

**Zeitschrift:** Bulletin technique de la Suisse romande  
**Band:** 83 (1957)  
**Heft:** 7

**Artikel:** Notes sur quelques méthodes de la chimie moderne  
**Autor:** Lüscher, Edgar  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-62776>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 26.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# BULLETIN TECHNIQUE DE LA SUISSE ROMANDE

Paraissant tous les quinze jours

**Abonnements:**  
Suisse: 1 an, 26 francs  
Etranger: 30 francs  
Pour sociétaires:  
Suisse: 1 an, 22 francs  
Etranger: 27 francs  
Prix du numéro: Fr. 1.60  
Ch. post. « Bulletin technique de la Suisse romande »  
N° II. 57 75, à Lausanne.

Adresser toutes communications concernant abonnements, changements d'adresse, expédition à  
**Imprimerie La Concorde,**  
Terreaux 31, Lausanne

**Rédaction**  
et éditions de la S. A. du  
Bulletin technique (tirés à  
part), Case Chauderon 475  
**Administration de la S. A.**  
**du Bulletin Technique**  
Ch. de Roseneck 6 Lausanne

Organe de la Société suisse des ingénieurs et des architectes, des Sociétés vaudoise et genevoise des ingénieurs et des architectes, de l'Association des Anciens élèves de l'Ecole polytechnique de l'Université de Lausanne et des Groupes romands des anciens élèves de l'Ecole polytechnique fédérale

Comité de patronage — Président: J. Calame, ingénieur, à Genève; Vice-président: G. Epitoux, architecte, à Lausanne — Membres: Fribourg: MM. H. Gicot, ingénieur; M. Waeber, architecte — Vaud: MM. A. Gardel, ingénieur; A. Chevalley, ingénieur; E. d'Okolski, architecte; Ch. Thévenaz, architecte — Genève: MM. Cl. Grosgrin, architecte; E. Martin, architecte — Neuchâtel: MM. J. Béguin, architecte; R. Guye, ingénieur — Valais: MM. G. de Kalbermatten, ingénieur; D. Burgener, architecte.

Rédaction: D. Bonnard, ingénieur. Case postale Chauderon 475, Lausanne.

Conseil d'administration  
de la Société anonyme du Bulletin technique: A. Stucky, ingénieur, président;  
M. Bridel; G. Epitoux, architecte; R. Neeser, ingénieur.

## Tarif des annonces

1/1 page	Fr. 275.—
1/2 »	» 140.—
1/4 »	» 70.—
1/8 »	» 35.—

**Annonces Suisses S. A.**  
(ASSA)



Place Bel-Air 2. Tél. 22 33 26  
Lausanne et succursales

**SOMMAIRE:** *Notes sur quelques méthodes de la chimie moderne*, par EDGAR LÜSCHER, docteur ès sciences techniques, privat-docent à l'E.P.U.L. — *Mesures techniques de prévention des accidents de la circulation routière*, par P. BOREL, ingénieur au Bureau suisse d'études pour la prévention des accidents. — *Registre suisse des ingénieurs, des architectes et des techniciens*. — **DIVERS:** *Isolement des installations à courant alternatif à haute tension*. — **LES CONGRÈS**. — **CARNET DES CONCOURS**. — **SERVICE DE PLACEMENT**. — **DOCUMENTATION GÉNÉRALE**. — **INFORMATIONS DIVERSES**.

## NOTES SUR QUELQUES MÉTHODES DE LA CHIMIE MODERNE

par EDGAR LÜSCHER, docteur ès sciences techniques, privat-docent à l'E.P.U.L.

### Introduction

Une grande partie des méthodes de mesures en chimie minérale et organique découle de la physique. Les grands progrès de la chimie moderne ont été possibles grâce à une étroite collaboration entre chimistes et physiciens. Les temps durant lesquels un chercheur isolé trouvait des faits fondamentaux et faisait ainsi progresser la science sont définitivement passés. Ce n'est que grâce à l'organisation en « team-work » de plusieurs chercheurs que la science moderne peut progresser. Dans l'exposé suivant, nous choisissons trois problèmes parmi un très grand nombre pour démontrer l'action réciproque très intense entre la chimie et la physique.

