

l'actualité chimique

Janvier
Février
1994

N°1

ISSN 01519093



- La formation
des chimistes
- La sécurité
dans
les laboratoires

DUNOD



S O M M A I R E

É D I T O R I A L	■ <i>L'Actualité Chimique</i> : nouveaux développements, J.-B. Donnet	3
C O U R R I E R / P O I N T D E V U E	■ <i>Woodward enseignant. Ecriture des noms en « ane »</i>	4
E N S E I G N E M E N T	■ Demain la chimie : des formations d'ingénieurs diversifiées	
	– Allocution du ministre de l'Enseignement supérieur et de la Recherche F. Fillon	5
	– Les mutations de l'industrie chimique. Nouveaux métiers. Nouveaux besoins, F. Bazile	7
	– Les écoles de chimie et de génie chimique de la Fédération Gay-Lussac, J.-C. Bernier	9
	– Les filières d'accès aux écoles d'ingénieurs chimistes de la Fédération Gay-Lussac, J. Gelas	13
	– <i>I have a dream....</i> , G. Montel	15
	■ Photolyse du bleu de méthylène par une amine. Une expérience pour illustrer le cours de photochimie, D. Burget, C. Carré, P. Jacques	16
I N D U S T R I E	■ Les piles au lithium	
	– Générateurs électrochimiques au lithium. L'enjeu économique, D. Devilliers, M. Vogler	21
	– Piles et accumulateurs au lithium, M. Broussely	25
	– Cyclabilité de l'électrode de lithium, J.-F. Fauvarque	34
	■ <i>En bref</i>	40
R E C H E R C H E	■ La place du chercheur dans la vulgarisation scientifique, D. Kunth	41
	■ Électrochimie et chute ohmique. Avantages comparés des méthodes de coupure du courant et de réinjection et de l'emploi des ultramicro-électrodes, P. Cassoux, R. Dartiguepeyron, C. David, D. de Montauzon, J.-B. Tommasino, P.-L. Fabre	49
	■ <i>En bref</i>	56
H I S T O I R E D E L A C H I M I E	■ La chimie avant Lavoisier, D. Fauque	57
	■ Il y a cent ans	64
N O U V E A U T É S	■ Appareils	65
	■ Produits et matériaux	69
	■ Protection et sécurité	71
S F C I N F O	■ Activités	I
	■ Manifestations	VI



La cortisone par Raoul Dufy (avec l'aimable autorisation de Roussel Uclaf)

Rédaction

Rédacteur en chef
Raymond Hamelin

Rédacteur en chef adjoint
Thérèse Chaudron

Rédacteur
Miren Helou

Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page
Evelyne Girard

Coordinateur relations extérieures
Gérard Perreau

Comité de rédaction
G. Balavoine (Orsay)
G. Bram (Orsay)
J. Buendia (Roussel Uclaf)
P. Caro (Cité des Sciences)
D. Decroq (IFP)
J.-P. Foulon (lycée Henri IV)
J.-P. Guetté (CNAM)
R. Hamelin (SFC)
J.H. Lefour (Ecole polytechnique)
P. Leprince (IFP)
J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem)
G. Montel (INP, Toulouse)
R. Ouliac (Rhône-Poulenc)
G. Ourisson (ULP, Strasbourg)
A. Picot (ICSN, Gif-sur-Yvette)

Publication analysée par

Chemical abstracts service
indexée dans la base de données PASCAL.

Édition

DUNOD Editeur
15, rue Gossin
F. 92543 Montrouge Cedex
Tél.: (33-1) 40 92 65 00
Fax: (33-1) 40 92 65 97

Coordination éditoriale et fabrication
I. Margerin et J.-F. Timmel

Maquette
Andréas Streiff

Imprimerie
AGP - 28240 La Loupe

ISSN 0151 9093
Commission paritaire en cours

Publicité
Mercura Press
38, rue du Château des Rentiers
75013 Paris
Tél. : (33-1) 44.24.25.99

Abonnements
Dunod-Abonnements
15, rue Gossin
F-92543 Montrouge Cedex
Tél. : (33-1) 40 92 65 00
Fax : (33-1) 40 92 65 97

Prix de vente au numéro : 200 FF

La revue *L'Actualité Chimique* est une publication de Gauthier-Villars, société anonyme, constituée pour 99 ans au capital de 3 089 600F. Siège social, 17 rue Rémy-Dumoncel, 75014 Paris. P.D.G. : J. Lissarrague. Actionnaire: Bordas S.A. (99,8 % des parts). **Direction de la publication:** J. Lissarrague.



L'Actualité Chimique

Revue de la Société française de Chimie

250, rue St Jacques, 75005 Paris,
Tél. (33-1) 43 25 20 78,
Fax. (33-1) 43 25 87 63,

éditée par Dunod.

Tarifs

L'Actualité Chimique
(7 numéro par an)

Particuliers/Institutions

France	950 FF
Export	1100 FF

Etudiant*

France	360 FF
Export	500 FF

* Sur présentation de la carte d'étudiant

Membres de la SFC

Tarif préférentiel

Index des annonceurs

Alsyl	p. 39
CNRS	p. 55
Fluka	p. IV couv.
Parker	p. 33
SFC	p. III couv.
Sigma-Aldrich	p. 14
Techniques de l'ingénieur	p. II couv.

© DUNOD, 1994

Tous droits réservés
Dépot légal : Avril 1994

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

Tous les membres de la SFC savent que *L'Actualité Chimique* joue un rôle important dans la vie de notre association. Elle est l'organe d'expression de la communauté des chimistes. Elle est aussi la source d'un souci majeur, car elle pèse lourdement sur les ressources de notre société.

Dans le premier numéro de 1993, il y a donc un an, j'annonçais qu'une année de réflexion et d'expériences devait conduire à renouveler la présentation de la revue, à mieux l'adapter à sa mission de vecteur d'opinions diverses.

Ce travail a été réalisé, sous la direction énergique de Raymond Hamelin, par une équipe technique renforcée et un ensemble de collègues convaincus,

agissant individuellement dans leur domaine de spécialité (industrie, enseignement secondaire ou supérieur, recherche, histoire de la chimie, etc.) et collectivement dans le cadre d'un comité de rédaction fort actif et jouant volontiers de la critique constructive.

Les plus grands noms de l'industrie chimique et de l'université figurent au sommaire de l'année 1993.

Le résultat est tangible : tous les témoignages confirment l'intérêt croissant de nos lecteurs, membres ou non-membres de la SFC.

Plus probant encore : plusieurs éditeurs, parmi les plus grands, au vu de ce qu'est devenue *L'Actualité Chimique*, ont manifesté spontanément leur désir d'aider la SFC dans son projet.

Un accord a été conclu avec les éditions Dunod. Le présent numéro est le premier fruit d'une coopération dynamique. Amplifiant l'effort assuré jusqu'ici par la seule SFC, cette coopération autorise les plus grands espoirs.

Ceux-ci ne pourront être atteints, voire dépassés, que si les chimistes comprennent que dans une société aussi "médiatisée" que la nôtre, la disponibilité d'une revue d'opinion, bien diffusée, est primordiale.

Chimistes, lisez *L'Actualité Chimique*. Mieux : réagissez à ce que vous y lisez. Contribuez à sa rédaction. Le "Courrier des lecteurs" vous est ouvert.

Sans possibilité d'expression, la liberté que l'on exige au sein d'une association démocratique n'est qu'une illusion.

J.-B. Donnet
Président de la SFC

*"Sans possibilité
d'expression
la liberté n'est
qu'une illusion"*

R.B. Woodward enseignant

L'*Actualité Chimique* a publié (décembre 1993, p. 63) un texte remarquable de Mademoiselle Woodward sur son père. Cela me conduit à vous faire part de quelques souvenirs personnels.

"All right! Last time, we have seen that...". Une entrée en matière stéréotypée : la cigarette venait d'être éteinte verticalement et jetée avec précautions, la boîte métallique contenant les craies de couleur venait d'être ouverte et posée sur le coin droit de la table, parallèlement à ses bords, et Woodward pouvait commencer son cours. Immuable cravate bleue, costume strict, bleu marine ou beige clair, impeccable ; regard un peu flou derrière les épaisses lunettes ; sourire un peu lointain. Silence : le temps de dessiner, sans hâte, une première formule dans le coin en haut à gauche du tableau : une formule dont les hexagones réguliers paraissaient tracés par un architecte, une formule qui était celle qui, à la fin du cours précédent, se trouvait dans le coin en bas à droite du tableau : la dernière formule que nous avions sur nos notes. Puis, le "cours-prétexte" : la structure de la citrinine par exemple. Pourquoi la citrinine ? certainement pas parce que cet antibiotique toxique pouvait prétendre à une priorité. Mais c'était l'occasion d'une première parenthèse sur les énols, d'une deuxième parenthèse sur les spectres UV, d'une troisième parenthèse sur les spectres IR (en 1950, bien sûr, ni spectres de RMN, ni spectres de masse ; autrement, les parenthèses se seraient multipliées !). Ou bien alors, pas la citrinine, mais la calicanthine. "Qu'est-ce ?" Qu'importe ! Un alcaloïde pour lequel avait été proposée une structure dont Woodward comparait ce qu'elle laissait prévoir de sa réactivité avec les réactions décrites, une structure dont il nous faisait peu à peu douter, qu'il analysait en termes de biosynthèse probable (longue parenthèse sur les biosyn-



thèses d'alcaloïdes, déduites bien avant qu'elles ne soient prouvées expérimentalement), une structure dont il nous convainquait peu à peu qu'elle devait être fautive, et qu'il nous laissait chercher (sans la trouver) jusqu'au prochain "All right! Last time...".

À la fin de chaque cours, si les Polaroids avaient déjà été inventés, une photo du tableau aurait pu servir de résumé. Toutes les craies de couleur avaient été utilisées ; par exemple, le rouge avait servi exclusivement à marquer des centres nucléophiles ; le bleu, des centres électrophiles ; le vert, des flèches de réactions réversibles ; le violet, des réactions aboutissant à des culs de sacs ; le rose, les parties de la structure restées douteuses. La taille des hexagones n'avait pas varié d'un millimètre ; les formules étaient alignées sur des horizontales ou des verticales parfaitement parallèles ; de temps en temps, une flèche en biais rejoignait deux formules dix minutes après qu'elles aient été écrites, écrites là où elles allaient devoir se trouver dix minutes plus tard. Aucune formule n'avait été effacée. Les cinquante minutes de cours avaient été utilisées d'une traite, entre deux cigarettes : il était temps de ranger la boîte de craies de couleur, de sortir une cigarette, de l'allumer avec précision, et de partir.

Les conférences de Woodward étaient pendant longtemps des spectacles de la même précision que ses cours, en plus personnel, et de niveau forcément plus élevé. Qui, y ayant assisté, pourrait oublier la présentation de la synthèse de la strychnine, à Zurich, lors du Congrès IUPAC de 1955 ? Un immense tableau, dans l'amphithéâtre de physique, peu à

peu rempli avec la rigueur que j'ai décrite plus haut, sur deux lignes de formules où pas un radical n'était remplacé par R ou X, et la dernière flèche, du coin en bas à gauche, verticale, vers la formule de la strychnine qui était la synthèse était achevée.

Guy Ourisson
ULP, Strasbourg

Écriture des noms en "ane"

À la p. 66 du numéro mai-juin 1989 de *L'Actualité Chimique*, je lis que, pour revenir à une écriture analogue à l'écriture anglo-saxonne, il est recommandé d'écrire à nouveau les hétérocycles à terminaison -anne avec un seul "n", contrairement à ce qui était recommandé depuis une trentaine d'années.

Pouvez-vous me dire ce qui est recommandé pour les autres composés organiques tels que "uréthane" ?

Michel Baulé
MBChimie, Romans

La désinence "anne" a été proposée à l'origine par V. Grignard pour les hétérocycles oxygénés afin de traduire la terminaison anglaise "an" en respectant la prononciation ("pyran" donnant "pyranne") et d'éviter toute confusion avec les hydrocarbures saturés. La simplicité de cette dernière suggestion, reprise dans les Règles de 1965, a conduit, dans les années qui suivirent, à son application extensive en français et éventuellement à des noms tels que "tropanne" ou "xanthanne" (*Précis de Chimie Organique*, V. Grignard, 4e éd., Masson, Paris, 1958). En vue de se rappro-

cher de la présentation internationale définie par l'IUPAC, le Groupe francophone de Terminologie a recommandé d'utiliser dorénavant, de manière systématique, la terminaison "ane" pour tous ces composés (*L'Actualité Chimique*, mai-juin 1989, p. 65) et d'écrire par exemple : pyrane, tropane, xanthane, etc.

Le cas des uréthanes, distinct de celui des hétérocycles, peut paraître incertain car les deux orthographes ont coexisté dans les manuels français et même dans le grand Traité de V. Grignard où l'on trouve "uréthane" au tome I et "uréthane" aux tomes XIII et XIV (2e éd., Masson, Paris, 1947). Cette incertitude ne peut manquer de se perpétuer du fait de l'ignorance qu'ont certains auteurs d'ouvrages d'enseignement des nouvelles recommandations. Ainsi trouve-t-on dans un traité récent (*Chimie Organique*, K.P.C. Vollhardt, Éd. Universitaires, 1990) "uréthane" et d'ailleurs aussi "furanne".

En accord avec les dernières recommandations et avec les spécialistes de chimie macromoléculaire, il y a lieu, si l'on souhaite utiliser ce terme, de revenir à "uréthane" proposé en 1833 par J.B.A. Dumas, et d'écrire de même "polyuréthane" dans le cas des polymères correspondants.

J. Rigaudy
ESPCI, Paris

Demain la chimie : des formations d'ingénieurs diversifiées

Le 8 décembre 1993, un colloque sur les formations d'ingénieurs diversifiées pour des métiers d'avenir a été organisé, à la Maison de la Chimie à Paris, par l'Union des Industries Chimiques (UIC) et diverses associations de la chimie (en particulier la Société Française de Chimie).

Allocution du ministre de l'Enseignement supérieur et de la Recherche

François Fillon*

Je voudrais tout d'abord saluer l'heureuse initiative prise par les différents partenaires que sont l'Union des Industries Chimiques, le Conseil National des Ingénieurs et Scientifiques de France, les sociétés savantes de la chimie, la Fédération Gay-Lussac et les associations de professeurs en vue d'organiser le présent colloque. Il m'apparaît exemplaire que ces différents organismes aient su conjuguer leurs efforts pour réunir aujourd'hui les représentants du monde industriel comme les responsables des écoles d'ingénieurs autour d'un thème important : quelles sont les formations les plus adaptées à un monde changeant comme celui de l'industrie chimique ?

Je suis très conscient du rôle de l'industrie chimique au cœur de l'activité économique de notre pays. Est-il nécessaire de souligner ici que les performances de cette industrie nous place au 5^e rang mondial des pays producteurs et au 3^e des pays exportateurs du secteur ? La France bénéficie d'une industrie chimique puissante et dynamique, assise sur une longue tradition de qualité, mais dont il ne faut cependant pas sous-estimer la fragilité, d'où la nécessaire attention qu'il convient de porter à ce secteur.



François Fillon, ministre de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.

Cette fragilité tient à la nécessité de concevoir et d'élaborer sans cesse de nouveaux produits, satisfaisant des exigences toujours plus hautes de propriétés spécifiques, d'efficacité, d'évolution temporelle contrôlée et de production à moindre coût financier et environnemental. Vous connaissez la sensibilité actuelles de nos sociétés à ces dernières questions. A cet égard, je voudrais souli-

gner combien notre société doit dépasser la perception négative qu'elle peut avoir de l'activité industrielle chimique, en la considérant comme une source de pollution majeure. Il me semble bien au contraire que ces questions sont désormais au centre de toute décision industrielle : je pense, en particulier, au souci du devenir après usage des matériaux et produits élaborés par l'industrie chimique. D'autre part, bien d'autres activités humaines seraient synonymes de dégradation de l'environnement si les sciences chimiques n'étaient précisément pas utilisées pour prévenir ou guérir leurs conséquences dommageables. Ces exigences nouvelles en matière d'environnement ainsi que l'évolution rapide de la demande rendent la compétition internationale particulièrement vive, d'autant plus vive que tous les pays du monde n'imposent pas à leurs entreprises les mêmes exigences de contrôle des effluents et de sécurité. Dans ces conditions, la lourdeur des investissements est fortement pénalisante si on ne veille pas à en assurer l'optimisation. Il y a un impératif d'innovation pour la réalisation de nouvelles molécules ou de nouveaux matériaux et pour l'optimisation de leurs procédés de production. Je pense en particulier aux produits à forte valeur ajoutée pour lesquels notre pays doit encore améliorer ses performances et qui exigent des personnels, techniciens supérieurs et ingénieurs hautement qualifiés.

* Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, 1, rue Descartes, 75231 Paris Cedex 05. Tél. (1) 46.34.35.35.

Résoudre de tels problèmes suppose le recours à de multiples disciplines académiques : synthèse, modélisation numérique, génie des procédés, biologie, automatisme, ... Il est indispensable que nous formions au meilleur niveau les spécialistes compétents et créatifs, capables de s'adapter aux nouvelles problématiques. Notre pays a, en particulier, besoin d'ingénieurs chimistes. Aujourd'hui, 7000 ingénieurs représentent le dynamisme de la chimie française. Il faut réfléchir ensemble à améliorer ultérieurement les formations dispensées pour préparer la relève dans les meilleurs conditions.

La formation de base commence dès le lycée et je me réjouis de constater que la réforme des enseignements de la troisième jusqu'à la terminale va dans le sens d'une attention supérieure portée à vos disciplines. Cet effort en faveur de l'enseignement de la chimie est sans conteste à poursuivre grâce au concours de tous : enseignants, personnels techniques et partenaires industriels. L'exemple des Olympiades de la chimie qui proposent aux meilleurs élèves une compétition stimulante mérite d'être encouragé et élargi.

Puis vient l'étape des classes préparatoires et des premiers cycles universitaires. Une réforme du fonctionnement et des programmes des classes préparatoires est, comme vous le savez, en gestation. Après une longue, trop longue sans doute, étape de réflexion qui s'est déroulée sur plusieurs années, il nous appartient désormais de conclure cette démarche dont l'urgence n'échappe à personne si l'on veut assurer une coordination harmonieuse entre les évolutions déjà engagées des enseignements du secondaire et les enseignements supérieurs. Les enseignements doivent être réellement préparatoires à la formation que dispensent les écoles d'ingénieurs. Il est donc essentiel que vos communautés contribuent activement à ces réflexions ainsi que vous vous y êtes déjà largement engagés. L'industrie chimique doit satisfaire, de nos jours, un grand nombre d'exigences. Une démarche pertinente semble alors non d'élargir démesurément le spectre des connaissances de chaque ingénieur, mais plutôt de diversifier les formations en privilégiant les interactions entre les différents partenaires au sein d'une même entreprise ou

au sein d'une même unité de production. C'est précisément là, l'un des objets de ce colloque. Je vous assure que je serai particulièrement attentif aux conclusions de vos travaux sur ce sujet important.

Dernier volet, la formation reçue au sein même de l'école. Je voudrais souligner le rôle essentiel de la formation par la recherche dans la formation de nos ingénieurs. Dans la mesure du possible, la recherche dans les écoles doit d'ailleurs être favorisée. Il convient que nous adaptions, si nécessaire, certaines de nos formations doctorales à une meilleure prise en compte des besoins industriels et que, pour sa part, l'industrie favorise par une politique d'embauche éclairée ce mode de formation qui semble la plus apte à garantir à long terme notre compétitivité internationale. Il faut aller dans le sens d'un partenariat plus étroit. J'en donnerai quelques exemples. Le premier est entre enseignement et recherche. Il faut mieux coordonner l'implantation des laboratoires de recherche avec celle des établissements d'enseignement en chimie comme dans d'autres disciplines. Il en va du renforcement de l'aspect expérimental de la chimie. Autre partenariat, celui entre les écoles : des rapprochements comme la Fédération Gay-Lussac me semblent l'amorce de réseaux qui permettront une meilleure distribution des efforts. Il y a, enfin, un dernier partenariat à soutenir, je l'ai déjà signalé, celui entre écoles et industrie. Certaines écoles ont plus un profil industriel. C'est grâce à un rapprochement accru avec le monde socio-économique que ces dernières pourront répondre à certains besoins plus spécifiques du monde de la production.

Je tiens à souligner l'importance de la concertation qui doit unir nos efforts. Aujourd'hui encore, je compte sur votre concours pour m'aider sur un chantier qui me tient particulièrement à cœur : celui de la mise en place d'une véritable filière technologique clairement identifiée. Je constate une certaine confusion autour des diverses formations qui se sont progressivement créées au fil des années. La place des IUP en est l'exemple le plus récent. C'est ensemble que nous pourrions surmonter ces difficultés et donner à notre pays cette filière dont le besoin se fait fortement sentir.

Sigles utilisés

- BTS** Brevet de Technicien Supérieur
- CEA** Commissariat à l'Énergie Atomique
- CEGCHIM** Centre d'Études Supérieures de Génie et Ingénierie Chimique
- CNRS** Centre National de la Recherche Scientifique
- CPE** Chimie Physique et Électronique (Lyon)
- CPGE** Classes préparatoires aux Grandes Écoles
- CPI** Classes préparatoires Intégrées
- DEA** Diplôme d'Études Approfondies
- DEUG** Diplôme d'Études Universitaires Générales
- DUT** Diplôme Universitaire de Technologie
- EAHP** École d'Application des Hauts Polymères (Strasbourg)
- EHICS** École Européenne des Hautes Études des Industries Chimiques de Strasbourg
- ENSC** École Nationale Supérieure de Chimie
- ENSCCF** École Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand
- ENSCL** École Nationale Supérieure de Chimie de Lille
- ENSCR** École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes
- ENSI** Écoles Nationales Supérieures d'Ingénieurs
- ESCOM** École Supérieure de Chimie Organique et Minérale (Cergy-Pontoise)
- ESPCI** École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris
- FGL** Fédération Gay-Lussac
- GATT** General Agreement on Tariffs and Trade
- ICPI** Institut de Chimie et Physique Industrielle (Lyon)
- INSA** Instituts Nationaux des Sciences Appliquées
- IUP** Instituts Universitaires Professionnalisés
- IUT** Instituts Universitaires de Technologie
- PAST** Professeur Associés à Temps Partiel
- SFC** Société Française de Chimie
- SCI** Société de Chimie Industrielle
- IUC** Union des Industries Chimiques

Les mutations de l'industrie chimique. Nouveaux métiers. Nouveaux besoins

Francis Bazile* président de l'UIC

Il est toujours risqué de faire des prévisions notamment chiffrées dans tous les domaines. Les futurologues excellent à expliquer le passé et à montrer combien il était prévisible ; pour le futur, ils préfèrent surtout se placer à l'horizon du siècle plutôt qu'à 10 ans !

La même difficulté se rencontre dans le domaine de la formation des ingénieurs. Il faut pourtant se contraindre à l'exercice, non pour croire totalement aux chiffres avancés et les prendre pour vérités absolues, mais pour chercher à dégager les tendances "lourdes", celles qui sont valables pour les 10 années à venir ou plus, et les distinguer le plus clairement possible des tendances à court terme, dues aux variations de conjoncture.

Il convient d'abord de bien voir où nous en sommes à fin 1993.

La première observation est que le système français de formation des ingénieurs chimistes a réussi dans le passé. Les besoins de l'industrie chimiques ont été très correctement satisfaits ; la meilleure preuve de ce fait étant la réussite de cette chimie française.

Après plusieurs restructurations, les plus importantes étant intervenues au cours des dix dernières années, notre chimie est devenue internationale et compétitive en face de ses grands concurrents. Cela ne s'est pas fait sans de bons ingénieurs chimistes. Mais n'oublions pas que notre chimie a failli être marginalisée, voire disparaître du seul fait de sa trop grande dispersion initiale. Retenons cette remarque : le succès et la compétitivité ne sont pas souvent compatibles avec trop de foisonnement et de dispersion.

L'industrie chimique, en France, emploie environ 7000 ingénieurs chimistes et ils ont bien répondu aux attentes de cette industrie.

* Union des Industries Chimiques, 14, rue de la République, Cedex 99, 92909 Paris-La Défense. Tél. : (1) 46.53.11.00.
Fax : (1) 46.53.11.05.



François Bazile, président de l'UIC.

Le problème est donc simple à poser. Il faut maintenir cette bonne adéquation, en quantités et en qualités, entre le système de formation et les besoins de l'industrie. Cela exige que l'on tienne compte des grandes évolutions - des grands défis devrait-on dire - qui sont devant nous. Essayons de les définir et d'en dégager les orientations, à 10-20 ans, qu'il convient d'adopter pour la formation de nos futurs ingénieurs chimistes et pour avoir une idée de leur nombre.

Deux défis essentiels, indiscutables quant à leur existence se présentent :

- *L'internationalisation de notre chimie* : nul ne la met en doute. Cette tendance ne se renversera pas, même si, suivant des secteurs de la chimie, des ajustements apparaîtront (chimie de base, hors chimie fine, devenant plus "continentale" ; chimie fine, parachimie et pharmacie se développant plus vite et étant toujours plus mondiales). Il faut donc être compétitif au plan mondial.

- *Les produits, procédés et technologies* deviendront de plus en plus complexes et performants pour répondre aux besoins des utilisateurs et, paradoxalement, seront

encore moins protégés qu'aujourd'hui. Un très gros effort de recherche et d'innovation est donc indispensable.

Les nouveaux pays industrialisés développeront leur chimie et ne respecteront pas complètement avant longtemps (10 à 15 ans) les règles internationales de la propriété industrielle.

Les négociations en cours de l'*Uruguay Round* et le projet d'accord final, sur lequel les industries chimiques de la "triade" (Europe, Amérique du Nord, Japon) ont donné leur accord, sont là pour nous prouver le caractère indiscutable de ces deux défis de base.

Pour participer au développement mondial, non discuté, et en principe plus fort pour la chimie que pour les autres industries, celle-ci "pénétrant" de plus en plus ses marchés porteurs, il faudra relever ces défis. Aucun pays ne peut éviter d'y être confronté.

Dans le contexte ainsi décrit, de quels ingénieurs chimistes aurons-nous besoin et surtout quelle devra être leur culture de base, celle qu'il est souhaitable de leur faire acquérir dès leur formation ?

En pratique, deux cultures de base, classiques d'ailleurs, sont à envisager si l'on veut réellement tenir compte des défis précédents.

La culture des "généralistes"

Nos ingénieurs chimistes de cette catégorie devront, notamment, être capables d'accéder aux responsabilités les plus élevées et les plus globales des entreprises. Ce seront aussi, sans être exhaustif, des chercheurs ou des ingénieurs de génie chimique. Ils devront tous bénéficier d'une formation caractérisée par les éléments suivants :

- très forte base scientifique, physique et chimique ;
- préparation aux multiples problèmes industriels de la chimie, le génie chimique, bien sûr, mais aussi tous les autres ;
- ouverture sur les besoins des marchés et, notamment, sur la chimie de spécialités, au sens le plus large du terme ;

– notion claire de l'existence de la compétition mondiale et, plus généralement, préparation au caractère international de leur futur métier, notamment par exemple par la formation aux techniques de l'information et de la veille scientifique et technologique ;

– enfin développement du goût de l'innovation et du travail en équipe, sans lesquels il n'y a pas de réussite.

Cette formation sera donc fondamentalement pluridisciplinaire. Elle demeurera comme aujourd'hui fondée sur la "chimie", mais sera, beaucoup plus largement qu'aujourd'hui, orientée vers "l'industrie chimique", son contexte et son aval.

La qualité de cette formation, comme le recrutement des élèves devront évidemment permettre d'être au niveau des meilleurs chimistes formés aux États-Unis, en RFA et au Japon.

La culture des "spécialistes"

Cette spécialisation, terme à prendre au sens "approfondissement" et "expertise", pourra revêtir de nombreux aspects :

– fonctions industrielles de base, par exemple : fabrication, contrôle, analyse, construction, organisation des unités de production, sécurité et environnement, fonction technico-commercial, etc.,

– spécialisation sectorielle de la chimie : chimie de formulation, secteurs d'application de la chimie de base ou de spécialités, etc.

La formation correspondante comportera :

– également une solide formation physique, chimique et de génie chimique de base ;

– un approfondissement, dans les domaines choisis, des aspects technologiques et d'application, et plus généralement des méthodes de mise en œuvre industrielle des disciplines enseignées.

Il va de soi que ceux à qui l'on dispensera une telle formation devront avoir une ouverture d'esprit sur les aspects, déjà plusieurs fois mentionnés, de la compétition mondiale dans le domaine qu'ils auront choisi.

Cette répartition en deux cultures est surtout destinée à mettre en évidence les "tendances" lourdes évoquées au début : en résumant simplement, l'on ne fera pas de bonne industrie chimique dans le futur sans de bons chimistes "généra-

listes" et "spécialistes" de cette industrie.

Il n'est pas possible de "hiérarchiser" ces deux cultures. Nous avons trop le goût de la hiérarchisation dans notre pays et il faut savoir y résister. Elle doivent être de même niveau et, finalement, donner les mêmes chances. L'histoire de l'industrie prouve d'ailleurs qu'heureusement la formation initiale, aussi importante soit-elle, n'est pas déterminante pour toute une carrière.

Rappeler que dans la chimie il faut, comme ailleurs, de bons généralistes et de bons spécialistes peut paraître banal, si cela ne conduisait pas à se poser des questions sur la formation d'aujourd'hui. Notre enseignement répond-il complètement au "cahier des charges" précédent. Ne sommes-nous pas encore trop marqués par la nécessité (qu'il ne faut pas perdre de vue) d'enseigner la "science" chimique en vue de la recherche et du génie chimique, mais en traitant encore comme des compléments, certes utiles, mais qu'il n'est pas "indispensable" d'approfondir les aspects industriels, commerciaux et internationaux de notre industrie ?

Ne doit-on pas finalement mieux équilibrer notre enseignement entre la "science" chimique et les disciplines industrielles et notamment tous leurs aspects modernes.

Telles sont, je crois, les questions de base que nous devons nous poser.

Ces questions exprimées sous cette forme peuvent paraître provocantes dans la mesure où elles n'ont évidemment pas été complètement ignorées jusqu'à maintenant. Elles n'appellent d'ailleurs pas de réponses lapidaires, mais, par contre, elles doivent guider plus que par le passé notre réflexion sur les programmes et l'organisation de notre formation.

L'on peut faire alors un parallèle avec l'industrie, car l'enseignement n'échappe pas, et n'échappera plus du tout, dans le futur, aux notions de coût et de compétitivité, pain quotidien de l'industrie depuis toujours.

La dispersion industrielle que j'ai mentionnée précédemment, et qui existait jusqu'en 1980, aurait conduit la chimie française, comme je l'ai dit, à ne plus figurer parmi les plus grands du monde, sans la constitution de deux "pôles" industriels de taille internationale : Rhône-Poulenc, la chimie d'Elf

Aquitaine, et la création d'un ensemble de chimie très spécialisée autour de Total également compétitif et international.

C'est pourquoi, nous avons souvent dit que, pour former de bons chimistes "généralistes", l'émergence en France de quelques grands centres de formation compétitifs, en termes de coût et de qualité, était indispensable. Et que, parallèlement, la formation des "spécialistes", au sens indiqué plus haut, nécessitaient des centres de même niveau, mais très "focalisés" sur les domaines choisis, en petit nombre pour chaque centre. Et, finalement, que si cela était réalisé nous n'avons pas besoin d'autres structures pour la formation de base.

Ce ne sont pas des considérations a priori qui ont orienté ces réflexions, mais l'observation des lois, naturelles, de l'évolution des systèmes organisés, l'industrie et la formation en étant deux exemples.

Il ne m'appartient pas de dire comment cela peut se réaliser, de toute manière, progressivement et dans le respect des valeurs existantes et des potentiels acquis. C'est fondamentalement le rôle des responsables de l'enseignement de bien prendre conscience des changements nécessaires et d'agir en conséquence. Il appartient à l'industrie, par contre, d'exprimer ses besoins, et ensuite d'encourager les évolutions qui lui semblent les plus appropriées à répondre au problème posé. Nous continuerons d'essayer de remplir ce rôle.

La question des flux demeure à aborder. Il ne faut pas non plus l'esquiver.

Deux observations doivent être faites : l'industrie chimique ne recrute que 35 à 40 % des ingénieurs chimistes ; mais les "autres activités industrielles" en recrutent autant. Au total, les "activités industrielles" représentent 70 à 80 % des débouchés de nos écoles. Ne nous trompons pas sur le sens de cette répartition en deux catégories. Nos ingénieurs diplômés sont tous chimistes et, pour l'essentiel, choisis et recrutés pour cette qualité d'ingénieur chimiste. Cela signifie simplement, ce que nous avons signalé précédemment, qu'il y a de la chimie dans toutes les activités, et non pas seulement dans l'industrie chimique. Or les grands défis évoqués concernent à peu près toutes les activités industrielles et, même si les taux de développement peuvent être plus ou moins spécifiques

des activités, ce sont bien 70 à 80 % des ingénieurs chimistes diplômés qui sont et seront concernés par l'industrie.

La question des "flux" doit alors être envisagée à la lumière de ces remarques.

La conjoncture très sévère à laquelle nous sommes confrontés, qui conduit les entreprises à réduire fortement leurs embauches, ne doit pas être une base de référence. Ceci étant précisé, deux constatations s'imposent :

- Le "renouvellement" des ingénieurs chimistes, chiffre un peu théorique mais non sans fondement, conduirait à embaucher un peu plus de 200 ingénieurs chaque année par l'industrie chimique en France (7 000 ingénieurs ayant des carrières d'environ 35 ans). Les chiffres supérieurs observés à la fin des années 80 correspondent à un renouvellement plus important qu'en tendance, dû notamment aux grands plans sociaux de ces mêmes années et à un excès d'optimisme.
- Si l'on tient compte des tendances lourdes évoquées ci-dessus de la chimie : croissance, performances, internationalisation, excellence, ce chiffre peut être porté à 300, voire 400, dans les années à

venir et ensuite croître au taux observé pour la croissance de la chimie en tenant compte, dans l'autre sens, des gains de productivité.

Si l'on extrapole alors à l'ensemble des "activités industrielles", l'on parvient à 600 à 800, avec donc une certaine croissance. Il est vrai que ce chiffre, ou mieux cette fourchette, ne peut pas être précisé plus, les ajustements (disons 100) devant relever précisément des observations de l'évolution de la croissance de manière à ajuster périodiquement les flux à prévoir.

En dehors de ces ordres de grandeur, d'autres chiffres, quelquefois cités, ne sont pas raisonnables et conduiront à ce que nous connaissons trop souvent : des étudiants formés et diplômés sans débouchés réels. C'est l'un des grands maux de notre époque auxquels notre pays n'a pas échappé.

Arrivé à ce stade, le titre de mon intervention "nouveaux métiers, nouveaux besoins" n'a pas été prononcé, en apparence tout au moins.

La réalité en effet, c'est-à-dire le contexte compétitif que je vous ai décrit, lui, est bien nouveau et, au risque de

paraître un peu excessif, il est déjà assez largement mis en place. Les hommes politique, comme il arrive quelquefois avec le Gatt (encadré "sigles utilisés p. 6) et l'*Uruguay Round*, ne font qu'accompagner ce mouvement irréversible d'ouverture généralisée sur le monde. Les réflexes "protectionnistes" que nous voyons apparaître ici et là à cette occasion sont, d'ailleurs, les preuves de cette prise de conscience de l'évolution inéluctable en cours, que les négociations du Gatt rendent simplement plus évidentes pour tout le monde.

Les "nouveaux" chimistes de nos écoles porteront les mêmes noms qu'aujourd'hui, mais leur formation, si je vous ai convaincus, tiendra de plus en plus compte des défis cités. Ce seront les mêmes et ils seront très différents à la fois.

Si la prise en compte de ces défis a bien lieu, si les orientations nécessaires sont bien définies et toutes les conséquences ensuite tirées, alors il faut être optimiste sur l'avenir de notre formation à la chimie, qui demeurera, j'en suis persuadé, parmi les meilleures du monde.

Les écoles de chimie et de génie chimique de la Fédération Gay-Lussac

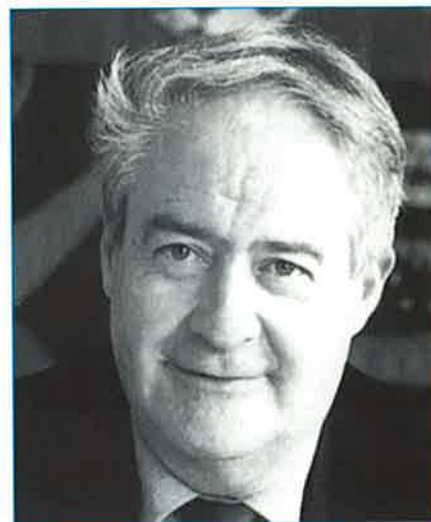
Jean-Claude Bernier* directeur de l'EHICS et de l'EHP

La Fédération Gay-Lussac (FGL), qui rassemble les 13 écoles (ENSI) de chimie et de génie chimique du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche et cinq écoles "privées" unies avec plusieurs organismes tels que l'UIC, la SFC, la SCI et le CESGICHIM, constitue une instance de concertation entre le dispositif de formation supérieure, la profession et les sociétés

savantes de la chimie. Cette instance créée en 1988 n'a aucune équivalence, en France, dans d'autres secteurs économiques

Les écoles, constituent 18 centres de formation répartis sur 13 sites géographiques (figure 1).

Elles forment environ 1100 ingénieurs par an, c'est dire qu'elles ont des promotions comprises entre 60 et 100 élèves ingénieurs et donc un total d'élèves en formation de l'ordre de 200 à 300 par site. Leur répartition sur le territoire national est historique : certaines sont issues d'instituts créés par les sociétés industrielles de la région (Mulhouse, Paris, Lyon, Marseille), d'autres sont issues d'instituts de chimie de facultés qui se sont tournés après 1946, vers des



Jean-Claude Bernier, directeur de l'EHICS et l'EHP, président du Pôle universitaire de Strasbourg, ancien président de la Fédération Gay-Lussac

* École Européenne des Hautes Études des Industries Chimiques de Strasbourg (EHICS), 1, rue Blaise Pascal, BP 296, 67008 Strasbourg. Tél. : 88.41.68.00. Fax : 88.61.78.52.

** École d'Application des Hauts Polymères, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg. Tél. : 88.41.65.00. Fax : 88.61.04.62.

formations plus industrielles, et ont acquis vers cette époque leur vocable de "ENSC" reconnu par la Commission des titres d'ingénieurs.

Une des caractéristiques de la plupart de ces écoles est d'être assez fortement en liaison avec le tissu universitaire qui les entoure, notamment dans le domaine de la recherche. Leur statut d'établissement à caractère administratif, rattaché à une université, de 1984 ou d'établissement dans un INP traduit assez bien leur situation d'indépendance dans l'interdépendance et leur totale autonomie dans leur mission pédagogique.

Un enseignement qui a évolué

Issus du modèle académique, les professeurs étaient souvent, dans les "sixties", professeurs de faculté et les élèves-ingénieurs suivaient en majorité les cours de licence. La différenciation légère se décelait par des volumes de travaux pratiques plus élevés, des cours de chimie industrielle, quelques stages dans l'industrie. Après les années 1970 et plus encore après 1973 et les deux chocs pétroliers, l'évolution a été assez nette, les cours ont le plus souvent été spécifiques, les programmes se sont différenciés des programmes de maîtrise et seuls restent encore communs, dans la

plupart des cas, quelques cours de DEA et de 3^e année, donc de 3^e cycle. On peut réfléchir à cette évolution, je pense qu'il y eut au moins quatre raisons :

- L'augmentation importante des effectifs dans les universités a conduit à un enseignement de masse qui devenait incompatible avec une population d'élèves sélectionnés et un encadrement fort, de formations à vocation professionnelle.

- Les programmes de maîtrise évoluaient vers des spécialités trop orientées vers la recherche et des horaires légers avec une formation plus pointue et moins généraliste que celle d'un ingénieur.

- L'introduction dans le cursus (à la demande de la profession) des disciplines sciences de l'ingénieur et de formations complémentaires, en gestion, sécurité, langues, management, qui finissent par représenter une moyenne de 10 à 20 % dans les écoles, particularisait l'enseignement de l'élève-ingénieur par rapport à l'université.

- L'émergence de spécialités : science des matériaux, chimie du médicament, génie analytique, métallurgie chimique, formulation, sécurité et environnement, chimie de l'eau, etc. n'étaient pas, à l'origine, dans des cursus académiques, mais ont été dans les écoles des champs

d'innovation et d'expérience pédagogique incompatibles avec une procédure lourde d'habilitation nationale.

De la même façon, les structures temporelles ont évolué :

- des stages plus longs, passant de 1 à 6 mois en moyenne, plus variés (technicien/ingénieur en entreprise, recherche et développement, certains à l'étranger), des possibilités d'échange avec des universités en Angleterre, aux États-Unis, en Allemagne,

- des formes d'enseignement en travaux pratiques privilégiant les projets avec objectifs l'autonomie au lieu de l'initiation dite par "manip. tournantes",

- l'introduction de langues dans les cours scientifiques et examens tient compte de l'évolution européenne, voire mondiale de notre industrie.

Un potentiel de recherche

Si l'enseignement, du fait de l'autonomie pédagogique de nos établissements, a divergé de celui des facultés de chimie, la recherche a progressé souvent en synergie, en complémentarité de la recherche universitaire et avec l'aide du CNRS.

La formation par la recherche a pris une place importante (plus de 40 DEA dans lesquels les écoles sont impliquées), plus de 700 élèves suivent des DEA et plus de 1000 thésards font des recherches dans les laboratoires des écoles. Environ 250 thèses sont publiées par an. Les départements de recherche des écoles représentent environ 100 laboratoires d'accueil, dont 60 sont associés au CNRS.

Ceux qui suivent l'actualité au CNRS ne peuvent qu'être frappés du dynamisme que montrent les laboratoires des écoles présentes sur tous les fronts dans les évolutions récentes, dans des unités propres (Bordeaux, Mulhouse, Nancy, Toulouse), de nouvelles unités mixtes (Strasbourg, Montpellier) ou de jeunes unités récemment associées (Mulhouse, Lille).

C'est plus de 1500 personnels permanents, 2500 avec les stagiaires et thésards présents dans les départements recherches des écoles. Les moyens financiers y sont également importants puisqu'en dotation de base État + CNRS, ils approchent 50 MF. En recherche contractuelle et CEE, ils dépassent 70

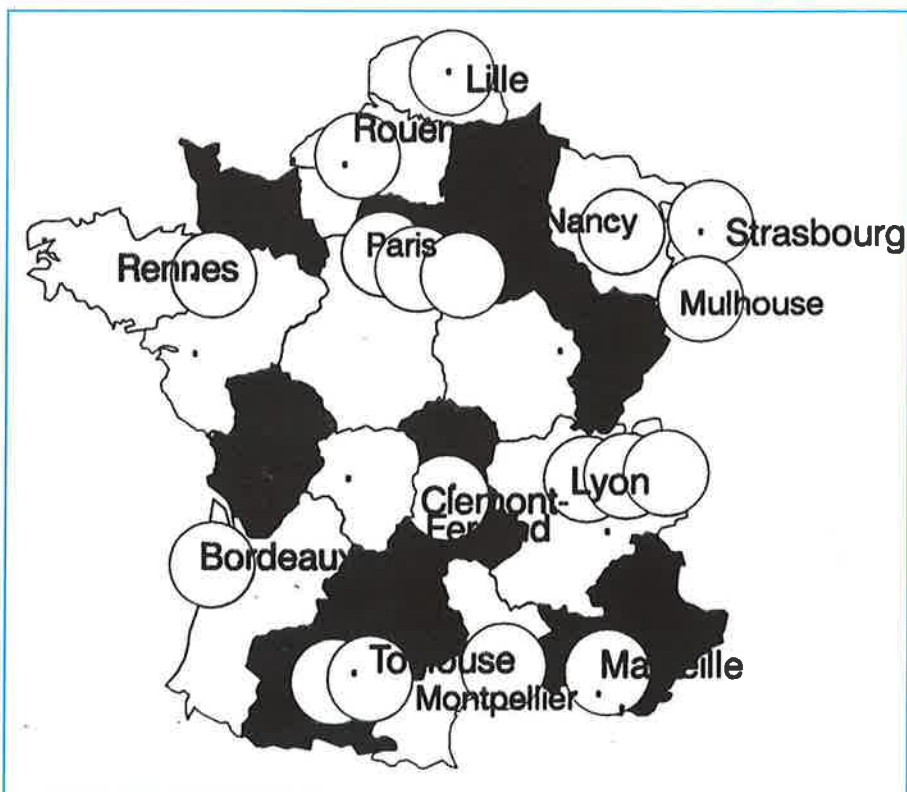


Figure 1 - 18 écoles (chimie et génie chimique) réparties sur 13 sites.

MF. C'est donc de 120 à 130 MF, hors salaires, qui y représentent les moyens de fonctionnement de la recherche.

Les caractéristiques de la recherche dans les écoles sont très diverses. Elles sont à la fois très fondamentales, avec des groupes de réputation internationale dont l'illustration la plus éclatante a été donnée par l'ESPCI de Paris avec le prix Nobel de P.-G. de Gennes, en physique. Elles sont aussi ancrées avec la réalité industrielle dans de nombreux domaines, notamment le génie chimique ou le génie des procédés, ici encore de haut niveau international. Avec près de 100 brevets par an, 400 contrats de recherche et développement, avec des partenaires industriels, la recherche se nourrit d'une réflexion amont basée sur des préoccupations de marchés et de procédés, c'est la condition "humboldienne" d'un enseignement professionnel de qualité dans nos établissements.

Une réponse adaptée aux préoccupations industrielles ?

Établissements de tailles moyennes, implantés dans des villes universitaires, rattachés à des universités scientifiques de grande valeur, deux types de critiques leur sont régulièrement faites :

- leur enseignement et leur position par trop académique, avec les risques de sclérose et de non-préoccupation des vrais problèmes industriels,
- leur taille trop petite conduisant pour l'État payeur à une critique sur les coûts d'encadrement et pour l'industrie à une crainte de moyens sous critiques.

L'UIC et la FGL s'en sont expliqués fin 1992 et ont résumé leur discussion de façon franche et exemplaire dans *L'Actualité Chimique* de novembre-décembre 1992 (p. 387). Nous n'y reviendrons pas.

La contradiction de ces deux principales critiques n'aura pas échappé à un lecteur attentif et je voudrais, à l'aide de quelques arguments simples, essayer d'apporter des éléments de réponse.

- L'origine universitaire des enseignants dans les écoles est un fait incontournable et leur mode de recrutement et d'avancement relève donc évidemment des statuts de l'Éducation nationale. Encore faut-il signaler qu'une proportion non négligeable de collègues est passée par une structure de type industriel (CEA, entre-

prise...), que les fortes relations contractuelles en recherche en amènent de fort nombreux à être consultants. Enfin, les procédures PAST (professeurs associés à temps partiel) peuvent amener, plus qu'avant, des ingénieurs de l'industrie à faire partie du corps professoral. Actuellement environ 5 à 10 % des cours sont faits par des ingénieurs de l'industrie.

J'ajoute que l'évolution des enseignements, dans des disciplines non académiques, plus facile dans des structures moyennes, a été abondamment pratiquée comme je l'ai montré précédemment et que les anciens de 55 ans, à qui l'on décline les mots clés des programmes, sont souvent surpris de la rénovation qui leur a été apportée.

La Fédération Gay-Lussac, par la concertation avec la profession, la mise en commun d'expériences ou de nouvelles thématiques, les possibilités d'échanges dans le futur constitue un "plus" incontestable qui va vers une réponse plus rapide aux préoccupations de nos clients : les industries.

- "Small is beautiful (but expensive)", comment, dans une situation économique tendue et difficile, sortir de ce dilemme ? Il faut d'abord rappeler que si la production de masse permet de réduire les coûts, l'exemple actuel de la chimie montre que ce sont les petites productions sophistiquées, la chimie fine, qui sauvent les bilans des grands groupes ou font des performances financières étonnantes en 1993. Il n'est donc pas sûr que créer de grandes cathédrales et s'aligner sur un taux d'encadrement de 1 enseignant pour 16 étudiants, au lieu de 1 pour 8 (valeur moyenne pour les universités comparées aux écoles), soit finalement une économie intelligente pour la nation

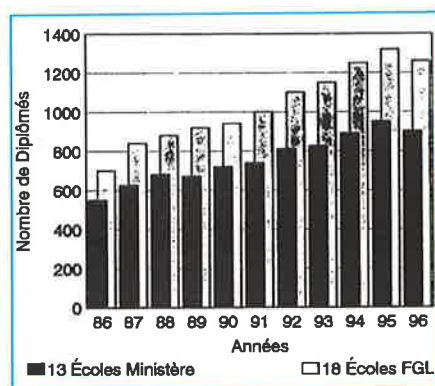


Figure 2 - Comparaison du nombre de diplômés entre les écoles ministère et les écoles FGL.

en terme d'efficacité d'enseignement et de formation.

Il faut ensuite rappeler que l'insertion presque générale sur un campus universitaire amène l'utilisation de moyens d'infrastructures et de moyens lourds : bibliothèques, centres d'informatiques, plate-forme d'analyse, centres de transfert (dont souvent, dans ce dernier cas, les écoles ont été les initiateurs), instituts de recherche, etc. Ceci modère l'appréciation de "taille critique" qu'on ne manquerait pas d'attribuer à une école de chimie qu'on implanterait au beau milieu du Larzac.

Dans les discussions récentes avec l'industrie sur la formulation, l'analytique, le génie industriel, la chimie de synthèse, la sécurité des installations, les classes préparatoires, il a toujours été possible, dans un temps réduit (1 à 3 ans), de répondre aux préoccupations des industriels par des réalisations concrètes. Un exemple plus frappant : la formation continue. Plus de 250 stages de formation continue sont proposés par année aux industriels de la chimie et des autres secteurs par les écoles, avec trois ou quatre champions (Lyon, Nancy, Marseille, Montpellier, pour citer les plus actifs), la diversité des thèmes proposés est étonnante, la lecture du catalogue 1994 de CPE Lyon est très instructive à ce sujet !

Les flux d'ingénieurs et de docteurs.

Le nombre d'ingénieurs formés dans les ENSI était passé par un maximum dans les années 75, pour descendre, de façon assez significative, dans les années 1980 et atteindre un niveau de l'ordre de 700/an en 86, les 13 écoles du ministère ayant à cette époque un flux de 530.

Sous l'influence conjointe :

- des industriels, devant les perspectives optimistes de 1985 à 1990,
- du ministère de l'Éducation nationale, notamment après 1988 et le rapport Descomps,
- des procédures de contractualisation des établissements avec le ministère sur objectifs, notamment quantitatifs, les effectifs ont suivi une courbe ascendante, dont la pente sur les 10 dernières années était de 6 % pour les écoles du ministère et de 6,7 % pour la totalité des établissements de la FGL, avec des écarts notables suivant les écoles autour

de cette valeur moyenne. Cette politique a fait passer de 700 en 1986 à 1100 ingénieurs en 1993 les flux de diplômés. L'effet d'augmentation, qui va encore se faire ressentir durant deux ans, fera passer par un maximum de l'ordre de 1300 en 1995, pour baisser à environ 1250 en 1996.

De la même façon, le nombre de docteurs, de l'ordre de 130 en 1986, est monté à environ 250 en 1992 et va probablement s'accroître jusqu'à 350, compte tenu du report d'entrées en vie active que l'on constate globalement.

Face à ces flux, le retournement de la conjoncture économique, bien que la chimie se trouve moins "sinistrée" que d'autres grands secteurs tels que l'électronique, la métallurgie, l'habillement, etc. n'est pas sans inquiéter. En effet, deux faits se télescopent, d'une part l'arrivée sur le marché des promotions de diplômés actuellement plus importantes, compte tenu des efforts qui nous avaient été demandés de 1988 à 1990 et, d'autre part, l'attentisme des employeurs, qui ont freiné les investissements, et donc les embauches, notamment en chimie lourde compte tenu des surcapacités. Ces faits se traduisent au niveau des embauches par :

- une offre dans nos services de placement qui n'a jamais été aussi basse, de l'ordre de 50 % de ce que nous avions connu dans les années 1989/1990. Plus grave, l'offre "débutant" a subi une érosion plus accentuée encore,
- une structure d'offre de type modifiée, les fonctions technico-commerciales arrivant largement en tête devant la production et la recherche-développement.

Des préoccupations et des évolutions

Il est donc clair que les ENSI de chimie, comme toutes les formations supérieures, devront s'adapter à ce nouveau panorama. Nous savons, par le dernier rapport 1992 des statistiques des universités allemandes, paru dans *Nachrichten aus Chemie-Technik und Laboratorium*, 1993 (7/8) 41, que le nombre de docteurs en chimie (comparable à la population d'ingénieurs en chimie en France) atteindra un sommet de 2400 en 1994 et que les propositions les plus vraisemblables vont conduire à le réduire à 1600 dans les années 2002. Les écoles de chimie avaient su, lors de

la période des chocs pétroliers, réduire globalement leurs effectifs pour les remonter par la suite. Je pense qu'une modulation raisonnable de ce type, accompagnée d'une diversification, serait adaptée. Nos efforts devraient s'inspirer d'un bon marketing commercial :

- privilégier la qualité de nos recrutements, et ici les quelques statistiques disponibles montrent nettement l'augmentation des mentions au baccalauréat dans nos populations,
- diversifier nos options en élargissant le champ de formation (génie industriel, polymères, informatique, environnement, technico-commercial, formulation, analytique, sécurité, etc.) pour avoir un spectre plus large qui permette un placement diversifié dans les industries chimiques, parachimiques et autres, y compris dans les services,
- regrouper localement, dans les sites où cela est possible, les forces dans des pôles fédératifs permettant d'avoir, sans doute, des économies d'échelle, mais surtout un potentiel et des synergies améliorant la qualité de la formation.

Dans cette fin de millénaire où la morosité et la frilosité semblent l'emporter, il serait indigne pour nous, enseignants et formateurs, d'adopter une mentalité de retraité inactif et de céder au courant général de lamentations. En effet :

- nous bénéficions de dispositifs légers suffisamment souples capables de s'adapter à une conjoncture, encore suffit-il de faire preuve d'imagination, de réflexes et de savoir, quand c'est nécessaire, laisser tomber le carcan académique, pour innover,
- nous avons aussi un devoir d'accueil car si les meilleurs bac C, c'est-à-dire une partie des meilleurs d'une génération de jeunes devait être exclue, ce serait sans doute à désespérer d'un système et de la société,
- dans des conditions infiniment plus difficiles, dans une Europe en ruine, une poignée d'hommes et de femmes, ont su de 1945 et 1950 élaborer et nous léguer un système de formation performant. L'histoire jugera si nous avons ensemble été capables de l'améliorer, le développer au service de la nation :
- nous devons dire à nos clients, les industries, que même en période difficile, on préserve "les bijoux de famille", mais on préserve aussi l'avenir, la trans-

mission du savoir-faire et de la culture d'entreprise, et qu'il faut aussi trouver de nouvelles conditions de premier emploi.

