousses de polymères; structure cellulaire et propriétés.**

Cette revue étudie les structures de mousses plastiques par des méthodes physiques et physico-chimiques, les principales propriétés des polymères en mousses, les relations structure cellulaire-propriétés et les paramètres morphologiques fondamentaux tels que taille, forme et nombre de cellules, proximité, anisotropie de structure cellulaire, distribution de taille de cellule etc... (156 références).

Chaque volume contient un index des sujets et il y a un index cumulatif tous les dix volumes.

1983, 230 p.

Riegel's Handbook of Industrial Chemistry (8^e édition)

par James A. Kent

Trente-sept auteurs faisant autorité en chimie industrielle ont apporté leurs connaissances dans cette édition complètement revue et réactualisée d'une source classique de référence. Les principaux sujets traités ici sont la chimie de fermentation, la technologie du charbon, les produits azotés de synthèse, la fermentation industrielle et la technologie nucléaire ainsi que les aspects économiques de l'industrie chimique à travers le monde. Des chapitres sur les colorants, les plastiques, le caoutchouc, les produits chimiques organiques de synthèse et les fibres textiles de synthèse apportent des connaissances de base sur la chimie, les équipements, les matières premières et les chiffres de production. Le Handbook offre une grande quantité de tableaux, de diagrammes d'équipement, de process et des photographies d'usines. Indispensable aux chimistes et aux ingénieurs dans toutes les phases de l'industrie chimique, il sera également très utile aux administratifs, aux vendeurs et à tout le personnel de l'industrie chimique.

1983, 1 008 p.

Surface Coatings

Volume 1 : Raw Materials and their usage (2^e édition).

La nouvelle édition de « Surface Coatings » est maintenant publiée en deux volumes. Le volume I traite des matières premières et de leurs utilisations; le volume 2 des peintures et de leur application. Depuis la première édition (1974), l'industrie a subi des

changements importants et rapides et la nouvelle édition reflète ces changements. La tendance à l'utilisation de systèmes aqueux, par exemple, a conduit dans le volume 1 à doubler le nombre des chapitres sur les émulsions et à ajouter de nouveaux chapitres sur les résines aqueuses qui apportent également des éléments de science des polymères, des pigments, des solvants et additifs. Le volume 2 doit paraître au début 1984.

Table des matières :

Passé et avenir de l'industrie des revêtements de surface; Introduction à la science des polymères; Huiles végétales; Milieux oléorésineux; Introduction de technologie alkydes; Fabrication de résines alkydes application des résines alkydes polyesters; Résines urée et mélamine-formaldéhyde; Résines polyuréthanes; Résines époxy; Résines époxy qui peuvent être dispersées dans l'eau; Résines silicones; Résines acryliques; Théorie de l'émulsion en polymérisation; Propriétés des émulsions: 1. Effet de la composition du monomère; propriétés des émulsions, 2. Effet de la phase aqueuse et taille de particule; propriétés des émulsions, 3. Formation de film; Polymères en émulsion: fabrication et tests; Applications; Résines réductibles dans l'eau; Polymères solubles dans l'eau; Solvants; Pigments minéraux; Dioxyde de titane; Pigments organiques; Pigments de diluants; Activateurs de séchage de peintures; Additifs de peintures.

1983, 388 p.

Cogeneration Technology and Economics for the Process Industries (Energy Technology Review n° 81)

par D. J. de Renzo

Ce livre évalue le potentiel de cogénération industrielle dans l'avenir proche, pour les industries de transformation. La technologie disponible et l'économie y sont présentées ainsi que l'étude de cas dans cinq domaines principaux, grands consommateurs d'énergie: les industries textile, chimique, papetière, le raffinage du pétrole et l'agro-alimentaire. Les cas étudiés comportent des usines utilisant effectivement la cogénération ou projetant des sites pour cette technologie d'économie d'énergie. Le livre est basé sur les recherches effectuées par: Resource Planning Associates; Jack Faucett Associates; T.R.W.; Arthur D. Little; Westinghouse Electric Corp.; Gibbs and Hill.

La cogénération est la production séquentielle de puissance électrique ou mécanique et l'énergie thermique utile. On a beaucoup dit et écrit sur potentiel d'économie d'énergie dû au voisinage des installations de génération de puissance électrique et de celles qui consomment de grandes quantités de chaleur. Un tel voisinage permet à la chaleur-sous-produit de la génération d'électricité d'être utilisée de façon productive. Les installations de cogénéra-

tion, bien conçues et utilisées, permettraient ainsi une économie importante de combustible et de capital.

Principaux chapitres :

- I. Potentiel de développement de la cogénération industrielle.
- II. Fibres synthétiques: la Compagnie Celanese.
- III. Chimie: American Cyanamid.
- IV. Papeterie: Mead Corporation.
- V. Raffinerie de pétrole: Amoco.
- VI. Raffinerie de sucre: Californian and Hawaiian.
- VII. Programme d'optimisation de cogénération industrielle.

1983, 395 p.

Nutrition

Edible oils and fats (Developments since 1978)

« Food Technology Review n° 57 »

par S. Torrey

Ce livre présente plus de 225 procédés pour la fabrication et/ou l'usage des huiles et graisses comestibles développés depuis 1978. Les huiles et graisses comestibles, composants importants du régime alimentaire humain, représentent une source d'énergie hautement concentrée pour le corps. Poids pour poids, elles libèrent une énergie environ double de celle libérée par le même poids de sucres ou de protéines et, de plus, elles sont digérées lentement, retardant ainsi les sensations de faim entre les repas.

Le livre couvre un grand domaine allant des procédés d'extraction et de fractionnement, par les solvants ou des moyens mécaniques, à la purification. La modification des propriétés pour obtenir des graisses à usages spécifiques est détaillée. Les autres chapitres traitent des émulsifiants, des formulations de margarines et autres graisses et huiles, des produits laitiers et des viandes.

Table des matières (les nombres entre parenthèses indiquent le nombre des procédés):

1. Procédés d'extraction et de fractionnement (29).
2. Procédés de purification (25).
3. Modification des propriétés des huiles et graisses (13).
4. Margarines et produits à tartiner (23).
5. Huiles de salades et huiles pour cuisson (18).
6. Graisses pour confiseurs (25).
7. Produits laitiers et substituts (21).
8. Assaisonnements (20).
9. Viandes, analogues de viande et alimentation animale (17).
10. Emulsifiants pour les produits alimentaires contenant des graisses (16).
11. Autres produits alimentaires contenant des graisses (30).

1983, 402 p.

<p>Biochimie, biologie 1, 6, 11, 13 Caoutchouc 18 Catalyse 1 Céramiques 15 Chimie analytique 11, 17 bis Chimie clinique 8 Chimie organique 1, 3, 6, 7, 13 Electrolyse 7</p>	<p>Energie 2 Enseignement 10 bis Formation continue (encadré dans le texte) Industrie 1, 2, 3 bis, 4, 5, 7, 8 bis, 9, 10, 12, 14, 16, 17, 18 Intelligence artificielle 3 bis</p>	<p>Pharmacologie 7, 14 Photochimie 6 Radiochimie 5 Relativité 2 Sécurité 5, 7, 8 bis, 9 Soudage 17 Vide 12</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

* Cette rubrique rassemble des informations qui appellent, éventuellement une participation ou une demande du lecteur : appels d'offres, colloques, congrès, formation continue, prix, salons, etc. Consulter également la rubrique F.F.C.

1. Séminaires de chimie organique de l'Université Paris VI

Les conférences ont lieu, à 11 heures, au bâtiment F, 8, rue Cuvier, salle 434 (4^e étage).

Lundi 24 octobre 1983, D. Mansuy (École Normale Supérieure, Paris) : *Oxydations par les métalloenzymes : utilité des systèmes modèles.*

Lundi 7 novembre 1983, C. Jeanmart (Société Rhône-Poulenc) : *Synthèses industrielles d'acides aminés et de vitamines.*

Lundi 14 novembre 1983, J. Chucho (Université de Reims) : *Réactivité thermique des β-énamoesters. Applications à la synthèse d'hétérocycles azotés.*

Lundi 21 novembre 1983, J. Toullec (Université Paris VII) : *Cinétique et mécanisme de la réaction d'Yvanov : réactivité des énediolates magnésiens.*

Lundi 28 novembre 1983, A. Loupy (Université Paris-Sud, Orsay) : *Réactions anioniques sans solvants.*

Lundi 3 décembre, G. Balavoine (Université Paris-Sud, Orsay) : *Oxydations d'oléfines et d'éthers catalysées par des complexes du manganèse et du ruthénium.*

2. Palais de la Découverte

Conférence du samedi

Parmi les conférences du samedi, présentées par le Palais de la Découverte, à 15 heures :
 • le 5 novembre 1983 : *Les expériences en relativité générale*, par Christian Marchal (Adjoint scientifique

au Directeur des études de synthèse de l'ONERA).

• le 26 novembre 1983 : *L'avenir de la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire : le silicium amorphe*, par Ionel Solomon (Professeur à l'École Polytechnique).

Palais de la Découverte, av. Franklin D. Roosevelt, 75008 Paris. Tél. : (1) 359.16.65.

3. 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 8 novembre 1983, Dr R. Remuson (Université de Clermont Ferrand II) : *Synthèse et réactivité du système bromométhyl-2-[(triméthylsilyl)méthyl]-3-butadiène-1.3.*

3 bis. Intelligence artificielle et productique

Le 1^{er} Symposium-Démonstration « Intelligence artificielle et productique » va se tenir, les 8 et 9 novembre, à Paris (Tour Olivier de Serres).

Cette manifestation est organisée par l'A.F.I.A.S. (Association Française d'Intelligence Artificielle et des Systèmes de Simulation) et aborde, sous une forme opérationnelle, les relations entre l'intelligence artificielle et ses applications dans les technologies de pointe : simulation, produc-

tique, systèmes experts, EAO (Enseignement Assisté par Ordinateur).

Ce Symposium constitue une « première » dans le fait que chaque atelier de travail sera animé, en temps réel, par des démonstrations de technologies, de matériels et de produits nouveaux. Les plus grandes firmes figurent au programme. Une exposition industrielle complètera cette manifestation.

Renseignements et inscriptions : SIMTEC Consultants, 211, rue Saint-Honoré, 75001 Paris. Tél. : (1) 260.35.16.

4. Kem Tek

La 6^e Exposition internationale des usines et équipements pour les industries chimiques du Danemark se tiendra à Copenhague, du 14 au 18 novembre 1983.

A cette occasion des symposiums sont organisés sur l'emploi des ordinateurs au laboratoire de chimie (14 novembre), la technologie (15 novembre), l'énergie et la maintenance (16 novembre), problèmes de l'environnement (17 novembre).

Renseignements : Bella Center, Center Boulevard, DK-2300 Copenhagen S., Denmark.

5. La radioprotection dans les installations nucléaires

La Section 26 (Électronique nucléaire et corpusculaire) de la SEE (Société des Électriciens, des Électroniciens et des Radioélectriciens) organise, avec la participation de la SFRP (Société Française de

Radioprotection), une Journée d'études sur « les mesures fixes de radioprotection dans les installations nucléaires », qui se tiendra à l'École Supérieure d'Électricité de Gif-sur-Yvette (Essonne), le **15 novembre 1983**.

Renseignements : SEE, 48, rue de la Procession, 75724 Paris Cedex 15. Tél. : (1) 567.07.70.

6. Conférences du Groupe des Laboratoires de Vitry-Thiais

Elles ont lieu dans l'Auditorium du Groupe à 10 h 30 :

Mercredi 16 novembre 1983, Professeur C. Benezra (Université Louis-Pasteur, Strasbourg) :

Synthèse et activité biologique de modèles d'allergènes de contact naturels.

Mercredi 23 novembre 1983, Docteur E. Bisagni (Institut Curie, Orsay) :

Synthèse et propriétés biologiques d'azaléptines et d'elliptiques substituées par des chaînes polyaminées.

Mercredi 7 décembre 1983, Docteur J. C. Micheau (Université Paul-Sabatier, Toulouse) :

Instabilités et structures dissipatives dans les systèmes photochimiques; oscillations, formes et fluctuations.

7. Applications et perspectives des dérivés halogénés

Une Journée sur ce thème est organisée par la Société des Ingénieurs et Scientifiques de France le **jeudi 17 novembre 1983**, 19, rue Blanche (Paris 9^e) à partir de 9 heures. Le programme est le suivant :

Matin :

Président de séance : Jean Andrioly (Direction de la Recherche et de l'Innovation de P.C.U.K.).

9 h, Ouverture par le Président du Syndicat des halogènes « *Importance et évolution de la chimie des halogènes et dérivés* ».

● *Mutations de la technologie des procédés d'électrolyse*, par Robert Papp (Directeur à la Direction Générale de P.C.U.K.; Professeur à l'École Centrale des Arts et Manufactures).

● *Des tensio-actifs à la tribologie : l'apport des dérivés halogénés*, par Robert Lichtenberger (Directeur des Recherches de P.C.U.K.).

● *Les lampes à halogènes* par Pierre Lemaignre-Voreaux (Secrétaire exécutif de la Commission Internationale de l'Éclairage).

Après-midi :

Président de séance : Georges-Camille Wermuth (Professeur à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg).

● 14 h, *Les substituts du sang*, par Jean Riess (Professeur à l'Université de Nice-Côte d'Azur).

● *L'utilisation des halogènes dans la conception des médicaments*, par le Professeur Georges-Camille Wermuth.

● *Évolution des dérivés halogénés dans les produits phytosanitaires*, par Jean-Pierre Decor (Directeur du Centre de Recherches de la Dargoire, Rhône-Poulenc Agrochimie).

● *Bienfaits et inconvénients des composés halogénés*, par André Picot (Chercheur au CNRS, Institut de Chimie des Substances Naturelles à Gif-sur-Yvette).
Conclusions tirées par le Président du Syndicat des Halogènes et Dérivés.

Pour tous renseignements : Mme Gouache, 19, rue Blanche, 75009 Paris, Tél. 874.83.56. Le chèque est à libeller au nom de : I.S.F.

8. Chimie clinique

Le second Congrès africain, méditerranéen et du Proche-Orient de chimie clinique ainsi que le 4^e Congrès arabe de chimie clinique se dérouleront simultanément au Caire, du **20 au 24 novembre 1983**.

Parallèlement à ce Congrès, qui se tiendra sous le haut patronage de l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.), se déroulera une exposition internationale sur le matériel de laboratoire et l'équipement médical.

Renseignements : International Conferences and Exhibitions, 6, Porter Street, Baker Street, London W1M 1H2, Angleterre.

8 bis. Les explosions de poussières

Sur ce thème, la Commission Sécurité « CHIMIE AGREPI » du Centre National de Prévention et de Protection de Haute-Normandie, organise, à la Société ORIL à Bolbec, le **mardi 22 novembre 1983**, dès 8 h 30, un colloque d'une journée.

Interviendront, entre autres, au cours de cette Journée, des personnalités du CERCHAR, de la SNPE, de l'AINF, de GENERAL FOODS ainsi que le Colonel Loisel de la Direction de la Sécurité civile.

Renseignements : J. Prokop, Good Year, 7015 X, 76080 Le Havre Cedex. Tél. : (35) 51.66.66.

9. Symposium international sur le contrôle et la prévention des explosions de gaz

Ce symposium, qui se tiendra le **1^{er} décembre 1983** à Londres, est organisé par *The Journal of Hazardous Materials* et par Oyez Scientific and Technical Services Ltd.

Renseignements : Oyez Scientific and Technical Services Ltd., Bath House (3rd Floor), 56 Holborn Viaduct, London EC1A 2EX, Angleterre.

10. Electricité, électronique et civilisation

Sur ce thème est organisé un Congrès à l'occasion du centenaire de la Société des Electriciens, des Electroniciens et des Radioélectriciens; il se tiendra à Paris, au Palais des Congrès, du **6 au 9 décembre 1983**.

Renseignements : SEE, 48, rue de la Procession, 75724 Paris Cedex 15. Tél. : (1) 567.07.70.

10 bis. EDUCATEC 1983

EDUCATEC 1983, Salon des équipements, matériels et techniques pour l'enseignement, la formation continue et la formation pour adultes, se tiendra, du **9 au 15 décembre prochains**, au Palais des Expositions de la Porte de Versailles, à Paris.

Lieu de rencontre entre enseignants, éducateurs, formateurs et acheteurs, d'une part, et fabricants, revendeurs et sociétés de conseil et services en matière d'éducation, d'autre part, ce salon permet de :

● rencontrer les fabricants d'équipements et de matériels didactiques, les concepteurs de programmes et leur faire part de vos besoins et de vos plans;

● trouver rassemblés en un même endroit tous les types de méthodes ou matériels didactiques, de façon à vous informer pleinement, comparer, tester et obtenir les informations nécessaires qui vous permettront de prendre des décisions;

● connaître les derniers développements technologiques de votre secteur, ainsi que ceux qui interviendront dans l'avenir, de façon à mettre en place vos cours;

● engager le dialogue avec les fabricants ou concepteurs de programmes, leur faire part de vos besoins et de vos souhaits;

● comparer les diverses méthodes employées, en France ainsi qu'à l'étranger;

● participer à des conférences, symposiums, colloques-débats;

● voir, enfin, la gamme la plus vaste des matériels produits à l'heure actuelle, ou de méthodologies, autrement que sur catalogue, et approfondir votre connaissance des technologies nouvelles et des matériels de demain.

11. Biochemische Analytik 84

Cette importante manifestation d'analyse biochimique et instrumentale se tiendra, du **10 au 13 avril 1984**, à Munich, RFA.

Pour toute information : Theresienhöhe 13, Messengelände, Halle 20, Aufgang C, D-8000 München 2 (RFA).

12. Journées internationales d'études sur le vide et la cryogénie

Ces Journées, organisées par la Société Française du Vide, se dérouleront, du **24 au 27 avril 1984**, à l'Institut des Sciences Nucléaires de Grenoble.

Les résumés des propositions de communications particulières (1 page) sont à adresser à la Société Française du Vide, impérativement avant le **15 novembre 1983**.

Pour tous renseignements : Société Française du Vide 19, rue du Renard, 75004 Paris. Tél. : (1) 278.15.82.

13. Conférence EUCHEM : L'apport de la chimie organique à l'étude des problèmes biologiques

Cette conférence se tiendra à Port-Camargue, du **6 au 10 mai 1984**.

Son but est d'illustrer, à propos d'exemples variés, l'apport des concepts et des méthodes de la chimie organique à l'étude des problèmes biochimiques, et de faire le point sur les questions actuellement abordées et les axes en développement.

Les conférences plénières seront données par les personnalités suivantes : Prof. P. Dervan (Cal. Inst. of Tech.); Prof. A. Eschenmoser (Zürich); Prof. A. Fersht (London); Prof. J. Knowles (Harvard); Prof. D. Mansuy (Paris); Prof. A. Menez (Saclay); Prof. D. Oesterhelt (München); Prof. I. Rose (Philadelphia); Prof. C. Walsh (M.I.T.); Prof. G. Whitesides (Harvard).

Le nombre des participants est limité à 70.

Comité d'organisation : Prof. D. Arigoni (Zürich); Prof. A. Marquet (Paris); Prof. V. Ullrich (Konstanz).

Renseignements : Prof. A. Marquet, Laboratoire de chimie organique biologique, Université P. et M. Curie, 4, place Jussieu, 75231 Paris Cedex 05.

14. 36^e Symposium international de phytopharmacie et de phytiatrie

Ce Symposium se tiendra, le **mardi 8 mai 1984**, dans les locaux de la Faculté des Sciences Agronomiques de l'Université de Gand (Belgique).

Les comptes rendus seront publiés dans les *Med. Fac. Landbouww. Rijks-univ. Gent*.