### 1. Problème de l'analyse quantitative

#### a) Spectrographie à lecture directe

Dans une fonderie, par exemple d'acier, l'analyse quantitative des coulées est d'une importance primor-

diale. Il n'est pas rare que le laboratoire de chimie doive analyser plusieurs centaines d'échantillons par jour et la fonderie aimerait connaître le résultat de l'analyse aussi vite que possible, pour pouvoir éventuellement encore corriger la composition de l'acier avant la coulée.

Une méthode qui permet l'analyse rapide et très précise est la spectrographie à lecture directe, souvent appelée quantométrie. L'échantillon d'une coulée d'essai est envoyé par pneumatique de la fonderie à la salle de spectrographie et le résultat de l'analyse est ensuite transmis par téléscripteur à l'ingénieur du four. Cette opération de la prise de l'échantillon dans le four au moment où l'ingénieur peut lire l'analyse des éléments de l'acier ne dure qu'une dizaine de minutes.

Dans la spectrographie d'émission à lecture directe l'émulsion photographique servant de détecteur du rayonnement quantique est remplacée par des photomultiplicateurs d'électrons. Le courant photoélectrique

est proportionnel à l'intensité lumineuse des raies spectrales.

Chaque élément chimique a ses raies spectrales caractéristiques, dont on mesure l'intensité. Un exemple d'un spectrographe à lecture directe est montré à la figure 1.

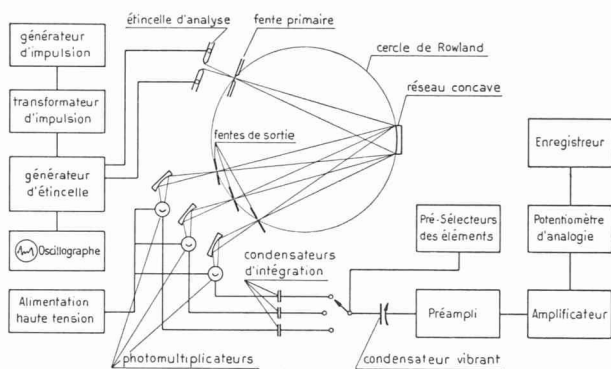


Fig. 1. — Spectrographe à lecture directe.

Le spectrographe à réseau est représenté ici selon le montage de Paschen et Runge. A la place de l'émulsion photographique sont montées des fentes secondaires qui séparent les raies spectrales. La lumière monochromatique sortant de ces fentes est dirigée, par des miroirs cylindriques, sur les photocathodes des photomultiplicateurs respectifs. Les courants photoélectriques chargent ensuite des condensateurs qui servent d'intégrateurs de l'intensité, parce que les charges électriques sont proportionnelles à l'intégrale suivante :

$$\int_{t_0}^{t_1} J_i dt$$

où  $J_i$  représente l'intensité de la raie spectrale  $i$  et le temps  $t_1 - t_0$  représente le temps d'exposition. Comme on désire toujours connaître le rapport d'un élément  $i$  à l'élément de base d'intensité  $J_0$  (pour un acier ce sera naturellement le  $Fe$ ), la partie électronique forme automatiquement le quotient  $\frac{J_i}{J_0}$  et, sur l'enregistreur, le pourcentage est directement reporté sur papier gradué en % des éléments à analyser. L'excitation des raies spectrales est produite par une forte étincelle entre l'échantillon et une électrode en graphite. Cette étincelle est produite par un générateur de puissance dont les décharges sont contrôlées électroniquement.

Le premier spectrographe à lecture directe a été construit pendant la guerre pour l'armée américaine par Hasler et Dietert<sup>1</sup>. Depuis l'utilisation de ces automates, l'analyse spectrale a pris un grand essor.

Le diagramme donné par la figure 2 montre l'enregistrement d'une analyse.

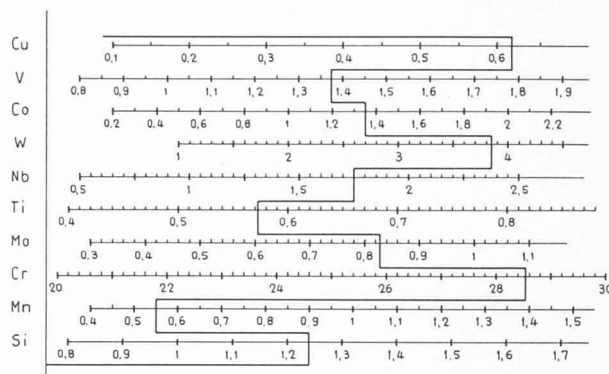


Fig. 2. — Exemple de l'analyse d'un acier sur l'enregistreur du quantomètre.

