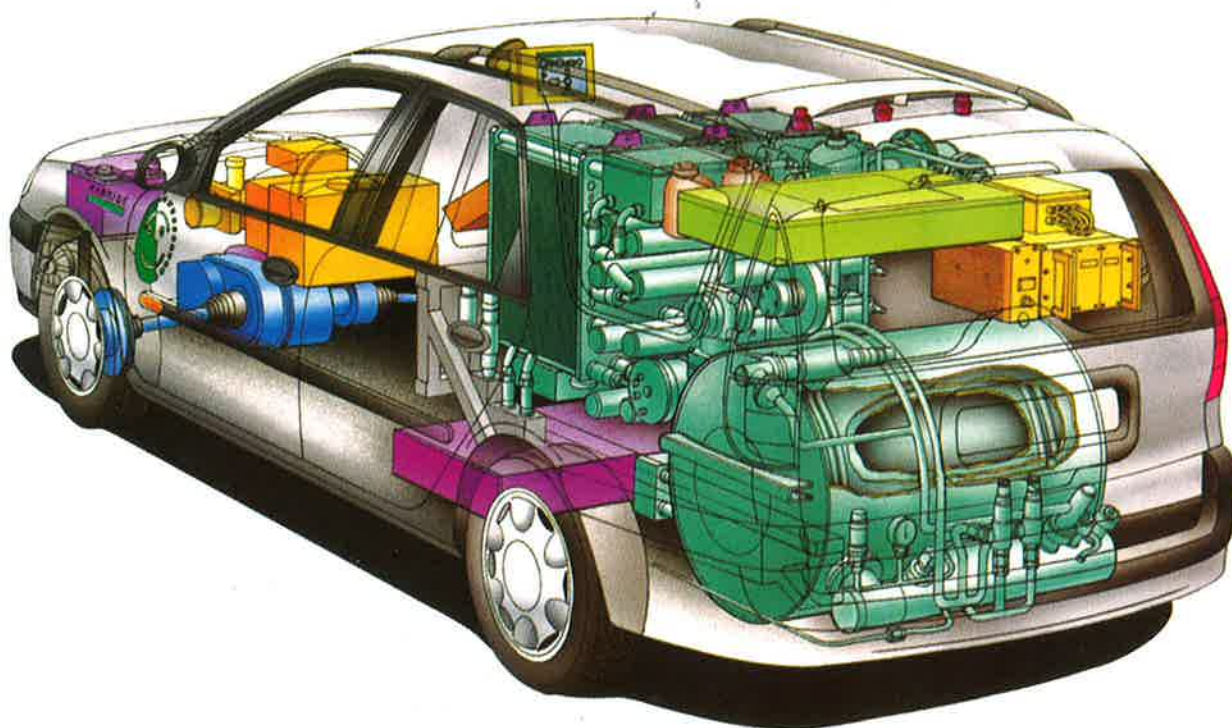


l'actualité chimique

recherche – industrie – enseignement

Mensuel Janvier
1999

n° 1



- Véhicules de demain : les piles à combustible
- Suivons le fluor
- Chimie francophone africaine (Cotonou, 1998)

Imaginez!...vous êtes sur le point de découvrir un nouveau composé ou une nouvelle drogue...cela vous gagnera peut-être un Prix Nobel...mais un autre vous a devancé!

Il n'y a pas de prix pour celui qui arrive en deuxième place.

Pourquoi perdre votre temps à "ré-inventer la poudre" quand une simple recherche dans une des bases de données en chimie produites par l'ISI pourrait vous fournir le lien qui vous manque à la découverte d'une nouvelle drogue - ce qui vous mettrait en avance de vos concurrents.



ChemPrep vous fournit toutes les données réactionnelles nécessaires à vos recherches, y compris les réactifs, avec leur qualité et leur concentration, ainsi que les conditions réactionnelles. *ChemPrep* vous offre:

- * Un logiciel de dessin de structures très convivial
- * La recherche à partir d'une sous-structure, d'une réaction ou bien d'une activité biologique
- * Plus de 35,000 nouvelles réactions par an, prises dans 100 des revues les plus importantes
- * Des sommaires graphiques complets des articles, avec un dessin de la réaction globale
- * Fourniture de texte via *ISI Document Solution*™
- * Un signalement bibliographique complet de chaque article, y compris le résumé de l'auteur
- * Les co-ordonnées des auteurs et des éditeurs

Index CHEMICUS™

Index Chemicus est une base de données unique qui répertorie les nouveaux composés de la chimie organique, indexés à partir des périodiques de recherche chimique. Ayant une mise à jour mensuelle. *Index Chemicus* vous offre:

- * Un logiciel de dessin et de recherche des structures
- * Des structures moléculaires qui sont toutes recherchables
- * Un signalement bibliographique complet de chaque article, comprenant le résumé de l'auteur
- * Un dessin de la préparation de chaque substance
- * Les activités biologiques des substances
- * Des classes de composés
- * Des commentaires utiles des indexeurs
- * Indexation des substances intermédiaires expérimentales
- * La possibilité d'importer et d'exporter les données, pour les utiliser avec d'autres logiciels

Être le premier dépend des outils de recherche que vous employez

Pour recevoir un échantillon gratuit de *Index Chemicus* ou de *ChemPrep* sur CD-ROM, veuillez contacter l'ISI dès aujourd'hui:

EMAIL: cmackenzie@isinet.com

Téléphone: +44 1895 270016

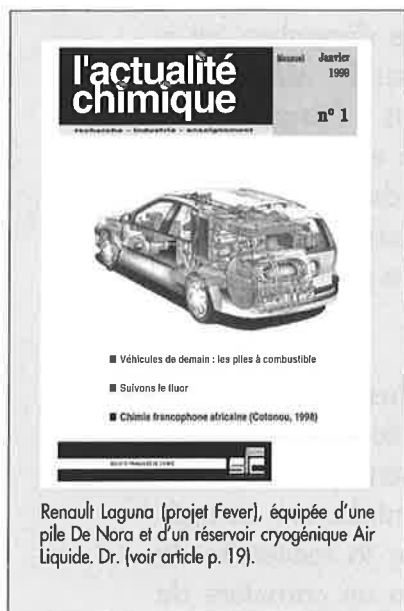
Télécopie: +44 1895 256710

www.isinet.com

ISI

Institute for Scientific Information®

ISI Europe, Brunel Science Park, Uxbridge, UB8 3PQ, GB



É D I T O R I A L	
• L'évolution de la recherche, par B. Sillion	2
T R I B U N E L I B R E	
• Le projet Soleil	3
R E C H E R C H E	
• Le fluor : un élément à surveiller, par M. Quarton	5
• Variations structurales dans les fluorures complexes, par A. de Kozak.....	8
• Les verres de fluorures, par J. Lucas	14
• La pile à combustible et la voiture électrique, par J.-Cl. Dubois	19
E N S E I G N E M E N T	
• 1re Conférence européenne sur l'enseignement de la chimie (ECCE), 25-29 août 1998, Budapest (Hongrie), compte rendu par J. Carretto	27
C H I M I E F R A N C O P H O N E	
• La Société Ouest-Africaine de Chimie. 4e Journées annuelles, Cotonou, 3-7 août 1998, par R.-E. Eastes, J.-P. Pradere.....	30
H I S T O I R E D E L A C H I M I E	
• Histoire et évolution de la notion de sel, par C. Viel	34
I N F O R M A T I O N S G É N É R A L E S	42
R E V U E S / L I V R E S	43
M A N I F E S T A T I O N S	
• La 12e Conférence annuelle de l'European Colloid and Interface Society (ECIS), Dubrovnik-Cavtat, 20-25 septembre 1998, par G. Schorsch	45
• Le 18e Congrès européen de chimie hétérocyclique (ECHC), Rouen, 4-7 octobre 1998, compte rendu par G. Dupas, N. Plé, A. Turck	48
• Calendrier.....	49
A C T I V I T É S D E L A S F C	50
B O U R S E D E L ' E M P L O I	52



Rédaction

Rédacteur en chef : Bernard Sillion

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page : Évelyne Girard

Secrétariat : Roselyne Messal

Comité de rédaction : E. Bordes (div. Cata.), J. Buendia (SCI), P. Caro (Cité des Sciences), M. Carréga (div. Matér. polym.), J.-B. Donnet (SIM et ancien président de la SFC), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), J.-P. Guetté (CNAM), B. Jacquet (SFC), A. Lubineau (div. Chim. org.), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), R. Ouliac (Rhône-Poulenc), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), A. Proust (div. Chim. coord.), D. Rutledge (div. Chim. anal.), E. Samuel (div. Chim. coord.), G. Schorsch (SFC), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire.) et un représentant des clubs de jeunes.

Publication analysée ou indexée par : Chemical Abstracts, la base de données PASCAL.

Édition

Société Française de Chimie.

Directeur de la publication : Marc Julia, ancien président de la Société Française de Chimie.

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy.

ISSN 0151 9093

Commission paritaire n°0402 G 75884

Publicité : EDF, Le Clémenceau, 102, avenue Georges Clémenceau, 94700 Maisons-Alfort.
Tél. : 01.43.53.64.00. Fax : 01.43.53.48.00.

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droits, ou ayants cause, est illécite (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.

Tarifs 1999

L'Actualité Chimique (11 numéros par an)

• **Particuliers/Institutions**

France 1 100 FF
Étranger 1 325 FF

• **Étudiants***

France 420 FF
Étranger 660 FF

* *Sur présentation de la carte d'étudiant*

• **Membres de la SFC : service inclus dans la cotisation.**

Abonnement

Société Française de Chimie, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.

Prix de vente au numéro : 120 FF

© SFC, 1999 - Tous droits réservés - Dépôt légal : janvier 1999

Index des annonceurs

Air Liquide p. 33
BP Chemicals Ile de couv.
CFE IVe de couv.

ISI-Europe Ile de couv.
Pierre Fabre p. 4
Procatalyse p. 29

Rhône-Poulenc p. 41
Sanofi Chimie p. 26
Université de la Réunion p. 18
UST p. 13

L'évolution de la recherche

Durant le mois de décembre, on a beaucoup parlé de deux importants sujets : l'organisation de la recherche publique en France, d'une part, et les opérations de regroupement dans lesquelles des sociétés françaises étaient impliquées, d'autre part.

La grande industrie chimique française devient de plus en plus internationale, c'est sans doute un cheminement normal que l'économie impose, mais l'on peut s'interroger sur l'impact que ces regroupements peuvent avoir sur la recherche nationale. Ne peut-on imaginer une contribution européenne au financement des grands organismes, même pour la recherche de base non finalisée puisque, à terme, toute retombée aura un caractère de valorisation supranational ?

En ce qui concerne l'évolution de la recherche publique, le CNRS a organisé, sous l'égide de son directeur général et du Comité national, une journée de réflexion sur le thème de « La recherche de demain ». Quatre groupes de travail portant sur l'évaluation de la recherche, les acteurs de la recherche, les structures et moyens de la recherche et les relations avec l'industrie et le monde socioéconomique, ont argumenté pour présenter des propositions et des réponses aux interrogations du ministère. Nous publierons dans le numéro de février les conclusions de cette journée.

Dans ce numéro de janvier, l'article d'actualité est consacré à la pile à combustible et à son application à la traction automobile. Il est intéressant pour les chimistes de savoir que les verrous technologiques dans ce domaine sont liés à des problèmes de chimie et de matériaux : le catalyseur et la membrane polymère polyélectrolyte.

Nous ouvrons aussi le dossier de la chimie francophone avec une présentation de l'activité de la Société Ouest-Africaine de Chimie.

Enfin, la Rédaction est heureuse de présenter aux lecteurs de *L'Actualité Chimique* ses vœux pour 1999.

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

Le projet soleil

Le maintien du potentiel national de recherche avec le rayonnement synchrotron nécessite la construction rapide d'une source de troisième génération

Le texte suivant a été rédigé suite à la réunion à Orsay de quelques dizaines de chercheurs utilisateurs du rayonnement synchrotron. Il a reçu l'accord du Bureau Scientifique du LURE dans sa réunion du 12 octobre et celui du Conseil Scientifique de l'APD SOLEIL dans sa réunion du 9 octobre. Depuis, il a reçu de nombreuses signatures (plus de 1 200) des scientifiques intéressés qui ont donné leur accord à ce texte.

Les centres de rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est une lumière de haute intensité qui couvre tout le domaine de l'infrarouge aux rayons X. Il est émis par des machines de quelques dizaines à quelques centaines de mètres de diamètre appelés anneaux de stockage à électrons. Aujourd'hui, les faisceaux de lumière produits par ces anneaux constituent un outil indispensable pour un large éventail de recherche fondamentale et d'intérêt industriel : biologie, physique, chimie, sciences de la terre, de l'environnement et de l'univers, science des matériaux, archéologie, micromécanique...

Les centres de rayonnement synchrotron sont donc de puissantes installations collectives au service de la science légère. Par là même, ils constituent des lieux de rencontre pluridisciplinaire d'élaboration, d'échange et de transmission de connaissances et de savoir-faire spécifiques. En Europe, la France a été pionnière en ce domaine. Le laboratoire national LURE¹ à Orsay, né il y a vingt cinq ans, a su se développer et contribuer par le dynamisme de ses équipes à la formation d'une communauté française utilisatrice de rayonnement synchrotron dont la qualité scientifique est reconnue au niveau mondial. La question posée maintenant est celle du renouvellement, pour le maintien au meilleur niveau international, de ce capital scientifique et technique. En effet, des progrès technologiques récents permettent de produire des faisceaux dans des sources dites de 3^e génération dont la luminosité est sans commune mesure avec celle des installations antérieures (mille milliards de fois plus brillant qu'un tube de rayons X).

Le projet d'une nouvelle installation

Le projet de réaliser une source de 3^e génération pour remplacer les installations vieillissantes du LURE est né

• LURE-CNRS, bât. 209D, Université Paris-Sud, BP 34, 91898 Orsay Cedex. Contact : Robert Comes (directeur du LURE). Fax : 01.64.46.41.02. E-mail : comes@lure.u-psud.fr

dans ce laboratoire voici 9 ans. Ce projet a fait l'objet d'une concertation entre scientifiques dont l'ampleur et la variété n'ont jamais eu d'égales en France. De cette concertation a émergé la définition d'un nouvel équipement, baptisé SOLEIL², dont la luminosité surpassera de plusieurs ordres de grandeur celle des machines de LURE, ce qui permettra de réaliser des expériences impensables il y a seulement quelques années. SOLEIL intéresse un très grand nombre d'équipes de recherche (universités, CNRS³, CEA⁴, industrie...) réparties sur tout le territoire national et recueille de ce fait un rare consensus de la communauté scientifique française. Un avant-projet détaillé, réalisé conjointement par le CNRS et le CEA, a été mené à bien. Toute modification substantielle de ce projet aurait pour effet de dégrader les possibilités d'utilisation pour une partie de la communauté.

L'évaluation du projet

Ce projet a non seulement été passé, au fil des ans, au crible de la communauté, mais aussi évalué par de multiples comités, conseils et experts mandatés par le ministère de la Recherche. Dans tous les cas, les avis ont été positifs. Les remarques formulées ont été prises en compte, pour aboutir au concept actuel qui fera de SOLEIL la source aux performances exceptionnelles dont la communauté scientifique a besoin rapidement. Or, ce projet est actuellement bloqué par le ministre chargé de la Recherche sans explication ni débat.

Les régions : participation et coopération

L'intérêt du projet a été perçu par plusieurs régions, qui ont manifesté leur volonté d'accueillir ce nouvel équipement en annonçant une contribution financière de l'ordre des deux tiers du coût d'investissement qui s'élève, en incluant 24 dispositifs expérimentaux, à environ 1 milliard de francs. Les scientifiques représentant ces régions se sont maintenant mis d'accord pour développer des coopérations. En substance, ils proposent que la région qui abritera le laboratoire participe au coût d'investissement de base, les autres contri-

buant au financement et à la construction d'expériences supplémentaires, ce qui permettra d'exploiter plus tôt toutes les capacités de la nouvelle installation.

Le contexte européen

La coopération européenne a assuré le succès de l'ESRF⁵ à Grenoble. Cette installation, dont le nombre de partenaires grandit, ne couvre pas l'ensemble des besoins (notamment un domaine essentiel celui de l'ultraviolet et des rayons X mous) et est déjà saturée.

L'Italie, l'Allemagne, le Royaume Uni, la Suède, la Suisse, tous participants de l'ESRF, disposent déjà ou vont se doter de sources nationales de 3^e génération. Les scientifiques français n'auront qu'un accès très restreint à ces centres. En tout état de cause, ce recours ne saurait constituer une alternative à l'existence d'un laboratoire national. En effet, si les collaborations internationales développées actuellement sont nombreuses et fructueuses, c'est parce qu'elles s'établissent sur un équilibre entre les apports réciproques des uns et des autres. Cet équilibre ne pourrait être

maintenu très longtemps sans la réalisation de SOLEIL. Les compétences reconnues actuellement en France dans le domaine de la production et de l'utilisation du rayonnement synchrotron seraient vite dispersées.

Il est de notre responsabilité de scientifiques et de citoyens de rappeler que, même en France, il faut non seulement des idées mais aussi des outils pour faire de la bonne science. SOLEIL est l'avenir du rayonnement synchrotron au niveau national. En l'absence persistante de feu vert politique, le retard déjà perceptible de la France dans ce domaine touchant des centaines d'équipes sera bientôt irréversible.

Notes

- ¹ LURE : Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique.
- ² SOLEIL : Source optimisée de lumière d'énergie intermédiaire de LURE.
- ³ CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique.
- ⁴ CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique.
- ⁵ ESRF : European Synchrotron Radiation Facility.

PLANTES & INDUSTRIE

Chimie Fine - Hémisynthèse

Technologies spécifiques

- Chimie
 - procédés de chimie organique multi-étapes
 - à 80°C
 - en milieu superacide
- CLHP industrielle
- Synthèse et purification de produits cytotoxiques

Services Plantes & Industrie

- Développement et optimisation de procédé.
- Production
 - lots de qualification et de validation
 - production standard
- selon les c GMP / FDA ou BPF

Certifications

AGREMENT FDA
CERTIFICATION ISO 14001

Etudes réalisées en partenariat avec nos clients et sous contrat de confidentialité.



Pierre Fabre

PLANTES & INDUSTRIE

ZI des Clergous - 16, rue Jean Rostand - 81603 GAILLAC Cedex
Tél. : 05 63 81 24 00 - Fax : 05 63 57 32 07

Le fluor : un élément à surveiller

Michel Quarton* professeur

Un élément chimique très réactif est à la fois un rêve et un cauchemar. C'est un rêve par le grand nombre et la diversité de ses composés, sources d'une chimie attrayante et variée. Mais c'est un cauchemar pour l'obtenir pur tout d'abord puis pour le manipuler. Cette ambiguïté est parfaitement illustrée par le fluor, élément le plus réactif du tableau périodique. Son nom vient du latin *fluere* qui signifie *to flow* (couler) par référence à la fluorine CaF_2 utilisée comme fondant en métallurgie pour fluidifier les minerais.

Henri Moissan

Beaucoup de chimistes célèbres (Davy, Ampère, Faraday) ont vainement tenté d'isoler le fluor, tant par voie chimique que par électrolyse. Sa réactivité extraordinaire entraînait sa recombinaison avec d'autres éléments dès son apparition. C'est Henri Moissan qui l'isola le premier, en



Henri Moissan (1852-1907), ancien président de la Société Française de Chimie (qui s'appelait alors Société Chimique de Paris) en 1896 et 1902.

* Laboratoire de cristallographie du solide, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.44.27.55.44. Fax : 01.44.27.25.48.
E.mail : mq@ccr.jussieu.fr

1886, par électrolyse de l'acide fluorhydrique rigoureusement anhydre et additionné d'un peu de KF afin de rendre le milieu conducteur. L'expérience fut réalisée à $-50\text{ }^\circ\text{C}$, dans un tube en U en platine. Agé de 33 ans, Henri Moissan avait soutenu l'année précédente une thèse sur la « Série du cyanogène » et venait d'être nommé professeur de toxicologie à l'École Supérieure de Pharmacie de Paris. C'est le 28 juin 1886 qu'il communique à l'Académie des sciences une très courte note, intitulée « Action d'un courant électrique sur l'acide fluorhydrique anhydre ». L'obtention de fluor y est envisagée prudemment, seulement comme une hypothèse, dans le renvoi en bas de page de la note. Mais très vite ces résultats seront confirmés et H. Moissan va connaître une notoriété internationale.

Il entre à l'Académie des sciences en 1891, puis succède à Charles Friedel, en 1899, à la direction du Laboratoire de chimie pratique et industrielle de la faculté des sciences de Paris, qui deviendra en 1901 l'Institut de Chimie Appliquée où il va y créer un Laboratoire d'électrochimie. Dès 1900, il est titulaire de la chaire de chimie générale de la Sorbonne et, en 1906, il est le premier savant français à recevoir le prix Nobel de chimie, à la fois pour l'isolement du fluor (1886) et pour la réalisation d'un four électrique (1892) qui ouvrait la voie à la chimie des hautes températures. Moins de quatre mois après avoir reçu cette distinction suprême, il meurt le 20 février 1907, âgé de 54 ans.

L'élément fluor

Le fluor est le premier élément de la famille des halogènes. Relativement abondant dans l'écorce terrestre, on le trouve toujours à l'état combiné sous forme de fluorures dont les principaux sont solides : la fluorine CaF_2 , la villiamite NaF et la cryolithe Na_3AlF_6 . Le difluor est un gaz jaune pâle, à l'odeur irritante. Son enthalpie de dissociation molaire est 3 fois plus faible que celle du dioxygène et, parmi les molécules stables, c'est le gaz le plus oxydant (potentiel du couple redox F_2/F^- : $E^\circ = 2,87\text{ V}$). Il en résulte une très grande activité chimique (réactions brutales, parfois explosives et toujours très exothermiques) et corrélativement l'absence

du gaz F_2 dans la nature. Le difluor se combine avec tous les éléments, sauf les trois gaz inertes les plus légers que sont l'hélium, le néon et l'argon. Il attaque tous les métaux (le platine à chaud seulement) pour donner des fluorures. Les meilleurs récipients pour le contenir sont en nickel, aluminium, magnésium, cuivre ou Monel (alliage Ni-Cu).

Le fluor est aussi l'élément le plus électronégatif, générant l'ion F^- qui est le plus petit des anions ($r \sim 1,30 \text{ \AA}$) et le moins polarisable, donc le plus dur. On explique ainsi l'existence de très nombreux composés, majoritairement ioniques, comportant beaucoup d'anions F^- autour d'un élément à son plus haut degré d'oxydation. La liaison ionique résulte d'une attraction coulombienne qui est isotrope puisque chaque ion crée un champ électrique radial. Chaque cation peut donc aisément s'entourer d'anions F^- , conduisant à des fluorures cristallins dont les structures semi-compactes sont assimilables le plus souvent à des empilements de sphères dures de tailles différentes. En conséquence, l'obtention de fluorures amorphes n'est possible que pour des compositions et des conditions de préparation bien particulières.

L'intérêt industriel des fluorures concerne des domaines très variés. Parmi les dérivés organiques, ce sont les Fréons (chlorofluorocarbures-CFC fabriqués à l'origine par DuPont) qui sont les plus connus. Leurs utilisations comme fluides frigorigènes ou gaz propulseurs sont actuellement en net recul car ils sont suspectés de dégrader la couche d'ozone qui, à haute altitude, protège la terre du rayonnement UV de haute énergie. Le fluor entre également dans la composition de produits pour extincteurs (bromotrifluorocarbure), de lubrifiants à haute température (CF) ou encore de polymères isolants et peu réactifs (FEP, PTFE-Teflon).

Le principal débouché de la production de fluor est la synthèse de UF_6 qui est un composé stable se sublimant vers $60 \text{ }^\circ\text{C}$; il est utilisé dans le procédé d'enrichissement isotopique de l'uranium par diffusion gazeuse qui conduit au combustible des actuelles centrales nucléaires. D'autres composés inorganiques ont des applications très diversifiées : HF pour la gravure sur verre depuis le XVII^e siècle, MoF_6 et WF_6 pour la réalisation de dépôts métalliques par CVD (chemical vapor deposition), SF_6 comme gaz diélectrique dans des équipements électromécaniques, verres de différentes compositions comme fibres optiques.

L'oligo-élément fluor

Pour chacun de nous, il est indispensable d'absorber des fluorures au quotidien. En effet, les microcristaux d'hydroxyapatite $Ca_5(PO_4)_3OH$, noyés dans une matrice organique, sont les constituants essentiels de l'émail dentaire et des os. Or, par attaque acide dans la cavité buccale ou par perte de calcium, ces cristaux sont détruits, ce qui constitue la déminéralisation. Pour empêcher ce processus, le rôle du fluor est triple : par substitution anionique, il conduit à la fluoroapatite $Ca_5(PO_4)_3F$ qui est acido-résistante et donc prévient la formation de caries, il inhibe le métabolisme bactérien qui produit des acides dans la cavité buccale et, enfin, il favorise la reminéralisation de l'émail dentaire et stimule la formation osseuse.

Cet effet cario-protecteur est connu depuis les années 30 [1, 2] et il est à l'origine d'une alimentation enrichie en NaF ou en KF dans de nombreux pays (eau du réseau de distribution aux États-Unis, jus d'orange en Israël, farine aux Pays-Bas, sel de cuisine dans plusieurs pays européens : Suisse depuis 1969, France depuis 1985) et de différents autres moyens de supplémentation en fluor (comprimés, gouttes, gels ou vernis dentaires, dentifrices à base de NaF et/ou Na_2PO_3F) [3]. C'est en partie grâce à ces dispositions que, depuis quinze ans, la carie a régressé de façon spectaculaire dans les pays industrialisés mais, hélas, parallèlement la fréquence des fluoroses dentaires a augmenté [4]. La fluorose se caractérise par des taches plus ou moins colorées sur les dents : zones blanches et opaques (fluorose légère) jusqu'à des colorations brunes avec perte d'émail (forme la plus sévère). Cette pathologie résulte d'une hypominéralisation due... à un excès de fluor ! A concentration élevée, celui-ci piègerait les ions calcium sous forme de fluorure CaF_2 peu soluble et ainsi inhiberait la formation d'apatite cristallisée [5].

L'apport en fluor doit donc être soigneusement équilibré, c'est pourquoi l'OMS recommande, pour l'adulte, une quantité de $0,05 \text{ mg/kg.j}$, soit $2,5$ à 4 mg de fluor par jour, sachant que des effets néfastes sont possibles au-delà de 6 mg/j [6]. Dès lors, il est essentiel de pouvoir identifier et quantifier les apports en fluor de différentes origines.

Aucune supplémentation en fluor n'est pratiquée dans l'eau en France, contrairement aux États-Unis où 55% de l'eau de distribution en contient $0,7$ à $1,2 \text{ mg/L}$. La réglementation française impose seulement des teneurs maximales selon la température moyenne T_m de l'air dans la région concernée, supposant en cela une consommation croissante avec T_m : $1,5 \text{ mg/L}$ si $8 < T_m < 12 \text{ }^\circ\text{C}$ et $0,7 \text{ mg/L}$ si $25 < T_m < 30 \text{ }^\circ\text{C}$ par exemple. Ces maximums ne sont dépassés que près des sites volcaniques ou au voisinage de certains gisements de minerais (la teneur est proche de 4 mg/L dans certaines communes de la Gironde) ; dans ce cas, une défluoration de l'eau est pratiquée par adsorption sur des gels de silice. Pour 90% de son volume, l'eau du réseau de distribution français est hypofluorée avec une teneur inférieure à $0,5 \text{ mg/L}$. Il en est tout autrement de certaines eaux minérales qui ne sont pas soumises à la législation afin de préserver leur origine totalement naturelle (cf. tableau I).

Tableau I - Teneur en fluor (mg/L) de quelques eaux minérales en bouteille.

Évian	0,1
Perrier	0,2
Contrex	0,3
Vittel, Volvic	0,4
Badoit	1
Vichy Célestins	6
Vichy Saint-Yorre	9

Pour 40% des ventes, notre sel de table contient 250 mg de KF par kg de produit. Cet ajout est autorisé pour l'usage domestique (depuis 1985) et la restauration collective

(depuis 1993), ce qui représente un apport journalier estimé à 0,35 mg de fluor par consommateur.

Les dentifrices fluorés constituent 80 % des ventes. Selon une réglementation de l'Union européenne, leur commercialisation s'effectue via deux filières selon la concentration en fluor : le produit est disponible en grande surface si la concentration est inférieure à 150 mg pour 100 g de dentifrice, uniquement en pharmacie si le taux est supérieur.

Afin de faire régresser la carie dentaire, qui reste la maladie la plus répandue dans le monde, une supplémentation fluorée est recommandée pendant la période de maturation des dents, jusqu'à l'âge de 14 ans environ, avec quelques précautions cependant [7] :

– éviter l'absorption simultanée de boissons lactées car il se forme alors CaF_2 qui est peu soluble, donc peu fixé par l'organisme,

– s'abstenir de tout surdosage au cours des six premières années qui correspondent à la période de risque maximum de fluorose,

– moduler l'apport supplémentaire en fonction de l'évolution de l'alimentation de l'enfant (type d'eau consommée, mets salés, etc.) et de son poids.

A l'âge adulte, il appartient à chacun d'adapter ses habitudes hygiéniques et alimentaires afin de réguler l'apport quotidien de fluor au plus près de l'optimum [8]. Certaines

de ces habitudes peuvent en effet être la source de déséquilibres importants puisque :

– une tasse de thé peut contenir jusqu'à 0,4 mg de fluor et une tranche de saumon jusqu'à 0,9 mg,

– un régime riche en protéines entraîne une acidose et, par suite de la perméabilité des membranes cellulaires aux ions fluorures, une perte de fluor,

– au contraire, un régime végétarien entraîne une alcalose et la rétention du fluor,

– les ustensiles de cuisine à revêtement anti-adhésif (Teflon) libèrent du fluor sous l'action de la chaleur... mais les ustensiles en aluminium en incorporent !

Références

- [1] Ainsworth N.J., *British Dent. J.*, **1933**, 55, p. 233-241.
- [2] Klein H., Palmer C.E., *US Publ. Health Bull.*, **1937**, 239, p. 1-12.
- [3] Triller M., Sommermater J., Clergeau-Guerithault S., *Fluor et prévention de la carie dentaire*, Masson, Paris, **1992**, p. 69-98.
- [4] Den Besten P., *Adv. Dent. Res.*, **1994**, 8, p. 105-110.
- [5] Fejerskov O., Larsen O.M.J., Richards A., Baelum V., *Adv. Dent. Res.*, **1994**, 8, p. 15-31.
- [6] d'Hoore W., Van Nieuwenhuysen J.P., *Eur. J. Pediatr.*, **1992**, 151, p. 613-616.
- [7] Mignot G., *Prescrire*, **1996**, 162, p. 381-387.
- [8] Horowitz H.S., *J. Publ. Health Dent.*, **1995**, 55, p. 57-62.

Variations structurales dans les fluorures complexes

Ariel de Kozak* maître de conférences

Summary : *Structural movements in complex fluorides*

Crystal chemistry of inorganic complex fluorides considerably grew up these last years and numerous structures were described : they correspond simultaneously to new and complicated formulations and to new architectures. This paper is an expression of the vitality of this research and has for ambition to give the reader an image of this attractive and delicate crystal chemistry.

Mots clés : *Fluorures minéraux, structures cristallines, chimie du solide.*

Key-words : *Inorganic fluorides, crystal structures, solid state chemistry.*

Dans le domaine de la chimie du solide, la cristallographie des fluorures complexes s'est considérablement enrichie ces dernières années et de nombreuses structures nouvelles ont été décrites : elles correspondent à la fois à des formulations de plus en plus compliquées et à des architectures souvent originales. Cet article se veut un témoignage de la vitalité de cette recherche : il n'a donc pas pour objet le recensement des structures des fluorures comme il en existe dans des publications plus exhaustives [1, 2], mais a pour ambition de faire découvrir au lecteur une cristallographie aussi attrayante que délicate, surtout en raison de la grande facilité qu'ont ces composés à réagir à la fois avec l'oxygène de l'air et l'humidité ambiante, ce qui rend leur synthèse toujours très difficile, nécessitant des techniques et des installations adaptées.

Le fluor en chimie du solide

Le fluor est le plus électronégatif des éléments, celui qui donne à la fois les liaisons les plus ioniques et les coordinats les plus petits et les plus rigides qui soient. Ces caractéristiques font que la cristallographie des fluorures solides minéraux, composés ioniques par nature, est principalement gouvernée par des critères géométriques et électrostatiques. Les fluorures sont donc un terrain de choix pour vérifier la validité et les limites de concepts, comme celui du modèle des sphères dures, dans lequel le rapport des rayons ioniques détermine l'environnement d'un ion, c'est-à-dire sa coordination, ou celui de la valence électrostatique de Pauling, qui à la fois postule l'équilibre local des charges et renseigne sur la force de la liaison cation-anion.

Il serait cependant illusoire de penser que les structures cristallines des fluorures ne sont gouvernées que par les seuls effets de tailles d'ions et de charges : ce serait sous-estimer le rôle de la configuration électronique des cations. En particulier, dans le cas des métaux de transition, la nature

des cations affecte grandement les structures des composés dans lesquels ils sont engagés et cela par divers effets électroniques : l'état de spin dû au champ cristallin, l'effet Jahn-Teller qui correspond à une distorsion spontanée du polyèdre de coordination dû à un remplissage dissymétrique d'orbitales *d*, la covalence partielle, la rétrodonation, etc.

Coordination des cations dans les fluorures

Pour qu'une structure ionique puisse exister et être stable, le postulat « les cations doivent être suffisamment gros pour maintenir à distance les anions et réciproquement » est fréquemment retenu. En effet, si des ions de même nature venaient à entrer en contact, cela rendrait la structure « cassante », donc instable, à cause des répulsions électrostatiques. Il est ainsi possible de prédire avec un certain succès, pour n'importe quelle structure, la coordination des ions en fonction du rapport *R* des rayons ioniques ($R = r^+/r^-$), cela indépendamment de la formule chimique et du type structural. Toutefois, sachant que le rayon ionique n'est pas une constante pour un ion donné et qu'il augmente avec la coordination, la prédiction ne peut être raisonnablement appliquée que pour des valeurs de *R* éloignées des valeurs limites données dans le tableau I, qui ne prend en compte que les coordinations les plus courantes, pour des environnements

* Laboratoire de cristallographie du solide, Université Pierre-et-Marie-Curie, Case postale 176, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.55.43. Fax : 01.44.27.25.48. E-mail : adk@ccr.jussieu.fr

réguliers. On notera que le rayon ionique de l'anion fluorure F^- varie de 1,285 Å en coordinence 2 à 1,33 Å en coordinence 6 [3].

Tableau I - Relation entre R (rapport des rayons ioniques) et coordinence.