Le recueil des résumés des communications sera mis à la disposition des participants, en

anglais. Toute correspondance est à adresser au Secrétariat, à l'adresse suivante : Faculteit van de Landbouwwetenschappen, Coupure Links 533, B-9000 Gand, Belgique.

15. Fiabilité dans la production et l'utilisation des céramiques

Les prochaines Journées d'études sur ce thème (C 84) se dérouleront, à Limoges, les **9, 10 et 11 mai 1984**.

Ces Journées comporteront un colloque, des séances de communications par affiches, des visites techniques et une exposition de matériels et fournitures pour les industries céramiques.

Le Colloque, à vocation technique et scientifique, se propose d'étudier les différents aspects de la fiabilité sous les angles : science des céramiques, production des céramiques et emploi des céramiques. Il rassemblera des spécialistes de la physico-chimie des matériaux, de la technologie des

procédés céramiques, de l'informatique, ainsi que des fabricants de machines « robotisées ». Les industriels, fabricants et utilisateurs de céramique pourront y faire état de leur expérience actuelle et de leur conception du futur.

Seront, en particulier, développés les thèmes suivants :

- *compréhension des mécanismes fondamentaux (mécaniques, thermiques, de réactivité etc.); améliorations attendues;*
- *optimisation des processus de fabrication (action sur les matières premières, la mise en forme, les traitements thermiques); problèmes liés à l'automatisation de la production;*
- *conception des pièces; tests de réception et de contrôle; durée de vie.*

Les auteurs désirant présenter une communication orale ou par affiche à cette réunion doivent en indiquer le thème, dès maintenant, et envoyer un résumé de 250 mots avant le **1^{er} novembre 1983**.

Renseignements : L'Industrie Céramique, 14, rue Falguière, 75015 Paris. Tél. : (1) 273.03.59.

Stage d'initiation aux spectrométries infrarouge et Raman

Le stage, organisé dans le cadre du Service de l'Enseignement des Techniques Avancées de la Recherche (S.E.T.A.R.), se tiendra au Laboratoire de spectroscopie infrarouge de l'Université de Bordeaux I, du **16 au 21 janvier 1984**.

Il s'adresse aux ingénieurs et techniciens des laboratoires industriels et aux membres du C.N.R.S. et des Universités.

Il se propose d'apporter des connaissances de base théoriques et pratiques en spectrométrie de vibration. Les programmes ont été établis en supposant acquises les connaissances d'une licence ou d'une maîtrise ès-Sciences.

Programme

Trois jours seront consacrés aux bases théoriques et aux techniques instrumentales de spectroscopies infrarouge et Raman :

- *Bases théoriques des spectroscopies infrarouge et Raman (4 h).*
- *Notion de fréquences de groupe (2 h).*
- *Application de la théorie des groupes (4 h).*
- *Initiation aux techniques instrumentales infrarouge et Raman.*

Deux jours et demi permettront aux stagiaires d'approfondir une option, au choix parmi les cinq suivantes :

- Analyse des spectres de solides cristallins.
- Analyse qualitative et quantitative par spectroscopies infrarouge et Raman.
- Étude des matériaux de la microélectronique (couches minces - silicium amorphe).
- Raman, Raman de résonance, microscopie Raman.
- Techniques instrumentales (réflexion, interférométrie, émission, échantillonnage à pression et température variable...).

L'enseignement comprend des exposés, des travaux dirigés et des manipulations sur des spectromètres infrarouge et Raman; il est donné par les membres du laboratoire qui encadrent les stagiaires par petits groupes. Différentes sociétés commerciales présentent leurs nouveaux spectromètres qui sont, en outre, utilisés par les stagiaires pour effectuer des manipulations.

Pour les stagiaires non universitaires ou non membres du CNRS, les frais de participation s'élèvent à 3 000 F.

Pour tout renseignement, s'adresser à : Michel Dalibart ou Bernard Desbat, Laboratoire de spectroscopie infrarouge, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex. Tél. : (56) 80.84.50, poste 399.

16. 5^e Conférence internationale sur les caloducs

Cette conférence, sur les caloducs et les systèmes de transfert de chaleur biphasiques clos, se tiendra à Tsukuba, Japon, du 14 au 17 mai 1984.

Les personnes ayant l'intention d'assister à la conférence et de présenter un rapport devront s'adresser au Prof. K. Oshima, The Institute of Space and Astronautical Science, Komaba 4, Meguro-ku, Tokyo 153, Japon.

17. 3^e Journées nationales du soudage

Elles sont organisées par l'Institut de Soudure et la Société des Ingénieurs Soudeurs, à Paris, du 28 au 30 mai 1984. Le thème retenu est : *Aspects métallurgiques du choix des procédés et modes opératoires*. Ce thème fera l'objet de communications (présentation orale ou affichage); elles devront montrer comment les problèmes métallurgiques ont été pris en compte et quelle a été leur influence sur le choix des procédés et la définition des modes opératoires. Ce thème concerne tous les procédés de soudage, de brasage, de coupage thermique, de projection à chaud et les opérations connexes.

Renseignements : JNS 3, Institut de Soudure, 32, bd de la Chapelle, 75880 Paris Cedex 18. Tél. : (1) 203.94.05.

17 bis. EURONALYSIS V

Les conférences EURONALYSIS se tiennent tous les trois ans dans un pays

différent; elles réunissent 500 à 600 spécialistes de tous les domaines de l'analyse et de la caractérisation. Plus de 400 préinscriptions du monde entier sont déjà parvenues aux organisateurs de celle de Cracovie (26-31 août 1984) dont une forte proportion des pays d'Europe Centrale (Est et Ouest). Mais les Français préinscrits se comptent sur les doigts de la main.

Il y a pourtant intérêt à ce que la participation de la France, spécialement appréciée en Pologne, soit de qualité et suffisante en nombre afin de faire connaître et apprécier nos travaux, publications, instruments et pour qu'en 1987 EURONALYSIS VI, qui se tiendra à Paris, attire des participants de haut niveau en grand nombre.

Les préinscriptions peuvent encore se faire au moyen de formulaires disponibles au GAMS, 88, boulevard Malesherbes, 75008 Paris.

Elles sont nécessaires pour recevoir les deuxièmes circulaires précisant les conditions de participation ainsi que les feuilles

pour les projets de communication. Il est prévu que les résumés frappés sur ces feuilles devront être parvenues aux organisateurs polonais le 15 janvier 1984.

18. Conférence internationale du caoutchouc

Elle se tiendra à Moscou, du 4 au 8 septembre 1984. Les communications seront réparties dans trois sections :

- section A : *Physique et chimie du caoutchouc*,
- section B : *Propriétés mécaniques du caoutchouc et conception pour les produits industriels en caoutchouc et les pneumatiques*,
- section C : *Produits et procédés dans la fabrication du caoutchouc*.

Renseignements : Prof. V.A. Berestnev, Krasnobogatyrskaya St., 42, Moscou 107258, U.R.S.S.

Stage de chromatographie en phase liquide

Stage d'initiation du 30 janvier au 3 février 1984

Ce stage sera organisé par le Laboratoire de chimie analytique (E.S.C.I.L.) de l'Université de Lyon I (Mlle Gonnet, MM. Rocca et Porthault).

Il fait suite à nos sessions d'initiation qui ont lieu depuis 1974; sont alternés : exposés, discussions et manipulations sur les différentes techniques de chromatographie en phase liquide y compris la chromatographie préparative et des applications concrètes en fin de stage.

Ses objectifs : acquisition de notions de base théorique et pratique pour s'initier ou se perfectionner dans cette technique. Il s'adresse à des ingénieurs et techniciens supérieurs.

Renseignements complémentaires : Laboratoire de chimie analytique III (E.S.C.I.L.), 43, boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. Tél. : (78) 89.81.24 : M. Porthault, poste 36-17; M. Rocca, Mlle Gonnet, poste 35-96.

Il devient absolument nécessaire que vous rédigiez vos manuscrits en respectant la symbolique et la terminologie édictées par l'IUPAC (publiées dans le « Manuel des symboles et de terminologie des grandeurs et des unités physico-chimiques »).

Entretien avec M. Bénard

Président de la Fondation de la Maison de la Chimie *

A.C. : M. le Président, pouvez-vous rappeler en quelques mots pour L'actualité chimique l'origine et les objectifs de la Fondation de la Maison de la Chimie ?

La Fondation de la Maison de la Chimie a été créée, en 1927, à la faveur d'un mouvement d'enthousiasme national pour célébrer le centenaire de la naissance de Marcelin Berthelot. Ce mouvement eut une très grande ampleur et donna lieu à une large souscription en France et à l'étranger. Dans 64 pays, des collectes furent ainsi faites, qui permirent de réunir 25 millions de francs de l'époque (40 millions de nos francs). Une manifestation solennelle eut lieu en présence du Président de la République, M. R. Poincaré, pour la mise en place de la Fondation dont le premier Président fut le mathématicien Paul Painlevé. L'engagement fut alors pris de créer, à Paris, une « Maison de la Chimie » qui serait à vocation internationale et qui pourrait servir de lieu de rencontre aux chimistes du monde entier.

Pour réaliser ce projet, l'Etat français acheta et mit à la disposition de la Fondation l'hôtel de la Rochefoucauld. Grâce aux fonds qui avaient été récoltés, des travaux considérables furent entrepris pour, notamment, créer deux grandes ailes dans lesquelles furent aménagées toutes les salles de réunion dont nous disposons aujourd'hui. La Maison de la Chimie fut officiellement inaugurée en décembre 1934.

Depuis cette époque, la Maison sert de lieu de réunion à beaucoup d'organismes scientifiques français ou internationaux, mais avec des fortunes diverses.

A. C. : Quelles sont-elles ?

Faute de soutien matériel, d'origine publique ou privée, pour assurer son fonctionnement, la Fondation eut à subir,

après la guerre, une situation financière très difficile compromettant l'organisation de réunions. La perte de la bibliothèque de la Maison de la Chimie a été également très préjudiciable. Ces deux raisons expliquent en partie le désintérêt progressif des chimistes pour nos locaux. Parallèlement, la construction de vastes universités ou de salles de conférence au sein des hôtels modernes a permis d'offrir de nouveaux locaux où Sociétés savantes et Grandes Écoles peuvent tenir leurs réunions. Un troisième élément plus récent est venu s'ajouter aux deux premiers. Les sociétés de l'industrie chimique qui donnaient des réceptions à la Maison de la Chimie préfèrent les organiser aux sièges de leurs entreprises en raison de difficultés financières.

Tous ces éléments font que, depuis 20 ans, il n'y a plus que 20 % seulement des activités de la Maison qui soient essentiellement chimiques.

A. C. : De quelle façon allez-vous procéder pour faire retrouver aux chimistes le « chemin de la Maison » et quels sont vos moyens ?

Nous sommes une société régie par la loi de 1901 et, à ce titre, nous ne pouvons vivre que de revenus ou de donations. Nous concédons des salles de réunion et en retour, les concessionnaires nous consentent des remboursements de frais. Cela représente 80 % de nos ressources. Il est vrai que l'organisation des réunions est d'un coût élevé, mais il est également vrai que la Maison de la Chimie assure un service de qualité.

Une autre partie de nos ressources est apportée par des donations, collectées par l'intermédiaire de la Société des Amis de la Maison de la Chimie.

Depuis quelques années, le Conseil d'Administration a décidé que la Fondation de la

Maison de la Chimie peut accorder des subventions à des manifestations à but scientifique et non lucratif.

Nous avons pratiqué cette politique à plusieurs reprises, en 1982, en particulier à l'occasion de l'Assemblée générale que la Société Chimique de France a tenu rue Saint-Dominique, en septembre 1982.

La Maison de la Chimie abrite en permanence des organismes d'intérêt général tels que la Société de Chimie Industrielle, Chimie et Écologie, le Cefracor **, le Comité National Français de la Chimie, la Fédération Française de Chimie et plus récemment vient d'accueillir sous son toit le Centre National de l'Information Chimique (CNIC) et le Centre de documentation scientifique et technique du CNRS (CDST).

A. C. : Votre politique est donc une politique d'ouverture ?

La Maison de la Chimie a des moyens qu'elle peut mettre à la disposition des Sociétés savantes pour favoriser leur rapprochement. A l'heure actuelle, des réunions de haut niveau ont lieu dans les locaux de la rue Saint-Dominique. Des personnalités scientifiques, françaises et étrangères, se retrouvent dans les salles de travail et dans les salons de réception.

Nous avons beaucoup de projets pour la rentrée prochaine. En ce qui concerne l'année 1984, nous avons déjà prévu la célébration du 50^e anniversaire de la création de la Maison de la Chimie.

La Fondation veut affirmer les objectifs de ses statuts : d'une part, développer les relations entre savants et industriels et d'autre part, contribuer à l'avancement de la science chimique dans toute l'étendue de son domaine et au développement de ses applications.

Propos recueillis par M. Damiens.

* Ancien Président de la Société Chimique de France, ancien Président de l'IUPAC et Président du Comité National Français de la Chimie.
** Cefracor : Centre français de la corrosion.

Le Centre National de l'Information Chimique

Afin de répondre aux besoins de la recherche et de l'industrie, le CNIC, qui regroupait depuis 1972 l'AFDAC (Association Française de la Documentation Automatisée en Chimie) et l'ARDIC (Association pour la Recherche et le Développement en Information Chimique), a été réorganisé, en 1977, avec l'entrée dans cette association du CNRS et de l'UIC en vue de coordonner et de promouvoir les moyens d'accès à l'information en chimie. La mission de cet organisme était triple :

- regrouper les ressources disponibles en matière d'information chimique,
- développer des produits originaux,
- assurer la diffusion la plus large et la plus diversifiée possible de l'information chimique.

Afin de regrouper les ressources nécessaires pour mettre en place un système informationnel en chimie très performant, un accord était conclu entre le CNIC et l'American Chemical Society (ACS), en janvier 1978, grâce auquel le CNIC pouvait disposer des bases de données constituées par Chemical Abstracts Service.

A partir de ces bases de données plusieurs produits originaux ont été réalisés avec la collaboration de l'ARDIC et de TÉLÉSYSTÈMES-QUESTEL et mis à la disposition du public sur le serveur QUESTEL. Les produits originaux sont des ensembles de banques et bases de données qui offrent l'avantage de permettre de poser des questions à partir des structures des composés chimiques : à l'aide du système DARC il est possible de formuler une question en partant du simple dessin ou de la description d'une formule développée. Le système DARC permet d'interroger, depuis janvier 1981, la base de données EURECAS qui comporte actuellement six millions de composés, et autant de références bibliographiques.

Les activités du CNIC comprennent aussi des actions de promotion des nouveaux moyens d'accès et d'exploitation de l'information chimique : formation des utilisateurs, actions de sensibilisation des chimistes aux nouvelles techniques de la documentation informatisée etc. et, dans le cadre de la Maison de la Chimie, mise en place d'une bibliothèque de l'an 2000 : les chimistes pourront venir consulter, à partir de consoles et avec l'assistance des ingénieurs du CNIC, toutes les bases et banques de données disponibles.

Le CNIC offre également des services « personnalisés », tels que les recherches bibliographiques rétrospectives permettant de faire le point sur une question, et aussi d'assurer la veille scientifique et technologique sur des sujets précis définis par les utilisateurs. Le service appelé « Diffusion sélective de l'information » permet de suivre régulièrement l'évolution des travaux de recherche et des applications sur un sujet donné.

Enfin, le CNIC propose différentes publications bibliographiques couvrant tous les domaines de la chimie jusqu'à la fourniture des articles originaux dont le signalement a été retrouvé au cours des recherches bibliographiques.

Président du CNIC : M. Pierre Creyssal

Directeur du CNIC : M. Alain Déroulède

Le 1^{er} semestre 1983

L'industrie chimique suisse

Au cours du premier semestre 1983, les exportations de produits chimiques ont moins augmenté que les importations. L'exportation de produits chimiques a progressé de 4 % pour atteindre 5,75 milliards de francs suisses (année précédente : + 2,4 %). En revanche, l'ensemble de l'économie a indiqué un recul de 2 % au cours de la même période (année précédente : + 2,8 %). Les importations de produits chimiques ont enregistré une augmentation de 6,5 % pour s'établir à 3,48 milliards de

francs suisses (année précédente : — 0,4 %). Cette augmentation est légèrement supérieure à celle de l'ensemble de l'économie, qui était de 5,8 % (année précédente : — 2,9 %). Le solde actif du commerce extérieur de la chimie est resté plus ou moins stable; il a atteint 2 275,5 millions de francs suisses. La pénétration du marché intérieur concernant des secteurs importants et traditionnels de l'industrie chimique suisse par des produits importés a progressé sensiblement.

En 1982, les exportations chimiques ont représenté les 20,7 % du total des exportations suisses. L'industrie chimique suisse occupant 9,6 % du personnel industriel de ce pays, cela situe l'importance de ce secteur économique et des échanges internationaux.

Groupe de L'Air Liquide

Le chiffre d'affaires réalisé par la société L'Air Liquide S.A., au cours du premier semestre 1983, est estimé à 2 383 millions de francs contre 1 974 millions de francs pour la période correspondante de 1982. Il comprend le chiffre d'affaires :

- de l'activité : gaz et divers qui s'élève à 2 026 millions de francs contre 1 816 millions de francs en 1982,
- de l'activité : biens d'équipements qui est de 356 millions de francs contre 158 millions de francs pour la même période de 1982. Ce chiffre varie de manière importante, d'un semestre ou d'une année sur l'autre, en fonction des dates de facturation des installations vendues.

Le chiffre d'affaires de Liquid Air Corporation, filiale de L'Air Liquide en Amérique, s'est élevé, pour le premier semestre 1983, à 228 millions de dollars contre 224 millions de dollars au premier semestre 1982.

Le chiffre d'affaires de la Société Chimique de la Grande Paroisse, pour le premier semestre 1983, est estimé à 642 millions de francs contre 539 millions de francs pour la période correspondante de 1982.

Le chiffre d'affaires de la S.O.A.E.O. (Société d'Oxygène et d'Acétylène d'Extrême-Orient) est estimé, pour le premier semestre 1983, à 7 345 000 francs contre 6 670 200 francs pour le premier semestre 1982. Notons toutefois que ce chiffre n'est pas significatif des activités de la Société qui sont exercées hors de France, principalement par l'intermédiaire des filiales dans l'Océan Indien et en Extrême-Orient.

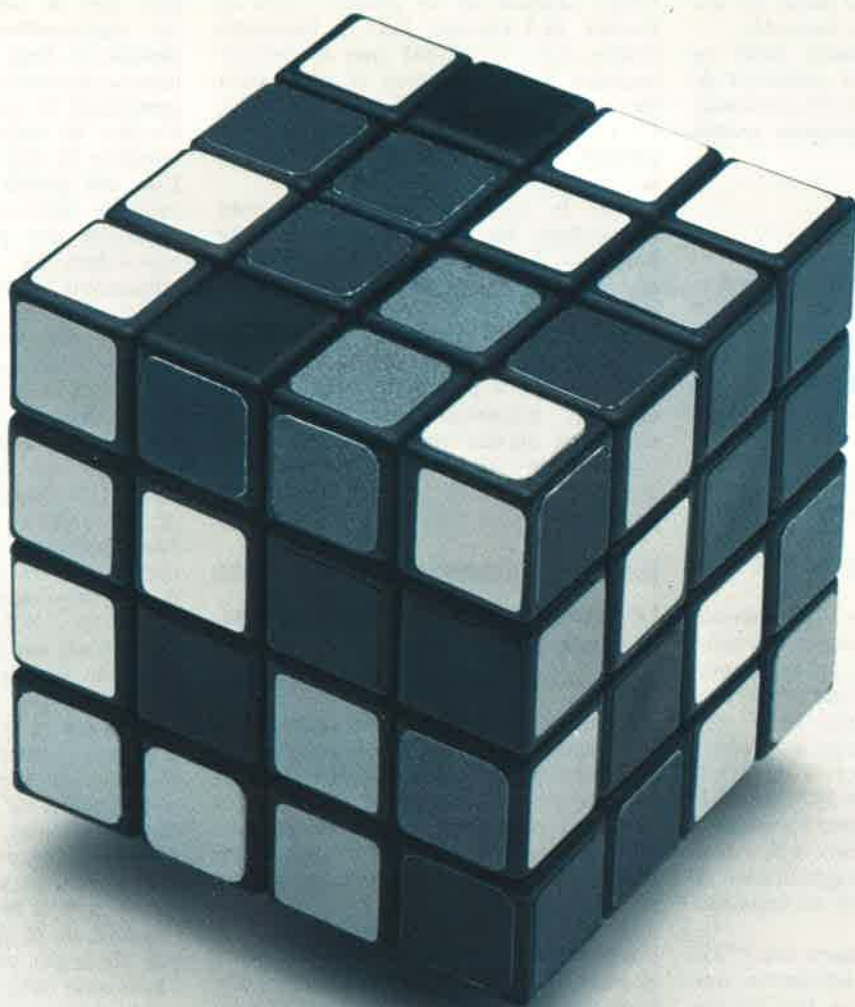
BASF

La reprise des affaires s'est poursuivie au cours du 2^e trimestre. Le chiffre d'affaires de cette période a augmenté de 6,6 % pour le Groupe (17 009 millions de DM) et de 5,3 % pour la BASF AG (8 036 millions de DM) par rapport à celui du 2^e trimestre de l'année précédente.

