

Livres



Manuel de chimie théorique
Application à la structure et à la
réactivité en chimie moléculaire

Patrick Chaquin

219 pages, 21,50 €

Ellipses Édition, 2000

Ce livre est destiné aux étudiants de 2^e et 3^e cycles des universités, aux élèves ingénieurs, ainsi qu'aux enseignants et chercheurs non théoriciens.

Les deux premiers chapitres constituent un bref rappel des fonctions d'onde atomiques, puis de la méthode de Hückel généralisée et de la méthode de Hückel simple permettant des calculs approchés de fonctions d'onde et d'énergie moléculaires.

Dans le chapitre 3, l'étude de la combinaison de deux orbitales atomiques (OA) identiques (molécule H_2), est suivie de celle de deux OA différentes dans le cadre de la méthode de Hückel généralisée. Le bilan énergétique de l'interaction entre les électrons peut être stabilisant (1 à 2 électrons) ou déstabilisant (4 électrons).

Le chapitre 4 porte sur l'interaction de deux systèmes à couche électronique complète (terme coulombien de nature électrostatique, terme d'échange attracteur entre une orbitale moléculaire (OM) occupée et une OM vacante et terme répulsif à 4 électrons). L'approximation frontalière des interactions d'échange entre la plus haute orbitale occupée (HO) et la plus basse orbitale vacante (BV) est présentée. Cette méthode est appliquée à la dureté et mollesse des réactifs (acido-basicité).

Les chapitres 5 et 6 sont consacrés aux molécules de type AH , A_2 et AB et AH_n . Les molécules de type AH_n sont traitées par la méthode des fragments où l'on cherche à combiner les OA de l'atome A avec les orbitales de symétrie du groupement H_n , pour n variant de 2 à 6.

Les molécules types de la chimie organique sont traitées dans le chapitre 7 par la méthode de Hückel simple, le plus souvent en évitant d'écrire les

équations séculaires (éthylène, formol, butadiène benzène, annulènes de Möbius etc.).

Les chapitres 8 et 9 constituent des exemples d'application de la méthode des orbitales frontières à la structure et la réactivité de molécules organiques : les interactions stabilisantes ou déstabilisantes des orbitales frontières de deux parties d'une molécule susceptibles de se mouvoir l'une par rapport à l'autre, permettent de déterminer la stabilité d'une conformation moléculaire (alcane, éthanal, butadiène, molécules du type A_2H_2). D'une façon générale, l'encombrement stérique (répulsion entre nuages électroniques) correspond à l'interaction déstabilisante entre deux OA occupées. Cependant, la présence d'OM antiliantes d'énergie basse peut mettre cette règle en défaut. L'étude des perturbations orbitales provoquées par divers substituants dans des systèmes contenant une double liaison éthylénique, dans des systèmes conjugués du type butadiène et dans des carbanions et carbocations, permet de rationaliser l'effet attracteur ou donneur, l'effet stabilisant d'un substituant qui étend la conjugaison d'un système π , la stabilité et la réactivité des carbanions et carbocations.

Les complexes des métaux de transition comme les complexes du type ML_n ($n = 2,6$), sont étudiés au chapitre 7. Les ligands bicentriques ou polycentriques interagissent avec le métal par leurs orbitales frontières.

Les chapitres 11 à 16 portent sur l'application des méthodes de chimie quantique à l'étude de la réactivité en chimie organique. Les méthodes d'étude des réactions relevant du postulat de Hammond, des réactions concertées puis péricycliques sont présentées. Le chapitre 12 est consacré aux réactions ioniques : substitution, élimination et addition. Une interprétation qualitative en termes orbitales s'avère parfois difficile et le recours au calcul peut s'avérer indispensable ; d'autre part, il peut être dangereux de négliger les effets de solvant.

La méthode de corrélation des OM et des états s'applique aux réactions concertées : réactions d'électrocyclisation, de cycloaddition et d'insertion si un ou plusieurs éléments de symétrie sont conservés au cours de la réaction. Le chapitre 13 porte sur l'électrocyclisation (butadiène, hexatriène). La méthode de l'aromaticité de l'état de transition est utilisée pour les réactions péricycliques. Les cycloadditions (réactions de Diels-Adler) sont traitées dans le chapitre 14.

Le chapitre 15 concerne l'étude des réactions de transposition sigmatropiques (déplacement de liaison σ réunissant deux systèmes conjugués) et des réactions d'insertion (en particulier, l'insertion d'un atome de métal dans une liaison H_2).