$R = r_{\text{cat.}}/r_{\text{an.}}$	$R > 0,225$	$R > 0,414$	$R > 0,732$	$R > 1$
Coordinence	4	6	8	12
	tétraédrique	octaédrique	cubique	dodécaédrique

Dans la plupart des structures de fluorures, la prédiction de la coordinence est satisfaite, ce qui montre la validité du concept précédent. Cela est tout particulièrement vérifié pour les cations des métaux de transition pour lesquels le rapport R des rayons ioniques ($R = r_{M^{n+}}/r_{F^-}$), quel que soit le degré d'oxydation n du métal, est souvent compris entre 0,414 et 0,732, c'est-à-dire que ces cations adoptent en général la coordinence 6 octaédrique. Il s'en suit que la description des structures de ces fluorures fait appel essentiellement à des octaèdres fluorés centrés sur le cation métallique.

La coordinence octaédrique n'est toutefois pas observée dans un certain nombre de cas. Tout d'abord, on peut considérer un changement de coordinence lié à la configuration électronique. C'est le cas des cations ayant une configuration d^8 et correspondant à des éléments 4d et 5d principalement. Ils adoptent une coordinence 4 plan-carré très stabilisée par les effets du champ cristallin. Par contre, une coordinence 4 tétraédrique est souvent observée pour le cation Zn^{2+} de configuration électronique d^{10} non stabilisée par le champ cristallin, comme dans $CaZnF_4$ de type structural scheelite. Ensuite, pour quelques « gros » cations des éléments de transition, en général de configuration d^0 , d^5 ou d^{10} , tels Sc^{3+} , Mn^{2+} ou Cd^{2+} , il arrive qu'une coordinence supérieure à 6 soit observée pour toute ou partie des cations de la structure, comme dans $BaMnGaF_7$ [1] où les coordinences 6 et 8 sont adoptées par Mn^{2+} , ou dans $Ba_3Sc_2F_{12}$ qui ne comporte que des ions Sc^{3+} en coordinence 7 [4].

Une autre raison pour laquelle la coordinence d'un cation ne peut pas être prédite avec certitude, à partir de la valeur du rapport R des rayons ioniques, est tout simplement l'énergie réticulaire qui reste *in fine* le critère déterminant de stabilité. Un exemple simple est apporté par l'examen de la structure du fluorure de sodium NaF pour lequel le rapport R vaut 0,77 : cation et anion devraient donc adopter la coordinence 8 comme dans CsCl. En fait, on observe pour NaF une structure de type NaCl et une coordinence 6. Le calcul de l'énergie réticulaire montre effectivement que la structure de type NaCl est plus stable que le type structural CsCl.

Architectures structurales dans les fluorures complexes

Les types structuraux dans lesquels cristallisent les fluorures complexes, qui seront notés ici $A_mM_nF_z$, sont très variés et il serait illusoire de vouloir les décrire tous.

Toutefois, comme dans la majorité des cas les petits cations métalliques M adoptent une coordinence 6 et forment avec les ions fluorures des anions complexes octaédriques formulés $[MF_6]^x$, un mode de description commode consiste à considérer des assemblages d'octaèdres fluorés entre lesquels viennent s'insérer de gros cations A, en général d'éléments alcalins ou alcalino-terreux, voire de plomb, qui assurent l'électronéutralité et la cohésion du solide. Les structures des fluorures seront donc généralement décrites en termes d'arrangements d'octaèdres fluorés, ce qui montrera à la fois que certains types d'arrangements prévisibles sont actuellement inconnus et que tous les types structuraux ne peuvent pas être classés de manière aisée. En allant du plus simple au plus compliqué, on peut d'abord considérer les structures à octaèdres isolés, puis associés par paires, associés unidimensionnellement pour former des chaînes, bidimensionnellement pour former des plans plus ou moins complexes et enfin tridimensionnellement. Une prédiction du mode d'association des octaèdres peut être proposée, avec beaucoup de prudence toutefois car rien ne remplace l'expérience, à partir de la composition chimique. Par exemple, pour un fluorure dans lequel le rapport atomique F/M = 6, on peut prévoir l'existence d'octaèdres $[MF_6]$ isolés, pour celui dans lequel le rapport F/M = 5, on supposera des chaînes d'octaèdres liées par 2 sommets, puisque 2 fluors peuvent être mis en commun et ainsi de suite. Dans le tableau II sont proposés quelques modes d'associations simples d'octaèdres en fonction du rapport F/M.

Tableau II - Quelques modes d'associations d'octaèdres en fonction du rapport atomique F/M.

Rapport atomique F/M	Mode d'association des octaèdres	Fluorures $A_mM_nF_z$
6	Octaèdres isolés $[MF_6]$	Elpasolithe $NaK_2[AlF_6]$
5,5	Unités bioctaédriques isolées $[M_2F_{11}]$ (2 octaèdres liés par un sommet)	$CsBa_2[Cr_2F_{11}]$
5	Chaînes d'octaèdres liés par 2 sommets, en position <i>trans</i> ou <i>cis</i>	K_2AlF_5 $BaAlF_5$
4,5	Unités bioctaédriques isolées $[M_2F_9]$ (2 octaèdres partagent une face)	$Cs_3[Fe_2F_9]$ $Cs_3[Ga_2F_9]$
4	Chaînes d'octaèdres liés par 2 arêtes	Na_2CuF_4
4	Chaînes triples d'octaèdres liés par 4 sommets	$KCrF_4$ $CsCrF_4$
4	Plans d'octaèdres liés par 4 sommets, avec les 2 fluors terminaux en position <i>trans</i> (plan simple) ou <i>cis</i> (plan plissé)	$KFeF_4$ $BaZnF_4$
3,5	Doubles plans d'octaèdres	$K_3Zn_2F_7$
3	Chaînes d'octaèdres partageant 2 faces	$CsNiF_3$
3	Enchaînement tridimensionnel d'octaèdres partageant tous leurs sommets	Pérovskite $KMnF_3$

La cristallographie des fluorures ayant un rapport atomique $F/M \leq 6$ comporte de nombreuses structures à octaèdres isolés (dans ce cas : $F/M = 6$). En effet, cet arrangement permet le mieux, compte tenu du fort caractère ionique de la liaison métal-fluor, de minimiser les répulsions électrostatiques entre cations M de charges élevées. Il devrait donc en résulter, *a priori*, une faible probabilité d'existence d'associations d'octaèdres, puisque de telles « condensations » rapprochent les petits ions M les uns des autres et augmentent les répulsions intercationiques. La plupart des exemples suivants ont été choisis pour illustrer une réalité qui défie souvent cette prédiction.

Fluorures à octaèdres isolés

Les fluorures de type elpasolithe, du nom du minéral NaK_2AlF_6 [5], ne comportent que des octaèdres $[\text{MF}_6]$ isolés. Des anions complexes $[\text{AlF}_6]^{3-}$ sont aux nœuds d'un réseau cubique à faces centrées, tandis que les cations Na^+ et K^+ occupent la totalité des interstices « octaédriques » et « tétraédriques » (figure 1). Si la coordinence de Na^+ est bien 6, celle de K^+ est en fait 12, conformément à sa taille ($r_{\text{Na}^+} = 1,02 \text{ \AA}$; $r_{\text{K}^+} = 1,64 \text{ \AA}$ [3]) et au fait que ce sont les anions $[\text{AlF}_6]^{3-}$ qui créent les interstices. En effet, chaque Na^+ « voit » un sommet F^- de 6 octaèdres différents, alors que chaque K^+ « voit » une face triangulaire de 4 octaèdres différents ($3 \times 4 = 12$). De très nombreux fluorures présentant cette structure ont été identifiés, en raison d'une substitution aisée du cation Al^{3+} par d'autres cations trivalents, y compris Cu^{3+} , qui pourtant est relativement peu fréquent, car il ne peut être obtenu, dans le cas des fluorures, que par oxydation sous difluor d'un sel de cuivre II. La cryolithé Na_3AlF_6 , fluorure naturel de symétrie monoclinique, est une elpasolithe distordue.

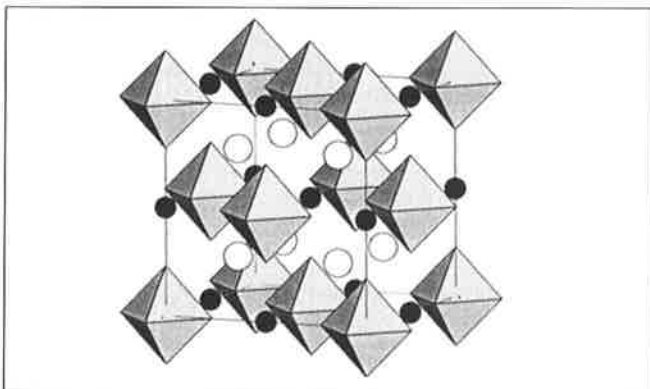


Figure 1 - Vue en perspective de la maille de NaK_2AlF_6 (cercles clairs : atomes de potassium ; cercles foncés : atomes de sodium).

Fluorures à unités bioctaédriques isolées

Il existe 3 façons d'associer 2 octaèdres $[\text{MF}_6]$: par un sommet, par une arête ou par une face ; les répulsions intercationiques croissant avec le nombre des fluors partagés.

– Les 2 octaèdres sont liés par un sommet. Bien que les répulsions intercationiques soient relativement faibles dans ce cas, seul un exemple est connu : celui du fluorure

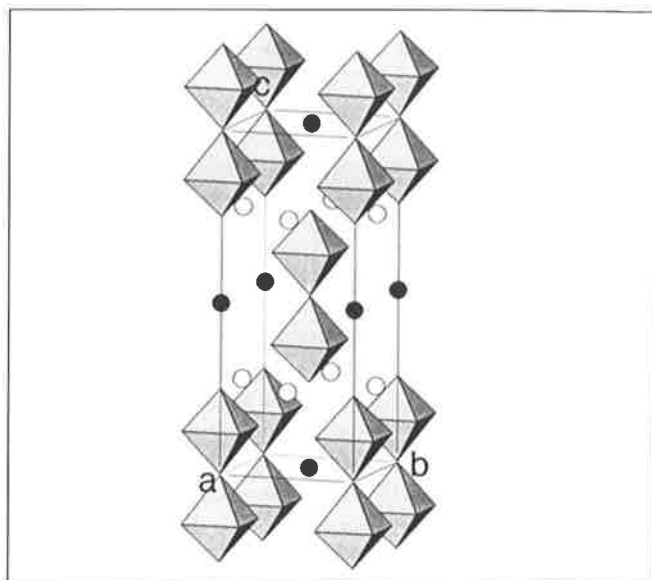


Figure 2 - Vue en perspective de la maille de $\text{CsBa}_2\text{Cr}_2\text{F}_{11}$ (cercles clairs : atomes de baryum ; cercles foncés : atomes de césium).

$\text{CsBa}_2\text{Cr}_2\text{F}_{11}$, de symétrie quadratique, dans lequel il est impossible de substituer, sans que l'on sache exactement pourquoi, le cation Cr^{3+} par n'importe quel autre (figure 2) [6]. Cette structure peut être considérée comme un cas d'école, car mettant en jeu des unités bioctaédriques isolées, elle est une matrice de choix pour l'étude des interactions magnétiques entre 2 cations d^3 isolés.

– Les 2 octaèdres sont liés par une arête : aucun fluorure présentant uniquement cette forme d'association n'a été signalé. Sa formulation serait du type $\text{A}_m[\text{M}_2\text{F}_{10}]$. Toutefois, de telles entités bioctaédriques ont été mises en évidence dans des structures plus complexes, comme dans $\text{Sr}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$ par exemple [7].

– Les 2 octaèdres sont liés par une face : ce mode de liaison ne devrait pas être observé, puisqu'il contraint les cations métalliques situés dans les octaèdres à se rapprocher énormément. Deux fluorures correspondant à ce type de condensation de deux octaèdres ont cependant été identifiés : $\text{Cs}_3\text{Fe}_2\text{F}_9$ [1] et $\text{Cs}_3\text{Ga}_2\text{F}_9$ [8]. Il est remarquable qu'à chaque fois que des octaèdres se lient par des faces, que ce soit dans des entités bioctaédriques, des chaînes (CsNiF_3 [1]) ou des plans ($\text{Cs}_7\text{Ni}_4\text{F}_{15}$, $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{F}_{10}$, $\text{Cs}_6\text{Ni}_5\text{F}_{16}$ [1]), le contre-ion qui assure la cohésion du solide est le césium !

Fluorures à unités polyoctaédriques isolées

Ce groupe inclut de très nombreuses dispositions, puisqu'il est possible d'y classer des composés à unités isolées tri-, tétra-, penta-, hexa-... polyoctaédriques. Pourtant, il ne comporte que très peu de représentants, car on observe que dès que plusieurs octaèdres s'associent, ils forment préférentiellement des chaînes, des plans ou des arrangements tridimensionnels, plutôt que des unités polyoctaédriques isolées. La structure de $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ peut cependant se classer ici, car elle présente, cas unique pour un fluorure complexe, des unités tétraoctaédriques isolées (figure 3) [9].

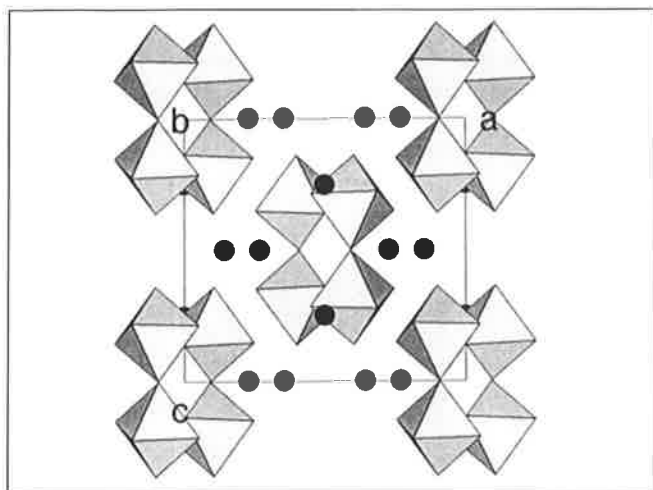


Figure 3 - Projection sur le plan (010) de la structure de $Ba_3Al_2F_{12}$ montrant les entités tétraoédriques $[Al_4F_{20}]$ (cercles foncés : atomes de baryum).

Fluorures à chaînes d'octaèdres

Le caractère non directionnel de la liaison ionique devrait naturellement conduire à des empilements tridimensionnels d'ions : des anions $[MF_6]^-$ isolés pour minimiser les répulsions intercationiques d'une part, des gros cations A^{q+} d'autre part. Échappant à cette logique les enchaînements unidimensionnels d'octaèdres sont fréquents et diversifiés à l'extrême : octaèdres liés par sommets positionnés en *trans* (K_2AlF_5 [10]) ou en *cis* (figure 4 : γ - $BaAlF_5$ [11]), liés par arêtes (Na_2CuF_4 [1]) ou même par faces ($CsNiF_3$ [1]).

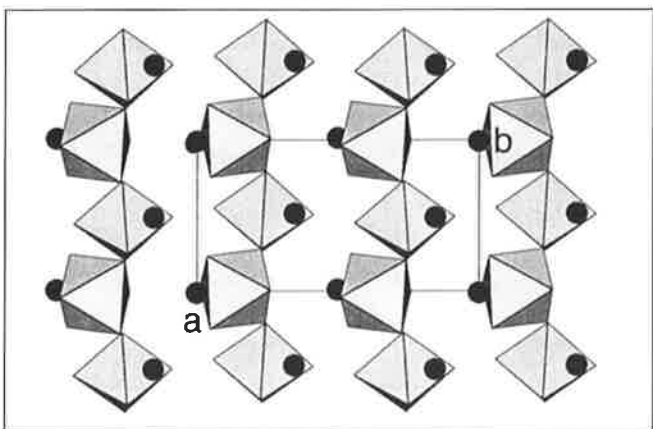


Figure 4 - Projection sur le plan (001) de la structure de γ - $BaAlF_5$ montrant les chaînes infinies $[AlF_3]$ (cercles foncés : atomes de baryum).

Ces chaînes d'octaèdres peuvent aussi s'associer en partageant des ions fluorures, donnant naissance à des doubles-chaînes comme dans Ba_2CoFeF_9 (figure 5) [12] et plus rarement à des chaînes triples comme dans $KCrF_4$ et $CsCrF_4$ [1]. Ces derniers composés sont intéressants d'un point de vue magnétique, car il y a coexistence de différents types d'interactions entre les cations paramagnétiques Cr^{3+} .

Les chaînes peuvent être encore plus complexes lorsque les octaèdres contiennent des cations différents, favorisant ainsi des associations diversifiées. C'est ainsi que l'on observe la formation d'une double-hélice dans $Ba_7CuFe_6F_{34}$: un octaèdre fluoré $[CuF_6]$ partage 4 sommets

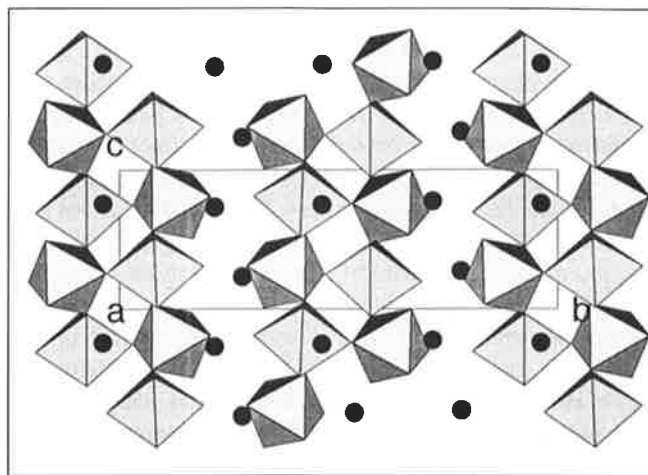


Figure 5 - Projection sur le plan (100) de la structure de Ba_2CoFeF_9 montrant les doubles-chaînes infinies $[CoFeF_9]$ (cercles foncés : atomes de baryum).

avec des octaèdres $[FeF_6]$, eux-mêmes connectés par 2 sommets positionnés en *cis*, le tout formant des chaînes isolées $[CuFe_6F_{34}]$ séparées par les cations Ba^{2+} (figure 6) [13]. On observera que dans ce composé l'octaèdre de cuivre est comprimé, fait rarissime pour un cation « Jahn-Teller » de configuration d^9 : il y a, en général, élongation de l'octaèdre de coordination.

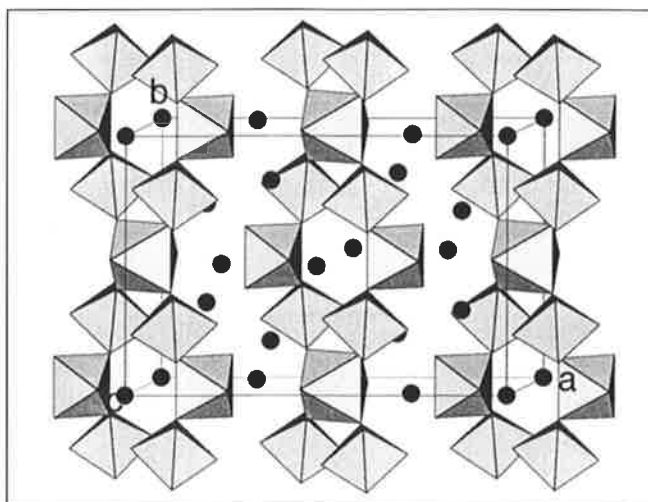


Figure 6 - Vue en perspective de la maille de $Ba_7CuFe_6F_{34}$ (cercles foncés : atomes de baryum).

Un autre mode d'enchaînement des octaèdres peut conduire à la formation de chaînes ramifiées, qui ne seront pas décrites ici, mais dont on peut imaginer à la fois la diversité et la complexité. C'est ce que l'on observe dans des fluorures comme $Ba_6Zn_7F_{26}$, $Ba_2Ni_3F_{10}$, $Ba_6Cu_{11}F_{34}$, $Ba_2Zn_7F_{18}$ [14], qui possèdent une chaîne centrale dont les octaèdres sont reliés par arêtes comme dans Na_2CuF_4 [1] et autour de laquelle viennent se greffer des octaèdres satellites liés par sommets ou arêtes.

Fluorures à plans d'octaèdres

Dans ces composés où 4 des 6 sommets des octaèdres sont partagés, le rapport $F/M = 4$. Les octaèdres se lient en

général par les sommets pour minimiser les répulsions intercationiques. Les cas les plus simples correspondent à la formation de plans qui ont, soit l'épaisseur d'un octaèdre avec les 2 fluors terminaux en *trans* comme dans KFeF_4 [1], soit l'épaisseur d'environ 2 octaèdres avec les 2 fluors terminaux en *cis* comme dans BaZnF_4 [1] : les plans sont alors plissés.

Par le jeu des connexions mixtes, les plans d'octaèdres vont pouvoir présenter des architectures d'une très grande diversité. Par exemple dans $\beta\text{-RbAlF}_4$, la disposition des octaèdres conduit à la formation de tunnels à sections triangulaires, carrées et pentagonales [1]. A titre anecdotique, la structure de $\text{CsBaCr}_3\text{F}_{12}$ peut être comparée à la mosaïque du plafond du Palais Beyt-el-Tcheleby du Caire. Des artistes Arabes avaient déjà imaginé au XVIII^e siècle un dessin qui correspond tout à fait au mode d'enchaînement des octaèdres fluorés $[\text{CrF}_6]$ dans la structure de $\text{CsBaCr}_3\text{F}_{12}$ avec formation de motifs hexagonaux, triangulaires et losanges (figure 7) [15].

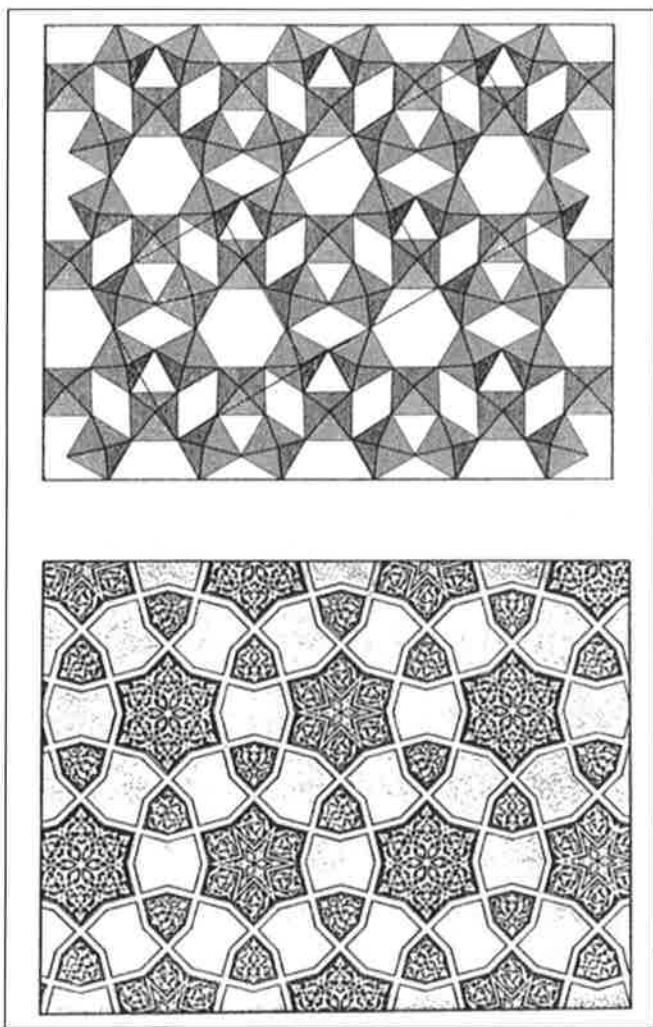


Figure 7 - Vue d'une couche $[\text{Cr}_3\text{F}_{12}]$ d'octaèdres dans la structure de $\text{CsBaCr}_3\text{F}_{12}$ et comparaison avec la mosaïque du plafond du Palais Beyt-el-Tcheleby du Caire.

Fluorures à enchaînements tridimensionnels d'octaèdres

Une famille très importante de fluorures présentant cette caractéristique est celle des perovskites AMF_3 , car A et M

peuvent être très divers ($\text{A}^1 = \text{K, Rb, Cs} \dots$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni, Fe, Co} \dots$ [1]). On observe dans ce type structural des enchaînements tridimensionnels d'octaèdres qui partagent tous leurs sommets (figure 8), minimisant ainsi les répulsions électrostatiques entre cations M bivalents.

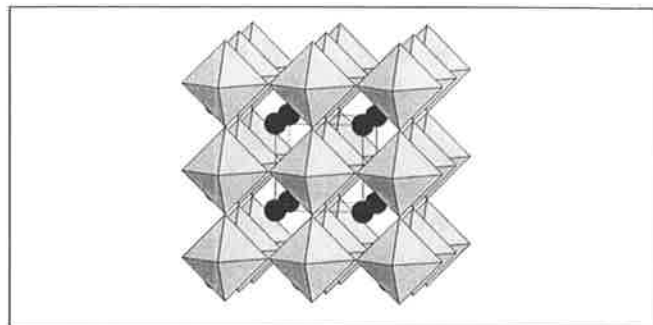


Figure 8 - Vue en perspective de la maille perovskite AMF_3 (cercles foncés : atomes A).

Certaines structures peuvent également présenter des associations d'octaèdres mettant en jeu des nombres différents de sommets. C'est le cas de $\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{AlF}_{11}$ dans lequel des chaînes vrillées d'octaèdres de cuivre, liés entre eux alternativement par une arête et un sommet, sont connectées par des octaèdres d'aluminium qui partagent une arête et deux sommets (figure 9) [16]. Ce genre de connexion est nécessairement rare, car il rapproche notablement les petits cations et augmente ainsi les répulsions intercationiques.

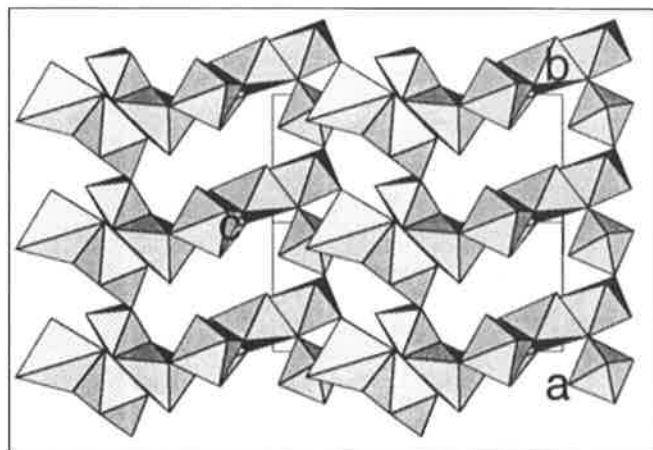


Figure 9 - Projection sur le plan (110) de la structure partielle de $\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{AlF}_{11}$ montrant un enchaînement tridimensionnel de chaînes vrillées d'octaèdres $[\text{CuF}_6]$ connectées par des octaèdres $[\text{AlF}_6]$.

Fluorures à ions fluorures « indépendants »

Dans toutes les structures de fluorures décrites jusqu'ici le rapport F/M est inférieur ou égal à 6. Quand ce rapport est supérieur à 6, ce qui est observé pour un certain nombre de composés, Ba_2ZrF_8 (F/Zr = 8) [17], Ba_3AlF_9 (F/Al = 9) [18] par exemple, deux possibilités peuvent être envisagées : ou bien la coordinence du métal est supérieure à 6, ce qui est le cas dans Ba_2ZrF_8 où le zirconium IV, assez volumineux ($r^+ = 0,84 \text{ \AA}$ [3]), adopte la coordinence 8 ; ou bien il existe dans la structure, en plus des octaèdres fluorés, des ions fluorures « indépendants » qui ne sont pas liés au métal M.

Ces ions fluorures sont dans ce cas en environnement tétraédrique $[FA_4]$ des gros cations A^{2+} .

Un exemple est donné par le composé $Pb_8Fe^{III}_2Fe^{II}F_{24}$ ($F/M = 8$). Dans ce fluorure, il n'existe pas d'octaèdres fluorés isolés, mais des chaînes infinies $[Fe^{II}Fe^{III}_2F_{14}]$ dans lesquelles un octaèdre de fer(II) partage 4 sommets avec 4 octaèdres de fer(III), chacun étant connecté aux octaèdres de fer(II) par 2 sommets positionnés en *cis*. Les fluors « indépendants » se retrouvent dans des tétraèdres $[FPb_4]$, connectés entre eux comme dans la structure fluorine (figure 10) [19].

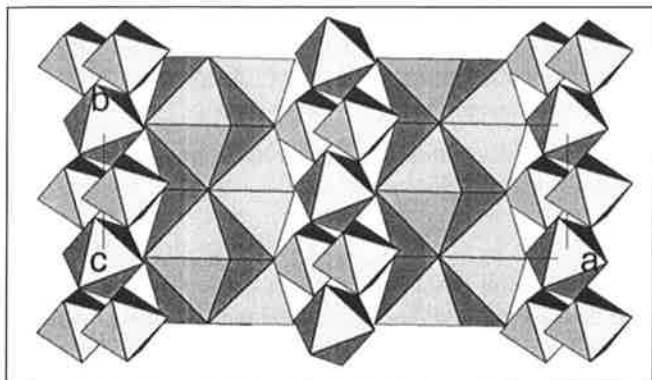


Figure 10 - Projection de la structure de $Pb_8Fe_3F_{24}$, montrant les chaînes infinies $[Fe^{II}Fe^{III}_2F_{14}]$ séparées par des blocs de tétraèdres $[FPb_4]$ de type fluorine.

Peu fréquents, pour l'instant, sont les fluorures complexes dans lesquels existent des ions fluorures « indépendants » ; mais depuis quelques années de nouveaux composés ont été trouvés, notamment dans une grande famille de formule générale $A_3M_3F_{19}$.

Conclusion

La description des structures cristallines des fluorures complexes est principalement basée sur des modes d'arrangements d'octaèdres fluorés. Ces arrangements sont très variés, ce qui conduit à une cristallographie passionnante par la diversité et même l'esthétique de certains types structuraux rencontrés.

Le cristallographe peut imaginer un mode d'arrangement, en déduire la composition chimique et essayer de synthétiser le fluorure correspondant. L'expérience n'est pas toujours concluante, car l'énergie réticulaire reste le vrai critère déterminant la stabilité du solide ionique. C'est donc surtout la recherche systématique de nouveaux fluorures qui a permis de découvrir des types structuraux nouveaux, révélant des architectures atomiques que le chimiste n'aurait jamais osé imaginer s'il s'en était tenu aux règles du modèle ionique traditionnel.

Références

- [1] Massa W., Babel D., *Chem. Rev.*, **1988**, 88, p. 275.
- [2] Babel D., Tressaud A., *Materials Science Series, Inorganic Solid Fluorides*, Academic Press, P. Hagenmuller Editor, **1985**, p. 78.
- [3] Shannon R.D., *Acta Cryst.*, **1976**, A32, p. 751.

- [4] Gredin P., thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie, Paris, **1994**.
- [5] Morss L.R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1974**, 36, p. 3876.
- [6] Férey G., Renaudin J., de Kozak A., Mary Y., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1989**, 26, p. 427.
- [7] Graulich J., Babel D., *Z. anorg. allg. Chem.*, **1991**, 597, p. 51.
- [8] de Kozak A., Mary Y., Gredin P., Renaudin J., Férey G., Babel D., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1994**, 31, p. 115.
- [9] Domesle R., Hoppe R., *Z. anorg. allg. Chem.*, **1982**, 495, p. 27.
- [10] de Kozak A., Gredin P., Pierrard A., Renaudin J., *J. Fluorine Chem.*, **1996**, 77, p. 39.
- [11] Le Bail A., Férey G., Mercier A.M., de Kozak A., Samouël M., *J. Solid State Chem.*, **1990**, 89, p. 282.
- [12] de Kozak A., Leblanc M., Samouël M., Férey G., de Pape R., *Rev. Chim. Min.*, **1981**, 18, p. 659.
- [13] Renaudin J., Férey G., de Kozak A., Samouël M., *Rev. Chim. Min.*, **1987**, 24, p. 295.
- [14] Renaudin J., Férey G., de Kozak A., Samouël M., *Rev. Chim. Min.*, **1986**, 23, p. 497.
- [15] Férey G., Renaudin J., de Kozak A., Mary Y., *Z. Krist.*, **1989**, 189, p. 181.
- [16] Dupont N., de Kozak A., Gredin P., Samouël M., *Z. anorg. allg. Chem.*, **1998**, 624, p. 331.
- [17] Laval J.P., thèse de doctorat, université de Limoges, **1984**.
- [18] Renaudin J., Férey G., de Kozak A., Samouël M., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1990**, 27, p. 571.
- [19] Pierrard A., de Kozak A., Gredin P., Renaudin J., *Z. anorg. allg. Chem.*, **1995**, 621, p. 1053.



La recherche en Chimie à l'USTL et à l'ENSCL

Principaux thèmes de recherche :

- Nouveaux matériaux (céramiques, polymères, verres)
- Chimie de formulation - Composés à action biologique et médicaments - Synthèse organique
- Catalyse
- Métallurgie
- Caractérisations mécaniques, optiques, électriques
- Analyse et Traitement de surfaces - Ignifugation
- Instrumentation spectroscopique
- Combustion

En chiffres :

- 7 laboratoires associés au CNRS
- 2 laboratoires de recherche propres de l'enseignement supérieur
- 1 école doctorale pluridisciplinaire
- Effectif : 400 personnes

Correspondants pour toute information :

- Jean-Claude BOIVIN
Responsable Recherche de l'ENSCL
BP 108 - 59652 Villeneuve D'Ascq cedex
Tél. : 03 20 43 48 95 ou 03 20 43 41 24
- Jean-Pierre SAWERYSYN
Responsable Recherche de l'UFR de Chimie - USTL
59655 Villeneuve d'Ascq cedex
Tél. : 03 20 43 65 62 ou 03 20 43 45 58

Les verres de fluorures

Jacques Lucas* professeur

Summary : *Fluorides glasses*

Key advances in the field of fluoride glasses include developments leading to a better knowledge of these exotic glasses for the design of sophisticated optical objects, such as single mode waveguides in the planar, channel or fiber configuration. When doped with appropriate rare earth ions, this low phonon vitreous matrix allows the observation of phenomena such as optical up-conversion, laser oscillation and optical amplification. Practical devices have been developed for applications in the area of telecommunications or laser sources.

Mots clés : *Fibre laser, amplification optique, guide d'ondes planaires, échange ionique, dépôt phase vapeur.*

Key-words : *Fiber laser, optical amplification, planar waveguide, ionic exchange, vapor deposition.*

L'image traditionnelle du verre est le plus souvent associée à la grande industrie au travers de produits à très vaste diffusion dans les secteurs de l'emballage, du bâtiment, de la chimie et de l'industrie alimentaire. En marge de ces productions de masse, qui nécessitent une parfaite maîtrise de l'engineering de compositions vitreuses complexes à base de silicates, se sont développés des domaines de très haute technologie où le verre, par ses fonctions optiques, s'est révélé comme un matériau unique et irremplaçable. La révolution des transmissions par fibres optiques de verre de silice a, par exemple, contribué à réexaminer à la hausse les performances et les avantages intrinsèques de cet étrange état de la matière : on rappelle qu'un verre, liquide figé, c'est-à-dire matériau hors d'équilibre, est un défi permanent à la thermodynamique. En effet, chauffé au-delà d'un seuil critique appelé température de transition vitreuse, le verre, s'il ne cristallise pas, va se comporter comme un solide plastique suffisamment malléable pour pouvoir être mis en forme par soufflage, moulage, pressage ou fibrage. Cet avantage unique sur les composés traditionnels de la chimie du solide se paye, toutefois, par une compétition verre-cristal permanente, qui peut amener à une diminution voire à la destruction des propriétés de transparence optique.