Le résultat du Groupe BASF, en accroissement au 2^e trimestre, a cependant été affecté par des influences d'ordre monétaire, à imputer essentiellement au redressement du dollar U.S.

L'augmentation du résultat de BASF AG provient d'une utilisation accrue des installations de fabrication et de la structure améliorée des coûts. La part du chiffre d'affaires revenant aux exportations a diminué légèrement. L'indice des produits de vente continue à régresser. Le carnet et les entrées de commandes permettent d'escompter une évolution favorable des affaires.

Presque tous les domaines d'activité contribuent à cette tendance positive. Les mesures concernant la rentabilité des matières plastiques ont permis à ce secteur d'améliorer son résultat, qui reste cependant encore déficitaire. Un plan d'assainissement du raffinage de pétrole a été mis en place pour en réduire les pertes. Dans le domaine des engrais, le Groupe a fait face à la concurrence étrangère par de sensibles baisses de prix.



Vos oxydations sont-elles aussi compliquées ?

Termon 16153

Avez-vous pensé aux produits peroxygénés ?

Ils peuvent peut-être faciliter vos réactions. Les peroxygénés mettent à votre disposition la puissance de l'oxygène actif dans les conditions de votre choix : minéraux ou organiques, liquides ou solides.

Vous avez intérêt à vous informer auprès du **spécialiste des peroxygénés**.



L'AIR LIQUIDE
DÉPARTEMENT CHIMIQUE

Service technique d'applications
80, avenue de la République, 93300 Aubervilliers (1) 833.09.89

Coupon à renvoyer à L'Air Liquide Département Chimique
Service technique d'applications :
80, avenue de la République, 93300 Aubervilliers.
(1) 833.09.89.

Monsieur

Établissement

Adresse

..... Tél.

souhaite une information complémentaire sur les produits peroxygénés pour :

- | | |
|------------------------------------|--------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> synthèse | <input type="checkbox"/> pharmacie |
| <input type="checkbox"/> oxydation | <input type="checkbox"/> parfumerie |
| <input type="checkbox"/> papeterie | <input type="checkbox"/> blanchiment |
| <input type="checkbox"/> textile | |

A.C.

Sur un plan régional, la BASF a développé aussi bien le chiffre d'affaires que le résultat en R.F.A. et, surtout, en Amérique du Nord. Il n'y a que la situation au Brésil qui fait exception à cette évolution favorable. Les investissements du Groupe BASF en 1983 seront, comme prévu, inférieurs de 10 % environ à ceux de l'année précédente après achèvement des principaux grands projets en 1982.

Bayer

Bayer AG, Leverkusen, a réalisé pendant le premier semestre de l'exercice 1983 un chiffre d'affaires de 7 480 millions de DM (premier semestre 1982 : 7 242 millions de DM), ce qui traduit une augmentation de 3,3 % (+ 2,8 %). Les ventes sur le marché intérieur y participent pour 2 729 (2 577) millions de DM, et les exportations pour 4 751 (4 665) millions de DM. Ces chiffres sont en hausse respectivement de 5,9 % (+ 4,9 %) et de 1,8 % (+ 1,7 %). La part des exportations est montée à 63,5 % (64,4 %).

Pour le premier semestre de l'exercice 1983, le bénéfice avant impôts a atteint 507 (422) millions de DM, en augmentation de 20,1 % (— 14,7 %) par rapport au premier semestre de l'exercice 1982.

Le chiffre d'affaires du Groupe au premier semestre 1983 est en hausse de 1,5 % (+ 5,4 %) et s'élève à 18 497 (18 223) millions de DM. Le deuxième trimestre y participe pour 9 515 (9 460) millions de DM, ce qui représente une augmentation de 0,6 % (+ 6,7 %) par rapport au deuxième trimestre 1982.

Le bénéfice avant impôts atteint 860 (722) millions de DM, ce qui représente une augmentation de 19,1 % (— 17,7 %) par rapport au bénéfice réalisé au cours du premier semestre 1982.

Pour l'exercice 1983, les investissements prévus en immobilisations seront de l'ordre de 1,8 milliard de DM.

Monsanto

Pour les six premiers mois de 1983, le chiffre d'affaires net consolidé de Monsanto est de 3,10 milliards de dollars contre 3,36 milliards pour la période correspondante de 1982. Le bénéfice net pour ces mêmes périodes s'élève respectivement à 215 millions et 234 millions de dollars.

Pour la seconde moitié de 1983 et pour l'année 1984, Monsanto prévoit une reprise de l'activité agricole, une hausse des ventes de produits de grande consommation et des composants pour l'électronique, une reprise des investissements et une relance de la conjoncture économique en général.

Les ventes de Monsanto en Europe-Afrique se sont chiffrées à 373 millions de dollars, Fisher Controls non compris, soit un fléchissement de 15 % dû à la cessation par Monsanto de ses activités dans le secteur des fibres acryliques. Les autres activités industrielles de Monsanto ont enregistré des résultats supérieurs de 20 à 50 % à ceux

obtenus l'an passé, particulièrement celles liées à l'industrie automobile.

Commentant les résultats enregistrés en France pendant les six premiers mois de l'année, M. J. Tévenin, PdG de Monsanto France S.A., a indiqué que le premier semestre 1983 confirmait la progression des ventes réalisées en France, en 1982, (+ 17 % pour le chiffre d'affaires, pour la période correspondante de l'année précédente) :

« Dans le domaine des produits pour l'agriculture, les résultats obtenus, à ce jour, nous donnent toutes raisons de croire que nous atteindrons les objectifs fixés pour cette année. »

« Les ventes de produits chimiques et matières plastiques destinés à l'industrie ont continué à progresser. Toutefois, les décisions gouvernementales prises en mars/avril dernier vont indiscutablement influencer le niveau de la consommation privée et risquent de peser sur nos ventes durant le second semestre. »

Le marché européen des parfums et produits parfumés

Les produits de toilette et les cosmétiques ont permis au marché européen des parfums et produits parfumés de surmonter les difficultés de la récession (ils devraient fortement contribuer à la croissance de 20 % du marché prévue d'ici à 1986, lequel devrait atteindre 2,6 milliards (en dollars constants 1982).

« Les Marchés Européens des Parfums et Produits Parfumés » (N° E 621), une nouvelle étude qui vient d'être publiée par Frost and Sullivan *, montre que le marché enregistrera une augmentation, passant de 2,1 milliards de dollars en 1982, à 2,3 milliards de dollars en 1984. Ceci représente une reprise pour un secteur dont les ventes n'ont augmenté que de 13 % de 1977 à 1981.

Les contraintes économiques des années récentes n'ont pas été trop difficiles pour les principaux secteurs d'utilisation tels que les cosmétiques et produits de toilette (qui représentent environ 40 % du total), les produits alimentaires et les boissons (30 % du total), les savons et détergents (20 %) et les produits ménagers (10 %), comme le souligne cette étude de 279 pages. Les parts de marché de ces différents secteurs devraient normalement rester constantes d'ici à 1986.

Du nouveau en catalyse

Toute amélioration du processus de synthèse en chimie industrielle (meilleurs

* Renseignements Frost and Sullivan, tél. : (1) 079.10.10 (système téléphonique international non tarifé : en téléphonant à Paris, l'appel est transféré au bureau de Londres de la société.

rendements, température ou pression plus basse, etc.) a un impact positif sur le coût de fabrication. Les catalyseurs, sans y prendre part, sont un des moyens qui permettent ces améliorations. Nous citerons, pour illustration, deux résultats récents obtenus dans des laboratoires associés au C.N.R.S. et permettant de mieux comprendre le mode d'action de certains catalyseurs ou d'en imaginer de nouveaux.

L'un des grands défis qui se pose à la catalyse hétérogène est d'améliorer la sélectivité des processus. Encore faut-il rechercher les différents facteurs qui influencent cette sélectivité. Dans ce domaine, un nouveau pas vient d'être fait par les chercheurs du laboratoire de catalyse organique associé au C.N.R.S. (LA 231) à l'Université de Lyon I, dirigé par M. J. E. Germain. Ils ont montré que chaque face d'un cristal d'oxyde métallique présentait une activité catalytique particulière (J.O. *Catalysis*, 1983, et *Compt. Rend. Ac. Sc.*, 1983).

Pour préparer des agrégats de petites dimensions, les chercheurs du laboratoire de physico-chimie des rayonnements à Orsay (LA C.N.R.S. 75, équipe de Jacqueline Belloni) ont fait agir des rayonnements de haute énergie sur une préparation de sels métalliques. Résultat : ils ont obtenu des particules de 10 à 12 angströms de diamètre, renfermant un très petit nombre d'atomes de métal (35 à 50), ce qui correspond à un état de dispersion jamais obtenu jusqu'ici. De tels micro-agrégats, d'iridium ou de platine, possèdent une bonne activité catalytique et pourraient notamment se révéler très efficaces dans le domaine de la photodissociation de l'eau par l'énergie solaire ou pour dissocier l'hydrazine dans des moteurs de satellites (voir notamment le *Nouv. J. de Ch.*, 11, 1982 et 2, 1983, et *Rad Phys. Chem.*, article sous presse).

Création d'un Groupement scientifique « Traitement chimique des eaux »

M. Pierre Papon, Directeur général du Centre National de la Recherche Scientifique, et M. Jérôme Monod, Président de la Lyonnaise des Eaux, ont signé une convention visant à créer un groupement scientifique commun portant sur les traitements chimiques des eaux.

Ce groupement scientifique, qui est entré en vigueur le 1^{er} octobre 1983, réunit les compétences de trois laboratoires du C.N.R.S. :

- Centre de thermodynamique et de microcalorimétrie, LP C.N.R.S. 7461, Marseille : responsable : M. Rouquerol,
- Service central d'analyse, LP C.N.R.S. 2811, Solaize : responsable : M. Lamotte,
- Centre de recherches sur la valorisation des minerais, (LA C.N.R.S. 235, Vandœuvre : responsables : M. Cases et M. Bottero ;

de deux laboratoires universitaires :

• Laboratoire de chimie de l'eau et des nuisances, Chimie III, Université de Poitiers : responsable : M. Doré,

• Institut National des Sciences Appliquées, Génie des procédés industriels, Toulouse : responsable : M. Roques;

et le Laboratoire Central de la Lyonnaise des Eaux.

Le programme de recherches pluridisciplinaires, établi pour quatre ans, qui guidera ses travaux, visera à la fois l'amélioration de la qualité des eaux de distribution, donc du service public, et la valorisation de la recherche par la prise de brevets.

Du Pont va fabriquer le Viton en Europe

Du Pont de Nemours (Nederland) B.V. annonce la construction d'une installation de production des élastomères fluorés « Viton » dans ses usines de Dordrecht, aux Pays-Bas. Les travaux commenceront début 1984 et la mise en route est prévue pour 1986, avec une capacité annuelle de plus de 2 000 tonnes, ce qui doublera la capacité mondiale actuelle de production du « Viton » de Du Pont de Nemours.

Cette installation représente la phase finale d'un programme de cinq ans, d'un montant de 400 millions de florins, grâce auquel l'usine de Dordrecht sera l'un des plus importants centres de production de produits chimiques fluorés au monde, en renforçant ainsi la position prépondérante qu'occupe Du Pont en tant que fournisseur mondial de produits à base de fluor. Les autres phases du programme d'expansion de Dordrecht, annoncées antérieurement, concernent l'agrandissement des unités de production des copolymères fluorocarbonés « Teflon » et le doublement de la capacité de production des intermédiaires chimiques fluorés. L'usine de fabrication du « Viton » tirera parti d'une nouvelle technologie de pointe propre à Du Pont qui permettra d'élargir encore la gamme des produits.

Lors de l'achèvement de la construction et du programme d'expansion vers le milieu de la décennie 80, les investissements de Du Pont, à Dordrecht, auront dépassé un milliard de florins et l'effectif sera de l'ordre de 1 500 personnes. Les autres produits fabriqués sont la résine acétal « Delrin », les fluorocarbonés « Freon », la fibre élasthanne « Lycra » et le polyéther glycol « Terathane » dont l'installation de production a été mise en route au début de cette année.

Les élastomères fluorés « Viton » proviennent, actuellement, de Chambers Works, dans le New Jersey (Etats-Unis). L'usine de Dordrecht permettra d'approvisionner les marchés de l'Europe, du Japon et de l'Asie-Pacifique. Avec des ventes atteignant annuellement un montant de plus de 650 millions de dollars, Du Pont estime que les produits à base de fluor resteront l'une

de ses activités commerciales les plus importantes jusqu'à la fin du siècle.

Un nouveau procédé Du Pont de polymérisation

Du Pont a rendu public la découverte d'un procédé fondamentalement nouveau pour la fabrication des polymères. La découverte a été annoncée fin août, à Washington, au cours de la 186^e réunion annuelle de l'American Chemical Society.

Le docteur Barry M. Trost, Professeur de chimie organique à l'Université du Wisconsin, a indiqué que l'invention de Du Pont était le premier nouveau procédé de polymérisation à être mis au point depuis que le docteur Karl Ziegler découvrit une méthode de polymérisation des oléfines il y a plus de trente ans.

Appelé « Group Transfer Polymerization » (GTP), le procédé permet un contrôle exceptionnel du poids moléculaire du polymère, rend possible l'adjonction précise de groupes fonctionnels et permet un contrôle sans précédent des groupes en extrémité de chaîne et, par conséquent, de réaliser, à l'avenir, des polymères de taille et de séquence bien définies, la méthode rivalisant avec les procédés enzymatiques pour la fabrication de bio-polymères.

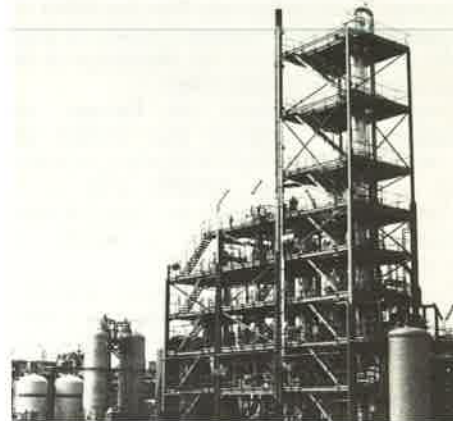
Le nouveau procédé est applicable en particulier à la production de polymères acryliques. Le département Peintures et produits manufacturés met au point, actuellement, les techniques de polymérisation nécessaires à la fabrication de peintures acryliques pour l'automobile et l'industrie. Ces nouveaux développements devraient conduire à la production de peintures durcissables à température ambiante, d'une durabilité exceptionnelle et à faibles émissions dans l'air pendant l'application. Des développements dans les domaines des photopolymères, des revêtements diélectriques et des thermoplastiques semblent également possibles.

Du Pont a déposé des demandes de brevets dans le monde entier pour cette nouvelle technologie. Ces demandes ont déjà été acceptées aux États-Unis et enregistrées en Europe.

C'est le Docteur Owen W. Webster, Chef de groupe au Département central de recherche et développement de Du Pont, qui a découvert le procédé GTP et qui a ensuite dirigé l'équipe chargée du développement de cette nouvelle technologie.

La SNPE Toulouse a inauguré son unité d'UDMH

Le 31 août dernier, la SNPE (Société Nationale des Poudres et Explosifs) a inauguré, à Toulouse, son installation de



production d'UDMH qui représente un investissement de 44 millions de francs. L'UDMH (diméthylhydrazine asymétrique) associée au peroxyde d'azote alimente les deux premiers étages du lanceur Ariane. Initialement achetée à la société américaine FMC, puis, après 1975 et jusqu'à ce jour (en raison de la fermeture de l'usine), à l'U.R.S.S.

Le couple UDMH-peroxyde d'azote est avec le couple hydrogène-oxygène (utilisé pour les étages supérieurs) celui qui présente la meilleure impulsion spécifique (impulsion totale délivrée rapportée au poids de carburant consommé).

Dès 1961, la SNPE s'intéresse à l'UDMH et, de 1967 à 1970, fournit les quantités nécessaires aux fusées Diamant et Europa. De nouvelles études seront ensuite entreprises qui conduiront à la mise au point du procédé actuellement utilisé à Toulouse. Les travaux en pilote ont été confirmés dans des conditions techniques particulièrement satisfaisantes.

Malgré les difficultés, le procédé a été amélioré : la synthèse est difficile en raison des conditions réactionnelles complexes et de la compétition entre réaction de formation et de dégradation : accroissement du rendement de la synthèse, limitation des réactions parasites, élimination de l'ammoniac et de la diméthylamine utilisés en excès.

La forte dilution entraîne des opérations d'extraction délicates.

Il s'agit d'une optimisation du procédé Raschig permettant d'obtenir une pureté d'UDMH supérieure à 98 %.

Aux installations de production proprement dites ont été associées des unités de dépollution des effluents gazeux et liquides, qui permettent leur fonctionnement sans préjudice pour l'environnement.

La SNPE, qui a reçu une première commande de 700 tonnes (soit environ un an d'activité), a immédiatement commencé sa production industrielle.

L'installation a été conçue de manière à augmenter rapidement sa capacité en cas de besoin, sans modification majeure de l'atelier.

En collaboration avec les services de l'usine de Toulouse, c'est SNPE-CE, filiale ingénierie de la SNPE, qui a été chargée de la conception et de la construction de l'unité de production de 750 t/an dont la

réalisation a permis d'obtenir un produit de recette dès le démarrage, dans des délais de construction extrêmement tendus (18 mois du début des travaux au démarrage de la production de qualification).

Cette unité, unique en Europe, est fortement automatisée. Des moyens de contrôle et de conduite de l'unité à la pointe de la technologie actuelle sont à la disposition de 5 équipes de 2 conducteurs qui assurent en continu la marche de l'atelier.

La SNPE fournit également quelques éléments de chaînes pyrotechniques d'Ariane, notamment les cordeaux de découpage pour la séparation des étages et les cordeaux gainés de transmission « Pyrotresse ». Les cordeaux « Pyrotresse » sont développés en commun avec la société Aérospatiale.

Dans le domaine des propergols solides, la SNPE fournit le bloc d'allumage du moteur HM 7 ainsi que le bloc d'allumage et le bloc pour générateur de gaz servant au démarrage de la turbine de la turbopompe du moteur HM 7.