Le schéma d'augmentation moyen de niveau des personnels dans la chimie privilégiera à terme les niveaux I et II. L'évolution des métiers plus qualifiés, des produits en Europe à plus forte valeur ajoutée va tendre pour le long terme à une population de cadres moyens et supérieurs plus importante. Les créneaux de la formation permanente, les nouveaux secteurs, la simulation numérique, la maîtrise globale des processus industriels, le recyclage, la nanochimie, etc. sont porteurs de marchés nouveaux. Précéder le marché, et non le suivre, a toujours été une bonne stratégie de marketing industriel. Remuons nous les méninges avec nos jeunes élèves-ingénieurs, soyons optimistes avec eux, nous rajeunirons !

N'avons-nous pas à réfléchir ensemble et pas seulement sur la structure d'enseignement, mais aussi sur la structure d'entreprise. Le "surgérer" n'entraîne-t-il pas le "sous-entreprendre" ? L'esprit de gestion ne tue-t-il pas l'esprit d'entreprise ? La conjoncture ne doit pas fausser notre jugement de fond, cette panne de consommation n'est-elle pas une panne d'innovation et pas seulement technique, mais aussi socio-économique ?

Le moteur de la reprise sera l'innovation, gardons précieusement en Europe l'une de nos seules richesses : la matière grise.

Les filières d'accès aux écoles d'ingénieurs chimistes de la Fédération Gay-Lussac

Objectifs - Moyens - Évolution

Jacques Gelas* président de la Fédération Gay-Lussac

Une préoccupation majeure de toute formation d'ingénieur est de recruter les meilleurs étudiants possibles. La vigilance des écoles de chimie a toujours été particulièrement appelée sur ce problème. Au cours des dernières années, spécialement depuis la création en 1987 du Club Gay-Lussac transformé en Fédération Gay-Lussac (FGL), une attention constante a été portée à l'amélioration du recrutement, tout en veillant à l'élargir suffisamment pour que de bons éléments trouvent leur place dans nos écoles grâce à un choix de voies d'accès raisonnablement diversifié.

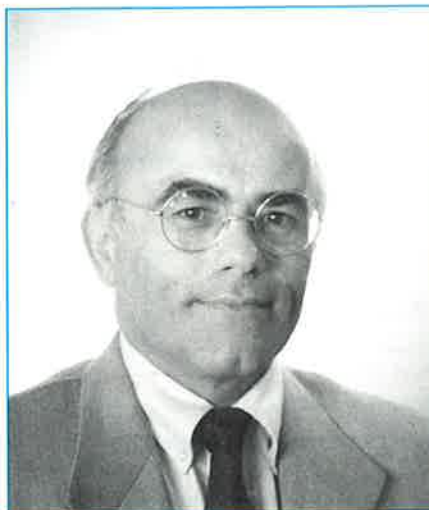
Il est possible de fixer trois objectifs principaux au recrutement d'élèves-ingénieurs : améliorer en permanence la qualité et la motivation des candidats ; offrir des voies d'accès et des passerelles évolutives à tous les bons candidats originaires de cursus variés et maîtriser les flux d'accès en adéquation avec les besoins économiques.

Pour chacun de ces objectifs, on indiquera rapidement les moyens mis en œuvre par les écoles de la FGL.

L'amélioration constante de la qualité et de la motivation des candidats

Elle réside notamment dans la capacité d'attirer les lycéens et les étudiants vers les études, les écoles et les professions de la chimie. Dans ce but, parmi les moyens particulièrement mis en place récemment, on peut signaler, sans établir une hiérarchie :

- La politique générale d'image de la chimie et des secteurs industriels correspondants. Même si beaucoup reste à faire, il faut souligner que, dans le public, l'image d'entreprises qui connaissent des succès scientifiques et commerciaux



Jacques Gelas, président de la Fédération Gay-Lussac, directeur de l'ENSCCF.

(présence de la chimie française et européenne dans le monde entier ; conquête du marché américain ; croissance industrielle particulièrement spectaculaire de la chimie française entre 1985 et 1990) est très favorable pour susciter des vocations. Bien sûr, la crise économique actuelle risque de remettre en question cette image favorable de notre industrie, mais ceci n'est malheureusement pas réservé à la chimie.

L'amélioration générale de l'image de la chimie a, faut-il le rappeler, largement bénéficié de l'attribution récente de prix Nobel honorant la chimie française.

- Les actions de promotion et d'information menées directement auprès des lycéens. Au premier rang de ces opérations, il faut bien évidemment citer les Olympiades de la chimie créées et organisées depuis maintenant dix ans, grâce à l'action convergente de nombreux acteurs industriels (Union des Industries Chimiques) et enseignants, aussi bien sur le plan local que sur le plan national et dont les retombées positives sont reconnues unanimement.

D'autres actions viennent compléter le dispositif : opération "Conférences dans les lycées" (lancée par la Société de Chimie Industrielle et relayée par les

écoles de la FGL) ; actions menées individuellement par les écoles elles-mêmes et qui sont nombreuses et variées (forums et salons, "portes ouvertes", expositions, etc.).

Enfin s'agissant des réformes des programmes et du concours portant sur les classes préparatoires aux grandes écoles (CPGE), des améliorations importantes ont été réalisées (création du groupe Concours polytechniques) ou sont en cours (meilleure prise en compte attendue de la chimie dans les nouveaux programmes). Il faut également saluer l'effort qui est accompli pour une meilleure perception de la chimie dans le projet de réforme des programmes des lycées et collèges ; les écoles de la FGL (harmonieusement réparties sur le territoire national) sont prêtes à aider les établissements du second degré pour la mise en place de travaux pratiques et/ou de démonstrations.

Des voies d'accès

Tout au long de cursus variés, elles doivent être offertes aux meilleurs lycéens et étudiants motivés pour des études de chimie dès l'obtention du baccalauréat. Dans ce but, le recrutement doit être nécessairement diversifié et représente une véritable richesse de nos écoles. Afin de réagir rapidement en fonction des circonstances, le temps de "modulation" des filières d'accès (en termes qualitatifs et quantitatifs) doit être le plus réduit possible.

Ainsi les écoles de la FGL, tout en maintenant (et en participant à leur amélioration) les voies traditionnelles d'accès :

- la voie privilégiée du concours national sur le programme des classes préparatoires aux grandes écoles,
 - le concours sur le programme des DEUG scientifiques des universités,
 - les entrées sur titres des meilleurs DUT ou BTS,
- souhaitent développer et diversifier la

* École Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand (ENSCCF), ensemble scientifique des Cégeaux, BP 187, 63174 Aubière Cedex. Tél. : 73.40.71.45/46. Fax : 73.40.70.95.

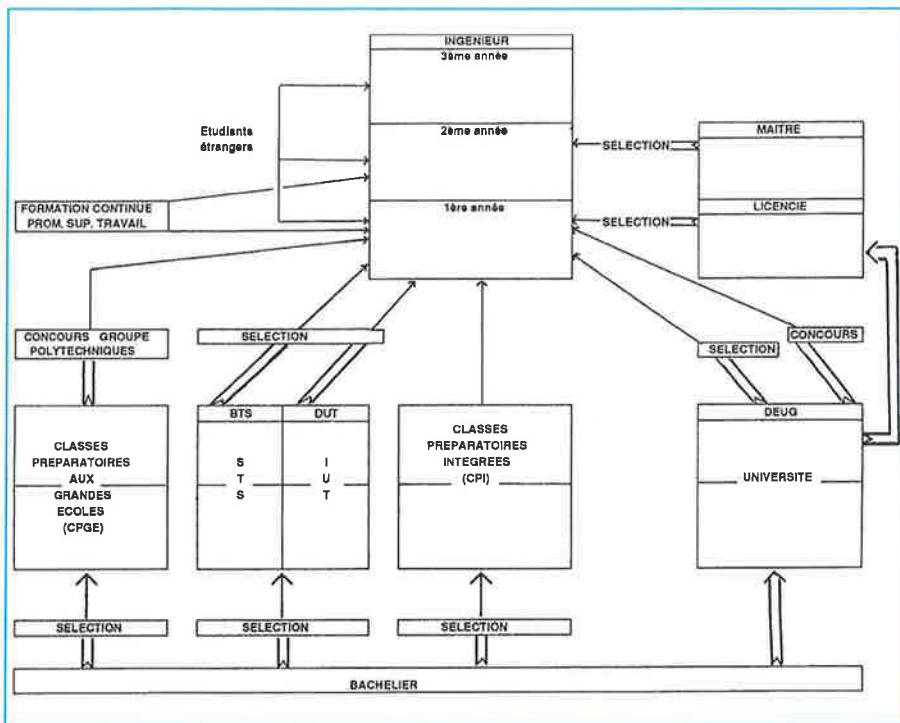


Figure 1- Les voies d'accès aux écoles de la FGL et les flux d'entrée en première année (rentrée 1993).

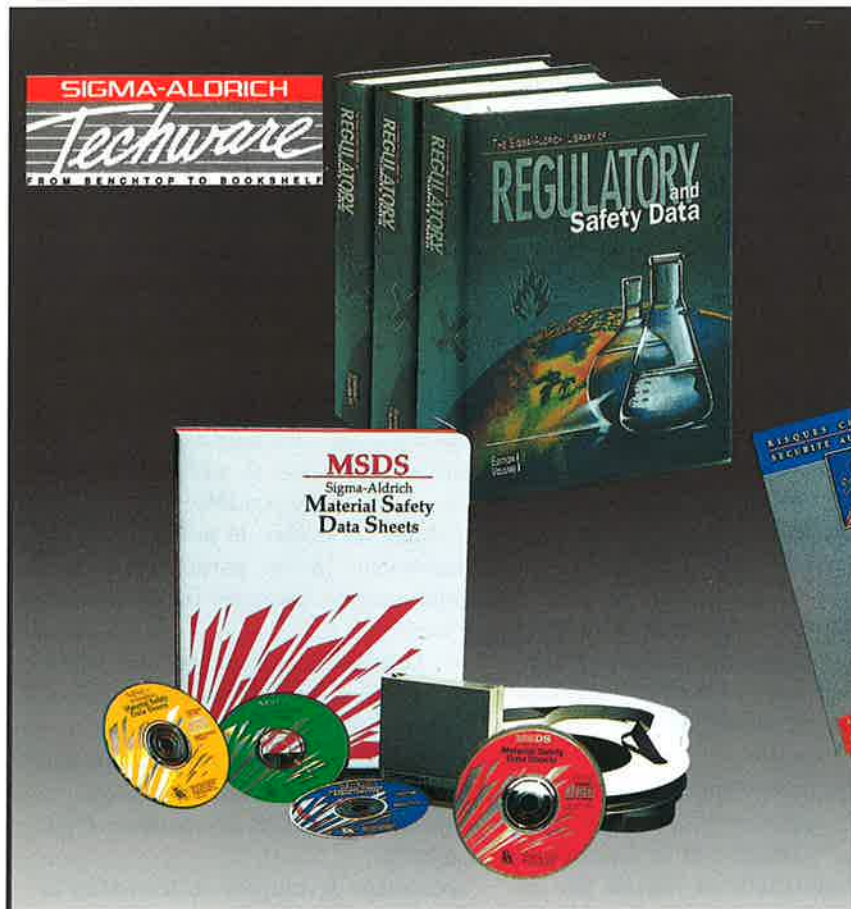
voie offerte par les classes préparatoires intégrées (CPI). Ce type de préparation dès l'obtention du baccalauréat existe déjà depuis des années à l'ESCOM (Paris), à l'ICPI (Lyon) et à l'INSA

(Rouen) et à partir de 1993 les trois instituts nationaux polytechniques (Grenoble, Nancy et Toulouse) ont mis en place une telle filière. Suite à une analyse de la situation menée depuis

1990 et à une recommandation exprimée par l'UIC en 1992, deux CPI ont été ouvertes dans les écoles de Lille et de Rennes dès la rentrée d'octobre 1993, dont les étudiants seront répartis dans l'ensemble des écoles de la FGL à l'issue de deux années de préparation avec succès. L'intérêt mesuré jusqu'ici par la qualité et le nombre des dossiers présentés est très encourageant pour l'avenir d'une filière destinée à compléter harmonieusement le dispositif de recrutement présenté dans la figure 1. Celle-ci montre la possibilité d'accéder au diplôme d'ingénieur-chimiste par la voie de la formation continue et que des passerelles permettent aux meilleurs licenciés et maîtres ès sciences de postuler une entrée sur titres dans les écoles.

Maîtriser les flux d'entrée

Dans un ensemble d'écoles de statuts variés maîtriser les flux d'entrée n'est pas chose facile, particulièrement dans un contexte général de recommandation, voire d'exigence, visant à doubler le nombre d'ingénieurs formés. Les écoles de la FGL sont habituées à obser-



TOUJOURS EN AVANCE SUR LA SECURITE

Sigma, Aldrich et Fluka ont réalisé deux sources d'informations uniques en matière de sécurité et de toxicité des produits chimiques.

- Des ouvrages relatifs à la réglementation sur le transport, l'étiquetage et la prévention, pour plus de 20 000 produits chimiques.
- Une base de données de sécurité et de toxicité sur CD ROM, conforme à la réglementation européenne.

POUR TOUTS RENSEIGNEMENTS COMPLEMENTAIRES, CONSULTEZ-NOUS.

NOUVEAU : LIVRET SECURITE
Envoi gracieux sur simple demande

N° Vert 05 21 14 08
APPEL GRATUIT



SIGMA-ALDRICH®

L'ISLE D'ABEAU CHESNES - B.P. 701
38297 SAINT-QUENTIN-FALLAVIER CEDEX FRANCE

TIPON/As.

ver la situation de l'emploi des diplômés au travers d'un certain nombre d'indications (pas toujours convergentes) apportées par :

- l'analyse des offres d'emplois ;
- les besoins exprimés par les entreprises au contact direct des écoles,
- les recommandations de l'Union des Industries Chimiques (UIC),
- les informations provenant des entreprises hors UIC,
- les conclusions des enquêtes, missions et rapports divers et variés,
- les réflexions fournies par les associations d'anciens élèves.

Au cours des cinq dernières années, une croissance très régulière a fait passer le flux d'entrée en première année de 961 élèves-ingénieurs en 1988, à 1131 en 1990 et 1317 en 1992. Sur la base de cette croissance, il était possible de prévoir un flux de plus de 1 600 élèves à la rentrée 1995. Par concertation menée à la FGL, dès 1991, il avait été convenu de tenter de freiner une évolution jugée par beaucoup dangereuse afin de "lisser" les effets néfastes de politiques brutales du type "stop-and-go". Il est possible de mesurer aujourd'hui le succès de cette concertation en constatant

- que 1224 élèves-ingénieurs ont intégré l'ensemble des écoles de la FGL à la rentrée 1993 :

Classes préparatoires aux grandes écoles	767
Classes préparatoires intégrées	163
Concours et sélection sur titre :	
DEUG	158
DUT	92
BTS	14
Autres*	30
Total	1224

* (notamment candidats étrangers)

- et que la prévision pour 1995 est d'environ 1300 élèves (progression de 35 % entre 1988 et 1995, soit 4 à 5 % de croissance annuelle sur la période).

Ainsi fidèle à l'un des buts majeurs qu'elle s'était fixé en rassemblant les écoles de chimie, la Fédération Gay-Lussac tente d'améliorer de façon permanente le recrutement de ses élèves-ingénieurs en demeurant un partenaire constructif des entreprises et des organisations professionnelles tout autant que des organes de tutelle.

I have a dream...

Gérard Montel*

Le colloque "Demain la chimie", qui s'est tenu le 8 décembre 1993 à la Maison de la Chimie, a permis de dégager plusieurs idées directrices, voire plusieurs positions antagonistes au sujet de la formation des ingénieurs en chimie.

L'un des antagonismes, bien connu, touche à l'initiation des futurs ingénieurs à leurs fonctions futures en entreprise qui, au-delà de la compétence scientifique et technique, font intervenir les relations humaines, la gestion (établissement d'un budget, lecture d'un bilan...), le "marketing" et les relations avec la clientèle, etc. Jusqu'à présent, les directeurs d'écoles d'ingénieurs ont limité cette formation, en considérant que trois années suffisaient tout juste à former de bons chimistes, alors que les représentants de l'industrie souhaitent une formation plus poussée dans ce domaine, quitte à réduire la part des enseignements scientifiques et techniques.

Or, les choses ont beaucoup évolué en quelques années :

- De nouveaux programmes de chimie se mettent en place, dans les collèges à partir de la 4^e et dans les lycées : ils s'inspirent largement de l'expérience des Olympiades nationales de la chimie, et on est, par conséquent, assuré que de nombreux élèves s'intéresseront à la chimie, y compris les meilleurs, et que le recrutement des écoles de chimie s'améliorera : on le constate d'ailleurs déjà. Il en résulte que les écoles accueilleront de plus en plus d'élèves qui auront déjà reçu une bonne formation chimique de base sur laquelle elles pourront compter.

- Les entreprises consacrent de plus en plus de moyens à la formation de leurs personnels techniques, y compris les ingénieurs, soit avant l'obtention de leur diplôme, en intervenant dans les écoles, soit après, dans le cadre de la formation permanente.

A partir de ces observations, on peut rêver...

On peut rêver que les écoles, recevant



Gérard Montel, président d'honneur de l'Institut Polytechnique de Toulouse, directeur honoraire de l'École Normale Supérieure de Cachan.

des élèves mieux formés et plus réceptifs qu'aujourd'hui (ou dans un passé récent) puissent dégager un horaire plus important à des enseignements non scientifique, en s'appuyant sur une concertation étroite avec les professeurs de chimie des lycées et des classes préparatoires aux grandes écoles.

On peut rêver que les entreprises participent davantage, dans les écoles, à la formation des élèves dans tous les domaines où elles sont plus compétentes que les universitaires, et qu'elles contribuent éventuellement à l'approfondissement de cette formation après l'obtention du diplôme soit dans des centres spécialisés, soit au sein même des entreprises.

Ainsi, les écoles ne seraient elles plus prises dans cet étau qui fait qu'elles doivent assumer, outre ce qui correspond à leur vocation propre, les insuffisances de la formation reçue par les élèves qu'elles accueillent, et les exigences des entreprises dans des domaines qui leur sont peu familiers.

On peut rêver à un continuum, de la 4^e à l'entreprise, où les élèves verraient clairement où ils vont, chaque partenaire, lycée, école d'ingénieurs, entreprise, sachant où et comment il intervient.

Est-ce un rêve, ou un espoir ? Si c'est un espoir qui devient réalité les années qui viennent, alors, "Demain, la chimie" française saura améliorer encore les belles performances qui sont aujourd'hui les siennes, malgré l'âpreté de la compétition internationale.

* 1, chemin des Presles, 94410 Saint-Maurice. Tél. : (1) 48.89.69.70.

Photolyse du bleu de méthylène par une amine

Une expérience pour illustrer le cours de photochimie

Dominique Burget* maître de conférence, **Christiane Carré*** chargée de recherche
Patrice Jacques* professeur

A l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, la photochimie est l'un des sujets abordés en 1^{re} année. Théoriquement, ce cours doit permettre aux étudiants d'assimiler les notions de mécanismes réactionnels, de processus élémentaires, de constantes de vitesse, d'ordre photochimique, de rendement quantique... Cependant, les élèves-ingénieurs sont en général déçus par l'approche trop abstraite de cet enseignement. Ils regrettent souvent de ne pas pouvoir s'appuyer sur des exemples concrets d'études de schémas réactionnels.

Puisque les transferts d'électrons photoinduits et la mise en œuvre de nouveaux supports d'enregistrement holographique sont deux des principaux thèmes de recherche du Laboratoire de photochimie générale, nous avons imaginé une manipulation en rapport avec ces activités. Nous proposons aux futurs ingénieurs une manipulation basée sur la photoréduction du bleu de méthylène (BM⁺) par une amine, système photosensible utilisé en holographie [1] et qui est à l'origine de nombreux travaux de recherche [2]. La manipulation met en jeu un matériel facilement accessible et peu coûteux : un laser He-Ne de faible puissance (≤ 5 mW), un enregistreur graphique, une photodiode et, accessoirement, un ordinateur pour faciliter le traitement des données.

Le système bleu de méthylène/amine en tant que support d'enregistrement holographique

Dans ce système photosensible, le bleu de méthylène est le colorant qui absorbe les photons incidents et l'amine le donneur d'atome d'hydrogène après transfert d'électron initial. Si le milieu réactionnel contient en plus un monomère, il est

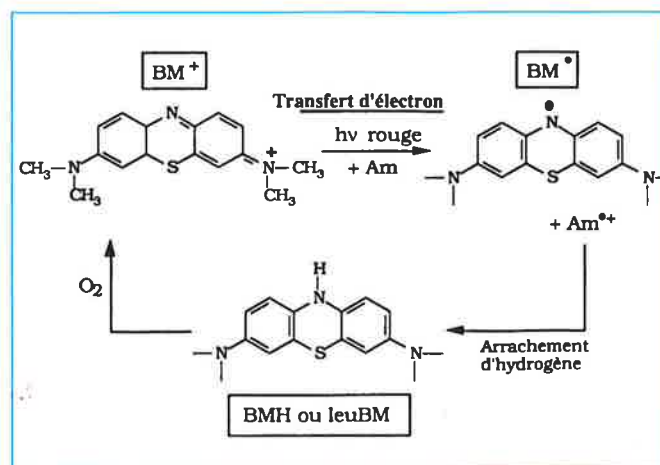
possible de préparer des couches photopolymérisables d'épaisseur comprise entre 5 et 100 μm qui peuvent être utilisées en tant que support d'enregistrement holographique [1]. Les informations contenues dans la figure d'interférences incidente sont stockées sous forme de variations locales du taux de polymérisation qui correspondent du point de vue optique à une modification de l'indice de réfraction [3].

Une bonne connaissance des processus physico-chimiques à l'origine de l'apparition de la modulation d'indice de réfraction est nécessaire afin que le chimiste soit capable d'optimiser le système holographique en fonction des contraintes fixées par les utilisateurs. Expérimentalement, il est possible de suivre l'évolution du rendement de diffraction de l'hologramme au cours de sa formation dans la matrice. Son interprétation sous-entend une étude approfondie de l'étape d'amorçage de la polymérisation, de la disparition du colorant, des processus de diffusion des petites molécules... [4].

L'étude des processus de photodégradation des colorants est nécessaire tant du point de vue fondamental que commercial. Le bleu de méthylène (BM⁺), colorant de la famille des thiazines, a été l'objet de nombreux travaux de recherche [2, 5].

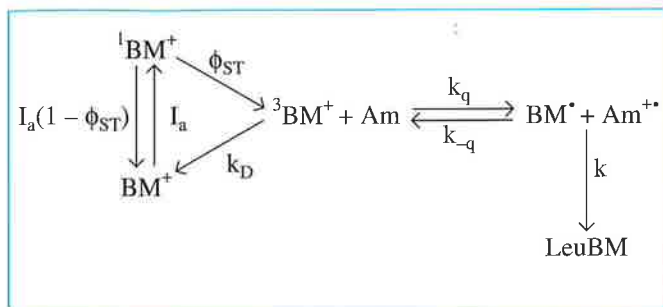
Lorsqu'une solution de bleu de méthylène dans le méthanol est saturée en azote et irradiée à 633 nm en présence d'une alkylamine (Am), elle se décolore progressivement. La photoréduction de BM⁺ est due au passage à la forme leuco du colorant (BMH ou leuBM).

Le schéma réactionnel généralement proposé est le suivant [2] :



* ENSCMu, Laboratoire de photochimie générale, URA CNRS 431
3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex.
Tél. : 89.42.70.20. Fax : 89.42.31.52.

En solution diluée, le schéma cinétique adopté est le suivant [2](voir note 1) :



- I_a : intensité lumineuse absorbée, = I₀ · (1 - e^{-2,3·DO})
- Φ_{ST} : rendement quantique en état triplet,
- k_q : constante de vitesse de désactivation de ³BM⁺ par transfert d'électron. Ce paramètre joue un rôle important car il caractérise le processus de formation des radicaux capables d'amorcer une réaction de polymérisation,
- k_D : constante de vitesse de désactivation spontanée de l'état triplet en solution dans le méthanol et sous atmosphère d'azote,
- k : constante de vitesse de formation de LeuBM.

Lorsque le régime stationnaire est atteint, la vitesse de disparition de BM⁺ est donnée par [6] :

$$-\frac{d[BM^+]}{dt} = I_a^n \phi_{ST} \frac{k_q [Am]}{k_D + k_q [Am]} \quad (1)$$

Après intégration, l'équation mathématique est la suivante :

$$B_n(t) = \int_{DO_{t=0}}^{DO_t} \frac{d(DO)}{(1 - 10^{-DO})^n} = -\epsilon I_0^n \phi_{ST} \frac{k_q [Am]}{k_D + k_q [Am]} t \quad (2)$$

- DO : densité optique de la solution à 633 nm qui est la longueur d'onde d'irradiation,
- l : largeur de la cellule,
- I₀ : intensité lumineuse incidente,
- n : ordre photochimique,
- t : temps d'exposition,
- ε : coefficient d'extinction molaire de BM⁺ à 633 nm.

Si l'ordre photochimique de la réaction est égal à 1, la solution analytique de l'équation est :

$$B_1(t) = \text{Ln}[\exp(2,30 \times DO_t) - 1] - \text{Ln}[\exp(2,30 \times DO_{t=0}) - 1] \quad (3)$$

Dans ces conditions, la courbe correspondant à la fonction B₁(t) (fonction représentative de l'évolution de la concentration en colorant au cours de l'irradiation), est une droite. De plus, sa pente (p) est une fonction linéaire de l'intensité incidente :

1 Pour certaines amines, telles que la diphenylamine, l'aniline ou le diaza-1,4 bicyclo [2.2.2] octane, le radical cation Am^{•+} est relativement stable dans le méthanol. Ceci facilite la réaction de recombinaison de BM^{•+} pour régénérer le colorant dans son état fondamental et l'amine (k_q >> k). En présence de ces donneurs d'électron, il n'est pas possible d'observer la décoloration de la solution.

$$p = -\epsilon l \phi_{ST} \frac{k_q [Am]}{k_q [Am] + k_D} I_0 \quad (4)$$

Cette équation peut être réécrite sous la forme suivante :

$$-\frac{1}{p} = \frac{1}{\epsilon l I_0 \phi_{ST}} + \frac{1}{\epsilon l I_0 \phi_{ST}} \times \frac{k_D}{k_q} \times \frac{1}{[Am]} \quad (5)$$

Cette dernière relation montre que la représentation de -1/p en fonction de 1/[Am] est une droite de pente a et d'ordonnée à l'origine b avec :

$$\frac{a}{b} = \frac{k_D}{k_q} \quad (6)$$

En conséquence, la constante de vitesse k_q peut être déterminée à partir d'une expérience réalisée sous irradiation continue à condition de connaître la valeur de k_D.

Partie expérimentale

Le bleu de méthylène, le méthanol, la tri-n-butylamine (TButA) et la triéthylamine (TEA) sont des produits commerciaux (Aldrich). Les solutions sont désoxygénées par barbotage d'azote pendant 15 minutes.

Le montage expérimental est représenté par la figure 1. L'intensité lumineuse transmise est mesurée en fonction du temps (figure 2). Compte tenu des variations d'intensité transmises inférieures à 30 %, un décalage d'origine (c'est-à-dire le 0 % d'intensité transmise) est effectué afin de pouvoir amplifier le signal enregistré.

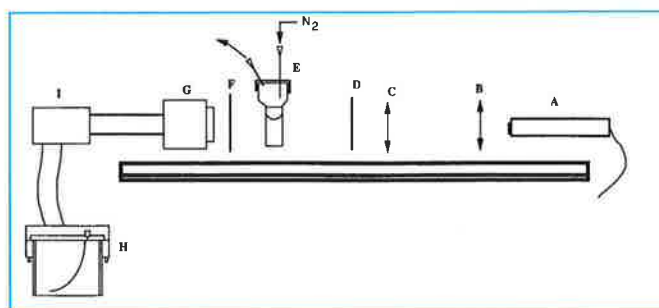


Figure 1 - Montage expérimental d'irradiation de la cellule.
 A : Laser hélium-néon (λ = 632,8 nm), type LLR851, puissance 5 mW, non polarisé de Melles Griot.
 B et C : Lentilles convergentes (f=50 mm ou moins), ajustées de façon à obtenir une illumination homogène de la solution (diamètre du faisceau au niveau de la cellule, 8 cm environ).
 D et F : Filtres neutres de coefficients de transmission à 633 nm connus, permettant d'atténuer l'intensité du faisceau d'irradiation.
 E : Cellule de mesure en verre optique avec un rodage en Pyrex soudé permettant le maintien d'un bouchon septum (longueur utile : 1 cm).
 G : Détecteur : photodiode produisant une tension proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente (Hamamatsu 8BQ).
 H : Enregistreur graphique avec décalage d'origine.
 I : Amplificateur du signal de sortie de la diode (sans amplification, le signal ne serait que de quelques centaines de millivolts au maximum).

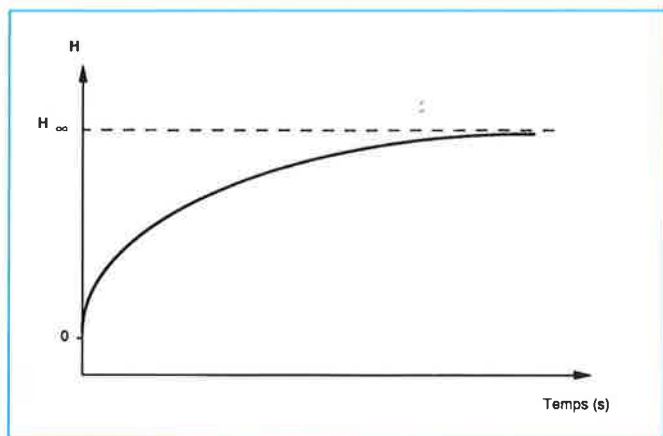


Figure 2 - Évolution de l'intensité de lumière transmise en fonction du temps. H est le signal délivré par la photodiode et proportionnel à l'intensité lumineuse transmise. H ∞ est le signal qui correspond à la décoloration totale de la solution.

La densité optique initiale de l'échantillon est mesurée à 633 nm sur un spectrophotomètre UV-visible avant d'ajouter l'amine : elle permet ensuite d'étalonner simplement l'axe des ordonnées.

Expérience qualitative : observation de la photolyse réversible du colorant

Nous introduisons, à l'aide d'une microseringue, un faible volume d'amine dans la solution déoxygenée de bleu de méthylène dans le méthanol (la densité optique à 633 nm est comprise entre 0,3 et 0,8 ; la concentration en amine est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$). L'échantillon est alors irradié jusqu'à décoloration complète (c'est-à-dire lorsque l'intensité lumineuse transmise maximale est atteinte).

Ensuite, la solution est réoxygenée par ouverture à l'air libre de la cuve. Au bout de 5 à 10 minutes (suivant l'agitation), elle retrouve sa couleur initiale. Afin de bien mettre en évidence la réversibilité du processus, l'observation visuelle peut être vérifiée par enregistrement du spectre d'absorption UV-visible avant et après irradiation.

Détermination de l'ordre photochimique

Afin de réduire les processus de désactivation triplet-triplet, nous utilisons des solutions diluées de BM $^+$: DO \leq 0,15 à 633 nm. La concentration en amine est constante : elle est environ égale à $4 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$. L'intensité lumineuse incidente est modifiée par introduction de filtres neutres sur le trajet optique.

Le tracé de B $_1(t)$ est une droite (figure 3), ce qui est en accord avec les équations (2) et (3). La représentation de p en fonction de l'intensité incidente I est une droite (figure 4) : ceci nous permet d'affirmer que la photoréduction de BM $^+$ est bien une réaction d'ordre photochimique égal à 1. Puisque cette droite passe par l'origine, la photodécoloration se produit uniquement par l'intermédiaire des états excités de BM $^+$.

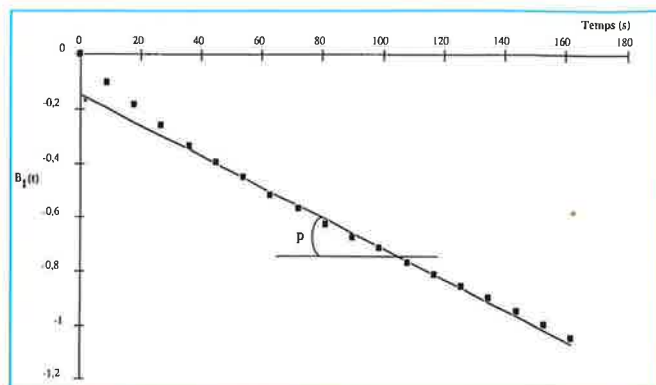


Figure 3 - Tracé de la fonction B $_1(t)$ pour le système MB $^+$ /méthanol/tri-n-butylamine (DO= 0,11 à 633 nm ; [TButA] = $0,70 \cdot 10^{-3}$ mol/L).

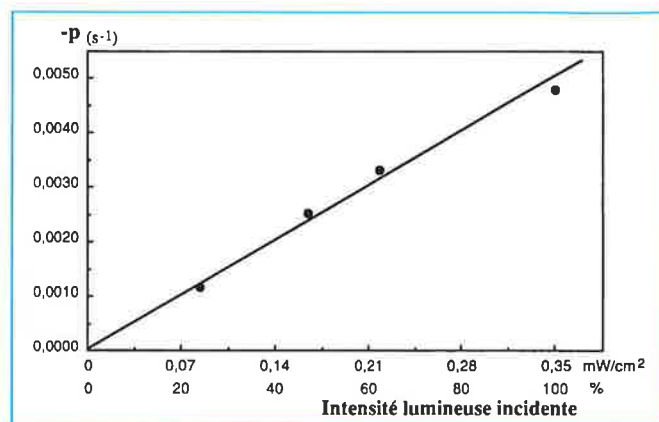


Figure 4 - Pente (-p) de la partie linéaire de B $_1(t)$ en fonction de l'intensité lumineuse incidente pour le système MB $^+$ /méthanol/triéthylamine (DO=0,11 à 633 nm ; [TEA] = $2,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L).

Détermination de la constante de vitesse de transfert d'électron (k $_q$)

La photoréduction du bleu de méthylène par des amines en milieu alcoolique a été étudiée par R.H. Kaiser et R.H. Young. Ils ont utilisé la technique de flash photolyse [2] et ont montré que la vitesse de transfert d'électron était fonction du potentiel d'ionisation (PI) des amines (tableau I).

Tableau I - Vitesses de transfert d'électron dans le méthanol et potentiel d'ionisation (PI) des amines [2].

Amine	k $_q \cdot 10^{-7}$ (s $^{-1}$)	PI (eV)
Tri-n-butylamine	20	7,22
Triéthylamine	4,68	7,50

A titre d'exemple, nous avons reporté dans le tableau II les résultats concernant la photoréduction de $^3\text{BM}^+$ par la tri-n-butylamine (TButA) dans le méthanol. La figure 5 correspondante nous montre que, conformément à l'équation 5, la variation de $-1/p$ en fonction de $1/[Am]$ est linéaire.

L'équation de cette droite (figure 5) est :

$$-\frac{1}{p} = 58,3 + 0,0844 \frac{1}{[Am]} \quad r = 0,993$$

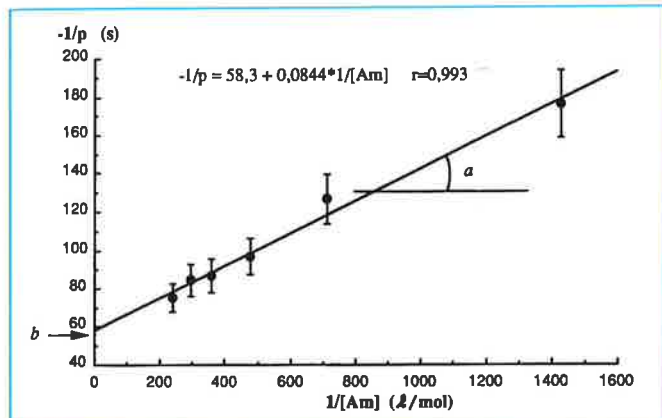


Figure 5 - Représentation de $-1/p$ en fonction de $1/[TButA]$: le rapport de la pente (a) sur l'ordonnée à l'origine (b) est inversement proportionnel à k_q (équation (6) et (6')) (barres d'erreur indicatives : $\pm 10\%$ de $-1/p$).

Conformément à l'équation (6), nous pouvons calculer le rapport :

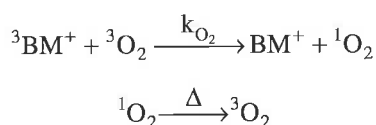
$$\frac{k_D}{k_q} = 1,45 \times 10^{-3}$$

En tenant compte de la valeur de k_D publiée par Kayser et Young : $k_D = 1,7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ pour la désactivation de $^3BM^+$ dans le méthanol désoxygéné, celle de k_q pour la TButA est alors de :

$$k_q = \frac{1,70 \times 10^5}{1,45 \times 10^{-3}} = 12 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

De la même manière, nous avons déterminé celle de la TEA : $k_q = 2,1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.

Les constantes de vitesses de transfert d'électron obtenues par cette méthode sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par Kaiser et Young. Elles sont d'autant plus élevées que le potentiel d'ionisation de l'amine est faible. Toutefois, les valeurs de k_q sont systématiquement sous-estimées. Cette différence peut être interprétée à partir de la présence d'oxygène résiduel encore dissous dans la solution. Si nous introduisons un nouveau mode de désactivation de l'état triplet $^3BM^+$ par l'oxygène,



l'expression de la vitesse de photoréduction devient (1') :

$$\frac{-d[BM^+]}{dt} = I_a \phi_{ST} \frac{k_q [Am]}{k_D + k_q [Am] + k_{O_2} [O_2]}$$

k_{O_2} : constante de vitesse de désactivation entre $^3BM^+$ et 3O_2 , $[O_2]$: concentration en oxygène dans la solution.

Tableau II - Désactivation de $^3BM^+$ par la TButA dans le méthanol saturé en azote (volume total de la solution = 3 ml, concentration de la solution mère d'amine : $[TButA]_0 = 0,840 \text{ mol.L}^{-1}$).

Volume injecté (μ'')	[TButA] ($\times 10^3 \text{ mol/L}$)	- p ($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$)	$1/[TButA]$ (l/mol)	$-1/p$ (s)
2,5	0,70	5,68	1430	176
5,0	1,4	7,89	714	127
7,5	2,1	10,3	476	96,8
10,0	2,8	11,5	357	86,7
12,5	3,4	11,8	294	84,7
15,0	4,2	13,3	238	75,4

Après intégration et réarrangement de l'équation (1') selon le modèle des équations (2) à (5), nous obtenons une nouvelle relation entre la pente (a) et l'ordonnée à l'origine (b) de la représentation de $-1/p$ en fonction de $1/[Am]$:

$$\frac{a}{b} = \frac{k_D + k_{O_2} [O_2]}{k_q}$$

Merkel et Kearns ont mesuré la constante de vitesse de désactivation de $^3BM^+$ par l'oxygène dans le méthanol [7] : $k_{O_2} \cdot [O_2] = 4,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Puisque la concentration en oxygène dans le méthanol dans les conditions normales de température et de pression est de l'ordre de $[O_2] = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ [8], la constante k_{O_2} est alors de $2,1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$.

En supposant une concentration résiduelle en oxygène dissous de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (soit 2 ppm), valeur raisonnable compte tenu de nos conditions expérimentales, la constante de vitesse de transfert d'électron k_q calculée est alors de $19 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ pour la TButA et de $4,6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ pour la TEA. Ces valeurs sont en excellent accord avec celles publiées dans la référence [2] (tableau I).

Ce point permet d'attirer l'attention des étudiants sur l'influence très importante que peut avoir l'oxygène dissous en solution sur la cinétique des processus photochimiques.

Organisation du travail des étudiants

Cette expérience, proposée aux étudiants de l'ENSCMu, devrait leur permettre de se familiariser avec la photochimie. Au cours de l'étude qualitative de la photolyse du bleu de méthylène, les élèves découvrent un processus photochimique réversible. Ensuite, ils essaient de l'étudier quantitativement et donc d'aboutir à une mise en équation mathématique en accord avec les résultats expérimentaux. La manipulation est effectuée en quatre fois quatre heures, par groupe de deux. Ils utilisent tout d'abord la tri-n-butylamine en tant que donneur d'atome d'hydrogène. La photolyse complète du colorant est obtenue au bout de 1 à 15 minutes d'irradiation (ceci dépend de la concentration et de l'intensité lumineuse). Ensuite, ils reprennent les expériences avec la triéthylamine et comparent, finalement, l'efficacité de ces deux amines.

Le traitement mathématique, c'est à dire le calcul de $B_1(t)$ et de p, est effectué sur un tableur informatique. La plupart des étudiants utilisent ce puissant outil de calcul pour la première fois. Les données nécessaires pour le calcul sont la densité

optique initiale à 633 nm mesurée sur un spectromètre UV-visible, les hauteurs $H(t)$ du signal délivré par le détecteur relevées sur la courbe expérimentale (figure 2). Lorsque la décoloration est totale, le signal maximal correspond à H_{∞} . Le programme calcule les densités optiques et les intégrales $B1(t)$ pour chaque temps t , conformément à l'équation (3). D'autres essais sont effectués pour des ordres photochimiques autres que $n=1$ par intégration numérique directe de l'équation (2). De cette façon, les étudiants peuvent tester différentes valeurs de n et s'assurer que la meilleure corrélation de leurs données expérimentales est obtenue pour $n=1$. Simultanément, la fonction $Bn(t)$ ainsi que la droite de pente p sont tracées dans une fenêtre graphique. Le jeu de données pris en compte dans le calcul de régression est ajustable afin de déterminer p dans la partie linéaire de $B1(t)$, c'est-à-dire lorsque le régime stationnaire est atteint.

La feuille de calcul programmée nécessite un logiciel comme Lotus1-2-3, Excel ou Quattro. Elle est disponible sur IBM PC ou Apple MacIntosh contre l'envoi d'une disquette vierge.

Finalement, en utilisant différentes conditions expérimentales pour la photodécoloration, les étudiants sont capables de déterminer l'ordre photochimique ainsi que la constante de vitesse du transfert d'électron k_q .

Conclusion

Le but de cette manipulation est d'amener les étudiants à utiliser un schéma réactionnel et de les confronter à des notions de photochimie telles que la photolyse d'un colorant ou le transfert d'électron photoinduit.

Sur le plan pédagogique, les élèves-ingénieurs étudient dans cette manipulation le système bleu de méthylène/amine tout en ayant à leur disposition les publications concernant les applications holographiques. Ils ont, en plus, la possibilité de

rencontrer les chercheurs travaillant dans ce domaine et d'effectuer un enregistrement holographique directement dans le laboratoire de recherche.

Par ailleurs, la constante de vitesse mesurée sous irradiation continue est en bon accord avec celle déterminée en photolyse éclair par Kayser et Young [2]. Leurs résultats obtenus en temps réel à l'échelle de la microseconde peuvent donc être extrapolés aux conditions d'irradiation continue qui correspondent à celles des expériences réalisées au laboratoire pour l'étude de la formation des hologrammes.

Bibliographie

- [1] a) S. Sugarawa, K. Murase, T. Kitayama, *Appl. Opt.*, **1975**, 14, 378-82.
b) J. Oliva, F. Mateos, C. Pastor, *Opt. Pura Apl.*, **1985**, 18, 193-6.
c) N. Capolla, R.A. Lessard, *Appl. Opt.*, **1988**, 27, 3008-12.
d) N. Capolla, R.A. Lessard, *Appl. Opt.*, **1991**, 30, 1196-200.
- [2] a) R.H. Kayser, R.H. Young, *J. of Photochem. Photobiol.*, **1976**, 24, 395-401.
b) R.H. Kayser, R.H. Young, *J. of Photochem. Photobiol.*, **1976**, 24, 403-11.
- [3] C. Carré, R. Tupinon, D.J. Lougnot, *Actualité Chim.*, **1991**, 2, 145-9.
- [4] C. Carré, D.J. Lougnot, J.P. Fouassier, *Macromolécules*, **1989**, 22, 791-9.
- [5] C. Carré, D.J. Lougnot, *J. Chim. Phys.*, **1988**, 85 (4), 485-90, et références citées.
- [6] a) P. Lassarew, *Annalen Phys.*, **1907**, 24, 661.
b) J.G. Calvert, J.N. Pitts, *Photochemistry*, J. Wiley & Sons, Inc. New-York, **1966**.
- [7] P.B. Merkel, D.R. Kearns, *Chem. Phys. Lett.*, **1971**, 12, 120-1.
- [8] S.L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, NY, **1973**.

Générateurs électrochimiques au lithium

L'enjeu économique

Didier Devilliers* professeur, Michel Vogler* ingénieur d'études CNRS

Bien que leur coût soit supérieur à celui des piles salines ou alcalines, les piles au lithium occupent une place de plus en plus importante sur le marché en raison de leur utilisation dans des matériels d'usage courant tels que montres, calculatrices, appareils photo, etc. De plus, on constate depuis peu l'apparition sur le marché de générateurs au lithium rechargeables. Le considérable enjeu économique sous-jacent stimule les recherches dans ce domaine de pointe.

Le dynamisme des laboratoires français, tant universitaires qu'industriels, dans ce domaine s'est manifesté notamment lors de la Journée d'étude "Piles et accumulateurs au lithium", organisée à Paris en février 1993 par le groupe Electrochimie de la Société Française de Chimie et par la Société Française des Thermiciens ; de plus, les générateurs au lithium ont également été à l'honneur au cours de la Journée d'étude "Générateurs électrochimiques" qui s'est tenue à La Défense en février de cette même année. Au cours de cette dernière manifestation, organisée par la Sorapec, le prix d'électrochimie de la SFC, financé par la Sorapec, a été décerné à B. Simon, ingénieur de recherche à la société Alcatel Alsthom Recherche (Marcoussis) pour ses travaux portant principalement sur la mise au point d'électrodes carbone-lithium destinées à des générateurs rechargeables.

Dans ce numéro de *L'Actualité Chimique*** sont repris et développés les textes de deux conférences invitées présentées à l'occasion de la Journée d'étude "Piles et accumulateurs au lithium" : celui de M. Broussely fait le point sur tous les types existants de générateurs au lithium, tandis que celui de M. Fauvarque est focalisé sur les problèmes fondamentaux posés par la rechargeabilité des éléments à anode de lithium.

L'objectif du présent article est triple : présenter l'enjeu économique des générateurs au lithium, situer les parts de marché relatives à ces produits par rapport aux générateurs classiques, comparer la situation actuelle en France à celle du Japon, pays où la percée des piles au lithium a été particulièrement significative ces dernières années.

* Laboratoire d'électrochimie, URA 430, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 44.27.36.77. Fax : (1) 44.27.38.34.

** Voir l'article de G. Crépy, Les piles thermiques au lithium, *L'Actualité Chimique*, 1992, 6, 415

Les différents types de générateurs électrochimiques

Le vocable *piles* recouvre essentiellement les générateurs électrochimiques non rechargeables que les anglo-saxons appellent "primary batteries". On appelle *accumulateurs* les générateurs rechargeables que les anglo-saxons appellent "secondary batteries".

Une pile est un système dans lequel a lieu une réaction électrochimique à ΔG négatif, dispositif qui transforme de l'énergie chimique en énergie électrique. Il en est de même pendant la décharge d'un accumulateur, la réaction inverse ayant lieu pendant l'opération de recharge. Il est possible de classer les différents générateurs selon les couples rédox mis en jeu ; la fem résultante est, bien entendu, liée au choix des couples. On notera qu'il existe une grande disparité entre les capacités des générateurs disponibles sur le marché.

Piles

Pour les piles, on peut distinguer :

- les éléments "d'usage courant" : ce sont les piles salines et les alcalines, cylindriques (de type bâton) ou plates. Elles représentent plus de 90 % du nombre de piles vendues en France et sont basées essentiellement sur les deux couples rédox Zn^0/Zn^{II} et Mn^{III}/Mn^{IV} . L'anode est en zinc (pôle négatif) ; le matériau cathodique est le bioxyde de manganèse. L'électrolyte est soit du chlorure d'ammonium et du chlorure de zinc gélifiés (pile saline Leclanché), soit de la potasse (pile alcaline).
- les piles "spéciales", d'usage beaucoup plus limité, qui peuvent avoir des formes variées : "boutons" ou cylindres. Elles représentent actuellement moins de 2 % du nombre des piles vendues en France. Elles sont basées sur d'autres couples rédox et leur coût est très supérieur à celui des piles d'usage courant. Elles sont destinées à des usages spécifiques pour lesquels les caractéristiques telles que la stabilité de la fem, la forte énergie massique, etc., priment sur le coût.

De nombreuses piles au lithium entrent dans cette catégorie : Li/MnO_2 , Li/CF_x , Li/CuO (cathodes solides), mais également $Li/SOCl_2$ et Li/SO_2 (cathodes liquides), plus spécifiquement destinées à des applications militaires.

Appellations

A chaque type de pile correspond une nomenclature spécifique tenant compte des couples rédox mis en jeu (première lettre majuscule de l'appellation, sauf pour les piles salines) et de la taille de l'élément (une lettre majuscule suivie de chiffres).

Le *tableau I* donne la correspondance entre le code lettre et les couples rédox, selon la publication CEI - 86.1 (dernière mise à jour : mars 1992). Dans le *tableau II* sont précisées les dimensions des éléments cylindriques les plus courants, selon les normes IEC ou ANSI (utilisées aux États-Unis).

Piles d'usage courant

A titre d'exemple concernant des piles d'usage courant, l'appellation "LR20" correspond à une pile alcaline Zn/MnO₂ (grand format cylindrique).

Des piles de 9 V, de format parallélépipédique 48,5 x 26,5 x 17,5 (h x L x l, exprimées en mm), sont constituées d'un empilement de 6 éléments de 1,5 V, d'où l'appellation "6LR61" pour une pile alcaline de ce format. Les piles "plates" 4,5 V commercialisées en France sont constituées d'un assemblage de 3 éléments cylindriques en série, d'où l'appellation "3R12" pour une pile saline plate.

Il existe beaucoup plus de formats disponibles pour les piles "spéciales", notamment celles au lithium. Leur appellation est régie par des règles dérivées de celles énumérées ci-dessus :

Piles boutons

Dans le code de format apparaissent le diamètre et la hauteur de l'élément. Ainsi, CR2016 correspond à une pile bouton Li/MnO₂ de diamètre 20 mm et d'épaisseur 1,6 mm.

Piles cylindriques de format "classique"

CR6.H correspond à une pile Li/MnO₂, dont les dimensions sont exactement celles d'un élément d'usage courant R6 ; BR-C correspond à une pile Li/CF_x de format R14.

Autres piles cylindriques

L'appellation peut faire référence à un format classique : BR-2/3AA correspond à un cylindre de diamètre 14,5 mm

Tableau I - Correspondance entre le code lettre et les couples rédox mis en jeu dans les piles, selon la publication CEI - 86.1.

Lettre	électrode positive	électrolyte	électrode négative	fem (V)
-	MnO ₂	NH ₄ Cl-ZnCl ₂	Zn	1,5
A	oxygène	NH ₄ Cl-ZnCl ₂	Zn	1,4
B	CF _x	organique	Li	3
C	MnO ₂	organique	Li	3
E	SOCl ₂	non aqueux minéral	Li	3,6
G	CuO	organique	Li	1,5
L	MnO ₂	hydroxyde de métal alcalin	Zn	1,5
M	oxyde Hg	hydroxyde de métal alcalin	Zn	1,35
N	HgO, MnO ₂	hydroxyde de métal alcalin	Zn	1,4
P	oxygène	hydroxyde de métal alcalin	Zn	1,4
S	Ag ₂ O	hydroxyde de métal alcalin	Zn	1,55
T	AgO, Ag ₂ O	hydroxyde de métal alcalin	Zn	1,55
U	CrO	organique	Li	3,0

Tableau II - Formats des piles cylindriques les plus fréquemment utilisées.

Norme IEC	Type Norme ANSI	Hauteur (mm)	Diamètre (mm)
R20	D	61,5	34,2
R14	C	50,0	26,2
R6	AA	50,5	14,5
R03	AAA	44,5	10,5

(comme un élément R6 ou AA), et de hauteur 33,5 mm, soit les deux tiers d'un élément R6. Les piles au lithium les plus fréquemment rencontrées sont du type 1/2 AA.

Elle peut aussi faire référence au diamètre et à la hauteur de l'élément (comme pour les boutons) : CR17335 est une pile cylindrique Li/MnO₂ de diamètre 17 mm et de hauteur 33,5 mm.

Accumulateurs

Les capacités des différents types d'accumulateurs couvrent une immense plage allant du mAh à plusieurs milliers d'Ah. On distingue notamment :

- les accumulateurs de traction (véhicule électrique), basés sur les couples (Pb⁰/Pb^{II} - Pb^{II}/Pb^{IV}) ou (Cd⁰/Cd^{II} - Ni^{II}/Ni^{III}), et les accumulateurs de démarrage. En France, les accumulateurs au plomb représentent 60 % du marché des générateurs électrochimiques.
- les accumulateurs "portatifs", utilisés dans des outils électriques sans fil, des jouets, etc. Il s'agit le plus souvent d'accumulateurs nickel-cadmium.
- les accumulateurs miniatures (format bouton, par exemple), d'apparition plus récente, qui possèdent des capacités réduites : 0,3 à 100 mAh environ.

Pour certaines applications "haut de gamme" appartenant à ces deux dernières catégories, le lithium tend à remplacer le nickel-cadmium quand une grande capacité massique et une fem stable sont demandées.

Le lecteur trouvera une description complète de ces différents types de générateurs dans plusieurs références bibliographiques récentes [1-4].

Le marché des piles au lithium

Le marché mondial des piles était estimé à 25 milliards de francs en 1991 [5], les piles au lithium ne représentant que 5 % de cette somme. Alors que le marché global est en augmentation annuelle d'environ 1 %, celui des piles au lithium progresse de plus de 10 % par an. Cependant, on constate des disparités notables selon les pays. L'Europe de l'Ouest et les États-Unis favorisent davantage les piles au lithium à cathode liquide destinées aux applications militaires, tandis que le marché visé par l'industrie japonaise est celui des applications civiles. Nous présentons, ci-dessous, quelques données économiques sur les piles au lithium en France et nous les comparons à celles concernant le Japon.

France

Les diverses informations recueillies permettent d'évaluer le marché français des générateurs (piles et accumulateurs de toutes catégories) à 1,5 milliard de francs soit environ le quart

du marché européen. Sur cette somme, un peu plus de 10 % seulement concerne les piles. La part de marché pour les piles au lithium est estimée à environ 120 millions de francs. L'énorme contribution apparente des accumulateurs (près de 90 % en valeur) s'explique par le coût unitaire nettement plus élevé de ce type de générateurs.

