## **Avant-propos** en manière de plaidoyer **Christian Amatore**

Il est toujours assez surprenant, et cela serait même navrant si nous n'y étions pas habitués bon gré mal gré, de voir les notions associées au mot chimie dans l'imaginaire collectif. Aucune des nombreuses applications, retombées et utilisations de la chimie dans la vie quotidienne, ne semble pouvoir affecter l'image mésomère du chimiste, qui oscille selon les cas entre celle d'un doux rêveur environné de cornues colorées et fumantes et celle d'un pollueur inconscient. Que l'on compare l'image du chercheur chimiste dans une série télévisée - quand l'une d'entre elles ose inclure un chimiste dans son scénario - à celle qui est par exemple donnée d'un chercheur en médecine... Les raisons et les mécanismes conscients et inconscients qui ont pu façonner cette image de la chimie ont fait l'objet de nombreuses discussions et analyses. Il ne s'agit donc pas de proposer ici une nouvelle interprétation de ce phénomène, mais plutôt de se demander si une telle situation injuste ne se répète pas pour l'électrochimie, cette fois-ci à l'intérieur même de la chimie. De la même manière que seuls les chimistes semblent pouvoir comprendre la problématique de la chimie, il semble que seuls les électrochimistes comprennent celle de l'électrochimie. De la même manière que la très grande diversité de la chimie n'apparaît qu'aux seuls chimistes, celle de l'électrochimie ne semble visible qu'aux électrochimistes. De la même manière que la chimie ne constitue souvent pour les non-chimistes qu'une voie de passage nécessaire malheureusement incontournable, l'électrochimie est généralement perçue comme un mal nécessaire par le chimiste qui y a recours. Le parallèle entre les deux images, celle du chimiste dans l'inconscient collectif et celle de l'électrochimiste vis-à-vis du chimiste, ne s'arrête pas à ces quelques exemples volontairement caricaturaux.

Puisque les chimistes n'ont pas su, jusqu'à présent, modifier l'image de leur discipline, ce fascicule de L'Actualité Chimique n'a pas la prétention de vouloir les convaincre des nombreuses possibilités et applications de l'électrochimie. Et pourtant il correspond à une volonté de ses auteurs, nos collègues J.C. Catonné, M. Comtat, D. Devilliers, J.F. Fauvarque, R. Rosset, et A. Savall, aussi bien que de son initiateur, C. Bailleux,\* ou de nous-même de démontrer, si besoin est, le dynamisme de notre discipline. Pour ce faire, nous avons choisi de nous limiter à la présentation d'un certain nombre d'applications industrielles développées à l'intérieur de l'Hexagone. Cette restriction n'est pas due au fait que nous considérions qu'il s'agisse là du critère absolu de valorisation pour une discipline, fut-elle chimique ; nous reviendrons d'ailleurs sur ce point dans la suite. Ce choix a pour origine le fait que, à notre avis, ce type d'application constitue, pour une discipline, une démonstration non équivoque de sa réalité tant au plan du savoir faire que sur le plan économique.

Tous les aspects industriels de l'électrochimie, même en se restreignant à la France, ne peuvent pas être couverts par l'ensemble des articles qui suivent. En effet, nous avons voulu brosser un tableau assez large de la discipline, tout en veillant, autant que possible, à donner un état assez détaillé de chacun des domaines d'application retenus. Ces derniers incluent naturellement les domaines classiquement reconnus comme parties intégrantes de l'électrochimie industrielle : électrochimie minérale (D. Devilliers) et organique (A. Savall), traitements de surface, usinage électrochimique et traitements des effluents (J.C. Catonné), générateurs électrochimiques (J.F. Fauvarque). Nous avons voulu aussi y faire figurer deux autres domaines, qui pour n'en être pas moins typiquement électrochimiques, lui sont moins classiquement associés; il s'agit d'une part des biocapteurs et des biotechnologies (M. Comtat), et d'autre part de la lutte contre l'entartrage (R. Rosset).