Ce défi peut se transformer en un véritable cauchemar quand on passe des verres d'oxydes comme les silicates, phosphates et borates pour tenter de vitrifier des compositions de la famille des fluorures [1].

Former un verre consiste à provoquer et contrôler un processus de polymérisation partielle du bain fondu conduisant à une augmentation significative de la viscosité du liquidus. Au refroidissement, la diffusion des ions très fortement associés sera suffisamment ralentie pour empêcher la formation de quelques mailles élémentaires, c'est-à-dire la nucléation de microcristallites.

Compte tenu de la situation très particulière du fluor, le pari de créer un liquidus très associé par liaison covalente se heurte ici à deux obstacles. Le premier est lié à la formation de composés ioniques cristallins gouvernée par des forces coulombiennes, le second à la nucléation de molécules volatiles modifiant en permanence la composition des bains.

Le rôle du chimiste est donc de découvrir des compositions complexes de fluorures permettant d'osciller entre ces deux situations extrêmes.

Un grand nombre de compositions fluorées ont été vitrifiées, en particulier par trempe rapide du bain. Les échantillons se présentent alors sous forme d'éclats, dont la qualité optique est médiocre, et qui cristallisent rapidement au chauffage [2].

En réalité, la combinaison d'un nombre très limité de fluorures conduit à des verres permettant la préparation de véritables objets optiques. Le critère ultime de stabilité est l'aptitude du verre à être élaboré à l'état de fibres optiques monomodes : c'est dans cette configuration optique originale, qui sera discutée ultérieurement, que ces verres trouvent une partie de leur intérêt technologique.

Les quatre fluorures qui peuvent être déclarés « formateur de verre » sont les fluorures de zirconium ZrF_4 , d'aluminium AlF_3 , de gallium GaF_3 et d'indium InF_3 . Dans tous les cas, la présence de ces fluorures seuls n'est pas suffisante et les compositions de verres optimisés sont toujours complexes. Le jeu chimique consiste à établir une compétition entre les différentes espèces cristallines qui peuvent nucléer ; cette compétition, appelée principe de confusion, a pour effet de retarder la transformation verre-cristal. Pour information, le verre de fluorure commercial dont l'acronyme est ZBLAN correspond à la composition $55ZrF_4, 18BaF_2, 5LaF_3, 4AlF_3, 18NaF$.

Les avancées remarquables dans le domaine, durant la dernière décennie, se situent dans deux directions : d'une part, le développement de fibres lasers et d'amplificateurs optiques et, d'autre part, la mise au point de méthodologies conduisant à une meilleure maîtrise du verre, permettant par exemple son élaboration à partir de la phase vapeur ou la modification contrôlée de sa surface.

* Laboratoire verres et céramiques UMR 6512, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes.
Tél. : 02.99.28.62.60. Fax : 02.99.28.16.00.
E-mail : jacques.lucas@univ-rennes1.fr

Fibres lasers et amplificateurs optiques

La réalisation d'un laser fibre ou d'un amplificateur passe par une étape clé très délicate qui consiste en la préparation d'une fibre monomode. Dans cette opération très difficile, qui nécessite un contrôle parfait des phénomènes de dévitrification, il faut réaliser une fibre à double indice de réfraction appelée cœur-gaine. L'indice n du verre de cœur doit être supérieur à celui de la gaine pour que la lumière, injectée dans la fibre, se concentre surtout dans le cœur. Pour que la propagation soit de bonne qualité, il convient que la fibre soit monomode avec un diamètre de cœur qui soit de l'ordre de la longueur d'onde, c'est-à-dire quelques microns, alors que le diamètre total de la fibre est de 150 à 200 μm . Cette configuration conduit à un confinement optique maximal, permettant de pomper avec efficacité des ions de terres rares, qui ont été préalablement introduits dans le verre de cœur. L'objet optique final, qui est schématiquement représenté *figure 1*, est très difficile à réaliser et demande la maîtrise de la préparation d'un **verre de cœur** dopé très pur, ayant un indice de réfraction supérieur au **verre de gaine**. Le premier est élaboré sous forme de barreau, le second sous forme de tube par coulée-rotation. L'ensemble « barreau dans tube » est fibré pour diminuer le diamètre de cette préforme jusqu'à quelques millimètres : l'aiguille obtenue est introduite dans un nouveau tube et l'ensemble est de nouveau fibré. Ce double fibrage augmente les risques de cristallisation mais est nécessaire pour obtenir un cœur de quelques microns.

Cette matrice fluorée originale, ainsi que sa configuration optique très spécifique, permet de développer une spectroscopie des terres rares inédite au moins pour trois raisons :

1) le champ de ligand n'est dû qu'à un environnement d'ions fluor,

2) l'énergie de phonons de la matrice fluorée ($W_p = 550 \text{ cm}^{-1}$), due aux modes de vibration des polyèdres moyens MF_8 , est basse comparée au verre de silice ($W_p = 1100 \text{ cm}^{-1}$) dominé par les vibrations des tétraèdres SiO_4 ,

3) la lumière de pompe est principalement concentrée dans le cœur de la fibre où se trouvent les lanthanides.

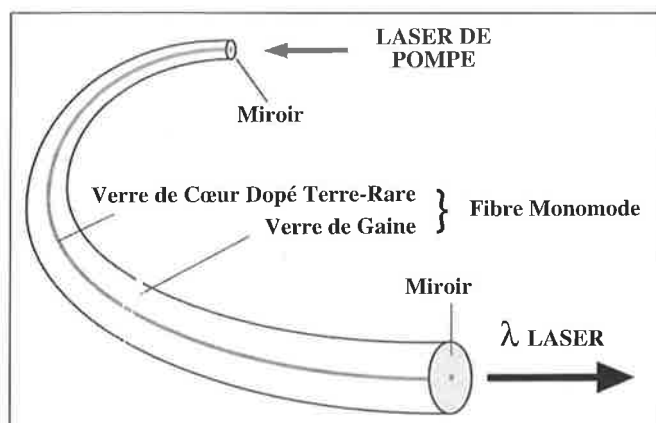


Figure 1 - Fibre optique en verres de fluorures opérant en régime monomode. Ceci signifie que le cœur de la fibre fait quelques microns de diamètre pour un diamètre total voisin de 200 μm . Le cœur est dopé par des terres rares et a une composition telle que l'indice du verre de cœur soit supérieur au verre de gaine. Cet objet optique peut fonctionner comme un laser ou un amplificateur optique.

Cette situation unique autorise des excitations et des émissions dans un très large domaine spectral, typiquement de l'UV jusqu'à 4 μm , avec de très faibles taux de désexcitations non radiatives, c'est-à-dire de dissipation de chaleur. Dans un certain nombre de cas, on observe que les temps de vie des niveaux excités sont suffisamment longs pour conduire à des potentialités d'absorption dans ces états excités, résultant en des phénomènes d'up-conversion ou d'addition de photons. Par exemple, en excitant l'ion thulium Tm^{3+} par de la lumière IR, on obtient une émission bleue alors que, dans les mêmes conditions, la couleur émise sera verte si l'ion dopant est l'erbium Er^{3+} . La *figure 2* illustre bien ce processus d'absorption à 3 photons dans l'état excité où des photons de pompe de longueur d'onde $\lambda = 1130 \text{ nm}$ permettent de peupler successivement les états $^3\text{H}_5$ puis $^3\text{F}_4$ et enfin $^1\text{G}_4$, provoquant ainsi une émission bleue à 480 nm [3].

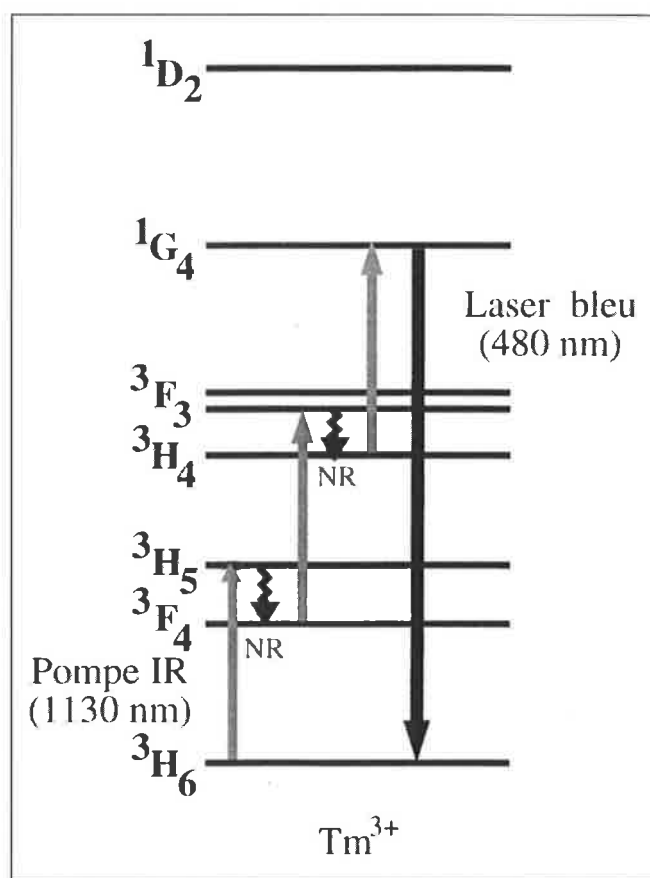


Figure 2 - Mécanisme d'émission de lumière bleue à partir d'une excitation infrarouge dans une fibre laser de verres de fluorures dopés aux ions Tm^{3+} . L'addition de trois photons IR permet l'excitation de niveau supérieur 1G_4 qui se désexcite en émettant du bleu à 480 nm. Une partie de l'excitation est perdue sous forme de désexcitation non radiative (NR), c'est-à-dire de chaleur.

Ces fibres dopées constituent d'excellentes cavités optiques, dans lesquelles des oscillations Laser peuvent être produites, à condition de réaliser une structure résonnante obtenue en plaçant des miroirs aux extrémités de la fibre. Ces guides d'ondes fluorés ont permis l'observation de plus d'une cinquantaine de raies laser correspondant à des émissions allant de l'IR moyen avec la raie de l'holmium Ho^{3+} à 3,9 μm , jusqu'au domaine de l'UV en exploitant les capacités du néodyme Nd^{3+} de générer des phénomènes d'up-conversion [4].

Les longueurs d'ondes les plus remarquables, dans ce domaine spectral, sont le bleu et le vert, utilisables pour la lecture de « compact disc » à haute densité de stockage, l'émission à 1,55 μm de Er^{3+} , parce qu'elle est située dans le domaine de sécurité oculaire, et les raies laser à 2,9-3,5 ou 3,9 μm du moyen IR, région spectrale pauvre en émissions.

La transmission d'informations par fibres est dépendante du problème de pertes optiques qui nécessitent une régénération périodique du signal. Pour des raisons de compatibilité avec le domaine d'ultra transparence de la silice, les longueurs d'ondes qui portent l'information télécom se situent à 1,55 et 1,30 μm . Pour amplifier ces deux signaux, il faut donc développer des systèmes optiques parfaitement ajustés à ces deux longueurs d'ondes et qui puissent être insérés en ligne dans le système de transmission. Cette exigence est satisfaite par des fibres fluorées dopées par Er^{3+} et Pr^{3+} qui présentent respectivement des émissions à 1,55 et 1,30 μm [5]. Ces amplificateurs optiques représentés sur la *figure 3* sont actuellement des produits commerciaux développés par Alcatel et Nippon Telegraph Telephone.

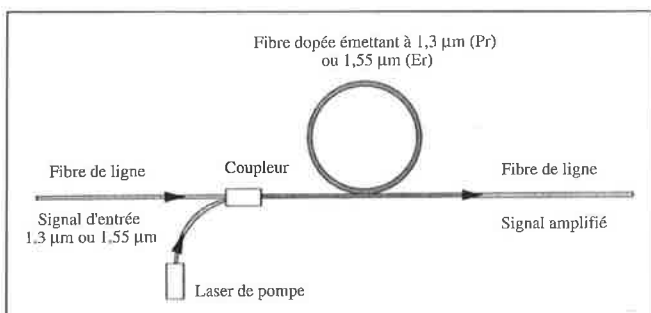


Figure 3 - Fibres en verres de fluorures dopés Er^{3+} ou Pr^{3+} pour la réalisation d'amplificateurs optiques qui servent à régénérer le signal Télécom porté par les longueurs d'ondes 1,30 ou 1,55 μm . Cet amplificateur est inséré en ligne dans les systèmes de télécommunication et réamplifie à peu près tous les 80 km le signal affaibli par sa propagation dans la fibre de silice.

Au-delà de ces applications, dites actives, les fibres fluorées constituent également des guides d'ondes infrarouges remarquables pour des fonctions optiques passives. Le rôle de la fibre est alors de transporter le maximum de lumière, depuis une source qui peut être un laser, ou un corps noir, vers une cible ou un détecteur. La fenêtre optique de la fibre, pour des distances moyennes, c'est à dire de un à quelques mètres, s'étend de l'UV proche jusqu'à la coupure IR située aux environs de 4 à 5 μm .

Un certain nombre de systèmes basés sur cette fonction de guide de lumière ont été développés, par exemple pour des applications en chirurgie, en couplant une fibre fluorée et un laser erbium YAG émettant à 2,9 μm . Cette radiation, bien transmise par la fibre, est par contre très bien absorbée par une cible contenant de l'eau comme les tissus vivants, et constitue un scalpel laser d'une très grande efficacité. Des expériences de radiométrie, permettant des mesures de température sans contact, ont été réalisées en transportant au moyen de la fibre l'émission d'un corps chaud vers un détecteur infrarouge. Dans la limite de la bande spectrale de la fibre, il est aussi possible d'effectuer des analyses IR à distance en déportant la cellule de mesure au moyen de la fibre.

En marge de ces percées technologiques ayant abouti à des produits quasiment commerciaux, il faut mentionner deux événements scientifiques remarquables qui se situent également dans le domaine de l'optique. Le premier correspond au phénomène connu sous le nom de fluorescence anti-Stokes et peut avoir comme conséquence directe le refroidissement optique d'un solide. Dans le cas présent, il s'agit d'un verre de fluorure ZBLAN dopé par des ions ytterbium Yb^{3+} qui, sous pompage laser, émet une fluorescence dans le proche infrarouge. Dans ce cas très particulier et très favorable, le verre est excité à une longueur d'onde donnée et émet à une longueur d'onde plus courte, ce qui signifie que, pour chaque photon, l'énergie irradiée est supérieure à l'énergie absorbée. En conséquence, on observe que de l'énergie de phonons, c'est-à-dire de la chaleur, doit être extraite du solide pour assister la fluorescence. Cette absorption d'énergie thermique, pour produire de l'émission de lumière, demande des conditions spectroscopiques spéciales qui, pour le moment, n'ont été satisfaites que dans le système à deux niveaux de l'ion Yb^{3+} utilisé comme dopant dans une matrice verre de fluorures [6].

Le second événement, en termes de propriété optique inhabituelle de ces verres, est associé à leur capacité à être photoréfractif quand ils sont correctement dopés puis irradiés par de la lumière UV. Le défi est, ici, de perturber localement la structure du verre, en utilisant l'impact d'un faisceau laser, dont la longueur d'onde est ajustée à un niveau d'absorption du dopant, qui peut être une terre rare comme Ce^{3+} , Eu^{2+} , Ho^{3+} , etc., ou le plomb Pb^{2+} .

Le risque majeur, au cours de cette irradiation, est dû aux probabilités non nulles d'exciter les électrons de liaisons et de générer des phénomènes de photoionisation, voire de photoablation du matériau. L'ajustement entre longueur d'onde de pompe et band-gap est donc crucial et critique, pour que, après l'irradiation, par les pulses de laser UV, la zone éclairée voit son indice de réfraction augmenter tout en gardant de bonnes qualités optiques. Cette photosensibilité, observée pour la première fois au CNET, a été mise à profit pour inscrire des réseaux de Bragg sur des fibres fluorées [7]. Le même phénomène a été reproduit sur la surface d'échantillons massifs et sur des couches minces de verres.

Une meilleure maîtrise du génie des procédés

On a déjà signalé que la fabrication de fibres monomodes constituait une prouesse technologique, compte tenu de la forte tendance des verres de fluorures à la dévitrification, entraînant des risques importants de perte de leur qualité de transparence.

Au-delà du guidage de la lumière dans des configurations optiques type fibre, il existe également des besoins de développer une optique intégrée sur verres de fluorures ayant pour objectif la réalisation de guides plans ou canaux sur des substrats massifs. Ces études ont été menées, pour l'essentiel en France, dans le cadre d'un groupement de recherches supporté par France Télécom et associant les universités de Rennes, Le Mans, Lyon et Grenoble.

Deux approches très différentes ont été suivies pour confiner la lumière dans des structures microniques, dont la

géométrie permet aux photons de se propager, soit dans des plans, soit dans des structures plus confinées, c'est-à-dire des canaux enterrés ou non.

L'objectif de ces recherches est de rendre ces guides d'ondes actifs, en les dopant par des terres rares, permettant ainsi de réaliser des amplificateurs optiques ou des microlasers très compacts.

L'université du Maine a réussi à mettre au point des compositions de fluorures, dites PZG, à base de PbF_2 , ZnF_2 et GaF_3 qui, par chauffage, donnent des vapeurs suffisamment associées pour que, par condensation sur un substrat froid comme un monocristal de fluorine par exemple, on obtienne des films minces de verres de fluorures ayant de bonnes qualités optiques [8]. C'est la première fois que l'on montre que l'état vitreux, hors d'équilibre, peut être obtenu sans passer par l'état de bains de fluorures fondus. La connaissance parfaite des diagrammes de phases des fluorures, et en particulier leurs pressions de vapeurs, permet d'entraîner, dans la phase gazeuse, des fluorures de terres rares qui servent à rendre actifs ces films minces de verres. Il est possible, par des techniques de masquage et par maîtrise des paramètres d'évaporation, de produire des guides d'ondes confinés ou enterrés, en faisant varier localement la composition des couches, c'est-à-dire leur indice de réfraction. La figure 4 représente des couches minces optiques de ces verres dont l'acronyme est PZG.

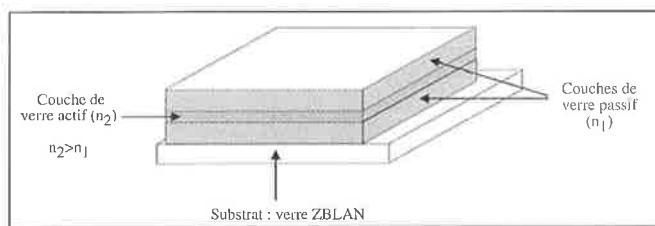


Figure 4 - Dépôts de couches de verres de fluorures de la famille dite PZG (plomb, zinc, gallium). La couche centrale peut être activée par des terres rares et possède une composition qui augmente légèrement son indice de réfraction et qui la transforme donc en guide d'onde optique. Le substrat où se dépose le verre est, par exemple, du verre de fluorures de la famille ZBLAN.

La voie choisie par l'université de Rennes est celle de la modification de la surface d'un verre, par échange ionique, partant du principe que le remplacement d'un ion par un autre ion plus polarisable se traduit dans la zone d'échange, par une augmentation de l'indice de réfraction. Différents procédés d'échanges ont été étudiés, en particulier ceux mettant en jeu des substitutions cationiques entre les ions Na^+ du verre et des ions K^+ ou Li^+ présents dans un bain de sels organiques, tels que les palmitates alcalins. Le meilleur contrôle de la modification de l'indice de surface a été, en fait, obtenu par échange anionique en maîtrisant la substitution partielle des ions fluor du réseau vitreux par des ions OH^- ou Cl^- . Cette opération peut se réaliser en traitant la surface du verre par de la vapeur d'eau ou lors d'une corrosion par l'humidité atmosphérique. L'introduction d'ions chlore, contrairement aux ions hydroxydes, ne modifie pas l'énergie de phonons du verre s'effectue par un traitement au gaz HCl à des températures voisines de la transition vitreuse T_g , c'est-à-dire aux environs de 250°C . On constate que quand 20 % des ions fluor de surface sont substitués par des ions

chlore, l'indice varie de $n = 1,6$ à $n = 1,5$ à l'intérieur du verre. Ce taux de substitution doit être considéré comme limite. Au-delà, la couche échangée perd rapidement ses qualités optiques, du fait des propriétés d'émission des terres rares. Par des masquages appropriés, on a pu réaliser des guides d'ondes monomodes comme celui représenté sur la figure 5. On peut également les enterrer en traitant la surface du guide par du gaz HF . Cette opération permet de reconstituer une surface de verre entièrement fluorée, donc stable vis-à-vis de la corrosion, tout en maintenant un gradient d'indice à l'intérieur du matériau en raison de la présence des ions chlore piégés dans le verre. Selon la nature du masque, des structures optiques beaucoup plus complexes, comme des diviseurs de faisceau, peuvent être inscrites à la surface du verre.

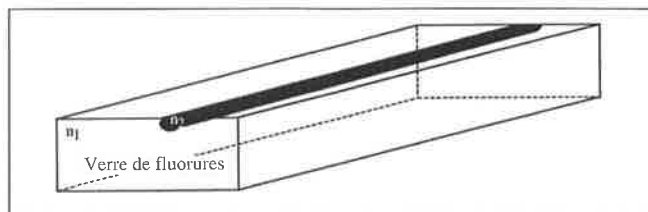


Figure 5 - Guide d'onde optique en verre de fluorures obtenu par échange anionique entre les ions fluor du verre et des ions chlore apportés par traitement HCl gazeux, et qui augmente localement l'indice de réfraction. En réalisant des masques appropriés, on réalise ces guides de lumière qui, activés par des terres rares, permettent la réalisation de microlasers.

Conclusion

Les espoirs mis dans la technologie des verres de fluorures dans les années 80 n'a pas encore permis de démontrer raisonnablement la faisabilité de fibres pour des télécommunications à longues distances sans répéteurs. Cependant, tous les acquis technologiques obtenus durant cette période ont pu être transférés avec bénéfice pour la fabrication d'amplificateurs optiques et de fibres laser très performants. On peut penser que la deuxième génération d'objets optiques en verre de fluorures dérivera de guides plus compacts et plus intégrés, et fera appel aux procédés de dépôts en phase gazeuse ou d'échanges ioniques.

Malgré des efforts importants, faits en matière de recherches de compositions de plus en plus stables, il est fort probable que les évolutions dans ce domaine ne seront pas spectaculaires en raison de la spécificité de la chimie des fluorures. La synthèse de nouveaux verres se fera toujours dans cette zone étroite et dangereuse où l'on doit faire face en permanence aux risques de nucléation de composés ioniques, ou à la formation de fluorures moléculaires volatils.

Références

- [1] Lucas J., Fluoride glasses, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1997, p. 405.
- [2] Adam J.L., Lucas J., Fluoride glasses for laser amplifications, *Ann. Chim. Fr.*, 1995, 20, p. 261.
- [3] Sanders S., Waarts R.G., Mehuis D.G., Welch D.F., Laser diode pumped 106 mW blue up-conversion fiber laser, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67, p. 1815.

- [4] Schneider J., Fluoride fibre laser operating at 3.9 μm , *Electron. Lett.*, **1995**, 31, p. 1250.
- [5] Ainslie B.J., Davey S.T., Szebesta D., Williams J.R., Moore M.W., Whitley T., Wyatt R., A review of fluoride fibers for optical amplification, *J. Non Cryst. Sol.*, **1995**, 184, p. 225.
- [6] Epstein R.I., Buchwald M.I., Edwards B.C., Gosnell T.R., Mungan C.E., Observation of laser induced fluorescent cooling of a solid, *Nature*, **1995**, 377, p. 500.
- [7] Poignant H., Boj S., Delevaque E., Monerie M., Taunay T., Niay P., Bernage P., Xie W.Y., Efficiency and thermal behaviour of cerium doped fluorozirconate glass fibre Bragg grating, *Electron. Lett.*, **1994**, 19, p. 1269.
- [8] Jacoboni C., Perrot O., Boulard B., Vapour phase deposition of rare earth doped PZG glasses, *J. Non Cryst. Sol.*, **1995**, 184, p. 184.
- [9] Josse E., Fonteneau G., Lucas J., Low-phonon waveguides made by F/Cl exchange on fluoride glasses, *Mat. Res. Bull.*, **1997**, 32, p. 1139.

UNIVERSITE DE LA REUNION

Faculté des Sciences et Technologies

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Enseignements

- Chimie Physique
- Chimie Quantique
- Chimie Organique
- Chimie Minérale
- Chimie Végétale Appliquée
- Chimie Alimentaire
- Chimie Analytique

(Travaux dirigés et travaux pratiques assistés par ordinateur)

Effectifs : 13 enseignants-chercheurs

Sections

Premier cycle, Deug

- Sciences de la Matière
- Sciences de la Vie
- Sciences et Technologies pour l'Ingénieur
- Sciences de la Terre
- Biotechnologies et Bioindustries

Second cycle, Licence

- Licence de Sciences Physiques
- Licence de Biochimie

Maîtrise de Sciences et Techniques

mention «Valorisation chimique et biologique du végétal»

Troisième cycle

- D.E.A. (partie pratique)
- DOCTORAT EN SCIENCES : *mention «Chimie»*

Adresse : 15, avenue René Cassin - B.P. 7151 - 97715 Saint-Denis Messag. Cedex 9 - La Réunion-DOM-FRANCE
e-mail : smadja@iremia.univ-reunion.fr - Téléphone : 0 (262) 93 81 83 - Télécopie : 0 (262) 93 81 83

La pile à combustible et la voiture électrique

Jean-Claude Dubois* professeur

Summary : *The fuel cell and the electrical vehicle*

The fuel cell is an electrochemical generator able to transform directly the chemical energy of a gaseous fuel (hydrogen, natural gas, coke gas or methanol...) with a combustive (oxygen for example) in electricity, heat, water and carbon dioxide.

This article briefly describes at first the history of the fuel cell and after its working principle with the main reasons of its present development. Indeed, the fuel cell could be an alternative to the batteries for the electrically powered vehicles but also for other applications demanding autonomous electrical supply. The different types of fuel cells are described with their own performances. The proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) are more specially described. Examples of polymer membranes with their performances are given. The different programs in the EC and in the world are described as well as their applications in different domains such as the electrical powered car.

Mots clés : *Énergie, pile à combustible, voiture électrique.*

Key-words : *Energy, fuel cell, hydrogen, electric vehicle.*

L'idée de faire fonctionner un véhicule à l'électricité n'est pas nouvelle, et l'on peut voir au Musée de Compiègne la première voiture ayant dépassé les 100 km/h en 1899 : « *La jamais contente* », voiture électrique fonctionnant avec des batteries au plomb.

Bien que les voitures électriques à batteries soient déjà une réalité technologique, ce type de véhicule est lourdement handicapé jusqu'à maintenant par l'autonomie des batteries malgré les progrès réalisés dans ce domaine.

La pile à combustible peut être une alternative aux batteries pour la propulsion électrique, mais aussi pour d'autres applications demandant des sources autonomes d'électricité.

Qu'est ce que la pile à combustible (fuel cell, en anglais) ?... C'est un générateur électrochimique capable de transformer directement l'énergie chimique d'un combustible gazeux (hydrogène, gaz naturel, gaz de charbon ou méthanol) et avec un comburant (l'oxygène de l'air par exemple) en électricité, chaleur, eau et gaz carbonique. Son rendement, théoriquement voisin de l'unité, atteint des valeurs pratiques deux fois supérieures à celles des moteurs thermiques ; de plus, elle est silencieuse et peu polluante, pourvu que le combustible soit bien choisi. Ce bon rendement et cette pollution plus faible sont parmi les raisons des recherches et développements dans ce domaine.

L'invention de la pile à combustible (PAC) remonte au siècle dernier. En effet, dès 1839, Sir W.R. Grove conçoit la première cellule combinant l'hydrogène et l'oxygène en plongeant deux électrodes alimentées par les gaz dans une solution d'acide sulfurique. Depuis, elle n'a cessé d'évoluer.

Après la seconde guerre mondiale, la naissance de nouvelles technologies devait permettre aux chercheurs d'amener la pile à combustible à des applications pratiques. En 1953, Francis T. Bacon, à l'université de Cambridge, montra la faisabilité d'un premier prototype industrie avec une pile de 6 kW. Cette pile hydrogène/air en milieu KOH aqueux (température de 80 °C à 200 °C, pression de gaz de plusieurs atmosphères) fournissait une puissance notable (quelques kW pour des densités de courant de 1 A/cm² à 0,8 V). Simultanément, K. Ihrig, de la firme américaine Allis-Chalmers, mettait au point un tracteur de 20 CV équipé de piles à combustible.

Au cours des années 60, grâce à son rendement thermodynamique élevé, la pile à combustible alcaline et surtout à électrolyte polymère (PEMFC) se présente comme une solution de choix dans le domaine spatial, en particulier pour les vols habités. La NASA est la première agence à investir dans ce domaine pour des applications dans les programmes **Gemini** (1965 - pile General Electric), **Apollo**...

Dans le monde, on assiste actuellement à un développement des réalisations industrielles et à d'importantes actions de recherches et développement. L'accent est mis sur

Conférence prononcée lors de la journée organisée par la SFC en l'honneur de G. Wegner, le 11 mars 1998.

* Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de chimie macromoléculaire, tour 44, 1er étage, case 185, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex. Tél./Fax : 01.30.52.64.75.

l'obtention d'une puissance massique suffisante, une production à bas prix et l'emploi de combustibles courants et bon marché.

En effet, les prévisions de développement dans différents pays, notamment aux États-Unis et au Japon, font état de puissances installées de plusieurs GW d'ici 2010 (à titre de comparaison, la puissance électrique installée en France est d'environ 55 GW).

Par ailleurs, on considère que la pile à combustible est utilisable pour réaliser un véhicule à propulsion électrique, propre, économe et disposant d'une autonomie suffisante.

En France, les recherches sur les piles à combustible ont connu un grand développement entre 1960 et 1975. Pendant cette période, plusieurs firmes industrielles ont mené des recherches aboutissant à la réalisation de prototypes : Thomson, puis Alstom, CGE, IFP... Récemment, des sociétés telles que Sorapec, le CEA, Air Liquide, EDF-GDF, SRTI-System et les constructeurs automobiles s'intéressent à cette activité, soutenue notamment par un programme interministériel PREDIT. La DGA, l'Ademe, l'UE avec les programmes JOULE soutiennent des projets importants de recherche et développement. Un groupe de réflexion, présidé par PSA-EDF-CEA, le club « Pile à combustible » rassemble les partenaires intéressés.

Après une brève description du principe de fonctionnement et des différents types de piles, on décrira les grandes applications et les programmes en cours. Dans une deuxième partie, on décrira plus particulièrement l'application des piles à électrolytes polymères au véhicule électrique.

La pile à combustible : principe de fonctionnement

La pile à combustible (PAC) est constituée fondamentalement d'une anode alimentée en combustible, d'une cathode alimentée en comburant, ces deux électrodes étant séparées l'une de l'autre par un électrolyte qui assure entre elles la liaison ionique. La réalisation du processus de réaction globale s'effectue en deux étapes simultanées, l'une à l'anode, l'autre à la cathode, dans des conditions d'autant plus proches des conditions réversibles que la charge est plus faible.

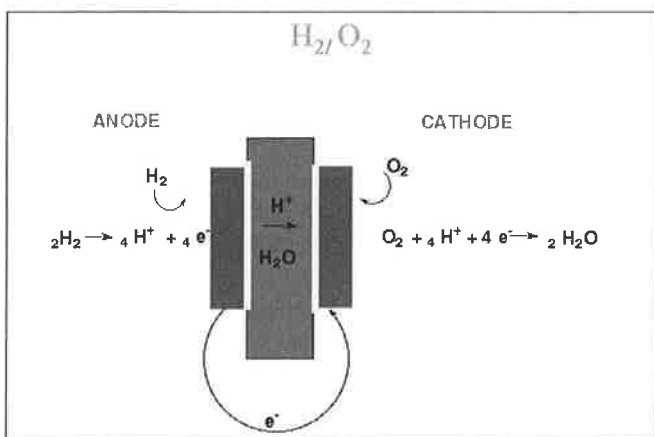


Figure 1 - Principe de fonctionnement d'une pile à combustible (PEMFC).

Suivant le type d'électrolyte, on distingue différents types de piles :

• Les piles basse température (25-100 °C) :

- Les piles alcalines (KOH) (AFC - alkaline fuel cells)
- Les piles à électrolytes solides polymères (PEMFC - proton exchanger membrane fuel cells, ou encore SPFC - solid polymer fuel cell, nous employons ces termes par la suite).

• Les piles moyenne température (190 °C) :

- Pile à acide phosphorique (PAFC - phosphoric acid fuel cells)

• Les piles haute température (plus de 500 °C) :

- Piles à carbonates fondus (MCFC - molten carbonate fuel cells, 600 °C)
- Piles à oxydes solides (SOFC - solid oxide fuel cells, 600 à 1 000 °C) en général zircone yttrée.

On distingue donc plusieurs éléments de la PAC qui vont conditionner son fonctionnement :

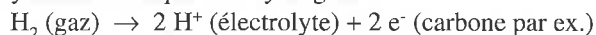
- l'électrolyte (en général une membrane organique ou minérale...),
- les électrodes,
- le catalyseur (anodique et cathodique, généralement à base de platine, dépendant du type de pile...).

Le cœur de la pile à combustible, par exemple dans une PEMFC (figure 1), est constitué d'une membrane électrolyte polymère couverte de part et d'autre d'une électrode poreuse revêtue de carbone contenant des grains de catalyseur. Ce revêtement est réalisé à l'aide d'un liant conducteur ionique, par exemple une solution de polymère conducteur ionique. Cet assemblage électrodes-membrane-électrode sera appelée par la suite EME. C'est bien sûr un élément fondamental qui va conditionner les performances de la pile. La société Sorapec, en France, étudie et réalise des EME.

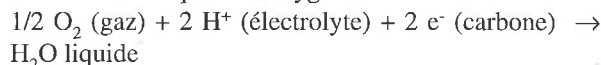
La membrane sépare les gaz d'alimentation des deux compartiments (anodique et cathodique). L'hydrogène est oxydé à l'anode et génère des protons « véhiculés » par la membrane et des électrons. Ces électrons transitent par un circuit électrique, celui d'un moteur par exemple, et parviennent à la cathode pour participer à la réduction de l'oxygène en eau.