La création de la « Poudrerie » de Toulouse date du XVII^e siècle, époque à laquelle un atelier de fabrication de poudre noire était exploité par la ville, dans l'île de Tounis. Pendant la première guerre mondiale, l'usine a connu une très grande extension, l'effectif utilisé ayant atteint 30 000 personnes. En 1924, l'usine a été scindée en deux parties, d'un côté, la fabrication des poudres et d'explosifs et, de l'autre, la fabrication d'acide nitrique et de produits dérivés, qui constitua l'Office National Industriel de l'Azote (ONIA), aujourd'hui « Azote et Produits Chimiques » (A.P.C.).

C'est après la deuxième guerre mondiale que commença à se dessiner l'usine actuelle. Les fabrications de poudres et explosifs sont arrêtées, et des ateliers de produits chimiques se développent sur la partie de l'usine située dans l'île d'Empalot, seule partie en activité actuellement.

Aujourd'hui, 386 personnes dont 31 ingénieurs et cadres, 65 agents de maîtrise et techniciens travaillent à l'usine de Toulouse.

Depuis 1971, date de la création de la Société Nationale des Poudres et Explosifs, d'importants investissements ont été réalisés. C'est ainsi que, depuis cette date, ont été mis en service les ateliers de fabrication de produits dérivés du phosgène ainsi que l'atelier de production d'UDMH, carburant du lanceur de satellite « Ariane ». Des investissements non moins importants ont été réalisés pour économiser l'énergie (nouveau générateur de vapeur, récupération de gaz de procédé, récupération d'eau chaude), et pour contrôler et diminuer les pollutions liquides et gazeuses (analyse des rejets, traitements des effluents gazeux par brûlage ou par lavage, etc.).

Les principales fabrications actuelles de l'usine de Toulouse sont :

- solutions de formol,
- hexaméthylènetétramine (ou hexamine),
- phosgène,
- chloroformiates aliphatiques,

- chloroformiates aromatiques,
- chlorures d'acide,
- intermédiaires de synthèse pour produits phytosanitaires,
- carbonates organiques,
- perchlorate d'ammonium,
- UDMH.

Stauffer Chemical acquiert PCAS

Stauffer Chemical B.V., une filiale à 100 % de Stauffer Chemical Company, U.S.A., annonce qu'elle a signé un accord portant sur l'acquisition du capital social de PCAS (Produits Chimiques Auxiliaires et de Synthèse), une société française spécialisée dans la fabrication d'intermédiaires organiques et de spécialités chimiques, ayant un chiffre d'affaires de 200 millions de francs. Les autorités françaises ont donné leur accord à cette transaction.

Cette acquisition fournira à Stauffer une infrastructure de production et de recherche-développement pour sa gamme de spécialités chimiques. PCAS conservera son nom et son identité. Son Président-Directeur général actuel, M. Henri Barbier, co-fondateur de PCAS, restera à la tête de l'entreprise.

Les services d'exportation seront renforcés par l'apport du réseau mondial marketing et ventes de Stauffer. Le plan d'investissement de Stauffer pour PCAS sera annoncé ultérieurement.

Stauffer Chemical Company est une importante société américaine fabricant des produits chimiques, totalisant des ventes de plus de 1,6 milliard de dollars dans le monde entier.

Sa gamme de produits comprend les produits agro-chimiques, les semences hybrides, les spécialités chimiques, les produits et additifs alimentaires, les produits en matière plastique, ainsi qu'un grand volume de produits chimiques industriels.

ISOICHEM augmente sa capacité de production

La construction d'un nouvel atelier de chimie, représentant un investissement global compris entre 8 et 10 MF a commencé sur le site de Pithiviers.

Prévu en 4 tranches, cet atelier a été conçu par le service d'ingénierie d'ISOICHEM qui, en plus des usines déjà existantes de Gennevilliers et de Pithiviers, a réalisé, pour le compte de clients tiers, un atelier de chimie fine en Irlande ainsi qu'une usine d'extraction au Rwanda.

Le nouveau bâtiment abritera 16 réacteurs dont les volumes s'étageront entre 4 000 et 12 000 litres.

Nous rappelons qu'ISOICHEM est devenu, en quelques années, une des premières sociétés françaises dans le domaine de la

chimie fine à façon ainsi que le quatrième producteur mondial d'alcaloïdes du quinquina (quinine, quinidine).

Cette entreprise indépendante, créée en 1974, a réalisé en 1982 un chiffre d'affaires hors taxes de 102 MF dont 54,5 % à l'exportation. Elle emploie au total 180 personnes dont une vingtaine se consacre exclusivement à la recherche et au développement de procédés originaux.

Air Products pénètre au Japon

Air Products and Chemicals, Inc. vient d'acquiescer une part minoritaire dans Daido Oxygen Company, Ltd., une des premières sociétés japonaises industrielles de gaz. Les ventes de cette dernière se sont élevées à 160 millions de dollars en 1982.

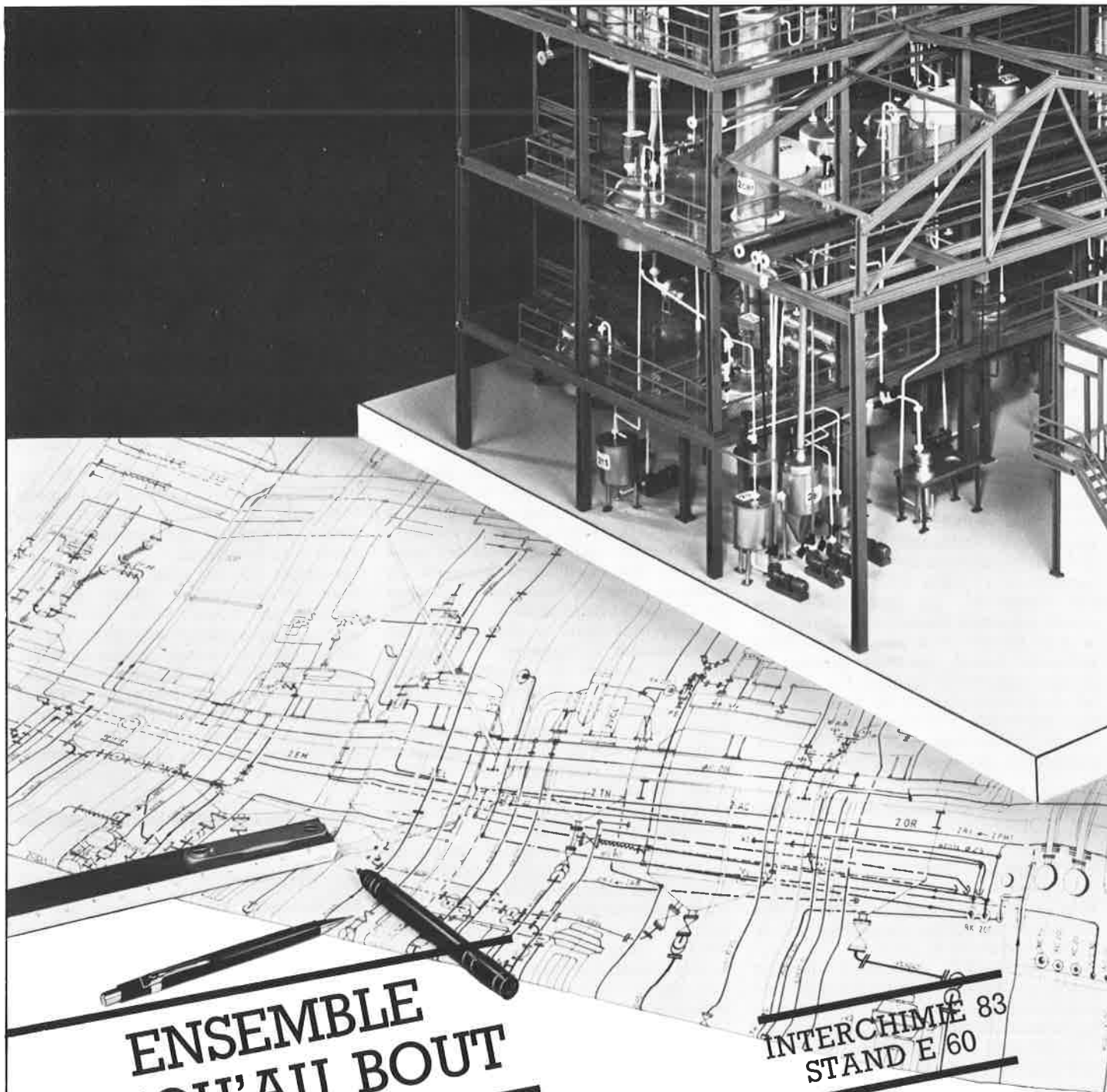
Nouveau groupe ICI pour les spécialités chimiques

Un nouveau groupe d'activités a été créé par I.C.I. en vue d'étendre ses activités internationales existantes en produits chimiques spécialisés. Ce groupe s'appelle « I.C.I. Speciality Chemicals » et aura au départ un chiffre d'affaires annuel de plus de 150 millions de livres.

I.C.I. réalise déjà 45 % du chiffre d'affaires avec des produits chimiques spéciaux, dans des domaines tels que les produits pharmaceutiques, agrochimiques, les peintures, les colorants et les explosifs dans les divisions déjà constituées dans la société. Suite à une étude sur les besoins du marché autres que ceux des activités existantes, I.C.I. a identifié d'importantes possibilités d'expansion pour les produits chimiques spécialisés dans d'autres domaines. La société consolide son expérience commerciale et ses ressources scientifiques mondiales en un seul grand groupe. Ce but sera atteint en renforçant les marchés substantiels existants d'I.C.I. dans ce domaine et en développant de nouvelles possibilités d'expansion.

Les principales unités réunies pour former « I.C.I. Speciality Chemicals » seront basées aux États-Unis et en Europe. Elles comprennent les activités de produits chimiques spécialisés de I.C.I. Americas Inc, Atlas Chemicals en Europe et celles de la Division Organics en Grande-Bretagne.

Les produits du nouveau groupe sont les ingrédients essentiels de produits industriels et de consommation allant de l'aéronautique au dentifrice : agents tensio-actifs, sucres modifiés, carbone activé, biocides, produits chimiques miniers, anti-oxydants pour matières plastiques, produits chimiques pour le traitement des fibres, polymères pour enduits, polyols pour la fabrication des polyuréthanes, résines et



ENSEMBLE JUSQU'AU BOUT

INTERCHIMIE 83
STAND E/60

Si l'installation à réaliser fait appel à des fonctions telles que stockage, dosage, mélange, transfert, dispersion, échange thermique, fermentation, distillation, encapsulation, conduite automatisée... nous allons jusqu'au bout.

Notre expérience des procédés liés à la parachimie (peinture, gélatine, matériaux composites...), nos références, en France et à l'étranger, et nos moyens (laboratoire, bureaux d'études, ateliers de fabrication, service automatisés, équipes de montage et de mise en route), font de nous LE partenaire idéal ; du cahier des charges au démarrage de la production, faisons route ensemble.

cellier DIVISION **ats**

B.P. 177 - rue du Maroc
73104 AIX-LES-BAINS (France)
Tél. (79) 35.05.65
Télex : 980 053 F inoxel

Bureaux à Paris
144, av. Charles-de-Gaulle,
92200 Neuilly/Seine
Tél. 747.46.33 Télex 620 541 F

Je désire recevoir une documentation A.T.S.

Nom _____

Société _____

Adresse _____

Tél. _____ AC



enfin silicones pour les adhésifs et les colles. Aucun transfert important du personnel concerné par ces activités n'a été envisagé. La production, la recherche et le développement seront effectués par le personnel existant dans les unités d'I.C.I. en Europe et dans le monde et un usage maximal sera fait des ressources des sociétés de ventes d'I.C.I. opérant dans plus de 60 pays à travers le monde.

Nouvelles de CdF Chimie

CdF Chimie RT commercialise le Stratyl

CdF Chimie RT et Chloé Chimie viennent de conclure un accord permettant à CdF Chimie RT d'assumer, sans attendre la réalisation définitive des apports, la responsabilité industrielle et commerciale de l'activité polyesters de Chauny (Aisne), à compter du 1^{er} juillet 1983.

CdF Chimie RT, qui disposait déjà des résines polyesters Norsodyne, commercialise donc dorénavant la gamme des résines polyesters Stratyl. Les deux gammes de produits sont conservées dans leur intégralité et le développement de leurs applications bénéficiera de la mise en commun des acquis technologiques ainsi que de l'unification des moyens de recherches.

Le polystyrène expansible de CdF Chimie E.P.

CdF Chimie E.P., leader en France avec le polystyrène masse, a conforté sa position dans la filière styrénique avec les récents rachats du polystyrène expansible (PSE) de Rhône-Poulenc et de P.C.U.K.

CdF Chimie E.P. devient le premier producteur français et second européen de polystyrène expansible.

La capacité de production globale est de 115 000 t/an. Les productions sont assurées à partir de 2 usines :

- usine de Ribécourt : pour les qualités Acolène E,
- usine de Villers-Saint-Paul : pour les qualités Ukapor.

Les deux usines sont situées à environ 100 km au N. E. de Paris.

Hoechst et les matières plastiques

En dépit de ces activités et interpénétrations internationales, le secteur des matières plastiques de Hoechst, comme d'autres sociétés productrices de matières plastiques, a subi d'importantes pertes au cours des dernières années. Cette fâcheuse situation est essentiellement due aux importantes surcapacités, de plus de 25 %, actuellement, de production de matières plastiques standards en Europe occidentale. Ainsi, de

1978 à 1982, en dépit du recul de la consommation dans ce secteur de produits, les capacités de l'industrie pétrolière et des entreprises chimiques d'État ont augmenté respectivement de 15 et 20 %.

A l'inverse, Hoechst (tout comme quelques rares autres entreprises privées) a déjà contribué à la réduction de capacité demandée par l'ensemble de l'industrie des matières plastiques.

Au cours des trois dernières années, les capacités, ci-après, ont été supprimées :

en RFA : 38 % pour le polyéthylène haute densité (PEhd), production ramenée à 400 000 tonnes par an et 26 % pour le polypropylène (PP), production ramenée à 145 000 tonnes par an

à Breda, Pays-Bas : 27 % pour le polystyrène, production ramenée à 110 000 tonnes par an.

D'autres réductions de capacité pour les matières plastiques standards de Hoechst ne sont pas prévues pour le moment a annoncé le Dr Albrecht Schley de Hoechst : « Il faut espérer que cet exemple sera imité. Ce n'est que si d'autres fabricants de matières plastiques tirent les conclusions qui s'imposent de la situation du marché, en coopérant avec la Commission des Communautés Européennes à Bruxelles, qu'il est possible de rétablir un sain équilibre entre la capacité de production et la consommation. »

Dans d'autres directions fonctionnelles également, Hoechst a dû tenir compte de la situation peu satisfaisante des recettes. Ainsi, la technique d'application et la recherche ont été réunies, sous une seule direction, pour former le secteur « Recherche et développement » afin de réduire les coûts et les frais de personnel et d'augmenter l'efficacité. Cela doit en même temps permettre d'élargir la marge d'action pour l'étude de problème toujours plus difficiles, comportant toujours plus de risques et posés à toujours plus long terme. Bien que de nouveaux monomères, très intéressants du point de vue scientifique, soient constamment synthétisés et étudiés sous de multiples aspects par les chercheurs et les scientifiques des Universités et des Instituts, il n'y aura vraisemblablement pas, dans un proche avenir, de nouvelles matières premières revêtant une importance économique. Du moins jusqu'à la fin des années quatre-vingt, aucune nouvelle matière plastique, à base de nouveaux monomères, n'influencera de façon notable l'ensemble de ce marché.

Pour les prochaines années, les points forts de la mise au point des produits Hoechst seront les suivants :

- adaptation « sur mesure » des catégories de matières plastiques connues, par copolymérisation appropriée;
- modification de produits existants par alliage polymérique (mélange) ou par renforcement par des fibres ou des charges;
- mise au point de procédés de transformation et de processus de fabrication économiques;
- conception et réalisation, en commun avec les utilisateurs et les transformateurs, de nouvelles pièces en matières plastiques et

de procédés de fabrication à l'aide de procédés modernes de calcul.

Cependant, à l'avenir, a précisé le Dr Schley, la recherche et le développement rencontreront des difficultés accrues dues à la nette diminution des moyens financiers. L'intensification de la recherche fondamentale à long terme menée dans les Universités et les Instituts revêt d'autant plus d'importance. C'est avant tout du nouvel Institut Max-Planck pour la recherche sur les polymères à Mayence que l'on attend de nouvelles impulsions.

Hoechst reconstruit son atelier d'alcanes sulfonates

La Société Française Hoechst vient de décider de reconstruire son atelier d'alcanes sulfonates de l'usine de Cuisse Lamotte (Oise). Ces produits sont destinés, notamment, à la détergence.

Cet atelier, qui sera porté à 50 000 t/an, avait été entièrement détruit par un incendie en octobre 1982. Le marché national, approvisionné entre temps par les autres usines du Groupe, va ainsi retrouver une source française d'approvisionnement, dès la mise en route prévue fin 1984.

L'unité nouvelle bénéficiera des derniers progrès techniques et permettra de faire face au développement attendu du marché.

La 25^e usine Speichim en U.R.S.S.

Speichim a terminé, en août, la mise en route de sa 25^e usine vendue en U.R.S.S. Il s'agit d'un complexe pour la fabrication des alcools gras linéaires, composants nécessaires des huiles modernes de graissage et de produits pour la détergence.

Cette mise en service s'est déroulée dans des conditions satisfaisantes alors que le propriétaire américain de la technologie n'a pu y participer, du fait des décisions d'embargo prises par l'Administration des États-Unis.

Speichim a donc dû se substituer à son partenaire. Elle a ainsi démontré que ses capacités d'entrepreneur dans l'ingénierie chimique lui permettaient de bien maîtriser des technologies extérieures.

Rappelons que depuis 25 ans, Speichim a vendu 31 usines en U.R.S.S., dont 6 sont encore en cours de montage; les 25 autres sont toutes en fonctionnement satisfaisant.

Un leader français dans le domaine du contrôle industriel

La société Jobin-Yvon, bien connue jusqu'à présent dans le domaine universitaire et spécialement dans le domaine de l'optique de haute performance (réseaux de diffrac-

GUIDE de la CHIMIE 1983

1 - documentation générale

chapitre mis à jour au 1^{er} septembre 1982
comportant les renseignements administratifs sur
le ministère de l'Industrie,
direction des Industries chimiques,
textiles et diverses,
la Fédération Française de Chimie,
l'Union des Industries chimiques et tous les
organismes professionnels nationaux et régionaux

2 - produits chimiques purs

nomenclature générale alphabétique.
10.000 formules
synonymes
dénominations anglaises, allemandes.
caractéristiques physiques et chimiques
utilisations
fabricants et agents de vente.

3 - classe de produits commerciaux

fabricants
agents de vente
transformateurs
exportateurs
importateurs

4 - fournisseurs, équipements, matériel, loueurs de matériel spécialisé

fabricants
agents de vente
importateurs
spécialistes.
matériel proposé par les entreprises adhérentes
de la chambre syndicale nationale des loueurs
de véhicules industriels.

5 - répertoire général alphabétique

raison sociale
adresse
téléphone
renseignements utiles sur chaque fabricant
agent de vente, importateur, grossiste, négociant
cités dans les parties 2, 3 et 4.
sections étrangères.

**plus de 1200 pages sous une luxueuse
couverture toilée, imprimée aux fers à dorer.**

Tout au long de l'année, nos services fabrication peuvent noter les modifications
éventuelles intervenues dans vos coordonnées où vos activités.

