

Mensuel
numéro

1

Janvier 2003

l'actualité chimique



ET LA SOCIÉTÉ
FRANÇAISE DE CHIMIE
VOUS PRÉSENTENT
LEURS MEILLEURS VOEUX

sfc
société
française
de chimie



ChemPhysChem

A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry

Chairmen of the Editorial Advisory Board:

Frans C. De Schryver (Belgium)

James T. Hynes (France, USA)

2003, Volume 4, 12 issues per year,

ISSN Print 1439-4235

ISSN Electronic 1439-7641

www.ChemPhysChem.org

Subscribe Now!

ChemPhysChem – significant and successful

ChemPhysChem amalgamates the wide and flourishing field ranging – to name just a few topics –

- from atmospheric science to hard and soft condensed matter
 - from femtochemistry to nanotechnology
 - from complex biological systems to single molecule research
 - from clusters and colloids to catalysis and surface science
 - from electro- to photochemistry
- **First ISI Impact Factor: 4.217**
 - Selection from Reviews published:
 - W. Ketterle: When Atoms Behave as Waves: Bose-Einstein Condensation and the Atom Laser*
 - E. A. Cornell, C. E. Wieman: Bose-Einstein Condensation: The First 70 Years and some Recent Experiments*
 - S. Hammes-Schiffer: Comparison of Hydride, Hydrogen Atom, and Proton-Coupled Electron Transfer Reactions*
 - J. F. Castillo: The Dynamics of the H + H₂O Reaction*
 - F. Endres: Ionic Liquids: Solvents for the Electrodeposition of Metals and Semiconductors*
 - G. Meijer: Cold Molecules*

ChemPhysChem is now co-owned by 9 national chemical societies.



EUChemSoc

www.interscience.wiley.com

Register to Wiley InterScience to browse the FREE ChemPhysChem online sample copy and receive FREE Tables of Contents automatically by E-mail.

Please enter our/my 2003 subscription to ChemPhysChem

Institutional rates:

Europe

print or electronic

€ 748,-

Switzerland

sFr 1284,-

All other countries

US\$ 798,-

print + electronic

€ 786,-

sFr 1349,-

US\$ 838,-

Personal rates: € 98,- sFr 168,- US\$ 98,-

Prices include postage and handling charges.

Please tick: private business

Name
Address
City/Postcode
Country
Date/Signature

Please send me a free sample copy

Please return this order form to your local subscription agent or to:

Customers in Germany, Austria, and Switzerland:

WILEY-VCH Reader Service
P. O. Box 10 11 61,
D-69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201-606 147
Fax: +49 (0) 6201-606 172
e-mail: subservice@wiley-vch.de

Customers in all other areas:

John Wiley & Sons, Ltd.
Journals Administration Department
1 Oldlands Way
Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA, UK
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

 **WILEY-VCH**

RÉDACTION

Rédacteur en chef : Bernard Sillion
Rédactrice en chef adjointe :
Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction, maquettiste,
webmaster : Évelyne Girard

Secrétaire de rédaction, activités de la SFC,
manifestations : Roselyne Messal

Secrétaire de rédaction : Christine Guillou

Chargés de rubrique : Lydia Bonazzola (Enseignement), Yves Dubosc (Livres et médias, Manifestations), Gilbert Schorsch (Industrie), Pierre Vermeulin (Chimie francophone)

Comité de rédaction : P. Aldebert (CNRS), P. Arpino (div. Chim. anal.), A. Audibert-Hayet (IFP), B. Badet (ICSN), X. Bataille (Histoire des sciences), M. Blondel-Mégrelis (club Histoire), E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SCI), M. Carrega (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. interdiv. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-C. Daniel (groupe Formulation, GFP), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), Y. Gauduel (div. Chim. phys.), J.-S. Girardon (club des jeunes), G. Gros (chimie des procédés), J.-F. Gruson (IFP), J.-F. Lambert (div. Cat.), P. Pichat (ADT), A. Picot (Prévention des risques chimiques), D. Rutledge (div. Chim. anal.), G. Schorsch (SFC), F. Sécheresse (div. Chim. coord.), H. This (INRA-Collège de France), M. Verdaguer (UPMC), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel, D. Vivien (div. Chim. solide)