Aux interfaces électrode-membrane ont donc lieu les deux demi-réactions suivantes (par exemple avec l'hydrogène) (ceci est valable pour une PEMFC ou PAFC) :

1) Oxydation anodique de l'hydrogène :



2) Réduction cathodique de l'oxygène :



La réaction globale est donc celle de la synthèse de l'eau.



L'élément de pile à combustible réalise la transformation directe de l'énergie chimique d'une réaction (en fait l'enthalpie libre de réaction ΔG) en énergie électrique selon l'équation :

$$\Delta G + nFE_{\text{eq}} = 0 \text{ avec } \Delta G < 0$$

où E_{eq} est la fem de la pile à l'équilibre (c'est-à-dire à intensité de courant I nulle), n le nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires (réactions de demi-pile), et $F = 96\,500 \text{ C}$, le Faraday, c'est-à-dire la quantité d'électricité associée à une mole d'électrons.

Dans le cas de la pile hydrogène/oxygène, dont le schéma de principe est donné sur la *figure 2*, la réaction chimique globale devient :

$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ avec $\Delta G = - 237 \text{ kJ/mole } H_2$, correspond à une fem à l'équilibre à 25 °C :

$$E_{eq} = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{237 \times 10^3}{2 \times 96500} = 1,23 \text{ volt}$$

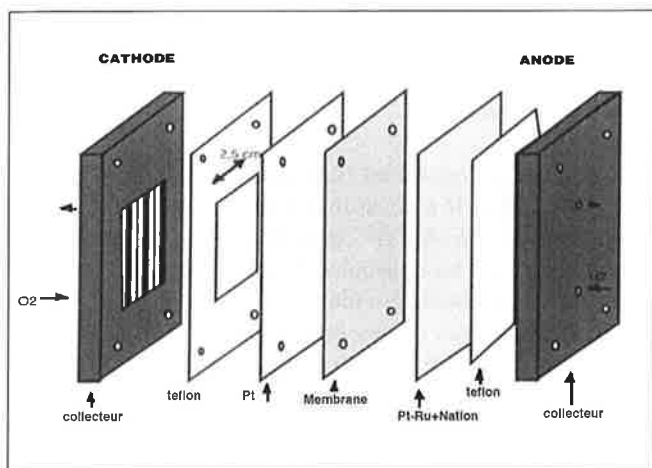


Figure 2 - Schéma pile à combustible monoélément : cellule élémentaire de PEMFC. Cette figure ne représente qu'une cellule de test monoélément (type Globtech) associant collecteur de courant (ici du carbone, mais des métaux comme le nickel, sont généralement employés dans les PAC), électrolyte (membrane), catalyseur, espaceurs, canaux d'entrée de gaz. L'association de ces n cellules élémentaires constitue un module (ou stack).

Cependant, le rendement pratique d'une pile, qui débite un courant I sur une charge extérieure, est inférieur à ce rendement réversible par suite de l'irréversibilité des réactions électrochimiques aux électrodes. Les fem pratiques obtenues sont plutôt de l'ordre de 0,5 à 0,7 volt.

L'avantage essentiel d'une PAC, par rapport à un moteur thermique couplé à un alternateur, réside dans le fait que le rendement de conversion est très élevé, car il n'est pas limité par le rendement de Carnot.

Le cœur de pile (EME) fournit donc du courant, de l'eau et aussi de la chaleur. Il est ensuite inséré, pour former une **cellule élémentaire**, entre deux plaques distributrices de gaz et collectrices de courant (*figure 2*). Elles assurent également l'évacuation de l'eau produite et de la chaleur.



Figure 3 - Mercedes classe A du projet NECAR III (photo M6).

Les cellules élémentaires peuvent être empilées électriquement en série pour former un module. La plaque distributrice de gaz est alors communément appelée **plaque bipolaire**. Elle est rainurée par des canaux d'alimentation en gaz sur chacune de ses faces et est connectée électriquement à l'anode et à la cathode pour les deux EME qu'elle sépare.

Le **type de combustible** alimentant la pile est également un aspect important et conditionne le choix du fonctionnement. L'hydrogène constitue évidemment un combustible propre (pas d'émission de gaz carbonique), mais pose des problèmes de stockage et de distribution. Faut-il le stocker sous forme liquide, sous pression ou adsorbé sur des hydrures ? Toutes ces voies sont actuellement explorées (en particulier pour le véhicule électrique).

Les hydrocarbures, comme le gaz naturel ou l'essence, sont déjà dans le réseau de distribution, mais l'obtention d'un bon rendement nécessite leur transformation en hydrogène via une opération appelée reformage. Un appareil supplémentaire vient donc en amont de la PAC : le **reformeur**, dont il faut bien sûr tenir compte dans les calculs de rendement.

Le méthanol, quant à lui, est facilement transportable mais nécessite également une opération de reformage ; par ailleurs, il présente une certaine toxicité. Des études en cours concernent également son emploi direct comme combustible dans les DMFC (direct methanol fuel cells). Cependant, le rendement de ces types de piles est moins bon, mais la perspective d'éviter le reformage les rend très intéressantes, nous en parlerons plus loin.

Le catalyseur et les EME dans les PEMFC

Plusieurs méthodes de fabrication d'électrodes ont été développées mais le principe de base reste le même. Une suspension colloïdale contenant de l'électrolyte, du carbone platiné et un polymère tel que le PTFE, est déposée sur un support et constitue la couche active. Ce support est le plus souvent un tissu de carbone, ou feutre de carbone, ou la membrane elle-même.

L'ensemble, avec la membrane, est ensuite pressé à chaud.

Les gaz, combustible et comburant, en provenance des canaux d'alimentation de la plaque bipolaire, traversent respectivement la couche de diffusion de l'électrode, puis, par les pores de la zone active, arrivent dans l'électrolyte et diffusent à travers ce dernier jusqu'au grain de platine constituant la couche active. C'est dans cette couche que se font les réactions électrochimiques.

Deux grands axes de recherche sur les électrodes sont privilégiés. De nombreux laboratoires s'intéressent à la diminution des quantités de platine et à l'amélioration de son rendement. Leurs travaux portent essentiellement sur les procédés d'élaboration des électrodes. Ainsi, les quantités totales utilisées (anode et cathode) ont été divisées par 10 ces dernières années. Elles n'excèdent maintenant plus 0,13 mg de Pt/cm², ce qui minimise le problème du coût du catalyseur.

Cependant, d'autres laboratoires, comme ceux de la société Ballard au Canada, cherchent à atteindre la densité de puissance maximale. D'autres équipes s'intéressent à de

nouveaux catalyseurs pouvant remplacer le platine pour la réduction de l'oxygène. Ainsi, des complexes bimétalliques, déposés sur carbone et traités à chaud, permettraient de réduire totalement l'oxygène en eau et ouvrent des perspectives prometteuses. Mais ces nouveaux catalyseurs sont loin d'égaliser les performances du platine.

La PEMFC et le véhicule électrique

Plusieurs motivations sont à l'origine de la remise en cause des machines de conversion d'une énergie thermique en énergie mécanique dans les systèmes de production d'énergie au profit de la traction électrique :

- La recherche d'une réduction massive du taux d'émission des gaz à effet de serre, le CO, le CO₂ et les NO_x.

- La réduction des émissions polluantes, nocives pour l'homme et l'environnement : CO, NO_x, SO₂, composés organiques volatils (COV). La réalité de la pollution atmosphérique des grandes villes entraîne, dès maintenant, l'entrée en vigueur de législations sur les émissions de plus en plus contraignantes pour les automobilistes.

Bien sûr, on a vu que, pour le véhicule électrique, les batteries sont d'abord utilisées. Cependant, le modeste rapport capacité/poids des batteries actuelles pousse à examiner d'autres solutions telles que les PAC (même si de nouvelles batteries comme les batteries au lithium sont envisagées).

La motorisation de demain devra donc permettre :

- des émissions en CO, COV, NO_x, CO₂ et SO₂ quasiment nulles,

- une puissance moyenne de 4 à 5 kW,

- une puissance maximale de 20 kW permettant l'accélération destinée à l'intégration au trafic (moins de 10 % du temps d'utilisation),

- un démarrage à froid,

- une autonomie de l'ordre de celle du véhicule actuel (600 km),

- une durée de vie de 10 ans pour une durée d'utilisation comprise entre 3 000 et 5 000 heures.

Divers programmes de recherche et développement impliquant des constructeurs automobiles ont été lancés au cours de ces dernières années. Ici également, divers programmes européens ont été mis en place, et ont conduit à des résultats remarquables : des véhicules dérivés de la série, fonctionnant avec des piles à combustibles, ce qui était inimaginable quelques années plus tôt.

Les industriels impliqués dans la réalisation d'un module pour le véhicule électrique sont essentiellement De Nora en Italie, Siemens en Allemagne, Ballard en Amérique du Nord et IFC, Toyota et Mazda au Japon.

Les membranes pour PEMFC

Les propriétés physico-chimiques requises pour les membranes utilisées en pile à combustible H₂/O₂ ou méthanol/O₂ sont une faible perméabilité au gaz (H₂, méthanol vapeur) et une conductivité protonique élevée (0,1 à 0,01 S/cm) associées à de bonnes propriétés mécaniques. La membrane doit être, de plus, stable chimiquement et électrochimiquement

dans l'environnement « agressif » constitué par la pile en fonctionnement.

Les qualités d'une membrane pour pile à combustible, utilisant de l'hydrogène ou du méthanol comme combustible, doit conduire à des performances stables dans le temps (tension et courant). Le cahier des charges pour une application au véhicule électrique impose une durée de vie de la membrane d'au moins 3 000 heures, ce qui suppose trois conditions :

- *Stabilité à la réduction* puisque le milieu anodique (1 à 6 bar d'hydrogène, Pt/C, 60 °C < T < 95 °C) est très réducteur.

- *Stabilité à l'oxydation* (oxygène sous pression à 60 °C < T < 95 °C dans le compartiment cathodique).

- *Stabilité à l'hydrolyse* (attaque et scission des chaînes de polymères par les molécules d'eau produites par la pile).

Le problème est encore plus crucial si l'on veut travailler à des températures et des pressions plus élevées en vue d'augmenter le rendement d'une pile à méthanol direct (par exemple : 130 °C, 3 bar).

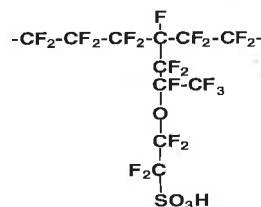
Les propriétés chimiques de la membrane doivent aussi être compatibles avec la nécessité de réaliser la meilleure interface possible entre électrode et électrolyte. La possibilité de dissoudre le polymère dans un solvant pour reconstituer un film d'imprégnation sur l'électrode s'avère alors indispensable (pour favoriser le triple contact).

A ces contraintes, s'ajoute, bien sûr, la notion de coût de production qui doit rester compatible avec l'application envisagée. Pour le véhicule électrique, tous les spécialistes s'accordent à dire qu'il faudrait pouvoir disposer d'une membrane dont le prix serait inférieur à 100 F/m². En effet, même si l'on prend les meilleures performances du Nafion 117, c'est-à-dire 0,6 W/cm² à 0,7 V, il faut plus de 7 m² de Nafion 117 pour un véhicule de 50 kW (75 ch), soit plus de 20 kF uniquement pour la membrane si l'on prend le prix actuel de 3 000 F/m². Cependant, des baisses importantes de ce prix sont envisagées par les fabricants de membranes.

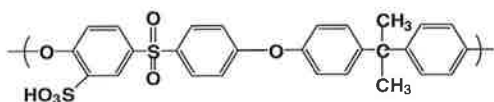
Le prix et la durée de vie des membranes sont donc des points importants. Les recherches s'orientent dans ces directions et de nouvelles membranes apparaissent, en particulier des membranes réalisées à partir de polymères thermostables tels que les polyimides.

Voici quelques exemples de structures de **membranes**. L'introduction des groupes ioniques est fait par copolymérisation ou polycondensation des monomères, soit par réaction chimiques (sulfonation ou greffage) sur le polymère.

- L'acide perfluorosulfonique (Nafion 117) de DuPont de Nemours (conductivité : 0,1 S/cm à température ambiante) apparu vers les années 70, c'est le type de membrane pour l'instant le plus utilisé (c'est aussi le plus testé). Sa structure voisine du Teflon lui confère une bonne résistance mécanique et chimique.

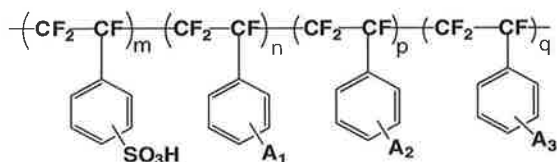


• Membranes polysulfones : ce sont les membranes les plus anciennes. Le polymère peut devenir soluble et permet de réaliser des membranes chargées par des échangeurs inorganiques (membranes hybrides).

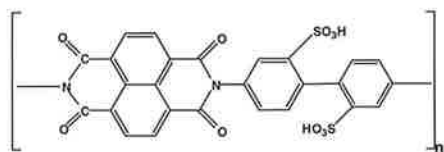


• Membranes Ballard : polyfluorostyrène sulfoné (BAM 3) ;

A_1, A_2, A_3 : alkylperfluorohalogénés, 1 à 3 meq/g : dérivées des premières membranes General Electric, ces membranes semblent être fabriquées et équiper certaines piles Ballard ; mais les informations sont contradictoires.



• Polyimides (LMOPS-CEA) : polyimide naphthalénique sulfonique ; capacité d'échange ; 1,27 meq/g. Ce sont de nouveaux produits dont la thermostabilité laisse espérer des durées de vie intéressantes.



Signalons également les membranes greffées sous rayonnement, type Solvay, intéressantes pour les DMFC, car possédant une perméabilité au méthanol plus faible que les membranes classiques.

Les développements des différents types de PAC...

La politique européenne

C'est grâce aux programmes lancés par la Communauté européenne, en 1985-1987, que l'Union européenne a vu un développement rapide des PAC face aux projets américains et japonais (tableau I).

En Europe, les piles à combustible à oxydes (SOFC) sont à nouveau envisagées comme source autonome d'électricité et de chaleur, en particulier par GDF avec Ceramtec.

L'activité sur les piles à combustible à carbonates fondus est importante aux Pays-Bas où le gouvernement a initié, en 1980, un programme national. Il lance actuellement avec des partenaires industriels un programme de 10 à 25 unités de 250 kW chacune alimentées en gaz naturel et gaz de charbon dont la commercialisation est prévue prochainement. Quant aux PAFC, les Italiens avec Ansaldo se sont associés à International Fuel Cell Corporation (IFC) pour construire des stations de 200 kW dont actuellement 10 unités ont été installées. Il est prévu d'installer deux unités formant une station de 1 MW à Milan.

Tableau I - Stratégie de l'Union européenne.

	PAFC	MCFC	SOFC	SPFC
État actuel	3 000 ECU/kW 1 M W/USA 11 M W/JAP	20 000 ECU/kW 100 kW	30 000 ECU/kW 25 kW	5 000 ECU/kW 50 kW
Objectifs 2005	Stack : 300 ECU/kW Système : 1 000 ECU/kW 40 000 heures	500 ECU/kW 40 000 heures	500 ECU/kW 40 000 heures	Stack : 200 ECU/kW Système : 1 500 ECU/kW 20 000 heures
Budget (Total : 85 MECU)	0 %	29	29	35 reformer 7 %

Concernant les PEMFC, les premiers programmes Joule de la Communauté européenne ont encouragé la recherche sur les électrolytes solides en remplacement des polymères perfluorés pour des piles à méthanol direct (Joule I et II) et la réalisation des PEMFC.

Plusieurs programmes Joule II sont encore en cours concernant plus spécifiquement les PEMFC pour la voiture électrique(voir ci-dessous).

Les applications « stationnaires »

La filière de PAFC (filière à acide phosphorique) : c'est la plus avancée, elle fait déjà l'objet d'une commercialisation dont les objectifs essentiels sont la réalisation de centrales stationnaires de grande puissance (typiquement 5 à 20 MW). Elles permettent également la cogénération chaleur-électricité pour des ensembles immobiliers (50 à 1 000 kW). Travaillant généralement sous quelques bar, elles offrent des rendements électrique et thermique de l'ordre de 40 %.

Développées initialement aux États-Unis par Westinghouse et United Technologies Corporation, elles ont conduit, dès les années 1980, à des centrales de démonstration d'environ 5 MW au Japon (Tokyo Bay), pour passer dans la deuxième génération à des puissances dépassant les 10 MW avec l'association de deux sociétés : Toshiba et International Fuel Cell Corporation (IFC).

Au Japon également, dans le cadre du projet Moonlight, d'autres sociétés industrielles (soutenues par le NEDO) se sont engagées dans de telles démonstrations (Kansai Electric Power Co, Technology Research Association, Fuji Electric...). Pour les installations de plus petite puissance, on note l'implication, outre IFC, de sociétés comme Mitsubishi Electric Corporation (MELCO) avec une réalisation de 200 kW à l'Hôtel Plaza à Osaka.

La filière « carbonate fondu (MCFC) » devrait entrer au stade de la commercialisation avec quelques années de retard sur la précédente. Elle est cependant promise à un avenir important dans la mesure où sa température de fonctionnement lui permettra un reformage *in situ* du gaz naturel, ou l'utilisation de gaz de charbon épuré.

Là encore, les sociétés japonaises et américaines, parfois associées (IFC), sont proches de la commercialisation d'unités de l'ordre du MW après des tests sur des unités de plus faible puissance. Citons par exemple, Energy Research Co (ERC), American Power Corp. ou MC Power Corporation

aux États-Unis. Au Japon, citons Hitachi, Ishikawajima-Harima Heavy Industry (IHT), Melco, Sanyo et Toshiba.

En Europe, Ansaldo et deux compagnies néerlandaises (Stork et Royal Schelde) disposent (ou vont disposer prochainement) de prototypes de 50, 100 et 200 kW.

Les piles alcalines (AFC) ont été développées initialement par Pratt et Whitney (devenu en partie IFC) puis par Air Craft Division de United Technology (UTC) et par la Joint Venture avec Toshiba, pour équiper notamment les vols Appolo et le Space Shuttle Orbiter. En France, rappelons qu'il y a eu, dès 1967, des études dans ce domaine par des sociétés telles que Thomson (études transférées ensuite à Alcatel).

La société belge Elenco a fabriqué, jusqu'en 1995, quelques éléments de 1,5 à 15 kW. Actuellement, la société anglaise Zevco reprend l'étude de ce développement. Au Canada, le programme Astrid poursuit la mise au point de tels dispositifs. Son inconvénient majeur, par rapport à la PEMFC, est l'obligation d'utiliser un comburant et un combustible décarbonatés pour éviter la carbonatation de l'électrolyte.

Les piles à combustible à oxydes (SOFC) ne font pas encore l'objet de développements aussi avancés que les filières PAFC ou MCFC, bien que Westinghouse, qui travaille depuis quarante ans sur la technologie tubulaire, ait récemment développé (1990), avec Osaka Gas (Japon) et Kansai Electronic Power Company, un générateur de 25 kW (un autre de 100 kW est en cours de test). Elles suscitent plutôt des recherches de pré-développement, voire même plus amont, dans le but de sélectionner la gamme de température et les matériaux les plus appropriés. La technologie planaire apparaît très prometteuse dans la mesure où elle permet des réductions de poids et donc de quantités de matériaux au Japon où elle fait l'objet de nombreuses études (Mitsubishi Heavy Industries, Osaka Gas, Fuji Electric Company, Saibu Gas, Mitsui Engineering).

En Europe, citons Daimler-Benz, Siemens-Metallwerk Plantsee, ECN aux Pays-Bas, Risø au Danemark, Imperial College en Grande-Bretagne (il a été présenté au 5th Groove Fuel Cell Symposium, en 1997, une SOFC miniature capable d'alimenter un ordinateur portable pendant une trentaine d'heures).

Aux États-Unis, plusieurs laboratoires (Ceramtec, Allied Signal...) étudient cette technologie.

Les applications au véhicule électrique

La PEMFC présente de sérieux atouts pour être le convertisseur d'énergie embarqué à bord des véhicules électriques du futur. En effet, la possibilité de faire un plein rapide de carburant donne un avantage conséquent aux PAC face aux batteries, qui nécessitent, elles, un temps de recharge de plusieurs heures. De plus, le réservoir à hydrogène comprimé ou liquéfié, ou un carburant comme le méthanol ou les hydrocarbures avec reformeur, autorise une autonomie de plus de 500 km.

Les PEMFC, avec l'utilisation de membranes de type perfluorées sulfoniques et les progrès réalisés sur les électrodes, permettent d'atteindre des densités de puissance suffisantes

pour les applications envisagées et des durées de vie de plusieurs années.

Les avantages de la PEMFC peuvent être listés ainsi :

- densité de puissance élevée (0,5 W/cm² d'électrode),
- rendement thermodynamique élevé (jusqu'à 70 %),
- électrolyte solide : absence de liquide corrosif et compacité des empilements,
- démarrage rapide même à basse température.

Les inconvénients majeurs, pour l'instant, se situent avant tout au niveau du coût des matériaux (actuellement supérieur à 12 kF/kW : quasiment 50 % pour les plaques bipolaires, pour la membrane : 35 % et 15 % pour le platine). Par ailleurs, l'intolérance au CO du catalyseur de l'anode reste une contrainte et la gestion de l'eau qui conditionne aussi les performances de la cellule est délicate. Pourtant, la PEMFC apparaît comme un candidat sérieux pour la traction des véhicules électriques et fait l'objet d'études importantes et de pré-développements industriels.

Le *tableau II*, qui date de 1994, donne une idée des ordres de grandeurs des performances comparées pour une PEMFC et une PAFC, des progrès importants ont été réalisés depuis par Ballard et De Nora sur les PEMFC.

Tableau II - Exemples de caractéristiques d'une pile de 20 kW pour véhicule électrique.

Type de pile	PEMFC de GE	PAFC de UTC
Poids pile/véhicule (kg)	150/1250	250/1450
Volume pile (dm ³)	120	200
Surface des électrodes (m ²)	5,6	8,3
Température de fonctionnement (°C)	0 à 100	120 à 180
Quantité de platine (mg/cm ²)	8	0,5
Tension de cellule (V)	0,72	0,85
Densité de courant (mA/cm ²)	500	300
Densité de puissance (mW/cm ²)	360	250
Rendement énergétique (CH ₃ OH)	0,51	0,57
Temps de mise en route (min)	0	5

Actuellement, parmi les sociétés les plus avancées pour l'application de la PEMFC au véhicule électrique (*tableau III*), on peut citer les sociétés canadienne Ballard Power Systems Inc. et la société italienne De Nora.

Depuis 1993, Ballard a mis au point un bus de démonstration qui fonctionne grâce à 21 modules de 5 kW alimentés en hydrogène et en air. Ce bus, dont les performances sont équivalentes à celles d'une version classique diesel, a été la première validation significative de l'utilisation d'une PEMFC comme unique source d'énergie au sein d'un véhicule électrique. Le système d'énergie constitué de piles à combustible occupait cependant un tiers de l'habitacle du bus.

Par la suite, en 1995, un nouveau bus de taille supérieure, alimenté par un module de 250 kW avec un réservoir autorisant une autonomie de 400 km a été construit. L'objectif de Ballard est maintenant de commercialiser une version définitive ayant 550 km d'autonomie à l'horizon 2000. Des sociétés européennes (GEC-Alsthom et Daimler-Benz)

Tableau III - Un aperçu des programmes européens en cours sur le véhicule électrique à PEMFC.

Fabricants	De Nora	De Nora	Ballard
Programmes	FEVER Renault	Hydro-gen PSA	Necar 2 DBenz
Montants MECU (coût)	5	7	30
Caractéristiques : pile/kW	30	30	50
Tension/V	90	60	180
Performances kg/kW	10	4	0,8
Platine mg/cm ²	1	0,8	
Prix pile Ecu/kW	5 000 (2 000)		3 200 (600)
Hydrogène (stockage)	Liquide 25 k	Gazeux/ 700 bars	Gazeux/ 250 bars

ont pris des participations financières importantes dans Ballard.

En Europe, Daimler Benz a présenté, en 1996 (11th World hydrogen energy Conference), le premier monospace, baptisé NECAR II (no emission car), utilisant des piles construites sous licence Ballard. La densité de puissance atteinte par le PAC est de 1 kW/kg.

Le programme NECAR III a permis de réaliser cette année une voiture « Mercedes classe A » équipée d'une PEMFC avec reformeur alimenté au méthanol. Le véhicule possède une autonomie de 400 km avec 38 litres de méthanol.

En France, plusieurs programmes Joule ont été menés à bien (figure 4), par exemple :

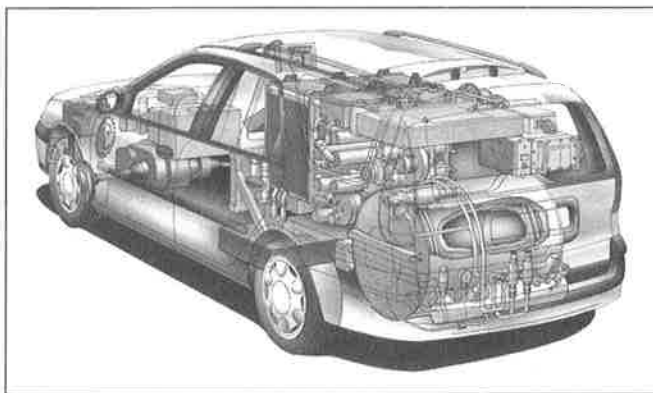


Figure 4 - Renault Laguna du projet FEVER, équipée d'une pile De Nora et d'un réservoir cryogénique Air Liquide.

- **Fever** avec Renault, École des mines de Paris, Volvo, De Nora et Air liquide, avec le stockage cryogénique de l'hydrogène et qui a abouti à une PEMFC de 30 kW montée dans une Laguna. Ce prototype roule en démonstration depuis juin 1998. Le véhicule emporte 8 kg d'hydrogène liquide pour une autonomie de 500 km à la vitesse de 120 km/h. L'énergie générée par la pile De Nora est de 30 kW (avec 3 piles de 10 kW), la pression est de 3 bars. La pile génère 90 V continu. De Nora a fait des progrès considérables et propose dès maintenant des PAC à la vente (figure 5).

- Dans le programme Joule III, il faut citer le projet **Hydro-Gen** regroupant le CEA, De Nora, Air Liquide,

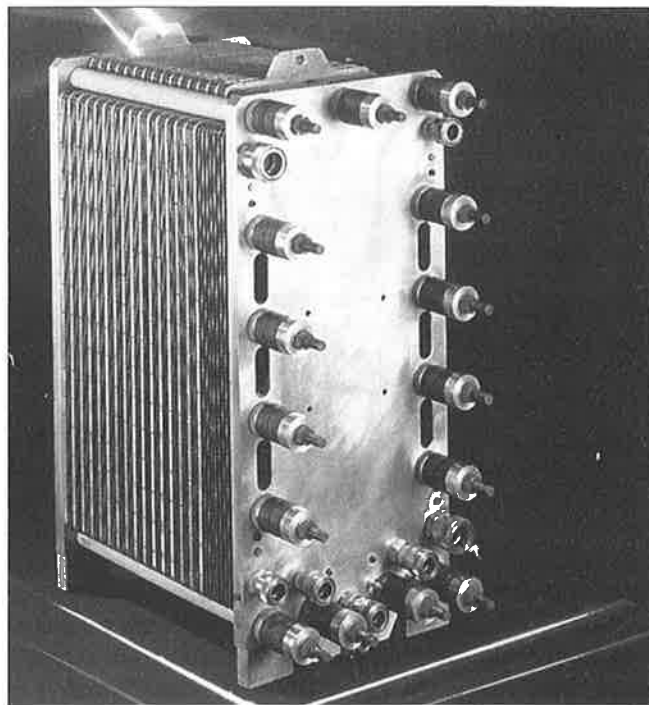


Figure 5 - Photo d'une pile De Nora : 10 kW stack (10 kg/kW) 1996. En 1998, la puissance nominale atteint maintenant 2 kg/kW.

Peugeot, Renault et Solvay, démarré en 1996 et se terminant en 1999. Les objectifs pour le poids du stack sont 120 kg (4 kg/kW) et 105 dm³ pour le volume. 5 kg d'hydrogène doivent assurer une autonomie de 300 km.

D'autres applications plus spécifiques et d'ordre militaire sont plus que jamais d'actualité. L'Allemagne finance notamment un projet de **sous-marin** utilisant une pile Siemens de 30 kW.

Au Japon : deux projets sont à citer dans le domaine de l'automobile : Toyota et Mazda tous deux à base de PEMFC.

Le projet Toyota concerne un véhicule 4x4 pouvant atteindre 125 km/h, fonctionnant avec une pile de 25 kW de 120 kg au méthanol avec reformeur.

Le véhicule du projet Mazda a pour nom Demio, il fonctionne avec une pile de 20 kW (4 modules de 5 kW). Il est alimenté par l'hydrogène stocké sous forme d'hydrure. Il utilise des supercapacités utilisées comme tampon.

Aux États-Unis : il faut signaler, parmi d'autres, le projet original de Chrysler qui utilise comme carburant l'essence reformée par le procédé POX (pour oxydation partielle du carburant).

Les **DMFC** (pour direct methanol fuel cell) : l'oxydation du méthanol directement dans la PAC permet d'utiliser directement un combustible liquide (le méthanol). Cependant, les rendements sont pour l'instant 2 à 3 fois plus faibles qu'avec l'hydrogène. Une des raisons est la perméation du méthanol à travers la membrane et l'oxydation incomplète du méthanol en CO côté anode. Des progrès importants ont été obtenus par la modification du catalyseur anodique (Pt/Ru par exemple). Le **tableau IV** donne une idée des performances obtenues.

Deux projets JOULE de l'UE sur le méthanol direct (DMFC), l'un avec Siemens, l'autre appelé Nemeccel (pour New Methanol Fuel Cell) avec SRTI-System, Thomson-LCR,

Tableau IV - État de l'art dans les DMFC.

Laboratoire coordinateur	Source-Journal	Puissance mW.cm ⁻²	T °C	Voltage(V)	Charge Pt mg cm ⁻²	P O ₂ atm	P met atm	Année
Jet propulsion (USA) G. Halpern	Journal Power Sources	140	90	0.47	0.5	1.5	-	1994
University of Newcastle (U.K.) A. Hamnett	Journal Power Sources	160	100	0.2	4	1.8	-	1995
Siemens A.G. (D) A. Waidhas Report	European Community	156	130	0.5	4	4	-	1995
Los Alamos J. Electroch. (USA) S. Gottesfeld	Society	370	130	0.5	2.3	5	3	1996
CNR-TAE (IT) V. Antonucci	J. Electroch. Society	150	95	0.4	0.8	3	1	1996

PSA, Solvay, l'université de Poitiers, De Nora, le CNR et le CNRS (LMOPS), ont pour objectif d'obtenir des densités de courant de l'ordre de 200 mA/cm². Les voies choisies sont les augmentations de pression et de température de réaction.

Conclusion

Les piles à combustible, après une longue épopée, sont maintenant une réalité industrielle avec laquelle il va falloir compter, que ce soit dans le domaine de l'alimentation des sites isolés, en alimentation de secours ou pour le véhicule électrique. Bien que les prix soient encore élevés, les qualités de rendement et de faible pollution en font des systèmes incontournables pour le futur proche.

Il apparaît que la PEMFC est bien placée en particulier pour une application au véhicule électrique. Bien sûr, tout n'est pas résolu et, en particulier, le problème du stockage de l'hydrogène à bord du véhicule. Cependant, la résolution progressive de difficultés antérieures laisse augurer des systèmes futurs.

Remerciements

L'auteur tient à remercier Jean-Michel Léger (université de Poitiers) et David Corgier (société Renault) et toute

l'équipe pour la relecture du manuscrit.

Nous remercions également les sociétés qui nous ont permis de reproduire les photos (Renault, Peugeot, Mercedes).

Références

- Appleby A.J., *Fuel cells : trends in research and applications*, Hemisphere/Springer, Washington, **1987**.
- Kordesch K., Simader G., *Fuel cells and their applications*, VCH, **1996**.
- Document de la Commission européenne : *A ten year fuel cell research, development and demonstration strategy for Europe*, **1995**.
- *Cahiers de synthèse pour une stratégie du CNRS en science et génie des matériaux*, Lyon, déc. **1997**.
- Thèse de Sylvain Faure, CEA-LMO, Grenoble, oct. **1996**.
- *J. of power Sources*, Proceedings of the 5th grove fuel cell Symposium (London, sept 1997), vol. 71, n° 1-2, mars **1998**.
- Chaumain G., Piles à combustible, perspectives-programmes, Journée SFC/SFT, Paris, déc. **1994**.
- Lamy C., Léger J.M., La pile méthanol-air à oxydation directe du méthanol, Journée SFC/SFT, Paris, déc. **1994**.
- C. Lamy, J.M. Léger, *J. Phys. IV*, colloque C1, vol. 4, janv. **1994**.
- Ponthieu E., Conférence politique européenne (5th grove fuel cell Symposium (London, sept. **1997**).

SANOFI CHIMIE

78-84, avenue Raspail - 94255 GENTILLY Cédex
Tél. : 01 41 24 70 00 - Fax : 01 41 24 76 06

1^{re} Conférence européenne sur l'enseignement de la chimie (ECCE)

25-29 août 1998, Budapest (Hongrie)

Compte rendu par **Josette Carretto*** commission interdivisions Enseignement de la SFC

La 1^{re} Conférence européenne sur l'enseignement de la chimie (ECCE) a réuni, à l'université technologique de Budapest, environ 350 enseignants et chercheurs de 33 pays dont 26 pays européens ; l'Afrique du Sud, la République de Chine, la Colombie, Israël, le Mexique, le Sri Lanka et les États-Unis étaient représentés. Le grand nombre des participants s'explique par la présence de très nombreux enseignants hongrois du secondaire dont le congrès national avait lieu en même temps et dans la même université que l'ECCE ; cette organisation leur a permis d'assister aux conférences plénières et aux séances de l'un des séminaires, « Chemistry teachers program ». Six universitaires représentaient la France : ils ont présenté une conférence et demie (voir plus loin), trois communications lors de séminaires et deux posters avec démonstration de logiciels pour l'enseignement supérieur.

Cette ECCE devrait, en principe, être bisannuelle, en alternance avec les ECRICE (Conférence européenne sur la recherche et l'innovation dans l'enseignement de la chimie), dont la précédente a eu lieu à York en 1997 et dont la suivante est prévue à Ioannina (Grèce) en octobre 1999. Elle a été organisée, comme les ECRICE, sous la responsabilité de la division Chemical Education (DivCEd) de la Fédération des Sociétés Chimiques Européennes (FECS). Les ECRICE étant surtout consacrées à la recherche sur l'enseignement de la chimie, les ECCE doivent présenter les applications des résultats de ces recherches. Comme il n'est pas toujours évident de pouvoir traiter séparément recherche et pratique de l'enseignement et comme, d'autre part, les déplacements pour participer à des réunions internationales coûtent cher et que ces réunions se multiplient, il est possible que la FECS n'organise qu'une conférence tous les deux ans ; cette réunion traiterait de la recherche et de la pratique de l'enseignement de la chimie. Cependant, la décision n'est pas encore prise.