Piles

Dans un document émanant du Syndicat des Fabricants Français de Piles Électriques, publié en 1992 [4], il apparaît que la part moyenne du marché correspondant aux piles au lithium entre 1985 et 1992 ne représentait que 0,5 % contre 94 % pour les piles "d'usage courant" : salines et alcalines (voir *tableau III*). Il convient de noter qu'il s'agit là de données anciennes et que la part du marché des piles au lithium ne cesse d'augmenter. De plus, les enquêtes fournissent nécessairement des données inférieures à la réalité car il est difficile d'estimer la quantité de piles qui équipent, d'origine, les appareils d'importation (c'est ainsi que la plupart des montres, appareils photo, calculatrices, jeux vidéo, importés d'Extrême-Orient sont déjà équipés des générateurs nécessaires à leur fonctionnement).

Tableau III - Part du marché des différents types de piles en France (valeur moyenne entre 1985 et 1992).

Type de piles	Part de marché (%)
Piles salines	40,0
Piles alcalines	54,0
Piles à l'oxyde d'argent	2,7
Piles au lithium	0,5
Piles zinc/air	1,2
Piles à l'oxyde de mercure	0,8
Autres piles miniatures	0,8

Accumulateurs

A notre connaissance, les accumulateurs au lithium ne sont pas encore fabriqués à l'échelle industrielle en France, mais les recherches dans ce domaine sont néanmoins très actives. On fonde, par exemple, de grands espoirs sur les anodes de type "carbone lithié" pour remplacer les anodes de lithium métallique. Le principe de fonctionnement de cette électrode est basé

Tableau IV - Production (en millions d'unités) des principaux types de piles au Japon.

Type de piles	Quantité	Année
Zn/MnO ₂ (salines et alcalines) dont audiovisuel : 49 %	3290	1990
Zn/oxyde d'argent dont montres : 86 %	460	1990
Zn/air dont appareils auditifs : 73 %	11	1990
Li/MnO ₂ et Li/CF _x	440	1991

sur la réversibilité de l'insertion du lithium entre des feuillets carbonés ; on évite ainsi l'apparition de dendrites de lithium à la recharge [2].

On trouvera dans la référence [6] l'état de l'art sur la recherche concernant les générateurs rechargeables au lithium.

Japon

D'après une enquête effectuée au Japon par les auteurs, principalement auprès de la société Matsushita, celle-ci commercialise un grand nombre de piles au lithium comportant principalement le fluorure de graphite ou le bioxyde de manganèse comme matière active cathodique. Les autres piles au lithium produites par les sociétés concurrentes (telles que Fuji) sont essentiellement du type Li/MnO₂.

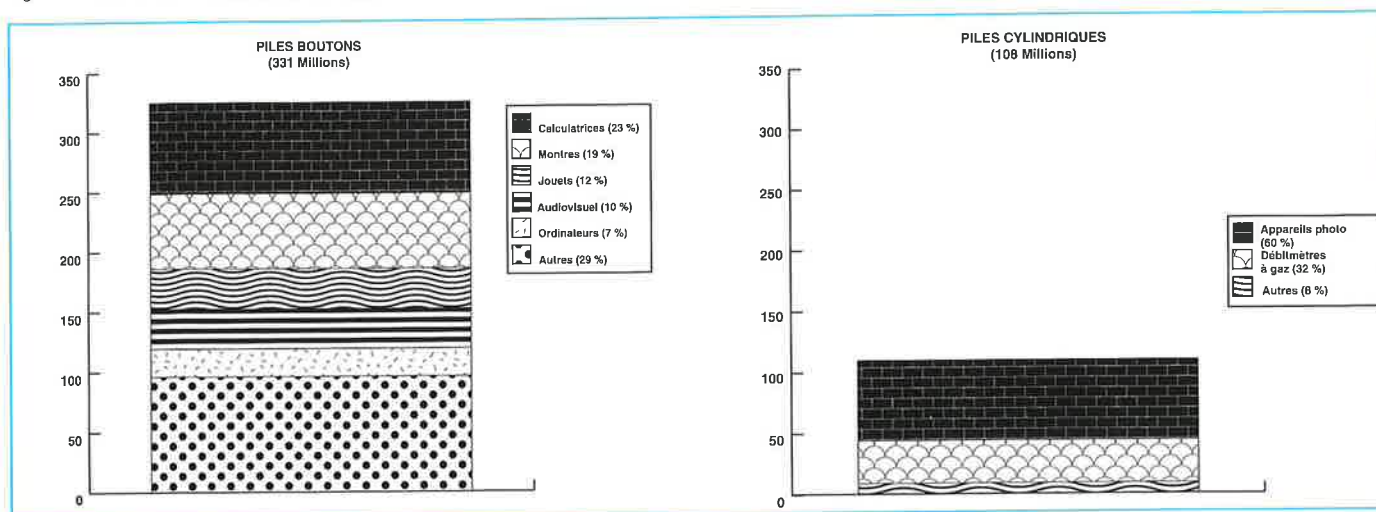
Piles

Sur environ 4,2 milliards d'unités fabriquées, toutes piles confondues, les piles au lithium représentaient 10 % en 1991, soit une progression de 29 % par rapport à 1990 et de plus de 370 % sur six ans (les piles au lithium ne représentaient en effet que 93 millions d'unités en 1985) [7].

Compte tenu du coût unitaire des piles au lithium, on imagine sans peine que ces dernières représentent en valeur, comme en France, environ la moitié du marché.

Dans le *tableau IV* sont présentés les principaux types de piles fabriquées au Japon ainsi que leur utilisation principale ; les utilisations des piles au lithium sont, quant à elles, détaillées sur la *figure 1*. Dans celle-ci, les piles au lithium sont classées non pas selon les matériaux cathodiques mis en jeu (MnO₂ et

Figure 1 - Utilisations des piles au lithium fabriquées au Japon (en millions d'unités).



CF_x étant les plus représentés), mais selon leur format, cylindrique ou bouton. On notera que la rubrique intitulée "ordinateurs" (pour les piles boutons) concerne en fait les "sauvegardes de mémoire".

Les piles cylindriques, dont la capacité peut atteindre 5 Ah pour des modèles de format normalisé R14, présentent une fem de 3 V, ou de 6 V s'il s'agit de deux cylindres montés en série dans un "pack".

Les piles boutons ont une capacité comprise entre 25 et 1000 mAh. Il en existe une grande diversité dans la mesure où aucune normalisation stricte quant au diamètre et à la hauteur n'a été imposée. A titre d'exemple, le catalogue Matsushita en propose 32 modèles différents de fem égale à 3 V (18 modèles au MnO₂ et 14 au CF_x), la société Fuji 6 modèles au MnO₂. Des piles boutons Li/CuO de fem 1,55 V et de faible capacité (60 mAh) sont encore commercialisées.

Les piles de type "aiguille" ("pin type"), dont l'usage est très spécifique au Japon, possèdent une faible capacité (≤ 50 mAh) et leur fem est égale à 3 V ; Matsushita commercialise de telles piles, du type Li/CF_x. Compte tenu de leur production très limitée, elles ne sont pas présentées dans la figure 1. Elles sont notamment utilisées dans les accessoires de pêche et dans certains microphones sans fil.

Accumulateurs

Des générateurs rechargeables au lithium sont d'ores et déjà commercialisés au Japon. La première commercialisation a été le fait de la société Sony Energytech et concernait une batterie dite "lithium-ion" à électrode négative en carbone lithié Li_xC et à électrode positive en oxyde de cobalt CoO₂.

A titre d'exemple, nous détaillerons les trois types de générateurs de type bouton commercialisés par la société Matsushita :

– Li/V₂O₅. Ces accumulateurs, de fem égale à 3 V, possèdent une capacité double de celle des batteries Ni/Cd de type bouton : elle est comprise entre 7 et 100 mAh selon les modèles. L'anode est un alliage Li/Al et la cathode du pentoxyde de vanadium.

– Li/C. Leur fem est égale à 3 V. Malgré leur faible capacité (comprise entre 0,3 et 2,5 mAh), ils ont l'avantage d'être caractérisés par un courant de fuite très faible et une grande durée de vie (plus de 10 000 cycles charge/décharge annoncés). La

cathode est en carbone activé tandis que l'anode est en alliage de lithium.

– Li-Nb/V₂O₅. Ces nouveaux accumulateurs de faible capacité (8 mAh), de fem égale à 1,5 V, comportent une cathode en pentoxyde de vanadium ; l'anode est un composé à base de lithium dopé au niobium.

Le tableau V présente les principaux types d'accumulateurs de "petite dimension" fabriqués au Japon, ainsi que leurs principales utilisations. Les données chiffrées correspondant au système Ni/hydrure métallique n'y figurent pas. On note que les accumulateurs au lithium de petite dimension représentaient 11 millions d'unités en 1991, soit 2,4 % du marché.

Tableau V – Production (en millions d'unités) des accumulateurs de petite dimension au Japon en 1991.

Type d'accumulateurs	Quantité
Nickel/cadmium	400
dont usages domestiques	36 %
télécom	23 %
Plomb	42
dont vidéo	24 %
télécom	24 %
Lithium	11
sauvegardes de mémoires :	100 %

Bibliographie

- [1] J.F. Fauvarque, *L'Actualité Chimique*, janvier-février 1992, p. 87-113.
- [2] Actes de la Journée d'étude Piles et accumulateurs au lithium, SFC, Paris, 1993.
- [3] Actes de la Journée d'étude Générateurs électrochimiques, Sorapec La Défense, 1993.
- [4] *Les piles et l'environnement*, Syndicat des Fabricants Français de Piles électriques, Paris, 1992.
- [5] C. Sarrazin, *La Recherche*, février 1991, 22, p. 170 - 176.
- [6] S.J. Visco et L.C. de Jonghe, Rechargeable lithium batteries, *Electrochimica Acta*, juin 1993 (numéro spécial), 38, p. 1157-1302.
- [7] N. Eda, Matsushita Battery Industrial Co., Ltd., Osaka, communication privée, décembre 1992.

Piles et accumulateurs au lithium

Michel Broussely* *conseiller scientifique*

L'utilisation du lithium comme anode de générateur électrochimique a été imaginée en premier par Hajek, dans un brevet français de 1949 [1]. Quelques années plus tard, le concept est précisé (brevet français de Herbert et Ulam [2]). Des laboratoires américains commencent des travaux de recherches au début des années 60. La Saft a compté parmi les pionniers dans ce domaine en débutant une activité de recherche significative dès 1964.

L'intérêt va aller croissant à travers le monde entier à partir de cette période pour devenir le sujet de pointe des recherches sur les générateurs électrochimiques. Par exemple, un symposium consacré spécifiquement au lithium a été institué lors des réunions d'automne annuelles de l'Electrochemical Society aux États-Unis et lors de la plupart des réunions internationales touchant à l'énergie d'origine électrochimique. Un congrès international bisannuel spécifique fut créé en 1982 à Rome, qui a connu depuis un succès grandissant. Le dernier en date a eu lieu en Allemagne en 1992, réunissant plus de 300 personnes, spécialistes scientifiques universitaires et industriels.

Compte tenu de la grande diversité des oxydants possibles associés au lithium pour constituer le couple électrochimique, la période de recherches a vu se développer de nombreuses possibilités dont un grand nombre n'ont pas abouti à des produits commerciaux, d'autres ayant vu leur durée de vie commerciale relativement courte (citons par exemple $\text{Li}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, Li/CrO_x ,...), les causes pouvant être techniques ou économiques. La *figure 1* représente un "arbre généalogique" des générateurs au lithium.

Quelques systèmes ont persisté et atteint une maturité technologique et commerciale. Le marché mondial des piles au lithium est de l'ordre de 600 millions de \$ US, ce qui représente 8 à 10 % du marché des sources d'énergies électrochimiques portables.

Ils peuvent se classer en plusieurs catégories :

- les piles au lithium à cathode liquide, de tension 3 V,
- les piles au lithium à cathode solide de tension 3 V ou 1,5 V.

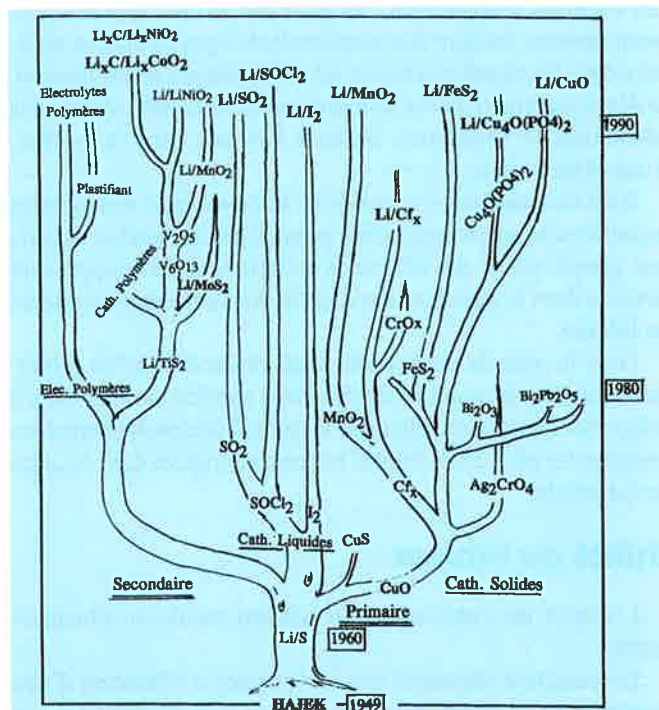


Figure 1. "Arbre généalogique" des générateurs au lithium.

Pour chacune d'entre elles, des technologies variées ont été développées en fonction des applications.

Les branches les plus récentes dans lesquelles sont encore investis des efforts de recherche très importants concernent les systèmes réversibles, dans le but de réaliser des accumulateurs à anode de lithium.

Dans cette catégorie, dont certains travaux préliminaires sont déjà anciens (début des années 70), l'activité s'est très nettement déclarée à partir de la démonstration de faisabilité faite par la société canadienne Moli Energy vers 1984.

Un développement intense des générateurs au lithium rechargeables a eu lieu au cours de la dernière décennie, produisant au passage une branche déjà morte avec le premier couple commercialisé, Li/MoS_2 , dont l'attrait énergétique était insuffisant par rapport aux systèmes existants pour surmonter un incident survenu en clientèle et lié à la sécurité du produit.

Depuis peu, un bouleversement radical s'opère avec l'apparition d'un produit basé sur le concept, pourtant anciennement

* Saft / GTA, rue Georges Leclanché, BP 1039, 86060 Poitiers Cedex 9.
Tél. : 49.55.48.29. Fax : 49.55.47.90.

formulé, d'anode à insertion. Le lithium métal disparaît au profit d'un matériau anodique d'insertion du lithium à très bas potentiel, en l'occurrence le carbone. Les conditions ayant permis à cette branche de se développer rapidement, bien que potentiellement moins intéressante en terme de densité d'énergie, sont liées à la difficulté rencontrée pour atteindre avec le lithium métal une durée de vie en cyclage satisfaisante (> 300 cycles). Une plus grande sensibilité de ce dernier vis-à-vis des problèmes de sécurité d'utilisation est aussi l'un des facteurs déterminants de cette "révision".

Le domaine des piles ou accumulateurs "tout solide" a toujours été très attractif. Le concept d'électrolyte solide minéral, toujours étudié en vue de microgénérateurs, a cependant largement cédé la place à celui de l'électrolyte polymère proposé par Michel Armand en 1979. Ce domaine a fait, et fait toujours, l'objet d'un travail de recherche et développement intense. Malgré des améliorations spectaculaires réalisées dans les conductivités et les technologies de réalisation, le développement de ces accumulateurs reste subordonné à la résolution de problèmes de base liés aux interfaces électrodes/électrolytes.

Il est incontestable que ces deux derniers sujets représentent actuellement, et probablement pour quelques années encore, une grande partie des efforts de recherche et développement investis dans le monde entier dans le domaine des générateurs au lithium.

Dans la suite de cet exposé, nous allons décrire les principales familles de produits ayant trouvé application. Les piles à usage très spécifiques telles que les piles à déclenchement thermique et les piles à sels fondus ne sont pas traitées dans le cadre de cet article.

Utilité du lithium

L'intérêt de l'utilisation du lithium réside en plusieurs points :

- Un caractère réducteur très fort permet la libération d'une énergie importante par association avec un oxydant, ce qui génère une force électromotrice élevée.
- Sa masse atomique très faible entraîne une capacité spécifique très élevée de 3860 Ah/kg, comparée par exemple au zinc, anode des piles classiques alcalines ou salines : 820 Ah/kg.
- Il est malléable et peut être mis en œuvre facilement à l'air sec.
- Thermodynamiquement instable avec tous les milieux électrolytiques, il peut former des couches passivantes de stabilité remarquable qui confèrent aux générateurs au lithium une faculté de conservation tout à fait exceptionnelle.

En contrepartie, la réactivité du lithium vis-à-vis de l'humidité rend nécessaire sa manipulation à l'air sec, dans des salles sèches ou des boîtes à gants. Ce problème a été depuis longtemps résolu et les conditions de fabrications industrielles pouvant satisfaire à cette exigence ont été mises au point.

Les propriétés attractives des piles ou accumulateurs au lithium sont, par conséquent :

- une forte densité d'énergie, massique ou volumique,
- une très bonne conservation de l'énergie en dehors des périodes d'utilisation, même à température élevée,

- une large gamme de tensions possibles et de températures d'utilisation.

Ainsi, ces générateurs répondent bien aux contraintes suivantes :

- volume restreint,
- masse limitée,
- durée d'autonomie du système importante,
- tension élevée, ou tension spécifique adaptée à une application,
- longue durée de vie,
- conditions d'environnement sévères.

Les piles

Des informations détaillées sur les différents couples étudiés ont été données de façon exhaustive dans la référence [3]. On trouvera également des informations générales dans un article de *La Recherche* [4].

Les différentes piles au lithium ayant trouvé des applications et des marchés significatifs peuvent se classer selon le matériau cathodique mis en jeu et leur technologie. Les caractéristiques résumées sont rassemblées dans le tableau 1, la figure 2 et la figure 3.

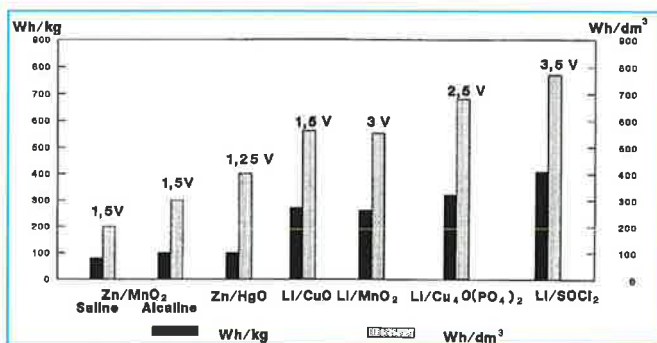


Figure 2 - Comparaison des principaux couples utilisés dans les générateurs : piles au lithium et piles classiques, en technologie cylindrique R6 (AA) de faible puissance.

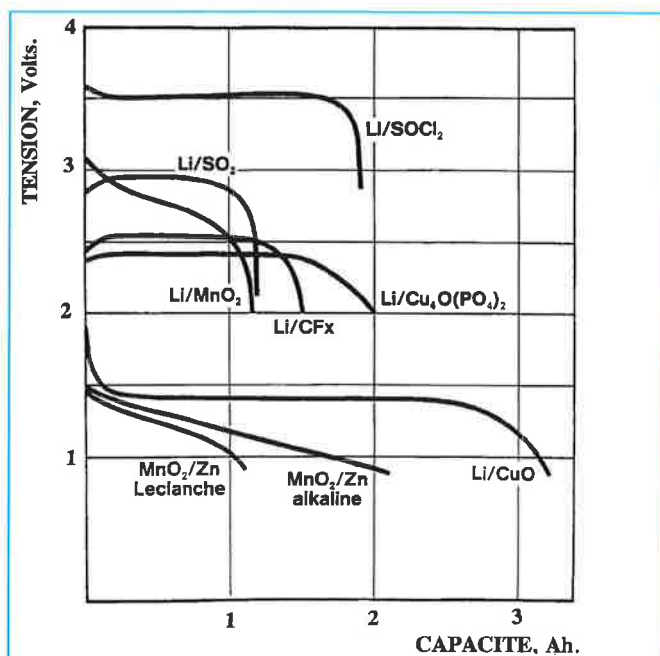
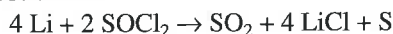


Figure 3 - Caractéristiques de décharge de quelques piles au lithium, comparées aux piles classiques, format R6 (AA).

Les piles à cathode liquide

Les piles Li/SOCl₂

Ces piles utilisent le chlorure de thionyle SOCl₂, à la fois comme matériau oxydant associé au lithium et comme solvant constituant le milieu électrolytique. La stabilité de ce système paradoxal, puisque l'oxydant est en contact direct avec le réducteur, a été découverte par J.P. Gabano en 1969. Elle est assurée par l'existence d'une couche passivante de chlorure de lithium instantanément formée à la surface du lithium par la réaction :



Cette couche confère à la pile une très bonne stabilité mais peut, lors de la mise en fonctionnement, constituer une polarisation temporaire supplémentaire connue sous le nom de *delay effect*.

La couche se détruisant lors de la décharge, la polarisation cesse plus ou moins rapidement. Des améliorations très importantes ont été apportées à ce phénomène qui peut être un handicap très important pour les applications où une forte puissance instantanée est nécessaire. Elles sont obtenues par l'addition à l'électrolyte de composés ayant une influence sur la structure de cette couche.

Les caractéristiques principales de ce système sont :

- très forte densité d'énergie, pouvant excéder 500 Wh/kg et 900 Wh/dm³,
- tension élevée : fém : 3,65 V,
- possibilité de puissance, avec une technologie d'électrodes adaptée,
- fonctionnement possible dans une large gamme de température (100 à -50 °C).

Deux technologies principales, de forme cylindrique, ont été développées. Une particularité est l'utilisation d'une traversée verre-métal pour les sorties de courant, qui entraîne une herméticité totale. En effet, les joints classiques en plas-

tique (polypropylène) sont détruits par le chlorure de thionyle.

Technologie dite "bobbin"

Il s'agit d'une technologie à électrodes concentriques, l'électrode de lithium étant le plus souvent plaquée sur la paroi du godet (*figure 4*). Elles sont adaptées pour les faibles puissances, en maximisant la densité d'énergie.

Leur forte énergie et leur tension élevée en ont fait les piles de choix pour les applications de sauvegarde de mémoire en électronique : horloges d'ordinateur, compteurs, système de sécurité..., partout où une pile de forte capacité et très grande fiabilité est nécessaire, installée pour une durée de vie très longue, en moyenne 5 ans, souvent de l'ordre de la durée de vie du système.

La tension élevée de 3,5 V en moyenne, constante pendant toute la durée de vie, est un avantage déterminant pour l'alimentation des circuits électroniques avec une seule pile.

Elles existent en plusieurs formats, principalement AA (R6) et 1/2 AA, mais aussi de forte capacité D (R20) et C (R14)(*tableau II*.) Leur "poids" représente un peu plus de 15 % du marché mondial des piles au lithium.

Technologie dite "spirale"

Les électrodes, sous forme de bandes minces, sont enroulées en spirale (*figure 5*). La surface de réaction ainsi développée permet d'atteindre avec ce couple une densité de puissance élevée tout en conservant une forte densité d'énergie (*tableau III*).

Si ces piles sont très souvent utilisées dans des batteries pour applications militaires, en particulier dans les radio-communications, elles trouvent également des applications dans le domaine civil comme les alarmes, équipements de mesure...

La large gamme de température de fonctionnement en fait un générateur utilisable dans des applications extrêmes, comme par exemple dans des balises en zone très froide (- 40

Tableau I - Caractéristiques des piles au lithium commercialisées, comparées aux piles alcalines classiques.

Matériau de cathode	Symbole	Capacité spécifique	fem V	Tension utile V	Plage de temp. °C	Pratiques Wh/kg
Carbone fluoré	CF _x	0,31 Ah/g 1,90 Ah/cc	3,0	2,5/2,8	-40/+70	300
Oxyde de cuivre	CuO	0,67 Ah/g 4,26 Ah/cc	2,4	1,2/1,5	-40/+60	300
Oxyphosphate de cuivre	Cu ₄ O(PO ₄) ₂	0,47 Ah/g 2,00 Ah/cc	2,7	2,2/2,6	-40/+175	300
Iode	I ₂	0,21 Ah/g 1,04 Ah/cc	2,8	2,5/2,7	37	230
Disulfure de fer	FeS ₂	0,89 Ah/g 4,38 Ah/cc	1,8	1,1/1,5	-30/+70	300
Dioxyde de manganèse	MnO ₂	0,31 Ah/g 1,25 Ah/cc	3,25	2,5/3,0	-40/+70	250
Dioxyde de soufre	SO ₂	0,42 Ah/g 0,60 Ah/cc	2,95	2,5/2,8	-55/+80	300
Chlorure de sulfuryle	SO ₂ Cl ₂	0,40 Ah/g 0,66 Ah/cc	3,9	3,0/3,8	-55/+150	450
Chlorure de thionyle	SOCl ₂	0,45 Ah/g 0,75 Ah/cc	3,6	2,8/3,5	-55/+100	500
Dioxyde de manganèse en milieu aqueux alcalin	Zn/MnO ₂	0,31 Ah/g 1,25 Ah/cc	1,5	1,1/1,4	-20/+50	100

Tableau II - Caractéristiques générales des piles Li/SOCl₂ faible puissance.

Pile		LS3	LS6	LS26500	LS33600	1LS6N Lithoguard	2LS6 Lithoguard
Format	IEC	1/2/R6	R6	R14	R20	Prismatic	Prismatic
ANSI	1/2AA	AA	C	D			
Caractéristiques électriques							
Capacité nominale							
C/1500/20°C/2,0 V	mAh	850	1800	6500	14500	1800	1800
fem 20 °C	volt	3,65	3,65	3,65	3,65	3,65	7,30
Tension nominale C/700/20 °C	volt	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	6,80
Courant maxi. recommandé (rendement 50 %) 20 °C	mA	50	100	170	300	100	-
Température							
Fonctionnement	°C	-55/+85*	-55/+85*	-55/+85*	-55/+85*	-55/+85	-55/+85
Stockage	°C	-55/+85	-55/+85	-55/+85	-55/+85	-55/+85	-55/+85
Caractéristiques physiques							
Diamètre (max) ou LxH	mm	14,5	14,5	26,0	33,5	18,3 x 15,8 x 61,2	33,0 x 16,5 x 56,0
Hauteur max	mm	25,0	50,0	50,0	61,5		
Poids	g	8,5	15,3	50	100	25	50

*100 °C possible pour des courtes périodes

à -50 °C), ou pour les mesures dans les forages pétroliers jusqu'à 120 °C, avec une technologie adaptée.

Les piles Li-SO₂

Premières des piles à cathode liquide à avoir été mises au point et industrialisées, elles se distinguent par une exceptionnelle densité de puissance. Le matériau cathodique, le dioxyde de soufre, est associé à un cosolvant, l'acétonitrile. Utilisant du bromure de lithium, cette solution électrolytique manifeste une conductivité exceptionnelle, même à très basse température.

La figure 6 montre une comparaison des couples Li-SOCl₂

et LiSO₂ sous la forme du diagramme W/Wh pour des piles de format D.

La tension de fonctionnement est plus faible que celle du Li/SOCl₂, et se situe en moyenne autour de 2,85 V.

Comme dans le cas des piles au SOCl₂, la stabilité de l'anode au contact de la solution est assurée par une couche passivante, constituée dans ce cas de Li₂S₂O₄.

Uniquement réalisées en technologie spiralée de formats variés, elles sont quasi exclusivement utilisées pour des applications militaires, en particulier aux États-Unis où ce marché s'est développé en premier. Elles sont pratiquement toujours livrées sous forme d'assemblage en batteries, dont les caracté-

Tableau III - Caractéristiques générales de piles Li/SOCl₂ de forte puissance.

Pile		LSH14	LSH14 P	LSH20	LSH20 NL	LSH20 HD
Format	IEC	R14	R14	R20	R20	R20
ANSI		C	C	D	D	D
Caractéristiques électriques						
Capacité nominale						
C/700/20 °C/2,0 V	mAh	5200	5200	13 000	13 000	
C/5/20 °C/2,0 V						10000
fem	volt	3,65	3,65	3,65	3,65	3,65
Tension	volt	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
C/700/20 °C						
Courant maxi. recommandé (rendement 50 %) 20 °C	A	1,0	1,0	3,0	3,0	4,0
Température						
Fonctionnement	°C	-55/+85*	-55/+85*	-55/+85*	-55/+85	-55/+85
Stockage	°C	-55/+85	-55/+85	-55/+85	-55/+85	-55/+85
Caractéristiques physiques						
Diamètre max.	mm	26,0	26,0	34,2	33,9	34,2
Hauteur maxi.	mm	50,0	50,0	61,5	63,3	61,5
Poids	g	55	55	100	105	100

*100 °C possible pour des courtes périodes

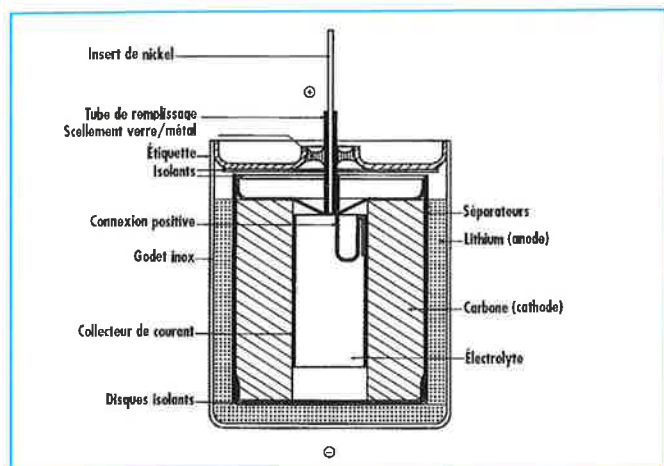


Figure 4 - Schéma de pile faible puissance.

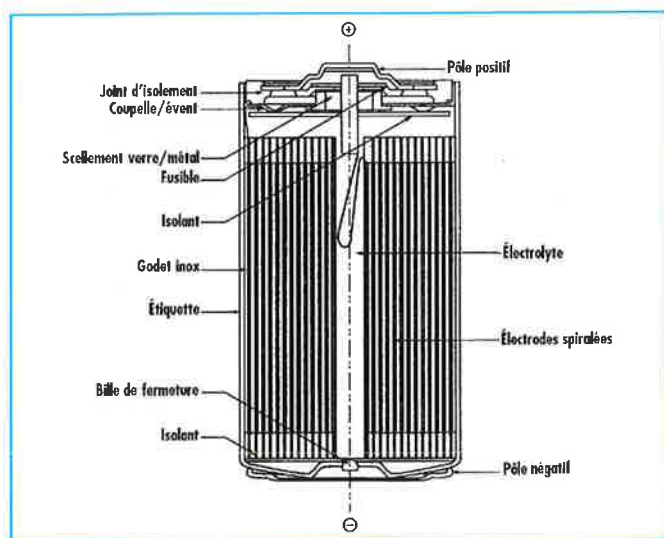


Figure 5 - Schéma de pile forte puissance.

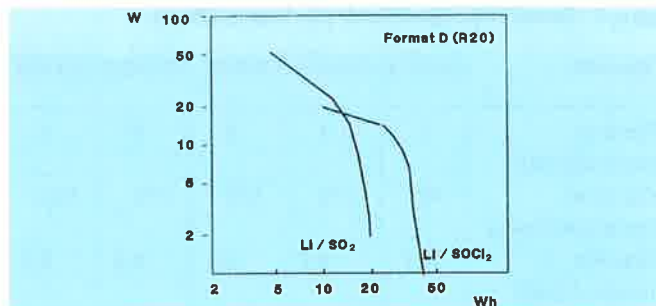
ristiques dimensionnelles et électriques sont adaptées au besoin de l'application.

Comme dans le cas des piles Li/SOCl_2 , une traversée verre-métal assure l'isolation de la borne positive.

Les piles Li/I_2

Quasi exclusivement utilisé dans les piles pour stimulateur cardiaque, ce couple met en œuvre le complexe iode/polyvinylpyridine comme matériau cathodique, en contact direct avec le lithium, ainsi recouvert d'une couche passivante d'iodure de lithium. La réaction électrochimique a la particularité de se produire à la surface même du lithium, le complexe cathodique, sous forme d'un gel, ayant une conductivité électronique suffisante. En contre-partie, la couche d'iodure de lithium produite par la décharge entraîne une croissance continue de l'impédance lors de la durée de vie, ce qui limite ce couple à des applications ne nécessitant qu'une très faible puissance. Elle peut être également considérée comme une pile à électrolyte solide LiI .

D'une densité d'énergie record (plus de 1000 Wh/L), elle a occupé la quasi-totalité du marché du stimulateur cardiaque. La technologie est très spécifique et adaptée à l'application, avec des formes épousant celle des stimulateurs, étudiées pour leur acceptabilité par le corps.

Figure 6 - Comparaison des couples Li/SO_2 et LiSOCl_2 en technologie forte puissance (format R20, 54 cm³, ~ 100 g).

Les piles à cathode solide

La constitution des piles à cathode solide fait appel à des solutions électrolytiques en solvants organiques aprotiques. Choisis dans les familles des esters et des éthers, dont les plus connus sont les carbonates de propylène ou d'éthylène, le diméthoxyéthane, le dioxolane, le tétrahydrofurane ou la γ -butyrolactone, ils sont le plus souvent utilisés en combinaison pour obtenir une association de leurs propriétés. Les solutés les plus couramment utilisés sont le perchlorate de lithium, LiClO_4 , le trifluorométhanesulfonate de lithium, LiCF_3SO_3 , le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 , ou l'hexafluorophosphate de lithium, LiPF_6 .

Elles existent sous différentes technologies, bouton ou cylindrique.

Les piles Li/MnO_2

C'est incontestablement le couple le plus répandu en nombre de piles fabriquées annuellement. La tension de fonctionnement se situe entre 3,2 et 2 volts, avec une variation de la force électromotrice en fonction de l'état de réduction de la cathode (figure 3).

Technologie bouton

Les premières à avoir obtenu un large succès, elles ont connu un essor important dans la deuxième moitié des années 80. Elles occupent, en nombre d'éléments, plus de 60 % de la production mondiale des piles au lithium.

Les piles de tension avoisinant 3 V ont complètement surpassé les piles lithium de 1,5 V, dont l'utilisation dans les montres avait été très sérieusement envisagée ($\text{Li}/\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$, LiFeS_2 , $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{O}_3$). L'amélioration des piles $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Zn}$, et la chute du cours de l'argent ont eu raison de cette possibilité.

Dans la gamme des piles 3 V, le couple Li/MnO_2 a par ailleurs largement surpassé le couple concurrent, plus ancien, Li/CF_x .

La technologie est très classique (figure 7). Comme dans toutes les piles de ce format, l'étanchéité est assurée par sertissage sur un joint de polypropylène faisant fonction d'isolement des polarités.

Existant dans de très nombreux formats (tableau IV), elles répondent à de multiples applications où la puissance requise est très faible. La tension élevée permet dans la plupart des cas de n'utiliser qu'une seule pile pour alimenter les circuits électroniques. Elles sont utilisées dans de nombreux appareils de la vie courante comme les montres, calculatrices, fonction de

Tableau IV - Caractéristiques générales de piles boutons Li/MnO₂.

Modèle	CR2016	CR2025	CR2032	CR2430	CR2450
Tension nominale (V)	3	3	3	3	3
Capacité nominale (mAh)	70	140	180	210	500
Courant standard (mA)	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Courant max. (mA)	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0
Courant max. pulsé (mA)	3	3	3	5	5
Hauteur max. (mm)	1,6	2,5	3,2	3,0	5,0
Diamètre max. (mm)	20,0	20,0	20,0	24,5	24,5
Poids moyen g	1,7	2,5	3,0	4,0	5,0

sauvegarde de mémoire des programmeurs d'appareils domestiques...

Puisque destinées à assurer souvent des fonctions de sauvegarde, parfois pendant toute la durée de vie du produit, leurs principales qualités doivent être la fiabilité, et l'étanchéité.

Technologie cylindrique

La plus grande part des piles cylindriques Li/MnO₂ sont réalisées dans la technologie spiralée pour fournir une puissance suffisante. La fermeture de la pile est assurée par sertissage sur joint de polypropylène.

Leur intégration dans les appareils photographiques leur a permis de connaître un développement extraordinaire ces dernières années. Principalement produites au Japon, elles représentent environ la moitié du marché mondial des piles au lithium.

Tableau V - Caractéristiques générales de piles cylindriques Li/MnO₂

Modèle	CR20 .H CR-D	CR14 .H CR-C	CR6 .L CR-AA	CR2/36. L CR-2/3AA	CR2/38. H CR-2/3A	CR2/38. L CR-2/3A	CR1/28. L CR-1/2A	CR1/26. L CR-1/2AA	CR1/31. H CR-1/3N	CR1/31. L CR-1/3N
Tension nominale (V)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Capacité nominale (mAh)	10Ah	5Ah	1500	1000	1100	1400	900	600	160	200
Courant standard (mA)	40	25	0,2	0,2	15	0,1	0,2	0,2	1	0,1
Courant max. (mA)	80	50	2	1,5	30	1,5	1,5	1,5	2	1
Courant max. pulsé (mA)	800	500	20	15	300	15	15	15	20	10
Hauteur max. (mm)	61,5	50,0	50,5	33,5	33,5	33,5	23,0	23,0	10,8	10,8
Diamètre max. (mm)	34,2	26,2	14,5	14,5	17,0	17,0	17,0	14,5	11,6	11,6
Poids moyen g	100	52	17	11	15	16	10	7	3,3	4

le type "H" est pour courants forts, le type "L" pour courants faibles.

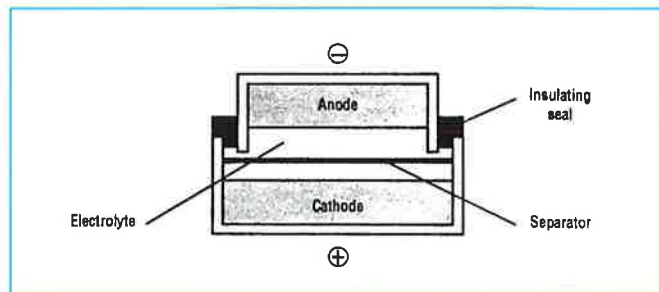


Figure 7 - Schéma de pile bouton.

Le tableau V montre les caractéristiques techniques typiques de ce type de pile. Parmi celles-ci le format 2/3A est de loin le plus fabriqué.

Les piles Li/FeS₂

Ce couple a été largement étudié il y a une dizaine d'années, en vue de l'application dans des piles boutons pour montres, pour sa tension de 1,5 V interchangeable avec les couples classiques. Il a été récemment mis sur le marché sous la forme de piles cylindriques spiralées format AA (R6) en interchangeabilité avec les piles alcalines, par exemple pour flash et appareils photo. D'une capacité de 2,5 Ah, elles apportent une autonomie beaucoup plus élevée, en particulier dans les courants forts et les basses températures.

La technologie est proche de celle des piles Li/MnO₂.

Les piles Li/CF_x

C'est l'une des premières piles commercialisées dans la technologie spiralée, au milieu des années 70. D'une tension inférieure à 3 volts, elle a progressivement cédé la place au couple Li/MnO₂. Elle est utilisée encore actuellement dans quelques applications, principalement sous la forme de piles boutons.

Autres couples

D'autres piles au lithium sont aussi fabriquées, pour des applications plus spécifiques.

Li/CuO

D'une faculté de conservation excellente (pas de perte mesurable après 15 années de stockage), ce couple de 1,5 volt trouve une utilisation dans certaines applications nécessitant une très longue durée de vie (ex : compteurs).

Li/Cu₄O(PO₄)₂

Cet autre composé du cuivre manifeste un très bon comportement vis-à-vis de certains électrolytes organiques à température élevée et permet de constituer des piles fonctionnant jusqu'à 170 °C et dont la tension est plus élevée (2,5 volts).

Li/AgV₂O_{5,5}

Ce couple est utilisé dans des applications médicales, pour défibrillateur implanté dans le corps humain.

Les accumulateurs

Accumulateurs à anode de lithium-métal

L'accumulateur au lithium a fait l'objet d'investigations depuis longtemps, en particulier dans les domaines des matériaux cathodiques et des électrolytes. D'abord orientées sur les sulfures lamellaires ou amorphes (MoS₂, TiS₂, NiPS₃ ...), les études se sont portées ensuite sur les oxydes métalliques générant des tensions de fonctionnement plus élevées. Ont ainsi été étudiés largement les couples Li-V₆O₁₃, Li-V₂O₅, Li-MnO₂, par exemple (figure 8).

Plus récemment, les matériaux cathodiques retenant particulièrement l'attention sont Li_xNiO₂ et Li_xCoO₂, dont la tension de fonctionnement élevée (3,5 V à 4 V), est génératrice d'énergie spécifique très importante. Ces matériaux peuvent être également utilisés dans les systèmes dits "rocking chair".

Les solutions électrolytiques organiques sont de même type que celles utilisées dans les piles, à base d'esters et d'éthers et de solutés, tels que LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiPF₆.

La principale faiblesse de ces accumulateurs concerne le rendement anodique. Lors de la recharge, le dépôt du lithium est plus ou moins dendritique. De plus, une partie du lithium déposé réagit avec le milieu pour former une couche passivante.

Le rendement est par conséquent inférieur à 1 (≈0,97 à 0,98), ce qui entraîne l'obligation, pour atteindre un nombre de cycles suffisant (200 par exemple), de construire l'accumulateur avec un excès (réserve) de lithium important, nuisant à l'énergie spécifique du générateur complet.

Par ailleurs, le dépôt dendritique tend à induire des courts-circuits dès que le séparateur présente le moindre défaut, au travers duquel une dendrite peut se propager vers la cathode.

La nature du séparateur est donc essentielle pour réaliser un accumulateur ayant quelque chance de dépasser la dizaine de cycles. Le polypropylène microporeux, dont le diamètre de pores est très faible (diamètre moyen 0,01 μ), est ainsi devenu

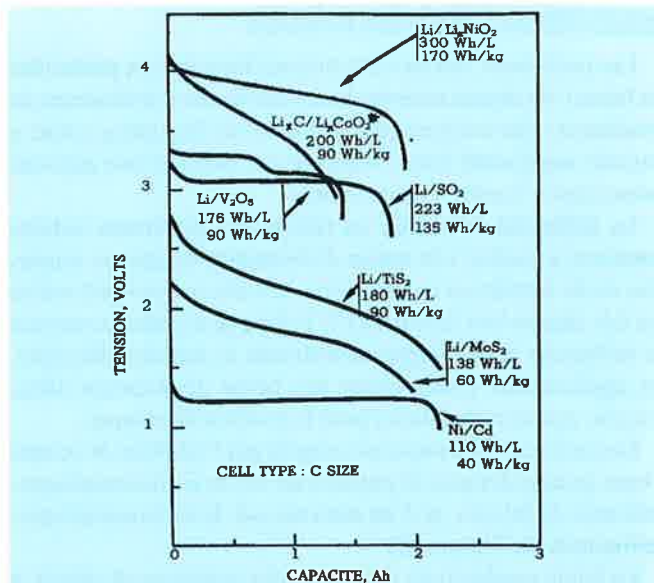


Figure 8 - Caractéristiques de quelques accumulateurs au lithium cylindriques R14. Comparaison avec le Ni/Cd. Régime C/5. * extrapolé.

le séparateur sans lequel aucun accumulateur au lithium ne peut exister.

Ce phénomène dendritique entraîne également une limitation très importante de la vitesse de charge admissible. En effet, dès que la densité de courant augmente (> 0,3 à 0,4 mA/m²), le dépôt devient très dendritique et entraîne des courts-circuits en cyclage, d'autant plus tôt que la densité de courant est élevée. Ainsi, un régime de charge de 8 à 10 heures semble-t-il représenter la limite en deçà de laquelle la durée de vie est sensiblement limitée.

Enfin, la réactivité du lithium électro-déposé s'avère être plus élevée que celle du lithium massif et la sensibilité à des situations abusives (températures élevées) se trouve exacerbée.

Il n'existe plus d'accumulateur cylindrique commercialisé actuellement. Le couple Li-MoS₂ l'a été pendant plusieurs années (85-90), principalement en format AA (R6). Cependant la densité d'énergie obtenue n'était que marginalement supérieure à celle du Ni/Cd, et voisine de celle du Ni/métal hydrure.

Il existe sur le marché des boutons au lithium rechargeables, principalement basés sur les couples Li/MnO₂ et Li/V₂O₅. L'anode est en fait l'alliage LiAl qui permet, lorsque la profondeur de cyclage est faible (1 à 10 %), d'obtenir un nombre de cycles très élevé. L'intérêt de ces accumulateurs n'est pas la densité d'énergie, mais la tension très supérieure au Ni/Cd, et la fiabilité.

Malgré les points négatifs, l'accumulateur à anode de lithium garde un attrait très important pour les densités d'énergie élevées réalisables.

Dans les développements en cours, des performances très intéressantes ont été obtenues sur des prototypes à base de Li_xCoO₂ ou Li_xNiO₂ : lorsqu'un nombre de cycles limité reste compatible avec l'application (200 cycles par exemple), des valeurs d'énergie spécifique de 170 Wh/kg et de densité d'énergie de près de 400 Wh/L ont été démontrées [5]. Des oxydes de manganèse lithiés, Li_xMnO_y, ont été également mis au point comme matériaux cathodiques [6].

Accumulateurs à électrolyte polymère

Les problèmes liés aux électrolytes liquides (en particulier les fuites) ont depuis toujours hanté fabricants et utilisateurs de générateurs électrochimiques. L'idée d'un électrolyte solide a toujours représenté dans l'esprit de ces derniers une panacée permettant d'écartier tous les ennuis.

La difficulté de mettre en œuvre des matériaux solides minéraux a conduit à la notion d'électrolyte organique souple, plus facile à maîtriser en utilisation. Les électrolytes polymères ont fait, depuis leur invention [7], l'objet de nombreux travaux de recherche et développement durant la dernière décennie, les applications visées allant des petits générateurs ultra-minces, aux accumulateurs pour la traction électrique.

La conductivité ionique est assurée par l'addition de solutés à base principalement de perchlorate ou de trifluorométhane-sulfonate de lithium, et d'un nouveau sel, le trifluorométhane-sulfonimide de lithium [8].

La faible conductivité spécifique des matériaux de départ, à base de polyoxyde d'éthylène, a été fortement augmentée à la suite de nombreux travaux de recherche dans le monde entier. Elle reste cependant encore trop faible pour une utilisation courante à la température ambiante. Plus récemment, l'addition de solvants organiques comme plastifiants a permis d'atteindre l'ordre de grandeur des conductivités spécifiques des électrolytes liquides.

La technologie nécessite la mise en œuvre des électrodes et du séparateur-électrolyte sous une forme très mince, de l'ordre de la dizaine de microns pour l'ensemble du couple.

Un des intérêts potentiels du concept est de pouvoir réaliser des générateurs de tension élevée à empilage de Volta, apparemment plus facilement qu'avec les électrolytes liquides (pas de risque de courants de fuite entre les couples d'électrodes). L'impossibilité pour les couples au lithium d'accepter la surcharge, nécessitant en pratique un contrôle de tension de fin de charge pour chaque élément, rend cependant cette éventualité plus sujette à caution.

Des problèmes de base importants restent cependant toujours à résoudre, particulièrement liés aux interfaces matières actives/électrolytes. La cyclabilité du lithium reste en particulier à améliorer, spécialement avec les électrolytes dits "plastifiés", avec lesquels une réactivité vis-à-vis du lithium, proche de celle des milieux liquides, est observée.

Accumulateurs à anode de lithium à insertion

Pour résoudre le problème de réversibilité de l'électrode de lithium, le transfert de l'ion lithium entre deux composés

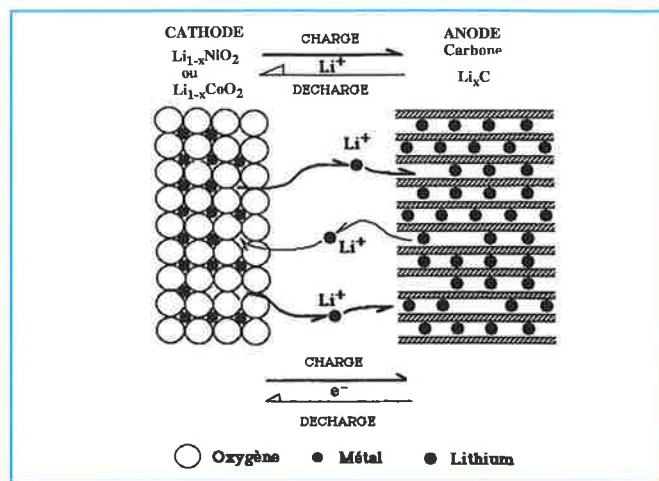


Figure 9 - Principe de l'accumulateur à anode de carbone lithié.

d'insertion, dans lesquels le potentiel chimique du lithium est différent, avait été imaginé il y a une dizaine d'années, sous le nom de *rocking chair*. Cependant, la capacité spécifique anodique théoriquement possible (3860 Ah/kg pour le lithium) se trouvait réduite dans des proportions considérables en prenant en compte la structure hôte anodique. De plus, le potentiel électrochimique du lithium dans ces composés, généralement très supérieur à celui du lithium métal, venait aggraver la baisse d'énergie spécifique.

Le graphite, dont la possibilité d'insérer du lithium entre ses plans avait été démontrée par A. Hérold [9], avait été proposé comme matériau anodique [10]. Cependant, ce concept d'électrode n'avait pas été exploité, compte tenu des médiocres résultats alors obtenus, dus à la mauvaise réversibilité de la réaction, la co-insertion de solvant détruisant rapidement la structure du matériau.

Toutefois, l'espoir d'atteindre rapidement une bonne réversibilité de l'anode de lithium devenant de plus en plus mince, des travaux ont repris dans ce domaine.

Ainsi, la firme japonaise Sony a démontré la faisabilité et commercialisé récemment un accumulateur à anode de carbone lithié pour ses propres applications (téléphone portable, puis caméra vidéo). Le couple utilisé est $Li_xC/Li_{1-x}CoO_2$, sous l'appellation de "lithium-ion". Le concept de ce type de générateur est décrit sur la figure 9.

La présence d'une couche de passivation suffisamment stable à la surface du carbone lithié est la clé du fonctionnement de cette électrode. Cette couche autorise toutefois le passage de l'ion lithium, lors de la charge et de la décharge. La réversibilité devient très bonne et un millier de cycles peuvent être obtenus.

Tableau VI - Caractéristiques comparées d'accumulateurs (petites dimensions).

Système électrochimique	Ni/Cd	Ni/MH	Lithium	Li_xC/Li_xCoO_2 actuel	Li_xC futur
Tension	1,2 V	1,2 V	2,8 à 3,9 V	2 à 3,6 V	2 à 3,6 V
Nombre de cycles	1000	>500	100/200	1000	1000
Charge rapide	+++	++	-	+	+
Puissance	++	++	+	+	+
Auto décharge	—	—	++	-	-
Énergie volumique	120 Wh/dm ³	160 Wh/dm ³	300 Wh/dm ³	200 Wh/dm ³	250 Wh/dm ³
Énergie massique	45 Wh/kg	50 Wh/kg	170 Wh/kg	90 Wh/kg	120 Wh/kg

La diffusion du lithium dans le matériau, facilitée par une technologie d'électrode adaptée, permet des vitesses de charge de l'ordre de 1 heure, ce qui est totalement impossible pour le lithium métal compte tenu des courts-circuits provoqués par les dendrites. L'utilisation de carbone lithié chimiquement se heurte à la réactivité de ce dernier lors de la mise en forme des électrodes. La fabrication de l'accumulateur avec un matériau cathodique sous sa forme réduite, chargée en lithium, permet de surmonter cette difficulté. Ainsi le carbone est lithié lors de la première charge.

Les matériaux de type Li_xMO_2 (M= Co, Ni, Mn) sont parfaitement adaptés pour ce système.

Actuellement fabriqué sous forme cylindrique de petites dimensions, cet accumulateur est susceptible de trouver dans l'avenir de nombreuses applications, dans des formes très variées, si un certain nombre de propriétés électrochimiques se trouvent améliorées. La densité d'énergie, par exemple, est susceptible d'être notablement augmentée, par l'amélioration des caractéristiques des carbones (rendement au premier cycle, capacité spécifique) et des électrolytes associés.

Le tableau VI montre les caractéristiques générales comparées de différents systèmes. Si le système au carbone lithié reste un peu en retrait par rapport au lithium, ses performances actuelles et futures représentent une amélioration très significative par rapport aux meilleurs nouveaux systèmes en milieu aqueux, comme le nickel/hydrure métallique.

Bibliographie

- [1] J Hajek J., brevet français, 8.10.1949.
- [2] Herbert D., Ulam J., brevet français, 26.11.1957.
- [3] *Lithium Batteries*, édité par J.P. Gabano, Academic Press, Londres, 1983.
- [4] Sarrazin C., Les piles au lithium, *La Recherche*, 1991, 229, p.170.
- [5] Broussely M., Perton F., Bodet J.M., Labat J., Staniewicz R., Romero A., *J. of Power Sources*, 1993, 43, p.209.
- [6] Humbert M.A., Biensan P., Broussely M., Lecerf A., Dollé A., Ladhilly A., *J. of Power Sources*, 1993, 44, p.681.
- [7] Armand M.B., Chabagno J.M., Duclot J.M., *Fast Ion Transport in Solids*, Elsevier North Holland, Amsterdam, 1979, p.131.
- [8] Armand M., Gauthier M., Muller D., brevet français, 86 15114 du 30.10.1986.
- [9] Guérard D., Hérold A., *Carbon*, 1975, 13, p.337 ; Billaud D., Hérold A., *Carbon*, 1979, 13, p.183.
- [10] Yazami R., Touzain P., *Journal of Power Sources*, 1983, 9, p. 365.



SOCIETE CONTINENTALE
PARKER

LITHIUM
et sels de **LITHIUM**

CÉSIUM
et sels de **CÉSIUM**

ORGANO-LITHIENS :
butyl-lithium,
méthyl-lithium,
phényl-lithium.

ORGANO-MAGNÉSIENS :
bromure
d'éthylmagnésium,
chlorure de
vinylmagnésium,
de méthylmagnésium,
etc.

HYDRURES :
hydrure de lithium
aluminium,
borohydrure sodium,
hydrure sodium, etc.

ALCOOLATES :
méthylate lithium,
tert-amylate sodium,
tert-butylate sodium,
etc.

P **PARKER**
DIVISION SPÉCIALITÉS CHIMIQUES

51, rue Pierre – BP 310
92111 CLICHY CEDEX
Tél. : (1) 47 15 38 90
Fax : (1) 47 39 13 32

Cyclabilité de l'électrode de lithium

Jean-François Fauvarque* *professeur*

Le bas potentiel standard et la faible masse atomique de l'élément lithium le rendent particulièrement attrayant pour la réalisation de générateurs électrochimiques. En effet, 1 kg de lithium peut fournir 143 faradays soit 3 830 Ah. La malléabilité du lithium métal et la possibilité de le manipuler à l'air sec ont, de plus, facilité sa mise en œuvre industrielle.