Les radicaux et biradicaux sont étudiés dans le chapitre 16. Les interactions des OM, HO ou BV d'une molécule avec l'OM à demi occupée du radical permettent d'expliquer des réactions en chaîne. Les biradicaux sont évoqués dans la réaction de dissociation de H_2 et l'isomérisation *cis-trans* de l'éthylène.

Le dernier chapitre est une introduction aux principes des méthodes de calcul quantique.

Un supplément présente un petit atlas d'OM de quelques molécules types de la chimie organique.

L'originalité et le grand intérêt du présent livre est d'avoir rassemblé un très large éventail de réactions de chimie organique interprétables par la chimie quantique (souvent même sans avoir à faire de calculs semi-empiriques ou *ab initio*) ; il constitue ainsi une référence pour l'étudiant ou l'enseignant. La présence de quelques exercices serait cependant la bienvenue. D'autre part, l'application de la méthode de corrélation des OM à un nombre très important de réactions concertées est novatrice.

Lydia Bonazzola

Thermotropic liquid crystal
polymers

Thin film, polymerization, characterization, blends and applications

Tai-Shung Chung (ed.)

364 pages, 199,95 \$

Technomic Publishing Co

Lancaster (PA, États-Unis), 2001

Il s'agit d'un ouvrage collectif rédigé par quatorze auteurs dont six de Singapour, quatre des États-Unis et quatre de Chine.

On sait qu'il existe deux grandes classes de polymères présentant les caractères des cristaux liquides, ceux dont les groupes mésogènes font partie intégrante de la chaîne polymère et ceux dont les groupes mésogènes sont des substituants de la chaîne. Le livre est consacré à la première catégorie. Ces polymères peuvent présenter deux propriétés importantes selon qu'ils sont mis en forme en solution ou thermoformés. En solution par exemple, les polyamides aromatiques rigides déve-

loppent une organisation de type cristal liquide à partir d'une certaine concentration et l'on peut obtenir des fibres anisotropes (c'est le cas du Kevlar de DuPont). Par thermoformage, certains polyesters aromatiques comme le Vectra de Celanèse s'organisent pour créer des domaines de cristaux liquides. Ces matériaux anisotropes ont des caractéristiques mécaniques (modules et contraintes de ruptures en traction) particulièrement élevées. C'est donc de ce type de polymères dont les premières études remontent aux années 60, que traite l'ouvrage en dix chapitres.

Le premier chapitre est un rappel des notions associées au cristal liquide : types d'organisations, classifications, textures et principales structures chimiques pouvant engendrer des mésophases.

Les chapitres 2 et 3 discutent des moyens de caractérisation des structures cristallines. La réalisation de films par polymérisation en couches minces sous microscope est un moyen de suivre l'effet de différents paramètres : nature des réactifs, température, catalyseur, champ électrique, sur le développement des structures organisées. La cristallisation dans des conditions isothermes et non-isothermes des polymères présentant des phases cristal liquide est discutée dans le cas des polyesters aromatiques et polyimides (que l'on connaissait surtout comme polymères amorphes avant les travaux de Kricheldorf publiés en 1987). Ce chapitre est une mise au point intéressante sur la comparaison de ces deux familles.

Le chapitre 4 est consacré à la stabilité thermique des polyesters et polyimides mésogènes, l'analyse thermogravimétrique et la spectroscopie infrarouge sont les méthodes utilisées et les données cinétiques sont obtenues par les méthodes de Kissinger et Osawa. Il n'y a là rien de très original et la présence de phases mésomorphes dans ces polymères ne provoque pas de modifications de la stabilité des chaînes polymères. En outre, ce chapitre s'intercale de façon curieuse entre deux chapitres consacrés à des problèmes de cristallisation ; en effet, le chapitre suivant montre comment la diffusion des rayons X apporte des indications sur la nature des phases mésomorphes et sur les phénomènes de cristallisation par comparaison des spectres de diffraction aux petits et aux grands angles.

Les polymères thermotropes sont utilisés sous forme de fibres et de renforts

pour des composites à matrices organiques, la question posée par la tension de surface de ces polymères est donc importante et cela fait l'objet du chapitre 6 qui décrit les méthodes de mesure et les résultats obtenus avec des polyesters commerciaux qui sont comparés avec une estimation théorique par la méthode de contribution des groupes.

Le livre aborde ensuite les mélanges de polymères thermotropes avec des thermoplastiques : polyoléfines, polyamides, polycarbonates et autres polymères techniques ; ces travaux qui ont débuté en 1987 ont donné naissance au concept de composites « *in situ* » avec formation de mono fibrille dont le diamètre est de l'ordre de 0,01 micron. Ces composites apportent généralement par rapport au thermoplastique, une amélioration du module de traction. Ce chapitre et ceux qui suivent sont probablement les plus intéressants de l'ouvrage car ils font le point sur des travaux qui sont encore en devenir.