Compte tenu du thème choisi pour ce numéro, nous avons voulu principalement insister sur les aspects préparatifs et appliqués de l'électrochimie. Cela nous a conduit à laisser de côté ce qui est à notre avis l'un des secteurs très prometteurs de la discipline, tout au moins en ce qui concerne ses rapports avec le reste de la collectivité chimique. En effet nous sommes persuadés que les concepts et les techniques d'étude électrochimiques pourront contribuer de manière efficace à éclairer notre compréhension de la réactivité chimique, dès lors qu'ils auront pu diffuser à l'extérieur du champ propre de la discipline. Nous avons conscience que l'on puisse penser qu'il s'agisse là d'un propos, si ce n'est d'un vœu, purement "universitaire". Cependant, que l'on réfléchisse à ce que serait, par exemple, la synthèse organique d'aujourd'hui si elle ne disposait pas de la RMN. Il nous apparaît assez évident que la plupart des identifications de produits et d'intermédiaires de synthèse, et par là les synthèses elles-mêmes, seraient rendues extrêmement difficiles, voire impossibles, sans les informations structurales apportées par cette méthode. Cependant en prenant uniquement pour base un critère préparatif, cette méthode devrait avoir eu un faible impact en chimie de synthèse, aucune synthèse "RMNiste" n'ayant jamais vu le jour, tout au moins à notre connaissance... L'utilisation et le recours quotidien à cette méthode par les chercheurs de laboratoires de synthèse organique, c'est-à-dire a priori par des non-spécialistes de la RMN, constituent cependant des preuves irréfutables de l'utilité de cette technique pour résoudre une partie des problèmes rencontrés en synthèse. Peut-on alors faire un parallèle entre ce que la RMN, par exemple, a pu apporter au chimiste et ce que pourrait lui apporter l'électrochimie? A notre avis il existe une très grande analogie entre les deux situations. Cette analogie n'est évidemment pas directe ; en effet si la RMN est un outil extrêmement puissant sur le plan structural, l'électrochimie est relativement peu performante dans ce domaine. En

<sup>\*</sup> Les différents chapitres constituant ce numéro n'ont pu être réalisés que grâce à la volonté et à l'aide financière de l'EDF, dans le cadre du soutien apporté à la chimie par sa Direction des Etudes et Recherche, sous l'impulsion de MM. A. Bastin et M. Orfeuil. La réalisation matérielle de ce travail n'a pu être menée à bien que grâce au concours actif de l'Institut d'Expertise de l'Ecole Normale Supérieure, en la personne de son Directeur M. W. Mercouroff et de ses membres MM. F. Dallemer, M. Kallala, R. Taieb et

revanche les techniques électrochimiques permettent d'accéder, souvent de manière relativement simple, à une information mécanistique très riche concernant la réactivité d'intermédiaires réactionnels, et ce dans des situations et des conditions analogues à celles rencontrées en chimie homogène "classique". Le développement récent des ultramicroélectrodes a en outre permis l'utilisation de ces techniques, originellement limitées aux milieux assez conducteurs (solvants polaires, force ionique élevée), dans les milieux très faiblement conducteurs (comme par exemple le toluène ou l'hexane) à force ionique très faible, fréquemment mis en jeu en chimie homogène. Deux réticences semblent malgré tout limiter la diffusion de ces techniques hors du cercle traditionnel des électrochimistes moléculaires. Elles ont toutes deux pour origine une mauvaise compréhension de la nature et du rôle de l'hétérogénéité introduite dans une solution par la présence d'une électrode. Cette hétérogénéité, qui se traduit par une structuration spatiale de la solution au voisinage de l'électrode (apparition d'un gradient de potentiel électrique et de gradients de concentrations), laisse généralement à penser que les données cinétiques "électrochimiques" ne valent que pour l'électrochimie. En fait il s'agit là d'un quiproquo évident. En effet, le champ électrique au voisinage d'une électrode n'existe que sur une distance de quelques dizaines d'angströms au delà de l'électrode. Il est donc analogue à celui pouvant exister au voisinage d'un ion en solution homogène, et ne peut affecter des processus chimiques qui ont lieu généralement à quelques microns, voire quelques dizaines de microns de la surface de l'électrode. Ces processus, aussi bien que les phénomènes de diffusion, entraînent par contre une structuration spatiale bien réelle des concentrations au voisinage de l'électrode. Mais cette dernière n'est en aucun cas spécifique à l'électrochimie, puisque de telles structurations spatiales existent bien évidemment à la surface de tout réactif hétérogène (poudre métallique, mélange biphasique...) utilisé en chimie. Bien plus, ces structurations existent aussi en chimie "homogène", dès lors que l'on considère des gammes de temps suffisamment faibles pour que se pose le problème du rôle de ces structurations de concentration sur la réactivité en électrochimie. En effet, bien que le mélange de deux solutions miscibles (par exemple un réactif liquide injecté dans une solution) semble quasiment instantané à notre échelle macroscopique, à l'échelle microscopique, qui est celle de la réaction chimique, la solution se comporte comme un ensemble de petits volumes microscopiques constitués par chacune des deux solutions; les réactions chimiques se produisent alors nécessairement à l'interface entre ces micro-domaines, avec comme conséquence l'établissement de profils de concentration dans chacun des micro-domaines. En ce qui concerne le cas des intermédiaires à durée de vie plus longue (c'est à dire supérieure à la seconde), les réactions chimiques ne sont plus assez rapides pour avoir lieu dans les couches interfaciales et se déroulent donc dans le sein des solutions électrolysées en électrochimie, ou après homogénéisation microscopique des solutions en chimie "homogène". On comprendra donc aisément que, en contradiction avec une idée reçue assez fréquente, la nature interfaciale - malheureusement peut-être trop évidente! - de l'électrochimie ne peut en aucun cas conférer une réactivité chimique particulière aux intermédiaires réactionnels étudiés.