La formation d'une couche de passivation superficielle, conductrice ionique par l'ion Li^+ de rayon ionique particulièrement faible, permet à l'électrode de lithium d'éviter l'autodécharge dans de très nombreux milieux non aqueux, et d'être cependant électrochimiquement active lorsque le générateur est sollicité. Cette particularité du lithium lui confère un avantage décisif pour la réalisation de générateurs primaires et secondaires par rapport à l'utilisation d'autres métaux tels que l'aluminium, le magnésium, ou le sodium, moins coûteux et qui seraient également attrayants par leur potentiel et leur masse atomique. Grâce à cette couche de passivation, le lithium permet la construction des générateurs primaires à la fois puissants, de grande capacité et durables. Un élément R20 Li / SOCl_2 commercial fournit typiquement plus de 12 Ah sous 1 A à plus de 3 V [1] soit 370 Wh/kg ou 700 Wh/dm³ et peut fournir des impulsions prolongées de 10 A sous 3 volts (une décharge complète sous 10 A provoquerait un échauffement excessif de la pile). Pour ce type de générateur, l'autodécharge est estimée voisine de 5 % de perte de capacité par an.

La petite taille de l'ion lithium lui permet non seulement de franchir la couche de passivation, mais aussi de s'intercaler réversiblement dans de nombreux composés, notamment des oxydes et des sulfures de métaux de transition. Il est donc possible de réaliser des générateurs secondaires où l'ion lithium transite réversiblement d'une électrode négative à base de lithium vers une électrode positive où il est intercalé. Il n'est donc pas nécessaire de

prévoir l'accumulation d'un sel de lithium dans l'électrolyte et le générateur secondaire peut contenir une quantité d'électrolyte aussi petite que le permet la technologie de montage ; on obtient ainsi une bonne énergie massique et volumique. La société Honeywell déclare réaliser un accumulateur à électrode négative en lithium et positive à base de CoO_2 possédant en format R20 les performances suivantes : 6 Ah à 4 volts sous 2 A, stockant 170 Wh/kg et capable de fournir 100 cycles [2].

La firme japonaise Sony commercialise maintenant des accumulateurs "lithium-ion" où l'ion lithium transite d'une électrode négative en carbone intercalant le lithium vers une électrode positive à base de CoO_2 . L'accumulateur est déclaré pouvoir effectuer plus de 1200 cycles : voir référence 64 dans [3].

La comparaison des chiffres concernant la cyclabilité montre clairement que l'électrode métallique en lithium cycle mal. Les constructeurs d'accumulateurs au lithium recommandent d'ailleurs de les charger à faible densité de courant.

L'électrode métallique de lithium est une électrode de première espèce et il est bien connu que la cyclabilité de ce type d'électrode est mauvaise. L'objectif de cet article est d'indiquer quelques raisons de cette mauvaise cyclabilité et les solutions utilisées pour y remédier. L'article se terminera en présentant les recherches concernant l'électrode de lithium de seconde espèce et les électrodes négatives à intercalation de lithium.

Modification volumique de l'électrode de lithium

Les variations volumiques des électrodes sont la cause principale de défaillance des accumulateurs, et tous les accumulateurs commercialisés, à l'exception de ceux au lithium métallique, utilisent des électrodes métalliques de seconde espèce, dont les variations de volume sont limitées autant que faire se peut. Le produit de décharge étant peu soluble, l'électrode métallique se reforme à peu près à l'endroit où elle a disparu lors de la décharge. La cyclabilité des électrodes négatives des accumulateurs alcalins suit l'ordre $\text{Zn} < \text{Cd} < \text{Fe}$ qui est l'ordre d'insolubilité croissante des hydroxydes en milieu alcalin.

* Laboratoire d'électrochimie industrielle, CNAM, 2, rue Conté, 75003 Paris.
Tél. : (1) 40.27.24.20. Fax : (1) 40.27.26.78.

La solubilité des zincates, responsable de la modification de la forme de l'électrode de zinc au cyclage, a empêché jusqu'ici le développement industriel des accumulateurs zinc-nickel. L'électrode à gaz hydrogène, dont la forme géométrique ne change pas, cycle presque indéfiniment, et la cyclabilité de l'accumulateur Ni-H₂ haute pression est limitée cette fois par les variations volumiques de l'électrode positive, qui sont faibles.

Il est même tout à fait surprenant qu'il soit possible de cycliser l'électrode de lithium dont les variations volumiques sont considérables en raison de la faible densité du lithium : 0,56 kg.dm⁻³. Par comparaison, la variation de volume lors de l'insertion du cation Li⁺ et d'un électron dans TiS₂ ou du graphite est faible : de l'ordre de 10 %.

Le volume occupé par les matières actives d'un accumulateur R20 Li-CoO₂ de 6 Ah subit donc en fonctionnement, une variation voisine de 2 cm³ pour un volume extérieur de 50 cm³. Cette variation est tout à fait considérable. Elle est presque négligeable pour un accumulateur Li-C/LiCoO₂ où les variations volumiques des électrodes se compensent.

Pour limiter les problèmes causés par cette variation de volume, Moli Energy construisait les éléments R6 ou R14, Li/MoS₂ en maintenant constamment en compression l'ensemble spiralé d'électrodes à l'intérieur du boîtier. La variation de pression à l'intérieur des électrodes était voisine de 150 psi (10,3 bar) au cours du cyclage, le lithium, malléable, se densifiait à la recharge, écrasé par un séparateur microporeux qui ne laissait pas passer les dendrites de lithium. Grâce à cela, un élément Molicel de format R14 offrait les performances suivantes : 500 cycles de 2 Ah entre 1,3 et 2,3 volts, décharge sous 840 mA, charge sous 280 mA [4]. La cyclabilité des accumulateurs Li/MoS₂ est probablement la meilleure de toutes celles des accumulateurs au lithium, confirmée en élément R6 par des mesures effectuées dans un laboratoire indépendant [5].

Passivation du lithium et consommation de l'électrolyte

D'une façon très générale, le dépôt et la redissolution électrochimiques de lithium sur une électrode inerte ne sont pas équilibrés au sens faradique du terme. Par exemple, sur la *figure 1*, la redissolution ne représente, en coulombs, que 60 % du dépôt. La non-faradicité peut être étudiée en mesurant l'évolution de la capacité d'une cellule symétrique lithium/lithium montée avec des collecteurs de courant inertes. La capacité d'une électrode de lithium, initialement égale à 100 mAh, cyclant avec un rendement faradique de 98 %, tombera à 50 mAh en 34 cycles [$0,5 = (0,98)^{34}$].

Pour maintenir une capacité nominale de 50 mAh pendant 300 cycles à 98 % de rendement faradique, il faut donc mettre en place ≥ 350 mAh de lithium de façon à pouvoir consommer 1 mAh de lithium à chacun des 300 cycles de 50 mAh. Ces chiffres sont typiques des performances des accumulateurs au lithium actuels : 300 cycles avec une capacité de négative totale 6 à 7 fois celle cyclée.

Ce phénomène a été interprété par E. Peled en faisant

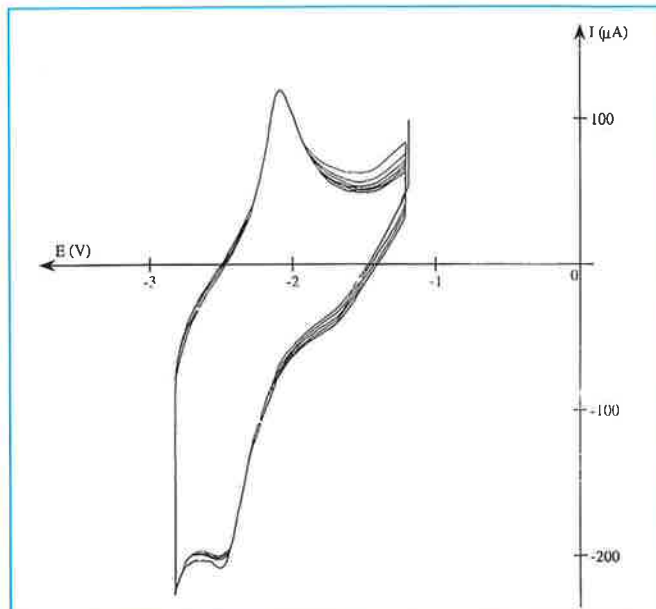


Figure 1 - Voltammétrie cyclique à 5mV/s de l'électrolyte LiCF₃SO₃/PC/référence Ag/AgCl.

intervenir la couche de passivation (Solid Electrolyte Interphase, SEI)[6].

Lors du dépôt, le lithium métallique se forme de façon plus ou moins dendritique et spongieuse. Les grains de lithium se recouvrent d'une couche de passivation qui les protège de l'attaque de l'électrolyte. Lors de la redissolution, celle-ci peut se produire sur certains grains, à l'endroit du contact avec le collecteur de courant, ce qui isole électriquement une partie du lithium métallique (*figure 2*) à chaque cycle.

En outre, la reconstitution de la couche de passivation consomme à chaque cycle un peu d'électrolyte, soit le solvant, soit le sel. Il est donc naturel que la cyclabilité de l'électrode de lithium soit limitée par la consommation de lithium ou par celle de l'électrolyte. La consommation

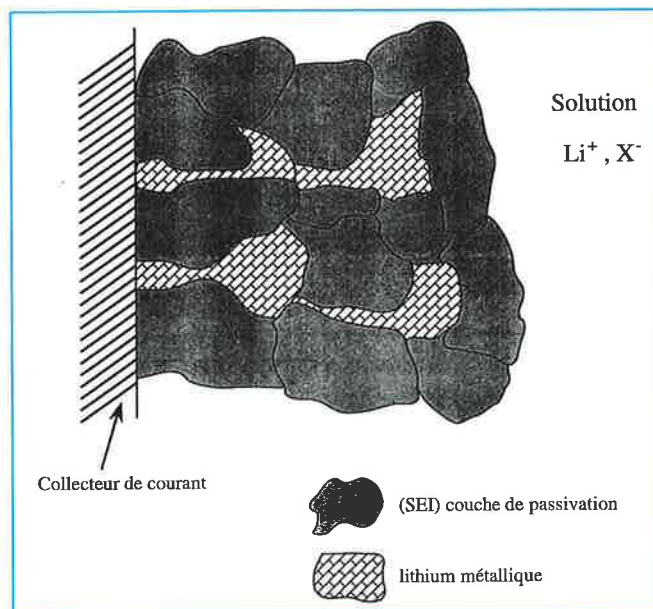


Figure 2 - Formation de la couche de passivation lors du dépôt de lithium (d'après [6]).

excessive d'électrolyte se traduit par une augmentation progressive de la résistance interne qui peut devenir trop élevée. Au démontage, il est facile de constater que le séparateur s'est asséché. La défaillance par consommation du lithium se traduit par une diminution progressive de la capacité cyclée quand la capacité de la négative a atteint, puis est tombée au-dessous de celle de la positive.

Ces deux modes de défaillance nécessitent l'introduction au montage de quantités excédentaires de lithium métal et d'électrolyte, au détriment de l'énergie massique (et volumique).

Dans le cas d'accumulateurs Li-TiS₂, il a été vérifié que l'électrode positive était toujours en bon état de fonctionnement après la défaillance des accumulateurs au bout d'environ 300 cycles [7].

Il est naturellement préférable de s'arranger pour que les quantités relatives de lithium et d'électrolyte soient calculées de telle façon que les limitations dues à l'un et l'autre apparaissent à peu près simultanément, pour éviter de mettre un excès inutile de lithium ou d'électrolyte.

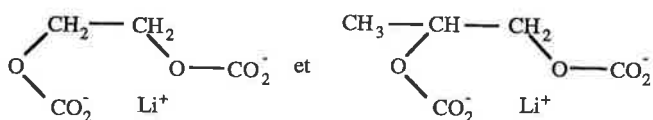
L'amélioration des performances passe naturellement par l'étude de la passivation du lithium et le choix raisonné de l'électrolyte.

D. Aurbach *et al.* ont publié récemment les résultats d'une étude sur la cyclabilité du lithium dans le carbonate d'éthylène et le carbonate de propylène [8] ; leurs principaux résultats sont résumés dans le *tableau I* :

Tableau I - Cyclabilité du lithium dans les carbonates d'éthylène et de propylène.

Sel	Concentration mol. dm ⁻³	Traitement additif	Faradicité %
LiAsF ₆	0,5	Néant	72 ± 3
LiAsF ₆	1	Néant	82 ± 3
LiAsF ₆	1,5	Néant	85 ± 3
LiAsF ₆	0,5 ; 1 ; 1,5	Al ₂ O ₃	96 ± 1
LiAsF ₆	1 ; 1,5	CO ₂	93 ± 1
LiClO ₄	1	Néant	72 ± 2
LiClO ₄	1	CO ₂	85 ± 1
LiClO ₄	1	Al ₂ O ₃	93 ± 1

Les meilleurs résultats (> 95% de faradicité) sont obtenus avec LiAsF₆ 1,5 M + PC, EC, ayant séjourné sur Al₂O₃. La couche de passivation est décrite comme contenant les espèces



qui se forment plus facilement en présence de CO₂, ou après stockage de l'électrolyte sur Al₂O₃.

La formation d'une couche de passivation constitue une protection du lithium qui modifie son potentiel d'abandon. Une électrode de lithium fraîchement coupée aura donc un potentiel négatif par rapport à une électrode protégée, mais cette différence de potentiel tendra à s'atténuer au fur et à mesure de la formation de la couche de passivation. M. Odziemkowski et D. E. Irish [9] ont examiné de cette façon la formation de la couche de passivation dans le THF en fonction du sel : LiBF₄, LiClO₄ et Li(CF₃SO₂)₂N ont un

comportement similaire, indiquant que l'anion du sel n'intervient pas dans la couche de passivation. LiAsF₆ présente un comportement particulier indiquant que la couche de passivation se forme au détriment de AsF₆⁻.

Effectivement les analyses physico-chimiques effectuées sur les éléments Li/LiAsF₆, Me-2THF/TiS₂ défaillants indiquent la présence de LiF et d'arsenic dans la couche de passivation.

Cette couche de passivation n'est pas réservée aux seuls électrolytes liquides. Elle se forme également avec les électrolytes solides polymères et augmente progressivement la résistance de l'accumulateur. Cependant, lors du passage du courant, la dissolution du lithium provoque la rupture mécanique de cette couche et la résistance électrique diminue. L'addition de particules solides d'aluminate de lithium ralentit la croissance de la couche de passivation [10].

Les fabricants de piles Li/SOCl₂ ont réussi à bien contrôler la nature et les propriétés de la couche de passivation, supprimant en particulier le retard à la mise en service observé sur les piles ayant été stockées longtemps sans servir. Il est vraisemblable que les études actuellement entreprises permettront de mieux comprendre et de maîtriser les propriétés de cette couche, de façon à limiter de plus en plus les consommations irréversibles de lithium et d'électrolyte.

Croissance dendritique du lithium

La croissance dendritique du dépôt électrochimique d'un métal à partir d'une solution d'un sel est un phénomène normal lié à l'importance du champ électrique au sommet de la dendrite. Les cations métalliques y sont attirés préférentiellement. Le lithium ne fait pas exception. Laissez libre d'agir, la croissance dendritique provoque la défaillance de l'accumulateur par création d'un court-circuit entre les masses actives positive et négative. Pour y remédier, une solution provisoire existe : l'utilisation de plusieurs couches de séparateur microporeux, type Celgard. Les dendrites de lithium pénètrent difficilement à travers ce type de séparateur, et la présence de plusieurs couches rend très peu probable l'existence de deux pores l'un en face de l'autre.

Malheureusement, la présence du séparateur microporeux introduit une résistance ohmique relativement importante, d'autant plus importante qu'il est plus efficace. Cette résistance limite sévèrement les performances en puissance et augmente substantiellement le coût du générateur. Ici encore un générateur bien conçu aura une probabilité équivalente de défaillir par court-circuit dendritique ou par consommation de l'électrolyte. Toute amélioration limitant la croissance dendritique du lithium se traduira donc par des performances améliorées et/ou une cyclabilité augmentée.

La croissance dendritique est bien connue des industriels de traitements de surface par dépôts électrochimiques. Elle se produit de préférence dans certaines zones du diagramme courant-potentiel de dépôt (*figure 3*).

Au voisinage du potentiel d'équilibre (zone 1) le courant est faible, la surtension est faible, il se forme peu de germes et le dépôt est formé de gros agrégats cristallins peu compacts.

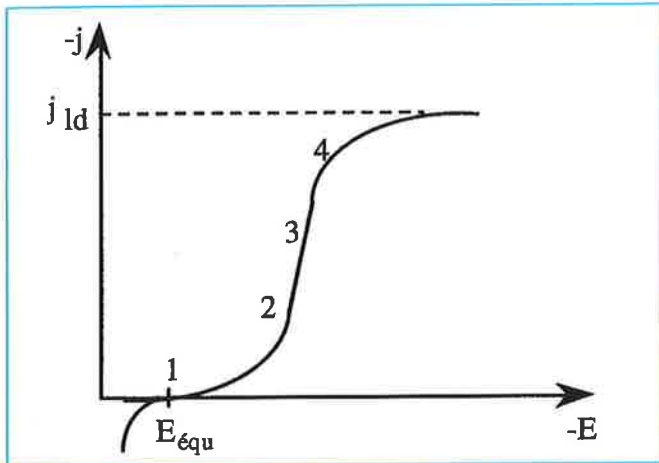


Figure 3 - Relation courant-potentiel au cours d'un dépôt métallique.

Dans la zone 3, le courant est proche de la limite diffusionnelle, le champ électrique au voisinage du dépôt est intense, et le dépôt naturellement dendritique, puis pulvérulent (zone 4).

Le dépôt n'est régulier que dans la zone 2. La surtension créée de nombreux germes cristallins et la croissance est raisonnablement compacte et polycristalline.

L'importance de la zone 2 dépend du courant d'échange J_0 de la loi de Butler-Volmer :

$$J = J_0 \left(\exp - \frac{\alpha n F}{RT} \eta - \exp \frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta \right)$$

qui ne doit pas être trop élevé, et de la valeur du courant limite de diffusion J_{ld} qui doit être aussi grande que possible.

La valeur du courant limite de diffusion J_{ld} est malheureusement liée directement à la conductivité de l'électrolyte, relativement faible dans le cas des accumulateurs au lithium, et au nombre de transport de Li^+ , souvent assez faible, mais sur lequel il est possible d'agir.

Pour empêcher la croissance dendritique tout en maintenant une surtension élevée au dépôt, les industriels des traitements de surface utilisent divers artifices :

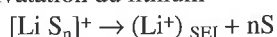
- Complexation du cation M^+ sous forme de complexe anionique $(M)_n^{(n-1)-}$ qui migre à l'opposé de la pointe de la dendrite sous l'effet du champ, empêchant le dépôt sur la pointe de la dendrite par appauvrissement local de la concentration en sel.
- Utilisation d'additifs, de brillanters, etc., tensio-actifs particuliers qui favorisent la nucléation et bloquent les sites de croissance.

Cette dernière méthode est utilisée dans l'électrode négative des accumulateurs au plomb, qui contient un additif, dérivé lignosulfonique, appelé expandeur, qui empêche l'agglomération des grains de plomb.

Cependant la lutte contre la croissance reste encore, pour une bonne part, empirique, mais pourrait progresser en fonctions de recherches menées selon les axes suivants.

Action sur le courant d'échange

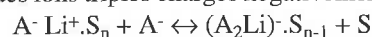
La cinétique de la réaction $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$ métal à la surface de l'électrode dépend de deux facteurs : en premier lieu, la cinétique de désolvatation du lithium



puis celle de la migration de Li^+ à l'intérieur de la couche, d'électrolyte solide (SEI) jusqu'au contact du métal. Outre les actions possibles sur la nature de la couche de passivation l'expérimentateur peut jouer sur la solvataion du lithium qui doit être suffisamment forte mais pas trop, pour éviter la co-intercalation du solvant. L'étude de la solvataion du cation Li^+ en mélange de solvants et celle de la cinétique d'échange de solvants est encore trop peu avancée et pourrait apporter des informations utiles. Pour l'instant le constructeur se contente surtout de recommander la recharge à une densité de courant optimale, malheureusement assez faible en général (0,5 à 1 mA/cm²), ce qui interdit la recharge rapide des accumulateurs au lithium (recharge en 8 heures en général).

Action sur la nature des espèces migrantes.

Il n'est pas souhaitable que le nombre de transport de Li^+ soit trop faible, car cela diminue sensiblement la valeur du courant limite de diffusion. Pour limiter la concentration de Li^+ à la pointe de la dendrite, mieux vaudrait incorporer Li^+ dans un ion triple de charge négative. A concentration élevée, une part importante du sel en électrolyte est sous forme de paire d'ions. Si l'anion peut entrer en compétition avec le solvant, il peut former des ions triples chargés négativement :



La présence de tels ions triples doit pouvoir ralentir la croissance dendritique et augmenter la cyclabilité et/ou la vitesse de recharge.

Limitation de la capacité surfacique de l'électrode positive

Dans un accumulateur au lithium, la quantité d'électrolyte est faible, et le lithium qui se dépose sur la dendrite vient de l'électrode positive, d'un site d'autant plus éloigné que la capacité surfacique de la positive est faible.

En effet un ion Li^+ très éloigné de la dendrite accède plus facilement à un creux voisin de l'électrode de lithium qu'au sommet de la dendrite éloignée, à condition cependant que la conductivité ionique dans l'électrode positive ne soit pas supérieure à celle de l'électrolyte. Cette condition est généralement satisfaite.

La limitation de la capacité surfacique de l'électrode positive aux environs de 4 à 8 mAh/cm² permet effectivement de limiter les problèmes de croissance dendritique associée au choix judicieux de l'électrolyte et d'additifs éventuels.

Autodestruction des dendrites

La cyclabilité exceptionnelle du lithium observée dans certains électrolytes solides polymères proviendrait d'un facteur supplémentaire : l'autodestruction des dendrites [11]. Les auteurs proposent une explication assez particulière. Il est connu que les solutions de sels de lithium dans les éther-oxydes peuvent stabiliser la formation d'électrons solvatés. Ceux-ci seraient formés sous l'effet du champ électrique à la pointe de la dendrite, créant un court-circuit électronique local provoquant la dissolution de la dendrite. L'argument des auteurs est étayé par l'observation visuelle de colorations particulières à la pointe des dendrites. En outre, la faible densité de courant et

la faible capacité surfacique des accumulateurs au lithium à électrolyte solide polymère sont d'autres facteurs favorables à la cyclabilité.

Électrodes de lithium de seconde espèce

Le lithium formant de nombreux composés peu solubles, il était naturel d'essayer de faire fonctionner des électrodes de lithium de seconde espèce où l'électrode négative est constituée d'un mélange de métal et de son produit d'oxydation insoluble. Malheureusement, les résultats sont encore très limités. Les principaux axes de recherche ont concerné les moyens de rendre rechargeables les piles au lithium les plus puissantes : pile Li/SO₂ et pile Li/SO₂Cl₂.

Pile Li/SO₂ rechargeable

Li⁺ forme avec l'anion S₂O₄⁼ un sel très peu soluble Li₂S₂O₄ qui constitue la couche de passivation de la pile Li/SO₂.

Pour rendre la pile rechargeable, il faut ajouter à SO₂ liquide un électrolyte compatible, soit LiAlCl₄, soit (R₄N⁺)₂S₂O₄²⁻, avec un cosolvant du carbonate de propylène par exemple. Ce type d'accumulateur a été très étudié chez Ballard Battery Systems Corporation [12].

Une autre possibilité consiste à utiliser, dans cet électrolyte, une positive rechargeable par exemple CuCl₂.

Malgré de nombreuses années de recherche, ces systèmes n'ont pas encore abouti à des accumulateurs fiables et bien cyclables.

Pile - LiSO₂Cl₂ rechargeable.

La rechargeabilité du système LiAlCl₄/POCl₃ a été découverte par hasard en 1972 par Heller, French et Haugjaa. Le fonctionnement d'un tel accumulateur était cependant limité par la faible solubilité du chlore. Cependant, dès 1969, J.-P. Gabano avait essayé d'obtenir une pile rechargeable Li/Cl₂ en utilisant LiAlCl₄/SO₂Cl₂ comme électrolyte [1]. Les difficultés techniques conduisirent à abandonner cette pile au profit de la pile primaire Li/SOCl₂, où SOCl₂ se réduit en 1/2(S + SO₂) + 2 Cl⁻, sans possibilité de recharge.

Par contre le système Li/SO₂Cl₂, où SO₂Cl₂ qui est réduit en SO₂ + 2 Cl⁻ est en principe rechargeable et a fait l'objet d'études en ce sens. Citons en particulier les études conduites au Lesco par l'équipe de R. Messina [13] qui a étudié la cyclabilité de l'électrode de lithium dans le milieu LiAlCl₄/SO₂Cl₂.

L'avenir d'un tel accumulateur dépendra de la résolution de problèmes techniques (corrosion en particulier) qui ont jusqu'ici retardé la construction, même des piles primaires, capacitatives et puissantes, mais assez dangereuses à utiliser.

Électrodes négatives à intercalation de lithium

Actuellement les constructeurs soucieux d'obtenir une électrode négative cyclant bien, à base de lithium, essayent de préférence la mise en œuvre de composés analogues aux composés d'intercalation du lithium. Une revue récente fait le point sur ce sujet [3].

Alliages métalliques

L'alliage lithium-aluminium, de teneur maximale : une mole de lithium pour une mole d'aluminium, est toujours très utilisé. On le trouve dans les générateurs boutons 2020, 3 mAh, Li-Al/électrolyte organique/polyaniline, de la firme japonaise Bridgestone. Il est envisagé pour les accumulateurs fonctionnant à haute température Li-Al/sel fondu/FeS, que Saft America développe pour le véhicule électrique. De nombreux laboratoires industriels ont utilisé cet alliage pour fabriquer des éléments tests. Cet alliage présente une tension fixe, par rapport au lithium, de + 300 mV, et cycle bien. Sa capacité volumique est voisine de 1280 Ah/dm³, à peu près les deux tiers de celle de l'électrode de lithium métal. L'électrode de lithium métallique étant utilisée de façon très surcapacitive, 5 ou 6 fois, il y a donc, en général, un avantage volumique à utiliser l'électrode de lithium-aluminium pour la même capacité nominale. La perte de performances est plus sensible au niveau de la capacité massique (le cinquième de celle du lithium) et de l'énergie massique, à cause des 300 mV perdus.

Beaucoup d'autres alliages métalliques du lithium ont été envisagés, avec le plomb, les alliages de Wood, le silicium, Mg₂Si, ainsi que l'insertion du lithium dans les polymères conducteurs : polyacétylène, polyparaphénylène, polythiophène... Ces différents matériaux ont été envisagés pour améliorer la durée de vie de l'électrode négative, car l'électrode de lithium-aluminium se dégrade progressivement, probablement à cause des variations de volume sous l'effet de l'entrée de l'ion lithium dans le réseau de l'aluminium, provoquant un changement de phase, morphologiquement irréversible.

Composés lithium-carbone

La tendance actuelle vise à l'utilisation des composés d'insertion lithium-carbone. Les composés d'insertion du lithium dans le graphite sont connus depuis très longtemps et étudiés en électrochimie depuis vingt ans (Herold 1975). Ils ont paru inutilisables à l'époque car l'électrode de graphite se désagrègeait au cyclage, cela pour deux raisons : le graphite pur est trop fragile et les solvants organiques utilisés s'inséraient en même temps que le lithium, ce qui provoquait un gonflement inacceptable des plans graphitiques. Ces problèmes ont été résolus en utilisant des solvants mieux adaptés et des carbones partiellement graphitiques.

Ainsi Sony a développé une batterie "lithium ion", Li-C/Li_xCoO₂, destinée aux applications portables, capable de fournir 1200 cycles au régime C/2.

L'intercalation ne peut aller au-delà de LiC₆, ce qui représente 340 Ah/kg au maximum, pour un potentiel compris entre 0 et 300 mV par rapport au lithium. Cette électrode se passive comme le lithium métallique, mais ne subit pas de modification de forme trop importante ; les ions Li⁺ y sont relativement mobiles, ce qui autorise charge et décharge rapides. La société Saft envisage de l'adapter à la réalisation de générateurs modèles de grande capacité (100 Ah) en vue d'une application au véhicule électrique. L'énergie massique serait supérieure à 100 Wh/kg.

Conclusion

L'amélioration de la cyclabilité de l'électrode de lithium constitue un défi majeur posé aux industriels fabriquant les générateurs électrochimiques performants. Un objectif souhaité serait d'atteindre 1000 cycles. Cet objectif se heurte aux difficultés suivantes : modification du volume et de la forme de l'électrode de lithium métallique, consommation excessive d'électrolyte lors de la formation de la couche de passivation et croissance dendritique du lithium. Les améliorations apportées au fonctionnement de ces générateurs sont, d'une part, technologiques : électrodes minces, de faible capacité surfacique, rechargées à faible densité de courant, séparateur microporeux ; d'autre part, chimiques : choix du solvant et des sels. Ces choix ont permis la réalisation de petits générateurs rechargeables à électrodes de lithium métallique, de grande capacité volumique et massique (> 150Wh/kg), mais de cyclabilité encore limitée (200 à 500 cycles).

Pour obtenir une meilleure cyclabilité, les recherches se poursuivent dans deux directions : d'une part l'utilisation d'électrodes de lithium de seconde espèce, direction qui n'a pas encore rencontré beaucoup de succès et, d'autre part, utilisation d'alliages de lithium ou de composés d'intercalation. Cette direction est actuellement prometteuse, aussi bien la voie lithium-aluminium bien adaptée aux petits générateurs, que la voie lithium-carbone mieux adaptée aux générateurs de grande taille.

Bibliographie.

- [1] Schlaikjer C.R., Lithium-oxyhalide cells in *Lithium Batteries*, J.-P. Gabano Editeur, Academic Press, 1983.
- [1 bis] Heller, French et Haugjaa *J. Chem Phys.*, 1972, 56, 2368, cité dans [1]
- [2] Beard K.W., 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings p. 160-163.
- [3] Fauteux D., Koksang R., *J. Applied Electrochem*, 1993, 23, 1-10.
- [4] Wainwright D., Shimizu R., *J. Power Sources*, 1991, 34, 31-88.
- [5] Murphy T.C., Cason-Smith D.M., James S.D., Smith H., 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings p. 176-180.
- [6] Peled E, Lithium Stability and Film Formation in Organic and Inorganic Electrolyte for Lithium Battery Systems, in *Lithium Batteries*, J. P. Gabano Editeur, Academic Press, 1983.
- [7] Shen D.H. et al., 35th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 22-25 juin 1992, Proceedings, p. 319-322.
- [8] Aubrach D. et al., *J. Electroanal Chem*, 1992, 339, 451-471.
- [9] Odziemkowski M., Irish D.E., *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139, 3063-3074.
- [10] Croce F., Gerace F., Scrosati B., 35th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 22-25 juin 1992, Proceedings p. 267-270.
- [11] Gauthier M. et al., Solid Polymer Electrolyte Batteries, in *Polymer Electrolyte Reviews*, tome 2, J. R. Mc Callum et C. A. Vincent Editeurs, Elsevier Applied Science, 1989.
- [12] Voir les articles consacrés à ce sujet in 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings, p. 181-184, 185-190, 191-194.
- [13] Aubay M., Lojou E., Messina R., Communication CO 9.6 aux Journées d'Électrochimie, Grenoble, 7-10 juin 1993.

Dessin - Modélisation
Intégration des informations

ChemOffice

Disponible en français*
Bientôt sous Windows !

*CSC ChemDraw / Plus uniquement

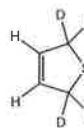


CSC ChemOffice Plus 2.0

Dessin, modélisation & informations
Nouveau ! Inclut ChemDraw Plus, Chem3D Plus et ChemFinder Plus. Créez des documents avec structures, réactions chimiques, modélisation 3D et calculs (analyses élémentaires, minimisation d'énergie, PM, etc.). La recherche des données s'effectue directement selon plusieurs modes. Intégration parfaite des logiciels.

CSC ChemDraw Plus 3.1

Dessin de structures chimiques



Ce logiciel dispose d'outils particuliers pour la génération de structures et de réactions chimiques. CSC ChemDraw comprend notamment les options : liaisons "intelligentes", outils d'identification des atomes, modèles, symboles des réactions, orbitales, 41 types de flèches, arcs, courbes de Bézier et génération de tableaux. En version Plus, il offre la couleur, des modèles personnalisables et d'autres formats de fichiers.

CSC Chem3D Plus 3.1

Modélisation moléculaire



Ce logiciel donne accès instantanément à la 3ème dimension directement à partir d'un document ChemDraw. Il inclut aussi la minimisation d'énergie, la dynamique moléculaire, la couleur, l'animation en temps réel, la conversion de 2D en 3D sous différents formats, etc.



Distributeur exclusif
Editeur des versions françaises
43 ch. du vieux chêne 38240 Meylan
Tél : (16) 76 41 85 05

Belgique Suisse
02/534 45 35 032/23 54 65

L'INDUSTRIE DES MATIÈRES PLASTIQUES SOUTIEN L'ACCORD SUR LA DIRECTIVE EMBALLAGES

L'industrie européenne des matières plastiques s'est félicitée de l'adoption, par le Conseil Environnement du 15 décembre 1993, d'un accord politique sur la proposition de directive relative aux emballages et déchets d'emballages.

L'APME a également accueilli avec satisfaction le fait que le texte entériné à Bruxelles prévoit la possibilité de revoir les objectifs de valorisation à la lumière de nouveaux travaux scientifiques tels que des études sur les cycles de vie des produits.

Il a ainsi été reconnu que de nouvelles données scientifiques ou l'évolution des technologies pourraient avoir des effets sur les solutions de valorisation retenues.

L'APME a confirmé que l'industrie des matières plastiques continuera d'investir dans des techniques de gestion des déchets économisant des ressources ainsi que dans des programmes d'analyse des cycles de vie des produits.

• Association of Plastics Manufacturers in Europe, Av. E. Van Nieuwenhuysse 4, Bte 3, B-1160 Bruxelles. Tél. : +32 (2) 675.32.97. Fax : +32 (2) 675.39.35

LIQUIDES DE REFROIDISSEMENT

Le Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC) a décidé de s'intéresser aux liquides de refroidissement de mauvaise qualité et encourage les conducteurs à utiliser des produits de qualité supérieure qui amélioreront à la fois la fiabilité et la durabilité du moteur.

Le CEFIC a organisé des analyses de produits mis sur le marché et a pu montrer que certains d'entre eux ne satisfaisaient pas aux prescriptions



établies, principalement celles relatives à la résistance à la corrosion et à la stabilité du produit. Ceci est causé par des compositions inadéquates des produits en question. L'étiquetage n'est pas toujours clair et il est tout à fait possible pour un client d'acheter un produit de qualité inférieure sans le savoir.

Un liquide de refroidissement formulé correctement contient un ensemble précis d'inhibiteurs de corrosion et de glycol, qui est ensuite dilué avec de l'eau avant usage.

Le CEFIC a publié une brochure qui explique comment les liquides de refroidissement travaillent dans un moteur moderne. Elle met en évidence l'accroissement de performance qui résulte de l'usage d'un produit de qualité. Il faut vérifier qu'il satisfait à la norme Afnor NFR 15-601.

• CEFIC, Av. E. Van Nieuwenhuysse, 4, bte 1, B-1160 Bruxelles. Tél. : +32 (2) 676.72.23. Fax : +32 (2) 676.73.30.

RÉDUCTION DES ÉMISSIONS ET DÉCHETS INDUSTRIELS

Le Centre d'Activité du Programme Industrie et Environnement du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE CAP/IE) et l'Organisation des Nations Unies pour le Développement industriel (ONUDI) ont élaboré conjointement un guide pratique intitulé Manuel d'audit et de réduction des émissions et des déchets industriels. Cet ouvrage est destiné aux responsables industriels soucieux de réduire les émissions de leurs installations, ainsi qu'aux auto-

rités chargées du contrôle des installations polluantes.

La procédure décrite dans ce manuel comporte trois phases. La phase 1, de "pré-évaluation", consiste à sélectionner le personnel chargé de l'évaluation, à informer les employés de l'usine et à rassembler les informations générales sur les processus industriels concernés. La phase 2, "bilan des matériaux", porte sur l'analyse des matériaux entrant et sortant, ainsi que sur les éventuelles déperditions. La phase 3, de "synthèse", étudie des options de réduction des déperditions à la source, qui se traduiront par une économie de matière première et une réduction de la pollution. Prix : 200 FF

• PNUE CAP/IE, tour Mirabeau, 39-43, quai André Citroën, 75739 Paris Cedex 15. Tél. : (1) 44.37.14.50. Fax : (1) 44.37.14.74.

BP CHEMICALS INVESTIT DANS SON USINE DE POLYSTYRÈNE DE WINGLES

Après la suspension des discussions entre BP Chemicals et Enichem sur la formation d'un joint venture dans les styréniques, BP Chemicals s'engage dans un nouveau programme d'investissements à Wingles.

Ces investissements seront destinés à la modernisation des systèmes de contrôle, à une amélioration de la flexibilité des opérations et à une réduction jusqu'à 50 % des émissions de composés organiques volatiles.

Le site de Wingles emploie 400 personnes et produit annuellement 115 000 tonnes de polystyrène cristal et choc ainsi que 65 000 tonnes de polystyrène expansible.

Le site possède aussi une unité d'extrusion-coloration et un centre de recherche et développement.

• BP Chemicals, usine de Wingles, 62410 Wingles. Tél. : 21.77.32.00. Fax : 21.77.32.01.

BAXENDEN AUGMENTE SA CAPACITÉ DE PRODUCTION DE PRÉPOLYMÈRES À BASSE TENEUR EN MONOMÈRES LIBRES

Cette capacité augmenterait de 70 %. L'investissement substantiel dans l'unité de production a démarré le 1er octobre 1993.

Il comprend, notamment, un nouveau système de chauffage à l'huile et il permettra un désengorgement de la fabrication.

Cette capacité supplémentaire permettra l'augmentation de la production des Castomer série E1000 à basse teneur en TDI, systèmes élastomères coulables, des Trixene, gamme d'isocyanates aromatiques et aliphatiques pour revêtements, et de nouveaux développements d'adduits d'isocyanates.

Compagnie Adriss, Attn M. A.J. Hess, BP 604, 95004 Cergy Pontoise Cedex. Tél. : (1) 30.37.54.60. Fax : (1) 30.37.53.93.

• Dr. P. Morton, Specialty Chemicals Division, Baxenden Chemicals Ltd, Paragon Works, Baxenden, Nr Accrington, Lancs BB5 2SL, Angleterre. Tél. : +44 (254) 872278. Fax : +44 (254) 871247.

HUNTERLAB FRANCE

HunterLab France a confié à la société Roucaire la distribution exclusive pour la France de ses gammes MiniScan et ProGloss.

MiniScan et ProGloss sont deux appareils portables autonomes (spectrophotomètre et brillance-mètre) aux performances proches de celles des gros systèmes de laboratoire.

• HunterLab Color & Appearance Science, Europ CAP, 19, rue de l'Université, 93160 Noisy-Le-Grand. Tél. : (1) 43.04.20.20. Fax : (1) 43.04.16.63.

La place du chercheur dans la vulgarisation scientifique

Daniel Kunth* directeur de recherche au CNRS

« Une interprétation saisissante d'une sonate de Beethoven est considérée comme un plus grand exploit que la composition d'un morceau de second ordre. Je n'hésiterai pas à soutenir que la présentation claire d'un aspect de la science moderne a plus de valeur qu'un fragment d'une prétendue recherche originale, du genre de ce que l'on trouve dans certaines thèses de doctorat, et demande plus de maturité et d'invention ». VICTOR WEISSKOPF**

Depuis 1982, une politique active d'incitation au développement de la culture scientifique et technique (CST) a été menée à l'initiative des pouvoirs publics. Les actes des Assises de Recherche et de la Technologie (1982), en particulier, réaffirment la nécessité de stimuler la communication directe entre le public et les chercheurs.

* Extraits du rapport demandé par la Délégation à l'Information Scientifique et Technique (DIST), département Culture scientifique et technique, ministère de la Recherche et de la Technologie. Renseignements : Marie-Odile Barbier Bouvet, chargé de mission à la DIST du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, 1 rue Descartes, 75005, Paris. Institut d'Astrophysique, 98 bis, bd Arago, 75014 Paris. Tél. : (1) 43.20.14.25. Fax : (1) 43.29.86.73.

** *La Révolution des quantas*, Hachette, 1989, p.72.)

Des propositions dans ce sens ont été formalisées pour la première fois, en France, dans la loi n° 82-610 du 15 juillet 1982 d'orientation et de programmation pour la recherche et le développement technologique (LOP) qui redéfinit la mission du chercheur.

Comment cette mission est-elle mise en pratique ? Si la LOP a légitimé les activités d'un certain nombre de chercheurs, qu'en est-il des autres ? Comment ressentent-ils ce devoir de parler de leur travail ? En ont-ils le goût et le savoir-faire ? Que se passe-t-il lors de la confrontation chercheur/public ? A quel moment de sa carrière le chercheur se sent-il le plus disponible pour accomplir cette mission et comment est-elle jugée par les instances d'évaluation ?

En ce qui concerne les organismes de recherche : comment font-ils connaître les pratiques, les échecs et les réussites de leurs chercheurs ? Quels moyens mettent-ils à la disposition des personnels de la recherche ?

S'agissant des chercheurs du CNRS, nous avons tenté de caractériser ceux qui interviennent dans la diffusion de l'information scientifique. Les fiches d'activités remises à l'organisme chaque année ont constitué une source précieuse de renseignements pour mener à bien ce travail. Ces fiches ont été examinées, puis analysées statistiquement.

Nous avons ensuite procédé à une enquête, de type qualitatif, auprès du monde de la recherche.

Une synthèse de l'ensemble de ce travail a servi de support à des propositions générales destinées aux instances institutionnelles.

Enquête quantitative sur les activités de vulgarisation des chercheurs du CNRS

Méthodologie de l'enquête

Chaque année, les quelques dix mille chercheurs du CNRS, représentant une cinquantaine de disciplines scientifiques regroupées en sept départements, remplissent une fiche individuelle servant à caractériser leur activité scientifique.

Nous avons exploité les fiches correspondant à l'année 1989 car elle présente l'avantage d'être l'année des festivités du cinquantenaire du CNRS. Il nous a semblé utile de caractériser cet événement et mesurer l'impact qu'il a eu au sein du CNRS.

L'effectif total retenu pour l'étude s'élève à 1904. Le recueil des données s'est fait de manière totalement anonyme : aucun renseignement nominatif n'a été relevé. Nous aurions également souhaité étendre ce travail au corps des ingénieurs, techniciens et administratifs (ITA), mais il n'existe aucun document analogue les concernant.

L'examen des fiches montre que le concept de diffusion de l'information scientifique et technique, tel qu'il est défini dans le questionnaire CNRS, révèle des réalités différentes. C'est pourquoi nous avons classé les réponses en trois catégories distinctes :

- Diffusion de l'information scientifique spécialisée : le chercheur s'adresse à un chercheur de sa spécialité. Ce cas correspond par exemple au chercheur ayant alimenté une base de données ou ayant organisé un colloque de spécialité.

– Diffusion scientifique interdisciplinaire : le chercheur s'adresse à un autre chercheur, un ingénieur ou un technicien d'une autre spécialité. C'est le cas d'un article qu'un chercheur publie dans le *Courrier du CNRS*.

– Vulgarisation scientifique : il s'agit de la diffusion de la culture scientifique et technique ; le chercheur s'adresse au grand public ou aux jeunes.

Résultats de l'enquête

En distinguant les trois formes de diffusion précisées ci-dessus on obtient les résultats du *tableau I*.

La lecture du *tableau I* fait donc apparaître que 22 % des chercheurs, toutes disciplines confondues, déclarent avoir participé à une (ou plusieurs) actions de vulgarisation scientifique en 1989. Cette information doit être prise ici dans un sens purement qualitatif, elle ne permet pas de quantifier la nature de l'effort engagé ni le temps qui y a été consacré.

Rappelons qu'un même chercheur peut avoir participé à plusieurs types d'actions au cours de la même année.

Toutes les disciplines scientifiques ne jouissent pas du même statut vis-à-vis du public. Il est donc intéressant de saisir comment les chercheurs ressentent la nécessité de vulgariser les résultats de leur discipline.

Le *tableau II* donne un aperçu de la mobilisation des chercheurs par département.

L'enquête portant sur l'année 1989, les sigles des départements se rapportent à ceux en vigueur à cette époque et ont été conservés tout au long de ce rapport : **IN2P3** : Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules. **MPB** : Mathématiques Physique de Base. **TOAE** : Terre Océan Atmosphère Espace. **SHS** : Sciences de l'Homme et de la Société. **SPI** : Sciences Physiques pour l'Ingénieur.

Notons que ce sont les départements Sciences de la Vie et Sciences de

l'Homme et de la Société (SHS) qui comportent le plus grand nombre de chercheurs.

Les scientifiques des départements SHS et TOAE participent davantage que les autres à des actions de vulgarisation. On constate qu'entre 40 et 50 % des chercheurs du département SHS inscrivent des actions de diffusion grand public ou interdisciplinaires. Celles-ci sont souvent le prolongement presque direct d'un résultat de recherche sans qu'une longue transposition soit nécessaire pour rendre le message scientifique accessible au grand public. Les sujets plus difficiles à vulgariser se traduisent dans les départements concernés par des taux plus faibles : Sciences physiques pour l'ingénieur, MPB, IN2P3 et Chimie.

Nous constatons, s'agissant des sciences "exactes et naturelles", qu'un chercheur de grade élevé est plus enclin à participer à des actions de diffusion de l'information scientifique.

Toutefois, les chargés de recherche seconde classe (CR2) ont, en 1989, fait apparaître une pratique plus importante que leurs homologues plus élevés dans la hiérarchie. Nous pensons (voir plus loin) qu'ils se sont illustrés durant les journées portes ouvertes du cinquantenaire du CNRS.

Contrairement à ce que nous aurions pu imaginer, l'activité de vulgarisation scientifique des chercheurs des sciences "exactes et naturelles" ne reflète pas nécessairement un taux de publication élevé. C'est toutefois parmi les rares chercheurs qui publient plus de onze articles par an (75 dans notre échantillon) que nous retrouvons davantage d'actions de vulgarisation (27 % des réponses). Cette catégorie de chercheurs se compose de nombreux chercheurs de catégorie DR (directeurs de recherche).

En revanche, pour les chercheurs du département SHS, le nombre d'articles publiés est en liaison étroite avec les activités de vulgarisation scientifique.

Les chercheurs des disciplines dites de sciences "exactes et naturelles", qui vulgarisent le plus, sont ceux dont la tranche d'âge est comprise entre 40 et 60 ans mais la différence avec le taux des chercheurs de moins de 40 ans reste faible.

Pour toutes les autres formes de diffusion et quel que soit le département, les chercheurs les plus âgés sont nettement les plus actifs.

Au sein du CNRS, la répartition entre les hommes et les femmes est fortement inégale. Elle dépend de la discipline et à l'intérieur même des disciplines, l'échelle des grades favorise largement les hommes.

Quel que soit le département, les hommes et les femmes semblent présenter un même comportement vis-à-vis des actions de vulgarisation dans leur discipline. En revanche, pour les sciences "exactes et naturelles", la participation des hommes aux actions de diffusion interdisciplinaire et spécialisée est supérieure à celle des femmes : 12 % des hommes contre 7 % pour les femmes s'agissant des actions de diffusion spécialisée. Si l'on se rappelle que la diffusion spécialisée se rapporte à des actions telles que l'organisation de colloques, la présence dans des comités éditoriaux, la mise en place de banques de données voire une conférence auprès de spécialistes... , ceci traduit peut-être un désir de "propagandiste" plus marqué chez les hommes que chez les femmes pour communiquer et "publiciser" leurs résultats auprès de leurs collègues.

Les différents canaux de communication

Une liste des moyens de communication a été établie à partir des réponses fournies par les chercheurs dans leur fiche individuelle à la rubrique "diffusion de l'information scientifique et technique". Cette liste se décompose ainsi :

- expositions,
- colloques, séminaires, conférences,
- écrit : articles, livres, posters,
- édition : participation à des comités de lecture,
- base de données,
- cinquantenaire du CNRS,
- journées portes ouvertes,
- audiovisuel : télévision, radio, films,
- rencontres : groupe de travail, participation à des associations.

Tableau I - Taux des actions de diffusion.

Diffusion	Vulgarisation		Interdisciplinaire		Spécialisée	
	Nombre	%	Nombre	%	Nombre	%
Oui	419	22 %	497	26 %	217	11 %
Non	1485	78 %	1407	74 %	1687	89 %
Total	1904	100 %	1904	100 %	1904	100 %

Tableau II - Taux de diffusion de l'information scientifique par département.

Département	SHS	TOAE	SPI	MPB	Sciences de la vie	Chimie	IN2P3	Ensemble
	Vulgarisation							
Oui	47 %	32 %	17 %	16 %	16 %	11 %	14 %	22 %
Non	53 %	68 %	83 %	84 %	84 %	89 %	86 %	78 %
Total	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
	Diffusion interdisciplinaire							
Oui	50 %	27 %	26 %	20 %	22 %	17 %	10 %	26 %
Non	50 %	73 %	74 %	80 %	78 %	83 %	90 %	74 %
Total	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
	Diffusion spécialisée							
Oui	15 %	11 %	26 %	8 %	5 %	11 %	12 %	11 %
Non	85 %	89 %	74 %	92 %	95 %	89 %	88 %	89 %
Total	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

D'autres actions ont été regroupées dans une rubrique intitulée : "actions jeunesse" ; elles caractérisent un public spécifique dont l'importance est reconnue par les organismes de recherche, c'est pourquoi nous les avons considérées au même titre que les autres canaux de diffusion.

On constate que l'ensemble des chercheurs privilégie l'écrit : 8 % c'est-à-dire 800 chercheurs pour la totalité du CNRS choisissent ce mode d'expression. Environ 2/3 ont écrit un article dans un ouvrage de vulgarisation (*La Recherche, Histoire, etc...*) et un peu moins de 1/3 ont publié un livre en 1989. Après l'écrit, le chercheur préfère le contact avec le public à travers la conférence (5 %), l'audiovisuel (5 %) ou l'exposition (4,5 %). En 1989, année du cinquantenaire du CNRS, 5 % des chercheurs (environ 500) déclarent avoir participé à des manifestations de célébration ce qui témoigne d'une mobilisation véritable mais encore modeste, compte tenu de l'importance de l'événement.

Le chercheur choisit des moyens de communication différents selon la position qu'il occupe dans l'échelle hiérarchique du CNRS.

Les directeurs de recherche utilisent largement tous les canaux qui sont à leur disposition quel que soit le type d'action envisagé. Les actions qu'ils entreprennent envers le grand public privilégient l'écrit, les conférences et l'audiovisuel. Ces modes de diffusion reflètent assez bien la notoriété acquise à ce niveau de

leur carrière et qui leur permet d'être identifiés par les médias. C'est également à ce stade que les chercheurs publient des ouvrages de synthèse et de réflexion. 9 % d'entre eux ont également participé aux manifestations du cinquantenaire ou les ont organisées en qualité de directeurs d'équipes de recherche ou de laboratoire.

Parmi les chargés de recherche, les canaux utilisés sont moins nombreux. Toutefois 9 % des CR2 se sont mobilisés pour le cinquantenaire du CNRS, soit environ 130. Ce résultat montre que les jeunes chercheurs ont largement répondu à la sollicitation de leur établissement (il s'agit ici le plus souvent d'opérations portes ouvertes accueillant le public sur les lieux mêmes de la recherche). Pour SHS, la place de l'audiovisuel est prépondérante ce qui distingue nettement ces chercheurs de ceux des autres départements.

Chaque discipline développe un comportement qui la différencie des autres dans son approche de la transmission du savoir.

SHS : département où le taux de vulgarisation est fort. La démarche des chercheurs est naturelle, non nécessairement volontariste, elle découle de la mise en pratique de ses méthodes d'investigation.

TOAE : département qui traite de sujets très prisés du public. La participation des chercheurs est relativement forte comparée à celle des chercheurs des autres disciplines des sciences "exactes et naturelles", notamment vis-à-vis de l'audio-

visuel (7 %) et du cinquantenaire (9 %).

SPI : Nous constatons sa large présence lors du cinquantenaire du CNRS. Ceci indique que ce département est prêt à accueillir le public, lors d'une manifestation de grande visibilité institutionnelle, non pas tant pour souligner le caractère spectaculaire des résultats obtenus (il y a pourtant des résultats techniques qui peuvent être perçus comme spectaculaires !) mais plutôt pour présenter des méthodes, des laboratoires et la vie des chercheurs.

MPB, Sciences de la Vie, Chimie : ces trois départements manifestent les mêmes tendances vis-à-vis du grand public. L'écrit et le cinquantenaire du CNRS représentent la majorité des actions. Les actions jeunesse ne sont reprises que par le département Sciences de la vie (2 %) suivant peut-être en cela les préoccupations des chercheurs de l'Inserm.

IN2P3 : ce département a le plus de difficultés à s'investir dans quelque forme de diffusion que ce soit, exception faite des canaux traditionnels réservés aux spécialistes. Comme pour le département SPI, c'est à travers les manifestations du cinquantenaire que les chercheurs se sont exprimés ainsi qu'au travers des opérations portes ouvertes.

Ces résultats sont purement indicatifs, ils ne préjugent en rien de l'attitude des chercheurs dans leur ensemble vis-à-vis de la vulgarisation. C'est pour cerner ce point que nous avons complété ce travail par la série d'entretiens présentés ci-après.

Enquête semi-directive

Méthodologie de l'enquête

L'enquête, réalisée entre février 1991 et mars 1992, n'a pas de visée statistique, c'est une enquête qualitative.

Nous avons utilisé la méthode des entretiens individuels "semi-directifs" auprès de 41 personnes. Parmi celles-ci :

- de nombreux chercheurs du CNRS afin de représenter le maximum de disciplines scientifiques ;
- des chercheurs du CNRS, anciennement ou présentement présidents, ou membres de commissions de spécialité ;
- des chercheurs d'autres organismes de recherche ;
- des personnes des services de communication d'organismes de recherche ;
- des journalistes ;
- des personnalités liées au monde de la science et de la recherche.

Au cours de ces interviews d'une durée variant de 45 à 120 min, les thèmes suivants ont été abordés :

- quels sont les chercheurs qui participent à la vulgarisation scientifique ?
- qu'apporte la vulgarisation scientifique aux chercheurs et à la recherche ?
- d'où viennent les réticences de ceux qui n'y participent pas ?
- rôle des organismes de recherche ;
- nature des relations entre les chercheurs et leur organisme.

Qui vulgarise et pourquoi ?

Le public connaît peu de chercheurs, mais il les connaît bien. Certains chercheurs ont su développer un langage de grande accessibilité que le public apprécie et qui le place dans un contexte sécurisant vis-à-vis de l'aventure scientifique. Ces chercheurs sont très peu nombreux, leur carrière scientifique est assise et reconnue de leurs pairs. Cette situation donne à ces chercheurs la place de grands témoins, parfois amenés à franchir le strict domaine de leur discipline. Dans cette mesure, la vulgarisation devient un exercice d'interdisciplinarité.