L'organisation, très précise et dense, a permis de proposer huit conférences plénières et huit séminaires sur les thèmes suivants : « Développement de curriculum », « Approches de la chimie utilisant Internet et les systèmes multimédia », « Enseigner la chimie aux non-chimistes », « Programme

pour les enseignants de chimie du secondaire », « Expériences de microchimie (séminaire et atelier) », « Utilisation de la résolution de problèmes et des techniques de prise de décisions dans l'enseignement de la chimie » et « Réseau thématique européen de chimie » ; une soixantaine de posters, dont quelques-uns avec démonstrations, ont été présentés.

Les conférences plénières

Parmi celles-ci, la conférence de clôture a été prononcée par le professeur **Alex H. Johnstone**, en tant que conférence 98 de la FECS. Sur un sujet qu'il possède parfaitement, *Recherche en chemical education : une base logique pour l'innovation*, il a séduit tout l'auditoire par son enthousiasme et son humour.

Il tire de sa grande expérience la conviction que les enseignants du terrain ont le plus grand intérêt à fonder leurs pratiques et leurs innovations sur les résultats de la recherche : certains résultats, qui concernent le fonctionnement de l'esprit humain durant l'apprentissage, le stockage et la mobilisation des informations ainsi que la résolution des problèmes, sont transférables d'une culture, d'un système éducatif, d'un pays à un autre ; ainsi, ils rendent l'innovation beaucoup plus efficace.

A. Johnstone conclut ainsi : « En tant que chimistes et enseignants, nous devons prendre connaissance des avancées de nos collègues chercheurs, et les mettre en pratique face aux défis rencontrés dans notre profession. Il nous faut des chimistes capables de maîtriser à la fois la discipline et la recherche sur l'apprentissage humain, afin de faire le lien entre les deux domaines et de fournir une direction ferme aux innovateurs et aux professeurs ».

S.M. Walker, du CTI (Computers in Teaching Initiative), Centre pour la Chimie de Liverpool, et **Daniel Cabrol-Bass**, du CDIEC (Centre Documentaire Informatique sur l'Enseignement de la Chimie) de l'université de Nice, ont fait le point sur l'utilisation de l'informatique dans l'enseignement supérieur de chimie en Grande-Bretagne et en France, dans leur conférence à deux voix *Logiciels pour l'enseignement de la chimie : Initiatives britannique et française*.

* 177 bis, av. Félix Faure, 69003 Lyon. Tél. : 04.72.35.19.53. Fax : 04.72.34.69.53.

En Grande-Bretagne (S.M. Walker), depuis 1985 où le CTI a été créé, les pouvoirs publics et l'institution universitaire ont consacré des moyens très importants pour développer l'utilisation des technologies de l'information dans l'enseignement supérieur. Le CTI, centre associé à l'Unesco en ce qui concerne la chimie et les sciences de l'éducation, est reconnu comme QITT (provider of quality information technology training). Parmi les activités du Centre pour la Chimie, on peut noter la tenue à jour d'un catalogue de logiciels de chimie pour l'enseignement et d'un site Internet relié à de nombreuses et très utiles sources d'information, ainsi que l'organisation de différentes actions couvrant beaucoup d'aspects de l'apprentissage assisté par ordinateur. Depuis 1992, des projets originaux ont reçu des pouvoirs publics les moyens d'accéder à l'autofinancement et à une phase de production plus commerciale. Les chimistes sont concernés par trois projets principaux : la production de modules d'apprentissage assistés par ordinateur, de vidéosur les techniques de laboratoire et de logiciels de simulation d'expériences. Récemment, des programmes ont été développés pour améliorer les capacités des étudiants à effectuer des calculs simples de chimie et réduire le temps passé par les enseignants à effectuer des évaluations.

En France (D. Cabrol-Bass), par contre, ce n'est que très récemment que sont apparus des programmes nationaux destinés à soutenir le développement de l'utilisation des techniques informatiques dans l'enseignement à l'université. Auparavant, à partir de 1976, plusieurs groupes d'enseignants de chimie de différentes universités avaient décidé d'unir leurs efforts pour élaborer des logiciels destinés à améliorer l'apprentissage des notions considérées comme particulièrement difficiles. Pour coordonner ces efforts, le Centre Documentaire Informatique pour l'Enseignement de la Chimie (CDIEC), a été créé à l'université de Nice. A partir de 1981, avec les nouvelles possibilités qu'apportent les microordinateurs, les enseignants chimistes sont de plus en plus intéressés et souhaitent utiliser ces matériels pour leur enseignement. C'est alors que sont créées les conférences bisannuelles MIEC (méthodes informatiques dans l'enseignement de la chimie), et que le CDIEC réalise un inventaire, régulièrement mis à jour, des logiciels disponibles en langue française. Tout cela sans aucune subvention...

Après 1991, l'évolution rapide des multimedia et l'ouverture d'Internet font qu'il est de plus en plus difficile de continuer à travailler « en amateur » et sans aide matérielle de l'État. Enfin, après toutes ces années d'inertie, le ministère de l'Éducation nationale a très récemment lancé plusieurs programmes pour développer l'usage des techniques d'information dans les universités ; deux projets concernent la chimie : « Éducasup » (un centre) doit informer sur les logiciels d'enseignement à l'université et fournir des aides pour la formation des enseignants. Le second projet, « Université en ligne », est prévu pour soutenir la production de modules d'enseignement assisté par ordinateur (participation de cinq universités).

Il est facile de constater l'énorme différence qui existe entre les situations britannique et française.

D. Cabrol-Bass a aussi présenté deux posters avec démonstrations : « Logiciels d'enseignement élaborés à l'université de Nice » et « Éducasup-chimie : Un service sur

Internet pour les enseignants de chimie ».

Jean-Claude Charpentier, directeur de l'École de Chimie, Physique et Électronique de Lyon, a développé le sujet suivant : « *L'ingénierie chimique et les problèmes que devront affronter, dans un avenir proche, les industries chimiques et celles qui s'y rattachent : révolution ou continuité ?* ».

En réponse aux changements actuels, les industries chimiques sont confrontées à de nouveaux défis. Il leur faut mettre au point des procédés très innovants pour la production de produits et d'intermédiaires chimiques pour des consommateurs qui demandent des procédés non polluants, sans défaut et parfaitement sûrs, sans toujours accepter les augmentations de coût entraînées par ces exigences. Ces procédés ne peuvent donc plus être choisis sur la base des seuls rendements et des conditions économiques d'exploitation, mais en tenant compte des possibilités de gains compensateurs résultant d'une augmentation de sélectivité et de différentes économies liées aux processus eux-mêmes. Comment le génie chimique peut-il évoluer ? Quels types d'enseignement et de recherche deviennent nécessaires pour répondre à ces exigences de la société, et pour créer des procédés industriels avec zéro pollution, zéro défaut et une sécurité totale ? Comment prendre en compte ce que l'on appelle les technologies avancées ou émergentes ?

J.-C. Charpentier insiste sur la nécessité pour les ingénieurs et les chercheurs en génie des procédés de développer de nouveaux concepts, de nouvelles méthodes, exigeant une approche intégrée de phénomènes et de processus simultanés et souvent couplés, qui interviennent à des échelles de temps (10^{-6} à 10^{+8} s) et d'espace (10^{-8} à 10^{+6} m) très différentes.

Dans ce contexte, une contribution d'importance croissante sera demandée aux disciplines fondamentales (physique, chimie-physique, mathématiques, biologie, toxicologie) ; le travail en équipes pluridisciplinaires sera de plus en plus indispensable dans les industries qui développent des technologies très avancées.

Le contenu de cette conférence, proche de celui de l'article que J.-C. Charpentier a publié dans *L'Actualité Chimique* de juin dernier, a beaucoup intéressé les auditeurs qui ont posé de nombreuses questions.

A.D. Ashmore, de la Royal Society of Chemistry de Londres, a présenté la première conférence sur le thème suivant : « *Questions sur l'enseignement et la formation en chimie en Europe* ».

Cette première ECCE a lieu à la fin d'une décade qui a commencé par un grand bouleversement politique qui conduit à des changements majeurs dans les domaines économique et social. Ces événements nous concernent tous, y compris les jeunes préparant des diplômes universitaires.

La chimie est depuis longtemps une activité internationale. L'avenir de notre discipline, qu'il s'agisse de son développement, de ses applications à des fins économiques et sociales ou, maintenant, de son enseignement, doit être envisagé « internationalement ». Il faut considérer que l'enseignement est un processus lent : dans de très nombreux pays, quand un titulaire d'un doctorat quitte maintenant l'université, il a achevé un programme d'étude qui, non seulement a

commencé une dizaine d'années avant mais qui a été conçu quelques années plus tôt encore pour tenir compte des besoins et défis de la fin des années 80.

Avec une telle différence entre les échelles de temps de l'éducation et de l'économie, il serait facile de conclure que les universités ont pour fonction de reculer les frontières du savoir et d'éduquer les esprits plutôt que de former en vue d'un emploi ; mais il ne faut pas oublier qu'elles ont aussi l'obligation de donner à leurs étudiants les moyens intellectuels qui leur permettront d'agir et de réussir dans le monde dans lequel ils vont vivre. M. Ashmore a ensuite présenté des exemples en relation avec l'industrie chimique européenne.

I.A. Leenson, de l'Institut pour le Développement des systèmes éducatifs de Moscou (Russie), pense, « *comme Isaac Newton, que résoudre des problèmes est plus important que d'apprendre des règles* ». Dans sa conférence intitulée *Résoudre des problèmes stimulants est le meilleur moyen pour apprendre et comprendre la chimie*, il présente des exemples de problèmes pratiques, pris dans la « vie réelle » ou concernant des recherches scientifiques, qui sont susceptibles d'attirer l'attention des étudiants et de provoquer chez eux un grand intérêt.

Mary Beth Key, d'Utrecht (Pays-Bas), s'est intéressée à l'enseignement de la chimie aux non-chimistes, dans sa conférence intitulée *Rendre la chimie attrayante pour les non-chimistes*.

La définition d'un non-chimiste n'est pas évidente et M. B. Key n'explique pas la sienne. Elle souligne seulement que, pour elle, ce terme n'a aucun sens péjoratif et que la majorité des élèves, puisqu'ils ne travailleront pas dans le domaine de la chimie, sont des non-chimistes. Ce qui rend un enseignement de chimie intéressant, c'est plus la façon d'enseigner que le programme que l'on enseigne. En particulier, les étudiants sont plus attirés par la chimie quand on leur montre que les concepts théoriques sont en relation avec des contextes qu'ils connaissent ; c'est le cas du programme « *Salters advanced chemistry* » qui propose des situations réelles tirées des domaines technologique et industriel. L'importance des visites de sites industriels et du travail sur projets de longue durée (six mois) est soulignée.

En conclusion, Mme Key se dit persuadée qu'un enseignement de chimie intéressant et motivant doit nécessairement faire partie de l'éducation de chacun.

F. Szabadvary, de l'Université technologique de Budapest, a parlé de « *L'histoire de la chimie dans l'enseignement* ».

L'enseignement de l'histoire des sciences est très important mais, en raison de l'évolution très rapide des recherches, il est devenu impossible de parler d'histoire dans les cours de sciences. C'est pourquoi, plus ou moins récemment, des départements d'histoire des sciences ont été fondés dans les universités.

Pour illustrer son propos, F. Szabadvary a pris des exemples concernant plus particulièrement la Hongrie.

Séminaires

Dans le séminaire *Enseigner la chimie aux non-chimistes*, **F.J. Carrière**, de l'université Pierre et Marie Curie à Paris, a présenté, sous le titre « *Passion-recherche : une aventure partagée pour introduire une méthode scientifique au lycée* », une expérience d'enseignement scientifique pour des élèves littéraires (lycée Camille Sée) et des élèves de l'enseignement technique (lycée technique du bois). Cette action Passion-recherche résulte d'un accord entre le CNRS et le ministère de l'Éducation nationale.

Dans le séminaire *Réseau thématique européen de chimie*, **Jean Huet** et **Antony K. Smith**, de l'École Supérieure de Chimie, Physique et Électronique de Lyon, ont présenté respectivement « *Les réseaux thématiques et les projets-pilotes objectif 1* » et « *Le réseau thématique européen de chimie* ». Les réseaux thématiques sont mentionnés dans le texte instituant le programme européen SOCRATES ; ils visent à favoriser la communication transnationale dans l'enseignement supérieur. Des tests d'évaluation sont actuellement en cours d'élaboration ; des exemples sont rédigés dans neuf langues européennes.

Ces deux interventions de collègues, ayant activement participé à ce projet depuis le début, ont donné de très nombreuses et très précises informations sur le travail effectué en chimie ; il est matériellement impossible de les développer ici. Des documents sur l'ensemble de ce projet devraient être disponibles dans quelques temps.

En **conclusion**, il est impossible de ne pas souligner l'intérêt de cette première Conférence européenne sur l'enseignement de la chimie ainsi que la chaleur de l'accueil de nos collègues hongrois.

Une gamme complète
de catalyseurs et d'adsorbants
avec certification ISO pour
répondre aux exigences
du raffinage, du pétrole, de la
pétrochimie et du traitement
du gaz naturel.



PROCATALYSE

212-216, avenue Paul Doumer
92500 - Rueil-Malmaison (FRANCE)
Tél. : 01.47.14.21.00 - Télex : 631 091 F
Fax : 01.47.51.87.95

La Société Ouest-Africaine de Chimie

4^e Journées annuelles, Cotonou, 3-7 août 1998

Richard-Emmanuel Eastes* professeur agrégé, **Jean-Paul Pradere**** directeur de recherche CNRS

Summary : *The West-African Chemical Society : a catalyst of the development of African science*

The West-African Chemical Society (Soachim) was created in 1994 by nine West-African countries (Benin, Burkina Faso, Guinea Conakry, Ivory Coast, Mali, Mauritania, Niger, Senegal, Togo). The aim of this society is to develop chemical sciences in that part of the world, either from the research and the educational points of view. Four means of communication are used : seminars, an information bulletin, The West-African Chemical Society Journal, and the annual Soachim Congress, the last one of which took place in Cotonou (Benin) last August.

This article establishes a report of this Congress, and tries to give information about the chemistry sciences in Sub-Saharan West-Africa. It also stresses the importance for the African universities, to establish cooperative links with occidental laboratories.

Mots clés : *Soachim, recherche et enseignement scientifiques en Afrique de l'Ouest Sub-Saharienne.*

Key-words : *Soachim, scientific research and teaching in Sub-Saharan West-Africa.*

Du 3 au 7 août 1998 ont eu lieu les 4^e Journées annuelles de la Société Ouest-Africaine de Chimie (Soachim) à Cotonou, au Bénin. De nombreux responsables d'UFR et directeurs d'instituts de différents pays africains ont assisté à ce colloque scientifique international. Dans le même temps, il est apparu qu'un effort financier particulier avait été effectué par les délégations nationales pour que leurs doctorants puissent y participer. Parmi la centaine de scientifiques présents à ces journées, quelques conférenciers francophones avaient été conviés à apporter un éclairage différent et complémentaire au thème choisi cette année : « Chimie et qualité de la vie ». Ils se sont efforcés de présenter les résultats de travaux immédiatement utilisables par la communauté des chimistes africains, tant en matière de recherche qu'en matière d'enseignement.

Le présent article qui consiste en une brève présentation de la Soachim et de ses multiples activités, rend compte des journées de Cotonou, et dresse un rapide bilan de l'état de la recherche et de l'enseignement scientifiques en Afrique de l'Ouest sub-saharienne.

La Soachim

La Société Ouest-Africaine de Chimie a été créée en 1994 à Ouagadougou (Burkina Faso) par une centaine de cher-

cheurs et enseignants chercheurs chimistes, biochimistes et biologistes des universités francophones de l'Afrique de l'Ouest : Abidjan (Côte d'Ivoire), Bamako (Mali), Conakry (Guinée Conakry), Cotonou (Bénin), Dakar (Sénégal), Lomé (Togo), Niamey (Niger), Nouakchott (Mauritanie), Ouagadougou (Burkina Faso).

Buts et objectifs de la Soachim

A l'origine d'une véritable et novatrice tentative de coopération « sud-sud », la Soachim a pour but de rassembler les chimistes de cette partie du monde, en créant en leur sein une synergie de développement des sciences chimiques. Elle s'est donné pour objectifs principaux :

- de contribuer au développement des sciences chimiques dans tous leurs aspects ;
- d'être un centre d'informations, de rencontres et d'échanges pour ses membres ;
- d'assurer la diffusion des résultats obtenus au sein des laboratoires de recherche africains ;
- de réfléchir à l'amélioration de l'enseignement et de la recherche scientifiques, souvent en dépit du manque de moyens ;
- de suggérer et soutenir les perspectives industrielles, économiques et professionnelles relatives aux sciences chimiques ;
- de représenter les personnes concernées et leurs disciplines auprès des pouvoirs publics des différents États, des organisations régionales et internationales, et des organisations non gouvernementales.

Elle constitue par conséquent une formidable tentative de développement culturel et économique, ainsi qu'un véritable

* Département de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75005 Paris. Tél. : 01.44.32.30.00. Fax : 01.44.32.38.47. E-mail : eastes@junie.ens.fr

** Laboratoire de chimie organique - UMR 6513 au CNRS, Faculté des sciences et des techniques, 2, rue de la Houssinière, 44322 Nantes Cedex 3. Tél. : 02.40.37.30.27. Fax : 02.40.74.50.00.

outil d'intégration des chimistes africains dans la communauté scientifique internationale.

Activités de la Soachim

La Soachim est organisée en divisions, créées selon les grands domaines des sciences chimiques, et en groupes thématiques créés dans des domaines plus spécifiques (chimie inorganique, chimie théorique, spectroscopie, substances naturelles, etc.). Ses actions sont principalement destinées à encourager les collaborations autour d'axes traitant de problèmes directement liés au développement des pays membres.

Il s'agit entre autres :

- de l'extraction et de la valorisation des substances naturelles locales ;
 - des méthodes d'étude, de limitation et de contrôle de la pollution de l'air et des eaux ;
 - de la chimie des intrants agricoles (engrais, pesticides...);
 - de la valorisation des matières premières minérales, et de la recherche géologique et minière ;
 - des méthodes chimiques et biochimiques du contrôle de qualité des denrées alimentaires ;
 - de la chimie des produits pharmaceutiques, etc.
- Ces activités s'articulent autour de quatre axes d'échanges majeurs :

- les ateliers, colloques et séminaires ;
- le *Bulletin d'information de la Soachim* ;
- le *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, référencé par les *Chemical Abstracts* ;
- les Journées annuelles.

Les Journées annuelles de la Soachim

Véritable congrès scientifique, ces journées permettent aux scientifiques qui y sont conviés d'exposer les résultats de leurs divers travaux, et constituent la meilleure occasion pour eux de confronter leurs thèses et de compléter leurs connaissances. Cette manifestation doit son développement au dynamisme de chaque section nationale et à la volonté affichée par les membres de son comité [président : Pr. Y.T. N'Guessan (Côte d'Ivoire), vice-présidents : Pr. L. Diop (Sénégal) et Pr. C.G. Accrombessi (Bénin), secrétaire permanent : Pr. F.S. Sib (Burkina Faso)] d'élargir son audience internationale. Après Abidjan en 1995, Dakar en 1996, Lomé en 1997, c'est donc Cotonou qui accueille cette année les quelques 130 participants, venus non seulement des neuf pays d'Afrique de l'Ouest regroupés au sein de la Soachim, mais également d'Afrique du Sud, du Canada, de France et du Rwanda.

Le déroulement des 4^e Journées de la Soachim

Les communications présentées au cours du congrès de la Soachim apparaissent comme une photographie des différents thèmes de recherche développés dans les universités de l'Afrique de l'Ouest. Toutefois, une grande partie des résultats exposés a concerné la valorisation des produits naturels

(extraction d'huiles essentielles, mise en évidence des principes actifs liés à la pharmacopée africaine, etc.).

Outre les 43 communications effectuées par les chercheurs participants sur des sujets couvrant exhaustivement le thème du congrès, 5 conférences plénières furent présentées dans le grand amphithéâtre de la faculté des sciences de la santé. Elles concernaient les domaines suivants :

- *Nouveaux analogues de nucléosides : une application de l'hétérochimie*, par le Dr. J.-P. Pradère (faculté des sciences et des techniques, université de Nantes, France).

Première partie : VIH, modes de répllication, biomolécules, synthèse de dérivés non nucléosidiques.

Deuxième partie : synthèse et activité de dérivés 2', 3'-didésoxynucléosidiques.

- *Microchimie en chimie expérimentale*, par R.-E. Eastes (École Normale Supérieure, Paris, France).

Première partie : définition, intérêts et perspectives dans l'enseignement en Afrique.

Deuxième partie : démonstrations pratiques.

- *Pollution chimique : approche multidimensionnelle de la contamination des eaux par les activités agricoles*, par le Pr. O. Banton, INRS Eau, université du Québec, Canada.

- *Pollution urbaine : modélisation des émissions de polluants dans la ville de Cotonou*, par le Pr. A.L. Ajavon (université du Bénin, Lomé, Togo).

Bilan des journées de Cotonou

Les communications et les conférences furent suivies assidûment, et furent l'occasion de débats et d'échanges très fructueux entre les participants. La plus belle réussite de ces journées fut manifestement de permettre la rencontre de chercheurs de divers pays travaillant sur des sujets analogues, qui purent ainsi confronter leurs résultats et opinions. En dehors des journées de la Soachim, cela n'est en effet possible que par l'intermédiaire des articles publiés deux fois par an dans le *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, qui ne peut couvrir tous les travaux menés dans cette partie du monde.

Enfin, cinq jours durant, cérémonies et travaux divers furent conduits dans une ambiance d'une convivialité et d'un enthousiasme extraordinaires. A n'en pas douter, cette ferveur sera à nouveau au rendez-vous l'an prochain à Niamey (Niger), à l'occasion des 5^e Journées qui s'articuleront autour du thème « Chimie et ressources minières ».

Quelques aspects des sciences chimiques en Afrique de l'Ouest sub-saharienne

Ces quelques jours passés aux côtés des scientifiques africains, leurs témoignages, les expériences de coopération entreprises entre laboratoires et/ou universités - illustrées par la collaboration particulièrement active développée entre l'université d'Abidjan et l'université de Nantes¹ - nous ont permis d'acquérir une vision relativement précise des points forts et des problèmes des sciences chimiques en Afrique de l'Ouest, dont voici un bref compte rendu.

La recherche

Il apparaît que le développement de la recherche est très différent selon les pays concernés. Les pays les moins favorisés doivent leur retard à de nombreuses et diverses difficultés ; celles-ci sont relatives à la faiblesse des budgets d'équipement et de fonctionnement, aux problèmes de l'approvisionnement en produits chimiques, aux difficultés de maintenance des appareillages, etc. Par ailleurs, de nombreuses universités ne disposent pas des moyens d'analyse indispensables pour la réalisation d'un projet de recherche. Ces faiblesses ont des conséquences directes sur la durée nécessaire à l'obtention de résultats au niveau des stages de DEA et des thèses de doctorat et, par conséquent, sur la nature des thématiques qu'il est possible de développer.

Le choix dans l'acquisition d'un équipement de recherche est par ailleurs directement lié au problème posé par sa maintenance. Le Pr. C.G. Tea, doyen de l'UFR des sciences des structures de la matière et des technologies à l'université d'Abidjan-Cocody, insiste sur la stratégie à adopter : *« Prioritairement à toute décision relative à l'acquisition d'un équipement, il faut se poser la question de sa maintenance. En effet des contraintes techniques comme les coupures d'électricité ou les variations importantes de tension nécessitent de protéger nos appareillages. Ces dispositions concernant la protection des équipements sont valables aussi bien pour nos micro-ordinateurs que pour un appareillage de RMN si nous en disposons. Par ailleurs, les conditions climatiques (humidité et/ou chaleur) ne sont pas à négliger »*.

Les difficultés posées par l'accès à l'information scientifique méritent d'être soulignées. En effet, de nombreux laboratoires ne disposent pas du support financier permettant de s'abonner aux différentes revues scientifiques. La nécessité de coopérer avec les laboratoires étrangers qui disposent des moyens permettant de développer les projets de recherche souhaités apparaît donc souvent évidente.

L'enseignement

Malgré le manque de moyens et les faibles effectifs des personnels enseignants, les universités africaines accueillent de nombreux étudiants. En conséquence, les charges d'enseignement s'avèrent particulièrement importantes dans le domaine de la chimie - c'est notamment le cas dans les universités de Cocody et d'Abobo-Adjamé à Abidjan (Côte d'Ivoire). Ces enseignants, bien que souvent formés dans les pays francophones, sont depuis peu essentiellement africains ; ils ont, en effet, quasiment remplacé les coopérateurs précédemment en place dans les universités concernées. Par ailleurs, de nombreux échanges d'enseignants existent entre les universités africaines, et de multiples coopérations entre universités africaines sont réalisées au niveau de l'enseignement.

En ce qui concerne les contenus des programmes, une nette tendance consiste à tenter d'intégrer des enseignements orientés vers la professionnalisation dans le cursus universitaire des étudiants, au niveau de la maîtrise. Cependant, l'enseignement expérimental, pourtant indispensable à tous les niveaux dans l'apprentissage de la chimie, reste souvent difficile à mettre en œuvre.

Par conséquent, au vu des difficultés multiples que peuvent rencontrer des responsables de travaux pratiques dans certaines facultés, la microchimie pourrait apparaître comme un concept à développer. En effet, les faibles ressources financières, l'approvisionnement irrégulier en solvants, le manque d'appareillages disponibles et le grand nombre d'étudiants à encadrer, obligent parfois les responsables de travaux pratiques à regrouper plusieurs binômes autour d'une seule expérience, qui est souvent présentée durant plusieurs années par manque d'approvisionnement en produits chimiques. Les techniques de travail sur de très petites quantités de réactifs, conjuguées aux idées ingénieuses qu'elles véhiculent, semblent donc très adaptées à ces circonstances : en réduisant les coûts, les risques, le temps de mise en œuvre des expériences et les quantités de produits chimiques nécessaires à chaque synthèse, la microchimie est susceptible de permettre à davantage d'étudiants de manipuler par eux-mêmes. La microchimie, sous une autre forme que celle qui se développe en France actuellement, existe déjà en Afrique australe, où elle s'est répandue avec beaucoup de succès. En ce qui concerne l'Afrique de l'Ouest, des projets sont déjà en cours pour mettre au point des modes opératoires en petites quantités, avec du matériel très simple (synthèse magnésienne par exemple). Dans ce cadre, nous organisons également la collecte de matériel léger (seringues, septa, petite verrerie et tubes divers, spatules, etc.) et de produits chimiques en petits conditionnements, afin de les expédier dans les laboratoires de diverses universités africaines. Au sein de nos laboratoires, nous jetons en effet quotidiennement une foule d'objets trop usagés pour une utilisation en recherche, mais qui peuvent encore être d'une très grande utilité pour l'enseignement de la chimie².

Les collaborations externes

Il apparaît que peu de projets de recherche interafricains dans le domaine de la chimie sont actuellement en cours de développement, à l'inverse de ce qui se passe au niveau de l'enseignement. Par contre, de nombreux laboratoires français collaborent avec leurs homologues africains. Cette coopération, parfois indispensable à la survie de la recherche dans certains laboratoires, peut revêtir différents aspects et s'effectuer à divers niveaux.

Ainsi, l'accueil dans les universités françaises d'étudiants africains boursiers, sélectionnés sur dossier et recommandés par les responsables scientifiques des universités d'origine, permet de développer de nouvelles formations et/ou de renforcer les actions de coopération en cours. Dans un passé récent, les travaux réalisés par certains doctorants leur ont même permis d'être lauréats de prix de thèse décernés par le CNRS.

Par ailleurs, le développement de programmes de recherche intégrés, incluant la participation active d'enseignants-chercheurs africains dans le cadre du programme « Formation des formateurs », permet une actualisation des connaissances. Ces actions sont d'autant plus utiles que les enseignants chercheurs sont souvent submergés par l'importance de la charge d'enseignement qui leur a été dévolue dans leur pays.

Mais, lors de la réalisation d'un projet de coopération, il est fortement souhaité par les responsables impliqués que la plus grande partie possible du programme de recherche s'effectue dans le laboratoire africain. Ce programme peut ensuite être poursuivi par le doctorant (formation en alternance), le chercheur ou l'enseignant chercheur africain, dans le laboratoire européen impliqué dans la coopération, qui dispose des techniques nécessaires à son développement. Un troisième partenaire, universitaire ou industriel, peut procéder, si nécessaire, aux tests ou mesures valorisant la thématique développée. Des stratégies de ce type sont actuellement développées pour l'élaboration de nouveaux matériaux, la synthèse des biomolécules, la valorisation de produits naturels, etc.

Les programmes de coopération peuvent également impliquer de nombreux laboratoires appartenant à divers établissements d'une université africaine et française. Ainsi, la mise en évidence des principes actifs issus de plantes utilisées en médecine traditionnelle africaine (odontologie), fait l'objet d'une coopération entre les universités d'Abidjan-Cocody et de Nantes. Dans ce cadre, les facultés des sciences et des technologies, d'odontologie et de pharmacie des deux universités mettent en commun leurs compétences pour la réalisation de ce projet. De même, plusieurs universités peuvent se trouver réunies autour d'un même programme.

D'une façon générale, les besoins répertoriés au niveau de l'enseignement, de la recherche et de l'information scientifique, nécessitent de souligner le besoin réel que représentent, pour nos collègues africains, les actions de coopération. Dans ce cadre, le président de la Soachim effectuera un déplacement en France au printemps 1999 afin de rencontrer les différents partenaires susceptibles de lui apporter un sou-

tien, dont le président et les divers responsables de la Société Française de Chimie.

Conclusion

Bien que jeune encore, la Soachim représente à elle seule la volonté qu'a l'Afrique de se doter des moyens nécessaires à son propre développement. En ce sens, les efforts réalisés par ses membres pour accroître sa portée ne peut susciter que l'optimisme et la confiance. Et c'est grâce à ce genre d'initiatives qu'un jour, peut-être, cette phrase exposée au fond de la salle de conférence de l'université de Cotonou commencera-t-elle à devenir désuète : « *Chaque enfant qui n'a pas accès à l'éducation est comme la preuve que notre civilisation n'est pas encore à la mesure de la dignité humaine* » (E. Portella, haut dignitaire de l'Unesco).

Les chimistes français soucieux de faire connaître à leurs collègues africains les thématiques susceptibles de les intéresser ont la possibilité de publier dans le *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*³, ou de participer à un futur congrès⁴.

Notes

- Coordonnateurs : Pr Y.T. N'Guessan, Dr J.-P. Pradère.
- Avant tout envoi, contacter R.-E. Eastes à l'adresse internet suivante : eastes@junie.ens.fr
- Publications dans le *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, contacter : professeur Faustin Sié Sib, 06 BP 9006 Ouagadougou 06, Burkina-Faso.
- Participation au Congrès organisé par la Soachim, contacter : professeur Yao Thomas N'Guessan, Laboratoire de chimie organique structurale, Faculté des sciences et des techniques, Université d'Abidjan-Cocody, 22 BP 582 Abidjan 22, République de Côte d'Ivoire.

**Vous recherchez tous
les gaz industriels,
les procédés,
les services associés,
et bien sûr, partout
dans le monde ?**

Ne cherchez plus.

Air Liquide™, spécialiste des gaz industriels, vous offre l'ensemble des solutions innovantes qui contribuent à l'amélioration de votre performance.

<http://www.airliquide.com>

AIR LIQUIDE

Imaginez ce que pourrait être votre performance.



Histoire et évolution de la notion de sel

Claude Viel* professeur

Summary : *History and evolution of the notion of salt*

For a long time the notion of salt has remained obscure and ill-defined. The purpose of studying them is in order to see how ideas change and develop and to show the difficulties met by generations chemists to ensure, specify and codify the notion of salt, then to establish the structures of single, double and complex salts. The different theories examined come within the general history of chemical doctrines since most notions on salts are included in the great concepts which have marked chemistry and have led to its progress based on continuously strengthened theoretical bases.

Mots clés : *Sel commun, sels, sels simples, sels doubles, sels complexes, historique, structure, théories chimiques.*

Key-words : *Common salt, salts, simple salts, double salts, complex salts, history, structure, chemical theories.*

Le sel commun est connu depuis les temps les plus reculés de l'humanité, où on l'employait déjà comme condiment et agent conservateur des viandes. Son introduction dans les aliments répondait non seulement à un plaisir gustatif immédiatement perçu, mais encore à un nécessaire besoin physiologique de l'organisme ignoré à ces époques. Ainsi, *L'Ecclésiaste* considère le sel comme une des choses les plus nécessaires à la vie, affirmation partagée par Pline qui, dans son *Histoire naturelle*, en disserte abondamment. Il opère la distinction entre sel marin et sel fossile ou sel gemme, et associe le sel à tous les plaisirs de l'esprit, à tous les agréments de la vie, tant celui-ci est nécessaire à l'homme. Comme Pline, Galien fait mention des deux types de sels, marin et terrestre.

Structure du sel commun

Ce fut Glauber qui, au XVII^e siècle, montra que l'on pouvait obtenir un acide (chlorhydrique) en traitant le sel marin par l'acide sulfurique, mais cette observation n'eut pas de suite immédiate, pas plus que celle de Stahl qui, au XVIII^e siècle, émit l'hypothèse que le

sel renfermait peut être un alcali, mais ses expériences n'aboutirent à aucune conclusion certaine. En 1736, Duhamel du Monceau distingua nettement la « soude » (carbonate de sodium) de la « potasse » (carbonate de potassium) et démontra clairement que le sel marin a pour base un alcali fixe cristallisable, se délitant à l'air comme le natron (carbonate de sodium hydraté naturel), et que ce même alcali, dont il communiqua la méthode d'extraction à partir du sel marin, se retrouve dans les cendres des *Salsola*, ou soudes, plantes qui poussent sur les côtes maritimes des régions salées, alors que la « potasse » se retire des plantes terrestres.

Le chlorure de sodium fut donc considéré comme un muriate de soude, jusqu'à ce que Davy émette l'hypothèse, confirmée par la suite, que les muriates résultent de la combinaison d'un corps simple, le chlore, avec les métaux, soit le sodium dans le cas du sel marin.

Abordons maintenant l'histoire plus générale des sels, que les anciens chimistes désignaient sous le nom de *halurgie*.

Que sont les sels pour Bernard Palissy ?

Pendant fort longtemps, la notion de sel est restée obscure et mal définie.

Pour les Anciens, les sels possédaient les deux caractéristiques dominantes du sel marin : la saveur et la solubilité. Cette idée sur la nature des sels se perpétua durant tout le Moyen Age et c'est sur la base de cette similitude de propriétés que l'on rapprocha le sel marin, le sel de roche, ou sel gemme, le sel ammoniac (chlorure d'ammonium), le sel de nitre (nitrate de potassium) et le sel végétal (tartrate de potassium).