La rhéologie de ces polymères fait l'objet du chapitre suivant. L'auteur appelle les notions théoriques de rigidité de chaîne en terme de longueur de persistance qui est corrélée aux possibilités de mise en œuvre en masse. Le comportement à l'état fondu est le point important de cette partie qui permet de comprendre les procédés de mise en œuvre et les morphologies des objets obtenus par moulage injection. Une comparaison des propriétés mécaniques des principaux polymères à structure de cristal liquide sous forme d'éprouvettes moulées et de fibres est donnée à la fin de ce chapitre.

Les chapitres 9 et 10 présentent les différentes familles de polymères cristaux liquides réticulés. Les élastomères traditionnels, siloxanes et autres ont été modifiés par introduction de groupes mésogènes dans la chaîne principale ou en chaîne latérale. Les propriétés sont gouvernées par la transition isotrope/anisotrope et l'on voit apparaître pour ces matériaux (élastomères, gels, réseaux) des propriétés remarquablement intéressantes : effet mémoire, contrôle de la perméabilité des gaz, effet de bistabilité des propriétés optiques, propriétés piézoélectriques qui ouvrent des perspectives d'applications. Les thermodurcissables (époxydes, cyanates, maléimides, oligomères acétyléniques) ont eux aussi été modifiés par introduction de groupes mésogènes. Cette modification élargit vers les hautes températures les propriétés mécaniques et

améliore les propriétés diélectriques.

La dernière contribution décrit les procédés d'extrusion des polymères thermotropes et discute les applications de ces matériaux, en particulier en électronique. On trouve aussi une très utile comparaison des propriétés mécaniques, d'absorption d'eau, de perméabilité de ces polymères avec les thermoplastiques classiques.

Comme pour beaucoup d'ouvrages collectifs, on trouve dans ce livre des redondances, en particulier dans les introductions de chapitres ; mais ce livre est un outil précieux pour les enseignants de DEA concernés par les polymères. Les laboratoires de recherche trouveront des mises au point récentes sur le domaine, avec une bibliographie abondante dans tous les chapitres.

Bernard Sillion



Les systèmes énergétiques Tome 2 : applications

Renaud Gicquel

330 pages, 61 €

Les presses de l'École des Mines,
Paris, 2001

Le tome 2 de l'ouvrage « Systèmes énergétiques » de R. Gicquel présente un panorama des systèmes de production d'énergie assez complet. Il prend la suite d'un premier tome consacré aux bases de la thermodynamique et à la prise en main du progiciel Thermoptim, support de la plupart des calculs. L'utilisation d'un tel progiciel évite la fastidieuse recherche des données dans les nombreuses annexes qui habituellement accompagnent les applications thermodynamiques.

Le lecteur est *a priori* supposé bien formé aux manèges de concepts de la thermodynamique, à moins qu'il ne souhaite se contenter d'une lecture plus axée sur l'information technique qui constitue un point fort de cet ouvrage. La description des nombreux

exemples qui jalonnent ce livre est manifestement soucieuse d'être à la pointe de l'actualité dans le domaine, et la taille des différents chapitres traduit l'importance de chacun des domaines d'application abordés.

Le premier chapitre donne un survol des cycles et des principes généraux, en dégagant la notion d'exergie, en vue d'une approche globale de l'optimisation énergétique.

Le chapitre 2 sur les turbomoteurs à combustion interne fait un point assez documenté sur les turbines à gaz et les propulseurs aéronautiques. Les exemples chiffrés reposent sur l'utilisation du progiciel de sorte que le lecteur qui ne dispose pas de cet outil peut à juste titre se sentir quelque peu démuné. Les préoccupations et limites technologiques sont bien indiquées et les applications aéronautiques bien présentées.

Le troisième chapitre concerne les moteurs à pistons à combustion interne. Il est assez bien actualisé et tient compte des développements récents mis en œuvre, aussi bien par les constructeurs automobiles que par les équipementiers.

Le chapitre 4 sur les moteurs Stirling est court, mais cette place lui convient bien en regard du contexte des applications industrielles, encore pratiquement peu nombreuses.