D'autres chercheurs sont motivés quant à eux par le désir de faire mieux connaître leur discipline.

Nombreux sont les chercheurs interrogés pour qui les activités de vulgarisation sont des activités supplémentaires, prises sur le temps de loisir afin de ne pas

réduire leur production scientifique.

Si de nombreux chercheurs admettent rester dans leur tour d'ivoire, les autres reconnaissent que la vulgarisation scientifique les oblige à mettre en perspective le sens et le déroulement de leurs travaux. Beaucoup de chercheurs font de leur mission de vulgarisation scientifique un véritable devoir. Le chercheur, selon eux, doit rendre compte auprès du contribuable des résultats de ses recherches.

Le chercheur, qui s'exprime et présente ses travaux à un public de non-initiés, s'expose de fait à des questions qui soulèvent des problèmes de société. Sa motivation résulte du désir de faire partager le savoir, briser les cloisons entre la recherche et le monde du travail, s'enrichir d'expériences nouvelles, etc.

Parmi les chercheurs interrogés, il en est qui veulent dénoncer le caractère élitiste de la science. Des responsables de grands laboratoires ou de grands équipements voient la vulgarisation scientifique comme un moyen de défendre leur discipline et d'éclairer les partenaires scientifiques, régionaux, industriels et politiques.

La culture scientifique et technique et sa mise en pratique sont également, pour quelques chercheurs, une approche vivante de l'interdisciplinarité. Il leur semble également essentiel de s'adresser aux jeunes afin de leur parler du métier de chercheur.

Afin de transmettre de nouveaux résultats, le chercheur peut intervenir comme formateur auprès des entreprises. Il lui arrive de contribuer à l'élaboration d'ouvrages scientifiques, mais très rarement, déplorent certains, pour des livres scolaires.

Les réticences

Si au cours de nos entretiens de nombreux chercheurs se sont déclarés prêts à intégrer la vulgarisation scientifique dans leur activité de recherche, d'autres ont exprimé des réticences sérieuses.

Au fil des entretiens, les thèmes suivants sont les plus souvent évoqués : le cursus, la surspécialisation, les conditions de la recherche aujourd'hui, le regard du chercheur sur le chercheur, le contexte institutionnel, le public, les médias.

Le cursus du chercheur

Le chercheur durant ses études universitaires, ou celles qui ont précédées, est peu préparé à la vulgarisation scientifique. Quelques avis manifestent le regret que ni l'histoire des sciences, ni l'épistémologie ne soient inscrites dans le cursus obligatoire du futur chercheur.

Pour beaucoup, le chercheur n'est préparé ni psychologiquement ni techniquement à mettre ses travaux en perspective. Ce manque de préparation est visible tout aussi bien dans la vie professionnelle où de nombreux chercheurs éprouvent de vraies difficultés à communiquer à leurs collègues (français ou étrangers) les résultats de leurs travaux. Dans le contexte de la vulgarisation scientifique, le chercheur se borne souvent à quelques simplifications du propos ou quelques métaphores pour être compris du public.

La surspécialisation

Une des difficultés est l'étroitesse de plus en plus grande des champs de recherche explorés aujourd'hui. Chaque discipline se morcelle chaque jour davantage à un point tel qu'un chercheur se retrouve vite en situation de public vis-à-vis d'un autre chercheur d'une sous-discipline voisine. Le chercheur a un faisceau de compétences très étroit qui le fragilise vis-à-vis d'un non-spécialiste.

Au demeurant, le chercheur ne perçoit pas toujours la pensée scientifique comme un processus s'inscrivant dans la culture mais plutôt comme une étroite avancée qui invalide le passé, l'obligeant à regarder sans cesse en avant jusqu'à omettre l'histoire de sa propre discipline.

A l'autre extrême, certains secteurs se prêtent moins facilement - du moins on le croit - à la vulgarisation. Peut-on vulgariser les "théories de jagues", la "renormalisation" en sciences physiques ou la "théorie des groupes" avec autant de bonheur que l'histoire de l'expansion de l'univers ? Peut-on évoquer la chimie sans se heurter à un problème de vocabulaire (molécule, valence, etc.) ou sans que le public ne voit resurgir les méfaits industriels attribués à la chimie ? Les modalités pour y parvenir demandent du temps et de la réflexion ou davantage d'imagination.

Les conditions et la nature de la recherche aujourd'hui

Quelle que soit sa discipline, toute l'activité du chercheur est à replacer dans un contexte de compétition. La recherche est devenue planétaire et les idées, mêmes excellentes, germent en plusieurs endroits à la fois. Les moyens d'investigation se multiplient et le chercheur redoute toujours de voir un confrère publier avant lui.

Chaque chercheur a de plus en plus de difficultés à se tenir informé des progrès de sa propre discipline : il demeure en situation de recyclage permanent.

Pour beaucoup, l'activité d'un chercheur est de nature obsessionnelle. Elle lui demande beaucoup d'énergie et de vitalité, elle mobilise l'affectivité et à ce titre doit être protégée.

Un chercheur confirmé progresse en général d'une manière linéaire et continue dans le champ de ses recherches et de ses découvertes. Il n'y a souvent pas de découvertes spectaculaires - au sens où l'entend le public - mais un ensemble de résultats continus.

S'agissant des jeunes chercheurs, les opinions sont plus partagées. D'aucuns souhaitent qu'ils soient très tôt investis dans la diffusion comme partie intégrante de leur activité de recherche, d'autres estiment que le jeune chercheur ne doit pas se disperser.

Du regard du chercheur sur le chercheur

Pour certains, la vulgarisation scientifique n'est pas regardée comme une activité noble. Vulgariser c'est abandonner son langage d'initié donc descendre de son piédestal.

Ainsi, le "vulgarisateur" se marginalise et prête le flanc à d'innombrables critiques dont les plus fréquentes sont :

- l'appropriation du savoir collectif en son nom propre ;
- l'exercice d'une activité jugée plus facile, parfois génératrice de bénéfices secondaires ou flatteurs (rémunérations financières, vedettariat, etc.) au détriment de la recherche de terrain, jugée plus noble, plus ardue et qui de toute façon est la mission première - vécue comme unique - du chercheur ;
- la recherche, auprès du public, d'une forme d'approbation qui est une manière de déroger aux règles établies.

D'autres assimilent la vulgarisation à une forme de désengagement du chercheur : le chercheur vulgarise parce qu'il devient moins performant. Il agit par compensation et se disperse.

Le contexte institutionnel **La carrière**

D'une manière générale, le scientifique se sent principalement jugé par le taux de publication dans des revues à comité de lecture et il s'autocensure afin d'échapper à d'éventuelles critiques des commissions de spécialistes.

Les organismes de recherche se dotent de critères de plus en plus codifiés et s'entourent d'un processus de contrôle lourd et complexe pour évaluer la qualité et la compétence de ses scientifiques.

Par ailleurs, la recherche, devenant l'objet d'une programmation institutionnelle, rend la marginalité plus difficile encore. La nécessité d'appartenir à un lobby institutionnel est souvent la condition sine qua non d'un déroulement de carrière normal, voire un critère de recrutement.

La publication reste le mètre-étalon selon lequel l'activité du chercheur est évaluée. De fait, si la majorité des chercheurs avouent participer à la diffusion des connaissances par goût personnel, ou au gré des circonstances, beaucoup le font parce qu'ils se sentent à l'abri dans leur carrière.

Le rôle des commissions est prépondérant dans ce contexte. Le comité national du CNRS est le lieu où se discute le recrutement des nouveaux chercheurs, le déroulement des carrières et la vie des laboratoires. Le mérite scientifique - critère clé, on le comprend - devient difficile à évaluer en raison même de l'éclatement en spécialités. Chaque discipline est le lieu où s'affrontent des influences parfois contradictoires, voire féroces.

Dans ces conditions, toute activité non immédiatement reconnue par la communauté des scientifiques (c'est le cas de la vulgarisation) suffit à amoindrir les chances d'un candidat. Dans la plupart des cas, il n'y a pas désaveu ni discrédit au cours des débats, mais rien ne permet de savoir comment cette activité pèse lors du vote final. Beaucoup s'étonnent de ce qu'aucune commission, quel que soit l'organisme, ne valorise la vulgarisation scientifique. Même

lorsque l'auteur a su conserver sa production scientifique intacte, il n'y a pas de vote sanction, mais une attitude neutre. C'est ici que l'écart entre l'écrit et le faire est le plus grand : bien que la mission soit inscrite dans la LOP, le relais institutionnel n'est pas pris et aucun critère d'évaluation des activités de culture scientifique et technique n'a été mis en place.

Le CNRS a créé une commission chargée d'évaluer la qualité et l'importance de l'activité de vulgarisation scientifique dans la carrière du chercheur. Cette commission dénommée ISD (Information Scientifique et Diffusion) a siégé de 1982 à 1991. Rappelons que cette commission n'était appelée à se prononcer sur l'activité d'un chercheur qu'à sa demande, lorsque celui-ci estimait nécessaire la prise en compte de cette activité dans le déroulement de sa carrière. Dans l'ensemble, la commission a bien joué son rôle, en particulier pour ces cas spécifiques, relevant presque exclusivement de sa compétence. S'agissant des dossiers examinés pour avis et renvoyés à la commission d'origine, les résultats sont moins connus.

La vision interdisciplinaire de l'ISD compense mal, selon les témoignages de ceux qui ont siégé en commission, l'étroitesse des champs couverts par les disciplines. De nombreux membres de commissions s'avouent embarrassés dès qu'il s'agit de juger d'une activité autre que la recherche elle-même : à la limite, renchérisse certains, des journalistes seraient d'une aide précieuse. D'une façon générale, le recours à des expertises extérieures pourrait garantir la portée des actions examinées et éviter qu'à terme elles ne déqualifient le chercheur.

Peu de chercheurs, y compris les responsables de commissions identifient des victimes : les règles du jeu à cet égard sont feutrées et les cas, quand ils existent, difficiles à prouver. Il existe tout de même quelques chercheurs qui, devant attendre la double validation de leur commission d'origine et de la commission transversale, restent trop longtemps bloqués au même grade dans leur carrière. En 1992, le CNRS remplace l'ISD par la commission Valorisation. Cette initiative réunit les aspects de valorisation sociale et culturelle à ceux d'ordre économiques. Il est trop tôt pour se prononcer sur le bien fondé d'une telle refonte.

Réticences vis-à-vis du public

Beaucoup de chercheurs perçoivent mal un public qu'ils soupçonnent peu curieux et incapable de comprendre les enjeux de la recherche, surtout de la recherche fondamentale. Pourquoi donc et pour qui vulgariser ? Une autre catégorie de chercheurs ne partage pas ces points de vue. Leurs motivations sont variées, on peut en distinguer au moins trois :

- le désir de faire partager des résultats qu'ils jugent importants, voire prioritaires,
- le désir de faire partager une démarche, d'être perçus dans ce qu'ils font, de faire connaître leur métier,
- le désir enfin de s'exprimer, ès qualités, en position de grand témoin afin de donner leur avis sur les questions de leur temps.

Selon leur discipline, les chercheurs se sentent plus ou moins destinés à rencontrer le public. Les chimistes estiment que la chimie à l'école n'a pas toujours laissé de bons souvenirs et qu'elle est mal perçue du public.

La science envahit la vie du citoyen, elle le questionne et se trouve à la clé d'enjeux de société fondamentaux. Au fil des jours, le chercheur se voit conduit à ouvrir le dialogue. Une formule qui "perméabilise" le laboratoire : les journées portes ouvertes. Ressenties d'une manière très variable selon les chercheurs et leur pôle d'activité, elles sont en général très suivies du public.

Des chercheurs avouent être prêts à s'investir davantage à condition d'être secondés par des médiateurs ou le service d'action culturelle de leur organisme. Ce point de vue est partagé par les journalistes ou les acteurs de la CST (Culture scientifique et technique) pour qui le chercheur manipule souvent avec brio des outils et des techniques et est mal préparé à traduire de manière simple ses propres résultats et ses concepts en direction d'un public non averti.

Le contact avec le public, tout au contraire, galvanise certains chercheurs. Ils avouent éprouver une joie intense à débattre de leur passion et de leur métier avec le public ou avec les jeunes. Certains chercheurs ont même un goût et un talent personnel prononcés pour devenir, l'espace d'un moment, acteurs, conteurs, ou commentateurs. Ils restent des exceptions. La plupart ne le désirent pas et pour de multiples raisons :

- s'ouvrir vers le public, c'est s'exposer, c'est accepter un droit de regard sur la recherche, ses choix et son fonctionnement. C'est donc se confronter à la question : à quoi ça sert ?
- le public pose des questions qui déstabilisent ;
- les chercheurs se sentent parfois mal compris devant un public qui, trop souvent, ignore les enjeux ou le déroulement du progrès scientifique. Alors que la recherche est un processus, le public manifeste une attente pour des résultats ;
- la préparation pédagogique et psychologique leur fait défaut. Parler au public ne s'improvise pas, qu'il s'agisse du grand public ou de l'auditoire d'un colloque spécialisé ;
- la perception qu'il a de la culture scientifique. Très profondément, même s'il le masque derrière une apparente modestie, le chercheur s'identifie à une élite.

Réticences face aux professionnels des médias

Lorsqu'un chercheur rencontre un journaliste, deux pratiques doivent s'adapter et composer. Le caractère initié voire "élitiste" du scientifique doit céder le pas aux exigences culturelles et informatives de l'autre.

Le journaliste, censé représenter les citoyens, doit leur faciliter l'accès au savoir. Son rôle de médiateur suppose un minimum de formation scientifique appuyée sur une réelle culture scientifique et technique, ainsi qu'une liberté d'écriture et une inventivité qui rendent possible le transfert du message scientifique vers le public.

Il est souvent difficile, pour le journaliste d'information, d'identifier l'auteur véritable d'une découverte. Fréquemment, c'est le directeur ou le chef de laboratoire qui se substitue à celui qui représente la vraie compétence. "Certains responsables supportent mal qu'un chercheur de leur laboratoire leur fasse de l'ombre" conclut M.-J. Husset (anciennement rédactrice en chef de *Sciences et Avenir*).

Les difficultés du scientifique peuvent être amplifiées lors d'un face à face avec le public ou avec un contradicteur. Son mode de pensée et de questionnement va souvent à l'encontre du jeu de l'échange à l'importe pièce où le sensationnalisme et parfois la mauvaise foi ont leur part.

Le refus de communiquer avec les journalistes est aujourd'hui en passe de se réduire. Globalement, les scientifiques et les journalistes commencent à se faire confiance. Reste encore à trouver les moyens de permettre aux journalistes de savoir qui fait quoi et à ceux-ci d'inviter les scientifiques à s'exprimer selon des modalités qui leur conviennent.

Les organismes de recherche

Relations entre les chercheurs et les services de communication de leur organisme

Dans la majorité des cas, les chercheurs interrogés ne connaissent pas ou mal l'existence d'un service de communication au sein de leur organisme. Ce sont les chercheurs du CNRS qui semblent les moins avertis de l'existence de la DIST (Délégation à l'Information Scientifique et Technique) devenue aujourd'hui la MICIST (Mission de la Communication et de l'Information Scientifique et Technique) - et ignorent les services qu'elle propose.

Ils n'entretiennent en tous cas pas de rapports directs avec ces services. Au mieux, ils répondent à la sollicitation des responsables de leur département scientifique afin de décrire les résultats de leurs travaux dans le *Courrier du CNRS* et, le plus souvent, dans un langage étranger à celui de la transdisciplinarité.

Ces difficultés rencontrées par les chercheurs sont connues des responsables des services concernés qui tentent d'y remédier en améliorant d'abord la communication interne. Ceci étant, leur tâche est parfois difficile car les chercheurs revendiquent souvent leur autonomie. Un de leurs objectifs est de sensibiliser le chercheur à la diffusion des connaissances.

En général, le chercheur vient à la vulgarisation scientifique pour des raisons personnelles. Les organismes, quant à eux, sont mus par d'autres nécessités. Leur souci, que les chercheurs ne partagent pas toujours, est de valoriser les résultats et de les concrétiser dans les champs d'applications les plus variés. Il en découle une volonté de sensibiliser les élus, les politiques et les industriels.

De nombreux laboratoires ont décidé d'inscrire un effort de communication en direction du public. Cet effort est hélas souvent limité et consiste à éditer une plaquette de présentation des activités les plus marquantes du laboratoire. On peut à peine parler de vulgarisation scientifique mais plutôt de stratégie promotionnelle. Dans d'autres cas, et souvent sous l'impulsion de la direction, une stratégie de communication plus élaborée s'est traduite par la mise en place d'une cellule communication-information.

La CST vis-à-vis de la communication

De nombreux témoignages soulignent encore l'insuffisance de la part faite à l'action culturelle au profit d'une politique de communication sur l'image de l'organisme. En ce sens, les organismes se soucient encore trop peu de tisser des liens étroits avec les divers acteurs de la vulgarisation scientifique.

Les Centres de Culture Scientifique et Technique (CCST) sont encore mal connus des organismes de recherche. Ces centres actifs depuis 1981, principalement en région, font appel au savoir-faire des universitaires et des chercheurs pour intervenir dans le cadre de leurs activités. Certains de leurs directeurs regrettent que les organismes de recherche soient si réticents à accorder des mises à disposition de leur personnel afin d'alimenter ces centres en animateurs ou personnels d'encadrement. Le CNRS lui-même semble en retrait aujourd'hui par rapport à une attitude plus ouverte dans le passé.

Il arrive que des actions de vulgarisation scientifique soient inscrites d'une manière visible dans la programmation des organismes de recherche. Dès lors que l'organisme engage son image, le chercheur a, en principe, le pouvoir de s'engager sans restriction.

Les opérations portes ouvertes s'organisent sur le plan local, le plus souvent à l'initiative de l'établissement, plus rarement au niveau national (ce fut cependant le cas de "Passion Recherche" au CNRS ou de la "Science en Fête" en 1992). Leur succès est variable, il est en général bien perçu du public, mais dans de nombreux cas, les scientifiques déplorent l'absence de moyens spécifiques.

D'autres chercheurs envisagent comme un devoir d'accueillir le public sur les lieux-mêmes de leur recherche. Il s'agit là d'un courant perceptible chez les jeunes chercheurs ; il apparaît confirmé par l'enquête quantitative sur l'activité des chercheurs du CNRS qui montre que les CR2 se mobilisent lors de journées portes ouvertes.

Synthèse commune aux deux études

Les deux enquêtes qui constituent ce rapport éclairent de façon complémentaire l'attitude des chercheurs vis-à-vis de la vulgarisation scientifique et de l'information scientifique en général.

L'ensemble des entretiens que nous avons rapportés constitue un témoignage non impartial puisque les personnes interrogées, qui appartiennent à une communauté vivante, exercent une activité qui les passionnent et entretiennent avec la vulgarisation scientifique des rapports dépourvus de neutralité.

Les témoignages recueillis attestent que l'aptitude à la recherche ne se confond pas nécessairement avec celle qui prédispose à la vulgarisation scientifique. Le chercheur devrait néanmoins recevoir, au cours de sa formation, les outils nécessaires pour, s'il le désire, transmettre son savoir au public et aux jeunes. Il se dégage de ces entretiens que le chercheur éprouve une réelle difficulté à s'extraire, même momentanément, de sa recherche afin de répondre à sa mission de diffusion des connaissances.

Cette difficulté provient du contexte objectif de compétitivité de la recherche, mais aussi de la nature possessive et obsessionnelle de cette activité qui empêche le chercheur de s'en distraire au profit d'une activité jugée moins noble.

Nous avons constaté que la rencontre avec le public est inhibante pour beaucoup de chercheurs. La recherche aujourd'hui est vécue comme une activité de plus en plus spécialisée, qui prive le chercheur d'un regard latéral et le rend vulnérable devant un auditoire de non-spécialistes. En outre, beaucoup sont déçus par le manque de profondeur et de curiosité du public et considèrent qu'il n'est pas de leur devoir de se substituer à des professionnels de la communication. Dans certains cas, ils n'imaginent pas en quoi leur discipline est susceptible d'intéresser le public.

Cette enquête a aussi révélé des contrepoints positifs : pour de nombreux chercheurs, la vulgarisation scientifique est une prolongation naturelle de leur activité principale. Parmi eux, certains agissent par goût personnel, pour promouvoir leur discipline et sont connus du public et des médias ; d'autres (parfois les mêmes) font de la vulgarisation une activité quasi militante. Ces derniers regardent cette facette de leur activité comme un devoir. Ils s'adressent au public et aux jeunes à travers des actions de terrain afin de mieux faire connaître le métier de chercheur.

Un extrait d'un interview donné par Marc Daeron, animateur d'un Club Inserm Jeunesse (CIJ), dans *CIJ infos*, résume assez bien le sentiment partagé par cette catégorie de chercheurs :

"Mes résultats ne prennent leur sens que lorsqu'ils sortent de leurs cahiers d'expérience (...). Ce savoir est fait pour être partagé. Avec d'autres scientifiques mais aussi avec les autres gens dont, faut-il le rappeler, les impôts me permettent de travailler. (...) c'est pour moi une façon de vivre mon métier.

Il n'y a pas de cloison étanche entre le travail et le reste (...). Je ne suis pas persuadé que les idées vraiment fécondes, pour comprendre le petit bout de la queue du récepteur alpha, surgiront de la seule analyse de sa séquence d'acides aminés. C'est peut-être dans l'argumentation d'une discussion avec les membres d'un CIJ (...), que sommeillent les germes d'idées, d'expériences nouvelles. " (*CIJ infos*, n° 1).

La vulgarisation scientifique résulte souvent d'une démarche individuelle, qui n'engage ni le laboratoire, ni l'institution : le chercheur parle au nom d'une communauté internationale qui partage ses préoccupations. De fait, la CST est rarement inscrite dans les rapports d'activité des laboratoires. Peu de laboratoires envisagent de confier à quelques responsables, la tâche collective de diffuser les connaissances par des opérations de vulgarisation scientifique.

Si toutes les personnes interrogées reconnaissent que la mission de vulgarisation scientifique ne doit être imposée à personne, elles jugent que trop nombreux sont ceux qui s'y soustraient et constatent que cette tâche, lorsqu'elle est remplie, reste inavouée pour ceux qui ne se sentent pas à l'abri dans leur

carrière. La vulgarisation scientifique, dans les faits, n'est pas prise en compte dans la carrière des chercheurs par les commissions nationales des organismes de recherche. C'est ici que se situe le décalage le plus important entre la LOP et la réalité des faits.

Beaucoup de chercheurs craignent la réprobation de leurs pairs et pratiquent l'autocensure. Si quelques signes de changement ont été constatés depuis quelques années, la CST n'est toujours pas inscrite dans la politique scientifique des commissions ni dans celle de la plupart des directeurs de départements scientifiques.

De nombreux chercheurs expriment de sérieuses réserves vis-à-vis des journalistes et des médias en général. Une évolution sensible est perceptible dans ce domaine. Des relais, au sein des organismes de recherche par le biais des services de communication, permettent aux chercheurs de mieux transférer leur savoir vers le public. Le chercheur souhaite contrôler le sérieux du message scientifique tout en souhaitant, le plus souvent, confier à d'autres le soin de mettre en forme ce même message.

L'enquête quantitative établie à partir des fiches d'activités des chercheurs du CNRS a apporté une foison de renseignements sur la diffusion de l'information scientifique et les actions de vulgarisation des chercheurs. Même si le soin avec lequel les chercheurs remplissent cette fiche est certainement variable et peut trahir certaines restrictions, il nous semble que les indications obtenues sont précieuses quant à la place que tient la vulgarisation dans l'activité des chercheurs :

- 20 % des fiches des chercheurs ont été dépouillées dans le respect des règles de confidentialité. 1904 fiches ont été examinées ;
- 46 % des chercheurs ont rempli la rubrique "diffusion de l'information scientifique et technique" ;
- la rubrique ne permet pas de quantifier cette activité mais de la qualifier ;
- 22 % des chercheurs du CNRS déclarent avoir participé en 1989 à une ou plusieurs opérations de vulgarisation scientifique. 26 % répondent oui pour des actions de diffusion interdiscipli-

Des propositions

- Intégrer la culture scientifique et technique dans la politique scientifique des laboratoires
- Prévoir, dans le cadre de la formation continue, des formations à la communication sous toutes ses formes
- Prendre en compte les activités de diffusion de l'information scientifique et technique dans la carrière des chercheurs
- Créer dans chaque organisme de recherche un conseil d'orientation de la culture scientifique et technique
- Réintroduire dans le cursus universitaire l'histoire des sciences et l'épistémologie
- Étudier une modification de la thèse afin de permette de juger de la capacité du futur chercheur à entreprendre une action de vulgarisation scientifique
- Envisager la création d'une structure de recherche sur la CST
- Établir des liens contractuels avec les CCST
- Favoriser en particulier les détachements et mises à dispositions dans les instances de production et diffusion de la CST
- Préciser les droits respectifs des individus et des organismes lorsqu'ils agissent en qualité de créateur dans le champ culturel et scientifique
- Créer un (ou plusieurs) prix annuel de la culture scientifique et technique
- Identifier les actions CST des organismes de recherche dans la préparation et le suivi budgétaire au MRE
- Renforcer le travail de coordination inter-organisme de recherche commencé par le MRE
- Créer un comité de concertation interministérielle de la culture scientifique et technique et réactiver le conseil d'orientation de la CST

naire et 11 % oui pour la diffusion spécialisée ;

- les chercheurs du département SHS participent davantage que les chercheurs des départements de sciences dites "exactes et naturelles" à des actions de vulgarisation. Parmi ces derniers, le département TOAE est celui qui présente le taux le plus élevé ;

- pour les chercheurs des départements de sciences "exactes et naturelles", les actions de vulgarisation ne sont pas liées à l'activité de recherche, mesurée à l'aide du nombre d'articles publiés dans des revues à comité de lecture. En revanche pour les chercheurs de SHS les modes d'expression de leur activité de recherche se traduisent davantage en actions de vulgarisation scientifique ;

- on constate que les hommes et les femmes participent tout autant à des opérations de vulgarisation. Les hommes s'investissent davantage dans la diffusion spécialisée ;

- le grade est un facteur déterminant. Plus le chercheur se sent assuré dans sa carrière plus il est susceptible d'entreprendre des actions de vulgarisation : le taux de participation des chercheurs à haut grade est le plus élevé. Il s'agit, il est vrai, de chercheurs ayant également produit plus de résultats et acquis plus de

maturité.

Il faut noter pourtant qu'en 1989, les CR2 ont proportionnellement plus investi dans la vulgarisation scientifique que leurs collègues de grade plus élevé. Une analyse plus fine a permis de constater qu'ils ont participé aux événements du cinquantième anniversaire du CNRS. Ceci surtout montre que lorsque l'institution présente une demande motivée et clairement formulée, les chercheurs se sentent mobilisés ;

- les chercheurs de grades élevés utilisent tous les moyens à leur disposition pour s'adresser au public avec une préférence pour l'écrit, les conférences et l'audiovisuel. Les chercheurs de grades plus modestes participent davantage à des actions de terrain sous la forme d'opérations "portes ouvertes" ou dans des actions auprès des jeunes ;

- l'analyse des moyens de diffusion par département dégage des différences en fonction de la nature des disciplines étudiées. Les disciplines jouissant de la faveur du public recourent plus volontiers à l'audiovisuel, à l'écrit et à la conférence grand public (SHS, TOAE, etc.). Les autres disciplines mobilisent davantage en accueillant le public lors de manifestations institutionnelles ou d'opérations portes ouvertes.

Électrochimie et chute ohmique

Avantages comparés des méthodes de coupure du courant et de réinjection et de l'emploi des ultramicroélectrodes

Patrick Cassoux* directeur de recherche, Roland Dartiguepeyron* ingénieur d'étude
 Christian David* assistant-ingénieur D. de Montauzon* ingénieur de recherche
 J.-B. Tommasino* maître de conférence, P.-L. Fabre** maître de conférence

Les avantages et les inconvénients comparés de la méthode de correction de chute ohmique de la « coupure du courant » et de la technique de compensation par réinjection (positive feedback) sont discutés dans le cadre d'une étude voltampérométrie cyclique d'un exemple témoin (ferrocène/ferricinium) dans un solvant très résistif, le tétrahydrofurane (THF). La méthode de la coupure du courant est idéale pour les études à faible fréquence d'échantillonnage (régime de diffusion stationnaire) alors qu'il faut avoir recours à la compensation par réinjection aux fréquences élevées (régime de diffusion non stationnaire, voltammétrie cyclique...). Dans ce dernier cas, la connaissance de la résistance incompensée, R_u , est importante pour éviter la surcompensation. Néanmoins, les limitations de ces deux méthodes et les avantages que présente, en cinétique électrochimique, l'emploi d'ultramicroélectrodes (diminution de la chute ohmique et du temps de réponse de la cellule électrochimique, augmentation des vitesses de balayage, augmentation du courant faradique par rapport au courant capacitif, extension aux solvants très résistifs) nous ont conduits à concevoir et à mettre au point un ensemble électrochimique à haute fréquence d'échantillonnage (2 MHz) géré par un micro-ordinateur de type PC, l'Electro Kemat. Des exemples d'applications de cet appareillage sont donnés qui portent sur l'étude de composés organiques et organométalliques dans des milieux de résistivité élevée.

La voltampérométrie cyclique est souvent utilisée pour la détermination des constantes de vitesse de transfert électronique de systèmes électrochimiques [1,2]. Toutefois, certaines des propriétés physiques de la cellule électrochimique, qui résultent de celles du circuit électrique équivalent (*figure 1*), doivent être prises en compte : (i) la résistance incompensée R_u , entre les électrodes de travail et de référence, dont dépend l'allure des voltampérogrammes (liée au produit $R_u \cdot I$ [2-5]), et (ii) la capacité de la double couche C_d , qui fixe la constante de temps de la cellule électrochimique (caractérisée par le produit $R_u \cdot C_d$). Négliger l'importance de ces paramètres peut conduire, en particulier avec les électrodes classiques (millimétriques), à une large distribution des constantes de vitesse de transfert électronique calculées comme celles déterminées par exemple lors des différentes études de l'oxydation du ferrocène [6].

Parmi les différentes méthodes de correction de la résistance incompensée, ou chute ohmique [7-11], la plus classique, dite de réinjection positive (positive feedback) [9], consiste à prélever à la sortie du système de mesure du courant une fraction de la tension proportionnelle au courant traversant l'électrode de travail, fraction que l'on réinjecte à l'entrée du potentiostat sous la forme d'une tension proche du produit $R_u \cdot I$. Dans ce cas, la difficulté est d'atteindre la compensation exacte, sans la dépasser (surcompensation). Une autre méthode de correction de chute ohmique, dite "méthode de coupure du courant" [7,10,11], est fondée sur la mesure du potentiel vrai de la double couche après coupure du courant, donc à chute ohmique nulle, au moyen d'un interrupteur analogique. Nous comparons dans cet article les avantages et les inconvénients de ces deux méthodes dans le cadre d'une étude de voltampérométrie cyclique classique (électrodes millimétriques, fréquence d'échantillonnage de 10 kHz) sur un exemple témoin (ferrocène/ferricinium) dans un solvant très résistif, le tétrahydrofurane (THF).

Il reste que les vitesses de balayage de potentiel les plus élevées que l'on puisse envisager avec des électrodes classiques sont limitées à ≈ 100 V/s [4]. Dans ces conditions, il est parfois impossible de mettre en évidence des intermédiaires réactionnels ou des espèces à très courtes durées de vie, et d'accéder aux mécanismes réactionnels et aux différents paramètres caractérisant la cinétique [6]. L'emploi des ultramicroélectrodes permet de s'affranchir de cette difficulté et de déter-

* Laboratoire de chimie de coordination, UPR 8241 (liée par conventions à l'université Paul Sabatier et à l'Institut National Polytechnique de Toulouse), 205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex. Tél. : 61.33.31.32. Fax : 61.55.30.03.

** Laboratoire de chimie inorganique, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex. Tél. : 61.55.61.03. Fax : 61.55.61.18.

miner des constantes de vitesse de transfert de charges supérieures à 10^{-2} cm s⁻¹ [4-6,12]. La diminution de la taille de l'électrode de travail entraîne une plus faible valeur de la chute ohmique, $R_u \cdot I$, ainsi que de la constante de temps de la cellule, $R_u \cdot C_d$, puisque, dans le cas d'un disque, elles sont toutes deux proportionnelles au rayon [12]. On peut alors utiliser des vitesses de balayages de potentiel très élevées et déterminer les constantes de vitesse de transfert de charge à l'aide de la méthode de Nicholson et Shain [2]. Par ailleurs, le courant mesuré est la somme des deux termes, $I = I_f + I_c$, I_f étant le courant faradique caractéristique de la réaction électrochimique et I_c étant le courant capacitif de la double couche [1]. Pour des vitesses de balayage très importantes, le courant faradique I_f , c'est-à-dire le plus significatif pour l'électrochimiste, peut se voir masqué par le courant capacitif. L'utilisation des ultramicroélectrodes, en raison de la diminution du temps de réponse [12], permet d'obtenir, même pour de grandes vitesses de balayage, un rapport I_f/I_c élevé.

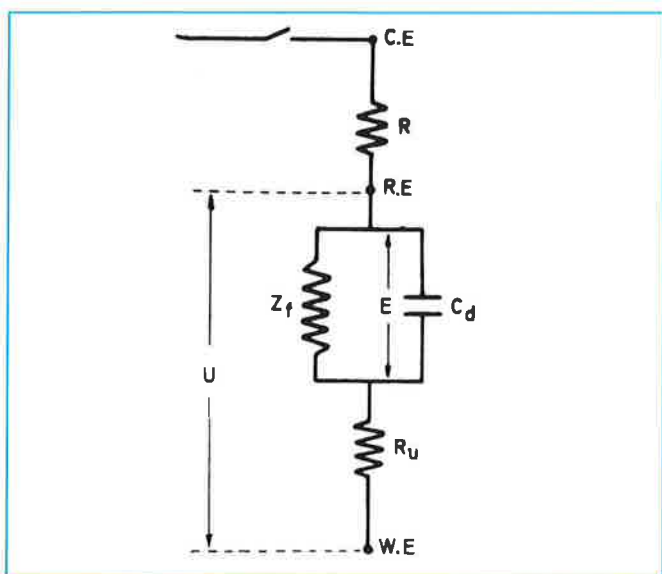


Figure 1 - Schéma équivalent d'une cellule électrochimique.

Ces avantages expliquent le grand engouement pour l'emploi des ultramicroélectrodes, emploi qui nécessite toutefois un système de mesure spécifique permettant une acquisition très rapide des données. Nous avons donc développé un ensemble électrochimique, l'Electro Kemat, géré par un micro-ordinateur PC, dont nous donnons ci-après une description succincte ainsi que quelques exemples de son application.

Partie expérimentale

Produits chimiques

Le ferrocène (FeCp_2 , Merck) et l'électrolyte support (Bu_4NPF_6 , Fluka), sont utilisés sans purification. Le solvant, tétrahydrofurane (THF, Merck) est purifié selon une méthode décrite dans la littérature [13].

Voltampérométrie cyclique avec des électrodes classiques

La cellule électrochimique d'analyse est une cellule classique à trois électrodes : électrode de travail (Pt, EDI, Tacussel), électrode auxiliaire (Pt) et électrode de référence Ag/AgCl , KCl 0,1 mol/L dans H_2O . Les mesures électrochimiques ont été effectuées avec un ensemble potentiogalvanostatique DACFAMOV, réalisé au laboratoire et piloté par un micro-ordinateur Apple IIe [10]. Cet appareil permet d'utiliser la méthode de la coupure du courant pour compenser la chute ohmique. De plus, un logiciel spécifique permet pour cette méthode de modifier les constantes de temps : durée de la coupure du courant et retard à l'acquisition du potentiel. Cet appareil a été modifié pour utiliser la méthode de la réinjection positive [9] : le signal du courant est prélevé à la sortie du système de mesure et renvoyé au potentiostat à travers un potentiomètre de réglage de 0 - 100 k Ω . Ces deux techniques de "réinjection" et de "coupure" peuvent également être employées simultanément sur le même système, ce qui permet de vérifier l'efficacité de la correction par réinjection.

Voltampérométrie cyclique avec des ultramicroélectrodes

Les ultramicroélectrodes de platine ont été confectionnées au laboratoire. Lors de l'utilisation des ultramicroélectrodes, le système de mesure Electro Kemat a été utilisé. Ce système de mesure a été conçu et réalisé au laboratoire [14] (figure 2).

Il est constitué de deux modules potentiogalvanostatiques :
 - un potentiostat-galvanostat 15 V/100 mA dont l'utilisation est réservée aux techniques d'analyses et de cinétiques électrochimiques et pour lequel la vitesse de balayage des potentiels peut atteindre 30 000 V/s ;
 - un potentiostat-galvanostat 100 V/1 A dont l'utilisation est réservée aux synthèses électrochimiques ou à l'étude de systèmes dans des milieux particulièrement résistifs.

L'utilisation de cet ensemble nécessite l'emploi d'un micro-ordinateur compatible PC qui gère toutes les manipulations. La communication entre l'appareil et l'ordinateur s'effectue par une carte PC-PIT de Digimétrie, introduite dans le micro-ordinateur et contenant comme circuit principal le PIO 8255 (Peripheral Input Output).

Une description détaillée de cet ensemble peut être trouvée dans la référence [14]. Selon la vitesse de balayage de potentiel utilisée, on distingue deux types de processus : le signal



Figure 2 - L'Electro Kemat, un potentiostat-galvanostat géré par ordinateur.

$E(t)$ (différence de potentiel en fonction du temps) provenant du micro-ordinateur sous forme numérique est stocké tout d'abord dans la mémoire de la carte de pilotage. Lors du déclenchement de l'expérience, c'est-à-dire du processus pilotage/acquisition, ce signal $E(t)$ est soumis à un convertisseur numérique-analogique, CNA selon la fréquence définie par la vitesse de balayage fixée par l'utilisateur. Le potentiostat applique alors la différence de potentiel convenable entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La mesure du courant est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire de façon synchrone sous forme analogique, puis traitée par la carte d'acquisition. Deux cas se présentent selon que la vitesse de balayage de potentiel est lente (exploitation en temps réel) ou rapide (exploitation en temps différé) : pour des fréquences supérieures à 10 ms, le courant mesuré est soumis à un convertisseur analogique-numérique, CAN, et dirigé immédiatement vers l'ordinateur pour un traitement et une visualisation simultanée; pour des vitesses de balayage rapides, les données soumises au CAN sont stockées dans la mémoire de la carte d'acquisition. Les données ne seront transmises à l'ordinateur qu'en fin d'expérience. On obtient ainsi un temps de réaction rapide qui permet d'atteindre une vitesse de balayage maximale de 6 000 V/s en routine. Un couplage avec un générateur externe permet d'augmenter la vitesse de balayage jusqu'à 30 000 V/s.

Les programmes généraux sont écrits en Basic PDS 7.0 (Microsoft). Les principales techniques utilisées en électrochimie sont disponibles : voltampérométries cyclique et linéaire, impulsionnelles (croissantes ou constantes), redissolution anodique, coulométries à potentiel constant ou intensité constante. En outre, un programme pour l'utilisation d'ultramicroélectrodes a été spécialement conçu.

L'Electro Kemat intègre également la méthode de correction automatique de la chute ohmique, par la méthode de coupure du courant [10] et celle, manuelle, par réinjection [9]. Outre le logiciel de commande et de gestion des manipulations, un certain nombre d'autres logiciels ont été créés pour le traitement des données, la récupération de fichiers sauvegardés, l'assistance à la maintenance et l'aide à la mise au point et aux réglages.

Tout en conservant cette technologie et les logiciels, cet appareillage pourrait voir sa fréquence d'échantillonnage multiplié par 5 à 10 par l'amélioration des composants d'acquisition (CAN plus rapide) et la diminution du temps d'accès des mémoires. En dehors de l'outil électrochimique qui constitue son application essentielle, on peut imaginer de l'utiliser comme centrale de mesures. En effet, les parties pilotage, acquisition et horloge sont indépendantes des cartes potentiostats. On peut donc remplacer ces cartes potentiostats par un autre système électronique.

Résultats et discussion

Comparaison des méthodes de coupure du courant et de réinjection

Nous avons montré, dans un article antérieur [10], qu'en régime de diffusion stationnaire et en l'absence de correction

de la chute ohmique, les courbes intensité-potentiel de l'oxydation du ferrocène dans le THF présentent l'allure d'un système lent, alors que si on applique la méthode de coupure du courant le système reprend les caractéristiques d'un système rapide.

Nous avons étudié le même système en régime de diffusion non stationnaire en appliquant les méthodes de correction de chute ohmique par coupure du courant et par réinjection. Dans ce dernier cas, le terme R_u est déterminé lors d'une expérience préalable par régression linéaire de la fonction $(E_{ap} - E_{mes}) = f(I) = R_u \cdot I$, I étant le courant résultant, E_{ap} le potentiel appliqué à la cellule, et E_{mes} le potentiel mesuré à chute ohmique nulle par coupure de I . Alors qu'à faible vitesse de balayage de potentiel (typiquement 0,2 V/s; figure 3A), les voltampérogrammes sont pratiquement indépendants de la méthode de mesure du potentiel, aux vitesses de balayage de potentiel plus élevées (par exemple 2V/s; figure 3B), les voltampérogrammes sont complètement différents :

- la séparation des pics ΔE_p varie entre 60 mV (réinjection), 110 mV (coupure du courant) et 340 mV (sans correction). Avec la technique de réinjection, le système se comporte encore comme un transfert d'électron rapide alors que sans correction il apparaît lent ; avec la coupure du courant, on observe un cas intermédiaire.
- les mesures du courant dépendent également de la méthode de correction. Un examen de la figure 3 montre en effet que le courant peut varier du simple (coupure de courant) au double (réinjection). La figure 4 montre les effets des techniques de

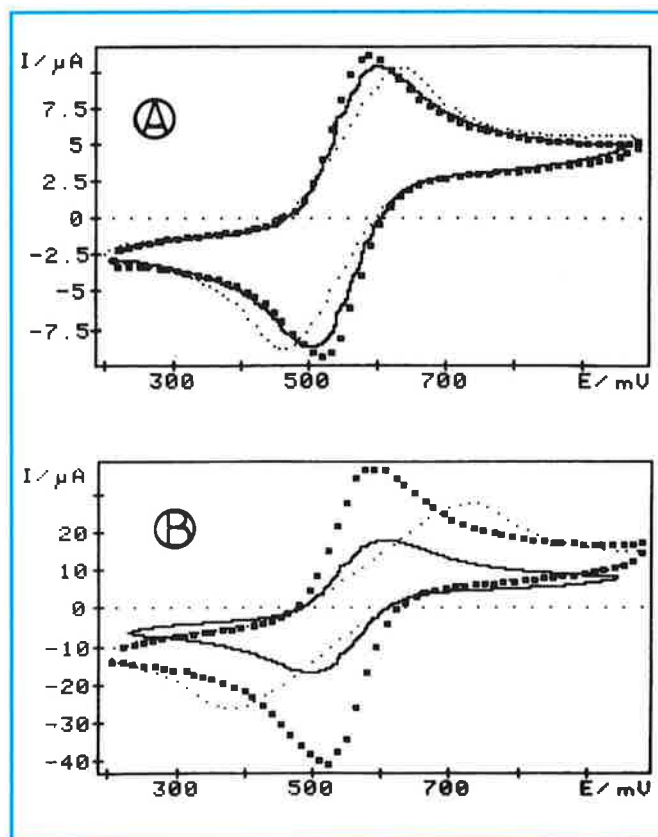


Figure 3 - Voltampérogramme du ferrocène (1 mmol/L) à une électrode de platine (\varnothing 2 mm) dans le THF, Bu_4NPF_6 0,1 mol/L, vitesse de balayage de potentiel : (A) 0,2 V/s, (B) 2 V/s; (-) avec correction par coupure du courant, (...) sans correction de la chute ohmique, (...) avec réinjection positive ($R_u = 4380 \Omega$).

correction sur les courbes de variation du courant de pic d'oxydation du ferrocène en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel [1,2]. Le courant mesuré avec la technique de réinjection suit la droite théorique ; en revanche, pour les autres mesures, on observe que le courant s'écarte de cette droite quand on augmente la vitesse de balayage de potentiel. Ces déviations dépendent de la technique utilisée et de la constante de temps de la cellule électrochimique. Dans le cas du ferrocène, qui est pourtant considéré comme un système électrochimique rapide [6,15,16], notre cellule électrochimique permet d'aller jusqu'à 10 V/s avec la réinjection alors que l'on est limité à 1 V/s avec la coupure du courant. L'estimation de la constante de temps de cette cellule électrochimique (électrode de 2 mm de diamètre) donne $R_u \approx 5 \text{ k}\Omega$ et $C_d \approx 0,2 \mu\text{F}$, c'est-à-dire $R_u \cdot C_d \approx 1 \text{ ms}$. Une électrode de 1 mm de diamètre a une constante de temps plus faible et la vitesse maximale serait de l'ordre de 25 V/s dans le THF.

La chute ohmique affecte également la vitesse réelle v' de balayage de potentiel que suit la double couche. En effet, si E_{dc} représente le potentiel mesuré dans la double couche de l'électrode et E_{app} le potentiel réellement appliqué, la relation qui lie ces deux potentiels s'écrit :

$$E_{dc} = E_{app} - R_u \cdot I.$$

Etant donné que la vitesse v' est obtenue en dérivant l'expression précédente :

$$v' = dE_{dc}/dt = dE_{app}/dt - R_u \cdot dI/dt = v - R_u \cdot dI/dt$$

la vitesse v' n'est plus une constante [17], mais devient inférieure à la vitesse imposée et le courant mesuré devient alors inférieur à la valeur calculée à partir de la vitesse v . En particulier, dans le cas de la méthode de coupure du courant,

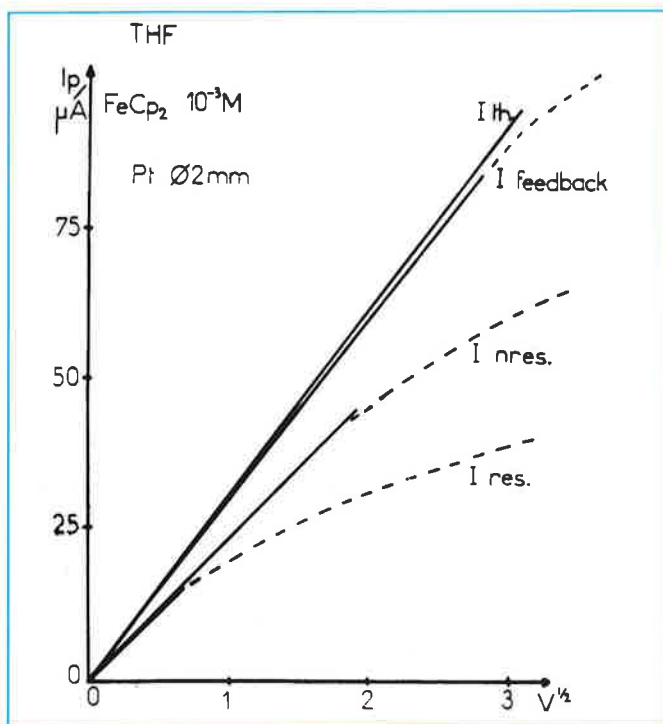


Figure 4 - Variation du courant de pic d'oxydation I_p du ferrocène (1 mmol/L) à une électrode de platine (\varnothing 2 mm) dans THF- Bu_4NPF_6 (0,1 mol/L) en fonction de $v^{1/2}$ (v = vitesse de balayage de potentiel en V/s). I_{th} : droite théorique; $I_{feedback}$: courbe expérimentale avec réinjection positive (4380 Ω); $I_{nres.}$: courbe expérimentale sans correction de la chute ohmique; $I_{res.}$: courbe expérimentale avec correction par coupure du courant.

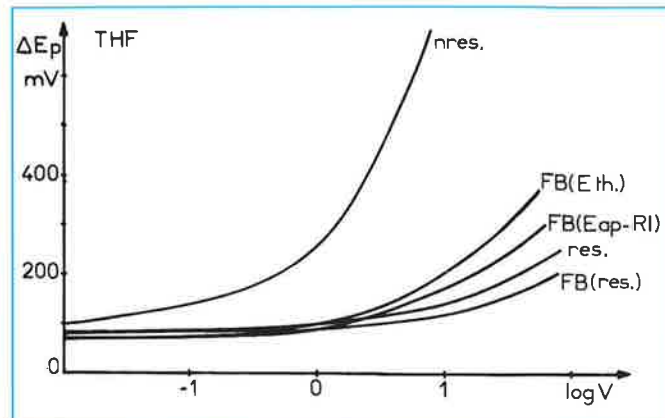


Figure 5 - Variation de la séparation des pics, ΔE_p du ferrocène (1 mmol/L) à une électrode de platine (\varnothing 2 mm) dans le THF, Bu_4NPF_6 0,1 mol/L en fonction de $\log v$ (v = vitesse de balayage de potentiel). Nres. : sans correction de la chute ohmique. FB(Eth.) : avec réinjection positive et potentiel de l'électrode supposé égal au potentiel de consigne. FB(Eap-RI) : avec réinjection associée à la mesure du potentiel appliqué. Res. : avec correction par coupure du courant. FB(res.) : avec réinjection associée à la coupure du courant pour la mesure du potentiel.

le courant mesuré ne suit la droite théorique qu'aux très faibles vitesses de balayage de potentiel (figure 4).

Si les mesures des courants de pics sont importantes pour élucider les mécanismes réactionnels [1], la méthode de Nicholson et Shain [2], fondée sur la séparation des potentiels de pics ΔE_p , est la plus utilisée pour déterminer les constantes de vitesse de transfert de charge, k_0 : les valeurs de ΔE_p conduisent directement à k_0 au moyen de la fonction Ψ [2]. A première vue, l'exploitation des voltampérogrammes de la figure 3 conduira à des valeurs de constantes de vitesse k_0 très dispersées puisque ΔE_p varie selon la méthode de mesure du potentiel (tableau I). La figure 5 montre les variations de ΔE_p en fonction de $\log v$ pour différentes techniques de compensation de la chute ohmique. Comme attendu, sans correction de la chute ohmique, il est difficile de donner un sens à la valeur de k_0 que l'on peut calculer. D'après ces résultats expérimentaux, les avantages et inconvénients de chaque méthode sont les suivants :

- (i) La réinjection associée à la coupure du courant pour la mesure du potentiel (figure 5 ; courbe FB(res.)) semblerait la meilleure. Toutefois, nous avons vu (figure 4) que le courant dévie très vite de la réponse théorique lorsque v augmente.
- (ii) Viendrait ensuite la coupure du courant (figure 5 ; courbe res.), mais elle souffre du même inconvénient majeur indiqué précédemment.
- (iii) Dans le cas de la réinjection avec mesure du potentiel appliqué [figure 5 ; courbe FB(Eap-RI)], la chute ohmique R_u a été calculée par régression linéaire de la fonction $(E_{ap}-E_{mes}) = f(I) = R_u \cdot I$ au cours d'une expérience préliminaire en régime de diffusion stationnaire : E_{ap} constitue le potentiel appliqué, I est le courant d'électrolyse mesuré et E_{mes} est le potentiel mesuré lors de la coupure du courant. On réinjecte alors la valeur correcte de R_u à compenser. Le courant suit la réponse théorique dans les limites permises par la constante de temps de la cellule électrochimique.
- (iv) Paradoxalement, la réinjection [figure 5 ; courbe FB(Eth)], effectuée en estimant que le potentiel de l'électrode est égal au potentiel de consigne, semblerait la moins performante. De plus, un problème demeure, celui de connaître le

taux de réinjection à appliquer ou la valeur de la chute ohmique à compenser. Pour approcher le taux de réinjection, on utilise la méthode de l'oscillation du potentiostat [9]. Dans ce cas, nous constatons qu'on peut obtenir des mesures exploitables avec une surcompensation du potentiostat d'environ 20 %. En fait, le potentiostat que nous avons conçu est stabilisé pour éviter les oscillations lorsqu'on utilise la coupure du courant (cycles ouverture-fermeture des relais analogiques). Cette stabilisation est trop importante lorsque le mode de correction utilisé est celui de la réinjection positive ; il retarde l'apparition des oscillations par rapport aux potentiostats conçus spécialement pour associer la voltampérométrie à très hautes vitesses de balayage de potentiel avec la méthode de réinjection positive [18].

En définitive, cette comparaison nous conduirait à recommander, en voltampérométrie cyclique avec des électrodes millimétriques, l'utilisation de la technique de réinjection positive. Toutefois, bien que la correction de la chute ohmique soit correcte, la taille de l'électrode de travail devient alors le paramètre limitatif. L'utilisation des électrodes conventionnelles (millimétriques) est limitée aux faibles vitesses de balayage de potentiel, c'est-à-dire à la détermination de constantes de vitesse de transfert de charge relativement faibles ($k_0 < 10^{-2}$ cm.s⁻¹). En effet, les valeurs des constantes de charges calculées pour le ferrocène avec des électrodes millimétriques sont de l'ordre de 10⁻² cm.s⁻¹, bien loin de celles déterminées par d'autres auteurs avec des ultramicroélectrodes [6,15]. Pour atteindre des constantes de vitesse élevées ($k_0 > 10^{-2}$ cm.s⁻¹) il faut utiliser des vitesses de balayage de potentiel importantes. Cela nécessite de réduire la taille de l'électrode et, ainsi, de diminuer la constante de temps de la cellule électrochimique R_u , C_d . Ceci nécessite l'utilisation d'un matériel beaucoup plus performant, comme par exemple l'Electro Kemat [14].

Tableau I - Constante de transfert de charge k_0 (cm.s⁻¹) pour l'oxydation du ferrocène (1 mmol/L) dans différents solvants/ Bu_4NPF_6 (0,1 mol/L) ; r = rayon de l'électrode.

Méthode	r				
	1mm		12,5 μm		
	THF	CH ₃ CN	Solvant		
			CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	CH ₂ Cl ₂
nres	0,004		0,003-0,007	1,0-1,6	0,2-0,3
res.	0,016		0,011-0,019		
FB(Eth.)	0,02	0,2-0,5	0,04-0,08	0,9-2,6*	0,4-1,0
FB(Eap - R.I)	0,026				
FB(res.)	0,034				

* Litterature : $r = 5 \mu\text{m}$, $k_0 = 0,5-1,4$ [15], $k_0 = 1,9-3,6$ [6] ; $r = 12,5 \mu\text{m}$, $k_0 = 1,5-2,8$ [6] ; $r = 25 \mu\text{m}$, $k_0 = 1,4-2,2$ [6].