Les vitriols (sulfates) étaient rangés dans une classe à part, car bien que possédant les deux caractères essentiels des sels : la saveur et la solubilité dans l'eau, beaucoup ne les considéraient pas comme des sels, suivant en cela l'opinion émise dans les écrits de Basile Valentin, prétendu moine alchimiste allemand du XV^e siècle.

Pendant longtemps donc, la notion de sel a conservé quelque chose d'obscur et de mal défini. Ainsi, pour Bernard Palissy, artiste - potier universellement connu - et chimiste de la Renaissance, il y a des sels partout et ils existent dans les plantes, dans les animaux, et même dans les végétaux : « *Je te dis qu'il y en a un si grand nombre qu'il est impossible à nul homme de les pouvoir nommer ; et te dis davantage qu'il n'y a nulle chose en ce monde qu'il n'y ait du sel, soit en l'homme, la bête, les arbres, plantes ou autres espèces de végétatifs, voire même es*

* Faculté de Pharmacie, 31, avenue Monge, 37200 Tours. Tél. : 02.47.36.71.73. Fax : 02.47.36.72.39.

métaux ». Il admet également que les sels soutiennent la charpente solide des êtres vivants : « *Et dis encore plus, que nulles choses végétatives ne pourraient végéter sans l'action du sel, qui est ès semences ; qui plus est si le sel était ôté du corps de l'homme, il tomberait en poudre en moins d'un clin d'oeil* ». Et encore : « *Si le sel était séparé des pierres qui sont ès bâtiments, elles tomberaient soudain en poudre. Autant en dis-je du fer, de l'acier, de l'or et de l'argent, et de tous les métaux. Qui me demanderait combien il y a de diverses espèces de sels, je répondrais qu'il y en a autant que de diverses espèces de saveurs et de senteurs* ».

Comme le souligne Hoefer, « *aucun chimiste n'avait encore appliqué le nom de Sel à un aussi grand nombre de substances* ».

Pour Palissy : « *La couperose est un sel, le nitre est un sel, le vitriol est un sel, l'alun est sel, le borax est sel, le sucre est sel, le sublimé, le salpêtre, le sel gemme, le tartre, le sel ammoniac, tout cela sont sels divers. Si je les voulais nommer tous, je n'aurais jamais fait* ». Cette énumération est raisonnable car, le sucre mis à part, tous les composés nommés sont effectivement des sels.

Confusion entre acides, alcalis et sels

On appelait alors **sel** tout corps soluble dans l'eau, et c'est ainsi que longtemps on rangea dans cette classe des corps doués des propriétés les plus opposées comme des acides, des alcalis, des matières végétales et animales.

C'est Robert Boyle qui, dès 1664, établit une nouvelle classification des composés qu'il divise en acides, alcalis et sels. Pour Becher, le sel représente ce qu'il y a de fixe, d'incombustible et, en quelque sorte, ce qu'il y a de minéral dans les corps.

Stahl, auteur de la théorie du phlogistique dont Becher avait été le précurseur, ne donne du mot sel que des définitions confuses et contradictoires, regardant comme analogues les sels, les acides, les alcalis, les terres et, comme Becher, confondant sous le terme de sel toutes les combinaisons chimiques. Il admettait l'analogie entre les acides, les sels et les alcalis, ce qui le conduisit à penser que les uns peuvent se transformer dans les autres et que les sels mar-

quent en quelque sorte le passage des alcalis aux acides. Par ailleurs, pour lui, tous ces corps renferment les mêmes principes constituants fondamentaux, un acide universel et de l'eau. Pour Stahl et les anciens chimistes, l'acide sulfurique était le vrai type des sels, ce que J.-B. Dumas explique ainsi : « *Ils regardaient les sels comme formés d'eau et de terre, et comme devant, par conséquent, offrir des propriétés intermédiaires entre celles de ces deux sortes de corps. Or, ils trouvaient dans l'acide sulfurique une densité plus grande que celle de l'eau et moindre que celle des terres. L'élévation de son point d'ébullition leur faisait penser que, tout en devant à l'eau qu'il contenait la propriété de se réduire en vapeur, l'influence de la terre nuisait à sa volatilité et rendait nécessaire l'emploi d'une bien plus haute température. Si dans certaines circonstances, que nous savons aujourd'hui être un état convenable d'hydratation, l'acide sulfurique peut cristalliser à une température supérieure à celle de la glace fondante, c'était, suivant eux, un effet de la terre qui tendait à se solidifier. Enfin, d'un autre côté ils remarquaient, comme autant de preuves de sa ressemblance avec l'eau, que cet acide était limpide et incolore comme elle, que comme elle il se présentait ordinairement à l'état liquide, etc.* ».

Macquer, partisan et défenseur de la théorie phlogistique de Stahl comme tous les chimistes du XVIII^e siècle avant l'ère lavoisienne, écrit à propos des vues sur les sels du chimiste allemand : « *Il semble qu'on peut inférer de ses écrits et de toute sa doctrine : premièrement, qu'il regarde l'acide vitriolique [acide sulfurique] comme la seule substance, essentiellement saline par elle-même, comme un principe salin unique qui, par l'union plus ou moins intime qu'il contracte avec différentes autres substances non salines, est capable de former le nombre innombrable des autres matières salines moins simples que nous offre la nature et l'art ; et en second lieu, que ce principe salin est un principe secondaire, uniquement composé de l'union intime de principes primitifs aqueux et terreux* ».

Pour les chimistes stahliens, les sels étaient divisés en trois classes : les acides, les alcalis, les sels neutres.

Comment se représentait-on la structure des sels ? Voici ce que Sénac, chimiste qui introduisit les idées de Stahl en France écrit, par exemple, à propos des sels acides : « *On dit ordinairement que le sel acide est un assemblage de parties raides, oblongues, pointues des deux bouts. Mais sur quel fondement avance-t-on cela ? Le voici. Le sel acide dissout les corps les plus solides. Ses parties, dit-on, doivent donc être raides. L'acide pique la langue sans la râcler comme le sel âcre. Ses parties sont donc aiguës et piquantes. L'acide pénètre toujours les corps avec facilité ; il faut donc que les deux bouts soient pointus dans les parties de ce sel ; on a raisonné de même sur la formation de ce sel. Quelques parties d'eau, a-t-on dit, collées les unes aux autres avec la terre et le feu, formaient les parties acides. On a arrangé diversement les parties aqueuses et les parties terreuses, pour mettre dans chaque partie deux pyramides qui se touchent par leur base : mais tout cela est sans preuve. Pour moi je ne donne aux parties acides que la figure que le microscope nous découvre, c'est à dire de petites pointes* ».

De la même manière, Sénac résume la théorie de composition des sels alcalis et des sels salés, c'est-à-dire des sels neutres. Cependant, sans rejeter ces conceptions bizarres, il n'est pas totalement convaincu de leur bien fondé puisqu'il mise sur l'observation de la forme des cristaux au microscope et qu'il écrit encore : « *Voilà des raisonnements qui demanderaient que quelques expériences les confirmât avant que de les exposer au public* ».

Vers une certaine cohérence de la notion de sel

Mais, au milieu de ces théories fumeuses, quelques lueurs de vérité s'étaient fait jour, en particulier lorsque, vers 1620, Van Helmont avait le premier admis que l'union d'un acide avec une base pouvait conduire à un sel ; avec Lémery aussi, pour qui un « *sel salé est un mélange d'acide et d'alcali* », ou plutôt « *un alcali soûlé ou rempli d'acide* ».

Les sels métalliques restant en dehors de toute définition, on les désignait sous le nom de **vitriols**. En 1728, Étienne-François Geoffroy, dit

Geoffroy l'Aîné, auteur des premières **tables d'affinités**, montra le premier que les véritables vitriols renferment de l'acide sulfurique et qu'ils sont de nature saline. Par suite, on rangea alors parmi les sels neutres les sulfates métalliques ou vitriols, puis les sels métalliques en général.

C'est Guillaume-François Rouelle, dit Rouelle l'Aîné, qui rapporta les premières véritables données scientifiques cohérentes sur les sels. En 1744, année où il entra à l'Académie des sciences comme adjoint-chimiste, il présenta un mémoire sur les sels neutres, dans lequel il précise : « *J'appelle sel neutre, moyen ou salé, tout sel formé par l'union de quelque acide que ce soit, minéral ou végétal, avec un alcali fixe ou volatil, une terre absorbante, une substance métallique ou une huile.*

Je joins ensemble toutes les substances salines, et je les unis en une seule classe, parce qu'elles ont des figures et des propriétés qui leur sont communes ; et, comme on le verra par la suite [dans ce mémoire], ces sels si on n'a égard qu'aux seuls phénomènes de la cristallisation sont susceptibles d'une division méthodique ». Rouelle ne s'attache plus aux caractères de solubilité et de saveur. Pour lui, un sel est formé d'un acide et d'une substance qui joue le rôle de base et lui confère une forme concrète ou solide.

Rouelle propose la première classification des sels

Après avoir remarqué que tous les sels ont des propriétés communes et des caractères propres, il s'attacha à en donner une classification méthodique, la première du genre. Ainsi, il opère une classification en six sections, chacune d'elles étant subdivisée en genres et espèces, l'acide donnant le genre, la base l'espèce : « *Je divise, écrit-il, toute la classe des sels neutres en six sections ; la distinction de ces sections est tirée des figures différentes des cristaux de ces sels, du temps de l'évaporation, pendant lequel ils donnent des cristaux les plus grands et les plus parfaits ; elle est aussi tirée de l'état solitaire de leurs cristaux, de leur façon de se grouper plusieurs ensemble, et de l'accroissement qu'ils prennent dans la suite de la cristallisation* ».

Les six sections de la classification de Rouelle sont respectivement :

- les sels moyens, dont les cristaux, solitaires, se présentent en petites lames ou écailles très minces ;

- les sels neutres, dont les cristaux sont des cubes, des cubes à angles tronqués, encore des pyramides à quatre ou six faces ;

- les sels dont les cristaux sont tétraédriques, pyramidaux, parallélépipédiques, rhomboïdaux, parallélépipédiques-rhomboïdaux, les angles étant différemment coupés ;

- les sels dont les cristaux sont des parallélépipèdes aplatis, dont l'extrémité est terminée par deux surfaces inclinées à l'opposé l'une de l'autre, de sorte qu'elles forment une pointe et des angles aigus avec les grandes faces des parallélépipèdes ;

- les sels dont les cristaux sont longs et de peu de diamètre, et qui sont des espèces d'aiguilles, de prismes ou de colonnes à différentes surfaces ;

- les sels dont les cristaux sont de très petites aiguilles, ou qui ont d'autres formes indéterminées.

Pour Rouelle, les formes cristallines sont fondamentales et déterminent l'ordre des sections de sa classification qui, de ce fait, s'avère plutôt minéralogique que chimique.

Comme l'a fait remarquer Cap, la classification de Rouelle était le prélude à la classification, qui s'opéra ultérieurement, des espèces minérales selon leur composition chimique.

En 1754, Rouelle communiqua à l'Académie des sciences un nouveau mémoire sur les sels neutres dans lequel il opère le premier la distinction des sels en **sels acides**, en **sels moyens** ou **parfaits** (sels neutres) et en **sels avec excès de base**. Il établit que, dans les premiers, l'excès d'acide se trouve combiné et non simplement ajouté et, par ailleurs, il montre que la combinaison d'un acide avec une base a des limites, qu'il appelle « point de saturation ». Comme l'a souligné Hofer, « de cette observation à la loi des proportions fixes il n'y avait qu'un pas » et Cap, à propos de ce travail, d'écrire que c'était « l'un des plus grands pas qu'eût fait la chimie depuis l'apparition des tables [d'affinités] de Geoffroy ».

Les vues remarquables de Rouelle furent néanmoins vivement attaquées

par les chimistes de l'époque. Ainsi, Baumé s'éleva avec force contre la classification de Rouelle, car, pour lui, seule la classe des sels neutres parfaits était fondée. Il n'admettait par les combinaisons particulières qui contenaient un excès d'acide ou de base et ainsi, celles que l'on citait en exemple à l'appui des opinions de Rouelle n'étaient pour lui qu'un simple mélange d'un sel neutre et d'un excès d'acide ou de base, qu'il convenait d'enlever par lavage ou autre procédé pour que le sel revienne à l'état de neutralité parfaite. Rouelle le combattit vivement mais eut beaucoup de difficultés à faire admettre ses théories.

Sels oxygénés et sels non oxygénés : théorie de Lavoisier, découverte du chlore par Davy

Avec Lavoisier, c'est une autre étape sur la connaissance de la nature des sels qui s'ouvre. Par son analyse de la combustion, il montra que les chaux métalliques, que l'on avait considérées jusqu'alors comme de véritables corps simples, résultaient de l'union de l'oxygène avec les métaux, et que, de plus, ces oxydes entraient toujours dans la composition des sels. Pour lui, très logiquement, « *un sel est un composé formé par l'union d'un oxyde et d'un acide* ». De plus, il admet que les sels alcalins et alcalino-terreux possèdent une constitution comparable à celle des sels métalliques. Toutefois, en admettant que l'oxygène entrât dans la composition de tous les acides, il en arriva bien évidemment à des conceptions erronées, en particulier en ce qui concerne les chlorures car, à propos de l'acide chlorhydrique (acide muriatique), il écrit : « *Quoiqu'on ne soit encore parvenu ni à composer, ni à décomposer l'acide qu'on retire du sel marin, on ne peut douter cependant qu'il ne soit formé, comme tous les autres [acides] de la réunion d'une base acidifiable avec l'oxygène* ». Comme Rouelle, Lavoisier et les chimistes qui suivirent, inclurent légitimement dans la classe des sels ceux des acides organiques.

En 1789, Berthollet démontra que les acides sulfurique (hydrogène sulfuré) et cyanhydrique ne contiennent pas d'oxygène. Toutefois, à cette époque l'acide chlorhydrique (acide

muriatique) était encore considéré comme un acide oxygéné qui conduisait aux muriates en se combinant aux alcalis et aux oxydes. En 1808, toutefois, certaines expériences avaient conduit Davy à penser que l'acide muriatique ne renfermait pas d'oxygène. Réalisant de nombreuses expériences avec la pile voltaïque de l'École polytechnique, Gay-Lussac et Thenard, fidèles comme de nombreux autres chimistes à l'époque aux théories de Lavoisier, admirèrent que l'acide muriatique (acide chlorhydrique) est composé d'oxygène et d'un radical alors inconnu, et que le gaz muriatique, acide muriatique oxygéné (chlore), devait être regardé comme un corps simple.

En 1810, Davy montra que l'acide muriatique oxygéné ne pouvait être décomposé davantage, qu'il ne renfermait pas d'oxygène et qu'il devait bien être regardé comme un nouvel élément auquel on donna le nom de chlore.

Par suite, pour Davy, les muriates (chlorures) étaient formés par l'union d'un métal avec le chlore.

Pour la première fois, il était reconnu l'existence de deux types de sels, les uns renfermant de l'oxygène dans leur composition, les autres en étant dépourvus. Ces données ne furent pas admises par tous les chimistes, ceux-ci gardant l'opinion que l'acide chlorhydrique (acide muriatique) était un hydrate d'un acide hypothétique qui perd son eau en s'unissant aux oxydes. C'était encore en 1811 l'opinion de Gay-Lussac et de Thenard, qui se rallièrent toutefois en 1812 aux idées de Davy.

L'existence de sels non oxygénés ne fut plus mise en doute après que Gay-Lussac décrivit, en 1814, les combinaisons de l'iode avec les métaux et, en 1815, les cyanures.

Pour Dulong, les acides comportent un hydrogène dans leur structure

En 1816, Dulong développa l'opinion que Davy avait émise une année auparavant, selon laquelle, dans l'acide iodique hydraté, les propriétés acides sont dues à l'hydrogène par suite de la faculté qu'il possède de s'échanger avec les métaux. Il avait étendu le même point de vue à l'acide chlorique et aux chlorates.

Dulong rapprocha les acides oxygénés des hydracides car, pour lui, ces deux types d'acides renferment de l'hydrogène combiné à un corps simple pour les uns, à un radical composé qui se comporte comme un corps simple pour les autres. Ce radical subsiste dans les oxysels, le métal y ayant pris la place de l'hydrogène. Ainsi, pour lui, tous les acides aqueux doivent être considérés comme des hydracides.

Pour sa démonstration, Dulong s'appuyait surtout sur les résultats de la décomposition thermique de l'oxalate d'argent, qui le conduisirent à considérer l'acide oxalique comme un hydracide d'acide carbonique et, par suite, il représenta cet acide non par $C^2O^3.HO$ mais par C^2O^4H (dans tout ce qui suit, la formulation de l'époque a été respectée). Par suite, tous les oxalates résultent donc de la combinaison de l'acide carbonique avec un métal.

Sels acides et basiques d'après Berzelius

Fidèle à la théorie de Lavoisier, Berzelius, en 1820, refusait encore de considérer le sel marin et les différents chlorures comme de véritables sels et c'est ainsi qu'il écrivait : « *Un sel est une combinaison d'un acide avec un alcali, une terre ou un oxyde métallique* », puis : « *Les muriates [chlorures] ne sont point des sels dans cette théorie ; par exemple, le sel marin n'est pas une combinaison de soude avec un acide, mais bien un composé de chlore et de sodium. En conséquence, le muriate de soude ou sel marin qui, d'après sa ressemblance générale avec d'autres sels a donné lieu à l'extension de ce mot à la classe entière des sels, n'est plus un sel* ».

Admettant la théorie de Lavoisier, Berzelius était cohérent car, très logiquement, il rejetait également des sels les iodures, sulfures et cyanures, encore que, pour ces derniers, il était moins affirmatif. Ayant découvert, en 1825, les sulfosels résultant de la combinaison de deux sulfures, l'un jouant le rôle d'acide, l'autre de base, il en avait conclu que les sulfosels formés étaient en tous points comparables aux sels oxygénés, le soufre remplaçant l'oxygène et, par suite, il se rallia aux idées de Davy.

En fonction de sa théorie électrochimique, selon laquelle tout composé est constitué par l'association d'éléments ou de groupes d'éléments de signes électriques opposés, le sulfure qui jouait le rôle d'acide était l'élément électronégatif, c'était un **sulfide**, le second, qui jouait le rôle de base ou d'élément électropositif était un **sulfure**, leur combinaison conduisant à un **sulfosel**. Ces composés offrent les caractères et les propriétés des sels oxygénés correspondants, les **oxysels**, et pourtant l'oxygène y fait défaut. Ayant alors acquis la certitude que ce corps simple n'est pas un élément nécessaire des sels, il révisa ses vues et c'est ainsi qu'il écrit, en 1826 : « *Lorsque, par exemple, le sodium se combine avec le chlore, le produit est le sel commun, le plus caractéristique de tous les sels ; mais quand le sodium se combine avec l'oxygène, il n'engendre pas un sel, mais une substance qui n'acquiert les propriétés d'un sel qu'en se combinant avec un acide. L'idée qu'exprime le mot sel ne peut, par conséquent, pas être déduite de la composition, car, dans le premier cas le sel est formé par deux éléments, dans le second par deux oxydes. Il convient donc de faire dériver la notion de sel de cette sorte d'indifférence électro-chimique que les chimistes ont justement qualifiée, dès les temps anciens, de neutralité, et qui résulte de la combinaison de substances de la nature les plus diverses, eu égard aux éléments dont le composé neutre est formé* ».

Prenant en compte la nature de ces deux éléments, le chimiste suédois a divisé les sels en deux classes :

– les **sels halogénés**, composés d'un métal et d'un corps halogène,

– les **sels amphides** qui sont composés d'un oxyde, d'un sulfure, d'un séléniure ou d'un tellurure, et d'un acide, d'un sulfide, d'un séléniure ou d'un telluride »,

– Pour lui, « *les sels de la seconde classe ne sont donc pas immédiatement composés de corps simples, mais renferment une combinaison électro-positif d'un corps basigène, c'est-à-dire une base, unie à un composé électro-négatif du même corps basigène. Nous appelons ces sels, d'après le corps basigène qu'ils contiennent oxysels, sulfosels, sélénisels ou tellurisels, sui-*

vant que le corps basique est l'oxygène, le soufre, le sélénium ou le tellure ».

Ces corps simples en s'unissant à d'autres corps simples engendrent deux sortes de composés : des composés acides et des composés basiques. Ainsi, l'oxygène peut former à la fois des acides et des oxydes, le soufre, des sulfides et des sulfures... Les acides, sulfides, sélénides, montrent un caractère acide, les oxydes, les sulfures, les séléniures, un caractère basique.

Berzelius subdivisait la grande classe des **sels amphides** en plusieurs sous-classes : oxysels, sulfosels, séléniosels, tellurisels.

Il accorde une place particulière aux **sels doubles** dont la formation résulte de la combinaison de deux sels et qui se trouvent déjà mentionnés par Stahl, qui entendait ainsi les sels moyens appelés *Salia composita*, par opposition aux sels plus simples qui étaient les acides et les alcalis.

Indiquons, ici, que c'est par synthèse que Marggraf a démontré que l'alun, sulfate double de potassium et d'aluminium, était un composé d'acide vitriolique, d'argile et de potasse, contrairement à Stahl qui avait prétendu que ce sel était un composé de chaux et d'huile de vitriol. De même, Marggraf montra que la potasse (alcali fixe) pouvait être remplacée par l'ammoniaque (alcali volatil) pour conduire à un alun d'ammonium, comparable à l'alun naturel. L'interchangeabilité des atomes métalliques dans les aluns, et le fait qu'ils syncristallisent conduisirent Mitscherlich à découvrir en 1819 l'isomorphisme et à énoncer la loi qui porte son nom.

Liebig réhabilite les vues de Davy et de Dulong : l'hydrogène est l'élément caractéristique d'un acide

En 1837, Liebig essaya de tirer les idées de Davy et de Dulong du discrédit dans lequel elles étaient tombées, et c'est ainsi que, dans son *Mémoire sur la constitution des acides organiques*, il écrit : « J'ose à peine avouer que je me suis efforcé, depuis des années, à trouver des arguments en faveur de cette hypothèse qui, dans mon opinion, présente une haute signification, si erronée et absurde qu'elle paraisse. En effet,

elle établit un lien harmonique entre toutes les combinaisons chimiques, en renversant les barrières que nous avons établies entre les combinaisons appartenant aux sels oxygénés et aux sels halogénés... ». Ainsi, « l'acide sulfurique hydraté est une combinaison d'acide sulfurique et d'eau, susceptible d'être remplacée par des équivalents d'oxydes métalliques. La potasse y est-elle substituée ? Nous avons du sulfate de potasse exprimé par la formule $SO^3 + KO$.

Si nous étendons à l'acide sulfurique l'hypothèse de Davy, l'acide sulfurique hydraté est un hydracide. Il devient une combinaison analogue à l'acide hydro-sulfurique (sulfhydrique), seulement le radical, au lieu d'être du soufre, est une combinaison de soufre et d'oxygène

$S + H^2$ acide sulfhydrique

$SO^4 + H^2$ acide sulfurique

Dans cet acide, l'hydrogène est remplacé par les métaux ; le sulfate de potasse est :

$SO^4 + K$.

...De même pour Davy, l'acide muriatique (chlorhydrique) est une combinaison de chlore et d'hydrogène $Cl^2 + H^2$ ».

Comparant l'acide sulfurique hydraté à l'acide sulfhydrique, les acides oxygénés du chlore à l'acide chlorhydrique, Liebig représente ces acides par les formules suivantes :

– acide hydrochlorique (chlorhydrique) $Cl^2 + H^2$

– acide hypochloreux $Cl^2O^2 + H^2$

– acide chloreux $Cl^2O^4 + H^2$

– acide chlorique $Cl^2O^6 + H^2$

– acide perchlorique $Cl^2O^8 + H^2$

Il propose donc les définitions suivantes pour les acides et les sels : « Les acides sont certaines combinaisons hydrogénées dans lesquelles l'hydrogène peut être remplacé par les métaux, alors que les sels neutres sont des combinaisons du même ordre dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par l'équivalent d'un métal ».

Liebig a parfaitement limité la classe des acides à certaines combinaisons hydrogénées. Ainsi, pour être remplaçable par un métal, élément électropositif, il convient que l'hydrogène possède lui-même cette polarité électrique qu'il n'acquiert qu'au voisinage d'éléments doués de polarité opposée. Ainsi, dans l'acide chlorhydrique, c'est le chlore qui

est fortement électronégatif, dans les acides sulfurique et azotique (nitrique), ce sont les groupes oxygénés qui communiquent à l'hydrogène cette polarité.

Davy et Dulong avaient donc vu juste lorsqu'ils avaient considéré l'hydrogène comme l'élément caractéristique d'un acide.

Pour Gerhardt, un sel est formé par substitution et non par addition

Gerhardt accepta et développa les idées de Davy, Dulong et Liebig et c'est ainsi qu'il appelle « sels, ou corps binomes, tous les composés chimiques formés par deux parties, l'une métallique, l'autre non métallique, pouvant s'échanger par double décomposition ». Toutefois, comme l'a dit Jagnaux, pour lui, « cette binarité n'est qu'apparente, le métal ou l'hydrogène ne peuvent être ainsi envisagés séparément du radical auxquels ils sont unis que par une abstraction de l'esprit. En réalité, un sel n'est plus un composé renfermant d'un côté un radical oxygéné, et de l'autre un métal, mais bien un groupement unique d'atomes divers, parmi lesquels un ou plusieurs atomes de métaux sont capables d'être échangés contre d'autres atomes métalliques ou contre de l'hydrogène ».

Gerhardt opposa ainsi à la théorie dualistique la théorie unitaire, dans laquelle les combinaisons se faisaient non par addition mais par substitution.

Et Wurtz, dans son *Histoire des doctrines chimiques*, d'écrire : « Généralisant les vues que MM. Dumas et Laurent avaient émises au sujet des combinaisons organiques, Gerhardt envisagea tous les sels en général, tous les acides, tous les oxydes de la chimie minérale, comme constituant des molécules uniques formées d'atomes dont quelques uns peuvent être échangés par voie de double décomposition. Au point de vue dualistique, il opposa le point de vue unitaire, à l'idée de combinaisons résultant d'une addition d'éléments, celle de composés formés par substitution. Un acide est un corps hydrogéné dont l'hydrogène peut être échangé facilement par double décomposition, contre une quantité équivalente de métal. De cet échange résulte un sel. Comment les choses se passent-elles lorsque l'acide nitrique réagit sur la

potasse ? L'atome de potassium de cette base, qui est un hydrate, va prendre la place de l'atome d'hydrogène de l'acide nitrique : il se forme du nitrate de potassium et de l'eau, car l'hydrogène qui a abandonné l'acide nitrique est nécessaire et suffit exactement pour former de l'eau avec les éléments de l'hydrate de potassium dont s'est séparé le potassium. C'est une double décomposition qui s'est accomplie. 2 molécules sont entrées en réaction : l'acide nitrique et l'hydrate de potassium; 2 nouvelles molécules en sont sorties : le nitrate de potassium et l'eau. Le cas est un peu différent pour l'acide acétique et pour l'oxyde d'argent ; celui-ci renferme 2 atomes d'argent et 1 seul atome d'oxygène. 2 molécules d'acide acétique doivent donc intervenir dans la formation de l'acétate d'argent. Chacune d'elles cède 1 atome d'hydrogène à l'oxygène de l'oxyde d'argent pour former de l'eau et les 2 atomes d'argent se séparant l'un de l'autre, vont se substituer à l'hydrogène dans les 2 molécules d'acide acétique ; il se forme ainsi 2 molécules d'acétate d'argent. Il résulte de tout cela que les acides et les sels offrent la même constitution, les premiers étant des sels d'hydrogène, les autres des sels de métal. Telle est la théorie de Gerhardt sur la formation des sels ».

Pour le chimiste alsacien, un sel n'est plus un composé binaire renfermant un radical oxygéné d'un côté, un métal de l'autre, mais c'est un groupement unique d'atomes divers parmi lesquels un ou plusieurs atomes métalliques peuvent être échangés par d'autres atomes métalliques ou de l'hydrogène.

Acides et sels ont-ils une constitution unitaire ou binaire ?

Toutefois, Gerhardt n'aborde pas la question de savoir comment les différents atomes constituants sont groupés dans la molécule d'un sel, car les connaissances d'alors ne permettaient pas d'aborder cette question : « On admet, écrit-il, que les sels renferment tout formés les éléments d'un acide et ceux d'un oxyde, et on fonde cette opinion sur le fait que beaucoup de sels se

forment par l'union directe d'un acide anhydre avec un oxyde. L'argument est mauvais, car rien ne prouve que le groupement atomique des éléments qui s'unissent persiste après la combinaison ; c'est là une pure hypothèse ». Pour Gerhardt, on ne peut définir les corps d'après leur constitution et tout ce que l'on peut faire c'est « représenter leur composition par des formules unitaires, rigoureusement comparables et donnant une idée exacte de la grandeur moléculaire. Le mouvement atomique qui détermine les métamorphoses des corps peut alors s'exprimer par des équations, où interviennent de telles formules ».

Comme l'a souligné Wurtz, « il est assez piquant de voir que l'auteur du système unitaire [Gerhardt], l'adversaire déterminé des idées dualistiques, qui étaient principalement fondées sur la constitution binaire des sels, est obligé de reconnaître lui-même qu'un sel est formé de deux parties, l'une métallique, l'autre non métallique ». Et Wurtz d'ajouter : « Là n'est donc pas l'innovation ; elle est dans la manière de partager les éléments ».

En effet, pour Gerhardt, le métal est d'un côté, le reste des éléments de l'autre, que ce reste soit un corps simple comme le chlore ou un groupe oxygéné comme SO_4 ou NO_3 . Pour cette idée, Gerhardt, comme nous l'avons vu, avait eu deux précurseurs : Davy, d'une part, qui, en 1815, dans son mémoire sur les combinaisons de l'iode avec l'oxygène avait émis l'hypothèse que dans l'acide iodique hydraté, les propriétés acides sont en rapport avec l'hydrogène de cet acide, Dulong, d'autre part, qui, en 1816, avait admis que les acides hydratés sont des combinaisons analogues aux hydracides, l'hydrogène dans ce cas étant uni non à un corps simple mais à un corps composé contenant de l'oxygène, les sels résultant de l'union d'un métal à ce même groupe, opinion vivement combattue par Gay-Lussac.

Ainsi, était établi le caractère binaire des sels et des acides eux-mêmes, qui pouvaient être considérés comme des sels d'hydrogène. D'autre part, le dualisme dans les propriétés des sels résultant de la polarité de leurs éléments constituants : corps simple ou groupe électronégatif d'un côté, hydrogène ou

métal de l'autre, permettait d'expliquer aisément les doubles décompositions, qui étaient d'autant plus facilitées que les éléments de charges électriques opposées avaient une plus grande affinité l'un pour l'autre.

Notion de valence et représentation des sels doubles et complexes

Le système des types mettait en évidence la capacité pour divers atomes ou radicaux de se substituer ou de se combiner à un nombre déterminé d'atomes d'hydrogène, donc de lui être équivalent : ainsi, dans l'acide chlorhydrique, l'atome de chlore équivaut à l'atome d'hydrogène ; en pensant au méthane, le radical méthyle équivaut à un atome d'hydrogène ; pour l'acide sulfurique, SO_4 équivaut à deux hydrogènes ; pour l'eau, l'oxygène équivaut à deux hydrogènes ; etc. D'où partant, on qualifie le chlore ou le radical méthyle de monovalent, SO_4 et l'oxygène de bivalent, etc. Par suite, selon Wurtz, on peut désigner la valence comme une capacité de combinaison ou de substitution, l'hydrogène étant pris comme élément de référence.

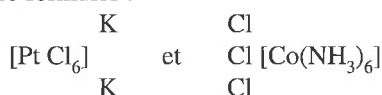
Avec l'introduction de la notion de valence, la symbolique chimique fait un nouveau pas puisque les formules unitaires vont pouvoir être développées, la valence d'un élément monovalent étant symbolisée par un trait, celle d'un bivalent par deux traits, etc. D'autre part, elles conduisent à une image de la liaison entre atomes.

L'idée de l'enchaînement des atomes jointe à l'invariabilité de la valence des éléments a donné un essor considérable à la chimie organique, mais n'était pas applicable à la chimie minérale où la variabilité des valences est de règle. C'est A. Werner qui, en 1893, procéda à la conciliation inévitable entre ces deux chimies et qui procéda à une synthèse de leur théorie.

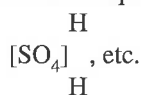
Les travaux du chimiste suisse portèrent surtout sur la classe si importante des sels doubles, composés qui résultent de l'union de deux molécules saturées, que l'on continuait à représenter par des formules dualistiques et que la théorie de l'enchaînement des atomes ne parvenait pas à prendre en compte de manière satisfaisante. Comme le souligne Gallais, « la systématique que

Werner édifica pour ces composés ne put être conçue que parce que la théorie des ions d'Arrhenius était, déjà à ce moment, venue réhabiliter la théorie électrochimique de Berzelius. Déjà à cette époque, il était clair que les composés chimiques se subdivisaient en deux grandes classes, celle des électrolytes et celle des non électrolytes, dont les limites se confondaient presque avec celles de la chimie minérale et de la chimie organique ».

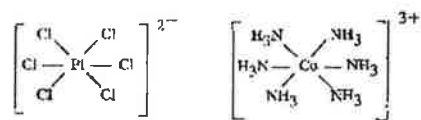
Les sels doubles étant des électrolytes, ils sont justifiables d'une représentation dualistique. Ainsi, lors de l'électrolyse d'une solution de $\text{Cl}_4\text{Pt}, 2\text{ClK}$, le platine et le chlore se retrouvent à l'anode, tandis que le potassium l'est à la cathode ; pour $\text{Cl}_3\text{Co}, 6\text{NH}_3$, au contraire, le cobalt et l'ammoniac se retrouvent à la cathode, alors que le chlore est libéré à l'anode. Ces complexes pouvaient donc ainsi être formulés :



et être considérés comme résultant de l'association de deux ions complexes $[\text{Pt Cl}_6]^{2-}$ et $[\text{Co(NH}_3)_6]^{3+}$, respectivement avec 2 ions K^+ et 3 ions Cl^- , exactement comme l'on représentait en formulation dualistique l'acide nitrique par $[\text{NO}_3]\text{H}$, l'acide sulfurique par



Aux ions complexes, blocs qui résistent à l'électrolyse, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ou $[\text{Co(NH}_3)_6]^{3+}$ par exemple, Werner étendit la théorie de l'enchaînement des atomes et il représenta l'atome métallique central d'un ion complexe comme lié fixement aux atomes ou aux molécules neutres qui l'accompagnent dans cet ion complexe. Ainsi, l'ion des platichlorures et celui des cobaltiammines seront ainsi formulés :



Il développa ainsi sa théorie de l'octaèdre avec le nombre de coordination 6, en distinguant entre deux types de valences, les valences principales et les valences secondaires, la valence

principale d'un élément étant celle qu'il offre dans ses sels simples, sa valence secondaire, la valence additionnelle qu'il manifeste dans les sels doubles.