Dans ce diagramme, nous lisons l'analyse suivante :

Cuivre	0,62 %	Tungstène	3,85 %	Chrome	28,55 %
Vanadium	1,357 %	Niob	1,75 %	Manganèse	0,55 %
Cobalt	1,35 %	Titane	0,573 %	Silicium	1,24 %
		Molybdène	0,83 %		

Le temps nécessaire pour cette analyse (proprement dite) par voie chimique est au minimum d'une heure et ceci dans un laboratoire moderne ; par analyse spectrographique avec photo il est de 12 à 15 minutes et avec le quantomètre de 1 minute. Malgré cet énorme progrès dans l'automatisation des analyses métallurgiques, il reste encore un énorme travail pour le chimiste qui étalonne de tels appareils. En effet, l'analyse spectrographique à lecture directe n'est qu'une méthode relative et avant de pouvoir se servir de ces appareils il faut les étalonner avec des échantillons standard, analysés par voie classique et ceci d'une façon très exacte.

La détermination des éléments de  $C$ ,  $S$  et  $P$  est un problème analytique fondamental pour la plupart des aciéries et fonderies de métaux ferreux en Europe. Malheureusement, ces éléments ne peuvent être déterminés par l'analyse spectrale classique. Mais ces derniers temps l'on a mis au point des méthodes<sup>2</sup> de spectrographie dans le vide qui permettent aussi de déterminer ces éléments par lecture directe.

#### b) Spectrographie de la fluorescence aux rayons X

Le développement des nouveaux alliages pour moteurs à réaction et les alliages spéciaux utilisés dans les réacteurs atomiques a nécessité la mise au point de méthodes d'analyse exactes et rapides. L'analyse spectrale n'est pas assez précise pour le dosage de constituants majeurs (par exemple, 98 % d'uranium). La méthode de la spectroscopie de la fluorescence engendrée par les rayons X donne justement pour ces dosages de hauts pourcentages une précision meilleure que 1 % de la teneur.

Les possibilités de la spectroscopie à rayons X comme moyen d'analyse quantitative sont connues depuis

<sup>1</sup> M. F. HASLER, H. W. DIETERT. J. Opt. Soc. Am. 34.751.1944.

<sup>2</sup> Thèse de doctorat n° 33 de l'E.P.U.L.

l'année 1923, époque à laquelle Hevesy<sup>3</sup> et coll. ont abordé pour la première fois l'étude du sujet. Etant donné le petit nombre des raies spectrales engendrées par les rayons X et la simplicité de la relation liant l'intensité relative à la quantité d'un élément présent dans le spécimen, la région des radiations fluorescentes des rayons X offre des avantages évidents par rapport à celle des radiations ultraviolettes et visibles comme moyen d'analyse spectrographique. Le développement pratique de la méthode se heurta, entre autres difficultés, à la nécessité d'enclorre le spécimen dans un tube démontable à mettre chaque fois sous vide, mais l'apparition de tubes X scellés<sup>4</sup> à haute intensité et de spectromètres efficaces à compteurs Geiger-Müller ou compteurs de scintillation redonna de l'intérêt à cette méthode et, au cours des dix dernières années, on a beaucoup travaillé au développement de sa technique expérimentale et de son application à divers genres d'analyses. Les problèmes fondamentaux sont l'intensité et la résolution. Dans les statistiques de comptages Geiger-Müller, la précision d'une détermination est fonction de

$$\sqrt{N}$$

où  $N$  représente le nombre total de coups enregistrés. Pour avoir un écart standard ne dépassant pas 1 %, il est nécessaire d'enregistrer au moins 10 000 coups. Il est évidemment désirable d'obtenir cet enregistrement dans le temps le plus court possible et, par conséquent, le système analyseur optimum sera celui fournissant la plus forte intensité sans sacrifier les résolutions indispensables.

L'intensité d'une raie fluorescente dépend de la radiation excitatrice, de la géométrie du dispositif, du cristal analytique et de l'efficacité des détecteurs.

La résolution dépend de la perfection du cristal analyseur et de la divergence permise par les fentes et collimateurs qui définissent le faisceau de radiations fluorescentes.

Parmi les diverses techniques expérimentales, nous choisissons la méthode du cristal cintré réflecteur représentée dans la figure 3.