Journaliste stagiaire : Colin Droniou

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

ÉDITION

Société Française de Chimie
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61
E-mail : ac@sfc.fr - http://www.sfc.fr

Directeur de la publication : François Mathey,
président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquettage articles : e-Press, 197, Bd Zerktouni
20000 Casablanca (Maroc)

ISSN 0151 9093

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clémenceau, 102 avenue Georges
Clémenceau, 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

© SFC 2003 - Tous droits réservés
Dépôt légal : janvier 2003

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er 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 2003 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 85 € - Étranger 90 €

Institutions : France 183 € - Étranger 195 €

Membres de la SFC : nous consulter

Abonnement : SFC, Nadine Colliot
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61
adhesion@sfc.fr

Prix de vente au numéro : 18 €

Editorial

2

Vœux en vrac I, par **B. Sillion**

2

Recherche

3

Chimie quantique et relativité : exploration des propriétés physiques et chimiques des complexes d'atomes lourds, par **V. Vallet**

3

Effet autophobe et démouillage des couches minces de polymères, par **G. Reiter**

12

Spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation : une nouvelle méthode optique pour étudier l'orientation et la conformation des molécules, par **T. Buffeteau et B. Desbat**

18

Industrie

26

Les indicateurs de R & D de la Commission européenne : la Finlande et la Suède au coude à coude, la France s'essouffle..., par **G. Schorsch**

26

Enseignement

31

Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques. Applications aux générateurs et aux électrolyseurs industriels, par **D. Devilliers et E. Mahé**

31

La chimie au quotidien

41

Sciences : la constante du petit écran, par **C. Droniou**

41

En direct de l'UIC

47

Informations générales

50

Livres et médias

54

Manifestations

57

La 14^e Conférence SIS : le « Kash Mittal Award » pour Björn Lindman (Lund). Barcelone, 8-13 juin 2002, par **G. Schorsch**

57

Calendrier

60

Activités de la SFC

61

Index des annonceurs

ChemPhysChem II^e de couv. *EURJIC* III^e de couv. *EURJOC* IV^e de couv.

Photo de couverture :

le siège de la SFC, au 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Vœux en vrac !



Il y a tant de choses à souhaiter en ce début d'année... La paix tout d'abord pour tous, plus de justice entre les pays riches et les pays pauvres..., diminuer la faim dans le monde, et pour cela, puisse la chimie apporter sa contribution de manière efficace et durable. Que les engrais et pesticides soient élaborés et utilisés avec sagesse ! Que les problèmes posés par les OGM soient discutés hors des passions partisans. Que le réchauffement de la planète et les questions liées à l'énergie ne soient plus des enjeux politiques, mais de véritables sujets de société..., etc.

Tout cela passe par la communication, et les sociétés savantes ont un rôle important à jouer pour informer clairement. Les objectifs de « Chimie et Société » répondent à cette nécessité comme on a pu le constater lors de la journée du 4 décembre au Palais de la découverte, mais il faudra très vite aller au-delà des réunions qui ne rassemblent que des participants déjà convaincus des bienfaits de la science en général et de la chimie en particulier. Ne peut-on s'inspirer de ce qui est fait dans le cadre de « l'Université de tous les savoirs », cycle de conférences ouvert à tous, qui connaît un succès considérable et qui est largement diffusé dans les médias ? En choisissant des thèmes dans lesquels la chimie joue un rôle important, mais controversé, en les faisant présenter par des

scientifiques bon communicateurs, cela devant un large public avec accès gratuit, il y a gros à parier que l'on rendrait la chimie et son industrie plus familière auprès du grand public. Cela pourrait être un projet de la Fédération des Sociétés de Chimie qui se met en place, et il serait sans doute utile que les sociétés de toutes les chimies, rassemblées en une fédération, deviennent les « médias des médias » pour toutes les questions qui touchent à la chimie.

Mais revenons à notre journal qui, en 2003, deviendra le journal de la Fédération et de ce fait, se fera l'écho de tous les domaines de la chimie depuis la recherche, le développement, le génie des procédés, le génie de la formulation, jusqu'à l'industrialisation. Certes, par le passé, nous avons publié des articles sortant du champ de la recherche ; mais dans le futur, nous bénéficierons, au Comité de rédaction, de l'apport de collègues des autres sociétés qui permettront de couvrir avec efficacité l'ensemble des activités chimiques.