La théorie de la coordination est à la base des conceptions stéréochimiques élaborées pour les combinaisons minérales et, de plus, elle conduisit à créer une nouvelle systématique et une nomenclature des combinaisons complexes. Les vues de Werner reçurent ultérieurement une confirmation absolue lorsque des sels complexes furent analysés par diffraction aux rayons X.

Représentation électronique du chlorure de sodium et des sels en général

Une étape fut également franchie dans la connaissance de la structure des sels avec la théorie électronique de la liaison chimique.

Au XIX^e siècle, la liaison de valence se représentait déjà par un trait unissant les deux éléments chimiques concernés, mais la nature de la liaison demeurerait complètement inconnue. Après la découverte de l'électron, des tentatives ont été réalisées pour construire une théorie électronique de la liaison chimique. Celle-ci a abouti avec les travaux de G.N. Lewis puis de I. Langmuir. Parmi les liaisons électrostatiques, la **liaison ionique** est la plus importante et met en jeu des attractions de Coulomb entre ions de charges électriques de signes opposés. Les atomes des éléments métalliques perdent facilement un ou plusieurs électrons de leur couche externe, alors que ceux des éléments non métalliques tendent à capter des électrons additionnels. Par ce mécanisme, il se forme des cations et des anions capables de conserver leurs structures électroniques fondamentales même s'il se rapprochent l'un de l'autre jusqu'à former une molécule stable ou un cristal. C'est le cas du chlorure de sodium pour lequel le cristal est formé d'ions Na^+ et Cl^- , chacun d'eux étant fortement attiré par six ions de charge opposée qui l'entourent et qui sont disposés suivant les sommets d'un octaèdre : chaque ion forme une liaison ionique avec ses six voisins. Par suite, la formulation NaCl traduit donc uniquement le fait que, dans le corps simple, il y a autant d'ions sodium que d'ions chlore.

Un complexe se distingue de tout autre type de composé chimique puisque l'atome central, généralement un métal de transition, et les coordinats, c'est-à-dire les atomes ou espèces chimiques qui l'entourent, peuvent exister indépendamment comme espèces chimiques stables. En règle générale, les coordinats cèdent des électrons à l'atome central qui en est déficitaire, mais, dans la plupart des cas, il est difficile de trancher et de savoir s'il y a réellement mise en commun d'électrons, ou attractions de Coulomb entre ions portant des charges de signes contraires.

Précisons que les rayons X constituent actuellement une méthode de choix pour l'établissement des structures des sels et des complexes.

Conclusion

Cette fresque historique, loin d'être exhaustive, nous a cependant permis de mettre en évidence toutes les difficultés rencontrées par des générations de chimistes pour asseoir, préciser et codifier la notion de sel, puis pour établir les structures des sels simples, doubles et complexes.

Les différentes théories que nous avons examinées s'inscrivent en fait dans l'histoire très générale des doctrines chimiques, puisque la plupart des notions émises sur les sels depuis Lavoisier s'insèrent dans les grands concepts qui ont fortement marqué la chimie et lui ont permis de progresser à partir de bases théoriques sans cesse fortifiées.

Sous peine d'alourdir par trop cette présentation, nous n'avons pas abordé l'approche théorique de la géométrie des complexes au moyen de la théorie de l'hybridation des orbitales, pas plus que nous n'avons insisté sur les structures cristallographiques ou examiné certains aspects physicochimiques comme les dissolutions salines, la sur-saturation, la dissociation des sels par l'eau.

Références

- [1] Baumé, *Chimie expérimentale et raisonnée*, P. Franç. Didot le jeune, Paris, 1773, tome 2, p. 171-214.
- [2] Bergier J.-F., *Une histoire du sel*, Office du Livre, Fribourg, 1982.

- [3] Berthollet, Sur la composition de l'acide oximuriatique, *Mémoires de Physique et de Chimie de la Société d'Arcueil*, **1817**, tome 3, p. 603-611.
- [4] Berzelius J.J., *Traité de chimie*, Firmin Didot et J. B. Baillière, Paris, **1831**, tome 3, p. 317-339.
- [5] Cap P.-A., Rouelle (François-Guillaume), in : *Études biographiques pour servir à l'histoire des Sciences*, Victor Massé Paris, **1857**, 1^{re} série, p. 231-263.
- [6] Caventou J.B., *Nouvelle nomenclature chimique*, Crochard, Gabon, Paris, **1816**.
- [7] Davy H., Sur l'acide oximuriatique, nature, ses combinaisons, et sur les éléments de l'acide muriatique, accompagnées de quelques expériences sur soufre et le phosphore, *Ann. Chim.*, **1811**, 76, p. 112-128.
- [8] Davy H., Sur quelques combinaisons de gaz oximuriatique et de l'oxygène, et sur les rapports chimiques de ces principes avec les corps combustibles, *Ann. Chim.*, **1811**, 78, p. 298-333.
- [9] Davy H., Expériences sur un composé solide d'iode et d'oxygène, et sur ses propriétés chimiques, *Ann. Chim.*, **1815**, 96, p. 289-305.
- [10] Davy H., De l'action des acides sur les sels appelés communément hyperoximuriates (chlorates), et sur les gaz qui en résultent, *Ann. Chim.*, **1816**, 1, p. 76-82.
- [11] Ditte A., Exposé de quelques propriétés générales des corps, in : E. Frémy - *Encyclopédie chimique*, Dunod, Paris, **1882**, tome 1, fasc. 1, p. 427-648.
- [12] Du Hamel, Sur la base du sel mari *Mémoires de l'Académie royale des Sciences*, Paris, **1736 (1739)**, p. 215-232.
- [13] Dulong, Extrait d'un mémoire sur les combinaisons du phosphore avec l'oxygène, *Ann. Chim.*, **1816**, 2, p. 141-150.
- [14] Dumas J.B., *Leçons sur la philosophie chimique*, Gauthier-Villars, Paris, **1878** (2^e éd.).
- [15] Gallais F., *Chimie minérale théorique et expérimentale (Chimie électronique)*, Masson, Paris, **1950**, p.70-74.
- [16] Gay-Lussac, Thenard, *Recherches physico-chimiques...*, Deterville, Paris, **1811**, tome 2, p. 93-176.
- [17] Gerhardt Ch., *Précis de chimie organique*, Fortin, Masson et Cie, Paris, **1844**, tome 1, p. 1-77.
- [18] Greenwood N.N., Earnshaw A., *Chemistry of the elements*, Pergamon Press, New York, **1984**.
- [19] Grimaux E., Gerhardt Ch. (fils), *Charles Gerhardt, sa vie, son œuvre, sa correspondance (1816-1856)*, Masson et Cie, Paris, **1900**, p. 317-332.
- [20] Hoefer F., *Histoire de la chimie*, Firmin-Didot, Paris, **1866-1869** (2^e éd.).
- [21] Jagnaux R., *Histoire de la chimie*, Librairie Polytechnique Baudry et Cie, Paris, **1891**, tome 2, p. 29-66.
- [22] Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, Cuchet, Paris, **1793** (2^e éd.), tome 1, p. 189-322.
- [23] Liebig J., - *Traité de chimie organique*, Fortin, Masson et Cie, Paris, **1841-1844**, tome 1, p. 6-12.
- [24] Macquer, *Dictionnaire de chimie*, P. Fr. Didot, Paris, **1777**, tome 3, p. 79-154 (article sel).
- [25] Mahan B.H., *Chimie*, Inter Editions, Paris, **1977**, p. 687-702.
- [26] Margraf (sic), *Opuscules chimiques*, Vincent, Paris, **1762**, tome 2, p. 86-175.
- [27] Palissy B., - *Œuvres* (avec des notes par MM. Faujas de Saint Fond et Gobet), Ruault, Paris, **1777**, p. 203-230.
- [28] Pauling L., *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*, Presses Universitaires de France, Paris, **1949**.
- [29] Rouelle, Mémoires sur les sels neutres, *Mémoires de l'Académie royale des Sciences*, Paris, **1744 (1748)**, p. 353-364 + 1 pl. ; *ibid.*, **1754 (1759)**, p. 572-588.
- [30] Sénac, *Nouveau cours de chimie, suivant les principes de Newton et de Stahl. Avec un discours historique sur les progrès de la chimie*, Vincent, Paris, **1737**.
- [31] Stahl G.E., *Traité des sels*, Vincent, Paris, **1771**.
- [32] Thenard L.J., *Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique*, Crochard, Paris, **1813**, tome 1, p. 562-596.
- [33] Urbain G., Sénéchal A., *Introduction à la chimie des complexes*, Hermann, Paris, **1913**.
- [34] Viel C., Duhamel du Monceau, naturaliste, physicien et chimiste, *Rev. Hist. Sci.*, **1985**, 38, p. 55-71.
- [35] Wurtz Ad., *Histoire des doctrines chimiques depuis Lavoisier jusqu'à nos jours*, L. Hachette et Cie, Paris, **1869**.
- [36] Wurtz Ad., *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, Hachette, Paris, **1868-1878**, tome 2, 2^e partie, p. 1467-1472 (article sels).



Quel est le prix à payer pour que notre agriculture rime avec futur ?

1 milliard de francs. C'est ce que Rhône-Poulenc va investir cette année dans la recherche agro.

Aujourd'hui plus que jamais, 1 200 chercheurs de Rhône-Poulenc se mobilisent pour l'avenir de l'agriculture. Pour permettre aux agriculteurs de pratiquer une culture raisonnée. Les aider à produire mieux, être plus compétitifs, tout en respectant l'environnement. Et en investissant 1 milliard de francs dans la recherche agro, Rhône-Poulenc se donne les moyens d'agir pour que notre agriculture rime avec futur.

RHÔNE-POULENC INFORMATION
APPEL GRATUIT : 05 25 35 45



Pour que notre agriculture
rime avec futur.

Distinctions

Académie des sciences

- L'Académie des sciences a élu, le 14 décembre 1998, son président pour les années 1999 et 2000, en remplacement de Jacques-Louis Lions dont le mandat vient à expiration à la fin de cette année. Il s'agit de Guy Ourisson jusqu'ici vice-président de l'académie dont il est membre depuis 1981. Le nouveau président a fait sa carrière à Strasbourg où il a été président fondateur de l'université Louis Pasteur. Le nouveau vice-président sera Hubert Curien, ancien ministre de la Recherche.
- Comme chaque année, l'Académie a décerné ses Grands Prix, parmi ceux-ci :
 - Prix de l'Institut Français du pétrole (200 000 F), décerné à Jean-Marie Basset (directeur de recherche au Centre National de la Recherche Scientifique à l'École Supérieure de Chimie-Physique-Électronique de Lyon), pour la réalisation de catalyseurs ouvrant en particulier d'intéressantes perspectives pour le recyclage des déchets.
 - Prix Gaz de France (200 000 F), décerné à Michel Primet (directeur de recherche au Centre National de la Recherche Scientifique - université Claude Bernard, Lyon), pour l'utilisation de procédés catalytiques en vue du contrôle de la pollution atmosphérique.
 - Prix Péchiney (100 000 F), décerné à Hervé Combeau (maître de conférences à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Laboratoire LSG2M à l'École des Mines de Nancy), pour la modélisation des procédés de solidification des alliages métalliques.
 - Prix des industries agro-alimentaires (100 000 F), décerné à Pierre Raibaud (directeur de recherche à l'Institut National de la Recherche Agronomique), pour la création à l'INRA du Laboratoire d'écologie microbienne du tube digestif, qui a été très précieux pour préciser le statut réglementaire des produits « vivants ».

Reto Battaglia, futur président de la FECS

Le Dr Reto Battaglia (Nouvelle Société Suisse de Chimie) a été élu, lors d'une récente assemblée générale, à la présidence de la Fédération des Sociétés Chimiques Européennes (FECS). Il succédera au professeur Lauri Niinisto après l'assemblée générale du 16-17 septembre 1999 (Helsinki).

Divers

Un nouveau jeu de société autour de la chimie

De l'acétaldéhyde à la zingerone, en passant par le glucose, l'éthanol et la vitamine C, sans oublier la vanilline, ce sont quelques 105 molécules que le jeu « Moleko » nous propose de construire, en jonglant avec près de 600 atomes et liaisons. La chimie est ainsi à l'honneur et au cœur de ce nouveau jeu de société, scientifique et à caractère éducatif, développé à l'université Louis Pasteur (ULP) de Strasbourg sur une idée de Jean-Marie Lehn (Laboratoire de chimie supramoléculaire, ULP-CNRS, Strasbourg), et édité par CNRS Éditions. Moleko s'adresse à tous, sans aucune connaissance préalable.

Édité en français, en anglais et en allemand, Moleko a pu être réalisé grâce au soutien financier de Elf Atochem, de Rhône-Poulenc, de Cis Bio International, de la Fondation de la Maison de la Chimie, de Naturalia et Biologia, ainsi que du département des Sciences chimiques du CNRS.

Le jeu Moleko est en vente exclusivement à la Librairie de CNRS Éditions (151 bis, rue Saint-Jacques, 75005 Paris), au prix de 300 F TTC.

Un cristal-liquide minéral s'oriente sous champ magnétique : des applications en perspective

Si des milliers d'exemples de cristaux liquides organiques peuvent être aujourd'hui recensés, il en va autrement des cristaux liquides d'origine minérale qui sont très peu nombreux. *CNRS Info* (1-15 juillet 98) signale que des physiciens et des chimistes du CNRS et de l'université Paris VI ont montré que les suspensions aqueuses (fluides ou gels) de rubans de pentoxyde de vanadium (V_2O_5), pourtant découvertes il y a plus d'un siècle, constituaient l'un des très rares exemples de cristaux liquides minéraux. Ce composé courant est déjà employé, sous forme de films minces, comme couche antistatique dans l'industrie photographique, comme film électrochrome pour les dispositifs d'affichage ou encore comme cathode pour les batteries au lithium. Sa synthèse peut se faire par une technique récente de chimie douce, c'est-à-dire de manière économique : polymérisation dans l'eau et à température ambiante. En exploitant les caractéristiques particulières de ces suspensions cristal-liquides (anisotropie et fluidité), les chercheurs ont pu aligner les rubans de V_2O_5 sous l'effet d'un champ magnétique modéré. La qualité des films solides déposés à partir de ces suspensions devrait donc être améliorée par le maintien du champ magnétique pendant le séchage de ces films, ouvrant ainsi la voie à la fabrication de nouveaux matériaux aux propriétés inédites. On peut ainsi envisager des applications, à coût réduit, dans le domaine de l'électronique moléculaire, des communications optiques, des matériaux composites et de l'affichage.

- Patrick Davidson, Laboratoire de physique des solides, Orsay. Tél. : 01.69.15.53.93. Fax : 01.69.15.60.86. E-mail : davidson@lps.u-psud.fr
- Jacques Livage, Laboratoire des Matériaux inorganiques, Paris. Tél. : 01.44.27.33.65. Fax : 01.44.27.47.69. E-mail : livage@ccr.jussieu.fr
- Claudie Bourgaux, LURE, Orsay. Tél. : 01.64.46.81.37. Fax : 01.64.46.41.48. E-mail : bourgaux@lure.u-psud.fr

Revue

BULLETIN DE L'UDP

Sommaire du n° 807
(octobre 1998)

- Nicolas Louis Vauquelin, par Michel Spiesser.
- La densité des lignes augmente-t-elle avec le champ ?, par Fatou Gay.
- Mathématiques et sciences physiques, par Jean-Luc Gasser.
- Les montages déphaseurs, par Claude Brees.
- Remarques sur la présentation unitaire des transferts, par Maurice Bernard.
- La microchimie, par Nicolas Cheymol, Richard-Emmanuel Eastes, Michael Hoff.

- Utilisation de la spectroscopie infrarouge, par Nicolas Cheymol.
- Les radiocommunications, par Alain Noel.
- Le radiomètre de Crookes, par Jean-Marie Laugier, Roland Faure.
- Désactivation de quelques résidus de laboratoire, par Alfred Mathis.
- La SFC communique.
- Recyclage des produits chimiques en travaux pratiques.
- Récupération de l'argent par Angélique Delozanne, Christian Petitfaux.
- Récupération de l'iode, par François-Xavier Dormeau, Christian Petitfaux.
- Le serveur UDP !, par Monique

Schwob.

- Site Internet officiel de la discipline physique-chimie.
- Un projet pour la formation à distance, par Raymond Vogel, Denise Tournier, Michel Grenier, René Tournier.
- BUP-DOC est arrivé.
- Glossaire des mots anglais.
- IYPT un concours d'un autre type, par Yonnel Arrouas.
- L'analyse de la revue MNU, par Alfred Mathis.
- L'Analyse de la revue « Chemie und Schule », par Alfred Mathis.

Livres

LES DENDRIMÈRES :
DE NOUVEAUX POLYMÈRES
AUX APPLICATIONS PROMETTEUSESLes Cahiers des clubs CRIN
242 p., 181 F (+21 F de frais de port)
Association ECRIN, 1998

Publié à l'initiative du club de réflexion CRIN-CNRS/Hétérochimie, ce livre rentre dans la catégorie des livres de base que toute personne ou institution attachée à la connaissance actualisée de la chimie structurale supramoléculaire se doit de consulter. L'émergence du concept de macromolécules ramifiées dites en étoile ou arborescentes, structurellement bien définies, date des années 80 avec les premiers travaux publiés par Tomalia où l'on rencontre aussi la Société DuPont. L'engouement produit au niveau international pour ce type d'architectures n'a d'égal que l'exceptionnelle fascination engendrée par la topologie des macromolécules produites. En effet, alors que la science des polymères ne produit que des distributions plus ou moins étroites de macromolécules, l'objet dendrimère s'identifie aux structures protéiniques par son caractère unimacromoléculaire (Denkewalter cite la synthèse d'un dendrimère monodisperse de génération 10).

Le livre, préfacé par le professeur P.-G. de Gennes, auteur d'articles théoriques prémonitoires sur le sujet dès les années 80, se présente en six chapitres dédiés aux modes généraux d'élaborations et aux propriétés physiques particulières des dendrimères. Basés sur le modèle de synthèses convergente et divergente, les objets s'élaborent par séquence récurrente soit à la périphérie ou au cœur de l'objet, ils font

tous apparaître la diversité et l'efficacité de séquences récurrentes susceptibles d'introduire plusieurs dizaines de sites homologues jusqu'à la cinquième génération. Ainsi, les chapitres I, II et III, bien documentés et largement illustrés, sont consacrés aux dendrimères à base des hétéroéléments phosphore, germanium, bore et silicium dont les équipes françaises se sont fait une spécialité. Les textes, produits par des spécialistes actifs dans le domaine, font état des derniers travaux bibliographiques, de leurs propres résultats représentatifs et des évolutions en relation avec les propriétés (pureté, solubilité, stabilité, etc.). On y découvre les dendrimères à base de phosphazène de cinquième génération, de phosphine et de leur complexe auriférique dont des utilisations en imagerie et diagnostic médical sont suggérées. La liste des dendrimères réactifs se meuble de fonctions amines, aldéhydes, thiochlorophosphoryles, dont les capacités de multiréactivité sont décrites.

Divers " dendrons " germaniés sont à l'origine de composés organogermaniés insaturés, alcoylés ou à groupements pyridiniques eux-mêmes précurseurs de nouvelles entités obtenues par couplage subséquents. Les dendrimères siliciés, mis en lumière par Masumune en 1990, sont issus du mode récurrent divergent de troisième et quatrième génération. Ils donnent naissance à autant de nouvelles structures silylées réactives qui intéressent les applications en catalyse et pourraient contribuer à la production de couches minces dont on peut espérer des applications en électronique par exemple.

Le chapitre IV mentionne les propriétés cristallines des dendrimères siliciés et certaines inclusions métalliques qui en dérivent en relation avec leur topologie sphériques.

Le chapitre V retrace le développement des dendrimères à base organométallique. L'essentiel du texte est consacré au développement des objets arborescents à base de ferrocène. Des questions relevant de la topologie, des propriétés de surface et de densité liées à la topologie cavitaire sont abordés en relation avec les potentialités d'applications par analogie avec les objets liposomiques des milieux biologiques.

Un dernier chapitre est consacré aux structures arborescentes générées sur le mode des réactions macromoléculaires proprement dites. Les spécialistes du domaine polymère y reconnaîtront l'approche macromoléculaire des structures arborescentes en terme de réactions radicalaires pures et radicalaires contrôlées, cationiques et anioniques et les caractérisations structurales qui en découlent.

Bien que les dendrimères souffrent de leur jeunesse et n'aient pas encore conquis leurs lettres de noblesse par l'usage, certaines productions industrielles se font jour. Leur intérêt indéniable réside dans la fascination de la faisabilité d'objets multidimensionnels liée à une topologie qui rappelle celle des structures biologiques et dont on attend des propriétés physiques et des usages originaux.

Un livre bienvenu à l'horizon de la science du troisième millénaire.

P. Le Perchec

BIOCHIMIE

Donald Voet, Judith G. Voet
traduction d'Yves Gaudemer
Broché, 1 362 p., 825 FF
De Boeck Université, 1998

Avec cette traduction de la deuxième édition américaine de Biochemistry par Donald et Judith Voet (Wiley, 1995), Yves Gaudemer et ses collaborateurs (Hubert Dulieu, Norbet Latruffe et Jean Wallach) ont fait un joli cadeau aux étudiants français. Grâce à leurs efforts, certainement titanesques, ce magnifique texte de plus de 1 300 pages, et autant d'illustrations, est désormais accessible à tout ceux qui s'intéressent à la biochimie d'aujourd'hui.

Les frontières de la biochimie ont certainement changé depuis quelques décennies et on peut être excusé de croire par moment qu'on est en train de lire un livre de biologie moléculaire ou de génétique. Certes, la biochimie classique est présente, avec des discussions approfondies de la cinétique de la catalyse enzymatique ou des chemins métaboliques, mais ce livre est profondément marqué, comme la science qu'il décrit, par l'essor récent de la biologie structurale. Pratiquement chaque sujet est abordé à travers la connaissance des structures des macromolécules biologiques, leurs agencements et les mécanismes moléculaires qui gèrent la machinerie de la vie. Ce choix, et l'abondance des illustrations en couleur (dont plusieurs par le justement renommé Irving Geis), en font un livre qu'on a du plaisir à ouvrir et du mal à poser.

De fait, ce livre, même s'il est destiné d'abord aux étudiants, sera aussi une formidable source d'information pour des chercheurs qui souhaitent mieux comprendre l'étonnante gamme des mécanismes moléculaires qui constituent la vie. En parcourant son contenu, j'ai été souvent impressionné par la profondeur et l'actualité des discussions. Malgré le délai de quatre années qui sépare l'édition américaine de cette traduction, nous sommes devant un livre qui servira pour de nombreuses années à venir.

Le livre est organisé en cinq parties : l'introduction et les notions de base ; les biomolécules ; les mécanismes d'action des enzymes ; le métabolisme et, finalement, l'expression et la transmission de l'information génétique. Ces sections sont de taille très inégale et les deux der-

nières représentent 900 pages à elles seules. La structure des biomolécules reçoit aussi un traitement approfondi en presque 300 pages.

L'introduction présente la nature de la vie en parlant du contraste entre les procaryotes et les eucaryotes et en décrivant les principaux composants cellulaires. Ensuite, on expose les bases de la physico-chimie nécessaires à la compréhension de la biochimie (structures et propriétés de l'eau, acidité et basicité, thermodynamique). Ce discours est complet, plus loin dans le livre, par des notions de cinétique, la nature des forces intra- et intermoléculaires et les principales méthodes d'étude physique.

La section sur les biomolécules aborde la constitution chimique des blocs élémentaires de la vie, les acides aminés, les sucres et les lipides, ainsi que leur agencement au sein des protéines, des polysaccharides et des membranes biologiques. Par contre, la discussion de la structure des acides nucléiques est reléguée à la section sur l'expression génétique. Ce choix conduit à un morcellement de la discussion de l'ADN, l'ARN et des interactions protéine-acide nucléique parmi plusieurs chapitres. Néanmoins, le lecteur n'est pas obligé de suivre un chemin linéaire à travers ce livre, et, à ce sujet, la présence d'un indice, avec environ 8 000 entrées, permet de s'orienter sans difficulté.

La présentation des motifs structuraux des protéines est excellente aussi bien par sa clarté que par la qualité des illustrations. Ce texte rivalise avec le livre de Branden et Tooze (*Introduction to Protein Structure*, Garland, 1991) qui est pourtant devenu la référence dans ce domaine.

La troisième section, la plus courte, explique les aspects cinétiques, énergétiques et structuraux de la catalyse enzymatique en prenant comme exemples des hydrolases et une enzyme d'oxydo-réduction. Ensuite, on se tourne vers les voies métaboliques. Cette section est peut être la plus lourde en détails, mais, encore une fois, l'emploi de la couleur et la profusion des illustrations permet de clarifier les complexités de la glycolyse, de la photosynthèse, des chemins de fabrication des principaux biomolécules, ou encore, du transport membranaire (avec, entre autre, une présentation du mécanisme d'action de la ATPase-F1 basé sur les résultats structuraux récents).

La dernière section aborde l'expression et la transmission de l'information génétique en commençant par une brève introduction à la génétique avant de parler de la structure de l'ADN (en passant, il est étrange que l'image choisie pour la première page de ce livre soit un ADN en forme A). Il suit une explication de l'influence des contraintes topologiques sur l'ADN et du rôle des topoisomérases.

Après une discussion du séquençage et de l'importance des projets d'analyse de génomes, on aborde la transcription, la traduction et la réplication en faisant une large part aux mécanismes de contrôle fournis par les protéines activatrices ou répresseurs. Le rôle des ARN de transfert et le fonctionnement du ribozyme sont aussi présentés *in extenso*. Encore une fois, les développements récents ne sont pas oubliés, avec, par exemple, une discussion des tétraplexes de guanine au sein des télomères. Cette section se poursuit avec une présentation de l'expression eucaryote (en étendant la discussion des interactions protéine-ADN pour inclure les motifs à doigts de zinc et à fermeture éclair à leucine), et se termine sur la structure des virus, des éléments de l'embryologie et de physiologie moléculaire (coagulation sanguine, immunologie, motilité, neurotransmission).

Il faut ajouter que chaque chapitre de ce livre est accompagné par plusieurs dizaines de références. Comme les structures qui illustrent le texte, ces références ont été mises à jour et plusieurs datent des années 90.

Je ne peux que féliciter Yves Gaudemer et ses collègues pour leur travail. Leur traduction est claire, agréable à lire et a réussi à résoudre de très nombreux problèmes posés par une terminologie scientifique anglo-saxonne qui croît sans cesse. Ils ont réussi à trouver des mots justes. Dans certains cas rares, les termes choisis m'ont surpris, mais chaque spécialité a ses préférences..., j'aurais plutôt parlé du plissement des sucres que de leur pliage et de l'empilement des bases plutôt que leur tassement.

Que les bases soient tassées ou non, vos vertèbres risquent de l'être si vous êtes obligés de transporter ce livre trop régulièrement. Ce sera néanmoins un prix raisonnable à payer pour accéder au monde fascinant de la biochimie de cette fin de siècle.

R. Lavery

12e Conférence annuelle de l'European Colloid and Interface Society (ECIS)

Dubrovnik-Cavtat, 20-25 septembre 1998

Gilbert Schorsch

Le contexte

• Un dialogue fructueux entre communautés et générations complémentaires

Il y a une quinzaine d'années, les professeurs H. Hoffmann (université de Bayreuth), M. Corti (université de Pavie) et P. Bothorel (CRPP Bordeaux) prenaient l'initiative de créer l'ECIS. Ils se fixaient pour objectif de rassembler régulièrement les spécialistes européens du domaine des colloïdes et de faire ainsi contrepoids à l'IACIS (International Association for Colloid and Interface Science) dont les rassemblements triennaux aux quatre coins du monde n'arrivaient plus à réunir l'ensemble des acteurs, les jeunes chercheurs en particulier.

Depuis, les rencontres annuelles de cette société européenne provoquent un carrefour particulièrement original. Elles permettent d'établir un dialogue fructueux entre des communautés d'origine diverses mais complémentaires :

- les physico-chimistes des tensio-

actifs, ceux des polymères en solution et des dispersions colloïdales,

- les physiciens des analyses de structure et de surface,

- ceux des états des transitions de phase et des phénomènes critiques, pour ne citer que les plus actives...

Elles conduisent aussi à un brassage de générations. Elles donnent en effet, l'occasion à de jeunes chercheurs, brillants ou chanceux, de présenter les premiers résultats de leurs travaux..., à des moins jeunes, de revenir et de faire la synthèse de leur domaine de recherche tandis que les chercheurs confirmés discutent et confrontent âprement leurs résultats et leurs points de vue.

Il revenait cette année, faste pour la jeune république de Croatie après le mondial 1998, d'organiser cette réunion annuelle.

Les tendances lourdes

• Un arsenal de techniques physiques complémentaires pour traquer les structures

A l'écoute des 60 conférences plénières, et à l'examen des 88 posters ouverts à la discussion pendant toute la durée de la conférence, il a été possible de se rendre compte des préoccupations scientifiques et industrielles actuelles et des tendances lourdes qui en résultent.

L'époque des conférences basées sur l'utilisation d'une technique unique pour l'étude d'un système simple (tensio-actifs ou polymères, ou colloïdes minéraux purs en solution) est à présent bien révolue. L'étude des systèmes plus complexes, qui se rencontrent dans les préoccupations industrielles quotidiennes est à présent bien engagée. Ceux-ci nécessitent de recourir à un

éventail de techniques physiques complémentaires. L'étude de leur structure et du comportement des phases organisées (micelles, liposomes, cristaux liquides...) ou de tensio-actifs et de polymères en solution portent tantôt sur des systèmes entièrement synthétiques, pris à titre de modèles, ou sur des systèmes mixtes naturels/synthétiques.

La thérapie génique a été à l'origine d'un nombre important de présentations : comportement des molécules de DNA en présence de tensio-actifs cationiques, de polyélectrolytes ou de liposomes...

Ces études visaient bien entendu l'étude conformationnelle du DNA en

et
**les organisations
 moléculaires
 aux interfaces**

fonction de leur environnement pour mieux comprendre, soit sa solubilisation dans une microémulsion par exemple, ou son adsorption ou son piégeage dans une phase organisée.

L'intérêt et la complémentarité des techniques physiques sont évidentes. Les techniques microscopiques, optiques et électroniques, avec la cryo-MET en particulier, la diffraction des RX ou des neutrons aux petits et aux grands angles, pour se faire une idée de l'ordre à longue et courte distance, les techniques de diffusion de la lumière, statique et dynamique, pour accéder respectivement aux

rayons de giration et aux rayons hydrodynamiques des macromolécules ou des micelles, se révèlent particulièrement efficaces. Combinées à la viscosimétrie ainsi qu'aux mesures de biréfringence ou de spectroscopie diélectrique, elles permettent une caractérisation précise des systèmes.

Elles ont été appliquées pour étudier, en particulier, les phénomènes de micellisation et d'organisation des tensio-actifs et des polymères en solution, qui déterminent la compatibilité et les diagrammes de phase des systèmes mixtes étudiés.

La fin d'un dogme

• **L'impossibilité
 de mélanger
 des espèces
 de signes opposés**

Toutes ces études ont permis de tuer le dogme de l'interdiction de mélanger, sous peine de précipitation, des espèces - tensio-actifs, polymères ou molécules... - de signe opposé. Nombreuses ont été les présentations consacrées à l'étude des mélanges d'espèces de charges opposées. Elles montrent qu'un contrôle subtil des interactions formées entre des molécules cationiques - SDS/ammonium quaternaire, ou de polysaccharides anioniques/ammonium quaternaire à titre d'exemple - permettent de préparer des associations moléculaires et des structures de formes diverses - vésicules unilamellaires, agrégats ou cristaux liquides micellaires, feuillettes lamellaires - pouvant avoir des comportements intéressants (solubilisation des précipités initiaux ou formation de gels). Ces études

ne manqueront pas d'être valorisées rapidement dans le domaine des formulations galéniques ou du développement de nouveaux épaississants associatifs.

L'analyse du comportement des polymères aux interfaces (gélatine sur surface hydrophobe en présence de tensio-actifs - SDS, CTAB -) ou EHE cellulose sur silice a, elle aussi, profité de l'intérêt des techniques fines précédentes. Les cinétiques d'adsorption s'avèrent insuffisantes. La compréhension du comportement des systèmes nécessite de connaître l'épaisseur et le profil de densité des espèces adsorbées, accessibles par les techniques ellipso-métriques de microscopie à force atomique ou par réflexion aux neutrons.

Deux approches originales

• **La localisation de l'eau
 dans les structures
 organisées étudiée
 par laser pulsé**

Parmi les types d'études moins conventionnelles qui méritent à notre avis attention, nous en avons retenu deux :

- La technique de perturbation par laser pulsé (IR - laser T jump), et l'étude des phénomènes de relaxation qui en résultent, a été appliquée à deux systèmes : les liposomes de phospholipides et la micellisation des Pluronic, c'est-à-dire des copolymères blocs PEO/POP.

Dans les deux cas, les phénomènes de relaxation ont pu être attribués à des phénomènes d'expulsion ou de délocalisation d'eau dans les phases organisées qui la contiennent : formation de gouttes (ou de lentilles) d'eau dans les bicouches dans le cas des liposomes, déshydratation du cœur hydrophile des micelles de Pluronic.

*

• **La microscopie
 à force atomique
 appliquée à l'étude
 de la glace et des mousses**

- La technique de microscopie à force atomique a été utilisée pour étudier l'épaisseur du film liquide qui se forme à la surface de la glace en fonction de la température (de - 25 °C à 0 °C), et pour appréhender son influence sur le glissant

de la surface obtenue. La même technique a été appliquée à l'exploration du film liquide d'une bulle de mousse et à la détermination précise de la tension interfaciale du liquide.

Les regrets

• Absence remarquée des industriels et de certains laboratoires universitaires

En dépit du contenu des présentations, il y a lieu de s'interroger sur les raisons de l'absence des industriels à cette réunion : une dizaine de représentants dont 4 Français (2 L'Oréal et 2 Rhône-Poulenc) sur un total de 150 participants. Alors que les industriels représentaient, lors des rencontres initiales, environ 30 % des participants, ils boudent de plus en plus les rencontres annuelles de l'ECIS. Souci d'économie, ou orientation trop scientifique des présentations ?

Les participants universitaires ne représentaient pas non plus fidèlement les forces européennes en présence. Si les équipes scandinaves, suédoises en particulier (Lund, Stockholm et Uppsala) et germaniques (Bayreuth, Göttingen et Graz) étaient représentées en qualité et en nombre, les laboratoires

anglais (Bristol) et néerlandais (Wageningen) n'étaient représentés, et cela est fort dommage, que par leurs anciens chefs de file (professeurs Ottewill et Lyklema). La représentation française se plaçait entre ces deux extrêmes, avec des contributions remarquées du groupe de Dynamique des phases condensées de Montpellier (MM. Porte et Ligoure) et du CEA (T. Zemb), et l'absence regrettable des représentants du CRPP de Bordeaux et de l'ICS de Strasbourg. Ces déséquilibres ne reflètent pas le véritable niveau des travaux effectués dans ce domaine par les laboratoires européens. Le choix de Dubrovnik, avec la persistance de l'instabilité politique de la région, peut-il expliquer en partie cette situation ?