Les chapitres 5 et 6 décrivent les installations à vapeur : chaudières et générateurs de vapeur, puis centrales de production électrique. Les différentes options sont présentées, tant en ce qui concerne les types de combustion utilisés que les cycles. Du fait de la quantité importante de données nécessaires à décrire les états thermodynamiques de la vapeur d'eau, les exemples sont uniquement chiffrés à travers l'utilisation de Thermoptim.

Le chapitre suivant décrit les centrales à cycle combiné qui permettent actuellement des rendements meilleurs que ceux des centrales électriques au gaz naturel. L'actualité de ces installations est clairement soulignée, ainsi que ses avantages.

Le chapitre 8 sur la cogénération montre que cet arrangement est le plus efficace sur le plan énergétique. Si l'on associe ce concept à celui des cycles combinés, on obtient un cycle combiné avec cogénération, qui cumule les avantages de la turbine à gaz, du cycle à vapeur et de la valorisation des rejets thermiques par réseau de chaleur.

Le neuvième chapitre est consacré aux cycles de réfrigération à compression. L'impact de ces machines sur l'environ-

nement est rappelé et conditionne le choix des fluides frigorigènes. Sa présentation fait de ce chapitre une actualisation bien argumentée de cette question.

Le chapitre 10 prolonge le chapitre précédent, vers les pompes à chaleur, brièvement décrites car ce sont effectivement le même type de machines. L'évaporation à compression mécanique de vapeur est une autre technique, présentée comme alternative à l'utilisation d'une pompe à chaleur.

Le chapitre 11, très concis, constitue une introduction au monde bien spécifique de la thermique du bâtiment. Les aspects particuliers liés au contrôle de l'humidité de l'air sont bien situés, aussi bien pour la climatisation d'été que pour celle d'hiver, pour laquelle une humidification peut être requise.

Le dernier chapitre revient, à titre de conclusion, sur les concepts généraux en présentant une méthode d'intégration systémique qui est aussi l'occasion de mettre en œuvre les principes de l'optimisation énergétique.

L'élément essentiel est constitué par la mise en évidence des pincements de température et la méthode d'optimisation vise à une meilleure disposition des constituants du système. Ce chapitre fait ressortir les avantages de l'uti-

lisation du progiciel Thermoptim pour assister l'optimisation énergétique et le message est clairement destiné aux utilisateurs avertis auxquels s'adressent les conseils d'utilisation.

Dans son ensemble, ce tome 2 est un cours de thermodynamique appliquée qui traite, de façon relativement complète, l'ensemble des différentes machines thermodynamiques. La référence constante au progiciel Thermoptim a l'avantage de minimiser le développement de calculs par suppression des détails, trop souvent fastidieux, nécessaires aux applications thermodynamiques. Il évite également de devoir accompagner l'ouvrage de nombreuses annexes telles que celles sur les propriétés des fluides. Pour une utilisation courante, on peut regretter justement que ces informations ne figurent que par référence au logiciel. Par contre, cette présentation permet d'aboutir globalement à un ouvrage finalement bien documenté et qui recentre son discours, en un volume raisonnable, sur l'essentiel : l'optimisation des systèmes. Les descriptions techniques, nombreuses, sont par ailleurs une source tout à fait intéressante de renseignements sur les machines actuelles.

Maurice Brun



Les lauréats Roberval 2002

Prix francophone du livre
et de la communication en technologie

Prix Grand public

- Jean-Marc Jancovici pour *L'avenir climatique, quel temps ferons-nous ?* (Le Seuil).

Prix Enseignement supérieur

- Jean-Jacques Bimbenet, Albert Duquenoy et Gilles Trystram pour *Génie des procédés alimentaires, des bases aux applications* (Dunod).

- Mention spéciale à Philippe Coussot et Jean-Louis Grossiord pour *Comprendre la rhéologie, de la circulation du sang à la prise du béton* (EDP Sciences) (voir *L'Act. Chim.*, oct. 2002, p. 53).

- Mention spéciale à Joseph-Michel Perez pour *Matériaux non cristallins et science du désordre* (Presses Polytechniques et Universitaires Romandes).

Prix Télévision

- Jeannita Richard et Mario Masson pour *Les sables bitumeux de l'Alberta* (*Découverte*, Société Radio-Canada).

- Mention spéciale à Yves Lévesque et Gilles Provost pour *L'Autopsie d'une catastrophe* (*Découverte*, Société Radio-Canada).

- Mention spéciale à Christophe Prédignac, Jean-René Barillère et Vincent Gaullier pour *Piliers et pieds dans l'eau* (*Archimède*, Ex Nihilo diffusé par Arte).

Prix Multimédia

- André Sippel pour CD2i-3D (Pierron Multimédia).