BON DE COMMANDE
PURCHASE ORDER

A RETOURNER A
TO BE RETURNED

SEP EDITION 194-196 RUE MARCADET - 75018 PARIS (FRANCE) Tél. : 255.00.33-37

Nous vous prions de noter une commande de exemplaires au prix de F **415** l'unité
Will you please take note of an order for copies at the price of F 415 each TTC Franco

Nous vous réglons :
You will be paid by means of :

- Par chèque bancaire ci-joint
- Enclosed cheque, drawn on a bank
- Par virement à V/C.C.P. N° 2242-37 Paris
- Transfer of required amount to your postal current account N° 2242-37 PARIS

NOM OU RAISON SOCIALE

FAMILY NAME or TRADE NAME

ADRESSE

ADDRESS

Cachet et signature
Firm's stamp and signature

tions, monochromateurs, systèmes Raman, etc.), possède un département qui réalise actuellement une percée internationale dans le domaine du contrôle industriel.

Les spectroanalyses Jobin-Yvon (ligne de produits créée en 1977) se distinguent en effet par un rapport qualité/prix tout à fait exceptionnel.

Ces spectroanalyses existent en deux versions : à étincelle pour le contrôle des métaux, à plasma (ICP), pour l'analyse élémentaire des liquides et des poudres. Dans cette deuxième version (ICP), Jobin-Yvon occupe sur le marché international une position de leader mondial (30 % des marchés japonais et européens et, vraisemblablement en 1983, 20 % du marché américain).

Dans une compétition mondiale plutôt stagnante, ce département a connu, en 1982, une croissance de 60 % et prévoit, pour les années 1983 et 1984, des croissances supérieures à 30 % (en franc constant).

Le département Spectrométrie d'émission de la société Jobin-Yvon connaît, depuis deux ans, une croissance confirmée dans le domaine très spécifique et concurrentiel que constitue, au plan du contrôle industriel, l'analyse élémentaire rapide des métaux, poudres ou liquides. Plus de 300 spectromètres d'émission ont été commercialisés par la société au cours de ces deux dernières années. En nombre d'appareils, l'exportation représente près de 80 % de ceux-ci fabriqués à Longjumeau (Essonne). Les deux premiers marchés (avant la France) sont le Japon (en 1982, face aux produits « made in Japan », près de 40 % des spectromètres d'émission ICP vendus dans ce pays, étaient d'origine Jobin-Yvon), les États-Unis (près de 40 % du marché mondial) où, face à 6 fabricants américains, Jobin-Yvon espère capter 20 % du marché en 1983.

*
* *

Deux organismes nationaux de recherche s'équipent d'un appareil Raman de microanalyse moléculaire auprès d'Instruments SA, Division Jobin Yvon. Le CNET et, plus récemment, le C.E.A. viennent d'acquiescer le dernier modèle informatisé Mole U 1000, commercialisé par Jobin Yvon depuis déjà 2 ans. Le succès commercial du U 1000, évident avec des percées très remarquables aux U.S.A. (18 appareils), au Japon (15 appareils) et R.F.A. (8 appareils) se confirme donc aujourd'hui au plan national.

La renommée mondiale de Jobin Yvon dans les milieux scientifiques et industriels se trouve ainsi fortement consolidée grâce à la grande diffusion de ses systèmes de spectroscopie Raman dans tous les pays à haute technologie.

Une raffinerie au Sultanat d'Oman

La mise en route de la première raffinerie du Sultanat d'Oman a été effectuée avec succès. La capacité des installations est de 50 000 barils/jour qui proviennent du Sultanat.

Badger BV, une filiale de Badger a réalisé les études de la raffinerie en coopération avec Shell International Petroleum Maatschappij (SIPM) qui était responsable du projet.

Une usine de méthanol en Malaisie

Sabah Gas Industries Sdn. Bhd., Malaisie, construit actuellement une usine de méthanol et une centrale électrique pour la production d'énergie électrique sur l'île de Labouan. L'installation sera exploitée au gaz naturel obtenu par l'extraction des hydrocarbures des gisements pétroliers de Semarang et d'Erb West.

De là, le pétrole brut parvient à Labouan par des oléoducs sous-marins. L'entreprise générale en charge de l'installation est un consortium constitué par Klöckner, INA et Lurgi. Sulzer Frères assume les fonctions de chef de file d'un sous-consortium comprenant également les Établissements AEG-Kanis et Alstom-Atlantique et qui est responsable de la partie usine électrique du projet.

L'usine de méthanol sera commercialement exploitée et doit atteindre une capacité de production de 2 000 t de méthanol par jour. La centrale électrique consiste en une installation combinée gaz/turbine à vapeur comprenant deux turbines à gaz et une turbine à vapeur. Dans la première phase d'extension, la puissance électrique sera de 79 MW. La conception prévoit une extension de l'installation à 150 MW sur le même site. L'usine électrique alimentera en courant des entreprises industrielles de Ranca Ranca, de même que le réseau public de distribution de courant de l'île. Les deux turbines à gaz sont raccordées à une chaudière de récupération Sulzer. Celle-ci produit de la vapeur, laquelle est dirigée vers une turbine à vapeur de condensation de 15 MW. En cycle combiné, l'installation ne fonctionnera normalement qu'avec une seule turbine à gaz, par laquelle elle atteindra une puissance de 47 MW. La seconde turbine à gaz est tenue comme unité de réserve. En cas de besoin, cette seconde turbine à gaz peut être exploitée en circuit ouvert parallèlement à l'unité accouplée, ce qui rend possible d'atteindre une puissance totale de 79 MW. Chacune des turbines à gaz conçues pour marcher à deux combustibles produit dans les conditions régnant sur le lieu d'emplacement (31 °C de chaleur, niveau de la mer) une puissance de 32 210 kW.

Désulfuration des fumées par le calcaire

Le procédé S.H.L. (Saarberg-Hoelter-Lurgi) de désulfuration humide des fumées utilisait normalement la chaux et près de 4 000 MW de puissance thermique sont actuellement désulfurés en Allemagne par ce procédé. La forte augmentation du coût de l'énergie au cours des dernières années a pénalisé le prix de revient de la chaux et il s'est avéré beaucoup plus économique de partir de la matière première : le calcaire. La désulfuration du groupe de 700 MW de la centrale à charbon Weiher III, en Sarre, comporte deux étapes. La première, en service depuis 4 ans, fonctionne à base de chaux à l'entière satisfaction du client. La seconde étape, traitant 450 000 Nm³/h, a été construite dans un délai record de moins d'un an. Elle vient de démarrer et utilise le calcaire comme agent de désulfuration.

Comme particularité de cette nouvelle unité, on peut citer l'addition d'une petite quantité de solvant pour améliorer la solubilité plus mauvaise du calcaire par rapport à la chaux et réduire la consommation d'énergie par une meilleure utilisation du média. En outre, la régulation et l'automatisation de l'installation est améliorée par suite du tamponnage du liquide de lavage, également à charges partielles.

Nous rappellerons, enfin, que 5 nouvelles unités, totalisant plus de 1 900 MW de puissance et fonctionnant suivant ce procédé, sont en phases de montage ou d'étude.

L'impact médical des pollutions d'origine automobile

Le Professeur Roussel a remis, en juillet dernier, son rapport sur l'impact médical des pollutions d'origine automobile.

Ce rapport avait été demandé au Professeur Roussel par les ministres de l'Environnement et de la Santé en juillet 1982. Il a été établi par un groupe de travail composé des Professeurs Roussel, Bignon, Festy, Fournier et Viellard.

Dans sa conclusion, le groupe de travail recommande de réduire la teneur en plomb dans les essences, les émissions de monoxyde de carbone, les émissions de particule provenant de moteurs diesels. Il conseille de poursuivre les études sur les effets des oxydes d'azote, des hydrocarbures et des oxydes photochimiques, et de limiter l'introduction des carburants oxygénés dans les essences. Par ailleurs, il recommande de mieux étudier la contamination due à la pollution subie par les automobilistes eux-mêmes, et les travailleurs de l'entretien et de la réparation automobile.

Demain la mer

Les spécialistes de l'océanographie, réunis au Conseil de l'Europe à Strasbourg du 19 au 22 juin 1983, ont retenu le principe de la création d'une Association européenne des Laboratoires des sciences et techniques de la mer, sous les auspices de l'Assemblée parlementaire du Conseil de l'Europe. Un groupe d'une dizaine de spécialistes a été chargé d'élaborer un projet de statut pour soumission à une Assemblée constitutive formée de scientifiques, en novembre 1983.

Wanner Isofi Isolation : une société énergétique

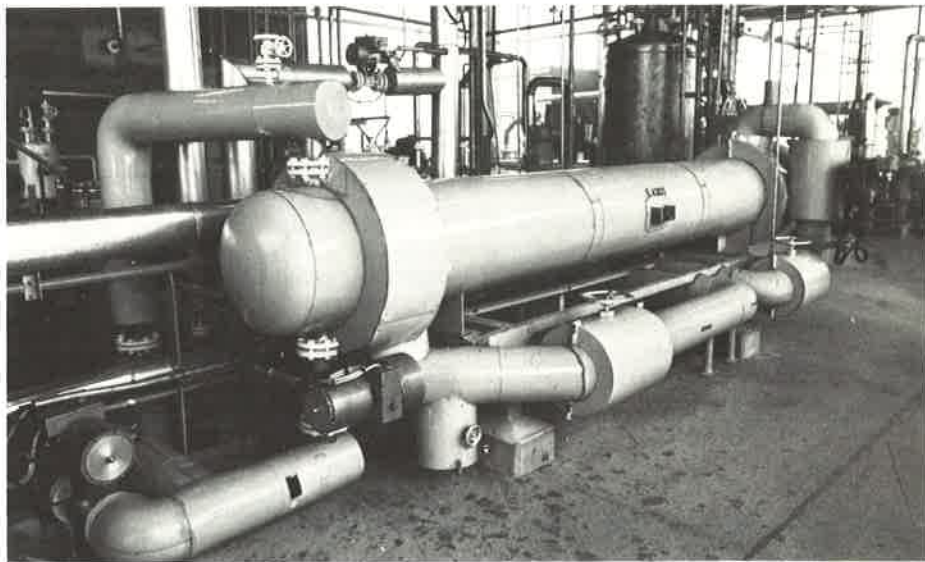
Wanner, devenue en 1966 Wanner Isofi Isolation après son intégration au groupe Saint-Gobain, vient de fêter ses cent ans d'existence lors du dernier salon du froid, qui s'est tenu à Paris du 31 août au 7 septembre 1983. Malgré son grand âge, Wanner Isofi peut se vanter d'être aujourd'hui la première société française d'isolation thermique et phonique et l'une des plus importantes en Europe. Les chiffres sont éloquentes : 2 500 personnes employées, 40 centres d'exploitation, véritables entreprises locales au service des clients, 10 succursales réparties dans toute la France, mais une seule idée directrice qui a fait son chemin : « Isoler pour conserver l'énergie ».

Qu'il s'agisse de votre lieu de travail, de votre habitation, de la construction d'un entrepôt frigorifique ou d'une unité industrielle, bref du plus petit au plus grand (il n'y a pas de « petites affaires », aiment à dire les dirigeants), les hommes de Wanner sont en mesure de trouver des solutions pour de meilleures conditions de vie et de productivité.

Bien connaître le problème et son environnement, bien choisir les matériaux d'isolation et de protection appropriés aux performances requises mais aussi aux contraintes, définir une technologie de mise

en œuvre et vérifier les performances proposées, tels sont les soucis constants de la WII. C'est dans ce but que Wanner a mis au point ou utilise un certain nombre de procédés qui ont fait leurs preuves. Citons parmi les plus performants le Wannistrat en PRV préfabriqué, destiné à la protection des isolations industrielles en milieu humide ou corrosif.

Siège social : WII, 278 bis, avenue Napoléon Bonaparte, 92506 Rueil-Malmaison. Tél. : (1) 749-03-30.



Procédé Wannistrat : isolation d'un échangeur frigorifique.

Règles de nomenclature pour la chimie organique (Sections A, B et C)

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Section A : Hydrocarbures.

Section B : Systèmes hétérocycliques.

Section C : Groupes caractéristiques contenant des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, d'halogènes, de soufre, de sélénium et de tellure.

Un livre de 320 pages édité par la Société Chimique de France.

Membres de la S.C.F. : 70 F.

Non membres de la S.C.F. : 140 F.

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

Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.

Carborundum investit dans ses usines européennes

Le programme d'investissements de 6 millions de dollars engagés en Europe par The Carborundum Company approche de son terme. Durant les trois dernières années, alors que la plupart des sociétés ont désinvesti, Carborundum a investi au rythme de deux millions de dollars par an pour accroître sa production de fibres céramiques, de réfractaires et d'éléments de chauffage pour l'industrie.

Deux nouveaux fours pour la production d'éléments de chauffage industriels : le premier a été installé à Rainford l'an dernier, et une seconde unité similaire a été mise en service au cours du mois de mai 1983. Les nouveaux fours augmenteront de plus de 60 % la production de ces éléments par Carborundum.

En ce qui concerne les fibres céramiques, la capacité de production a récemment doublé en Allemagne Fédérale. Au Royaume-Uni, de nouveaux silos pour matières premières, du matériel d'assainissement, des compresseurs et une nouvelle unité de broyage des fibres en ligne ont été, entre autres, installés.

De nouveaux produits biotechnologiques

Inveresk Research International (IRI), une des premières entreprises écossaises en « génie génétique », financée par la Scottish Development Agency, prévoit de lancer, en fin d'année, deux nouveaux produits issus de la biotechnologie et basés sur les anticorps monoclonaux.

Un projet de recherche et de développement commercial d'une valeur de 1,6 million de dollars, financé par Cogent (une entreprise à participation regroupant deux grandes compagnies d'assurance britanniques) est sur le point d'aboutir aux laboratoires de l'IRI, près d'Edimbourg.

Ce premier produit est un kit à diagnostic qui permet de détecter le CMV (*cytomegalovirus*), une infection virale présente, sous forme latente, dans d'importantes couches de la population et susceptible d'handicaper gravement tout nouveau-né si elle survient pendant la période de grossesse.

Le second produit est un système de contrôle des niveaux de plasma ou d'urokinase. Il est destiné aux travaux de recherches ou aux applications cliniques et vise à atténuer les effets secondaires manifestés par les patients atteints d'une thrombose.

L'IRI, dont la Scottish Development Agency détient 90 % des parts, emploie 160 chercheurs et réalise un chiffre d'affaires de près de 5 millions de dollars par an. Ses travaux portent principalement sur les tests de

toxicologie, ce qui permet à la société de commercialiser assez rapidement de nouveaux produits issus de la biotechnologie. Le groupe de recherche en génie génétique est relativement petit puisqu'il ne compte que 15 personnes mais il bénéficie toutefois du soutien des Facultés de quatre Universités britanniques.

La première « Machine à gènes » pour la recherche scientifique

Cruachan Chemicals Ltd, le seul fabricant européen d'éléments chimiques évolués pour la recherche génétique, vient de lancer la première « Machine à gènes », produite en Grande-Bretagne, et une nouvelle série d'éléments intermédiaires qui vont permettre une synthèse rapide et fiable des molécules d'ADN par les chercheurs, sans expérience préalable de synthèse chimique. En supprimant, pour la première fois, toute manipulation chimique, le nouvel appareil va faire de la synthèse des gènes une opération de routine fiable pour les laboratoires en médecine et biologie. Il va contribuer à démystifier la science de la génétique qui n'aura plus besoin uniquement de chimistes de haut niveau pour tirer parti de la biotechnologie.

Un des éléments primordiaux pour cette nouvelle série de machines est le développement, par Cruachan Chemicals Ltd, installée à Livingston New Town en Écosse, d'une qualité unique SPS d'éléments intermédiaires et de réactifs d'une pureté jamais encore atteinte qui rend la synthèse des molécules d'ADN durable — matériel génétique de base pour tous les organismes vivants — dans la « Machine à gènes ».

Biogen et Monsanto signent un accord

Biogen N.V. a signé un accord de recherche et licence avec la société Monsanto portant sur le développement de l'activateur de plasminogène (Tissue plasminogen activator, TPA). TPA est une substance anticoagulante produite naturellement par l'organisme humain. Elle pourrait présenter un potentiel important dans le traitement des affections cardiaques, des thromboses pulmonaires et autres troubles du système circulatoire.

L'accord prévoit que Biogen mette au point les techniques de production et purification du TPA et fournisse à Monsanto le matériel de base requis pour le développement du produit. Pour sa part, Monsanto se voit octroyer, par Biogen, les droits de production et de commercialisation du produit

pharmaceutique dans le monde entier, à l'exception du Japon, de Taiwan et de la Corée du Sud. Les droits de distribution pour ces marchés asiatiques sont détenus par la société Fujisawa Pharmaceutical Co. Ltd. Monsanto participera aux frais de la recherche et du développement de ce produit par Biogen qui recevra ensuite les redevances de licence.

Système d'alarme pour la détection des problèmes de corrosion dans les centrales nucléaires

Un nouveau système assisté par ordinateur, conçu pour la détection rapide des conditions susceptibles d'entraîner la corrosion des systèmes à eau et à vapeur tels que les échangeurs de chaleur, les générateurs de vapeur et les turbines des centrales électriques, est proposé par le Secteur Énergie nucléaire de General Electric U.S.A.

Ce système d'analyse chimique de l'eau peut faire économiser des millions de dollars aux exploitants des centrales électriques en les avertissant des problèmes de corrosion affectant le système d'alimentation en eau, afin que les mesures correctives puissent être prises pour éviter que les équipements soient endommagés. Ce système, baptisé Iontrac, a été testé avec succès dans les centrales nucléaires en exploitation commerciale. Initialement conçu pour être utilisé dans les centrales à réacteur à eau sous pression, les centrales nucléaires d'un autre type et les centrales thermiques constituent des applications potentielles. General Electric, dans le cadre d'un contrat avec l'Institut de Recherche sur l'Énergie Électrique, a développé ce système automatique d'analyse chimique de l'eau fonctionnant en temps réel. Il effectue l'analyse ionique de l'eau, auparavant impossible même en laboratoire.

Utilisant les techniques de pointe de chromatographie pour l'analyse des ions, la méthode Iontrac assure automatiquement l'analyse quantitative de 20 types d'ions différents, dont les chlorures, les sulfates, les phosphates et autres impuretés, à des teneurs inférieures à une particule pour un milliard. Il indique avec précision non seulement la nature des impuretés présentes dans le circuit, mais également le point où les impuretés ont pénétré ainsi que la vitesse et les niveaux de concentration avec lesquels elles sont transportées.

Iontrac se compose de quatre sous-systèmes : échantillonnage, séparation et mesure chromatographique des ions, standardisation, contrôle et saisie des données. Ces quatre sous-systèmes sont logés à proximité de la zone d'échantillonnage du système secondaire, fournissant ainsi une analyse chimique complète de l'eau en un point central, les données étant fournies sous une forme facilement compréhensible aux chimistes travaillant dans la centrale.

Accord pour le stockage des données par traitement laser

La société E.I. Du Pont de Nemours and Co de Wilmington, Delaware (États-Unis) a signé un accord avec la société Storage Technology Corporation de Louisville, Colorado (États-Unis). Cet accord concerne le développement et la fabrication de supports de systèmes de stockage de données par traitements au laser.

La Storage Technology Corporation travaille actuellement à la mise au point d'un tel système dont la première livraison est prévue à la fin de l'année 1983.

Contrairement aux systèmes magnétiques actuels, le stockage de données par traitement optique utilise un faisceau laser pour lire les données et les enregistrer sur un support spécifique. Cette technologie permet de stocker davantage d'informations et d'en faciliter l'accès.

Ces systèmes de stockage de données informatiques pourront être utilisés dans des domaines tels que la radiologie, l'imprimerie, la production électronique d'images et dans bien d'autres où il est important de stocker un nombre important de données et d'y accéder aisément. On estime que le marché atteindra plusieurs milliards de dollars à partir de 1990.

Nouvelles des Communautés européennes

Mise à jour de l'accord européen sur la limitation de l'emploi des détergents

Un protocole modifiant l'accord européen sur la limitation de l'emploi de certains détergents dans les produits de lavage et de nettoyage sera ouvert, le 25 octobre 1983, à la signature des États parties au dit accord.