Applications des ultramicroélectrodes avec l'Electro Kemat

L'Electro Kemat permet d'utiliser les ultramicroélectrodes à des vitesses de 10⁻⁵ à 6000 V/s en routine et sans avoir à jouer avec des shunts ou des capacités pour effectuer des mesures correctes [18]. Cette fonction est réalisée par une sonde de mesure du courant qui traite le signal directement à l'électrode de travail. Ceci entraîne, pour les hautes vitesses de balayage

de potentiel, une diminution du courant capacitif et, dans le cas des faibles vitesses et en régime stationnaire ("steady state"), une augmentation de la sensibilité et du rapport signal/bruit. En utilisant cette sonde, on peut travailler indifféremment dans des milieux faiblement résistifs (type CH₃CN) avec le potentiostat 100 mA/15 V ou très résistifs (type THF, toluène, tributylphosphate) avec le potentiostat 100 V/1 A. La figure 6 représente une application de l'illustration des ultramicroélectrodes dans le domaine analytique. Sur une électrode de Pt (10 μm) dans le chlorure de méthylène CH₂Cl₂ ($\epsilon = 9,1$), avec un électrolyte support (figure 6a) ou sans électrolyte support (figure 6b), le ferrocène FeCp₂ présente pour une vitesse de balayage de 5 mV/s la vague d'oxydation caractéristique d'un régime de diffusion stationnaire. Le logiciel permet d'obtenir les différents paramètres électrochimiques : $E_{1/2}$, RT/nF et I_d (tableau II). L'exploitation de tels résultats dans des milieux très résistifs ne contenant pas d'électrolyte support a permis d'envisager l'utilisation des ultramicroélectrodes comme un outil analytique dans le domaine biologique [19].

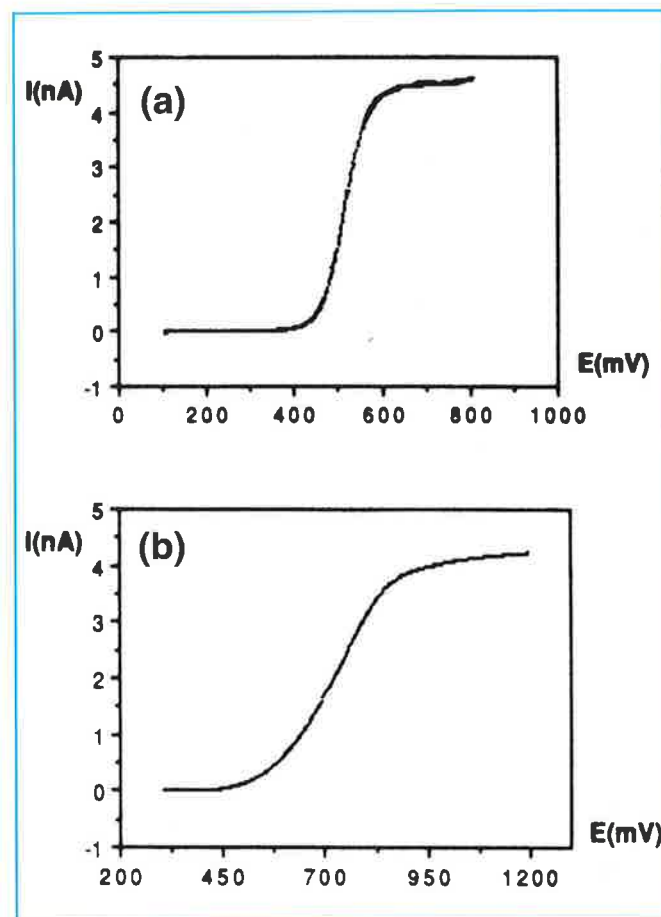


Figure 6 - Voltampérométrie cyclique du ferrocène (1 mmol/L) en solution dans CH₂Cl₂. Électrode de Pt (10 μm). Vitesse de balayage des potentiels : 5 mV/s ; (a) NBu_4ClO_4 0,1 mol/L ; (b) sans électrolyte support.

Nous avons souligné, dans la première partie de cet article, certaines limitations dues à la taille de l'électrode de travail en voltampérométrie cyclique. Nous avons donc repris cette même étude à haute vitesse de balayage de potentiel à l'aide de l'Electro Kemat et en utilisant des ultramicroélectrodes afin d'atteindre la constante de transfert de charge du ferrocène par la méthode de Nicholson et Shain [2].

Tableau II - Principaux paramètres électrochimiques obtenus pour le ferrocène (1 mmol/L) dans CH₂Cl₂ avec une ultramicroélectrode de Pt de 10 µm de diamètre, pour une vitesse de balayage de potentiel de 5 mV/s, avec ou sans sel de fond (électrode de référence : ECS).

	E _{1/2} (mV)	RT/nF (mV)	Id (µA)
avec NBu ₄ ClO ₄ (0,1 mol/L)	515	60	4,5 · 10 ⁻³
sans sel de fond	725	165	4,2 · 10 ⁻³

Les valeurs calculées sont reproduites sur le *tableau I*. On constate que les résultats obtenus sont en accord avec ceux publiés par d'autres auteurs [6,15]. On notera que dans le cas de solvants très résistifs, tel que le dichlorométhane, la compensation de la chute ohmique est absolument nécessaire. En revanche, dans des solvants comme l'acétonitrile, les résultats obtenus avec et sans correction de la chute ohmique sont voisins.

L'utilisation des hautes fréquences d'échantillonnage permet aussi d'accéder à la connaissance des mécanismes réactionnels en chimie organique ou organométallique. A titre d'exemple, nous présentons les résultats obtenus lors de l'oxydation électrochimique du composé (NHMe₃)₂[Ni(dmit)₂] (dmit = C₃S₅) en milieu acétonitrile [20]. La *figure 7* représente le voltampérogramme de ce complexe obtenu à 20 V/s : la première étape d'oxydation montre que ce composé est oxydé réversiblement. La deuxième étape d'oxydation présente une étape d'oxydation mal définie ; l'étape de réduction se traduit par un pic fin dont l'intensité augmente au fur et à mesure que le domaine de potentiel balayé s'étend vers les potentiels oxydants. L'aspect de cette deuxième vague est caractéristique d'un phénomène dû à une redissolution. Ce pic, dont on a montré qu'il représente la formation d'un dépôt conducteur à l'électrode, caractérisé comme étant l'espèce (NHMe₃)_{0,5}[Ni(dmit)₂] [20], empêche d'appréhender le mécanisme de la deuxième oxydation. En utilisant des vitesses de balayage plus élevées, on peut espérer privilégier la réaction purement électrochimique au détriment du dépôt. Les voltampérogrammes électrochimiques obtenus à 300 V/s et 1800 V/s (*figure 8*) montrent le bien-fondé de cette hypothèse : en effet, on observe bien l'apparition, dès

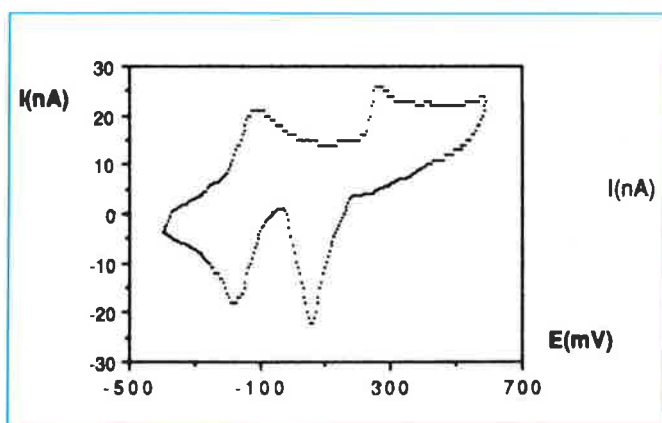


Figure 7 - Voltampérométrie cyclique de (NHMe₃)₂[Ni(dmit)₂] (1 mmol/L) dans CH₃CN-(NHMe₃)BF₄ (0,3 mol/L). Électrode de Pt (100 µm). Vitesse de balayage de potentiel : 20 V/s.

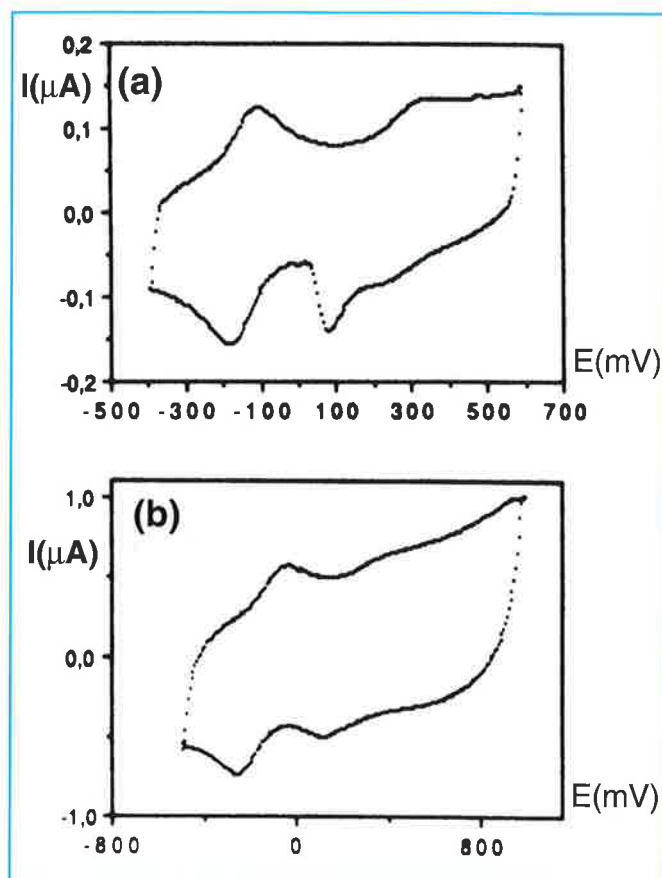


Figure 8 - Voltampérométrie cyclique de (NHMe₃)₂[Ni(dmit)₂] (1 mmol/L) dans CH₃CN-(NHMe₃)BF₄ (0,3 mol/L). Électrode de Pt (100 µm). Vitesse de balayage de potentiel : (a) 300 V/s ; (b) 1800 V/s.

300 V/s, d'un couple réversible (caractérisé par des pics d'oxydation E_{poxy} = 329 mV et un pic de réduction E_{pred} = 237 mV par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl, KCl 0,1 M) et, à la vitesse de 1800 V/s, la disparition concomitante et totale du pic fin à 78 mV. Le mécanisme global de l'oxydation a pu être déterminé comme étant du type EEC [20]. Un mécanisme EC analogue a pu être proposé pour la formation des espèces conductrices [M(ddd)₂]₃(BF₄)₂ (ddd = C₄S₄) [21]. Un mécanisme plus complexe encore, du type ECECE, a pu être proposé pour la formation des sels d'ions radicaux (EDT-TTF)₂X (EDT-TTF = éthylènedithio-tétrathiofulvalène; X = PF₆, BF₄, AuBr₂) [22].

Dans un autre domaine, l'utilisation conjointe de l'Electro Kemat, de microélectrodes et de programmes de simulation [23] des voltampérogrammes obtenus, a permis d'élucider un processus ECE régissant l'oxydation et la reréduction du composé [Rh(µ-C₅H₄PPh₂)(CO₂)₂]₂ ; dans ce processus, l'étape chimique E consiste en un changement de configuration rapide de l'unité centrale (µ-C₅H₄PPh₂)₂ [24].

Remerciements - Nous remercions la société ISMP (31670 Labège, France) et le CNRS pour leur soutien dans le développement de l'instrumentation décrite dans ce travail. Nous remercions également C. Amatore pour ses précieux conseils. L'un d'entre nous (J.B.T.) remercie le Conseil régional Midi-Pyrénées et l'ADERMIP pour leur soutien financier.

Références

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner, in "Electrochemical Methods", J. Wiley, New York, 1980.
- [2] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 1965, 37, 1351 ; R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, 1964, 36, 706.
- [3] J. C. Imbeaux et J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, 1970, 28, 325 ; C. P. Andrieux, P. Hapiot, J. M. Saveant, *Chem. Rev.*, 1990, 90, 723 et références incluses.
- [4] R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, 1981, 53, 1125 ; J. O. Howell, R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, 1984, 56, 524.
- [5] C. Amatore, A. Jutand, F. Pfluger, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 218, 361 ; C. P. Andrieux, D. Garreau, P. Hapiot, J. Pinson, J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 243, 321.
- [6] A. M. Bond, T. L. E. Henderson, D. R. Mann, T. F. Mann, Thorman, C. G. Zoski, *Anal. Chem.*, 1988, 60, 1878, et références incluses.
- [7] Southampton Electrochemistry Group, dans "Instrumental Methods in Electrochemistry", Ellis Horwood Limited, Chichester, 1985, chap. 11.
- [8] A. M. Baruzzi, J. Uhlken, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 282, 267.
- [9] A. Hodgkin, A. Huxley, B. Katz, *J. Physiol.*, 1952, 116, 424 ; G. L. Booman, W.B. Holbrook, *Anal. Chem.*, 1963, 35, 1793 ; C. Gabrielli, K. Soury, R. Wiart, *Electrochim. Acta.*, 1977, 22, 255 ; D. Britz, *Electrochim. Acta.*, 1980, 251, 449 ; C. Lamy, C. C. Herman, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, 59, 113.
- [10] P. Cassoux, R. Dartiguepeyron, P. L. Fabre, D. de Montauzon, *Electrochim. Acta.*, 1985, 30, 1485, *L'Actualité Chimique*, 1985, 1-2, 79.
- [11] D. Britz, *J. Electroanal. Chem.*, 1978, 88, 309, et références incluses.
- [12] M. Fleischmann, S. Pons, D.R. Rolison, P.P. Schmidt, in "Ultramicroelectrodes", Datatech Systems Inc., Morganton, 1987.
- [13] M. M. Baizer, in "Organic Electrochemistry", 1973, Dekker, New York, p. 219.
- [14] J.-B. Tommasino, thèse de Doctorat, Toulouse, 1992.
- [15] D. O. Wipf, E. W. Kristensen, M. R. Deakin, R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, 1988, 60, 306. ; A. M. Bond, K. B. Oldham, C. G. Zoski, *Anal. Chim. Acta.*, 1989, 216, 177 ; S.M. Drew, R.M. Wightmann, C. Amatore, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 317, 117.
- [16] N. Ito, T. Saji, Y. Aoyagui, *J. Organomet. Chem.*, 1983, 247, 301.
- [17] D. F. Milner, M. J. Weaver, *Anal. Chim. Acta.*, 1987, 198, 245.
- [18] C. Amatore, C. Lefrou, F. Pfluger, *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 270, 361.
- [19] M. F. Suaud-Chagny, J. Power, F. Gonon, *Neuroscience*, 1991, 45, 641.
- [20] J. B. Tommasino, B. Pomarede, D. Medus, D. de Montauzon, P. Cassoux, P.-L. Fabre, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, 237, 445.
- [21] C. Faulmann, P. Cassoux, E. B. Yagubskii, L. Vetoshkina, *New. J. Chem.*, 1993, 17, 385.
- [22] B. Garreau, thèse de doctorat, Toulouse, 1993.
- [23] D. K. Gosser, P. H. Rieger, *Anal. Chem.*, 1988, 60, 1159.
- [24] J. B. Tommasino, D. de Montauzon, X. He, A. Maisonnat, R. Poilblanc, J.-N. Verpeaux et C. Amatore, *Organometallics*, 1992, 11, 4150.



CNRSFormation

au service de l'Entreprise

du 16 au 20 mai et du 31 mai au 1er juin 94 à ORSAY (91)

**Formation de la Personne Compétente à la radioprotection
Optlon IIB : sources non-scellées - Stage agréé**

du 23 au 25 mai 1994 à PARIS (75)

Microscope analytique

du 30 mai au 3 juin 1994 à MONT-SAINT-AIGNAN (76)

Microscope et microanalyse des matériaux

stage à la carte à CLERMONT-FERRAND (63)

Les risques chimiques en laboratoire. Initiation

stage à la carte à SOLAIZE (69)

**Application de la spectrométrie d'émission à plasma
en analyse**

Catalogue, programmes et inscriptions :

CNRSFormation

1 place Aristide Briand - 92195 MEUDON Cedex - FRANCE

Téléphone : (33-1) 45 07 56 72 - Télécopie : (33-1) 45 07 59 00

PRIX THIEME - IUPAC 1994 EN CHIMIE ORGANIQUE DE SYNTHÈSE

Le prix Thieme-IUPAC est offert tous les deux ans à l'occasion de la Conférence internationale de l'IUPAC (Union Internationale de Chimie pure et appliquée) sur la synthèse organique (IUPAC-ICOS). La conférence ICOS 1994 se tiendra à Bangalore, Inde, du 11 au 16 décembre.

Ce prix de 10.000 DM récompense un scientifique de moins de 40 ans dont la recherche a eu un impact majeur sur la chimie organique de synthèse. Date limite de réception des candidatures : 15 avril 1994

Le premier prix Thieme-IUPAC a été attribué en 1992 à Stuart L. Schreiber (Harvard) pour ses travaux remarquables dans l'application de la chimie de synthèse sophistiquée à des problèmes délicats aux frontières de la biologie structurale, moléculaire et cellulaire.

• IUPAC Secretariat, Bank Court Chambers, 2-3 Pound Way, Templars Square, Cowley, Oxford OX4 3YF, Grande-Bretagne. Tél. : +44 (865) 747744. Fax : +44 (865) 7475510.

PRIX DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

L'Académie des Sciences a décerné ses prix annuels lors de sa séance solennelle du 29 novembre présidée par Jacques Friedel. Parmi les lauréats :

- Prix Mergier Bourdeix : Marc-André Delsuc, directeur de recherche au CNRS (Centre de biochimie structurale, unité CNRS-Faculté de pharmacie de l'Université Montpellier 1).

- Prix du Gaz de France : Jean-Baptiste Donnet (Centre de recherches sur la physico-chimie des surfaces solides du CNRS, Mulhouse), président de la Société Française de Chimie.

- Prix Pechiney : Denis Ablitzer,

En bref

(unité CNRS-École des mines de Nancy, "Sciences et génie des matériaux métalliques").

INFOGUIDE SUR LA RECHERCHE DANS LA COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE

Infoguide est une publication de 90 pages qui présente les informations essentielles sur les programmes européens et qui explique tous les acronymes applicables. Les points de contact à utiliser pour obtenir de plus amples informations sont donnés sous forme de tableaux, facilitant ainsi les démarches à faire pour trouver d'autres sources d'information avec le minimum d'effort et de confusion.

Sujets principaux : technologies informatique et de communications, technologies industrielles et des matériaux, environnement, sciences et technologies de la vie, énergie, ressources humaines et mobiliés.

• Cette édition (EUR 14775 EN ou ISBN n° 92-826-5750-7) est vendue au prix de 12 ECU, par le Journal Officiel, service des publications des Communautés européennes, 26, rue Desaix, 75727 Paris Cedex 15. Tél. : (1) 40.58.75.00. Fax : (1) 40.58.77.00.

LE GRAND PRIX CHIMIQUE EUROPÉEN

Strasbourg a accueilli, du 31 août au 6 septembre dernier, les participants au 2e Grand Prix Chimique Européen.

En 1993, 10 pays ont participé : Allemagne, Danemark, France, Grèce, Hongrie, Lituanie, Pays-Bas, République tchèque, Slova-

quie, Slovénie. La Finlande a envoyé trois observateurs.

Les épreuves se sont donc déroulées les 2 et 3 septembre dans les laboratoires de chimie du lycée Jean Rostand. Les élèves avaient à leur disposition des catalogues de produits chimiques en français, allemand et anglais ainsi que des Handbook et autres tables de constantes.

Les deux candidats français ont été sélectionnés parmi 152 candidats des classes terminales F6 de 15 lycées technologiques.

Les résultats des Français ont été très corrects pour la préparation organique mais, comme en 1991, ils ont montré que nos candidats ne maîtrisaient pas suffisamment les techniques d'analyse et manquaient de pratique.

La médaille d'or a été attribuée à une jeune lycéenne slovène.

La 3e édition du Grand Prix Chimique Européen aura lieu en 1995. Deux pays ont déjà posé leur candidature : le Danemark et les Pays-Bas.

sés depuis 1935, se trouvent des personnalités scientifiques de réputation internationale : Franz Fischer (procédé Fischer-Tropsch), Karl Ziegler (Prix Nobel pour ses catalyseurs) ou encore des personnes ayant œuvré pour la recherche dans le domaine des hydrocarbures, telle que : René Navarre (ancien président-directeur général de l'Institut Français du Pétrole) seul Français titulaire jusqu'à ce jour.

Yves Chauvin, diplômé de l'École Supérieure de Chimie de Lyon et licencié ès sciences, a consacré toute sa carrière à la recherche. Tout d'abord à Rhône-Poulenc, puis depuis 1960 à l'IFP où il prit en charge le laboratoire de catalyse moléculaire.

Les résultats de ces recherches ont débouché sur des réalisations industrielles telles que :

- la dimérisation homogène des oléfines (éthylène, propylène, butène) avec des catalyseurs au nickel comme le procédé Dimer-sol, sur lequel 25 unités fonctionnent actuellement.

- la dimérisation sélective de l'éthylène en butène-1 avec un catalyseur au titane comme le procédé alhabutol sur lequel 4 unités fonctionnent déjà et 8 autres sont en construction.

LAURÉATS DU PRIX CHEMVIRON CARBON 1993

Le prix européen Chemviron Carbon 1993 a été décerné à un groupe de quatre jeunes chercheurs autrichiens. La cérémonie de remise de prix a eu lieu à Budapest, dans le cadre du 19e Congrès mondial des producteurs d'eau.

Le travail récompensé par le prix Chemviron Carbon s'intitule le processus KSVa ou procédé d'adsorption sectorielle à vitesse de flux variable. Ce procédé consiste en une nouvelle approche d'élimination sélective des traces organiques dans le traitement de l'eau.

La chimie avant Lavoisier

Danielle Fauque* docteur en histoire des sciences

La chimie moderne voit son acte de naissance dans la nouveauté de la démarche lavoisienne. Avant d'exposer, dans un numéro prochain, les points principaux de l'œuvre de Lavoisier, il nous a semblé utile de résumer ici quelques-unes des idées de la chimie pré-lavoisienne, en ce qu'elles peuvent éclairer l'apport du savant français.

Les arts chimiques

Peu à peu, l'homme a maîtrisé la matière et créé des objets qui n'existent pas dans la nature, nécessaires à son quotidien, comme les armes, les vêtements ou la poterie, satisfaisant son goût de la beauté comme les bijoux, ou son aptitude à une méditation intérieure comme les peintures rupestres réalisées à la lumière des premières lampes.

La civilisation occidentale plonge une partie de ces racines dans l'Égypte ancienne où le travail de la pierre et des minéraux, la fabrication du verre et le traitement du lin, la pratique de l'embaumement, une pharmacopée sophistiquée, les cosmétiques et les parfums traduisaient à divers niveaux une compréhension empirique de la nature qui ne pouvait être réservée qu'à quelques initiés. Du Proche et du

Moyen-Orient, les connaissances techniques, en même temps que l'alchimie, se sont répandues peu à peu dans tout le Bassin méditerranéen.

Dès le début de l'ère chrétienne, quelques savoir-faire d'orfèvrerie et de teinture furent écrits. Ils étaient expliqués en termes ordinaires pour les procédés courants mais dans un langage ésotérique pour quelques opérations exceptionnelles.

Les substances connues avant la Renaissance étaient regroupées en deux classes : les métaux et les sels. Seuls l'or et l'argent étaient considérés comme nobles. Le fer, le mercure, l'étain, le cuivre et le plomb étaient considérés comme des métaux vils. Le bismuth ne fut distingué de l'étain qu'au XV^e siècle ; l'antimoine, du plomb, qu'au XVI^e siècle ; le zinc fut nommé ainsi par Paracelse à la même époque.

Les autres corps formaient le groupe mal défini des sels. Ainsi on classait parmi les sels, des corps tels que la céruse, le vert-de-gris, quelques sels alcalins, quelques composés arsenicaux, quelques sulfures, les aluns ou les vitriols et ce que nous appelons aujourd'hui les acides et les bases.

À la fin du Moyen-Âge, en traitant quelques vitriols, on obtenait des esprits (acides sulfurique et nitrique) ; à partir du sel marin, on fabriquait l'esprit de sel (acide chlorhydrique). Les esprits - nommés ainsi à cause de leur volatilité - ont donc constitué une nouvelle catégorie de corps, distincts des sels et des métaux.

L'alun, nécessaire en particulier en tannerie, était importé à grands frais du Levant, par les Génois et les Vénitiens, avant que l'on ne découvre d'importants gisements en Italie. Devenant moins

coûteux, son usage se répandit, permettant le développement d'industries locales. Puis la découverte d'importants gisements miniers en Europe de l'Est déplaça les centres d'échanges commerciaux. Les navires hanséatiques transportaient le cuivre du Harz, le fer de Suède et de Hongrie par la voie maritime vers les côtes atlantiques dont, en retour, ils rapportaient le sel. Tout naturellement, une activité chimique se développa dans l'Europe du Nord-Ouest. La première conséquence en fut, au début de la Renaissance, le déclin de l'Italie dans ce domaine, au profit de l'Angleterre et de la Hollande.

Dès le XV^e siècle, le développement de l'imprimerie avait permis la diffusion des procédés de fabrication. Si les traités de Roger Bacon (1214-1284) ou d'Albert Le Grand (cc 1200-1280) servaient toujours de référence, peu à peu, on s'interrogeait sur les propriétés des corps extraits que l'on se mit à étudier. En Allemagne, particulièrement, Georgius Agricola (1494-1555) apporta beaucoup dans le domaine de la géologie, de la minéralogie et de l'ingénierie minière. Par exemple, il proposait de classer systématiquement les

Art

« C'est l'industrie de l'homme appliquée aux productions de la nature et par ses besoins, ou par son luxe, ou par amusement, ou par curiosité, etc. qui a donné naissance aux sciences et aux arts... si l'objet s'exécute, la collection et la disposition technique des règles selon lesquelles il s'exécute, s'appellent art. »

Diderot et d'Alembert, *Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, 1751-1766, article Art.

* Groupe d'Histoire et de Diffusion des Sciences d'Orsay (GHDSO), Université Paris Sud, bât. 307, 91405 Orsay Cedex. Tél. : (1) 69.41.72.66. Fax : (1) 69.85.54.93.

substances selon leur solubilité, leur homogénéité et autres caractères externes : c'était déjà un grand progrès. Homme posé et réaliste, d'une grande culture, Agricola s'opposait aux alchimistes et savait faire preuve d'esprit critique vis-à-vis des idées reçues. Il visita les mines et recueillit de précieux savoir-faire auprès des gens de métier qu'il consigna dans *De Re metallica*, traité très attendu et encore utilisé au XVIII^e siècle, paru au terme de vingt ans de recherche, en 1555.

Du XVI^e au XVIII^e siècle, les procédés de traitement des minerais et d'élaboration de produits manufacturés liés à la chimie ne varièrent guère cependant qu'on tentait d'améliorer les rendements, d'obtenir le plus économiquement possible le produit fini. Les productions artisanales cédèrent peu à peu le pas à des productions de type industriel où l'esprit d'organisation dominait. L'utilisation systématique de l'eau comme force motrice permit une relative mécanisation.

Sans passer en revue l'ensemble des productions industrielles chimiques, citons les plus importantes comme la

fabrication de l'eau-forte et le traitement du salpêtre. Durant le XVIII^e siècle, la verrerie et la glacerie, comme la production de la glace coulée (Saint-Gobain), ont connu en France de considérables développements. Les procédés de fabrication du papier ont atteint la perfection au XVIII^e siècle. Les produits tinctoriaux, d'origine végétale et animale, plus diversifiés ont permis de créer des teintes nouvelles. Enfin, les huiles, les graisses et les cires avaient une industrie florissante.

Ainsi, au temps de Lavoisier, l'industrie chimique connaissait un grand développement technique, permettant une production en plus grande quantité de produits dont les propriétés étaient de plus en plus stables. Ces corps mieux définis ont permis, à leur tour, d'isoler et d'étudier de nouvelles substances.

Les doctrines chimiques à la Renaissance

La présentation des arts chimiques permet d'appréhender l'importance du champ des connaissances empiriques des transformations des différentes

substances. Connaissance mystérieuse enrobée d'un voile de magie et de surnaturel qui laissa beaucoup de fantaisie à l'imagination.

Dans la théorie de la matière de l'école aristotélicienne, les quatre éléments (terre, eau, air et feu) qui forment le monde sensible ne sont pas premiers ; ils sont seulement les aspects d'une substance unique, pouvant prendre des formes différentes selon les qualités qui l'affectent. Par combinaison, ces quatre éléments donnent naissance à tous les corps. Ils peuvent se transformer aussi l'un en l'autre de façon circulaire. Les qualités existent comme des êtres indépendants que l'on peut incorporer ou au contraire soustraire à un corps, modifiant ainsi sa nature.

L'alchimie se référait aux mythologies antiques, babylonienne, égyptienne, grecque... suscitant alternativement l'engouement ou la réprobation. Elle se répandit tout au long du Moyen Âge sans se modifier. Ses écrits restèrent extrêmement confus, ésotériques, sans apport au domaine qui nous intéresse. Le vocabulaire que l'alchimie véhiculait persista jusqu'à la réforme de la nomenclature chimique à la fin du XVIII^e siècle. Si nous avons rejeté l'héritage conceptuel alchimique, il faut cependant lui reconnaître un savoir-faire expérimental, comme la maîtrise du feu au laboratoire et les premiers appareils de la chimie : cornues, alambics et colonnes à distiller.

L'alchimie véhiculait, en particulier, la doctrine de la transmutation des métaux. Lorsqu'on extrait un métal comme le cuivre ou le plomb, on trouve toujours trace d'or ou d'argent. D'autre part, l'or subit peu de transformations, il garde naturellement son aspect et ses propriétés. D'où l'idée que l'or était un stade ultime de transformation et qu'il suffisait d'en retrouver les étapes successives pour le fabriquer à nouveau.

Paracelse (1493-1541), personnalité envahissante, a marqué pour plus d'un siècle la recherche et la pensée chimiques. Sa négation des doctrines reçues, sans cependant s'y soustraire complètement, le conduisit à mettre en valeur l'expérimentation. L'étude des métaux constitue la base de son enseignement. Paracelse posait que seule la Nature pouvait perfectionner les métaux, les faire évoluer vers l'état le plus parfait, l'or. Les alchimistes auraient beau faire,



Chaudière (A), moules (B), gâteaux (C).

Extrait de *De Re Metallica* (Georgius Agricola), Dover Publications, Inc., New York, édition de 1950.

ils ne pourraient y parvenir ; le médecin suisse fustigeait les alchimistes qui perdaient leur temps à de pareilles vanités. La Nature accomplissait cette performance au sein de la Terre sous l'influence des astres et d'autres forces inconnues. Les métaux croissaient au sein de la Terre ; Paracelse lui-même l'avait constaté. Les hommes ne pouvaient que dégager la partie déjà transformée du métal, par les techniques appropriées. Lorsque les temps seront accomplis, tous les métaux seront arrivés à l'état d'or - beaucoup de contes et légendes germaniques rapportent de telles croyances. Un échantillon de métal commun est une substance dans laquelle le métal le plus grossier dissimule les métaux plus parfaits que lui : les opérations effectuées par les chimistes n'ont d'autre but que de séparer ces métaux parfaits du métal grossier - le meilleur résultat serait d'obtenir l'or. La première conséquence fut la familiarisation des expérimentateurs avec les techniques de la calcination des métaux à l'état libre (oxydation) et la décomposition des terres obtenues (réduction des oxydes).

En résumé, la théorie de Paracelse, s'inspirant de la théorie alchimique, ajoutait aux quatre qualités aristotéliennes (froid, sec, humide, chaud) "cinq principes prochains" : le mercure, le soufre, le sel, le phlegme, la tête morte (caput mortuum ou résidu de distillation). Les trois premiers, mercure, soufre, sel, dits actifs, sont formés par l'union des quatre qualités élémentaires en quantités variables, ainsi : l'humidité domine dans le mercure qui est l'élément volatil intransformable par le feu, la chaleur dans le soufre inflammable et volatil mais transformable par le feu, le sec dans le sel ininflammable et qui se trouve dans les cendres, mais le froid n'a pas de principe correspondant. Le phlegme et le caput mortuum sont deux principes passifs.

La recherche expérimentale en chimie au XVII^e

Les travaux de J.B. van Helmont (1577-1644)

La découverte des gaz par van Helmont est sans doute la plus grande



Récipients à bec (A), sans bec (B) et couvercles (C).
Extrait de *De Re Metallica* (Georgius Agricola), Dover Publications, Inc., New York, édition de 1950.

découverte en chimie de ce siècle. Tout d'abord inspiré par Paracelse, mais, habile expérimentateur, il se trouva rapidement en contradiction avec ce maître qu'il décida de rejeter. Ses observations le conduisirent à penser que l'eau était le principe matériel de toutes choses et à croire qu'il avait découvert un dissolvant universel, l'*alcahest*. Mais surtout, il mit en évidence le "gas" - mot d'origine germanique pouvant signifier "esprit". Le "gas" ne pouvait être condensé. Il pouvait être inflammable (produits de distillation des végétaux). Il pouvait être produit par fermentation (action des acides sur les carbonates et les métaux, décomposition des sels par la chaleur). Ce gaz pouvait se confondre avec l'eau puisqu'il pouvait devenir liquide mais ne pouvait être confondu avec l'air.

L'air restait pour van Helmont l'autre élément incontournable qu'il gardait de la théorie d'Aristote. Cependant, non convertible en eau, il n'entraînait pas dans la constitution de la matière. L'air pouvait cependant s'unir aux matières volatiles ou "gas", mais on le retrouvait si le "gas" était détruit. Pour van Helmont, l'air ne semblait pas prendre part aux réactions

chimiques telles que l'oxydation, la combustion ou la respiration. L'air ne s'unissait qu'aux agents aériformes.

Mais, pour la première fois, la distinction entre gaz et air commun est faite : l'air n'est pas le seul corps aériforme.

Les travaux de Robert Boyle (1627-1691)

Tout en montrant les insuffisances de la chimie tant dans ses conceptions que dans ses pratiques, le savant anglais critiquait fortement les idées péripatéticiennes et paracelsiennes. L'air était nécessaire à la combustion et à la respiration (en l'absence d'air, le soufre ne peut s'enflammer, un corps allumé s'éteint, un animal meurt) ; comme van Helmont, il déniait au feu toute corporalité et rejetait l'idée que les trois autres "éléments" puissent être les constituants ultimes de la matière. Boyle fut un des premiers chimistes à définir un corps chimiquement simple. Dans certains cas, les corpuscules élémentaires pouvaient s'unir de façon si intime pour former une substance que ni le feu, ni aucun moyen connu d'analyse ne pouvait diviser.

Ces idées furent fortement discutées sans pour cela faire rejeter les anciens concepts. Les nouveaux s'intégrèrent à la structure traditionnelle et la tendance à la croyance en l'existence d'un principe universel se confirma.

Le traité de chimie de Nicolas Lémery (1645-1715)

A la fin du XVIII^e siècle, un chimiste français, Nicolas Lémery, remporta un immense succès avec un *Cours de Chymie* (1675) basé sur une interprétation mécaniste de la matière. L'auteur se donnait donc pour but d'expliquer clairement ce qu'est la chimie en exposant les principes, les méthodes et les résultats.

La chimie est basée sur la connaissance de principes qui constituent les mixtes : "En faisant l'analyse d'un mixte, (les chimistes) ont trouvé cinq sortes de substances ; ils ont conclu qu'il y avait cinq principes des choses naturelles : l'eau, l'esprit, l'huile, le sel et la terre". Trois principes sont actifs : esprit, huile, sel, car "étant en mouvement, ils ont toute l'action du mixte". Les deux autres principes, eau et terre, sont passifs car "étant au repos, ils ne servent qu'à arrêter la vivacité des actifs".

L'objet principal d'étude est donc le mixte ; les opérations effectuées sur celui-ci sont essentiellement la distillation, la cristallisation et la calcination.

En se référant à l'opération de distillation, l'*esprit* qui apparaît en premier est un mercure : substance subtile, pénétrante, légère, qui est plus en agitation qu'aucun des autres principes. Ensuite apparaît l'*huile* qui est un "soufre à cause qu'elle est inflammable", c'est une substance subtile, onctueuse, qui sort après l'esprit. Elle fait la diversité des couleurs et des odeurs. Le troisième principe, le *sel*, est le plus pesant des principes, aussi est-il le plus souvent obtenu en dernier. C'est une substance incisive et pénétrante qui donne sa pesanteur au mixte.

L'*eau*, que l'on appelle phlegme, est le premier des principes passifs. Au cours de la distillation, on obtient d'abord l'esprit volatil, puis l'eau, enfin l'esprit fixe. Cette eau n'est jamais pure. La *terre* est le dernier des principes passifs ("terre morte ou damnée") ; elle ne peut être obtenue pure. Elle retient quelques esprits ; exposée à l'air, elle en reprend de nouveaux.

Lémery amalgame les différentes doctrines "chimiques". Aux éléments aristotéliens sont associés les principes paracelsiens. Notons cependant le côté très pragmatique de cet exposé, les choses quoique confuses pour nous prennent précisément leur place dans une logique interne basée sur l'expérience. Notons aussi le rôle de l'air nettement affirmé sans pour cela être connu ou précisé.

La notion de principe elle-même devait n'être pas définie par tous de la même façon ; Lémery prend soin de nous la préciser : "Ces principes sont encore divisibles en une infinité de parties qui pourraient à plus juste titre être appelés principes. On entend donc par principes en chimie que des substances séparées et divisées autant que nos faibles efforts en sont capables : et comme la chimie est une science démonstrative, elle ne reçoit pour fondement que celui qui lui est palpable et démonstratif".

Le feu, élément aristotélien, est-il un principe, demande notre auteur ? La substance se conserve-t-elle dans le mixte, ajoute-t-il ? A cela, il ne répond pas.

Les instruments dont il nous présente la liste et nous expose le rôle, sont inchangés au moins jusqu'à la 11^e édition, posthume (!), de 1730. Divisés en deux classes, les fourneaux et les vaisseaux, ils demandent pour être utilisés une

grande habileté et une longue expérience.

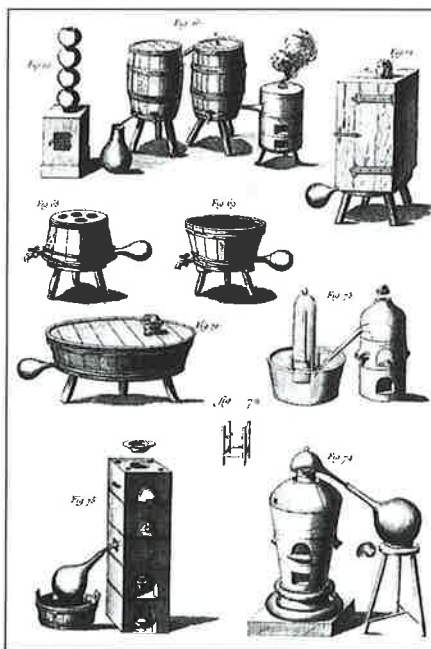
Deux types de fourneaux sont en usage dans un laboratoire : fourneaux fixes et fourneaux portatifs. Les récipients sont en grès, en cuivre ou en verre. Pour la distillation, on utilise un long serpent. Les récipients sont fermés par des luts dont N. Lémery nous donne la composition. L'ardeur du feu est connue grâce à la quantité de morceaux de charbon mis à rougeoyer.

Les propriétés des corps, et surtout les préparations pour les expériences, sont décrites sous forme de recettes dans lesquelles les réactifs comme le produit sont pesés. La balance est un objet commun au laboratoire. Remarquons l'absence de référence à une température.

Mais le vocabulaire de Lémery, malgré le glossaire et certaines définitions, reste imprécis. Les expériences, de même les instruments, sont succinctement décrits. Son cours est un long catalogue. Lémery n'émet pas de lois générales ; il se contente de décrire et de classer des faits.

Lémery ouvrit un cours public qui remporta autant de succès que son livre. Ses explications claires rendaient cette science compréhensible à tous ceux qui désiraient l'apprendre. Sa méthode, déductive, présentait des faits expérimentaux que chacun pouvait refaire.

L'ouvrage de Lémery donne l'impression d'être indépendant des autres traités de chimie du XVIII^e. Grâce à lui, seront en grande partie éliminées les anciennes doctrines se référant aux aspects sensitifs, aux sensations comme aux sentiments. Il fait œuvre d'assainissement ainsi que nous le montre H. Metzger. Sa philosophie corpusculaire explique les propriétés des corps par leur configuration (pointe des acides, pores des alcalis) et s'inspire en cela de la tradition cartésienne. (Rappelons quelques points des conceptions de Descartes : la matière se définit en étendue, elle occupe tout l'espace. Entre les particules de matière, il existe une matière subtile dont le mouvement se fait en tourbillon entraînant les particules du corps. Il ne peut y avoir de vide et le mouvement est la seule cause des figures diverses de la matière. La géométrie explique tout ; la notion de masse n'existe pas. L'eau, la terre, l'air et tous les autres corps sont composés de petites parties de diverses figures et grosseurs. La forme des particules du corps leur donne leurs proprié-



Fourneaux, appareils de distillation, bain-marie, baquets et étuve
 Planche VI. L'*Encyclopédie*, Diderot et d'Alembert, Recueil de planches sur les sciences, les arts libéraux et les arts mécaniques, avec leur explication, Sciences, 1763.

tés : ainsi, les petites parties de l'eau "sont longues, unies et glissantes comme des petites anguilles" ; les particules de terre ou d'autres corps solides sont irrégulières et s'accrochent les unes aux autres ; les particules de l'air occupent beaucoup d'espace, sont cependant assez petites pour être agitées par les mouvements de la matière subtile, et sont posées les unes sur les autres).

L'influence newtonienne

Matière et lumière chez Isaac Newton (1642-1727)

Les conceptions newtoniennes s'opposent complètement à la vision cartésienne du monde. Pour Newton, la quantité de matière d'un corps est identifiable à sa masse. Grâce à une balance, la mesure relative des poids permet la connaissance de la masse. La matière est discontinue. Elle est constituée de particules solides, massives, dures et impénétrables.

La réactivité des corps et leur cohésion sont dues à l'attraction mutuelle de ces petites parties ou particules. Le terme attraction désigne ici une force quelconque mais agissant sur une courte distance, décroissant rapidement lorsque celle-ci augmente. La recherche de la nature de ces forces sera l'objet des travaux des chimistes du XVIII^e et du début du XIX^e siècle ; on tenta une quantification des forces chimiques dans la théorie de l'affinité. Des forces répulsives analogues expliquent l'élasticité des gaz.

Cette force d'attraction qui explique la pérennité de la matière, explique aussi certaines des propriétés de la lumière. Les corps transparents agissent à distance sur les rayons lumineux constitués de corpuscules. La lumière peut favoriser certaines réactions chimiques et prouve, de ce fait, sa nature corporelle.

Newton reste cependant prudent sur ces hypothèses concernant la structure de la matière et de la lumière. Ces hypothèses sont d'abord des questions qu'il adresse à son lecteur, réservant à d'autres que lui, à ses successeurs spirituels, le soin d'essayer de trouver une solution. Il ne précise rien quant à la forme des particules. La force suffit à rendre compte des phénomènes.

Ses successeurs oublièrent sa relative prudence et érigèrent en doctrine ses hypothèses. La substantialité de la

lumière était admise comme fait au XVIII^e siècle et vérifiée de manière indirecte. En particulier au cours de la combustion, la matière de la lumière est séparée des substances auxquelles elle était précédemment combinée et qui deviennent par la suite incombustibles. D'autre part la réfringence des corps, tel le diamant, pouvait laisser prévoir leur combustibilité (à cette époque, on assimilait le diamant à un verre très pur).

Newton écrit et répète dans ses deux principaux ouvrages (les *Principia* et l'*Optique*) qu'il n'appartient pas à la physique d'expliquer les causes métaphysiques ou physiques des phénomènes. Le physicien ne doit faire aucune hypothèse. Les propositions sont tirées des phénomènes et généralisées par induction. Les lois générales ainsi posées permettent d'expliquer les faits et de les prévoir. Seule l'expérience compte.

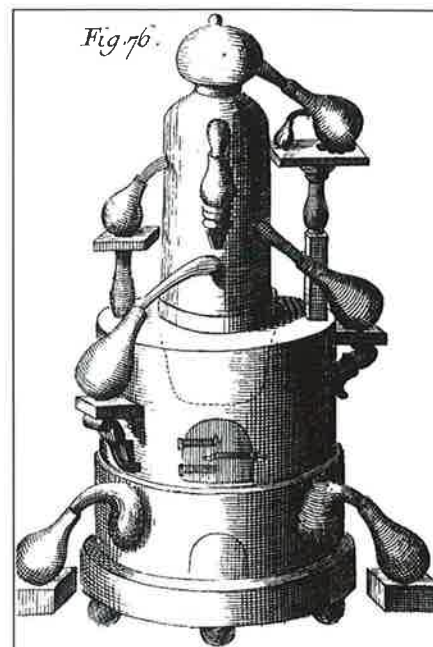
Mais les chimistes de cette époque ne raisonnaient pas ainsi : l'expérience ne venait que confirmer l'hypothèse sur la nature des choses. Les observations consistaient à noter essentiellement le changement de l'apparence des corps : forme, couleur, consistance...

En chimie, les expériences, délicates et dispendieuses, doivent être répétées de nombreuses fois. Aussi, affirmait-on sans trop vérifier, sans mettre en doute les travaux des prédécesseurs. On essayait quelques classifications, quelques systèmes ou théories chimiques permettant de prévoir une réaction chimique, sans grand succès.

La doctrine chimique de Hermann Boerhaave (1668-1738)

Réputé dans toute l'Europe, le savant de Leyde considérait l'expérience comme la source unique de connaissance, il essayait de rester toujours près des faits, sans les forcer. Dans ses *Éléments de chimie* (1732), il nous propose une redéfinition des éléments aristotéliens en distinguant en particulier deux types de feu : le feu élémentaire et le feu-combustion.

Le feu élémentaire pénètre les corps et les dilate afin qu'ils occupent un espace plus grand. Aucun obstacle ne s'oppose à son expansion. Partout présent, il est logé dans les petits espaces vides entre les éléments des corps. Matériel sans être soumis à la pesanteur, il n'augmente pas



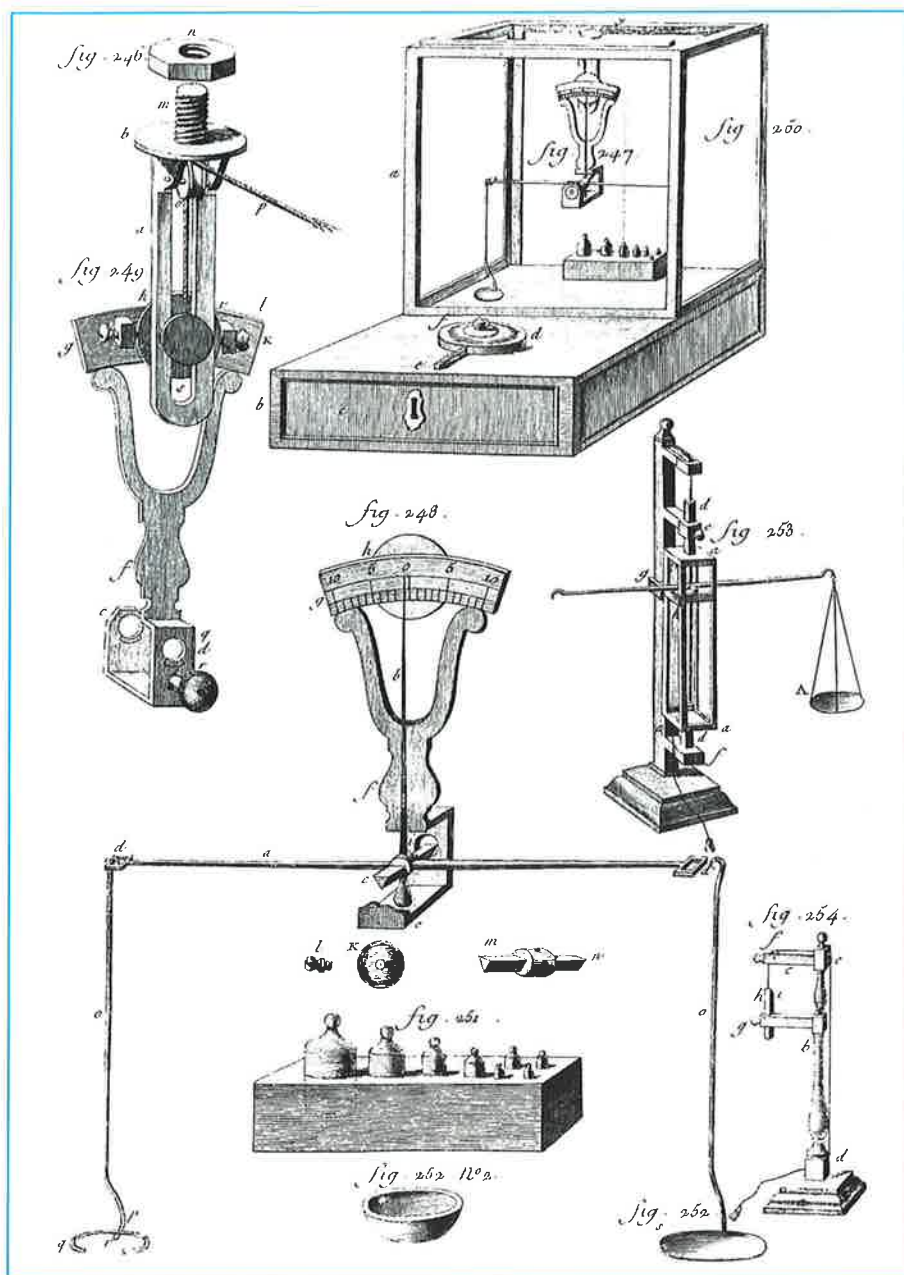
Appareil pour une distillation graduée (Libav). Extrait de la planche VII. L'*Encyclopédie*, Diderot et d'Alembert, Recueil de planches sur les sciences, les arts libéraux et les arts mécaniques, avec leur explication, Sciences, 1763.

le poids des corps que l'on chauffe.

Le feu-combustion est un phénomène éphémère qui sépare violemment la partie combustible (l'aliment du feu) de la partie incombustible d'un corps puis, séparé de ce corps, il se dissipe dans l'air et n'a pu encore être isolé.

Pour tous les savants de cette époque, la combustion est un phénomène de séparation des corps précédemment combinés. L'air n'est qu'un agent physique nécessaire à la combustion mais n'intervient en aucun cas chimiquement. Il agit par son énorme pression atmosphérique en contenant la flamme dans un volume réduit et en l'empêchant de se dissiper dans tout l'atmosphère. Si l'air devient plus léger, relâchant sa pression, le feu s'amollit et s'éteint. Il y a encore loin de la combustion-séparation à la combustion-combinaison.

Le fluide aérien est lui un mélange hétérogène de composition variable selon les lieux et les saisons. Il contient beaucoup de particules provenant de substances différentes. Il se dilate très facilement sous l'action du feu et se contracte de même sous l'action du froid sans cependant se condenser. Si on arrivait à séparer l'air pur, l'air élémentaire des substances étrangères qu'il contient, n'aurait-il pas un poids nul ? La marque de son existence semble être son élasticité. Il peut se mêler aux autres corps sans



Balance docimastique.

Planche XV. L'Encyclopédie, Diderot et d'Alembert, Recueil de planches sur les sciences, les arts libéraux et les arts mécaniques, avec leur explication, Sciences, 1763.

coaguler pour former un mixte ; ses parties emprisonnées dans les pores des corps solides peuvent être rendues à leur état primitif par la dissolution de ceux-ci. L'air est nécessaire à l'entretien de la vie et de la combustion, mais n'est-ce pas à cause de son élasticité ? Enfin pour Boerhaave, tous les airs libérés au cours de diverses opérations sont semblables.

Il reste beaucoup à parcourir pour définir, d'une part, l'état gazeux et, d'autre part, pour faire de l'air un agent chimique, a fortiori pour établir la nature et les propriétés des différents "airs" afin qu'ils deviennent effectivement des gaz distincts.

Au XVIII^e siècle, une grande quantité de corps nouveaux furent étudiés. Ils étaient obtenus par l'action d'un menstrue (dissolvant) sur un corps. L'ensemble des opérations recouvrait les dissolutions. Quand le menstrue, nécessairement fluide, agit sur un corps, il se dissout lui-même dans le temps qu'il dissout le corps. Ainsi, cette dissolution n'est ni une suspension ni un mélange mais forme réellement un corps nouveau. Les petites parties des deux corps s'unissent sans se détruire par l'action d'une force attractive, toute newtonienne. Boerhaave emploie même les termes d'amitié et de tendance à

l'union. La réaction est favorisée par le mouvement des réactifs. C'est l'amorce d'une théorie réactionnelle.

Phlogistique et phlogisticiens

Le principe inflammable de Georg-Ernest Stahl (1660-1734)

Si le médecin allemand adhérait à l'essentiel des théories mécanistes de Descartes et de Boyle, il ne semble pas avoir connu les propositions de Newton ni le "gas" de van Helmont. Le mot phlogistique apparaît pour la première fois sous la plume de Joachim Becher que Stahl considérait comme son maître. Stahl développa les propriétés de ce principe dans le *Traité du soufre* (1716) dont une traduction française parut seulement en 1766 : toute matière combustible perd en brûlant son principe combustible, c'est le cas des métaux que l'on calcine. Les résidus métalliques - résidus de calcination ou chaux - sont dépourvus de ce principe inflammable. Les métaux apparaissent comme des composés de phlogistique et de résidu spécifique. Seul le carbone, riche en phlogistique, peut restituer au résidu métallique le phlogistique perdu pour régénérer le métal.

Comparons avec ce que nous disons aujourd'hui : le métal chauffé s'oxyde à l'air ; l'oxyde formé est réduit par le carbone. La théorie du phlogistique apparaît tout d'abord comme un négatif de la théorie de l'oxydoréduction. La combustion y apparaît comme une opération de soustraction.

Le phlogistique fut considéré comme l'agent universel de la combustibilité et rendu responsable des principales propriétés chimiques des corps et parfois même des propriétés physiques ; la distinction entre ces deux types de propriétés n'était pas encore très nette. Ce principe inflammable s'accordait avec d'autres principes impondérables tels que la lumière, l'électricité ou le magnétisme. Il ne contredisait pas les différentes théories de la matière. Le système chimique de Stahl avait sa propre logique interne et satisfaisait encore une bonne partie de la communauté scientifique à la fin du XVIII^e siècle. En effet, pour le savant allemand, il n'existe que deux principes universels

de la matière : le principe humide ou eau et le principe de sécheresse ou terre. Les terres se subdivisent en trois catégories : terre vitrifiable, terre inflammable ou phlogistique, terre matérielle. Le phlogistique est le principe le plus répandu. Le métal qui par calcination, laisse échapper son phlogistique est un corps composé tandis que la chaux ou métal calciné est un corps simple (métal déphlogistiqué). D'autre part, le semblable ne pouvant s'unir qu'au semblable, pour réagir les corps doivent avoir un principe en commun, ce qui sera souvent le cas du phlogistique. Enfin dans le même ordre d'idée, les acides et les bases formés tous les deux de terre vitrifiable et de principe aqueux s'unissent facilement. Les faits connus avaient trouvé une explication universelle convenable. La chimie n'était plus un catalogue de recettes. Mais des contradictions expérimentales, que l'on ne pouvait plus négliger, s'accumulèrent au cours du XVIII^e siècle. Malgré son caractère éminemment opératoire et fécond sur le plan qualitatif - les grands découvreurs de corps nouveaux sont phlogisticiens - la théorie du phlogistique était bien en état de crise dans la seconde moitié du XVIII^e siècle.