<sup>3</sup> G. HEVESY : *Chemical Analysis by X-Ray and its Application*, N.Y. 1932.

<sup>4</sup> Par exemple : Machlett OEG - 50 T.

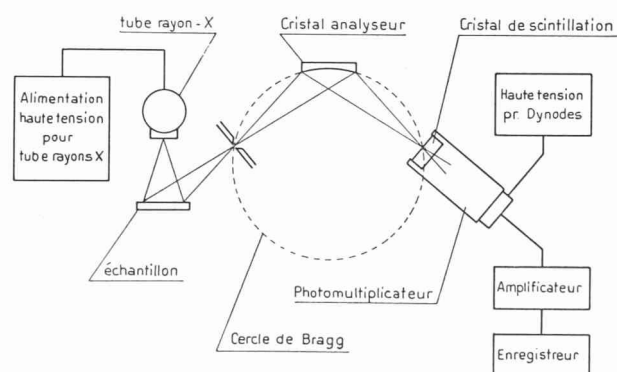


Fig. 3. — Schéma d'un spectromètre à rayons X.

La radiation d'une certaine longueur d'ondes, émergeant de la fente d'entrée située sur le cercle focal (cercle de Bragg), sera diffractée par le cristal orienté suivant l'angle de diffraction et focalisée vers le détecteur. Comme matières pour les cristaux analyseurs ont été proposées avec succès :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ . Toutefois, la recherche de meilleurs cristaux se poursuit et l'on ne doute pas que des progrès sensibles seront réalisés d'ici peu.

#### c) « Neutron activation »

Les applications de la physique nucléaire dans tous les domaines de la science sont extrêmement nombreuses et on découvre chaque jour encore de nouvelles possibilités. Une de ces applications des isotopes artificiels radioactifs est celle de la détection des traces d'impureté dans divers matériaux. Ici encore, cette technique a été développée pour des matériaux utilisés dans les réacteurs atomiques. Le principe de cette méthode est très simple. Un flux des particules nucléaires est utilisé pour produire des isotopes radioactifs. L'activité radioactive induite est ensuite détectée. Connaissant exactement les caractéristiques nucléaires, la teneur de ces éléments peut être déterminée. Heureusement, la plupart des éléments forment des isotopes radioactifs lorsqu'ils sont soumis à une irradiation de neutrons lents.

L'activité  $A$  ou la portion mesurable d'un radioisotope, après  $t$  secondes d'irradiation avec un flux de neutrons  $f$  (flux par  $\text{cm}^2$  et par sec) est donné par l'expression suivante :

$$A = N \cdot f \cdot \sigma (1 - e^{-\lambda t})$$

$N$  : Nombre des noyaux d'un certain élément présent dans l'échantillon.

$\sigma$  : Section efficace, par exemple pour la réaction  $(n, \gamma)$ .

Et  $S = 1 - e^{-\lambda t}$  le facteur de saturation.

$\lambda$  : Constante de décomposition pour le radioisotope en question.

$T_{\frac{1}{2}}$  est le « half-life time » de notre radioisotope. Il

sera déterminé par la relation :

$$\lambda = \frac{0,693}{T_{\frac{1}{2}}}$$

Supposons que le montant de la production de notre radioisotope, c'est-à-dire  $N \cdot f \cdot \sigma$  soit constant pendant l'irradiation, la quantité  $W$  de notre radioisotope est donnée par la relation suivante :

$$W = \frac{A \cdot M}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot f \cdot \sigma \cdot S}$$

avec  $M$  comme poids atomique.

La figure 4 nous montre une courbe caractéristique d'une section efficace pour une réaction  $(np)$  en fonction

de l'énergie des neutrons <sup>5</sup> induits ; courbe relevée par un groupe de chercheurs à l'E.P.F.