Compte tenu de ce qui précède, on peut être amené à se demander pour quelle(s) raison(s) l'électrochimie n'est pas plus fréquemment utilisée en dehors des laboratoires d'électrochimie? Nous pensons qu'il s'agit là d'une très bonne question. En effet si l'on revient sur la comparaison précédente avec la RMN, on conçoit aisément que la limite n'est pas liée à des problèmes instrumentaux, que ce soit sur le plan du coût des appareillages ou

sur celui de leur difficulté de mise en œuvre. Seuls des aspects théoriques seraient donc à prendre en considération. En effet, l'extraction d'informations cinétiques à partir de données électrochimiques semble nécessiter a priori plus d'expertise que le traitement de cinétiques homogènes. A notre avis, jusque vers les années quatre-vingts, cela constituait certainement une très importante limitation (même pour beaucoup d'électrochimistes!) dans la mesure où ces traitements nécessitaient à la fois des connaissances spécifiques et l'accès à des moyens de calculs importants pour l'époque. Depuis une dizaine d'années, cette difficulté est devenue un faux problème dans la mesure où le développement de l'informatique personnelle et l'apparition de logiciels conviviaux permettent à des utilisateurs "non-experts" d'extraire facilement la plupart des informations cinétiques contenues, par exemple, dans un voltamogramme. Cela place les utilisateurs non-spécialistes de l'électrochimie dans une situation tout à fait analogue à celle vécue par la plupart des utilisateurs de la RMN ou de la RPE. En effet, parmi tous les chimistes faisant appel chaque jour à l'une de ces deux techniques, combien seraient seulement capables d'énoncer clairement tous les principes qui régissent l'allure des spectres qu'ils utilisent - heureusement! - malgré tout?

Nous avons successivement envisagé trois raisons possibles - qu'il s'agisse de la spécificité apparente du système électrode-solution, des aspects instrumentaux ou enfin des difficultés d'interprétation - qui auraient pu expliquer a priori la faible diffusion des techniques électrochimiques à l'extérieur du champ propre de la discipline. Aucune d'entre elles n'est apparue pouvoir constituer un obstacle sérieux, voire même réel, à cette diffusion. Comme, sur la base de notre propre expérience, nous refusons de croire que la raison fondamentale - mais non avouée - de cet état de fait soit de nature plus scientifique, c'est à dire liée à un désintérêt du reste de la collectivité pour les résultats apportés par la discipline, il faut bien rechercher une explication de toute autre nature. Une tentative d'explication, en forme de boutade, consisterait à admettre que les scientifiques pourraient avoir quelques fois un comportement très voisin de celui de leurs concitoyens non-scientifiques. Il faudrait alors considérer qu'ils puissent avoir quelques réticences à faire spontanément ce qu'ils n'ont pas appris à faire lors de leur apprentissage de scientifique, ou dont l'intérêt ne leur est pas démontré par leur entourage immédiat. On pourrait alors en déduire que puisque les méthodes et les concepts de l'électrochimie ne sont généralement enseignés qu'aux futurs électrochimistes - à l'exception des quelques bases dispensées aux futurs physico-chimistes -, il devrait être très difficile aux techniques électrochimiques d'espérer passer un jour la porte des laboratoires de synthèse ! Il en découlerait, par exemple, que le même chimiste organicien qui n'a pas hésité il y a quelques années à se plonger dans la chimie des composés organométalliques, pour améliorer ses synthèses, aurait très peu de chances de penser spontanément à inclure une étape électrochimique dans un schéma de synthèse. Il en résulterait que les seuls problèmes synthétiques que l'on viendrait confier à l'électrochimiste seraient ceux à propos desquels la "science reconnue" se serait révélée impuissante ; en quelque sorte on ferait appel à l'électrochimiste comme l'on peut faire appel à un rebouteux ou à la Vierge de Lourdes, selon ses convictions, lorsque la médecine officielle est impuissante. Naturellement, à l'exception d'un très faible nombre de cas - presque miraculeux - de rémission spontanée, on se verrait confirmé dans ses convictions que l'électrochimie est une curiosité, peut-être intéressante par certains de ses aspects folkloriques, mais certainement peu douée sur un plan synthétique. L'énormité de ces conclusions devrait nous conduire à douter de la vérité du postulat initial, quoique...