Ce protocole adapte l'accord du Conseil de l'Europe aux développements scientifiques survenus depuis son élaboration en 1968, en tenant compte de deux Directives adoptées, en mars 1982, par les Communautés européennes (Directives 82/242/CEE et 82/243/CEE) dans ce domaine.

L'accord qui sera ainsi amendé avait été élaboré au Conseil de l'Europe dans le souci de protéger les eaux contre la pollution par l'emploi de certains détergents, non seulement en raison des besoins de l'homme, mais aussi pour assurer la sauvegarde de la nature dans son ensemble. Les États parties à cet accord s'engagent à prendre les mesures nécessaires, y compris législatives, pour que les produits de lavage ou de nettoyage contenant un ou plusieurs détergents synthétiques ne puissent être mis sur le marché qu'à condition que

l'ensemble des détergents du produit considéré soit biodégradable au moins à 80 %.

A ce jour, l'accord est en vigueur à l'égard de la Belgique, du Danemark, de la France, de la République Fédérale d'Allemagne, de l'Italie, du Luxembourg, des Pays-Bas, de l'Espagne, de la Suisse et du Royaume-Uni. Pour tout renseignement complémentaire, s'adresser à Mme Christiane Granel, Direction de la presse et de l'information du Conseil de l'Europe, BP 431 R6, 67006 Strasbourg Cedex. (Tél. (88) 61.49.61, poste 26.12).

Dans les sociétés

● M. Gérard Renon a été nommé Administrateur général du Commissariat à l'Énergie Atomique, en remplacement de M. Michel Pecqueur.

● L'Assemblée générale ordinaire de la Société Française Hoechst, réunie le 24 juin 1983, a nommé aux fonctions de Membre du Conseil de surveillance: M. François Donnay et M. Bernard Winicki.

Au cours de la séance du Conseil tenue à l'issue de l'Assemblée, Kurt Lanz a donné sa démission de Président et de Membre du Conseil de Surveillance; le Conseil l'a nommé Président d'honneur de la société. M. François Donnay, qui venait de résigner ses fonctions de Président du Directoire, a été appelé à la Présidence du Conseil de Surveillance.

Par ailleurs, le Conseil de surveillance a nommé: M. Henri Monod, Président du Directoire et M. Gilbert Gaillard, Vice-Président du Directoire, Directeur général.

● Le Conseil d'Administration d'Esso Chimie, réuni le 24 juin 1983, a nommé Président d'honneur M. Louis Chaperon qui, ayant atteint l'âge normal de départ, n'a pas demandé le renouvellement de son mandat. Le conseil a élu M. Jean-Pierre L'Hermitte Président-Directeur général.

● M. Henri A. Aboutboul, Directeur du département Styrenes-plastifiants de Monsanto Europe-Afrique, Bruxelles a été nommé Président de Monsanto Canada Inc. à Toronto. De nationalité française, M. Aboutboul est entré chez Monsanto en 1971.

● M. Jean-Jacques Ribière, Directeur général de Total Chimie, succède à M. Georges Turquet de Bauregard au poste de Directeur de la direction chimie de la C.F.P.

● M. W. Powell, responsable des activités Foxboro en Europe, a été nommé Corporate Vice-Président de The Foxboro Company, l'une des plus grandes firmes mondiales

d'instrumentation, de régulation et de contrôle de processus. Il est le seul Vice-Président de la société, basé en dehors des États-Unis.

● Suite à la restructuration de la Société Limbourgeoise du Vinyle par incorporation des activités PVC de EMC et DSM, le Conseil d'Administration de la société a été élargi par la nomination comme administrateur de MM. Simon de Bree (Directeur Division Matières Plastiques, DSM), Andries Huisman (Directeur Groupe Hydrocarbures, DSM); Ludovic Gysemans (Directeur général EMC Belgique) et Léopold Gouin (Président Directeur général de la Société Artésienne de Vinyle).

● M. Iskandar Udin a pris la direction générale de l'activité Injection de la Société de Machines pour la Transformation des Plastiques (SMTP), filiale du groupe Saint Gobain - Pont-à-Mousson fabriquant des matériels d'injection, d'extrusion et de soufflage.

● Le Conseil d'Administration de la société Merlin Gérin, réuni à l'issue de l'Assemblée générale du 25 juin 1983, a renouvelé le mandat de Président-Directeur général de M. Jean Vaujany et nommé M. Lucien Blanc vice-Président Directeur général.

● Professeur au Collège de France et chef de service à l'Institut Pasteur, Jean-Pierre Changeux a été élu à la tête du nouveau conseil scientifique de l'INSERM.

● Paul J. Appermont a été nommé Vice-Président - Trade & Licensing (commerce et octroi de licences) de Biogen B.V., une filiale de Biogen N.V. qui s'occupe du marketing et de l'octroi de licences. Il sera responsable de ce secteur pour le groupe Biogen à l'échelle mondiale.

● La Monsanto Company a élu M. Richard J. Mahoney, au poste de Chief Executive Officer. M. Mahoney, qui était précédemment Président et Chief Operating Officer, continuera d'occuper les fonctions de Président. Louis Fernandez, Vice Chairman, a été élu Chairman of the Board.

● A l'issue du dernier Congrès mondial du pétrole, qui s'est tenu à Londres pour son cinquantième anniversaire, du 28 août au 2 septembre 1983, le Conseil du Congrès a élu M. Pierre Jacquard (France), Président du « Comité scientifique du programme ». Ce Comité a la responsabilité de développer le programme technique et scientifique du 12^e Congrès mondial du pétrole qui se tiendra à Houston (U.S.A.) en 1987. M. Jacquard est Directeur général délégué de l'Institut Français du Pétrole.

● ARCO Chemical Europe annonce la nomination de Alan D. Kornfeld à la tête du nouveau Département européen créé pour les produits Urethane.

La RMN du ^{29}Si : un nouvel outil pour le chimiste organicien

M. Grignon-Dubois ¹

(Conférence présentée, le 18 avril 1983, à un séminaire de chimie organique de l'Université Paris VI.)

Si pendant de longues années la chimie des composés organosiliciés n'a été l'affaire que de quelques spécialistes, il n'en est pas de même aujourd'hui et on assiste, actuellement, à un spectaculaire engouement pour ces composés comme en témoigne l'évolution du nombre de publications en ce domaine (environ une dizaine par an en 1960; plus de 2 000/an en 1982). En effet, le caractère particulier de la liaison Si-C confère aux organosiliciés une réactivité originale qui fait que ces composés sont de plus en plus utilisés par le chimiste organicien. Ils donnent lieu, le plus souvent, à des réactions stéréospécifiques et il est donc important de bien connaître la stéréochimie de ces synthons. Or, de par la faible gamme de déplacement chimique, la RMN du ^1H et du ^{13}C est mal adaptée à l'analyse structurale de ces composés. En revanche, la RMN du ^{29}Si constitue, dans ce cas, un outil de choix comme nous allons le voir sur quelques exemples.

Le silicium naturel se compose de 3 isotopes (^{28}Si , ^{29}Si et ^{30}Si) dont l'un, le ^{29}Si , possède un spin de 1/2 et un moment magnétique $\mu = -0,961$ magnéton nucléaire. Il peut donc donner lieu à des études par RMN. Bien que 4 fois plus abondant que le ^{13}C , il est cependant beaucoup moins sensible vis-à-vis de la RMN comme le montre le tableau ci-dessous :

	Abondance %	Sensibilité relative
^1H	100	1
^{13}C	1,1	0,016
^{29}Si	4,7	0,0078

Ceci a longtemps freiné le développement de la RMN du ^{29}Si et les études en ce domaine se sont le plus souvent limitées au seul examen des déplacements chimiques. Toutefois, ces valeurs suffisent dans certains cas à l'analyse structurale. Ainsi :

● La RMN du ^{29}Si a connu ses premiers succès dans l'étude des silicones où elle se révèle très supérieure à la RMN du ^1H ou du ^{13}C : la grande gamme des déplacements chimiques permet en effet

de distinguer aisément les motifs $\text{Si}-\text{O}$, $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$,

$-\text{SiO}_3$ et SiO_4 , ce qui rend possible une analyse précise des séquences de polymères ¹.

● Avec les silacycloalcanes, le déplacement chimique évolue vers les champs faibles, lorsque la taille du cycle diminue et est caractéristique de celle-ci (1, 2).

● Le déplacement chimique du silicium varie en fonction de l'état

d'hybridation du carbone auquel il est lié. Ainsi, avec les dérivés du type $\text{R}-\text{SiMe}_3$ on trouve les valeurs suivantes (3, 5) qui sont représentatives de ces familles de composés :

	R = vinyl	R = éthynyl	R = cyclopropyl	n = alkyl
$\delta\text{ppm/TMS}$	-6 à -12	-17 à -19	0 à 4	~ 0

Cependant, pour comparer entre eux les éléments d'une même série l'examen du déplacement chimique se révèle insuffisant et les valeurs obtenues deviennent parfois difficiles à rationaliser. Pour obtenir des informations d'ordre structural, il est alors nécessaire d'examiner les constantes de couplage entre le ^{29}Si et les protons avoisinants. La littérature contient peu de données relatives à ce type de couplage, ceci étant essentiellement dû aux difficultés rencontrées jusqu'alors pour accéder à ces valeurs. Des techniques récentes de transfert de polarisation (INEPT, DEPT, ISP) (6, 8) se sont développées ces dernières années et permettent de tourner ces difficultés puisqu'elles entraînent un accroissement de l'intensité du signal RMN (ce qui permet de compenser la faible sensibilité du silicium).

La technique de l'inversion sélective de population (ISP) (8), relativement peu exploitée jusqu'ici, est particulièrement efficace pour l'étude des couplages silicium-proton : elle consiste à irradier une des transitions protoniques (que l'on repère sur le spectre satellite) ce qui a pour effet d'inverser les populations des niveaux énergétiques correspondants. On observe ensuite ce qui en résulte au niveau du spectre ^{29}Si . Les intensités des transitions étant proportionnelles aux écarts de populations entre les niveaux, on assiste à un accroissement de l'intensité des signaux qui est proportionnel à $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{Si}} = 5^*$ (cf. figure 1); Cette technique est illustrée par la figure 2 : elle représente les spectres ^{29}Si (spectre classique et spectre avec ISP) de $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$. Les deux siliciums sont équivalents et couplés avec 9 protons; on observe donc un spectre à 10 raies :

- en l'absence d'ISP, l'intensité de ces raies est donnée par le triangle de Pascal classique;
- si l'on effectue une ISP, la multiplicité du signal n'est pas affectée, mais l'intensité est accrue et donnée par un nouveau triangle qui découle du précédent.

Nous avons largement utilisé l'ISP pour mener à bien une étude structurale de nos synthons organosiliciés par RMN du ^{29}Si . Elle

* γ = rapport gyromagnétique du noyau.

* Cette rubrique renferme des résumés de conférences ou de communications, traitant de sujets généraux, présentées lors de réunions scientifiques récentes.

¹ Laboratoire de chimie organique du silicium et de l'étain, associé au CNRS (LA 35), Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex.

(A = ^1H X = ^{29}Si)

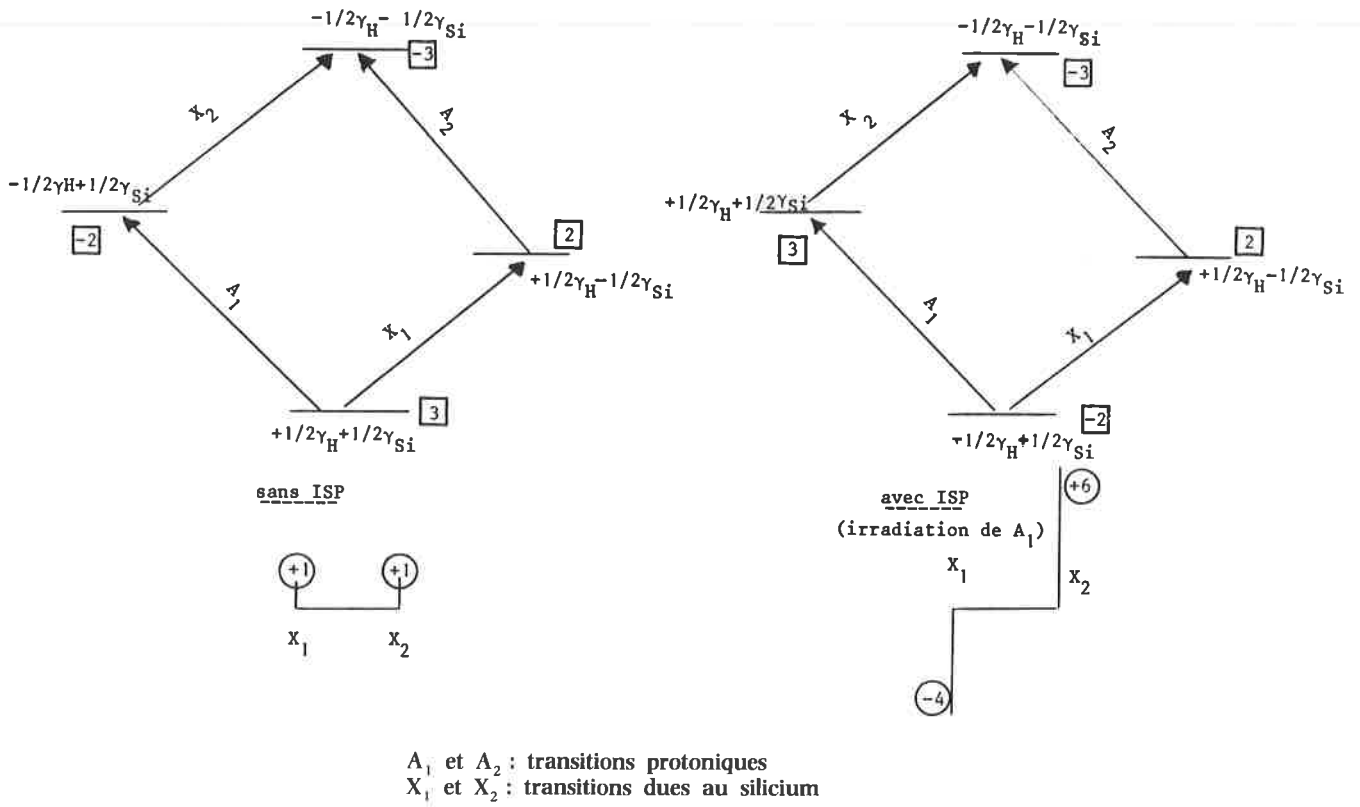


Figure 1. Effet de l'ISP sur les populations des niveaux d'énergie d'un système AX : intensité des radiations X₁ et X₂.

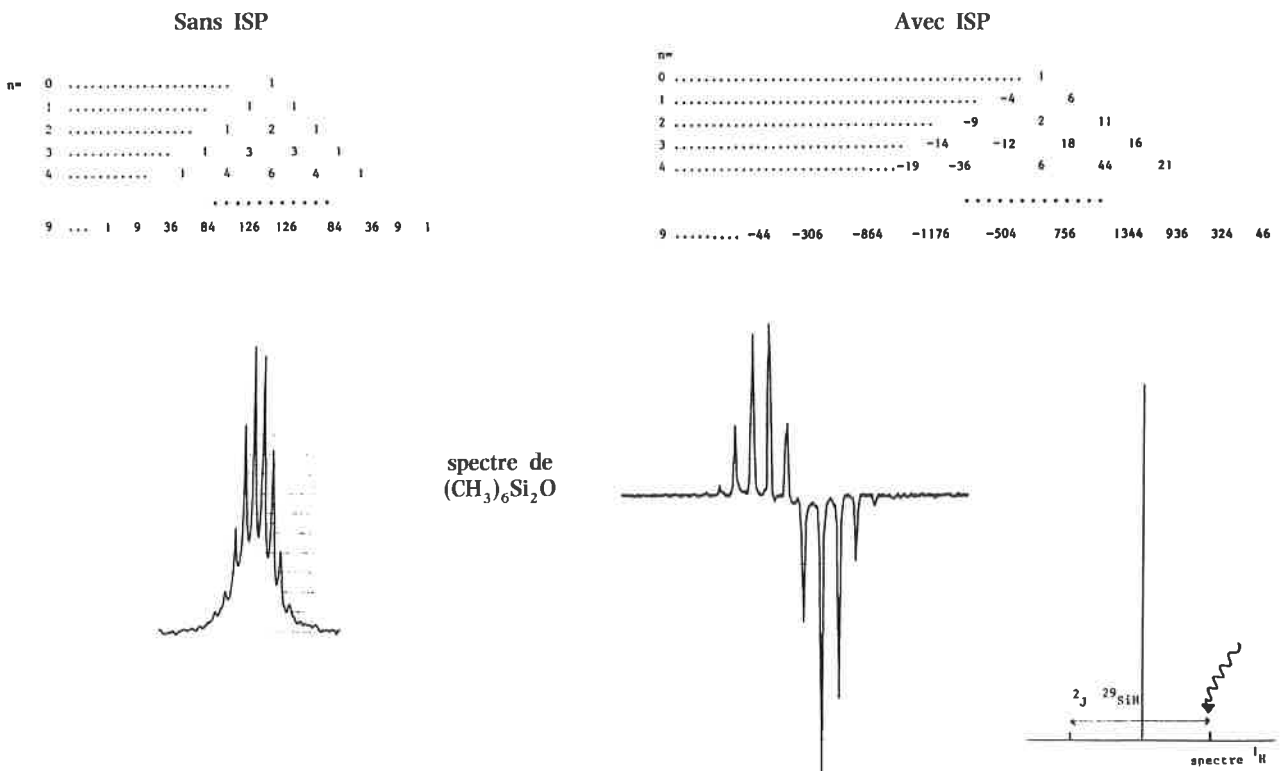


Figure 2. Couplages $^{29}\text{Si}\dots(\text{H})_n$: intensités relatives des raies.

nous a permis de mettre en évidence la relation entre les constantes de couplage $^{29}\text{Si} - \text{H}$ et la géométrie des molécules.

Ainsi, par exemple, en série cyclopropanique, nous avons montré (2) que les constantes 3J s'exerçant à travers le noyau cyclopropanique sont régies par une relation de type Karplus et que l'analyse des spectres permet de déterminer la stéréochimie de ces molécules, ce qui n'est pas toujours possible en RMN du ^1H .

Le gain de temps important dû à l'accroissement du signal qui résulte de la mise en œuvre d'une séquence d'ISP n'est pas le seul avantage de cette technique. Un autre point particulièrement intéressant est en effet la grande sélectivité de l'irradiation mise en jeu. Ainsi, dans le cas de dérivés polysiliciés du type



où S est un substrat quelconque, il est possible d'exciter sélectivement chacun des siliciums : l'analyse des signaux obtenus en RMN du ^{29}Si permettant d'attribuer chacun d'eux, on peut en retour faire une attribution des signaux SiMe_3 dans le spectre proton, ce qui est rarement possible directement (3, 4). L'information ainsi obtenue s'avère souvent précieuse et peut être mise à profit pour étudier la réactivité des liaisons $\text{Si} - \text{C}$ de ces composés : il suffit alors de suivre l'évolution du milieu réactionnel en RMN du ^1H sur un spectromètre de routine, le signal qui disparaît indiquant le site de la réaction. Cette technique peut également permettre de déterminer la réactivité relative d'isomères.

La RMN du ^{29}Si permet donc l'analyse structurale des synthons organosiliciés. Le simple examen du déplacement chimique permet,

dans certains cas, de tirer des conclusions. Lorsqu'il se révèle insuffisant, l'étude des constantes de couplage donne accès à la géométrie des molécules. L'ISP est une technique particulièrement efficace pour atteindre ces valeurs. Facile de mise en œuvre, elle permet, en outre, de faire des attributions de signaux en RMN du proton. On peut penser que la RMN du ^{29}Si , de par les possibilités qu'elle offre au chimiste organicien, verra son utilisation se développer dans les années à venir.