$\sigma \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$

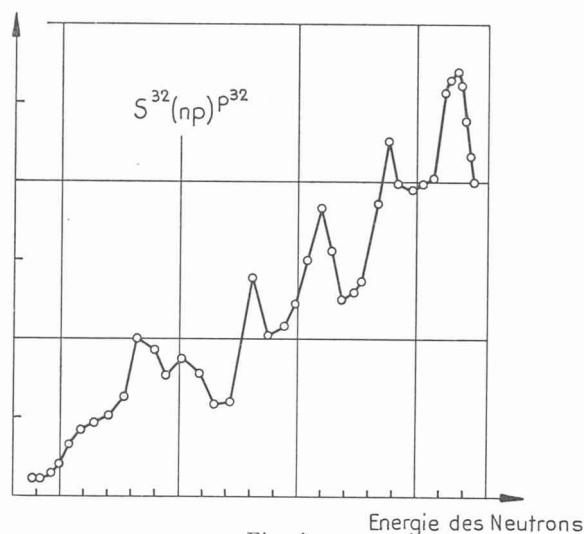


Fig. 4.

Le tableau n° 1 montre quelques résultats d'une analyse <sup>6</sup> des impuretés dans le Si, en mesurant les activités.

TABLEAU 1

Elément déterminé	Isotope mesuré	Teneur en ppm
P	P <sup>32</sup>	0,01
Fe	Fe <sup>59</sup>	0,1
Cu	Cu <sup>64</sup>	0,002
Zn	Zn <sup>69</sup>	0,007
Ga	Ga <sup>72</sup>	0,0001
As	As <sup>76</sup>	0,00002
Ag	Ag <sup>110</sup>	0,001
Cd	Cd <sup>115</sup>	0,0002
Jn	Jn <sup>114</sup>	0,0003
Sb	Sb <sup>122</sup>	0,0003
Tl	Tl <sup>204</sup>	0,008
Bi	Bi <sup>210</sup>	0,01

Si nous comparons la méthode de « neutron activation » avec d'autres méthodes pour la détermination des traces d'impureté, nous constatons qu'une telle sensibilité n'a jamais été atteinte par d'autres moyens.

La figure 5 nous donne une idée de la sensibilité des différentes techniques appliquées.

<sup>5</sup> E. LÜSCHER, R. RICAMO, P. SCHERRER, W. ZÜNTI. Helv. Phys. Acta 23.564.1950.

<sup>6</sup> A. KANT, J. P. CALI, H. D. THOMPSON. Analyt. Chem. 28.1867, 1956.

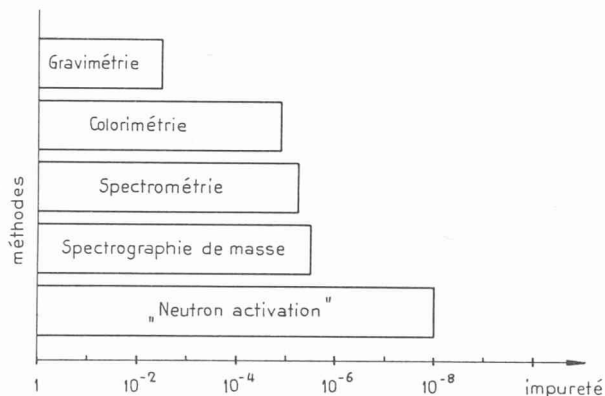


Fig. 5. — Sensibilité des différentes méthodes pour la détection des impuretés.

## 2. Etude du mécanisme des réactions chimiques étudiées à l'aide d'isotopes radioactifs

L'application des isotopes radioactifs est devenue très importante pour l'étude des mécanismes des réactions chimiques. L'isotope radioactif sert à marquer. Le tableau n° 2 mentionne quelques isotopes souvent employés comme indicateurs :

TABLEAU 2

Isotope	Activité	$T_{1/2}$
H <sup>3</sup>	$\beta^-$	12 ans
C <sup>11</sup>	$\beta^+$	20,5 min
C <sup>14</sup>	$\beta^-$	5100 ans
Na <sup>22</sup>	$\beta^+$	3 ans
Na <sup>24</sup>	$\beta^-$	14,8 heures
P <sup>32</sup>	$\beta^-$	14,3 jours
S <sup>35</sup>	$\beta^- \gamma$	87,1 jours
Ca <sup>45</sup>	$\beta^-$	152 jours
Fe <sup>55</sup>	capture K	4 ans
Br <sup>82</sup>	$\beta^- \gamma$	34 heures
J <sup>131</sup>	$\beta^- \gamma$	8 jours
Hg <sup>203</sup>	$\beta^-$	43 jours

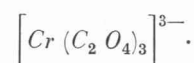
Il existe des isotopes utilisables de presque tous les éléments.