Cavendish (1731-1810) découvre l'air inflammable (gaz hydrogène)

Excellent expérimentateur, Cavendish, manipulait et étudiait les gaz. Il mit au point la cuve à mercure pour les recueillir. En 1766, il identifia nettement l'air inflammable : l'hydrogène. Il le produisait par action de l'acide sulfurique (esprit de vitriol) successivement sur du fer, du zinc et de l'étain. Il utilisa par la suite de l'acide muriatique ou acide du sel marin (acide chlorhydrique). Tous les gaz produits par ces différents métaux ont la même densité par rapport à l'air ; les gaz recueillis dans des vessies de porc flottent dans l'air du laboratoire ; ils brûlent facilement dans l'air atmosphérique avec une flamme bleue.

Cavendish nota que, lors de sa combustion dans l'air, il se formait un peu d'eau. Il effectua avec soin des mesures de volume. En 1781, il publiait que l'eau était le résultat de la combustion de deux volumes d'air inflammable et d'un volume d'air déphlogistiqué (gaz oxygène) mais ne remit pas pour cela en question le caractère élémentaire de l'eau.

Cavendish ne crut jamais à la constance de la quantité de matière lors des différentes transformations chimiques ; ni même à la fixité de la composition des espèces chimiques. La théorie du phlogistique fournissait une méthode de découverte et d'interprétation expérimentale, certes, mais la quantité de matière ou sa mesure à l'époque par l'intermédiaire du poids n'y avait aucun rôle et n'y traduisait aucune propriété.

Scheele (1742-1786) et Priestley (1733-1804) identifient le gaz oxygène

Ces deux savants, si différents de caractère et de comportement, étaient l'un comme l'autre d'habiles expérimentateurs. Et il fallait l'être vraiment à cette époque où les conditions du laboratoire étaient extrêmement difficiles.

Le Suédois Carl Wilhelm Scheele découvrit l'oxygène quelques mois avant Priestley mais la nouvelle ne fut pas connue tout de suite. Il montra que l'air vital atmosphérique était composé d'air corrompu (gaz azote) et d'air du feu (gaz oxygène).

L'Anglais Joseph Priestley exerça la chimie avec succès entre 1773 et 1780. Il étudia les différents "airs" et en particulier l'air fixe (gaz carbonique).

Il identifia l'air vital ou déphlogistiqué (gaz oxygène) le 1er août 1774. Il pouvait l'isoler à partir du précipité per se (oxyde rouge de mercure), de la magnésie noire (dioxyde de manganèse), du minium ou du salpêtre. L'air déphlogistiqué ainsi produit permettait une meilleure combustion. L'air atmosphérique entretenait donc les combustions grâce à la présence de l'air déphlogistiqué.

Priestley effectua aussi des mesures de volume. En utilisant la propriété que possède l'air nitreux (monoxyde d'azote) de s'associer à l'air déphlogistiqué, il parvint à déterminer la quantité d'air déphlogistiqué contenue dans un mélange gazeux. Pour Priestley, le phlogistique se dégage d'un corps qui brûle seulement s'il est en présence d'un corps avec lequel il peut se combiner. Ainsi, si la combustion s'effectue dans l'air, c'est parce que celui-ci peut l'absorber. La combustion s'arrête lorsque l'air est saturé de phlogistique. Voilà pourquoi le gaz oxygène se nommait air déphlogistiqué et le gaz azote, air phlogistiqué.

Conclusion

Phlogisticiens convaincus, Cavendish, Scheele et Priestley sont des savants aux qualités reconnues. Leurs découvertes sont originales et nombreuses. La technique expérimentale est parfaitement maîtrisée. Il y a cependant une hypothèse posée a priori, en fait un concept qui n'est pas le bon, qui bloque le renouveau théorique que l'on pouvait attendre de savants de cette qualité. Ils ne considèrent pas la masse comme une qualité première, et n'admettent pas comme principe non vérifiable a priori que cette grandeur, connue par les poids des quantités de matière, se conserve quelle que soit la combinaison chimique. La réaction chimique n'est pas considérée comme un changement à l'intérieur d'un système clos, isolé dont la masse totale est une constante. La balance ne leur apparaît pas avoir la position que lui accorda Lavoisier. A ses débuts, très opérationnelle, la théorie du phlogistique avait maintenant atteint ses limites. Elle allait être remplacée par la nouvelle chimie dont Lavoisier allait être un des plus grands représentants.

Bibliographie générale

- Abbi F., *Le terre, l'acqua, le arie, la rivoluzione chimica del Settecento*, éd. Il Mulino, Bologna, 1984.
- Daumas M., *Histoire générale des Techniques*, 5 vol., PUF, Paris, 1962-1979.
- Daumas M., *L'acte chimique*, éd. du Sablon, Bruxelles, 1946.
- Daumas M., *Lavoisier, théoricien et expérimentateur*, PUF, Paris, 1955.
- Duhem P., *Le mixte et la combinaison chimique*, essai sur l'évolution d'une idée (Paris) 1902, rééd. Fayard, 1985.
- Goupil M., *Histoire d'un concept scientifique : l'affinité chimique*, in *L'Actualité Chimique*, juin-juillet 1988, P. 193-200.
- Koyré A., *Mystiques, Spirituels, Alchimistes du XVI^e siècle allemand*, Gallimard, Paris, 1971.
- Lavoisier A.-L., *Opuscules physiques et chimiques*, t. 1, Didot, Paris, 1774.
- Metzger H., *Les doctrines chimiques en France du début du XVII^e siècle à la fin du XVIII^e siècle*, PUF, Paris, 1923.
- Metzger H., *Newton, Stahl, Boerhaave et la doctrine chimique*, Blanchard, Paris, 1930, 1974 (rééd.).
- Read J., *De l'Alchimie à la Chimie*, Fayard, Paris, 1959 (5^e édition).
- Taton R., *Histoire générale des Sciences*, PUF, Paris, 4 vol., 1957-1964.

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

(Soc. Chim., 3e sér., T. XI, 1894, p. 70)

Président : M. Scheurer-Kestner.
 Vice-présidents : MM. Engel, Maquenne, Moissan, Wyrouboff.
 Secrétaires : MM. Béhal et Verneuil.
 Vice-secrétaires : MM. Lindet et Bigot.
 Trésorier : M. Petit.
 Archiviste : M. Gloez.
 Membres du conseil : MM. Gautier, Lauth, Suilliot, Béchamp, Le Bel, André, Tanret, Riban, Friedel, Schutzenberger, Combes et Hanriot.
 Membres du conseil non résidents : MM. Péchiney, Buisine, Haller et Barbier.

SUR LA CRYOSCOPIE DE L'HYDRATE $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, PAR M. R. LESPIEAU

(Soc. Chim., 3e série, T. XI, 1894, p. 71)

On n'a encore fait l'étude cryoscopique que d'un nombre relativement assez restreint de dissolvants ; en outre, plusieurs d'entre eux ne sont appelés à servir que dans des cas tout spéciaux, par exemple l'acide hypoazotique étudié par M. Ramsay.

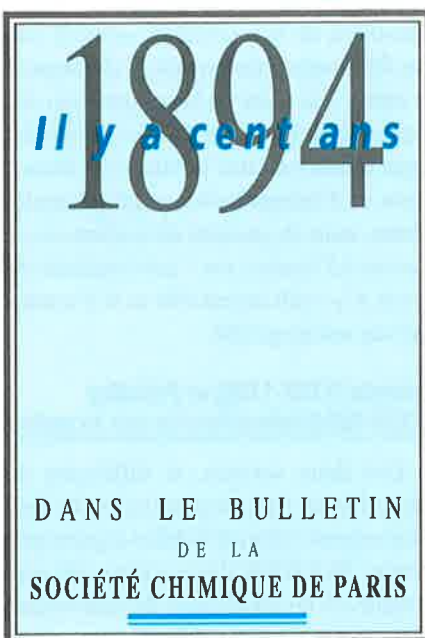
Parmi les corps qui dissolvent un grand nombre de substances, il en est qui offrent de telles difficultés qu'il faut, du moins provisoirement, renoncer à leur emploi. Je citerai la glycérine, dont la vitesse de cristallisation est par trop lente pour permettre des mesures cryoscopiques telles que nous les faisons actuellement.

L'acide sulfurique est, pour un certain nombre de corps, sinon le seul dissolvant connu, du moins le seul ayant une composition bien définie ; l'idée de l'utiliser devait donc venir naturellement à l'esprit ; mais l'emploi de l'acide décrit par M. Marignac offre aussi quelques difficultés : il faudrait, par exemple, se mettre complètement à l'abri de l'humidité. Pour cette raison, je me suis adressé à l'acide sulfurique glacial $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$...

J'ai donc préparé quelques kilogrammes d'acide glacial chimiquement pur. A l'aide de quelques cristallisations, j'ai élevé son point de fusion jusqu'à $8^{\circ},37$, point que je n'ai pu dépasser et qui appartenait aussi bien aux cristaux qu'à leur eau-mère. Toutefois, le zéro de mon thermomètre s'étant déplacé de $-0^{\circ},16$, le point de fusion était donc de $8^{\circ},53$, nombre déjà indiqué par M. Pickering.

Ce liquide, placé dans l'appareil dont je me servais, s'hydratait peu : des mesures, faites à vingt-quatre heures d'intervalle, avec les mêmes solutions, n'ont pas varié de $4/100$ de degré. Je n'ai donc pas eu de corrections à faire de ce chef...

La plupart de mes observations ont été faites avec un matériel insuffisant pour me permettre une grande précision ; pour quelques autres,



M. Raoult a bien voulu mettre son installation à ma disposition ; ce sont celles qui ont le plus de poids... En résumé, on a ici un corps fondant dans son eau de cristallisation et se comportant, au point de vue cryoscopique, comme les dissolvants habituels, soit expérimentalement, soit théoriquement, c'est-à-dire obéissant aux lois de MM. Raoult et Vant'Hoff

EXTRAIT DU PROCÈS VERBAL DE LA SÉANCE DU 9 FÉVRIER 1894

(Soc. Chim., 3e série, T. XI, p. 196)

M. Maumené entretient la Société de son étude expérimentale de l'acide S_4O_7 .

Cet acide obtenu par M. Villiers et dont l'existence a été bien affirmée d'abord en deux notes publiées aux comptes rendus à plusieurs mois de distance, était l'objet d'une étude de M. Maumené où tous les résultats signalés par M. Villiers ont été confirmés. M. Maumené s'est empressé d'adresser à notre confrère une brochure où l'existence de S_4O_7 était expliquée.

Contrairement à son attente, M. Villiers est revenu sur ses deux notes, a cru devoir déclarer une erreur complète et pouvoir affirmer la composition $\text{S}_4\text{O}_5(\text{HO})_2$.

Parmi les raisons de cette erreur M. Villiers a cru pouvoir offrir l'impureté du brome employé pour l'analyse ; mais un calcul simple montre que l'impureté (le chlore désigné par M. Villiers) aurait dû s'élever à 32 0/0 du brome. Ce corps aurait été un chlorure de brome gazeux vers $+15^{\circ}$. Inutile d'insister.

M. Maumené cite une preuve de plus de la formule S_4O_7 . Le sel de soude présente :

1° Si l'acide est S_4O_7 , une pyrolyse donnera

2SO_2	+S
$2 \times 32 = 64$	16

soit un poids d'acide SO_2 quadruple de celui du soufre ;

2° Si l'acide est S_4O_5 , un dégagement de

SO_2	+2S
32	32

soit poids égaux.

L'expérience répétée cinq fois donne toujours le même résultat ; l'acide est bien S_4O_7 . Abandonné et nié par M. Villiers, il appartient à M. Maumené qui lui donne le nom d'acide tétrasulfurique (g, septième lettre de l'alphabet).

BURETTE AUTOMATIQUE, PAR M. GUICHARD

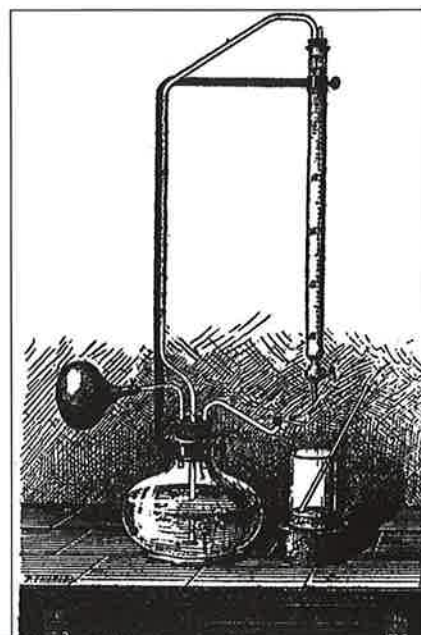
(Soc. Chim., 3e série, T. XI, 1894, p. 4)

Cette burette se compose d'une carafe contenant la liqueur titrée sur laquelle s'ajuste un bouchon en caoutchouc portant trois tubes : l'un, muni d'une poire en caoutchouc, comprime la liqueur titrée, la fait monter dans le deuxième tube et de là dans une burette à robinet où elle affleure au 0, le liquide en excès retournant dans la carafe quand on cesse de comprimer la poire. La burette est alors prête pour les opérations. Quand les dosages sont terminés, on amène sous la burette le troisième tube dont a retiré le bouchon puis, ouvrant le robinet, le liquide retombe dans la carafe.

La burette porte la graduation hydrotimétrique et en même temps une graduation en centimètres cubes, de sorte qu'elle peut servir à faire tous les dosages.

La liqueur hydrotimétrique peut être préparée sur une formule quelconque, seulement elle n'a pas la même concentration que celle de Boudet, elle se titre du reste de même au moyen de la solution de chlorure de calcium ou de nitrate de baryum.

La burette a été construite par M. Harroux, verrerie Harroux., verrier, 7, rue de Jouy, à Paris.



SPECTROPHOTOMÉTRIE UV/VISIBLE POUR LABORATOIRE D'ENSEIGNEMENT

Le *graduate* est un spectrophotomètre développé spécialement pour les laboratoires d'apprentissage surchargés. Le spectrophotomètre 8625 avec PC et software pour le balayage, l'analyse quantitative et/ou proportionnelle est fourni avec une série de notes.

Le spectrophotomètre 8625 lui-même est pleinement fonctionnel sans le besoin d'un PC. Il a seulement cinq touches de fonction, et il est livré avec un mode opératoire simplifié expliquant pas à pas les opérations.

Les progiciels disponibles sont rédigés afin de guider les étudiants dans chaque expérimentation, qu'ils puissent se concentrer sur l'analyse et ne soient pas distraits par le mode de fonctionnement.

Unicam France, 98 ter, bd Héloïse, 95100 Argenteuil. Tél. : (1) 34.26.41.41. Fax : (1) 34.26.41.01.

Appareils

SPECTROMÈTRE IRTF

La nouvelle version du spectromètre IRTF de routine Impact 400, introduite début 1994, est dotée d'un convertisseur de 18 bits. Comme la série précédente et la série Magna, le nouvel Impact 400 est conçu pour être facilement dépanné en cas de nécessité par l'utilisateur grâce notamment à son logiciel d'auto maintenance et le pré-alignement de ses éléments optiques.



L'Impact 400 peut-être utilisé avec la quasi-totalité des compatibles PC. Il peut être doté en option d'un PC portable, et incorpore le logiciel de routine Quick IR en français et totalement intégré à Windows 3.1. Le transfert des données est effectué aisément, au format Lotus 1.2.3 ou Excel.

Parmi les nouvelles options intéressantes, un logiciel Interp IR pour l'aide à l'interprétation et l'apprentissage, un lecteur codes barre, un écran tactile et sous peu toute une gamme d'échantillonneurs automatiques viennent compléter le logiciel d'analyse quantitative avec PLS, CLS et K Matrix déjà disponibles.

Nicolet Instruments France, 21 de Pissaloup, 16, av. Jean d'Alembert, BP 118, 78192 Trappes Cedex. Tél. : (1) 30.66.33.30. Fax : (1) 30.66.70.36.

SPECTROMÈTRE MINIATURE A FIBRE OPTIQUE

La firme Ocean Optics (Floride) a développé un spectromètre miniature innovant : prix modique, hautes performances.

Le banc optique est extrêmement réduit (7x5x2 cm) et reçoit la lumière par une fibre optique unique. Le spectre est repris par un détecteur CCD linéaire de 1024 pixels.

La flexibilité d'utilisation de la fibre optique pour la transmission du rayonnement lumineux, couplée avec la petite taille du nouveau spectromètre S 1000 rend possible le contrôle d'échantillons dans leur environnement plutôt que dans le laboratoire.

Le nouveau spectromètre S 1000 peut être optimisé pour la spectroscopie dans l'UV, le visible et l'infrarouge. Le système se branche sur un PC et peut être facilement configuré pour les mesures d'absorbance, transmittance, réflectance ou fluorescence.

Neoc, chemin Macors, 17, B-4052 Beaufays, Belgique. Tél. : +32 (41) 68.79.29. Fax : +32 (41) 68.79.29.

SPECTRACUBE 1000

La société CI, représentée en France par RMP, vient de mettre sur le marché le Spectromètre Imageant Spectracube 1000.

Cet appareil qui peut se monter sur un microscope, un télescope, ou tout autre type d'optique de visée équipée d'une monture C ou F, permet d'obtenir une image ainsi que le spectre de 0,4 à 1 µm de tous les points de l'image.

La version standard permet d'obtenir une image en 60 secondes (en option : 1 seconde avec caméra ultrarapide) et de la traiter spectralement en 80 secondes (en option : 2 secondes avec l'électronique DSP de traitement rapide). La fonction Zoom permet de limiter l'analyse à une zone déterminée de l'écran en augmentant la résolution de l'image et la rapidité du traitement.

Une bibliothèque de 256 spectres standard (quantité supérieure en option) peut être archivée. Le spectre mesuré de chaque point de l'image peut être comparé avec un, plusieurs ou la totalité des spectres archivés pour identification des différents composants chimiques internes à la cellule.

La tête optique de dimension 37 x 36 x 12 cm pèse environ 8 kg et est fournie avec un support adaptateur pour se fixer sur microscope.

RMP Division Electro-Optique, 3/5, Villa Marcès, 75011 Paris. Tél. : (1) 47.00.28.00. Fax : (1) 47.00.29.04.

SPECTROPHOTOMÈTRE UV-VISIBLE

Avec une gamme de longueurs d'onde 200 à 1100 nm et bande passante de 5 nm, le nouveau spectronic Genesys 5 est le pionnier d'une nouvelle génération de spectrophotomètres à balayage de spectre.

Parmi ses particularités, on note les mesures en absorbance, pourcentage de transmittance et concentration et la possibilité d'interfaces en série et en parallèle. Il est équipé d'un passeur automatique 8 cuves et d'une imprimante graphique intégrée. De programmation aisée, son système par carte permet d'accéder rapidement aux fonctions de balayage de spectre, cinétique, régression et analyse multicomposants.

Bioblock Scientific, Parc d'innovation de Strasbourg-Illkirch, BP 111, 67403 Illkirch Cedex. Tél. : 88.67.14.14. Fax : 88.67.11.25.

NOUVELLE SOURCE D'EXCITATION POUR SPECTROMÈTRE

Un an après le lancement de son spectromètre séquentiel de fluorescence X, le PW 2400, Philips Analyse Rayons X vient de développer une nouvelle source d'excitation, le tube Ulet (*Ultra Light Element Tube*) ainsi que des monochromateurs multicouches qui, associés, permettent d'obtenir une bien plus grande

sensibilité pour la détermination des éléments de très faible numéro atomique, en particulier le béryllium jusqu'à des concentrations inférieures à 700 ppm.

Le tube Ulet a été mis au point avec précision pour une efficacité maximale de l'excitation des éléments de faible numéro atomique.

Des modèles supplémentaires, équipés d'anodes en scandium, chrome et molybdène ont été développés pour des applications particulières dans lesquelles l'anode en rhodium, fournie en standard, est moins optimale. L'utilisation de la technologie avancée des céramiques et la haute précision de fabrication permettent au tube SST de fournir une intensité de sortie avec un gain significatif sans compromettre la longévité de sa durée de vie.

Philips, Division Science et industrie, 105, rue de Paris Cedex, BP 105, 93002 Bobigny Cedex. Tél. : (1) 49.42.81.53. Fax : (1) 49.42.80.30.

AUTOLAVEURS

A l'occasion du Salon du laboratoire, décembre 1993, Miele a présenté :

- L'autolaveuse G7783 à thermodésinfection à programmation électronique, conçu pour traiter la verrerie de laboratoire.

Appareil à chargement frontal, il est équipé de la commande électronique Multitronic, exclusivité Miele, qui affiche diverses fonctions (température de l'eau, durée de programme) et permet notamment de modifier certains paramètres de lavage selon les besoins spécifiques. Cette commande Multitronic réalise également un autodiagnostic des défauts possibles de fonctionnement.

Cet autolaveuse offre un éventail de 6 programmes dont le programme "B Spécial" qui réalise une désinfection thermique à 93 °C avec maintien en température pendant 10 minutes.

Il est également doté du nouveau bras de lavage Super Combi permettant un lavage intensif et rapide. Ses jets larges à fort débit d'un côté, fins et concentrés de l'autre, détachent les salissures avec un maximum d'efficacité. La durée de cycle est de 40 minutes.

- Les autolaveuses G7735 et G7736 Compact MCU, commandés par microprocesseur, adaptés au traitement de la verrerie de laboratoire, des instruments chirurgicaux, du matériel d'anesthésie, des chaussures de bloc, des endoscopes rigides ou des biberons.

- Les autolaveuses IR 6000 et IR 8000, machines de nettoyage en phase aqueuse pour l'industrie.

Miele, ZI du Coudray, 9 avenue Albert Einstein, 93151 Le Blanc-Mesnil Cedex, BP 1000. Tél. : (1) 49.39.44.00. Fax : (1) 49.39.44.72.

THERMOMÈTRE AUTONOME A INFRAROUGE

Ircon lance une nouvelle gamme de thermomètres à infrarouge sans contact et autonomes - la Série SA - associant capteur et processeur dans une seule unité de haute performance. Ces nouveaux capteurs, dont l'un intègre la toute nouvelle technologie de détection AsGaIn (arséniure de gallium indium) - offre aux ingénieurs responsables des procédés une fidélité de 0,5 % sur une large échelle de température, même dans un environnement d'exploitation où la température ambiante est élevée.

Conçue pour la mesure sans contact de températures situées entre 250 °C et 3500 °C, la Série SA est idéalement adaptée aux traitements des métaux ferreux et non ferreux tels que le formage, le recuit et le traitement thermique.

L'une des principales caractéristiques de cette nouvelle gamme est l'utilisation par Ircon de la détection arséniure de gallium indium - une technologie révolutionnaire pour la mesure de température des métaux au-delà de 250 °C.

Ircon, BP 57, 77312 Marne la Vallée, Cedex 2. Tél. : (1) 60.06.78.67. Fax : (1) 60.06.28.00.

UNE NOUVELLE APPROCHE DE RHÉOMÉTRIE THERMIQUE

Le nouveau PL-TSR de Polymer Laboratories est un concept innovant en rhéométrie en utilisant des sondes et conteneurs jetables et de faibles prix. Le PL-TSR permet l'analyse des réticulations jusqu'à la conversion totale. C'est un avantage sur les rhéomètres cône plan où la réticulation peut abîmer l'instrumentation.

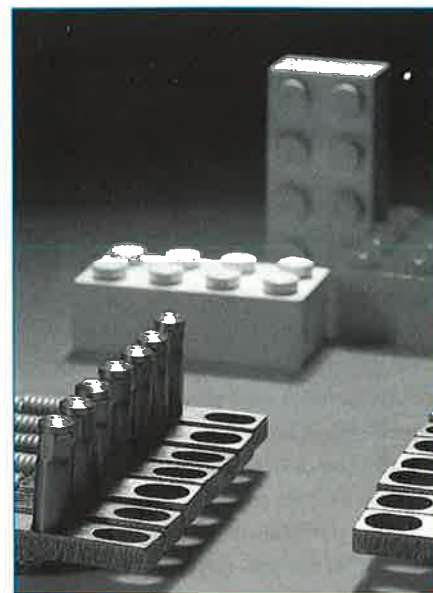
Le PL-TSR a plusieurs caractéristiques pour mesurer les propriétés rhéologiques dynamiques des thermodurcissables pendant leur cuisson (résines époxy, caoutchouc, ciment) etc. et thermoplastiques (polymères fondus, alimentations) en fonction de la température.

Des facilités de balayer en température et en palier sont disponibles avec un logiciel innovant et compréhensif pour l'acquisition et la manipulations des données.

Polymer Laboratories, Surrey Business Park, Weston Road, Off Kiln Lane, Epsom, Surrey, KT17 1JF, Angleterre. Tél. : +44 (372) 743386. Fax : +44 (372) 727102.

CAPTEUR DE TEMPÉRATURE

Le capteur SW 131 est conçu pour des applications dans la construction mécanique et d'appareils quand le capteur est enfiché et fixé



par vis dans des corps monolithiques (par exemple systèmes de distribution en matière plastique).

Grâce à une réduction de la masse d'un facteur 3 par rapport aux exécutions classiques, le temps de réaction du capteur a pu être réduit considérablement. Grâce au faible encombrement de sa tête angulaire (6 mm de large et de haut), le capteur peut être monté dans des emplacements restreints. Concernant le montage, la construction a tenu compte du fait que le capteur doit être compatible avec tous les types marchands comparables. Le capteur SW 131 est livrable comme thermoélément (isolé ou combiné) mais aussi comme capteur à résistance Pt 100.

Sawi Mess- u. Regeltechnik AG Eidbergstrasse 38, Postfach 74, CH-8405 Winterthur-Gotzenwil, Suisse. Tél. : +41 (52) 233.50.50. Fax : +41 (52) 233.50.55.

LE MÉGAVISOR MV 500

Zettler annonce une troisième génération d'unités centrales de contrôle d'accès : les Mégavisors MV.

Cette nouvelle gamme a été développée pour une large clientèle sous la forme d'unités centrales à logiciel évolutif, sous DOS 3.3, 4.0 ou 5.0, d'utilisation conviviale (souris) et souple. Ces logiciels peuvent être installés sur des PC économiques standard. La formation à l'utilisation est courte et facile.

Cette gamme comprend trois dimensions de logiciels :

- Le Mégavisor MV 50 jusqu'à 16 lecteurs et 500 badges,

- Le Mégavisor MV 100 jusqu'à 32 lecteurs et 2.000 badges,

- Le Mégavisor MV 500 jusqu'à 65 lecteurs et 10.000 badges,

Le Mégavisor MV est compatible avec la XS Card qui est un badge passif identifié à distance, diffusé à des millions d'exemplaires, avec l'unité de lecture Accessor.

Zettler, 93, rue de Sartoris, BP 62, 92254
La Garenne Colombes Cedex.
Tél. : (1) 47.81.14.40. Fax : (1) 47.86.20.24.

TESTS "COLORIMÉTRIQUES" MANGANÈSE

La concentration de manganèse dans l'eau potable ne doit pas excéder 0,05 mg/L.

Une concentration supérieure à 0,1 mg/L donne à l'eau un goût nauséabond et délave le linge et la porcelaine.

Une concentration supérieure à 1 mg/L dans les eaux de surface peut révéler la présence d'exploitations minières ou un déversement abusif par des usines de traitement des déchets domestiques ou par des installations industrielles.

La méthode proposée mesure les composés de manganèse solubles mais ne différencie pas les diverses valences. Le manganèse s'oxyde en présence de périodate et forme un produit rouge foncé. L'intensité de la couleur formée est directement proportionnelle à la concentration en manganèse de l'échantillon. Les agents réducteurs provoquent des interférences. Les résultats sont exprimés en ppm (mg/L) Mn.

Les tests "colorimétriques" sont effectués grâce à des ampoules autoremplissantes, contenant le réactif pré-dosé et scellé sous vide.

Chaque coffret présente tout le nécessaire pour faire 30 tests et des recharges sont disponibles.

Interma-Chemetrics, "Les Sablières", route de Maubec, 84580 Oppède. Tél. : 90.76.81.18.
Fax : 90.76.85.69.

SYSTEME DE SÉQUENÇAGE DES PROTÉINES HP

Le nouveau système de séquençage des protéines HP G1005A, destiné aux protéines et peptides en quantités allant de quelques picomoles aux nanomoles, est disponible en Europe. Incluant le séquenceur, la station de préparation des échantillons et l'analyseur de PTH d'acides aminés, ce système autorise un séquençage ininterrompu, 24 heures sur 24.

Le système comprend le séquenceur de protéines HP G1000A, la station de préparation

des échantillons HP G1001A et un système d'analyse en direct des phénylthiohydantoïnes d'acides aminés basé sur le chromatographe en phase liquide hautes performances HP 1090M. Le contrôleur du système, une ChemStation HP 1030A sous DOS, une imprimante HP DeskJet 500 et des consommables tels que les réactifs de séquençage, les solvants et les colonnes complètent ce séquenceur.

Hewlett Packard, 2, avenue du Lac, 91040 Evry
Cedex. Tél. : (1) 69.91.80.00. Fax : (1)
69.91.84.99. Belgique. Fax : +32 (87) 786762.

SIGMASCAN/IMAGE ET TABLECURVE

SigmaScan/Image permet l'acquisition de données à partir de radiographies, gels électrophorèses, photographies et images digitalisées et visualisées directement sur l'écran du PC. Ce nouveau logiciel permet de faciliter et d'optimiser les travaux de recherche dans des domaines tels que l'analyse de matériaux, le géoscience, la médecine légale, la neuroscience, la biologie moléculaire et bien d'autres.

TableCurve 3D est un programme permettant d'effectuer des ajustements de courbes. Ce logiciel s'adresse en particulier aux scientifiques et ingénieurs souhaitant analyser et représenter graphiquement des ensembles de données x,y,z. En une seule étape TableCurve 3D cherche parmi plus de 450 millions de fonctions intégrées celle s'adaptant aux points expérimentaux.

Jandel Scientific GmbH, Schimmelbuschstr. 25,
D-40699 Erkrath. Tél. : +49 (2104) 3 60 98.
Fax : +49 (2104) 3 31 10.

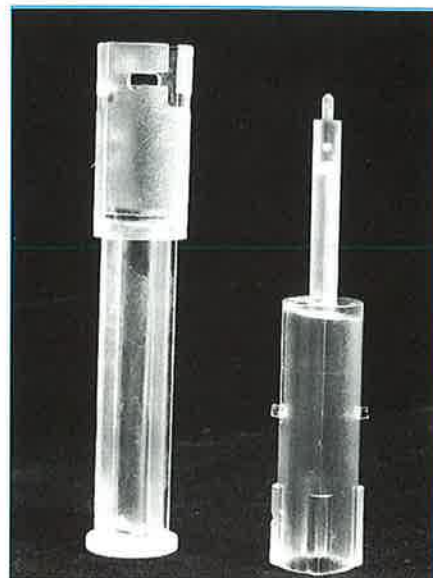
MESURE DU VOLUME DES SÉDIMENTS, DES SEMI-LIQUIDES ET DES MASSES CELLULAIRES

Un instrument a été développé pour mesurer le volume d'un liquide à haute viscosité, non mesurable par une seringue ou une pipette. Il s'agit d'un réservoir et d'un conteneur.

Une certaine quantité du semi-liquide (par exemple du sang) est introduite dans le réservoir. L'instrument est centrifugé et le semi-liquide ou son sédiment est pressé dans une chambre. Au cours d'une seconde centrifugation, l'excès de ce que l'on a introduit est enlevé, laissant 100 µL du semi-liquide ou du sédiment.

Si l'on prend du sang, il reste 109,5 mg de 98 % de globules rouges purs (densité d'un globule rouge 1,0964).

La préparation d'un prélèvement avec



l'instrument MESED diminue le volume de plasma présent entre les globules, assurant ainsi une analyse précise des substances associées aux globules, sans pour autant gêner l'équilibre entre globules et plasma.

MESED : longueur 100 mm, diamètre 14 mm, polycarbonate, réutilisable, breveté et assuré.

Favre, Mesed Instruments, PO Box 9, 4720 La Calamine, Belgique. Fax : + 32 (87) 78.67.62.

NETTOYEURS À ULTRASONS

Ce que vous ne pouvez obtenir avec le broyage, l'étuvage ou le trempage, vous l'aurez avec la technique à ultrasons de Branson dans laquelle le son est envoyé à haute fréquence à travers un liquide nettoyeur.

Dans ce liquide sont créées alternativement des ondes de pression élevées et basses qui entraînent la formation par dépression de millions de bulles microscopiques. Ces bulles éclatent rapidement par implosion et libèrent de l'énergie, ce qui surpasse plusieurs fois le broyage mécanique.

Ce processus dit de cavitation accélère la destruction des impuretés et met à chaque fois le liquide très actif en contact avec l'objet à nettoyer. Ce processus est accéléré par la chaleur.

La nouvelle série utilise une fréquence supérieure à celle habituellement utilisée, ce qui confère un nettoyage plus profond et de meilleure qualité. De plus, l'appareillage est moins bruyant et sa durée de vie plus longue.

Branson Ultrasonics b.v. Energieweg 2, 3762
ET Soest PO Box 9, 3760 AA Soest, Pays-Bas.
Tél. : +31 (0) 2155 15551.
Fax : +31 (0) 2155 14197.

MESURE SANS CONTACT DE VITESSES DE DÉFILEMENT

De nombreux process industriels nécessitent de connaître la vitesse de défilement de produits tels que tissus, fibres, papiers, bandes magnétiques ou tout autre matériau en mouvement.

Le vélocimètre laser LSV mesure avec précision la vitesse et la longueur par une technique laser sans contact (brevet européen 0152916). Le LSV se compose d'une tête optique compacte et d'un contrôleur rapide.

Le capteur optique, émettant un faisceau laser visible (diode laser), est installé 500 mm au dessus du produit en défilement. Une importante profondeur de champ rend le système insensible aux variations de distance.

Le contrôleur fournit jusqu'à 500 mesures de vitesse par seconde pour des vitesses comprises entre 30 mm/s et 30 m/s. La mesure est affichée sur un écran LED et est disponible sous forme analogique et numérique (liaison RS232).

Polytec Pi, 3/5 Villa Marcès, 75011 Paris.
Tél. : (1) 47.00.28.00. Fax : (1) 47.00.29.04

LES TRANSMETTEURS DE PRESSION SETRA

La société Les Automatisme Appliqués vient d'être choisie par Setra (entreprise américaine située dans le Massachusetts) pour diffuser, en exclusivité, l'ensemble de ses produits sur le territoire français.

Il s'agit principalement de transmetteurs de pression bénéficiant d'une technologie unique basée sur un capteur breveté, à capacité variable selon l'augmentation ou la diminution de la pression, qui leur confère performances, robustesse et fiabilité. Cette capacité est mesurée et convertie en un signal linéaire grâce à un circuit électronique conçu par Setra.

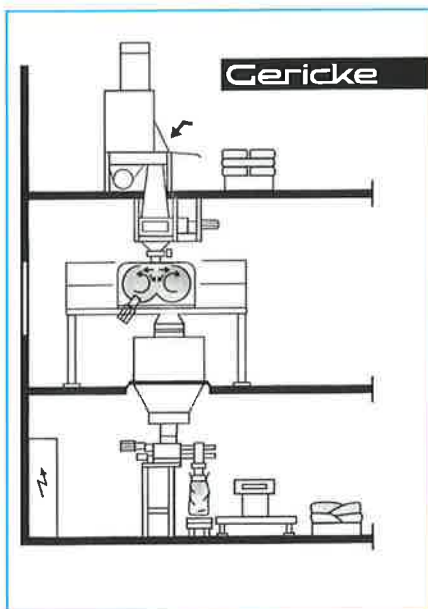
Principaux avantages : une très faible hystérésis et une stabilité remarquable.

La gamme est très étendue (de 0 à 700 bar) et comporte une vingtaine de séries, offrant chacune une déclinaison d'une dizaine de plages de mesure.

Les Automatisme Appliqués, BP 24, 22, rue Mauriceau, 92603 Asnières Cedex.
Tél. : (1) 47.91.10.22. Fax : (1) 47.91.30.19.

MÉLANGEUR

Les produits en vrac difficiles à mélanger sont ceux qui possèdent une granulométrie et une densité variées. La plupart des mélangeurs ne peuvent réaliser une homogénéité satisfai-



sante à cause de la taille différente des granules qui crée une ségrégation pendant la phase de vidange. Le nouveau mélangeur Multiflux GMS de la société Gericke peut effectuer le mélange rapide de tels produits.

Grâce au fonctionnement des deux rotors et des pales qui s'entrecroisent, l'homogénéité est réalisée de 30 à 60 s, selon la taille des mélangeurs.

De plus, la température n'augmente pas durant le processus.

Le grand débit du mélangeur permet de réduire son encombrement, ce qui est favorable au coût de l'investissement, de l'installation et du nettoyage.

Le GMS de Gericke existe en différents volumes : de 25 L à 4300 L.

Gericke, 7, rue Guy Moquet, ZI du Val-d'Argent, 95100 Argenteuil. Tél. : (1) 39.98.29.29.
Fax : (1) 39.82.29.74.

DÉSATIONISATION D'EAU AVEC RÉGÉNÉRATION EN CONTINU

Les appareils de purification d'eau de la gamme Milli RX (Millipore) sont constitués d'une étape de traitement de l'eau brute par osmose inverse et d'un module ELIX.

La technologie ELIX permet de désioniser l'eau par passage sur un échangeur d'ions qui est régénéré en continu par un courant électrique. Contrairement aux résines classiques, aucun traitement chimique de l'échangeur saturé (échange standard) n'est donc nécessaire.

La qualité de l'eau produite (résistivité > 10 MΩ.cm ; carbone organique total < 50 ppb) est conforme à la norme Iso 3696 pour l'eau de

grade 2 analytique ainsi qu'à la monographie "Aqua Purificata" de la pharmacopée européenne.

Millipore, BP 307, 78054 Saint-Quentin-en-Yvelines Cedex. Tél. : (1) 30.12.70.00.
Fax : (1) 30.12.71.80.

UN PACKAGE AUTOMATISÉ POUR LE TRAITEMENT ET L'ANALYSE D'IMAGES SUR PC

Graftek annonce la version de Concept V.i pour Windows, une bibliothèque d'outils d'analyse d'image conçue pour le logiciel de programmation graphique LabView de National Instruments.

Concept V.i, disponible sur Macintosh depuis 1990, est une bibliothèque d'instruments virtuels qui intègre les fonctions de manipulation et gestion des images : acquisition, affichage, gestion de fichiers, etc.

Concept V.i fonctionne comme une extension de LabView et permet de piloter des cartes de numérisation d'images ou de contrôles de moteurs, de présenter des résultats en 1, 2 ou 3 dimensions ; il offre au chercheur ou à l'ingénieur la possibilité de réaliser en quelques heures une application adaptée à ses besoins. Plus de 400 fonctions permettent à l'utilisateur de traiter tous les types de données, images ou signaux.

Graftek, Agence Ile de France, CNIT Infomart, 2, place de la Défense, BP 587, 92053 Paris-La Défense. Tél. : (1) 46.92.14.90.
Fax : (1) 46.92.14.91.

AUTOMATE DE COLORIMÉTRIE

L'Ultrascan XE HunterLab est une exclusivité dans la mesure de la couleur : c'est le premier spectrocolorimètre à double faisceau, à sphère et entièrement automatique.

Ainsi l'Ultrascan XE à lampe xénon possède la motorisation, le contrôle de port spéculaire, des filtres UV, des lentilles de visées,...

Autre exclusivité : la mesure "macrofonction" ! L'utilisateur place son échantillon et appuie sur l'unique bouton placé au-dessus de l'appareil sans intervention sur l'ordinateur.

Ce spectrocolorimètre est destiné aux industries des peintures, vernis, du textile, des plastiques,...

HunterLab, 19, rue de l'Université, 93160 Noisy-le-Grand. Tél. : (1) 43.04.20.20.
Fax : (1) 43.04.16.63.

FEUILLARDS MÉTALLIQUES MINCES POUR CATALYSEURS

Sandvik Steel s'est lancé dans la production commerciale de feuillards très minces en acier ferritique au chrome, utilisés pour la fabrication des catalyseurs d'échappement. Ce produit s'adresse aux constructeurs d'automobiles contraints par la loi à dépolluer les gaz d'échappement.

En coopération avec la société allemande Emitec Gesellschaft für Emissionstechnologie GmbH, le centre de recherche et développement de Sandvik a mis au point la composition et la finition optimales du matériau. Par traitement thermique spécial, on fait croître des cristaux d'oxyde d'aluminium appelés "whiskers" pour augmenter considérablement la surface active. Le matériau est ensuite revêtu de métaux catalytiques, tels que le platine ou le rhodium.

Le feuillard est livré à l'état recuit ou laminé à froid, dans des épaisseurs de 0,04 à 0,05 mm et des largeurs qui vont jusqu'à 180 mm, mais qui pourront être portées à 320 mm à partir de 1995.

Sandvik Aciers, 4, avenue de Buffon, BP 6227, 45062 Orléans Cedex 2. Tél. : 38.41.41.41. Fax : 38.41.43.71.

POLYÉTHYLÈNE

Un nouveau type de résine polyéthylène à masse moléculaire très élevée, composée de particules de dimensions très réduites (70-100 µm), a été développé par Himont (groupe Montedison). Cette résine (UHMW-PE, permet de produire des séparateurs pour batteries à plus grande dureté. Elle est également adaptée à la fabrication de composants techniques comme des coussinets, des glissières industrielles, des éléments d'équipements destinés au déplacement d'objets et toute une série d'autres articles.

Actuellement, des essais sont menés pour déterminer quels avantages peuvent être attendus, dans divers domaines d'application, de l'utilisation de ce nouveau type de polyéthylène, qui porte le sigle HB320CM. Cette résine montre une résistance exceptionnelle aux chocs, à l'abrasion, et possède un faible coefficient de friction.

Ferruzzi, 54, avenue Hoche, 75008 Paris. Tél. : (1) 44.09.05.48. Fax : (1) 47.66.42.19.

ISOCYANATES ALIPHATIQUES

La société Baxenden Chemicals UK et la société Olin (États-Unis) ont conclu un accord de coopération pour le développement de

Produits et matériaux

nouveaux isocyanates aliphatiques sous les marques Luxate HC et Luxate IC. Ils seront commercialisés par Olin en Amérique du Nord et dans un certain nombre de pays de la zone Pacifique. Baxenden commercialise des produits similaires sous le nom "Trixene" en Europe et ailleurs.

Les nouveaux isocyanates ont une large plage d'applications dans une grande variété de peintures et de revêtements. Ils présentent l'avantage de ne pas augmenter la teneur en éléments volatiles (VOC) dans les systèmes où il sont formulés.

Baxenden, Urethane Foam Division, Paragon Works, Baxenden, Nr. Accrington, Lancashire BB5 2SL, Angleterre. Tél. : +44 (254) 872278. Fax : +44 (254) 871247.

PRODUCTION DE PTMEG

DuPont annonce avoir validé dans une unité pilote une nouvelle technologie de fabrication plus économique de PTMEG (polytétraméthylène-étherglycol). Cette technologie sera utilisée par DuPont à l'échelle industrielle dès 1997 dans le cadre d'une stratégie de croissance fondée sur de nouvelles technologies ainsi que sur une extension des capacités de ses usines dans le monde.

DuPont, premier producteur mondial de PTMEG et de tétrahydrofurane (THF), a développé ce nouveau procédé qui utilise un catalyseur breveté pour polymériser le THF en PTMEG. Ce procédé réduit sensiblement les déchets solides et liquides qui résultent de la fabrication du PTMEG. Aucun autre détail n'a été divulgué.

DuPont de Nemours Int., M. Vivian Sheridan, CP 50, CH-1218 Grand-Saconnex/Genève Suisse. Tél. : +41 (22) 717.52.74. Fax : +41 (22) 717.60.77.

RETARDATEUR DE COMBUSTION AU PHOSPHATE BROMÉ

Le département "Process Additives" de FMC annonce la commercialisation du premier phosphate ester aromatique bromé retardateur de combustion, qui peut être utilisé comme additif pour polymères : le Reoflam PB-460.

L'emploi de cet additif permet de réduire, voire de supprimer totalement l'usage de l'oxyde d'antimoine dans de nombreux polymères, ce qui en améliore les propriétés mécaniques.

Reoflam PB-460 est mélangable en fusion, se disperse aisément et améliore le traitement de la matière, la clarté, la stabilité des couleurs et la dureté. Il est destiné à la fabrication de pièces thermoplastiques pour les ordinateurs, l'industrie électrique et électronique, l'aviation et l'aérospatiale, l'automobile, les appareils domestiques et les produits grand public.

FMC Corporation (UK) Process Additives Division, Tenax Road, Trafford Park, Manchester M17 1WT. Tél. : +44 (61) 872 2323. Fax : +44 (61) 873 7271.

DEUX NOUVEAUX COSTABILISANTS RHODIASTAB POUR LE PVC

Le secteur Spécialités chimiques de Rhône-Poulenc vient de lancer deux nouveaux produits costabilisants du PVC : les Rhodiastab X2 et X5.

Le Rhodiastab X2 est destiné aux produits plastifiés à usage non alimentaire. Présenté sous forme liquide, il est d'une grande facilité d'utilisation et a reçu un accueil très favorable auprès des formulateurs.

Le Rhodiastab X5 est spécifique aux applications techniques du PVC rigide telles que les profilés fenêtre et les tuyaux.

Parallèlement à ce lancement, Rhône-Poulenc vient d'engager un investissement de 15 millions de francs sur le site de production des Rhodiastab à Melle. Cet investissement va permettre d'augmenter de 40 % la capacité de production de ces β-.

Rhône-Poulenc, La Défense 3, Les Miroirs, Cedex 29, 92097 Paris La Défense. Tél. : (1) 47.68.01.69. Fax : (1) 47.68.14.55.

UN VERRE SPÉCIAL

L'élastomère de polyuréthane Baytec et les plaques en polycarbonate Makrolon constituent les éléments essentiels des nouveaux verres de sécurité pour vitrines. Ces vitres fabriquées par



la société allemande Siba GmbH, implantée à Geretsried, sont de couleur neutre et protègent efficacement les devantures coûteuses contre le vol et la dégradation due aux rayons ultraviolets.

Il s'agit d'un panneau composite constitué à l'intérieur d'une plaque de polycarbonate dont toute la surface est collée aux vitres extérieures par un élastomère de PUR d'une épaisseur de 2 mm. Cette structure est pratiquement inviolable en cas d'effraction.

Bayer AG Konzernverwaltung Öffentlichkeitsarbeit, D-51368 Leverkusen.
Tél. : +49 (214) 30-1. Fax : +49 (214) 30 89 23.

LE LACRÈNE 1321 POUR BOÎTIER CD

Aujourd'hui, les boîtiers CD sont de plus en plus minces et l'évolution de leur production nécessite des cadences d'injection très rapides. Les produits utilisés doivent s'injecter facilement et se démouler sans problèmes tout en offrant des propriétés mécaniques satisfaisantes.

Pour répondre à ces exigences, Elf Atochem a mis au point le Lacrène 1321 L qui se différencie du 1241 L par son indice de fluidité plus élevé, sa meilleure plastification, ses plus hautes masses moléculaires.

Le Lacrène 1321 L est homologué pour le boîtier CD mais convient à d'autres applications comme : les articles médicaux et de laboratoire (boîtes de Pétri, tubes à essais,...), les emballages pour cosmétiques, les bouchons...

Elf Atochem, 4, cours Michelet La Défense 10, Cedex 42, 92091 Paris-La Défense.
Tél. : (1) 49.00.70.29. Fax : (1) 49.00.80.50.

DÉRAILLEUR ÉLECTRIQUE : 28 PIÈCES EN PLASTIQUES TECHNIQUES DE DUPONT

ZMS est le premier dérailleur arrière commandé par microprocesseur et comportant 28 éléments en plastiques techniques de DuPont. Il pèse moins lourd qu'un modèle à câble, ne nécessite ni entretien, ni réglage et

permet au cycliste de changer de vitesse rapidement et sans effort.

Le ZMS est composé de trois parties principales : le mécanisme de changement de vitesse, le microprocesseur et les commutateurs de changement de vitesse.

Dans le mécanisme, l'unité de centrage de colonne et de guidage, la crémaillère et le piston, de même que plusieurs petites pièces, sont fabriqués en homopolymère acétal Delrin. Outre une bonne rigidité, cette résine se caractérise par une résistance élevée à la rupture en traction, une bonne résistance aux chocs et une résistance exceptionnelle à la fatigue, ainsi qu'à l'humidité, à l'essence, aux lubrifiants et aux produits chimiques. Elle présente un faible coefficient de frottement, susceptible d'être encore amélioré par adjonction des additifs appropriés.

Autres matériaux utilisés : Hytrel, Zytel, et Kevlar.

DuPont de Nemours (France), 137, rue de l'Université, 75334 Paris Cedex 07.
Tél. : (1) 45.50.65.50. Fax : (1) 47.53.09.65/66.

REVÊTEMENTS ANTI-ADHÉSIFS

Dow a signé un accord pour une licence non exclusive d'exploitation d'un brevet international avec la société Minnesota Mining & Manufacturing (3M) pour la commercialisation de sa technologie de revêtements anti-adhésifs.

Ces revêtements permettent de protéger les surfaces contre les tâches et salissures. Ils peuvent être appliqués à différentes températures selon des méthodes classiques telles que le brossage ou la pulvérisation. Utilisations possibles : revêtements pour automobiles, revêtement extérieur des bâtiments, pièces électroniques, tissus, plastiques.

N'ayant pas l'intention d'exploiter industriellement cette technologie, Dow a choisi de la mettre sous licence. 3 M est le premier licencié.

Dow France, 21, rue Saint-Denis, BP 110, 92106 Boulogne Cedex. Tél. (1) 49.09.78.24.
Fax : (1) 49.09.08.38.

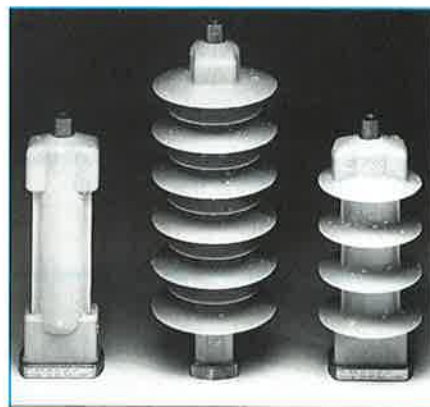
GAINÉ DE SILICONE POUR PARATONNERRES

La société ABB, Baden (Suisse), a développé des paratonnerres améliorés, revêtus d'une gaine de Silopren LSR, caoutchouc de silicone thermodurcissable de Bayer AG. Il sont proposés pour différentes tensions, allant

de 4 à 36 kV. Comparé aux conducteurs traditionnels revêtus de porcelaine, l'élastomère contribue à améliorer la sécurité : la surcharge (due, par exemple, à l'impact de la foudre dans le voisinage) entraîne une rupture ou une décharge électrique dans l'oxyde métallique formant le cœur de la construction. Ceci mène à un fort dégagement de chaleur, qui pouvait provoquer l'éclatement du matériau isolant dans les dispositifs traditionnels. L'emploi d'un matériau élastique évite l'extériorisation d'un tel phénomène.

Grâce à son comportement hydrophobe, ce matériau garantit en outre une sécurité accrue en cas de charge extrême liée à la présence d'eau ou de brouillard salin.

Bayer AG Konzernverwaltung Öffentlichkeitsarbeit, D-51368 Leverkusen.
Tél. : +49 (214) 30-1. Fax : +49 (214) 30 89 23.



COUDE ANTI-ABRASION POUR LE TRANSPORT PNEUMATIQUE

La solution offerte par Gericke est un coude qui résiste à l'abrasion grâce à la production de turbulences secondaires. Les particules de produit et l'air tournent sous la forme d'une boule dans le coude. Le flux de produit est ainsi dévié par le frottement contre cette boule qui tourne sans que les particules viennent heurter la paroi du tube. La distribution du flux reste régulière, ce qui évite l'abrasion du tube après le coude. Le coude se vide complètement à la fin du transport.

On a la choix entre l'exécution en aluminium, fonte ou inox dans les diamètres de 40 mm jusqu'à 450 mm. La construction très compacte du coude permet une réduction des frais de supportage et de montage de la tuyauterie.

Gericke, 7, rue Guy Moquet, ZI du Val-d'Argent, 95100 Argenteuil.
Tél. : (1) 39.98.29.29. Fax : (1) 39.82.29.74.

CENTRALISEUR D'ALARMES

Le centraliseur A.E.D.2 de Zettler regroupe et affiche sur un PC les alarmes et les schémas de localisations provenant des différentes installations de sécurité situées sur un ou plusieurs sites centralisés. Puis, il émet les consignes d'intervention paramétrées à l'attention du personnel de surveillance.

Ce système de supervision informatique de Zettler peut être utilisé comme une centrale locale indépendante. Les interfaces et protocoles disponibles permettent la compatibilité avec les installations de nombreux constructeurs.

Actuellement, la gamme des centraliseurs A.E.D.2 comprend la version simple qui pilote une centrale (une console écran maître, une console écran esclave), la version standard qui pilote 64 centrales maximum par multiplexage avec possibilité de multiplexeurs en cascade (une console écran maître, une console écran esclave) et la version réseau qui pilote 64 centrales maximum par multiplexage avec possibilité de multiplexeurs en cascade (sept consoles écrans maîtres en réseau avec serveur).

Zettler, 93, rue de Sartoris BP 62, 92254 La Garenne Colombes Cedex.
Tél. : (1) 47.81.14.40. Fax : (1) 47.86.20.24.

DONNÉES TOXICITÉ ET SÉCURITÉ

Plus de 42000 fiches de données de toxicité et sécurité relatives aux produits Sigma, Aldrich et Fluka sont disponibles sur un seul disque compact ; avec une présentation en 16 rubriques selon la nouvelle nomenclature européenne, ces fiches sont disponibles en français ou en anglais, imprimables avec structure chimique.

Cette base de données est enrichie en permanence grâce à une mise à jour trimestrielle complétant les données déjà existantes et apportant toutes les informations disponibles sur les nouveaux produits. Ainsi sont regroupées les données de toxicité et sécurité des produits jusqu'alors dispersées sur de nombreux supports : le "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances" (RTECS), les "Chemical Abstracts", le "Merck Index"...

Le logiciel MSDS permet un accès immédiat aux données de toxicité et sécurité disponibles sur chaque produit :

- Effets toxiques : DL50, organes cibles...
- Effet nocifs : description des effets aigus et chroniques.
- "Risque chimique" : réactivité, risques d'inflammation et d'explosion.
- Matériel de premiers secours.
- Procédures en cas de fuite ou de déversement.

Protection et sécurité

- Précautions de manipulation et de stockage.
- Stabilité et réactivité.