Bibliographie

- (1) H. Marsmann, « N.M.R. Basic Principles and Progress 17 », P. Diehl, E. Fluck et R. Kosfeld, Eds; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1981, 65.
- (2) M. L. Filleux-Blanchard, Nguyen-Dinh An et G. Manuel, *Org. Magn. Reson.* 1978, 11, 150.
- (3) M. Grignon-Dubois, M. Laguerre, B. Barbe et M. Petraud, *Organometallics*, soumis pour publication.
- (4) M. Laguerre, M. Grignon-Dubois, B. Barbe et M. Petraud, *Organometallics*, à paraître.
- (5) P. Babin, communication privée.
- (6) G. A. Morris et R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 763.
- (7) D. M. Doddrell, D. T. Pegg et M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* 1982, 48, 323.
- (8) S. A. Linde et H. J. Jakobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 3219.

Règles de nomenclature pour la chimie organique

Section D: Composés organiques contenant des éléments qui ne sont pas exclusivement le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes, le soufre, le sélénium et le tellure.

Section E: Stéréochimie.

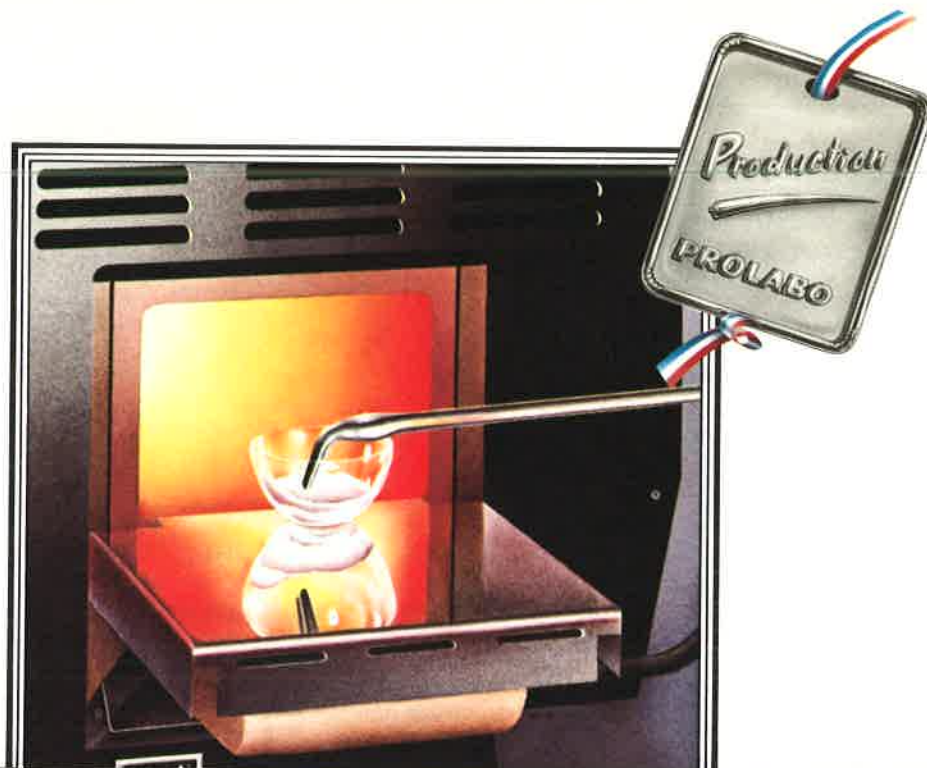
Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Membres de la S.C.F. 70 F

Non membres de la S.C.F. 140 F

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280.28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France. Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.

Un livre édité par la Société Chimique de France



LES FOURS VOLCA DE PROLABO

Une nouvelle génération de fours à 1100 °C :

- Fours à moufle
- Fours à tube.

La gamme VOLCA offre les avantages suivants :

- Ligne esthétique soignée.
- Grande robustesse due à l'utilisation d'enroulements largement dimensionnés en alliage Kanthal.
- Économie d'énergie obtenue par un calorifugeage réalisé à l'aide de réfractaires légers - exempts d'amiante - et assurant une excellente homogénéité thermique.

- Sécurité : dès l'ouverture de la porte du four à moufle, le courant est automatiquement interrompu. Le revêtement réfractaire porté à haute température reste hors du contact de l'utilisateur.

Les coffrets de régulation sont équipés d'un dispositif intervenant en cas de rupture de couple.

- Modulaires : les coffrets de régulation sont adaptables à différents fours VOLCA.

- Performances excellentes : Précision de régulation ± 1 K à 1100 °C.

Homogénéité ± 6 K sur 18 cm à partir du fond pour les fours à moufle.

PROLABO PRESENT AU SALON DU LABORATOIRE STAND K 12 L

PROLABO
PRODUCTION

Siège Social : 12, rue Pelée. 75011 Paris. Tél. : (1) 355.44.88.

DOCUMENTATION SUR DEMANDE

Société _____
Nom _____
Adresse _____

PROLABO Publicité
BP 200
75526 PARIS
CEDEX 11

Département Chimie

I. Modifications dans l'organigramme de la Direction

- M. Jean-François Fauvarque, Directeur scientifique adjoint, quittera le C.N.R.S., le 1^{er} octobre prochain, pour rejoindre le Centre de recherches de Marcoussis de la C.G.E. Il sera remplacé par Mme Rose Jacquesy, Maître de recherche, qui était jusqu'ici Directeur adjoint du PIREN et Chargé de mission du Département Chimie pour la Section 15.
- M. Gilbert Balavoine, Professeur à Orsay, Chargé de mission pour la Section 12, prendra la succession de Mme Jacquesy auprès de la Section 15.
- Mme Danièle Olivier, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, est nommée Chargé de mission auprès de la Section 12.

II. Membres du Conseil du Département : erratum

Dans la précédente « Page du C.N.R.S. », nous avons donné une liste incomplète des Membres du Conseil du Département Chimie : nous avons omis trois personnes auprès desquelles nous nous excusons. Il s'agit de :

- Section 12 : M. Gérard Piquard, ingénieur, Laboratoire Maurice Letort, Villers-les-Nancy.
- Section 15 : Mme Suzanne Richelme, technicienne, Laboratoire de chimie des organominéraux, Toulouse.
- Section 17 : M. Francis Cruège, ingénieur, Laboratoire de spectroscopie infrarouge, Bordeaux.

Objectif « Énergie et chimie » (P.I.R.S.E.M.) : liste des projets retenus

A.T.P.I. « Structure et réactivité des charbons »

Nom du responsable	Titre du projet	Personne chargée de suivre les travaux	Somme attribuée (H.T.) et durée
Jean-Victor Zanchetta, Laboratoire de chimie physique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex	Caractérisation des charbons par spectroscopie photo-acoustique en relation avec leur réactivité déterminée par pertes diélectriques	Chiche	120 000 F 2 ans
Claude Laguerie, Institut du génie chimique, LA 192, Laboratoire de génie chimique, Chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex	Analyse de l'influence de la nature du charbon et des conditions expérimentales sur sa pyrolyse dans un lit fluidisé de sable chaud. Réactivité des cokes obtenus vis-à-vis de la vapogazéification	Deschamps	120 000 F 2 ans
Yves Grillet, Centre de thermodynamique et de microcalorimétrie, 26, rue du 141 ^e R.I.A., 13003 Marseille	Caractérisation microcalorimétrique de la microporosité et des hétérogénéités de surfaces d'adsorbants carbonés	Chiche	100 000 F 2 ans
André Pierre Legrand, Laboratoire de Physique quantique, E.R.A. 676, École Supérieure de Physique et Chimie industrielles, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05	Hydroliquéfaction ménagée du charbon en phase solide. Étude par R.M.N. de solide	Naccache	120 000 F 2 ans
Jean-Pierre Vantelon et J.C. Goudeau, Groupe de recherches de chimie physique de la combustion, E.R.A. 160, Université de Poitiers, Domaine du Deffend, Mignaloux Beauvoir, 86800 Saint-Julien-l'Ars	Étude de la conversion thermique des charbons : pyrolyse basse température	Dartoy	90 000 F 2 ans

(Suite page suivante)

Nom du responsable	Titre du projet	Personne chargée de suivre les travaux	Somme attribuée (H.T.) et durée
Jean-Robert Richard et Michel Cathonnet, Centre de recherches sur la chimie de la combustion et des hautes températures, 1 C, avenue de la Recherche Scientifique, 45045 Orléans Cedex	Vapogazéification des cokes. Relation entre réactivité et structure physicochimique. Influence d'un prétraitement	Tranie	120 000 F 2 ans
G. Gau, Institut de pétrochimie et de synthèse organique industrielle, Université d'Aix, Marseille III, Centre de Saint-Jérôme, Rue Henri-Poincaré, 13397 Marseille Cedex 13	Application du réacteur multitubulaire à transport pneumatique à la gazéification des charbons et des cokes	Tranie	120 000 F 2 ans

A.T.P. II « Opérations chimiques industrielles »

Nom du responsable	Titre du projet	Personne chargée de suivre les travaux	Somme attribuée (H.T.) et durée
Bernard Claudel, I.N.S.A. de Lyon, Cinétique et génie chimiques, bâtiment 404, 20, avenue A.-Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex	Étude de réacteurs photochimiques polyphasiques	Villiermaux	110 000 F 2 ans
Jean-Claude André, Dpt de chimie physique des réactions, LA 328, 1, rue Grandville, 54042 Nancy Cedex	Modélisation et réalisation de réacteurs photochimiques adaptés à des réactions moléculaires d'intérêt industriel	Weiss	130 000 F 2 ans
M. Lebouche, Laboratoire d'énergétique et de mécanique théorique et appliquée, E.R.A. 893, 2, rue de la Citadelle, B.P. 850, 54011 Nancy Cedex	Transferts en écoulement biphasique; application à l'accroissement des performances des échangeurs (chaleur, masse) par électrogénération gazeuse	Pierre	120 000 F 2 ans
Ph. Aptel, Laboratoire de génie chimique, LA 912, Laboratoire de chimie physique et électrochimie, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse	Approche unitaire des procédés de concentration par ultrafiltration à travers des fibres creuses: calcul d'appareillage	Charpentier	120 000 F 2 ans
Gérard Antonini et André Zoulalian, Division génie des transferts et énergétiques, Dpt de génie chimique, Université de Technologie de Compiègne, B.P. 233, 60206 Compiègne Cedex	Stockage chimique d'énergie thermique par utilisation de fluides réactifs régénérables (F.R.R.)	Pierre	120 000 F 2 ans
A. Vialaron, Laboratoire d'énergétique solaire M. Amouroux, Laboratoire de physique appliquée, Université de Perpignan, L.E.S., B.P. 5 Odeillo via, 66120 Font-Romeu	Automatisation d'un procédé chimique centré sur une réaction gaz-solide et soumis à une source d'énergie aléatoire; application à une boucle de décarbonatation solaire de dolomie	Villiermaux	120 000 F 2 ans
Jean-Bernard Gros, Laboratoire de génie chimique biologique, Université de Clermont-II, B.P. 45, 63170 Aubière	Problèmes liés à la production de spores sur substrat divisé en fermenteur rotatif	Durand	150 000 F 2 ans
Michel Keddou, Groupe de recherche n° 4 du C.N.R.S., « Physique des liquides et électrochimie », Université Pierre et Marie Curie (tour 22), 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05	Caractérisation de la structure et du régime de fonctionnement d'électrodes volumiques par mesure d'impédance complexe	Villiermaux	120 000 F 2 ans
Yves Sevely, Laboratoire d'automatique des systèmes, 7, avenue du Colonel-Roche, 31400 Toulouse Gérard Goma, Dpt de génie biochimique et alimentaire, I.N.S.A.	Automatisation et optimisation de la production d'éthanol par voie fermentaire en réacteurs en série	Bordet	120 000 F 2 ans

A.T.P. III « Applications de l'électricité à la chimie »

Nom du responsable	Titre du projet	Personne chargée de suivre les travaux	Somme attribuée (H.T.) et durée
Jean-Pierre Besse, Laboratoire de cristallographie et physicochimie des matériaux, E.R.A. 897, Université de Clermont II, B.P. 45, 63170 Aubière	Synthèse de composés minéraux monocristallins par réduction électrochimique en milieu fondu	Deportes	90 000 F 18 mois
Jacques Simonet, E.R.A. 896, Électrochimie organique, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex	Couplage carbone-carbone par voie anodique. Nouvelles synthèses de conducteurs et de semi-conducteurs organiques aux propriétés particulières	Saveant	120 000 F 2 ans
Jean-Marie Baronnet, LA 277, Centre de physique atomique, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse	Vapogazéification du charbon en plasma d'arc	Amoureux	120 000 F 18 mois
J. Badoz, Laboratoire de chimie analytique des milieux réactionnels, E.R.A. 953, E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75005 Paris J. M. Saveant, Laboratoire d'électrochimie, E.R.A. 309, Paris VII	Rôle des transferts d'atomes d'hydrogène dans les réactions électrochimiques organiques	Laviron	150 000 F 2 ans
Denis Serve, Laboratoire d'études dynamiques et structurales de la sélectivité, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, B.P. 68, 38402 Saint-Martin-d'Hères	Étude électrochimique des solutions de cyclodextrines; réactivité et sélectivité lors des réactions de transferts électroniques	Saveant	120 000 F 2 ans
Mme Monique Nicolas D. Dumoulin et J. P. Burger, Laboratoire de physique des solides, LA 2, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay Cedex	Hydrogénation par voie électrochimique de films minces métalliques. Étude de leurs propriétés physiques	Deportes	130 000 F 2 ans
Alain Catherinot, Équipe thermodynamique et plasma, LA 320, U.E.R. des sciences, 123, rue A.-Thomas, 37060 Limoges Cedex J. Amoureux, E.N.S.C.P. Paris, Laboratoire de génie chimique	Étude des mécanismes fondamentaux qui conduisent à la synthèse de NO en présence d'un catalyseur dans un gaz ionisé : analyse par spectroscopie I.R. et visible des états vibrationnels dans la couche limite; étude sélective de la contribution des espèces à longue durée de vie de N ₂ et O ₂	Millet	150 000 F 18 mois
Michel Gantois, Laboratoire de métallurgie, LA 159, École des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex	Étude des mécanismes intervenant dans la synthèse des nitrures et carbures de métaux de transition des groupes 4, 5 et 6 obtenus sous forme de revêtements minces sur pièces métalliques par dépôt physique réactif en phase vapeur	Amoureux	150 000 F 18 mois
Mme M. J. Barbier, LA 265, Laboratoire d'énergétique électrochimique, E.N.S.E.E.G., Domaine universitaire, B.P. 75, 38402 Saint-Martin-d'Hères	Étude fondamentale des revêtements électrolytiques de métaux en milieu de sels fondus, en vue du titanage	Cornu	120 000 F 2 ans
Max Goldman, Laboratoire de physique des décharges, E.R. 114, E.S.E., Plateau du Moulon, 91190 Gif-sur-Yvette	Étude des interactions entre une étincelle rampante et un matériau diélectrique	Millet	120 000 F 2 ans
Alain Storck, Laboratoire des sciences du génie chimique, 1, rue Grandville, 54042 Nancy Cedex	Électrosynthèse organique en milieu biphasique. Application à l'oxydation anodique du benzène	Prigent	120 000 F 2 ans
Pierre Vennereau, Équipe photoélectrochimique du laboratoire d'électrochimie interfaciale, 1, place A.-Briand, 92105 Meudon Principal Cedex	Interaction surface-solvant, son rôle sur l'activité, la sélectivité et la spécificité électrocatalytique	Deportes	120 000 F 2 ans

- GAMS
- Société Chimique de France
- Société de Chimie Industrielle

G.A.M.S.

Journée de chromatographie du 8 décembre 1983

dans le cadre du 35^e Congrès du G.A.M.S.

La Commission « Chromatographie » du G.A.M.S. organise, le 8 décembre 1983, dans le cadre de son 35^e Congrès-3^e Congrès de chimie analytique (5-9 décembre), à l'École Nationale Supérieure des Techniques Avancées (ENSTA), 32, boulevard Victor, 75015 Paris (à proximité du Palais des Congrès de la Porte de Versailles où se tiendra en même temps le Salon du Laboratoire), une réunion sur le thème: *Analyse de composés volatils en chromatographie en phase gazeuse par la méthode d'espace de tête (Headspace)*.

Cette manifestation sera consacrée aux récents développements et applications du dosage par chromatographie en phase gazeuse de substances volatiles présentes dans des échantillons liquides ou solides par la méthode dite d'Espace de Tête.

Dans ce cadre, les thèmes suivants pourront faire l'objet de communications ou de discussions:

- Méthode d'extraction en continu par entraînement gazeux (« stripping » et « purge »).
- Désorption thermique.
- Concentration par cryogénie ou adsorption.
- Quantification: Rendement — Étalonnage.
- Transfert à la colonne de chromatographie. Effet de mémoire.
- Applications: parfums et arômes, polluants atmosphériques, solvants et monomères résiduels, anesthésiques, métabolites et substances toxiques volatiles...

Nous sommes déjà assurés de la participation des conférenciers suivants.

- Mme C. Vidal-Madjar (École Polytechnique, Palaiseau): *Dosage par chromatographie des chlorofluoroalcanes présents à l'état de traces*

dans l'air atmosphérique. Méthode de préconcentration de l'échantillon sur piège.

- M. J. Estienne (Lab. interrégional de la Répression des Fraudes, Marseille): *Applications de l'espace de tête dynamique au contrôle des produits alimentaires.*
- M. J. Grégoire (Laboratoire d'applications, Girdel, Suresnes): *Mise en évidence et élimination d'erreurs quantitatives systématiques.*
- M. A. Prévot et Mme J. Desbordes (Institut des Corps Gras): *Exemples d'applications dans le domaine des corps gras.*

Appel aux communications

Toute personne désirant présenter une communication durant cette Journée est priée de bien vouloir faire parvenir au G.A.M.S., 88, boulevard Malesherbes, 75008 Paris, avant le 1^{er} novembre 1983, le titre et un résumé de son intervention.

Pour tout renseignement concernant l'organisation de cette réunion, s'adresser à M. Philippe Devaux, Roussel-Uclaf, 102, Route de Noisy, 93230 Romainville Cedex. Tél.: (1) 843.93.10; poste 30.37.

Inscriptions

Pour participer à la réunion, s'inscrire au Congrès. N.B.: Les auteurs de communication bénéficient du tarif préférentiel de 250 FHT + 18,60 % TVA (1/2 tarif) leur permettant de participer à toutes les sessions du Congrès, de recevoir les résumés de toutes les communications et conférences et une carte d'entrée permanente au Salon International du Laboratoire, ainsi qu'une invitation au cocktail.

Renseignements: G.A.M.S. Tél.: (1) 563.93.04.

Il devient absolument nécessaire que vous rédigez vos manuscrits en respectant la symbolique et la terminologie édictées par l'IUPAC (publiées dans le « Manuel des symboles et de terminologie des grandeurs et des unités physico-chimiques »).

Division Chimie du solide

Journées d'Orsay des 27 et 28 octobre 1983

Ces Journées, initialement prévues les 5 et 6 mai 1983, ont été reportées en raison de la tenue simultanée d'une autre manifestation à Lyon. Elles auront finalement lieu les 27 et 28 octobre avec le programme initial et le concours de physiciens et de chimistes de coordination.

Le jeudi 27 octobre débutera par une conférence de M. Toulouse portant sur *le concept de frustration*. Cette conférence sera suivie d'exposés concernant l'illustration, par des matériaux, des propriétés de frustration topologique de spins. L'après-midi du 27, sera consacré aux problèmes posés par la simulation mathématique des phénomènes.