Avec le Br<sup>82</sup> comme élément de marquage, on a pu étudier l'échange du brome en ajoutant du brome élémentaire à une solution aqueuse de bromide de sodium. Cet effet d'échange a pu être expliqué par l'équilibre dans l'eau, auquel on ajoute du brome :



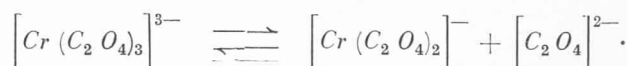
Cet échange du brome peut avoir lieu par l'intermédiaire des ions bromides.

Un autre exemple est l'étude du mécanisme racémique du ion oxalato-chromate qui est optiquement actif.



La racémisation dans une solution aqueuse se produit très rapidement comme réaction du premier ordre.

Grâce à la technique des indicateurs radioactifs, on a pu montrer que la grande vitesse de cette racémisation est due à une ionisation selon la réaction :



Le travail avec des corps radioactifs nécessite des précautions extrêmement soignées, pour éviter une contamination des places de travail.

Le poste de mesure, équipé avec des compteurs Geiger-Müller ou à scintillation, doit bien être séparé de l'endroit de préparation. Un poste de mesure est représenté schématiquement dans la figure 6.

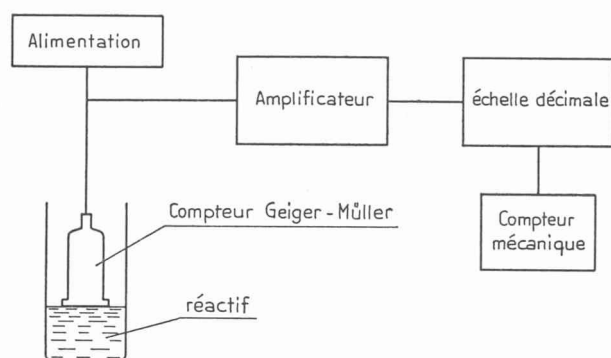


Fig. 6. — Poste de mesure pour isotopes radioactifs.

Les problèmes de diffusion propre dans les métaux, en vue des comportements des matières à haute température, ont occupé beaucoup de chercheurs. Là aussi, les isotopes radioactifs rendent de très grands services. Dernièrement, Lindner et Parfitt<sup>7</sup> ont mesuré la diffusion de magnésium actif  $Mg^{28}$  dans un crystal en  $MgO$  à une température de 1400 à 1600° C.

La figure 7 nous montre la distribution de l'activité initiale et la figure 8 l'activité après une diffusion d'une durée de huit heures à une température de 1495° C.

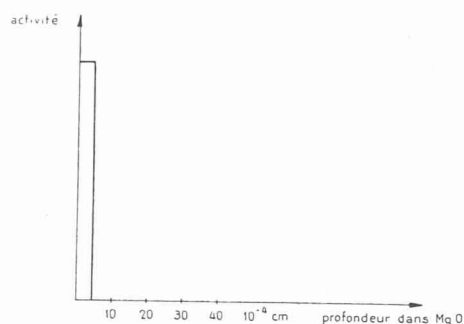
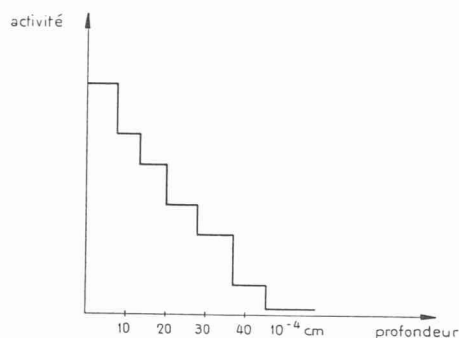


Fig. 7.

Fig. 8. — Distribution de l'activité  $Mg^{28}$  après huit heures.

En se basant sur ces distributions de l'activité de  $Mg^{28}$ , on peut déterminer le coefficient de diffusion  $D$ , qui a été trouvé égal à  $3,59 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  pour une température de 1495°.

<sup>7</sup> R. LINNEN, G. D. PARFITT. J. chem. Phys. 26.182.1957.

### 3. Problèmes de la structure moléculaire

Aux outils « classiques » utilisés pour les recherches de la structure des molécules, telles que la spectroscopie ultraviolette, infrarouge, Raman, la diffraction des rayons X et des électrons, la microscopie électronique et ionique, s'est ajoutée ces dernières années la spectroscopie des micro-ondes. La région spectrale s'étend de 10 000 Megahertz ( $\sim 0,33 \text{ cm}^{-1}$ ) à 200 000 Megahertz environ ( $\sim 6,67 \text{ cm}^{-1}$ ).