Numéro vert : 05.31.24.67. Sigma Chimie, l'Isle d'Abeau Chesnes, BP 701, 38297 Saint-Quentin-Fallavier Cedex.

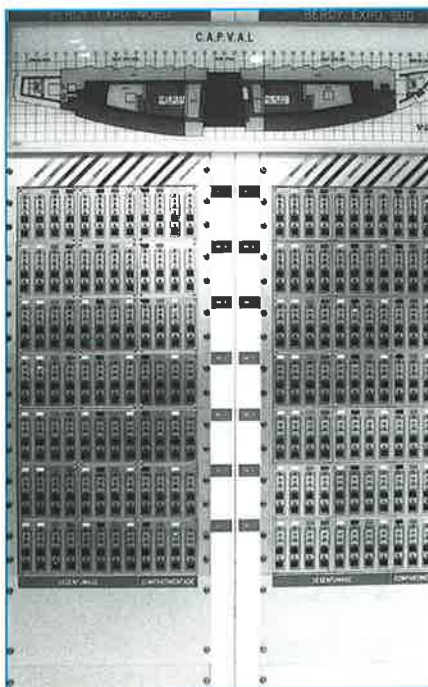
CENTRALISEUR DE MISE EN SÉCURITÉ INCENDIE

Le WAS 6000 de Mather et Platt Wormald est un centralisateur de mise en sécurité incendie (CMSI) de la catégorie A.

Il a été reconnu conforme aux normes françaises - NFS 61934 - NF 61935 - NF 61936 pour deux configurations :

La première dite "centralisée" regroupe les câblages des voies de transmission en un endroit (PC de sécurité). Cette configuration convient aux projets de moyenne importance.

La seconde dite "répartie" regroupe les



câblages des voies de transmission en plusieurs endroits. Cette configuration convient aux projets de grande importance. Elle permet de limiter les phénomènes perturbatoires liés aux faisceaux de câbles. Dans certains cas, une économie substantielle des câblages résistant au feu est réalisée.

Quelle que soit la configuration adoptée, le WAS 6000 peut gérer jusqu'à 576 fonctions de sécurité et 2304 lignes de télécommande de dispositifs actionnés de sécurité (DAS).

Mather+Platt Wormald, 29, avenue Georges Politzer, BP 122, 78193 Trappes Cedex.
Tél. : (1) 34.61.34.00. Fax : (1) 30.51.80.05.

ÉVAPORATEURS ROTATIFS HAUTE PROTECTION

Spécialement conçus pour une sécurité maximale de l'utilisateur, ils réduisent considérablement les risques de brûlures et blessures corporelles en cas d'implosion/explosion des pièces de verrerie. Ils sont dotés de boucliers de protection au niveau de la verrerie et d'un bain-marie isolé par une double enveloppe.

L'accès aux ballons n'est en rien modifié ni gêné, les boucliers sont amovibles instantanément.

Pour un nettoyage rapide et efficace, la cuve du bain-marie est entièrement lisse et le module de chauffe totalement amovible.

Bioblock Scientifique, BP 111, 67403 Illkirch.
Tél. : 88.67.14.14. Fax : 88.67.11.68.

DÉCHETS DE LABORATOIRES

Que faire d'un fond de bidon de peinture, des piles usagées ou des bombes aérosols ? Quelle solution pour se débarrasser d'un reliquat de solvant utilisé pour le dégraissage ? Jetés à la poubelle ou à l'évier, ces produits se retrouveront dans notre environnement, dans l'eau par lixiviation d'une décharge, ou dans l'air dans les fumées d'une unité d'incinération d'ordures ménagères.

Labo-Services filiale de Sitadis, groupe Lyonnaise des Eaux-Dumez, apporte une réponse active à ces questions. Elle assure la collecte, le tri, le regroupement, le traitement de ces différents déchets, dont les caractéristiques marquantes sont le conditionnement en petites quantités et l'hétérogénéité, avant de les expédier vers les filières d'élimination appropriées.

Labo-Services, Route de la Centrale, BP 98, 69702 Givors Cedex. Tél. : 72.24.01.13.
Fax : 78.07.93.12.

Adhésion

Demande d'adhésion à la Sfc

Formulaire à renvoyer à

Société française de Chimie

250, rue St Jacques, 75005 Paris,
Tel. (33-1) 43 25 20 78,
Fax. (33-1) 43 25 87 63,

Nom _____ Prénom _____

Adresse _____

Code postal _____ Ville _____

Merci de me faire parvenir un bulletin d'adhésion à la Société française de Chimie.

À _____ le _____

Signature _____

Bulletin d'abonnement

L'Actualité chimique

Tarifs 1994 7 numéros par an

L'Actualité chimique

	France	Export	
Particuliers	950 FF	1100 FF	
Étudiants*	360 FF	500 FF	* Joindre une photocopie de la carte étudiant
Membres de la SFC**	Tarif préférentiel		** Contacter directement la SFC

Nom _____ Prénom _____

Adresse _____

Code postal _____ Ville _____ Pays _____

- Je désire m'abonner pour 1994
- Je désire recevoir une facture pro-forma
- Paiement joint
- Veuillez débiter la somme sur ma carte de crédit (Visa, Eurocard, Mastercard)

N° _____

Date d'expiration _____

Signature _____

À retourner à votre librairie spécialisée ou à Dunod Abonnements, 15, rue Gossin 923543 Montrouge Cedex France

Activités de la Société Française de Chimie

SFC 94

RAPPEL AUX COMMUNICANTS

La date de remise des résumés était fixée au 1er mars 1994. Cette date limite étant dépassée, les communicants sont priés de faire diligence pour envoyer leurs résumés si cela n'est déjà fait.

DIVISION Chimie analytique

PRIX DE LA DIVISION

Le prix de la division Chimie analytique de la Société Française de Chimie, d'un montant de 10 000 francs, est ouvert à tous les chimistes membres de la SFC. Le lauréat est choisi pour la qualité de ses travaux de recherche fondamentale en chimie analytique, pour l'ampleur des applications instrumentales ou industrielles déjà réalisées et pour les retombées potentielles.

Les dossiers de candidature doivent comprendre :

- Une courte description de la carrière du candidat (nom, prénom, diplômes, distinctions, etc.).
- Une description de son travail scientifique faisant ressortir l'originalité des travaux

présentés et les applications qui ont été faites.

- Un tiré à part des 2 contributions scientifiques jugées comme les plus représentatives.
- Les indications d'activité d'intérêt collectif en vue de promouvoir la chimie analytique : formation, organisation de colloques, séminaires ou journées d'étude, participation active à des associations scientifiques, etc.

Le Prix de la division Chimie analytique sera officiellement remis au cours d'une cérémonie, pendant le Congrès SFC 94.

Date limite de candidature : 30 juin 1994.

Dossiers de candidature à envoyer à D. Devilliers

Professeur Didier Devilliers, Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire d'électrochimie, 4, place Jussieu, 75252 Paris

DIVISION Catalyse

ÉLECTION DU NOUVEAU BUREAU

A la suite des élections organisées en décembre dernier, la composition du nouveau bureau est la suivante :

Président : Jacques Vedrine (IRC, Villeurbanne).

Vice-président : Léon Krumenacker (Rhône-Poulenc).

Secrétaire-trésorier : Elisabeth Bordes (université de Compiègne).

Membres : Hervé Des Abbayes (université de Brest), Thierry des Courières (Elf), Daniel Duprez (université de Poitiers), Jean-Claude Lavalley (université de Caen), Christian Marcilly (Institut Français du Pétrole) et André Mortreux (université de Lille).

Dans sa réunion du 6 janvier 1994, le nouveau bureau a tenu à remercier l'ancien bureau présidé par Michel Che pour l'ensemble de son action.

PRIX DE DIVISION

Comme chaque année, la division Catalyse souhaite récompenser un chercheur des établissements publics ou du secteur privé pour ses activités dans le domaine de la catalyse hétérogène et/ou de la catalyse homogène.

Les dossiers doivent comporter une courte notice (4 à 6 pages) mettant en avant les points forts de l'activité de recherche, accompagnée de la liste des publications du candidat. Pour cette année, aucune limite d'âge n'est exigée.

Dossiers de candidatures à adresser au plus tard le 15 avril.

Jacques Vedrine, président de la division Catalyse-SFC, IRC-CNRS, 2, av. A. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex. Tél. : 72.44.53.13. Fax : 72.44.54.13.

DIVISION Chimie de coordination

PRIX DE LA DIVISION

Le Prix de la division "Chimie de coordination" de la Société Française de Chimie, d'un montant de 10 000 F, est attribué à des scientifiques de nationalité française ayant publié, dans l'année en question ou au cours des cinq années immédiatement précédentes, les contributions scientifiques les plus méritoires. Pour l'année 1994, il n'y a aucune limite d'âge pour les candidats.

Pour assurer une sélection sur la base la plus large possible, les propositions de candidatures ainsi que les candidatures spontanées seront les bienvenues. Elles devront comporter :

- une description courte de la carrière du candidat (date de naissance, études, diplômes, distinctions...),
- un bref résumé des recherches effectuées,
- une liste des titres, auteurs et références des travaux publiés,
- un tiré à part des cinq publications jugées les plus importantes.

Ces propositions et documents sont à adresser, avant la fin mars 1994, au président de la division "Chimie de coordination", Pierre Braunstein.

P. Braunstein, Laboratoire de chimie de coordination, URA 0416 CNRS, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex.

**DIVISION Chimie
physique**
**ECCC 1 -
1st EUROPEAN CONFERENCE
ON COMPUTATIONAL
CHEMISTRY**

Nancy, 23-27 mai 1994

ECCC 1 est une conférence de la FECS (Fédération Européenne des Sociétés Chimiques), elle est organisée par la SFC/division Chimie physique.

Le développement de nouveaux logiciels et la mise en place de réseaux internationaux de données ont fait des ordinateurs un outil universel : chimie quantique, modélisations, simulation, collecte et analyse en ligne de données expérimentales, cinétiques complexes, problèmes de structure. De nouveaux domaines sont apparus : synthèse assistée, drug design, chimométrie, réseaux neuronaux, optimisation, plans d'expérience.

La conférence de Nancy apportera un bilan de ces développements. Thèmes directeurs :

- 1 - Modélisation et simulation moléculaires (*ab initio*, semi-empirique, mécanique moléculaire).
- 2 - Dynamique moléculaire, mécanique statistique.
- 3 - Bases de données chimiques.
- 4 - Détermination de structure assistée par ordinateur.
- 5 - Drug design assisté par ordinateur.
- 6 - Graphique moléculaire.
- 7 - Optimisation, plans d'expérience.

Conférenciers invités : F.H. Allon (Cambridge), J. Bertran (Barcelone), J. Brickmann (Darmstadt), G. Bricogne (Orsay et Cambridge), J. Gasteiger (Munich), N.C. Handy (Cambridge), C. Jochum (Frankfurt/Main), D.L. Massart (Bruxelles), G. Moreau (Paris), G. Naray-Szabo (Budapest), R. Neudert (Weinheim), K. Rasmussen (Lyngby), G. Richards (Oxford), M.A. Robb (Londres), P. von R. Schleyer (Erlangen), J. Tomasi (Pise), W.F. van Gunsteren (Zurich), S. Wold (Umes), N. Zefirov (Moscou), J. Zupan (Ljubljana).

Renseignements : SFC/Division Chimie physique, Laboratoire chimie physique, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris. Tél. : (1) 44.27.62.70. Fax : 44.27.62.26.

**SECTION Bourgogne-
Franche-Comté**
**JOURNÉES
JEUNES CHERCHEURS SFC**

Dijon, 10-11 mai 1994

Dans le cadre des Journées de l'école doctorale Louis Pasteur, il est maintenant de tradition que les doctorants de l'école présentent leurs travaux scientifiques au cours de ces Journées SFC Jeunes Chercheurs.

Cette année, les propositions de communications des chimistes, dont la liste suit, sont très nombreuses (57). Elles feront l'objet d'une présentation orale (pour quelques unes) ou par affiche.

- D. Adnani : *Cycloadditions [4+2] de l'hydrofluoroborate du 2-benzoyl-1,2-dihydroisoquinaldonitril sur quelques énonés.*

- A. Aukauloo : *Évolution des états de spin de porphycènes de fer (III) en fonction de la nature du macrocycle et du ligand axial.*

- M. Badey, B. Normand : *Comportement électrochimique d'un alliage cobalt-samarium (SmCo₅) dans un milieu chloruré en vue d'une application biomédicale.*

- A. Belaissaoui : *Synthèse d'un nouveau dipole-1,3 le 4,4,4-trichloro-3-éthoxycarbonylamino-2-diazobutyrate d'éthyle. Étude de sa réactivité avec divers dipolarophiles. Réarrangement sigmatropique des cycloadduits.*

- F. Berger, D. Klein, A. Chambaudet : *Modification des propriétés acido-basiques de la surface d'un matériau semi-conducteur dopé au dioxyde de soufre.*

- A. Berrekhis, R. Moilleron : *Les différents types d'acides α -aminés dans la fraction acido-soluble des sédiments lacustres jurassiens.*

- G. Boni : *Réactivité de complexes hétérobimétalliques à pont phosphuro à base de niobium et de tantale vis-à-vis de diphosphines.*

- F. Bouyer A. Foissy : *Élaboration de matériaux composites lamellaires par dépôt électrophorétique.*

- S. Brandes : *Activation du dioxygène par des complexes bistétraazamacrocycliques face à face.*

- B. Cabot, A. Foissy : *Réalisation et caractérisation de dépôts électrophorétiques à base de particules minérales.*

- E. Cavalli : *Une équation de la hauteur équivalente à un plateau théorique en fonction de la température et du débit.*

- H. Chollet, C. Gros : *Synthèse de polyazamacrocycles N-polysubstitués originaux et de leurs complexes métalliques : potentialités et applications industrielles.*

- S. Colin : *Le ressuage de nickel d'alliages Ni-Cu au contact d'une solution contenant du chlorure de sodium et/ou de l'acide lactique.*

- V. Cottier : *Adsorption compétitive en phase gazeuse du méta-xylène et du para-xylène par la zéolithe BaY.*

- C. Cougnard : *Porosité de faujasites Y modifiées par désalumination. Importance du choix de la molécule sonde.*

- A. Descours : *Étude de la sélectivité d'adsorption de zéolithes de type faujasite - Analyse macroscopique de l'adsorption et étude de l'interaction moléculaire avec la zéolithe.*

- B. Diab : *Synthèse en une seule étape d'une nouvelle classe de méthano-dibenzo[b,f][1,5]dioxocines à partir de sels de flavylum.*

- L. Dupuis : *Application des complexes de type arynezirconocène pour la synthèse de dérivés des groupes principaux.*

- F. Eba : *Étude électrochimique de revêtements composites Ni-ZrCo₂ et Ni-PTFE.*

- R. Fihl : *Synthèse et comportement de spirohétérocycles dérivés des méthylène- γ -butyrolactones.*

- P. Gaillard, D. Stuerger, M. Lallemand : *Synthèses chimiques sous chauffage microonde. Accélération localisée des vitesses de réaction.*

- N. Gateau-Pinto, D. Stuerger, M. Lallemand : *Rôle de la géométrie sur la conversion thermique de l'énergie électromagnétique. Application au chauffage microonde de cylindre.*

- B. George : *Contribution à l'étude de la réactivité de systèmes adhésifs. Élucidation du mécanisme de réticulation des colles anaérobies.*

- C. Granier : *Synthèse de nouveaux macrocycles asymétriques N-monosubstitués et leur utilisation dans le transport du dioxygène.*

- F. Guyon : *Synthèse de complexe du titanocène, niobocène et molybdocène renfermant un ligand dithiolène.*

- J. Hector : *Élaboration de céramiques PLZT en couches minces à propriétés ferroélectriques.*

- L. Ismaili : *Synthèse de carboxamides de la quinoléine-2,4-diol et de pipérazino[3,2-c]quinoléine-2,4,5-triones d'intérêt biologique.*

- E. Kester, P. Perriat, B. Gillot : *Cinétique d'oxydation et équilibre thermodynamique dans les ferrites de cuivre.*

- S. Koeller : *Composés bistétraazamacrocycliques et synthèses de complexes bimétal-*

liques : leur intérêt dans le domaine de l'activation du dioxygène.

- M. Lachkar : *Dépôt de films minces d'oxydes de terres rares par OMCVD. Application à l'anticorrosion des aciers à haute température.*

- Y. Lavanant : *Étude du comportement mécanochimique des hydrates.*

- P. Le Seigneur : *Étude par EXAFS de surface de dépôts de nickel sur TiO₂.*

- V. Ligier : *Étude de milieux reproduisant les produits de corrosion naturelle d'aciers électrozingués. Corrélation avec les essais de corrosion naturelle.*

- B. Louis-Tisserand : *Analyse granulométrique du phénomène de coagulation dans les suspensions de gypse (CaSO₄·2H₂O). Relation avec les caractéristiques morphostructurales des cristaux du sulfate.*

- E. Mathieu : *Réduction électrochimique de l'acide isonicotinique et de ses dérivés.*

- V. Michaud : *Étude du rôle des sulfates dans l'alcali-réaction.*

- D. Milleret : *Étude d'un bain électrolytique d'alliage étain-plomb à base acide méthane sulfonique.*

- R. Moilleron, A. Berrekhis : *Analyse spectrophotométrique des acides α -aminés dans les sédiments lacustres jurassiens.*

M. Nohair, P. Perriat, B. Gillot : *Étude de la cinétique d'oxydation en phases lacunaires des ions V³⁺ des ferrites de vanadium en relation avec les contraintes induites dans le matériau.*

- P. Perron : *Complexes dicyclopentadiényles phosphores de l'yttrium.*

- E. Pilverdier : *Chaleurs d'adsorption des isomères para et méta du xylène sur des zéolithes Y échangées au sodium, potassium et baryum.*

- M. Quendouchen, B. Refouvelet, J.F. Robert : *Synthèse de dérivés d'alkylation de la purine aux propriétés immunomodulatrices.*

- H. Renaudin, D. Stuerger, M. Lallemand : *Propagation guidée en milieu dissipatif. Problèmes de convergence et analyse des modes de propagation.*

- L. Ricq : *Caractérisation électrochimique de membrane d'ultrafiltration.*

- S. Rigny : *Métallophosphines à base de Mo et de W. Complexes bi- et polymétalliques.*

- V. Rigny-Bourgeois, C. Dubois : *Vieillessement photochimique d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, en présence de sueur artificielle.*

- S. Rougnon-Glasson : *Électrodéposition par courants pulsés. Analyses des réponses transitoires potentiel-temps.*

- A. Said, S. Makki, P. Muret, G. Toubin, P.

Humbert : *Spectrofluorimétrie : une nouvelle méthode de dosage des psoralènes sériques.*

- P. Sarrazin : *Étude par diffraction des rayons X de l'évolution de la structure cristalline d'un matériau pulvérulent lors de la préparation de pièces céramiques crues.*

- V. Tendjoun : *Synthèse d'acides α -aminés de type spirannique et de nouvelles spirohydantoïnes visant la réponse immunitaire.*

- C. Valot-Odot : *Diagramme de diffraction et domaines ferroélectriques dans BaTiO₃ polycristallin.*

- C. Valot-Odot, P. Sarrazin, F. Bernard, M.T. Mesnier, J.C. Niepce : *Maîtrise de l'appareillage pour une étude fine en diffraction des rayons X.*

- C. Valot, D. Ciosmak, M.T. Mesnier, M. Lallemand : *Oxydation du zirconium : analyse de phases par diffraction des rayons X en incidence variable.*

- C. Vautreïn : *Préparation et caractérisation du molybdate de fer pulvérulent non supporté à application catalytique.*

- F. Villa, C. Dubois, M. Rebetez : *Modélisation de la révélation des traces de fission en vue d'une meilleure compréhension de leur cinétique de recuit.*

- M. Wery : *Évaluation du rôle des additifs dans l'expression du rendement cathodique d'un électrolyte d'électrozingage.*

- B. Zoubir, S. Makki, P. Muret, P. Humbert : *Validation d'une technique de chromatographie liquide (CLHP) de dosage des psoralènes sériques.*

Renseignements : Marie-Hélène Simonot, Université de Bourgogne, Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, URA 23, Faculté des sciences Mirande, BP 138, 21004 Lyon Cedex. Tél. : 80.39.61.43. Fax : 80.39.61.32.

SECTION Bretagne - Pays de Loire

CONGRÈS DE LA SECTION RÉGIONALE

Le Dourdy 30 juin-1er juillet 1994

Le congrès 1994 de la section Bretagne-Pays de Loire de la Société Française de Chimie se tiendra au village du Dourdy dans le Finistère. Chacune des quatre demi-journées thématiques sera ouverte par un conférencier. Les thèmes et les conférenciers suivants ont été retenus.

Thème 1 : chimie et électrochimie organomé-

tallique ou de coordination, avec le Dr Goodgame (Imperial College, Londres).

Thème 2 : chimie et électrochimie organique et chimie thérapeutique, avec le Pr J. Normant (Membre de l'Institut, professeur à Paris VI).

Thème 3 : chimie analytique et chimie de l'environnement, avec M. Brucher (responsable du département Analyses organiques de la Lyonnaise des Eaux-Dumez).

Thème 4 : chimie du solide et matériaux, avec le Dr C. Sanchez (Paris VI).

Renseignements : J. Talarmin, URA 322, Département de chimie, Université de Bretagne Occidentale, av. Le Gorgeu, BP 809, 29285 Brest Cedex. Tél. : 98.31.61.44. Fax : 98.31.65.94.

SECTION Languedoc-Roussillon

JOURNÉE DE PRINTEMPS DE LA SECTION

Montpellier, 14 avril 1994

La Journée est consacré au progrès récent en RMN :

- RMN des protéines, par A. Cave.

- RMN métabolique, par J.M. Lhoste.

- Méthode d'imagerie par RMN, par M. Zanca.

- Applications médicales en IRM, par C. Almes

Lieu de la réunion : amph J de la faculté de pharmacie, de 14 h à 18 h.

Renseignements : Roger Escala, Faculté de pharmacie, bât. D, 15 avenue Charles Flahault, 34060 Montpellier Cedex. Tél. : 67.04.53.30. Fax : 67.52.81.07.

SECTION Normandie (Haute)

CLUB DE JEUNES SOCIÉTAIRES JOURNÉE JEUNES CHERCHEURS

Rouen, 30 mars 1994

Cette journée organisée par la section régionale et le Club de jeunes sociétaires se tiendra dans le Grand amph de l'INSA de Rouen.

9 h, N. Joudieh (Laboratoire du professeur J. Gayoso) : *Modélisation des déplacements chimiques de RMN dans le cadre de MOPAC. Résultats extensifs concernant le carbone-13.*

9 h 30, O. Mongin (Laboratoire de chimie

organique fine et hétérocyclique, URA 1429) : *Synthèse de molécules naturelles par métallation et couplage de méthoxyopyridines.*

10 h, pause.

10 h 15-11 h 45, conférence du professeur G. Bram : *La préhistoire des mécanismes réactionnels.*

14 h 15, C. Hinfray (Polymères, biopolymères et membranes, URA 500) : *Essais de fermentation d'un mélange glucose + glycose par une coculture de Saccharomyces Cerevisiae et de Candida Shehatae immobilisées dans un gel d'agar.*

14 h 45, C. Morin (Laboratoire d'analyse des systèmes organiques complexes) : *Mise en œuvre d'un nouveau système électrophorétique pour la détection fluorimétrique indirecte induite par laser de cations séparés par CZE.*

15 h 15, J.F. Duclos (Laboratoire d'hétérochimie organique de l'IRCOF) : *Halogénéation de sélénioéthers allyliques et propargyliques.*

15 h 45, pause.

16 h, C.H. Brachais (Laboratoire de matériaux macromoléculaires, INSA Rouen) : *Le polyglyoxylate de méthyle : un nouveau polymère potentiellement biodégradable. Synthèse, propriétés physico-chimiques et applications.*

16 h 30, E. Ndzie (Laboratoire de modélisation moléculaire) : *Mise en évidence de phases dans le système ternaire : cuivre-benzotriazole-eau.*

17 h, B. Bonnet (Laboratoire des fonctions azotées et oxygénées complexes URA 464) : *Compétition échange halogène-métal et métallation.*

18 h, remise des prix et pot de l'amitié.

Renseignements : Jean Bourguignon.
Tél. : 35.52.84.14. Fax : 35.52.84.10,
ou L. Bidois-Séry Tél. : 35.14.66.70.

SECTION Poitou- Charentes- Limousin-Touraine

NOUVEAU BUREAU

La section régionale Poitou-Charentes-Limousin-Touraine a renouvelé son bureau en novembre dernier. La composition du nouveau bureau est la suivante :

Président : J. Jarrige (professeur, faculté des sciences de Limoges).

Vice-présidents : M. Alas (Rhône-Poulenc, Melle), C. Brune (lycée C. Guérin, Poitiers),

C. Kappenstein (faculté des sciences, Poitiers), D. Le Mordant (faculté des sciences, Tours).

Secrétaire : D. Bahloul-Hourlier, secrétaire adjoint : E. Champion, trésorier : P. Tristant (faculté des sciences, Limoges, tél. : 55.45.74.60.).

Remercions M. Berbier, (président), Mme Blanchard, MM. Duchaine et Jarrige, (vice-présidents), ainsi que MM. Mareco et Chevalier (secrétaire et trésorier du précédent bureau) pour leur dynamisme et leur dévouement durant ces trois années. Souhaitons la même réussite à la nouvelle équipe.

SECTION Rhône-Alpes

ADDENDUM

La rédaction de *SFC Info* a été priée de préciser que les communications suivantes ont été présentées aux Journées d'automne organisées par la section Rhône-Alpes, le 23 septembre 1993. Ces informations étaient parvenues trop tardivement pour figurer dans le n° 7, septembre 1993, p. 3-4.

Division "Chimie du solide"

- *Revêtements autolubrifiants d'argent déposés par pulvérisation cathodique radiofréquence*, par N. Maréchal*, E. Quesnel*, P. Juliet* et Y. Pauleau** (*CENG-CEREM, **INPG-ENSEEG, Grenoble).

- *Caractérisation du plasma et des revêtements de carbone amorphe préparés par pulvérisation magnétron*, par E. Mounier*, E. Quesnel* et Y. Pauleau** (*CENG-CEREM, **INPG-ENSEEG, Grenoble).

- *Contraintes dans les couches de silice déposées en évaporation réactive par canon à électrons*, par H. Leplan*, J.Y. Robic** et Y. Pauleau*** (*Matra Défense, Vélizy-Villacoublay, **CENG-LETI, ***INPG-ENSEEG, Grenoble).

- *Influence de l'anion dans les réactions en milieu sel fondu*, par A. Aboujalil*, P. Lanteri**, J.P. Deloume*, B. Durand* (*Laboratoire de chimie minérale, **Laboratoire de sythèse organique appliquée, université Claude Bernard de Lyon).

Division "Chimie analytique"

- *Caractérisation par CPV, HPLC, couplages CPV/SM et SM des intermédiaires réactionnels de la synthèse du p-tert-*

butylcalix[4]arène, par R. Lamartine et F. Vaucanson (Laboratoire de chimie industrielle, université Claude Bernard de Lyon).

CLUB DES JEUNES Lyon

1er RALLYE PÉDESTRE

En préambule au Congrès SFC 94, le Club des jeunes sociétaires de la Société Française de Chimie organise à Lyon, le 9 avril 1994, le premier rallye pédestre Lavoisier.

Regroupant plus de 300 participants, cette épreuve les conduira à parcourir la ville de Lyon au fil d'énigmes successives ayant trait à l'histoire de Lyon et de la chimie.

Le Club des jeunes de Lyon invite les jeunes des autres clubs (quatre membres par club) à venir participer à ce rallye. Afin qu'ils ne sentent pas perdus dans la ville, ils pourront être répartis dans les groupes lyonnais.

L'inscription au rallye s'élève à 50 F. Le repas et l'hébergement le samedi soir sont offerts.

Renseignements : Laurent Cataldo, UBCL, 43, bd du 11 Novembre 1918, bât. 731, 2e étage.
Tél. : 72.44.81.30.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Le *Bulletin de la Société Chimique de France* (9 numéros en 1994) publiera les articles suivants dans ses prochains numéros.

Communications

Noir de carbone et fullérènes

Jean-Baptiste Donnet, Emmanuel Custodéro.

École Nationale de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse.

Stereospecific synthesis of new chiral acyclic guanine nucleoside analogues.

Yahya El-Kattan, Gilles Gossellin*, Jean-Louis Imbach

Laboratoire de chimie bioorganique, URA CNRS n° 488, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, case courrier 008, place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5.

Mémoires

Selective synthesis of trans-anti-cis (TAC) tricycles from the transannular Diels-Alder of TTT macrocyclic trienes.

Yves Luc Dory, Pierre Soucy, Pierre Deslongchamps*

Laboratoire de synthèse organique,
Département de chimie, Faculté des sciences,
Université de Sherbrooke, Sherbrooke,
Québec, Canada J1K 2R1.

First evidences of a chair-boat-boat transition state in the transannular Diels-Alder reaction.

Yves Luc Dory, Carl Quellet, Sylvie Berthiaume, Alexandre Favre, Pierre Deslongchamps*

Laboratoire de synthèse organique,
Département de chimie, Faculté des sciences,
Université de Sherbrooke, Sherbrooke,
Québec, Canada J1K 2R1.

Synthesis and reactivity of 3-chloro-3-trifluoromethylacroleins : stabilisation of the tetrahedral intermediate in a nucleophilic vinylic "substitution".

Gérard Alvernhe*, Dieter Greif**, Bernard Langlois*, André Laurent*, Isabelle Le Dréan*, Manfred Pulst**, Abdelaziz Selmil, Mandred Weissenfels**.

*Université Claude Bernard Lyon I,
Laboratoire de chimie organique, associé au
CNRS, n° 43, bd du 11-novembre 1918, 69622
Villeurbanne

**Université of Leipzig, Department of
Chemistry, Talstr. 35, D-O-7010 Leipzig,
Allemagne.

Limitations des réactions de dismutation à partir de glyoxal et de molécules basiques disfonctionnelles.

Dominique Chassonnery*, Françoise Chastrette*, Alain Blanc**, Georges Mattioda**

*Laboratoire de chimie organique physique
et synthétique, URA CNRS 463, Université
Claude Bernard Lyon I, 43, bd du 11-
Novembre 1918, 69622 Villeurbanne

**Société Française Hoechst, 48 bis, av. G.
Monmousseau, 93240 Stains.

Synthèse de tensioactifs non ioniques F-alkylés polyhydroxyles.

Mohammed Azzedine Jouani, François Szönyi, Hedi Trabelsi, Aimé Cambon

Laboratoire de chimie organique du fluor,
Université de Nice-Sophia-Antipolis, Parc
Valrose, BP 71, 06108 Nice Cedex.

Extensively deuterated sterols

Jean-Philippe Strack**, Alain Milon***,
Yoichi Nakatani*, Guy Ourisson*

*Laboratoire de chimie organique des
substances naturelles, associé au CNRS,
Centre de Neurochimie, Université Louis
Pasteur, 5, rue Blaise Pascal, 67084
Strasbourg

**Marion Merrell Dow Research Institute, 16,
rue d'Ankara, 67000 Strasbourg

***Laboratoire de pharmacologie et de
toxicologie fondamentales, CNRS, Université
Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062
Toulouse.

Dérivés N-alkylés du 4-nitroimidazole. Synthèse par chimie radicalaire (SRN1) et aménagements fonctionnels.

Rachid Benhida, Tawfik Gharbaoui, André Lechevallier, René Beugelmanns*

*Institut de Chimie des Substances
Naturelles, CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette.

Cyclic peptides as selective substrates and suicide substrates precursors of trypsin-like proteinases.

Nicole Bogetto*, Anne-Cécile Vilain*, Jean-Jacques Montagne*, Michèle Reboud-Ravaux*, Jean-Paul Mazaleyrat**, Juan Xie**, Michel Wakselman**.

*Laboratoire d'enzymologie moléculaire et
fonctionnelle, Institut J. Monot, Université
Paris VII, 2 place Jussieu, 75251 Paris Cedex

**CNRS-Cerco, 2, rue Henry Dunant, 94320
Thiais.

Calcul symbolique des spectres RMN 2D de systèmes dégénérés en milieu cristal liquide.

Bao Ngoc Ouvrard, Jean-Michel Ouvrard,
Jacques Courtieu

Laboratoire de chimie structurale organique,
ICMO, Université de Paris-Sud, CNRS URA
1384, 91405 Orsay Cedex.

Photomerization of 1,4-endoperoxides derived from 1,2,3,4-tetramethyl-anthracenes and -naphthalenes.

Jean Rigaudy, Mohamed Lachgar, Mustafa M. A. Saad

Laboratoire de recherches organiques, ESPCI,
Université Pierre et Marie Curie, URA CNRS n°
476, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.

Syntheses, structures and electrochemical characterization of mixed cyclopentadienyl/dithiolene complexe of Ti (IV).

Fabrice Guyon*, Christine Lenoir**, Marc Fourmigué**, Jan Larsen***,
Jacques Amaudrut*

*Département de chimie, UFR des science,
Université de Franche-Comté, 25030
Besançon

**Laboratoire de physique des solides
associé au CNRS (URA n° 2), bât. 510,
Université Paris-Sud, 91405 Orsay

***CISMI, Université de Copenhague,
Universitetsparken 5, 2100 Copenhague,
Danemark.

EN BREF

UN APPEL DES CHIMISTES ROCHELAIS

Des chimistes rochelais sont prêts à récupérer, à titre gratuit voire d'un achat "pour le franc symbolique", toutes collections complètes, ou incomplètes, de revues traitant de chimie (chimie organique, synthèses d'hétérocycles, produits naturels, organométallique entre autres, chimie thérapeutique, chimie analytique, etc.) (Ex : *Chemical Abstracts*, *Bulletin de la SFC*, *J. Org. Chem.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Comm.*, *Synthesis*, de *J. Med. Chem.*...

Renseignements : Thierry Besson, Université de La Rochelle, Laboratoire de génie protéique, physico-chimie des substances naturelles, avenue Marillac, 17000 La Rochelle. Tél. : 46.45.82.00, poste 1222. Fax : 46.45.82.47.

CHERCHEUR STATUTAIRE EN MISE À DISPOSITION

A Lacq, le groupe Elf Aquitaine propose à un chercheur statutaire, en mise à disposition, un travail sur les catalyseurs de polymérisation des oléfines ou de leur copolymérisation avec des monomères polaires, type métallocènes (titanocènes, zirconocènes, complexes avec les lanthanides...).

Profil : Connaissances en synthèse de complexes catalytiques homogènes utilisés ou non en polymérisation, en chimie de coordination, en synthèse organique, en activation des catalyseurs par différentes méthodes. Expérience de la polymérisation des oléfines souhaitée.

Renseignements : Gisèle Berthillier, tour Elf, Cedex 45, 92078 Paris-La Défense. Tél. : (1) 47.44.66.86. Fax : (1) 47.44.44.94.

PLIS CACHETÉS

La SFC a reçu les plis cachetés suivants (*droits de garde 80 F par pli cacheté déposé*) :

- Le 21 décembre 1993 :

. de M. Antikow (L. 93041 A, R.-P. Chimie), sous le numéro 258,

. de M. Antikow (L. 93041 B, Novalis Fibres), sous le numéro 259,

. de MM. Toure et Sage (L. 93042 A, R.-P. Chimie), sous le numéro 260,

. de MM. Toure et Sage (L. 93042 B, Novalis Fibres), sous le numéro 261.

Manifestations

CONFÉRENCE AU PALAIS DE LA DÉCOUVERTE

PARIS
5 avril 1994

La couleur, de la nature à l'industrie (pigments et colorants, terres rares, couleurs et applications modernes). Cette conférence est la dernière d'un cycle qui est consacré à la couleur, lumière, matière et applications. Elle se tiendra en salle de cinéma de 18 h à 20 h 30.

Renseignements : Palais de la Découverte, avenue Franklin D. Roosevelt, 75008 Paris.

12e SÉMINAIRE RMN BRUKER

WISSEMBOURG
5-8 avril 1994

Cette rencontre est axée sur les applications des gradients de champs en spectroscopie de RMN. Une partie du programme sera consacrée à des mises au point.

Renseignements : Sadis Bruker Spectrospin, Secrétariat séminaire RMN, 34, rue de l'Industrie, 67166 Wissembourg Cedex.
Tél. : 88.73.68.00. Fax : 88.73.68.79.

CONFÉRENCE ET SÉMINAIRE BIOCIS

CHATENAY-MALABRY
Avril-juin 1994

Ils se tiendront à 10 h 30, dans la salle des thèses du Centre d'études pharmaceutiques de Châtenay-Malabry :
- 7 avril 1994, Samir Zard (Polytechnique et Gif) : *Quelques nouvelles réactions pour la synthèse organique.*
- 19 mai 1994, Yves Langlois (Orsay) : *Utilisation d'oxazolidines, de N-oxyle d'oxazolines et d'imidazolines en synthèse asymétrique.*
- 2 juin 1994, Max Malacria

(Paris VI) : *Cyclisations radicalaires d'éthers polyinsaturés.*
- 9 juin 1994, Jean-Pierre Genet (ESNCP, Paris VI) : titre non parvenu.

Renseignements : Danièle Bonnet-Delpon, tour D3, 5e étage.
Tél. : (1) 46.83.57.39.

HYDROTOP 94

MARSEILLE
12-15 avril 1994

Le salon Hydrotop est le rendez-vous international des métiers de l'eau
Thème du colloque scientifique et technique d'Hydrotop 94 :
Mieux gérer l'eau.

Renseignements : SAFIM, Parc Chanot, BP 2, 13266 Marseille Cedex 08. Tél. : 91.76.16.00. Fax : 91.22.16.45.

TEXITECH

PARIS LA DÉFENSE
20-22 avril 1994

Le Salon international des textiles techniques, fibres, tissus, films, nantissés et composites à usages techniques ou industriels se tiendra au CNIT.

Renseignements : Texitech, Comité des Expositions de Paris, 55, quai Alphonse Le Gallo, 92100 Boulogne.
Tél. : (1) 49.09.60.88.
Fax : (1) 49.09.60.47.

MOLECULAR RECOGNITION AND QSAR

SARREBRUCK (Allemagne)
22-23 avril 1994

Renseignements : H.-J. Schneider/MR-QSAR, FR Organische Chemie der Universität, D-66041 Saarbrücken, Allemagne.
Tél. : +49 (681) 302.3209/2269.
Fax : +49 (681) 302.4105.

CHINA MAGNETIC MATERIALS

BEIJING (Chine)
9-11 mai 1994

La conférence se terminera par une journée de visites techniques.

Renseignements : Intertech Conferences, 411 US, Route One, Portland, Maine 04105, États-Unis.
Tél. : +1 (207) 781-9800.
Fax : +1 (207) 781-2150.

VEILLE TECHNOLOGIQUE

MARSEILLE
16 mai 1994

Ce séminaire est consacré aux avantages stratégiques, à la structuration, aux perspectives internationales et au contrôle et à l'évaluation.

Renseignements : CRRM, Faculté des sciences et techniques, Case EC4, M. La Tela, avenue Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 20.
Tél. : 91.28.86.97. Fax : 91.28.87.49.

LES ÉCOPRODUITS, MARCHÉ POUR LES BIOMOLÉCULES

BRUXELLES (Belgique)
17-18 mai 1994

Renseignements : J. Cornet, Faculté de Gembloux, Unité d'économie, passage des Déportés 2, B-5030 Gembloux.
Tél. : +32 81.62.23.71.
Fax : +32 81.61.59.65.

CONGRÈS SFT 94

PARIS
17-19 mai 1994

Le Congrès de la Société Française des Thermiciens est consacré, à la thermique et à l'énergétique à travers la science et l'industrie. Le Conservatoire National des Arts et Métiers est associé, pour la célébration de son bicentenaire, à cette manifestation.

Renseignement : CNAM, Chaire de thermique industrielle, Secrétariat du

Congrès 94, 292, rue Saint-Martin, 75141 Paris Cedex 03.

COLLOQUE DU CLUB BIOCONVERSIONS ET SYNTHÈSE ORGANIQUE

BATZ-SUR-MER
17-19 mai 1994

Renseignements : M. Philippe, L'Oréal, 1, av. Eugène Schueller, 93600 Aulnay-sous-Bois. Tél. : (1) 48.68.95.45. Fax : (1) 48.68.94.89.
L. Zard, Synthélabo Recherche, 1, av. Pierre Brossolette, 91380 Chilly-Mazarin. Tél. : (1) 69.10.74.42.
Fax : (1) 69.10.76.40.

5e JOURNÉE DE BIOCHROMATOGRAPHIE

COMPIÈGNE
20 mai 1994

Organisée par l'European Society for Biochromatography, ce congrès aura pour thème le passé, le présent et le futur de l'affinité des ions métalliques immobilisés.

Renseignements : UTC Centre de transfert, Corinne Féret, 66, av. de Landshut, Rond Point Guy Deniérou, 60200 Compiègne. Tél. : 44.23.45.40.
Fax : 44.23.45.60.

ROMANIA AND ROMANIANS IN CONTEMPORARY SCIENCE

SINAIA (Roumanie)
24-27 mai 1994

Renseignements : Fondation Culturelle Roumaine. Tél. : +40 (1) 3127559. Fax : +40 (1) 3127559.

INTERFACES EN CHIMIE INORGANIQUE. DE LA MOLÉCULE À L'ÉTAT SOLIDE

DINARD
30-31 mai 1994

Le but de ces journées est de traiter des sujets intéressants à la

fois les chimistes de coordination moléculaire et de l'état solide (aspects structuraux, précurseurs organométalliques, synthèses par chimie douce, fullerènes, clusters, polymères, colloïdes...).

Une séance de communications par affiche est prévue.

Cette manifestation est placée sous le patronage des divisions Chimie de coordination et Chimie du solide de la SFC. Tarifs préférentiels pour les étudiants et les membres de la SFC.

Renseignements : J.-Y. Saillard, LCSIM, URA 1495, Université de Rennes, 1, av. du Général Leclerc, 35042 Rennes. Tél. : 99.28.67.28. Fax : 99.63.57.04.

INORGANIC CHEMISTRY

DAVOS (Suisse)
11-16 juin 1994

Le 5e Symposium européen de chimie inorganique (EICS-5) aura pour thème la chimie organométallique de surface, les matériaux moléculaires et la catalyse.

Le nombre des participants à cette conférence européenne de recherche est limité à 100.

Renseignements : Josip Hendekovic, European Science Foundation, 1 quai Lezay-Marnésia, 67080 Strasbourg Cedex. Tél. : 88.76.71.35. Fax : 88.36.69.87.

PREP 1994

WASHINGTON (DC, États-Unis)
12-15 juin 1994

Organisé par le professeur Georges Guiochon à l'université de Georgetown, ce symposium traitera de sujets pratiques et pédagogiques ; des sessions seront consacrées à des thèmes spéciaux et des ateliers à la résolution de problèmes et aux bases scientifiques de nouveaux produits. Une exposition de produits et équipements pour la chromatographie préparative est prévue.

Renseignements : Mrs. Janet, Cunningham, Barr Enterprises, PO Box 279, Walkersville, Maryland 21793, États-Unis. Tél. : +1 301-898-3772. Fax : +1 301-898-5596.

PHIA '94

HONG KONG
15-17 juin 1994

C'est le 1er salon et conférence internationaux sur les ingrédients et intermédiaires pharmaceutiques de la région.

Renseignements : Expoconsult, Ms Hadewych Versnel, PO Box 200, 3600 AE Maarssen, Pays-Bas. Tél. : +31 (3465) 73777. Fax : +31 (3465) 73811.

TECHNIQUES ÉLECTRIQUES ET QUALITÉ DU SÉCHAGE

TALENCE
16 juin 1994

Ce 9e colloque université-industrie se tiendra à l'ENSAM.

Renseignements : Club Électrothermie Enseignement, Tour Atlantique, Cedex 06, 92080 Paris-La Défense.

AUTOMATISATION ET ROBOTISATION DES OPÉRATIONS DANS LES LABORATOIRES DE CHIMIE ET DE BIOCHIMIE

PARIS
16-17 juin 1994

Le colloque se tiendra au CNAM.

Les communications porteront sur les thèmes : systèmes d'automatisation pour laboratoires de chimie et de biochimie, réacteurs de laboratoires automatisés, robots de laboratoires, préparation robotisée d'échantillons analytiques, analyseurs automatiques de laboratoire, recherche - développement - formulation, synthèse des polymères, chimie pharmaceutique et chimie fine. Une visite de la collection des automates du Musée National des Techniques (CNAM) est prévue.

Langues : français et anglais.

Renseignements : Congrès Scientifique Services, Chantal Iannarelli, BP 124, 2, rue des Villarmains, 92216 Saint-Cloud Cedex. Tél. : (1) 47.71.81.53. Fax : (1) 47.71.39.99.

Suite page VIII

Bourse de l'emploi

SFC

92151
Ingénieur chimiste ESCOM

5 années d'expérience contrôle-qualité et fabrication. Recherche poste en contrôle-qualité et souhaite évoluer vers la qualité (certification ISO...)

92152

Docteur en chimie organique (Paris VI)

Stagiaire postdoctoral en synthèse totale (États-Unis). Chercheur en chimie pharmaceutique (États-Unis) et ingénieur recherche et développement en synthèse organique. Recherche poste en chimie fine ou dans l'industrie pharmaceutique en Europe. Langues : anglais, portugais, allemand

92153

Ingénieur chimiste ESCOM

Spécialisé en synthèse organique. Expérience en analyse. Recherche poste en R&D, chimie fine et pharmaceutique. Langues : anglais, allemand, grec moderne

92154

DEA Chimie Ingénieur ENIT

(matériaux organiques et production automatisée)

Cherche poste en région parisienne. Langues : anglais, espagnol

ABG

AVAT Florence

Née le 01.07.1965

Département Chimie Physique des Processus Industriels, École des Mines - St-Etienne. Dr Energétique, génie des procédés, traitements thermiques : transformations chimiques et structurales du bois ; composés ; polymères : polymérisation, rhéologie, transformation.

CAMATTE Philippe

Né le : 02.08.1963

CORIA - Rouen

Dr Energétique, mécanique des fluides ; analyse numérique ; simulation numérique appliquée à des écoulements diphasiques ; instabilités d'interfaces ; visualisation de nappes liquides en rupture ; injection ; pulvérisation assistée, mécanique ; transferts de chaleur.

CHARRON Christ

Né le : 09.07.1967

Laboratoire des Verres et Céramiques, Rennes

Dr Sciences Chimiques synthèse de verres de fluorures et d'halogénures, propriétés

physiques et optiques, applications pour l'optique guidée (laser, fibres optiques, guides d'onde plans) ; traitements de surface.

LEBLANC Yannick

Né le : 08.12.1966

Institut Français du Pétrole. Dr Physique des Liquides

Ingénieur Chimiste (ESCOM Paris) colloïdes et interfaces, étude de la coalescence des émulsions O/W, mouillabilité, mécanique des fluides, formulation ; polymères : synthèse et caractérisation de polyacrylates ; application aux lentilles de contact ; synthèse organique.

LEZLA Odile

Née le : 17.11.1962

Lab. Physico-Chimie et Analyse des Procédés Industriels, UTC Compiègne

Dr Génie des Procédés Industriels. Ingénieur Chimiste (ESCOM Paris) oxydation ménagée, catalyse hétérogène, synthèses minérales et par procédé sol-gel, analyses physico-chimiques, test catalytique ; chimie inorganique et organométallique, chimie en solution, pyrolyse de poudre sur le verre, couches minces d'oxydes conducteurs.

Laboratoires Glaxo recherchent chimiste organicien spécialisé en modélisation moléculaire

Chercheur ayant une expérience en modélisation moléculaire de 4 ans minimum. Intégration dans une équipe d'une vingtaine de personnes. Travail en étroite collaboration avec les équipes de biologistes. Maîtrise de l'anglais indispensable. Connaissances en chimie physique souhaitable. Lieu de travail : Les Ulis.

Contact : lettre manuscrite/CV à Martine Perrodin, Laboratoires Glaxo, 25 avenue du Québec, ZA de Courtabœuf, 91951 Les Ulis Cedex.

**COMPOSÉS SOLIDES DES
ÉLÉMENTS DE
TRANSITION**

WROCLAW (Pologne)
5-8 juillet 1994

Renseignements : W. Suski, Polish
Academy of Sciences, PO Box 937, PL-
50-950 Wrocław 2, Pologne.
Fax : +48 (71) 441-029.

**REACTIVITY IN
ORGANIZED
MICROSTRUCTURES**

MONT SAINTE ODILE
6-10 juillet 1994

Le but de ce symposium des
Conférences européennes de
recherche est de faire le point sur
les relations entre la structure, la
réactivité et les propriétés
physiques de nouveaux
matériaux préparés à partir de
microstructures organisées.
Nombre de participants : 100

Renseignements : Josip
Hendekovic, European Science
Foundation, 1 quai Lezay-Marnésia,
67080 Strasbourg Cedex. Tél. :
88.76.71.35.
Fax : 88.36.69.87.

PHOTOCHEMIE

PRAGUE (Tchécoslovaquie)
17-22 juillet 1994

Ce 15e symposium est patronné
par l'Union Internationale de
Chimie Pure et Appliquée
(IUPAC).

Renseignements : J. Michl,
Department of Chemistry and
Biochemistry, University of Colorado
at Boulder, Boulder, CO 80309-0215,
États-Unis.

Tarif préférentiel

Formulaire à renvoyer à la Société
française de Chimie

250, rue St Jacques, 75005 Paris,
Tél. (33-1) 43.25.20.78,
Fax. 43.25.87.63,

**17th INTERNATIONAL
CARBOHYDRATE
SYMPOSIUM**

OTTAWA (Canada)
17-22 juillet

Renseignements : H. Jennings,
Institute of Biological Sciences,
National Research Council of Canada,
100 Sussex Drive, Ottawa, Ontario,
K1A 0R6, Canada.

**LIQUID ATOMIZATION
AND SPRAY SYSTEMS**

ROUEN
18-22 juillet 1994

ICLASS 94 est la 6e Conférence
internationale sur ce thème.

Renseignements : C. Dumouchel, Uté.
de Rouen, Coria BP 18, 76821 Mont
Saint-Aignan Cedex. Tél. : 35.14.65.60.
Fax : 35.70.83.84.

**SUPRAMOLECULAR
CHEMISTRY
100 YEARS SCHLOSS-
SCHLÜSSEL PRINZIP**

MAYENCE (Allemagne)
11-16 août 1994

Cette conférence européenne de
recherche est consacrée à la
reconnaissance moléculaire de la
biologie aux matériaux.

Renseignements : Josip Hendekovic,
European Science Foundation, 1 quai
Lezay-Marnésia, 67080 Strasbourg
Cedex. Tél. : 88.76.71.35.
Fax : 88.36.69.87.

**10th INTERNATIONAL
HEAT TRANSFER
CONFERENCE**

BRIGHTON (Grande-Bretagne)
14-18 août 1994

Renseignements : Mme M. Renaud,
LEPT-ENSAM, Esplanade des Arts et
Métiers, 33405 Talence Cedex.
Tél. : 56.84.54.02. Fax : 56.84.54.01.

**6th INTERNATIONAL
SYMPOSIUM ON
SOLUBILITY PHENOMENA**

BUENOS AIRES (Argentine)
22-26 août 1994

Renseignements : Angela F. Danil de
Namor, Department of Chemistry,
University of Surrey, Guildford,
Surrey, Grande-Bretagne.
Tél. : +44 (483) 300800, poste 2588.
Fax : +44 (483) 300803.

GECO XXXV

LE CROISIC
28 août-2 septembre 1994

Le Groupe d'Études en Chimie
Organique (GECO) organise son
Congrès annuel au Croisic.

Invité d'honneur :

Pr. G. Ourisson (Strasbourg).

Le programme comprend les
conférenciers suivants :

R. Bruckner (Göttingen, All.),

J.B. Hendrickson

(Massachusetts, États-Unis),

P. Knoche (Marburg, All.),

R. Lett (Roussel Uclaf,

Romainville), I. Marko

(Louvain-La-Neuve, Belgique),

D. Plusquellec (Rennes I), X.

Radisson (Rhône-Poulenc, Saint

Fons) et H. Ringsdorf (Mayence,

All.).

Renseignements : René Gree,
Synthèse et activations de
biomolécules, ENSCR - URA 1467, av.
du Général Leclerc, 35700 Rennes.
Tél. : 99.87.13.83. Fax : 99.87.13.84.

MACROCYCLIC LIGANDS

BUENOS AIRES (Argentine)
29 août-1er septembre 1994

Ce 2e symposium international
sur les ligands macrocycliques
concernera principalement la
conception des nouveaux
matériaux.

Renseignements : Angela F. Danil de
Namor, Department of Chemistry,
University of Surrey, Guildford,
Surrey, Grande-Bretagne.
Tél. : +44 (483) 300800, poste 2588.
Fax : +44 (483) 300803.

JUNIOR EUROMAT 94

LAUSANNE (Suisse)
29 août-2 septembre 1994

Organisé par la Fédération des
Sociétés Européennes de
Matériaux, ces symposiums
comportent des conférences,
ateliers, tables rondes et
discussions informelles. Ils
permettent aux jeunes
chercheurs de l'Europe de
présenter les résultats de leurs
travaux devant leurs pairs et
concurrents d'autres pays.

Renseignements : SF2M, 1, rue Paul
Cézanne, 75008 Paris. Tél. : (1)
49.53.72.37. Fax : (1) 49.53.71.00.

Nom _____ Prénom _____

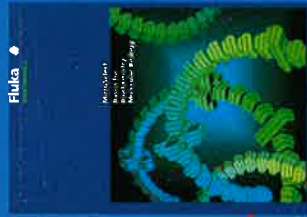
Adresse _____

Code postal _____ Ville _____

Je souhaite m'abonner à l'Actualité chimique et bénéficier
du tarif préférentiel réservé aux membres de la SFC

A _____ le _____ Signature

LA QUALITÉ AU PLUS HAUT NIVEAU



**BIOCHIMIE ET
BIOLOGIE
MOLECULAIRE**



**CHIMIE
ORGANIQUE**



**APPLICATIONS
ANALYTIQUES**

• Réactifs
de haute pureté
(MicroSelect)

• Peptides
(PeptiSelect)

• Composés chiraux
(ChiraSelect)

• Réactifs de
transfert de phase

• Produits
ionophores
(Selectophore)

• Agents de
silylation

• Spectroscopie
(UV)

• Chromatographie
(HPLC, IPC)

• Electrophorèse
(HPCE)

• Séquençage de protéines.

Fluka

S W I T Z E R L A N D

15000 PRODUITS DE BASE POUR LA BIOCHIMIE, LA CHIMIE ORGANIQUE ET L'ANALYSE

POSTER GRATUIT DE CETTE ANNONCE
DISPONIBLE SUR SIMPLE DEMANDE



SIGMA-ALDRICH®

B.P. 701 - 38297 - St Quentin Fallavier Cedex - Tél. 74 82 28 00

N° Vert 05 21 14 08
APPEL GRATUIT

SSA/NOOR