Le vendredi 28 octobre, une Journée sera consacrée au thème : *Interactions entre centres métalliques dans les solides de basse dimensionnalité et les entités moléculaires*. Le but de cette Journée est de faire le point des études en cours menées dans notre pays sur le thème général des interactions entre centres métalliques, et cela par des équipes appartenant à des écoles différentes et travaillant sur des systèmes chimiques différents. A cet égard, la confrontation des approches des chimistes du solide et des chimistes des édifices moléculaires est recherchée. Un des objectifs de cette réunion est de permettre l'émergence, au-delà de la diversité des résultats expérimentaux, de concepts unificateurs, valables, par exemple, dans les matériaux, les complexes polymétalliques et les centres actifs de protéines comportant plusieurs métaux. Les conférences présentées seront publiées. Un temps important dans la Journée sera dévolu aux discussions qui pourront revêtir la forme d'une Table ronde.

Le programme détaillé des conférences et exposés des deux Journées est le suivant, en fonction des divers sous-thèmes retenus :

Jeudi 27 octobre

- le matin : *Le concept de frustration, illustration par des matériaux*.

9 h 30, M. Toulouse.
10 h 30, P. Colombet.
11 h, G. Ferey.

- Après-midi : Première partie : *Problèmes de densité électronique*.
14 h, M. P. Becker (ILL, Grenoble) : *Modèles de densité d'électron dans les molécules et les solides Comparaison théorie-expérience*.

14 h 40, D. Garcia, M. Faucher (ER. 210, Bellevue) : *Le champ cristallin : un modèle mixte électrostatique-covalent. Application à des composés de Terre rare*.

15 h 20, Nguyen Quy Dao (École Centrale, Châtenay-Malabry) : *Modèles moléculaires à partir de techniques d'analyse structurale*.

16 h, Pause.

Deuxième partie : *Problèmes de structure*.

16 h 15, J. F. Sadoc (Physique des solides, Orsay) : *Ordre et désordre topologique dans les structures amorphes*.

16 h 55, G. Schiffmacher (ER. 210, Bellevue) : *Modèles d'interactions entre le potentiel cristallin et le faisceau électronique en microscopie haute résolution*.

Vendredi 28 octobre

- le matin a) *Transferts d'électrons*.

8 h 30, J. Livage : *Transferts électroniques*.

9 h 25, J. P. Launay, *Électronique moléculaire*.

9 h 55, G. Villeneuve : *Corrélations électroniques*.

- b) *Systèmes conducteurs*.

10 h 30, J. Rouxel : *Transitions de phases dans les conducteurs 1D ou 2D*.

11 h 25, P. Cassoux : *Conducteurs inorganiques moléculaires*.

11 h 55, R. Chevrel : *Supraconducteurs ternaires à clusters*.

- Après-midi c) *Interaction d'échange et magnétisme*.

14 h 30, O. Kahn : *Ingenierie moléculaire des systèmes polymétalliques*.

15 h 25, A. Gleizes, J. Galy et M. Verdaguer : *Synthèse, physique, et théorie des chaînes bimétalliques magnétiques ordonnées*.

16 h, J. Darriet et M. Drillon : *Interactions magnétiques dans des groupements isolés*.

16 h 30, Communications par affiches.

Toutes les personnes désirant participer doivent s'inscrire auprès de O. Kahn, Laboratoire de spectrochimie des éléments de transition, Université de Paris-Sud, Bât. 420, 91450 Orsay ou Pierre Palvadeau, Laboratoire de chimie des solides, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex.

Date limite d'inscription : 15 octobre 1983.

Sections régionales

Section Bretagne - Pays de Loire

La réunion de la Section s'est tenue, les 2 et 3 juin 1983, à la Turballe (Loire Atlantique) sous la présidence de M. G. Sturz. Organisée par MM. M. Cariou (vice-Président angevin) et G. Duguay (vice-Président nantais), elle avait pour thème *Produits d'intérêt biologique et énergie* et a réuni environ 70 personnes. 4 conférences et 20 communications ont été présentées :

Conférences

- J. Simonet (Maître de Recherche, Université de Rennes I) : *Formation de liaisons carbone-carbone par voie électrochimique*.

- J. Rouxel (Université de Nantes) : *Chimie d'intercalation et énergie*.
- J. Goré (Université Claude Bernard, Lyon I) : *Nouvelle méthode de synthèse. Application pour l'obtention de composés naturels*.
- H. Bouas-Laurent (Université Bordeaux I) : *Photoreactivité des bisaryles ou les tribulations d'un couple éphémère*.

Communications

- J. Fournier, J. P. Taglioni, R. Mantione (Angers) : *Mécanisme des réactions catalysées par la thiamine : nature des espèces actives*.
- J. Fournier, J. P. Taglioni (Angers) : *Titration de la thiamine et du diphosphate de thiamine par RMN et UV en milieu sulfurique*.
- R. Mantione, J. P. Taglioni, J. Fournier (Angers) : *Rôle des ions*

métalliques divalents dans les réactions d'ouverture du cycle thiazolium de l'oxythiamine.

- C. Fredon, C. Bestue-Labazuy, N. Soyer, C. Bruneau et A. Brault, (Rennes) : *Caractérisation des huiles obtenues par liquéfaction directe du bois de peuplier.*
- R. Fréour, G. Ouvrard et R. Brec (Nantes) : *Structure et propriétés physiques d'un nouveau composé lamellaire $P_{0,2}VS_2$.*
- P. Palvadeau, M. Spiesser, C. Guillot et J. Cérissier (Nantes) : *Les conducteurs ioniques $LiFe_{1-x}Al_xCl_4$. Influence du désordre.*
- M. Evain, G. Fatzeas et R. Brec (Nantes) : *Transfert électronique dans Li_xFeS_2 .*
- M. Berthelot (Nantes) : *Mesure des constantes d'équilibre des transferts de proton en phase gazeuse par résonance cyclotronique des ions.*
- M. Berthelot, C. Laurence et P. Nicolet : *Échelles spectroscopiques de basicité. Déplacement de la transition visible de l'iode complexé avec des bases de Lewis.*
- B. Ledoussal, D. Stephan, A. Lecoq et A. Gorgues (Rennes) : *Évolutions internes de complexes mono- σ -liés du chrome (III); quelques exemples d'application en synthèse.*
- I. Jaafar, R. Danion-Bougot, D. Danion et R. Carrié (Rennes) : *Synthèse et réactivité d' α -acylazidoacrylonitriles précurseurs de déhydroaminonitriles et dérivés.*
- H. Abdallah, R. Grée et R. Carrié (Rennes) : *Diméthylacétal du diazoacétaldéhyde : nouvelles applications synthétiques.*
- Thi Anh-Nga Trin, C. Verlander et M. Lamant (Nantes) : *Cyclisations d'arylhyastrones de l'acide cyano-5 oxo-5 pentanoïque.*
- M. Riahi, M. Lees, M. Chehna, B. Bujoli, G. Duguay et H. Quiniou (Nantes) : *Schémas de synthèse totale de céphamycines (méthoxy-7 céphalosporines).*
- M. El Goumzili, M. Joucla et J. Hamelin (Rennes) : *Synthèse d'amino-esters et acides : alkylation d'imines par des dérivés dihalogénés.*

- J. Villieras et M. Rambaud (Nantes) : *Réaction de Wittig-Horner en milieu hétérogène en présence de bases faibles.*
- R. Mornet (Angers) et M. Dorée (Montpellier) : *Spécificité des récepteurs de la méthyl-1 adénine dans l'ovocyte de l'étoile de mer. Synthèse et propriétés de quelques adénines 1,8-disubstituées.*
- D. Le Botlan (Nantes) : *Le formaldéhyde.*
- N. Naulet (Nantes) : *Étude par RMN des réactions du formol avec les constituants des protéines et des acides nucléiques.*
- P. Albert et J. Cousseau (Angers) : *Addition de HF à des composés acétyléniques électrophiles par l'intermédiaire de H_2F_3 .*

Section Auvergne

Au cours du 2^e trimestre 1983, les conférences suivantes ont été présentées aux réunions de la Section :

- J. F. Normant (Paris) : *Synthèse de diènes conjugués à l'aide de dérivés organocœuvreux.*
- J. C. Rossi et R. Escalé (Montpellier) : *Anti-inflammatoires non stéroïdiens. Conformations bioactives et modèle d'étude biologique.*
- H. Tachoire (Marseille) : *Microcalorimétrie et thermocinétique.*
- D. Jérôme (Orsay) : *La supraconduction organique.*
- R. Azerad (Orsay) : *Application des enzymes au dédoublement des racémiques : utilisation de la chymotrypsine.*
- P. Le Perchec (Solaize) : *Réactivité ambidente de sels d'oxoimmonium-1,3 avec les carbanions.*
- Ph. Colombar (Palaiseau) : *De la micro-électronique à la micro-ionique : de nouvelles fonctions en quête de matériaux.*
- M. P. Laszlo (Liège) : *Étude en R.M.N. de la fixation, de la condensation et du transport d'ions par des molécules organiques et biologiques.*

Société de Chimie Industrielle

Livres reçus

Les membranes artificielles (Que sais-je ?, n° 2096), par Rémy Audinos, Presses Universitaires de France, 1983.

Principes de base pour l'établissement des valeurs limites d'expositions aux nuisances chimiques sur les lieux de travail, Chimie et Écologie, décembre 1982.

Approche méthodologique de l'épidémiologie humaine dans l'environnement de l'industrie chimique (Colloque, 17 septembre 1982, Paris), Chimie et Écologie, décembre 1982.

Alcohols toxicology, par William W. Wimer, John A. Russell, Harold L. Kaplan, Noyes Data Corporation, 1983.

Food additives. Recent developments (Food technology review n° 58), sous la direction de J. C. Johnson, Noyes Data Corporation, 1983.

Handbook of plastics flammability and combustion toxicology (Principles, materials, testing, safety, and smoke inhalation effects, par Arthur H. Landrock, Noyes Publications, 1983.

Textile wet processes, volume 1 : Preparation of fibers and fabrics, par Edward S. Olson,

Noyes Publications, 1983.

Enzymatic hydrolysis of cellulose. Theory and applications (Chemical Technology review n° 218), par C. R. Wilke, B. Maiorella, A. Sciamanna, K. Tanguy, D. Wiley, H. Wong, Noyes Data Publication, 1983.

Emerging technologies for the control of hazardous wastes (Pollution technology review n° 99), par B. H. Edwards, J. N. Paullin, K. Coghlan-Jordan, Noyes Data Corporation, 1983.

Landfill methane recovery (Energy technology review n° 84) sous la direction de M. M. Schumacher, Noyes Data Corporation, 1983.

Spill prevention and fail-safe engineering for petroleum and related products (Pollution technology review n° 100), par J. L. Goodier, R. J. Siclari, P. A. Garrity, Noyes Data Corporation, 1983.

Industrial energy conservation. Technologies and research opportunities (Energy technology review n° 82) sous la direction de De Renzo, Noyes Data Corporation, 1983.

Les réacteurs nucléaires à eau ordinaire (Collection CEA, série Synthèses), sous la direction de Guy Drevon, Eyrolles, 1983.

Nécrologie

Nous avons appris avec regrets le décès, survenu le 14 août 1983, de **M. Marcel Maroy**, ancien Chef du Service Relations extérieures de la Chambre Syndicale des Producteurs d'Aciers Fins et Spéciaux. La Société de Chimie Industrielle avait eu maintes fois l'occasion d'apprécier le dynamisme et la courtoisie de M. Maroy. Il fut un

partenaire compétent et efficace dans l'organisation de manifestations.

La Société de Chimie Industrielle présente à la famille de M. Maroy et à la Chambre Syndicale des Producteurs d'Aciers Fins et Spéciaux ses bien vives condoléances.

Sommaire de la revue *Analisis*

Vol. 11, n° 7, septembre 1983

Les fondements analytiques de l'immunologie quantitative, par R. Bourdon, S. Bourdon-Ranisteano.

Cette mise au point traite de l'application des concepts analytiques classiques, de leur importance et de leurs limites dans l'établissement et l'emploi d'une technique particulière.

La mesure des oxydes d'azote. Description d'un analyseur à chimiluminescence à une ou deux voies de mesure indépendantes, par L. Charpenet, C. Charpentier, P. Fondanèche.

L'étude porte particulièrement sur l'adaptation de la géométrie des éléments du réacteur, le choix d'un système thermique original de conversion NO_2/NO , la mesure de la production d'ozone et son influence sur la réaction de chimiluminescence.

Détermination de traces de molybdène par polarographie impulsionnelle du complexe hydroxyquinoléine-molybdène, par P. Bourbon, J. Esclassan, J. Vandaele.

Cette méthode, applicable au dosage du molybdène dans les végétaux, admet comme limite la détection de 0,25 ng/ml.

Analyse qualitative et quantitative de traces d'hydrocarbures dissous dans l'eau et imprégnant des sédiments, par P. Rimmelin, P. Muller, M. Sagar, J. Kontaratos, J. Sommer.

La méthode utilisée, qui est basée sur l'entraînement par balayage avec un gaz inerte, a été améliorée par l'addition de chlorure de sodium et de méthanol.

Choix d'une méthode de dosage des acides gras non estérifiés par chromatographie en phase gazeuse, par G. Lefèvre, D. Raichvarg, F. Tallet, J. Yonger.

Six méthodes d'extraction sont comparées par chromatographie en couche mince. La méthode de de Vries est retenue.

Chimie analytique et matériaux de référence. Activités de la Communauté Européenne, par H. Marchandise.

La méthode de travail du B.C.R. (Bureau Communautaire de Référence) est décrite ainsi que les domaines couverts.

Dosage par spectrométrie d'absorption atomique de l'étain à l'état de traces dans l'eau douce et l'eau de mer par la méthode de l'hydrure, par M. Camail, B. Loiseau, A. Margaillan, J. L. Vernet.

Note de laboratoire.

- Recueil des communications :

Le bois, matière première pour l'industrie chimique,

3-5 juin 1981, Grenoble.

Prix du recueil : 150 F + T.V.A. (en voie d'épuisement).

- Recueils des communications (versions abrégées) :

27^e Symposium international sur les macromolécules, Macro 1981,

6-9 juillet 1981, Strasbourg.

Prix des recueils (deux vol. de 1 397 pages) : 250 F + T.V.A.

- Recueil des communications :

6^e Conférence européenne des plastiques,

7-9 juin 1982, Paris.

Prix du recueil : 300 F, t.t.c.

- Recueil des communications :

Journées d'étude

Énergie électrique et génie chimique,

23-24 septembre 1982, Toulouse.

Prix du recueil : 350 F, t.t.c.

- Recueil des communications (en anglais) orales et par affiches :

3^e Congrès international

Informatique et génie chimique,

19-21 avril 1983, Paris,

Prix des recueils (deux vol.) : 600 F, t.t.c.

S'adresser à la Société de Chimie Industrielle,

28, rue Saint-Dominique,

75007 Paris - Tél. : (1) 555.69.46

+ frais de transport (par avion pour les pays non européens)

● **A vendre d'occasion matériel de bureau :**
— 1 Gestetner électrique, modèle 460, prix : 1 000 F.

— 1 Adressographe électrique, pour plaques souples, année 1976, prix : 2 500 F.

Écrire Soc. Chim. n° 287.

● **A vendre :** Chromatographe préparatif SRTI type THN 102, automatique (24/24 h) colonnes Ø 40 mm, capacité de production 1 à 3 kg/mois, complet et révisé. Tél. : M. Daniel Joulain (93) 70-45-66.

● **A vendre :** Chemical Abstracts : tables semestrielles 1976-1981, 107 volumes reliés en parfait état, prix à débattre.

Écrire à M. Sado, Service Documentation, Centre de Recherches Laboratoires S.O.B.I.O., B.P. 45, 35760 Saint-Grégoire.

● **A vendre :**

— Spectrophotomètre de fluorescence X semi-automatique Philips PW 1220, 24 canaux avec cristaux LF, PEF, KAP et alimentation THT 2 KWO-100 KV.

— Four graphite pour spectrophotomètre d'absorption atomique modèle Perkin-Elmer HGA 72 5 KVA alimentation 220 V ou 380 V.

S'adresser à la Société Kodak-Pathé, 26, rue Villiot, 75594 Paris Cedex 12. Tél. : (1) 347-81-24.

● Un poste de chargé de recherche au C.N.R.S. (affichage du laboratoire pour attribution de personnel en 1984) sur le thème suivant : « Complexes de coordination et chimie organométallique des éléments de transition. Réactivité » est proposé à Brest (Université de Bretagne Occidentale, LA C.N.R.S. 322, chimie, photochimie et électrochimie moléculaires). Le poste conviendrait à un Docteur d'État de 32 ans environ (ou moins), post-doct. conseillé.

Les candidats sont priés de se faire connaître le plus rapidement possible auprès de J. Guerchais, Équipe de chimie inorganique moléculaire, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex.

Table des annonceurs

CHEMICAL ABSTRACTS.....	Couv. II	S.C.F.	50-69-74
VARIAN	4	L'AIR LIQUIDE	61
PHILIPS.	6	CELLIER	65
JOBIN-YVON	18	GUIDE DE LA CHIMIE.....	67
PROLABO	19-75	PERKIN-ELMER	Couv. IV
GILSON	28		

Perkin-Elmer crée la différence. L'ordinateur de laboratoire modèle 7500 : un standard.



Avec le modèle 7500, Perkin-Elmer réinvente l'ordinateur de laboratoire. Micro-ordinateur professionnel 16 bits, le 7500 rassemble d'un seul coup tout ce dont peut rêver l'analyste, et constitue un nouveau standard.

Puissance à profusion.

Le 7500 est construit autour du MC 68000, le plus rapide et le plus puissant des microprocesseurs de nouvelle génération. Il possède 640 kilo-octets de mémoire RAM, soit 5 à 10 fois plus que les micro-ordinateurs classiques. D'autre part, il comprend des capacités de stockage très étendues, deux unités de disques souples 5 pouces 1/4 de 320 kilo-octets chacune, et une unité de disque dur Winchester de 10 megaoctets.

Grand écran couleur.

L'écran couleur 13 pouces du 7500 contient 25 lignes de 80 caractères. Deux mémoires

séparées permettent d'afficher à la fois des textes et des graphiques.

De plus, l'opérateur, qui dispose de possibilités graphiques très étendues, possède une palette de 27 couleurs différentes, et peut choisir à tout moment parmi n'importe quelle combinaison de 16 d'entre elles.

Souplesse remarquable.

Compact, tenant facilement sur un bureau, le 7500 est très simple à utiliser. Son clavier comprend 32 touches de fonction programmables, plus huit touches de fonction supplémentaires directement sous l'écran couleur. D'autre part, il est équipé en standard de deux portes RS 232C, plus deux autres et une interface IEEE 488 en option, ce qui permet de le connecter à la fois à un système LIMS 2000 de Chimie Assistée par Ordinateur et à plusieurs instruments analyti-

ques,...ou à une autre station 7500.

Outils logiciels de laboratoire.

Le modèle 7500 tourne sous le système d'exploitation IDRIS, un dérivé d'UNIX*.

Multi-tâches et multi-utilisateurs, à la fois sophistiqué et facile à utiliser, IDRIS contient de nombreux menus d'aide, et une librairie complète de possibilités graphiques.

Par ailleurs, le 7500 est livré avec un interpréteur BASIC complet, auquel peut s'ajouter en option un compilateur FORTRAN ANSI 77.

Vous voulez en savoir plus ?
Contactez Jean Claude Doussau
de Bazignan
Perkin-Elmer Instruments
B.P. 67
78391 Bois-d'Arcy Cedex
Tél. (3) 460.61.62.

*UNIX est une marque déposée de Bell Laboratories.

PERKIN-ELMER