La figure 9 montre un schéma de principe d'un tel spectrographe.

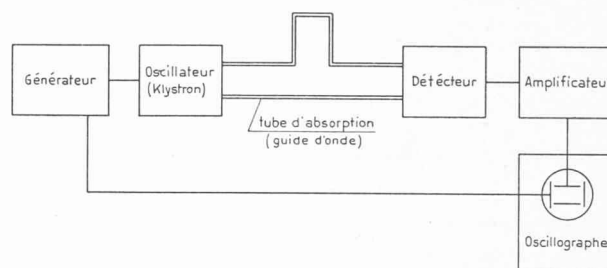


Fig. 9. — Spectrographe à micro-ondes.

L'oscillateur le plus utilisé est un klystron à réflexion. Cette source de rayonnement est très monochromatique, ce qui représente un grand avantage et garantit un pouvoir de résolution extrêmement élevé.

L'onde sortante du klystron traverse un guide d'ondes qui sert en même temps de cuve d'absorption. Les détecteurs sont en silice ou en germanium, sauf pour les longueurs d'ondes très courtes de 0,3 à 3 mm, pour lesquelles on utilise des bolomètres. Avec un tel appareil, on arrive à une précision absolue de la fréquence de  $\pm 10^{-4} \%$ . Le pouvoir de résolution  $\Delta\lambda$  pour une longueur d'onde de  $\lambda = 1,5 \text{ cm}$  est meilleur que  $\Delta\lambda < 0,075 \mu$ .

Cette précision tellement élevée de la spectroscopie des micro-ondes permet une détermination exacte des distances d'atomes dans une molécule qui est nettement supérieure à la détermination par la diffraction d'électrons.

Grâce au pouvoir de séparation qui est également très élevé, on a pu observer pour la première fois des structures hyperfines des raies de rotation ainsi que l'effet Stark et Zeeman de ces raies. La précision est telle qu'on peut calculer avec ces résultats les moments quadripolaires des noyaux et les facteurs  $g$  moléculaires. Les mesures de la largeur des raies d'absorption dans le domaine des micro-ondes sont également d'une grande importance.

Ces largeurs sont exclusivement déterminées par des perturbations des molécules voisines et sont déterminées par les forces intermoléculaires. Avec cette méthode Smith et Howard<sup>8</sup> ont mesuré l'élargissement d'une raie d'absorption de  $NH_3$  provoqué par l'addition des traces d'autres gaz. Se basant sur cet élargissement,

<sup>8</sup> W. V. SMITH, R. HOWARD. Phys. Rev. 79.128.1950.



ils ont calculé d'une façon exacte les moments quadripolaires électriques moléculaires des gaz d'addition.

Il est évident que la spectroscopie à micro-ondes permet d'étudier l'influence des isotopes dans une molécule.

Le tableau n° 3 nous montre la différence des fréquences d'un spectre de rotation<sup>9</sup> de l'oxyde éthylique et du même oxyde dans lequel l'hydrogène a été remplacé par le deuterium D.

TABLEAU 3

Rotation	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> O
0 <sub>0</sub> → 1 <sub>0</sub>	39582 MHz	31943 MHz
2 <sub>-1</sub> → 2 <sub>1</sub>	34158	26565
3 <sub>0</sub> → 3 <sub>2</sub>	39677	35341
3 <sub>1</sub> → 3 <sub>3</sub>	23134	29080

Pour les molécules diatomiques XY, on peut déterminer le rapport de masse de deux isotopes X<sub>1</sub> et X<sub>2</sub> avec une grande précision si on connaît les fréquences  $\nu_1$  et  $\nu_2$  de deux raies spectrales correspondantes. Gilbert et al.<sup>10</sup> ont ainsi déterminé le rapport des masses du Cl<sup>35</sup> et Cl<sup>37</sup> dans une molécule de FCl et ils ont obtenu :

$$Cl^{35}/Cl^{37} = 0,945977 \pm 0,000004.$$

La détermination de cette même valeur avec un spectrographe de masse donne :

$$Cl^{35}/Cl^{37} = 0,945944 \pm 0,000007.$$

On constate que la précision atteinte avec la spectroscopie de micro-onde est supérieure à celle de la spectrographie de masse.