En conclusion

• Un sursaut s'impose

La prochaine réunion annuelle se tiendra l'année prochaine à Dublin. Ce sera l'occasion de vérifier la justesse de l'hypothèse avancée des défections de cette année. Ce serait dommage pour la manifestation, qui reste un carrefour unique et intéressant, à condition de susciter, par le choix des thèmes et la

forme de certaines présentations, la participation des industriels qui peuvent tirer profit des travaux pluridisciplinaires présentés aux réunions annuelles de l'ECIS.

P.S. : Nous sommes à votre disposition pour vous fournir les noms et les références des équipes mentionnées dans cet article.

Tél. : 01.40.46.71.60.

Le XVIIIe Colloque européen de chimie hétérocyclique (ECHC)

Rouen, 4-7 octobre 1998

Compte rendu par **Georges Dupas, Nelly Plé, Alain Turck**, professeurs*

Le XVIIIe Colloque Européen de Chimie Hétérocyclique (ECHC) a été organisé par l'Institut de Recherche en Chimie Organique Fine (IRCOF) à l'université et l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) à Rouen, du 4 au 7 octobre 1998.

Ce congrès européen, qui a lieu tous les deux ans, ne s'était pas tenu en France depuis 12 années. La manifestation a réuni plus de 500 participants spécialisés dans la chimie hétérocyclique. Pendant ces 3 jours, 14 conférenciers internationaux ont développé les thèmes suivants :

- produits hétérocycliques d'origine naturelle,
- chimie biorganique,
- molécules hétérocycliques à activité pharmaceutique,
- chimie assistée par les hétérocycles,
- systèmes supramoléculaires hétérocycliques, macromolécules ou polymères hétérocycliques,
- synthèses et conversions,
- nouveaux systèmes hétérocycliques.

Le premier thème a été illustré par le Pr Casiraghi (Parma, Italie) qui utilise des silyoxydiènes hétérocycliques à cinq sommets pour synthétiser des molécules complexes comme les acétogénines.

Le second thème a donné lieu à une communication (Dr Barbe, Dijon) sur des modèles de l'hème, site actif de fixation de l'oxygène. Ces modèles sont à base de porphyrines reliées par des hydrocarbures aromatiques comme l'anthracène, par exemple.

Avec le troisième thème qui a recueilli deux conférences, le très grand intérêt

* Laboratoire de chimie organique fine et hétérocyclique de l'IRCOF, UPRESA 6014, IRCOF-INSA de Rouen, 76131 Mont-Saint-Aignan Cedex.

pharmaceutique des hétérocycles a été abordé : synthèses et propriétés biologiques de dérivés polyhétérocycliques de l'imidazole (Dr George, Synthelabo, Bagneux) et exploration de nouvelles architectures hétérocycliques pour les médicaments de demain à l'aide d'un algorithme (Dr Wife, Biospecs, Pays-Bas).

Le rôle des hétérocycles comme outils en vue de l'élaboration de molécules organiques, objet du quatrième thème, a été axé principalement sur la synthèse asymétrique grâce aux conférences des professeurs Kunz (Mainz, Allemagne) et Schoemaker (Geleen, Pays-Bas). Le premier utilise des aldimines N-substituées par des glucides protégés, leurs réactions stéréosélectives avec des nucléophiles étant gouvernées par des effets stéréo-électroniques ou de complexation. Le second prépare des intermédiaires de synthèse hétérocycliques optiquement purs en utilisant des réactions catalysées par certaines enzymes ou les métaux de transition.

L'élaboration de systèmes supramoléculaires a connu ces dernières années un développement spectaculaire. Ainsi, le professeur Sauvage (Strasbourg) inclut des hétérocycles azotés dans des systèmes qui peuvent être commutés par l'application d'un signal extérieur (machines moléculaires utilisant les catenanes et les rotaxanes). Dans le même domaine, le professeur Torrès (Madrid) utilise l'organisation supramoléculaire de macrocycles contenant des hétérocycles azotés (triazolophthalocyanines et hémiporphyrazines) afin d'obtenir des nouveaux matériaux possédant des propriétés optiques non linéaires.

La catalyse par le palladium est un outil puissant pour la synthèse et la transformation des systèmes hétérocycliques. Son application à des blocs acycliques, développée par le professeur Yamamoto (Tohoku, Japon) ou au couplage de cycles divers (professeur Tietze, Göttingen, Allemagne) permet l'obtention d'hétérocycles et de produits naturels variés. La conférence du professeur van der Plas (Wageningen, Pays-Bas) était consacrée aux réarrangements au sein du squelette de certains hétérocycles afin d'en obtenir d'autres possédant des hétéroatomes ayant changé de place. Les transformations d'aminohydroxypropénoates ou d'aminocyanopropénoates discutées par le professeur Stanovnik (Ljubljana, Slovénie) conduisent aussi bien à des hétérocycles à cinq ou six chaînons qu'à des produits naturels.

Enfin, il reste encore à construire de nombreux squelettes hétérocycliques. Ainsi, les oxahélicènes du Dr Bechgaard (Roskilde, Danemark) sont dotés de propriétés tout à fait curieuses concernant leur organisation à l'état solide (chiralité induite). La compensation de la déficience électronique du bore par des substituants fortement donneurs d'électrons autorise la construction de composés cycliques contenant deux atomes de bore voisins (professeur Berndt, Marburg, Allemagne).

Ces conférences ont réuni un auditoire important et passionné qui a participé de façon active aux discussions.

Deux séances de communications par affiche ont été organisées rassemblant plus de 300 posters. A cette occasion, 4 prix ont été décernés. Le prix ECHC récompensant le meilleur poster dans le

domaine de la chimie hétérocyclique a été décerné à Stephen Roughley (Cambridge). Le prix de la Société Française de Chimie a été décerné à Isabelle Parrot (Illkirch) pour ses qualités pédagogiques. Le prix SPECS récompensant le meilleur poster concernant l'application dans le domaine phar-

maceutique a été décerné à Sonja Witzel (Berlin). Un prix récompensant le meilleur poster à l'interface chimie-biologie-santé a été décerné à Johannes Fröhlich (Vienne).

A côté d'un programme scientifique dense, les participants à ce congrès ont pu découvrir les richesses architectu-

rales, historiques et gastronomiques de la ville de Rouen et de la région Haute Normandie.

En résumé, un congrès dense, bien préparé, soulignant bien l'importance de la chimie hétérocyclique dans la chimie moderne.

Les manifestations de cette rubrique peuvent être consultées sur le serveur de la SFC : <http://www.sfc.fr/manifestations>

Rappel des manifestations organisées par la Société Française de Chimie ou sous son parrainage

25-26 février 1999

Groupe Electrochimie : Journée d'étude des piles à combustible

Paris

(*L'Act. Chim.*, juillet 1998, p. 47)

• André Marquet. Fax : 01.47.65.42.74.

16-17 mars 1999

Congrès SAGE : Les élastomères dans les polyoléfinés et les thermodurs du futur

Lyon

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 98)

• Nicole Hagimont.
Tél. : 01.46.53.10.74.

11-15 avril 1999

4th International Symposium on polymers in dispersed media

Lyon

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 98)

• N. Bernier. Tél. : 04.72.72.83.60.
E-mail : PDM@ens-bma.cnrs.fr

26-28 avril 1999

Chimie physique : Nancy 1899

Nancy

(*L'Act. Chim.*, octobre 1998, p. 100)

• Archives-Centre d'Études et de Recherche Henri Poincaré, Université de Nancy.

3-5 mai 1999

Stepi 5

Montpellier

Division Matériaux polymères et élastomères
(*L'Act. Chim.*, novembre-décembre 1998, p. 47)

• Marc Abadie. Tél. : 04.67.54.78.25.
E-mail : abadie@univ-montp2.fr

12-14 mai 1999

9^e MIEC - Multimedia et informatique pour l'enseignement de la chimie

Bruxelles (Belgique)

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 99)

• J.P. Rabine. Tél. : 04.92.07.61.23.
E-mail : rabine@hermes.unice.fr

14-15 mai 1999

1st French-Italian Symposium on asymmetric synthesis

Maratea (Italie)

(*L'Act. Chim.*, novembre-décembre 1998, p. 60)

• C. Bonini. Tél. : +39 (971) 474219..
E-mail : bcl3sci@unibas.it

27-28 mai 1999

Tres Rencontres franco- belges de chimie organique

Houffalize (Belgique)

(*L'Act. Chim.*, octobre 1998, p. 100)

• Véronique Garin.
Tél. : +32 (2) 650.30.39.
E-mail : vgarin@ulb.ac.be

1-4 juin 1999

Journées d'électrochimie

Toulouse

(*L'Act. Chim.*, octobre 1998, p. 100)

• Secrétariat des JE99.
Fax : 05.61.55.61.39.
E-mail : savall@ramses.ups-tlse.fr

20-25 juin 1999

Conférence internationale sur les isotopes stables et les effets isotopiques

Carry-le-Rouet

(*L'Act. Chim.*, juillet 1998, p. 48)

• R. Boschiero. Tél. : 01.69.08.57.19
E-mail : boschiero@drecam.cea.fr

27-30 juin 1999

Photoprocesses in molecular assemblies

Dourdan

Division Chimie physique
(*L'Act. Chim.*, novembre-décembre 1998, p. 59)

• Dimitra Markovitsi.
Tél. : 01.69.08.46.44.
Serveur : <http://www-drecam.cea.fr/photo/processes>

Calendrier des manifestations à venir

25 janvier 1999

Séminaire de chimie orga- nique

Paris

Stefan Bienz (université de Zurich, Suisse) : *Stereoselective and other reactions with chiral silicon compounds.*

• Renseignements : Corinne Aubert, tour 44-54, 2^e étage, case 229, 4, place Jussieu, 75005 Paris. Tél. : 01.44.27.70.68. Fax : 01.44.27.73.60. E-mail : aubert@ccr.jussieu.fr

28 janvier 1999

Panorama 99 : Impacts économiques et financiers des événements récents survenus sur la scène énergétique et pétrolière internationale

Paris

• Renseignements : Nathalie Alba-Saunal, Institut Français du Pétrole, 1-4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil Malmaison Cedex. Tél. : 01.47.52.64.10. Fax : 01.47.52.70.36. E-mail : nathalie.alba-saunal@ifp.fr

30-31 janvier 1999

Colloque : Les sciences à l'école primaire

Paris

Cette manifestation s'inscrit dans le contexte de La Main à la pâte, opération de rénovation de l'enseignement des sciences à l'école primaire, lancée en 1996 à l'initiative de Georges Charpak.

• Renseignements : Béatrice Ajchenbaum-Boffety, cellule de communication pédagogique de l'Académie des sciences. Tél. : 01.44.41.43.89. Fax : 01.44.41.43.54.

9 février-17 octobre 1999

Le papier, c'est la vie

Paris (Palais de la Découverte)

Cette exposition, destinée au grand public, dévoilera les secrets du matériau papier-carton, de l'invention de la machine à papier au début du XIX^e siècle, jusqu'aux grands principes scientifiques et technologiques de sa fabrication actuelle.

• Renseignements : - Palais de la Découverte. Tél. : 01.40.74.81.73.

DISTINCTION

Jean-Baptiste Donnet reçoit la médaille Lavoisier

La Société Française de Chimie a décerné la médaille Lavoisier à Jean-Baptiste Donnet (ancien président de la SFC, 1989-1994). Celle-ci lui a été remise par Marc Julia en décembre dernier.

La médaille Lavoisier lui a été attribuée en reconnaissance de ses mérites et particulièrement de son œuvre scientifique. Ancien résistant, professeur (et ancien président) à l'École de Chimie de Mulhouse, il a été fondateur du Centre de recherches sur la physico-chimie des surfaces solides (CNRS) et premier président de l'université de Haute-Alsace. Il a ensuite présidé le Groupe Français des Carbones, puis celui des Polymères.

Son œuvre scientifique a été consacrée aux carbones, principalement aux noirs de carbone. J.-B. Donnet a montré que les noirs de carbone, par oxydation superficielle suivie par diverses microscopies, possèdent une structure en couches concentriques ; le modèle en écailles proposé rappelle la structure des fullerènes. Il a ensuite obtenu des résultats d'une importance pratique considérable, qui ont conduit à ajouter des noirs de carbone à des réactions de polymérisation avec un effet de renforcement. Ses travaux ont été accompagnés d'études mécanistiques approfondies : viscosité, propriétés colloïdales, cinétique de formation, extension à la formation de silices précipités et greffage à leur surface, fibres de verre..., et ont confirmé et explicité les différences notables entre les atomes de surface et les atomes du cœur.

Cette œuvre considérable a été reconnue par de nombreuses distinctions tant françaises qu'internationales.

DIVISIONS

Chimie organique

23 mars 1999

Journée de la division

Paris

Les conférenciers suivants ont accepté d'apporter leur contribution à cette journée qui se tiendra à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris :

- J. M. Beau (université Paris XI),
- S. Kobayashi (conférencier SFC-Merck Schuchardt),
- E. Lorthiois (université Paris VI - prix de thèse),
- M. Petitou (Sanofi Recherche - prix industriel de la division),
- I. Ripoche (université de Clermont Ferrand - prix de thèse),
- J. Rodriguez (université de Marseille).

- Renseignements : **Éric Fouquet, Université de Bordeaux I, Laboratoire de chimie organique et organométallique, 351, cours de la Libération, 33405 Talence. Fax : 02.56.84.69.94. E-mail : e.fouquet@lcoo.u-bordeaux.fr**

SECTIONS

A noter :

En accord avec le conseil de la SFC du 22 octobre dernier, la section régionale Poitou/Charentes/Limousin, s'appelle désormais la section **Centre Ouest** ; et la région Touraine (qui était précédemment rattachée à la section Poitou-Charentes-Limousin) se trouve intégrée à la section **Centre** qui compte donc deux clubs de jeunes sociétaires, l'un à Orléans, l'autre à Tours.

Centre

4 février 1999

Conférence de la section

Orléans-La Source

- *Synthèses, mécanismes d'action et évaluation biologique d'inhibiteurs suicides de la S-adénylthymocystéine hydrolase. Recherche de nouveaux agents antiviraux*, par G. Guillemin (UMR 6519, université de Reims).

La conférence aura lieu à 11 h dans l'auditorium Charles Sadron, Campus CNRS/Orléans-La Source.

- Renseignements : **Patrick Rollin, ICOA/université d'Orléans, BP 6759, 45067 Orléans Cedex 2. Tél. : 02.38.41.73.70. Fax : 02.38.49.45.79. E-mail : prollin@mailhost.univ-orleans.fr. Serveur : http://www.univ-orleans.fr/SCIENCES/ICOA**

Ile-de-France

Conférences de la section

Paris

- Lundi 28 janvier 1999, à 17 h : *Nouveaux carburants, nouveaux moteurs*, par André Douaud (directeur de " Objectif moteur-énergie ", Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison).

- Jeudi 4 mars 1999, à 17 h : *La microencapsulation et ses applications*, par Elias Fattal, Faculté de pharmacie, Châtenay-Malabry.

Ces deux conférences auront lieu à l'ENSCP, 11, rue Pierre et Marie Curie, Paris 5e.

- Renseignements : **J. Fraissard, Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de chimie des surfaces, tour 55, boîte courrier 196, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.60.13. Fax : 01.44.27.55.36. E-mail : jfr@ccr.jussieu.fr**

Nord/Pas-de Calais/ Picardie

La 3e Journée « Jeunes chercheurs »

Cette Journée s'est déroulée le 10 décembre 1998 à la MACC (Villeneuve d'Ascq). Organisée par la section locale des jeunes sociétaires et par la section régionale, elle a réuni environ 80 participants qui ont suivi avec intérêt la conférence de J.-P. Majoral sur les dernières évolutions de la chimie des dendrimères.

Celle-ci a été suivie de 16 communications orales présentées par des étudiants en cours de thèse et d'une séance de communications par affiches. Au cours du cocktail qui a clôturé cette réunion, rendez-vous a été pris pour l'an prochain avec les plus jeunes chercheurs venus écouter leurs collègues doctorants pour une manifestation identique qui ne demande qu'à être renouvelée.

- Renseignements : **A. Mortreux, URA CNRS 402, BP 108, ENSCL, 59652 Villeneuve d'Ascq. Tél. : 03.20.43.49.93. Fax : 03.20.43.65.85. E-mail : Andre.Mortreux@ensc-lille.fr**

Normandie(basse)- Sarthe

École doctorale normande chimie-biologie

Les conférences auront lieu dans la salle 222, bât. A de l'ISMRA ENSI de Caen.

- 28 janvier 1999, D. Harrowen (Southampton).

- 29 janvier 1999, V. Reboul (Caen).

- Renseignements : **Blandine Rabelle, ISMRA ENSI, 6, bd Maréchal Juin, Campus 2, 14000 Caen. E-mail : rabelle@ismra.fr**

GROUPES

Électrochimie

25-26 février 1999

Journées d'étude piles à combustible : véhicules et traction électriques - production d'énergie répartie

Paris

Conférences du 25 février 1999

- 9 h, *Les piles à combustible, de l'origine aux applications*, par P. Stevens, R. Mosdale (Club piles à combustible).

- Conférences des sections PEMFC : électrocatalyse, PEMFC : électrolytes (matin), SOFC (après-midi).

- 16 h 40, table ronde : quelles filières, quels marchés et quelle concurrence pour les piles stationnaires ?

Conférences du 26 février 1999

- Conférences des sections technologie et systèmes pour PEMFC, piles DMFC et MCFC (matin), démonstrations : stationnaires, traction automobile (après-midi).

- 14 h 10, *Le stockage de l'hydrogène* (CEA/CENG).

- 16 h 50, table ronde : les chances et les avantages de la pile à combustible de traction face aux autres filières de traction propre.

Renseignements :

- André Marquet, EDF/DER/Ermel, 1, avenue du général de Gaulle, 92141 Clamart Cedex.

Fax : 01.47.65.42.74.

E-mail : andre.marquet@der.edf.gdf.fr

- Jean-François Fauvarque, CNAM, Laboratoire d'électrochimie industrielle, 2, rue Conté, 75002 Paris. Fax : 01.42.71.93.29.

E-mail : fauvarque@cnam.fr

PLIS CACHETÉS

La SFC a reçu les pli cachetés suivants (*droits de garde 80 F par pli cacheté déposé*) :

- Le 29 juillet 1998, de J.-M. Brégeault et J.-Y. Piquemal (ESPCI, CNRS-UPES A 7069), sous le n° 333.

- Le 26 novembre 1998, de C. Mathieu et G. Pfefer (Rhône-Poulenc Industrialisation), sous le n° 334.

ANALYSIS

European Journal
of Analytical Chemistry
(EurJAC)

Sommaire du n° 8, octobre 1998

Dossier : Chimimétrie (coordonné par J.R. Chrétien, R. Verwaerde)

- Avant-propos, par J.R. Chrétien, R. Verwaerde.

- Chimimétrie : Outils du XXe siècle, méthode du XXIe siècle ?, par P. Lanteri, R. Longéray.

- Plans d'expériences en spectrométrie d'absorption atomique : application à la détermination du sélénium, par G. Lespes, M. Potin-Gautier.

- Optimisation et plans d'expériences en spectrométrie d'absorption atomique : dosage rapide de traces de cuivre dans le beurre, par D. Hennequin, C. Lelièvre, D. Barillier.

- Étude du relargage des métaux dans les eaux d'infiltration d'un champ d'épandage par construction d'un plan d'expériences D-optimal pondéré, par P. Giamarchi, G. Joncour, P. Appriou, J. Martinez.

- Optimisation d'un traitement thermique du bois via un plan factoriel fractionnaire, par L. Duchez, R. Guyonnet.

- Application des plans d'expériences à l'analyse de pesticides dans l'eau par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, par J.B. Fournier, M. El Hourch, J.P. Tagliani, J. Fournier.

- Étude et optimisation d'un procédé de collage grâce à la méthodologie de Taguchi, par M. Billiau-Loreau, C. Porte, A. Delacroix.

- Reconnaissance de l'origine et des modifications d'amidons par traitement chimimétrique de données spectrales, par F. Vandeerstraeten, C. Wojciechowski, N. Dupuy, J.P. Huvenne.

- Analyse en ligne du cuivre et du zinc dans les effluents industriels par spectrométrie UV-visible, par P. Breuil, D. Di Benedetto, J.P. Poyet.

- Apport de la méthodologie de la recherche expérimentale à un modèle de la température de transition vitreuse de polymères acryliques et méthacryliques, par P. Camélio, B. Campisi, A.M. Carro-Diaz, V. Lazzeri, B. Waegell, R. Phan-Tan-Luu.

- Experimental design, sensorial and principal components analysis : three complementary tools

for cocktail optimization, by C. Pierlot, A. Leprêtre, J.M. Aubry.

Original articles

- Calibration procedures for a halide ion-selective electrode array, by M. Baret, P. Fabry, D.L. Massart, C. Menardo, M. Fraysse.

- Formulation of insoluble drugs. Study of pharmaceutical suspensions by response surface methodology, by F. Nielloud, G. Marti-Mestres, R. Fortuné, J.P. Mestres, H. Maillols.

- Optimizing an electrochemical deposition process by computer aided simulation, by D. Rabiot, J.-P. Caire, B. Nguyen, E. Chainet, F. Gerard.

- Sequential and optimal experimental design : an example of application to the synthesis of metal alloys, by J.-P. Gauchi.

- Explosive formulation by experimental design, by M. Vaullerin, P. Morand, A. Espagnacq, L. Morin-Allory.

- Ion-exchange extraction of organic acids in water samples. Study of the influential factors and interactions, by V. Desauziers, C. Boucharat, P. Le Cloirec.

- Determination of influential factors during sample preparation for staphylococcal enterotoxin detection in dairy products, by L. Macaluso, C. Lapeyre, S. Dragacci.

- Neural networks applied to the choice of an optimal experimental design, by S. Courtois, R. Phan-Tan-Luu.

- Generalised canonical correlation analysis for the interpretation of fluorescence spectral data, by M.-F. Devaux, P. Courcoux, E. Vigneau, B. Novales.

- Characterisation of multi-way spectral data using factorial correspondence regression, by N. Gouti, M.-F. Devaux, B. Novales, D.N. Rutledge, M.H. Feinberg.

- Neural network modeling of the photocatalytic degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid in aqueous solution, by E. Oliveros, F. Benoit-Marquié, E. Puech-Costes, M.T. Maurette, C.A.O. Nascimento.

- Comparison of chemical databases : Analysis of molecular diversity with self organizing maps (SOM), by P. Bernard, A. Golbraikh, D. Kireev, J.R. Chrétien, N. Rozhkova.

Sommaire du n° 9, novembre 1998

Dossier : Qualité de l'air (coordonné par A. Person)

- Avant propos, par A. Person.

- L'aérosol atmosphérique. Partie I : Caractéristiques physico-chimiques, par P. Masclet, H. Cachier.

- L'aérosol atmosphérique. Partie II : Analyse de la composante organique particulière, par P. Masclet, V. Hoyau, J. Suarez.

- Prélèvements des aérosols atmosphériques et analyses chimiques inorganiques, par J.P. Quisefit, V. Lafon, A. Gaudichet.

- La mesure des particules en suspension dans l'air ambiant : applications dans les réseaux français de surveillance de la qualité de l'air, par F. Mathé, J.L. Houdret, J.C. Galloo, R. Guillermo.

Club d'Histoire de la chimie**Bureau pour l'année 1999**

Cl. Viel (président), J. Fournier (vice-président), J. Dubar (secrétaire), R. Christophe (secrétaire-adjoint), M. Golfier (trésorier), F. Carrière (trésorier-adjoint).

Renseignements :

Cl. Viel, Faculté de pharmacie,

31, avenue Monge, 37200 Tours.

Tél. : 02.47.36.71.73/76. Fax : 02.47.36.72.39.

18-19 novembre 1999**Nourrir les hommes, hier et demain. Apports de la chimie****Paris**

Thèmes : Protection des cultures et fertilisation, qualité et sécurité alimentaires.

Les personnes intéressées par la présentation d'une communication orale ou par affiche peuvent contacter Cl. Viel ou C. Iannarelli.

Renseignements :

Cl. Viel, Faculté de pharmacie,

31, avenue Monge, 37200 Tours.

Tél. : 02.47.36.71.73/76. Fax : 02.47.36.72.39.

Chantal Iannarelli, C2S, 2, rue des Villarmains,

BP 124, 92210 Saint-Cloud. Tél. : 01.47.71.90.04.

Fax : 01.47.71.90.05.

E-mail : c2s@club-internet.fr

CLUB DE JEUNES**Lorraine****6 septembre 1999****Session du Club des jeunes****Nancy****Renseignements :**

Carine Bryselbo.

E-mail : bryselbo@ensaia.u-nancy.fr

Serveur : <http://www.cjcm.espci.fr>

- La métrologie des composés organiques volatils (COV) : Méthodes et difficultés, par V. Jacob, P. Foster.

- Multidimensional capillary gas chromatography for the monitoring of individual non-methane hydrocarbons in air, by M. Veillerot, N. Locoge, J.C. Galloo, R. Guillermo.

- Les indicateurs de la pollution photochimique, par P.E. Perros, T. Marion.

- La mesure individuelle de l'exposition humaine aux polluants atmosphériques, par A. Person, A.M. Laurent, Y. Le Moullec.

- Évaluation techniques des instruments à télédétection optique DOAS et LIDAR, par T. Ménard, M. Nomine, V. Tetry, Y. Godet.

Original articles

- Rapid spectrophotometric determination of nitrates and nitrites in marine aqueous culture media, by A.P. Carvalho, L.A. Meireles, F.X. Malcata.

- Elimination of arsenic traces contained in liquid effluents by chromatographic treatment, by T. Guénégo, A. Tambuté, A. Jardy, M. Caude.

- A fraction to fraction study of photo-oxidation of BAL 150 crude oil asphaltene, by A. Boukir, M. Guiliano, L. Asia, A. El Hallaoui, G. Mille.

- Pressurised solvent extraction of environmental

organic compounds in soils using a supercritical fluid extractor, by Ken Li, Michael Landriault, Merv Fingas, Maria Llompart.

- Complexation equilibrium between iron(III) and N,N'-bis(2-hydroxyphenylmethyl)-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine, by N. Hirayama, N. Ichitani, N. Kuzuya, K. Kubono, H. Kokusen, Takaharu Honjo.

Sommaire du n° 10, décembre 1998

Dossier : MALDI-TOF (coordonné par J.M. Schmitter)

- Avant propos : Spectrométrie de masse à désorption laser assistée par matrice, par J.M. Schmitter.

- Préparation des échantillons en vue d'une analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF, par F. Rusconi, J.M. Schmitter.

- Protein sequencing by ISD and PSD MALDI-TOF MS, by D. Suckau, D. Shannon Cornett.

- Characterization of posttranslational modifications of proteins by MALDI-TOF MS : Application to the study of tubulin, by V. Redeker, J. Vinh, J.P. Le Caer, J. Rossier.

- Oligonucleotide analysis by MALDI MS, by L. Haff, P. Juhasz, S. Martin, M. Roskey, I. Smimow, W. Stanick, M. Vestal, K. Waddell.

- Utilising time-lag focusing ultraviolet-matrix-assisted laser, by A.T. Jackson, H.T. Yates, C.I.

Lindsay, Y. Didier, J.A. Segal, J.H. Scrivens, G. Critchley, J. Brown.

- Automatic acquisition of MALDI-TOF spectra, by D. Suckau, L. Cornett, K.-O. Krüter.

Original articles

- An experimental ecotoxicological model and its application to the behavioral study of inorganic mercury (HgCl₂) in the environment, by S. Jahanbakt, F. Livardjani, E. Ruhl, A. Jaeger, A. Lugnier.

- Speciation of trace amounts of aluminium in environmental samples by cation-exchange FPLC-ETAAS, by B. Mitrovic, R. Mialcic, B. Pihlar, P. Simoncic.

- Optimization of the degradation of organic complexants by wet air oxidation, by S. Bachir, M. Ambrosio, V. Federici, H. Barnier.

- Comparison of high-performance ion chromatography and absorptometric methods for the determination of phytic acid in food samples, by P. Talamond, G. Gallon, J.P. Guyot, I. Mbome Lape, S. Trèche.

- Application of multivariate mathematical-statistical methods to compare reversed-phase thin-layer and liquid chromatographic behaviour of tetrazolium salts in quantitative structure-retention relationships (QSRR) studies, by G.A.

BOURSE DE L'EMPLOI

OFFRES

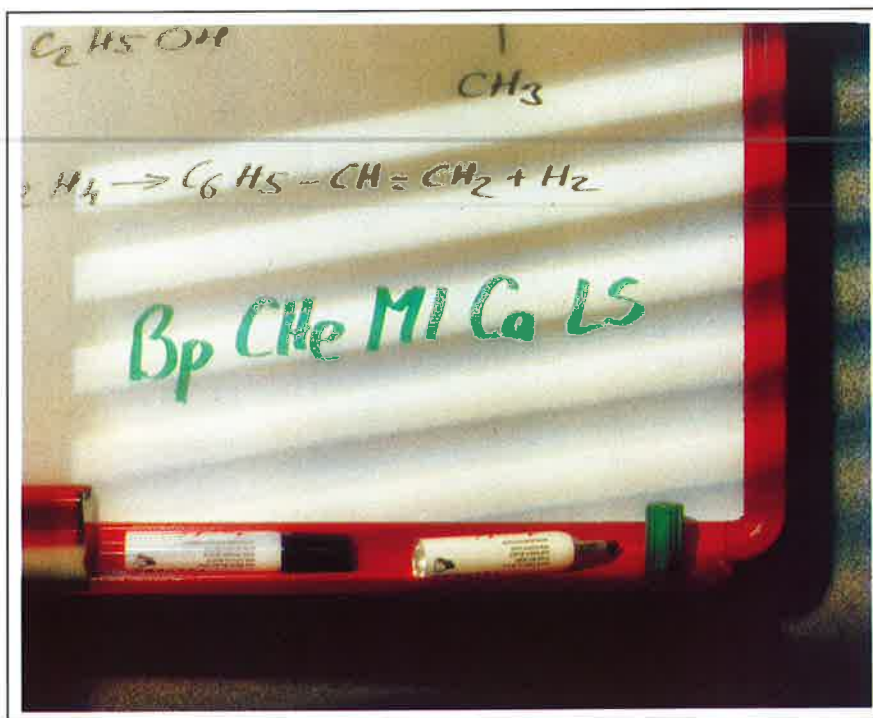
97250 - PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE DE SYNTHÈSE

Le Département de Chimie organique de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) recherche des candidats à un poste de professeur de chimie organique de synthèse.

Adresser CV et lettre de motivation à :

- Pr Max Malacria, Laboratoire de Chimie organique de synthèse, Université P. et M. Curie, tour 44-54, 2e étage, case courrier 229, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.44.27.35.86. Fax : 01.44.27.73.60.
E-mail : malacria@ccr.jussieu.fr

Contact : Bourse de l'emploi, Évelyne Girard ou Roselyne Messal, SFC, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Tél. : 01.40.46.71.63/64. Confidentialité assurée.



Pour obtenir le meilleur coefficient de réussite, certaines formules sont plus efficaces que d'autres.

Le choix d'une entreprise conditionne tout plan de carrière.

Avec BP Chemicals, vous poussez la porte du monde en rejoignant la filiale d'un groupe international dont les ambitions n'ont pas d'autres frontières... que les vôtres. Vous travaillerez en partenariat actif sur des projets communs où vous serez confiés recherches, fabrications, études, développements...

Du recrutement aux produits, mais aussi en matière d'Hygiène, de Sécurité et d'Environnement, au-delà d'un état d'esprit, c'est toute la culture de BP Chemicals qui tend vers cet objectif essentiel : la Qualité Totale.

Pour réaliser ces ambitions, BP Chemicals recherche des ingénieurs chimistes et généralistes, spécialistes en génie chimique, des ingénieurs commerciaux qui soient à l'image des produits du groupe : performants.

BP CHEMICALS S.N.C.
Tour Neptune
92086 PARIS LA DEFENSE CEDEX



BP CHEMICALS

L'ÉLECTROSYNTHÈSE ORGANIQUE

RÉGION PAR RÉGION

Ce guide consacré à l'électrosynthèse organique, s'adresse principalement aux responsables des entreprises du secteur de la chimie fine et de la pharmacie.

Son objectif est de faciliter le contact entre les industriels, les structures d'électrochimie telles que les laboratoires, et les constructeurs. Tous les niveaux de recherche peuvent être envisagés, tant en recherche fondamentale qu'en travaux de laboratoire, ou pour la mise au point d'unité pilote ou de fabrication.

Ces travaux peuvent permettre de tester un chemin réactionnel, que ce soit pour fabriquer un produit existant de façon plus propre et moins coûteuse ou pour élaborer un nouveau produit.

Les procédés électrochimiques évitent notamment la génération de polluants chimiques supplémentaires et la manipulation de quantités importantes de réactifs oxydants ou réducteurs dangereux.

Ce document a été réalisé grâce au concours actif de l'équipe Électricité et procédés industriels du département Systèmes énergétiques d'EDF.



1.47.7.01/98 (Réf. bon de commande)

Prix : 90 F TTC ou 13.85 Euros

Réf. GEDO : 1.47.B.01/98

⇒ BON DE COMMANDE « L'ÉLECTROSYNTHÈSE ORGANIQUE »



Pour EDF, merci de bien vouloir commander sur GEDO (3614 EGID) avec la référence 1.47.B.01/98.

NOM : PRÉNOM :

INDUSTRIEL INGÉNIEUR CONSTRUCTEUR ENSEIGNANT ORGANISME PUBLIC
 AUTRES (à préciser) :

ÉTABLISSEMENT :

ADRESSE :

CODE POSTAL : VILLE : PAYS :

TÉL. : FAX : e-mail :

Désire recevoir exemplaire(s) de l'ouvrage : « L'ÉLECTROSYNTHÈSE ORGANIQUE - RÉGION PAR RÉGION ».

soit 90 F TTC (*) x = FRANCS TTC

13,85 EUROS x = EUROS (1 EURO = 6,50 F)

(*) Prix de vente en France : 90 F TTC franco de port. (*) prix de vente à l'étranger : 90 F HT franco de port.

Foreign companies : please indicate your VAT number (EEC member countries) :

CONDITIONS DE PAIEMENT :

par chèque à l'ordre du CFE (à joindre **obligatoirement** à la commande).

par carte bancaire CB, VISA, EUROCARD ou MASTERCARD n° Date d'expiration

Fait à : le :

Signature (**obligatoire**) :



Cet ouvrage est disponible à la LIBRAIRIE ESPACE ELEC
 CNIT BP 4 - 92053 PARIS-LA-DÉFENSE - Tél. 01.41.26.57.47 - Fax : 01.41.26.57.58
 Site Internet : <http://www.espace-elec.com/cfe>