Les méthodes de résonance nucléaire représentent un autre outil moderne. Les bases ont été créées par Bloch<sup>11</sup>. Avec cette méthode, on peut déterminer la fréquence de la précession de Larmor des noyaux d'atomes dans un champ magnétique provenant du Spin.

Cette fréquence de précession est déterminée pratiquement par le moment du noyau et par le champ magnétique de mesure. Mais elle peut être perturbée par l'interaction des atomes voisins. Ces influences de l'action réciproque peuvent donner lieu à un élargissement, déplacement ou structure fine de la résonance.

L'application à la chimie est justement basée sur l'observation de ces effets de perturbation qui permettent d'avoir des renseignements sur la structure des molécules.

Le dispositif de Bloch est montré à la figure 10.

La fréquence du champ à haute fréquence additionnel, induite par un système Lecher, est variée dans un certain domaine pour observer la résonance.

Un tel appareillage de résonance nucléaire a été construit par Manus et Borel<sup>12</sup> dans l'institut de M. le professeur Mercier, à l'Ecole polytechnique de l'Université de Lausanne.

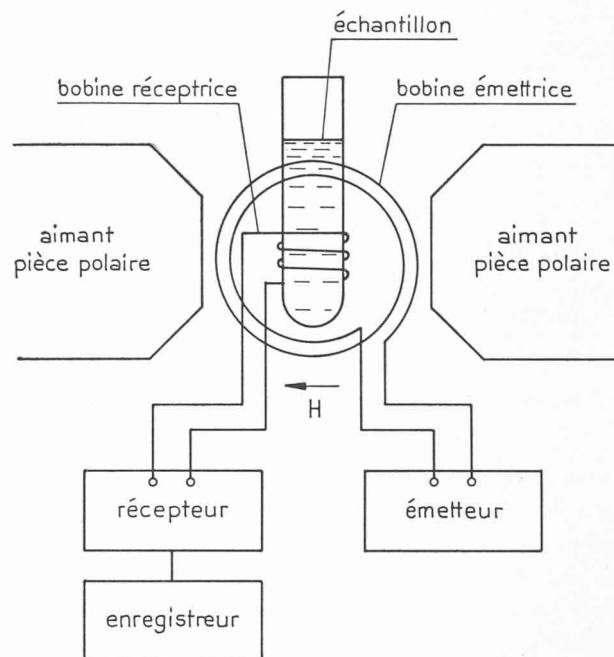


Fig. 10.

Les déplacements de la résonance magnétique du phosphore dans différents molécules, d'après Gutowsky<sup>13</sup> sont indiqués au tableau n° 4 :

TABLEAU 4

Molécule	Déplacement de la résonance
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0
P Br <sub>3</sub>	22,2
P Cl <sub>3</sub>	21,5
Cl (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> P Cl <sub>2</sub>	18,2
P I <sub>3</sub>	17,8
PS Cl <sub>3</sub>	3,08
H <sub>2</sub> PO (OH)	1,38
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OP O Cl <sub>2</sub>	0,64
PO Cl <sub>3</sub>	— 0,54
PO Cl F <sub>2</sub>	— 1,48
H P F <sub>6</sub>	— 11,8

Le déplacement  $\delta$  de la résonance est défini par la relation suivante :

$$\delta = 10^5 \frac{H_r - H_c}{H_r}$$

où  $H_r$  est le champ magnétique de résonance pour la référence (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dans notre cas) et  $H_c$  est le champ pour la molécule à mesurer. Bien que cette méthode de la résonance nucléaire soit encore très jeune, elle a déjà trouvé un grand champ d'application dans les recherches de la structure moléculaire et dans la chimie analytique quantitative.

Avec ces exemples incomplets de quelques méthodes modernes, nous espérons avoir montré l'importance des méthodes physiques dans la chimie actuelle.

<sup>9</sup> G. L. CUMMINGHAM et al. Phys. Rev. 74.1537.1948.

<sup>10</sup> D. A. GILBERT. Phys. Rev. 76.1723.1949.

<sup>11</sup> F. BLOCH. Phys. Rev. 70.460.1946.

<sup>12</sup> C. MANUS, R. MERCIER et al. Helv. Phys. Acta 28.617.1955

<sup>13</sup> H. S. GUTOWSKY, D. W. MC CALL. J. Chem. Phys. 22.162.1954.