Souhaitons à cette Fédération Française de Chimie d'accueillir le plus rapidement possible toutes les sociétés savantes dans lesquelles la chimie est impliquée, afin que dans le cadre d'une Société Chimique Européenne, dont la formation est inéluctable, la France puisse apparaître à un niveau semblable à celui de ses grands voisins.

Bonne et heureuse année à toutes et à tous !

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

Chimie quantique et relativité

Exploration des propriétés physiques et chimiques des complexes d'atomes lourds

Valérie Vallet

Summary **Quantum chemistry and relativity: exploring the physical and chemical properties of the complexes of heavy elements**

Molecular and nanomolecular systems containing rare earth and actinides elements have extraordinary chemical and physical properties. Computer simulations using quantum chemistry methods can play an important role in many investigative procedures and provide help in understanding the microscopic nature of the interactions governing these macroscopic properties. The recent theoretical efforts have been devoted to the development of accurate and efficient methods that take into account all important interactions influencing the electronic structures, such as electron correlation and relativity. In particular, we illustrate the importance of relativity on chemical and spectroscopic properties. We will then focus on the modeling aspects of solution chemistry.

Mots-clés **Chimie quantique, relativité, modélisation, actinides, solvation.**
Key-words **Quantum chemistry, relativity, modeling, actinides, solvation.**

L'étude des éléments lanthanides (encore appelés terres rares) et actinides connaît actuellement un essor considérable en raison de la richesse des applications dans lesquelles ils interviennent ainsi que par l'originalité des propriétés physiques et chimiques qui résultent du remplissage progressif des sous-couches électroniques 4f (lanthanides) et 5f (actinides) dans les métaux, dans leurs composés et leurs entités en solution [1]. Les électrons 4f sont très localisés, les électrons 5f le sont moins, ce qui se traduit par une sensibilité accrue à l'environnement pour ces derniers. De là découlent des propriétés chimiques, spectroscopiques et magnétiques spécifiques et diversifiées dont certaines restent encore un défi à l'explication scientifique aussi bien du point de vue qualitatif que quantitatif.

Les lanthanides et actinides sont ainsi au centre d'importants programmes de recherche à caractère industriel et écologique centrés autour du problème du retraitement des déchets nucléaires, selon deux axes majeurs de recherche. Le premier est orienté vers l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans des formations géologiques profondes telles que les laboratoires souterrains. Le second axe vise à l'amélioration des processus d'extraction et de séparation des éléments radioactifs à longue durée de vie pour un stockage différencié suivant leur activité radioactive. Citons aussi les propriétés spectroscopiques (luminescence) et magnétiques exceptionnelles des composés de terres rares provenant du caractère localisé des orbitales 4f et qui ouvrent des perspectives extraordinaires pour la recherche de cristaux liquides luminescents et de nouveaux matériaux magnétiques [2-3]. Mieux appréhender les propriétés physiques et chimiques des éléments lourds peut

avoir des retombées importantes pour une meilleure maîtrise des divers développements cités.

La chimie quantique peut contribuer à cette quête de la connaissance fondamentale en offrant une description du comportement des particules à l'échelle moléculaire et sub-moléculaire [4]. Elle permet notamment de rendre compte de la nature des interactions à l'échelle microscopique et ainsi de faire ce lien capital avec les phénomènes macroscopiques observés. La théorie de la mécanique quantique et la théorie de la relativité sont deux des développements scientifiques majeurs réalisés au XX^e siècle.

L'essentiel du formalisme de la mécanique quantique non relativiste fut mis en place entre les années 1925 et 1927 et complété quelques années plus tard par l'adjonction de la théorie de la relativité restreinte. Toutefois, l'ironie de l'histoire est qu'en 1929, Dirac lui-même après avoir publié l'équation de Dirac relativiste, pensait que les effets relativistes seraient sans importance pour l'étude de la structure électronique des atomes et molécules et des réactions chimiques ordinaires. Ce n'est donc que très tardivement, dans les années 1970, que les conséquences chimiques et physiques des effets de la relativité ont été mises en évidence [5]. On sait aujourd'hui que la relativité est importante, et ce dès les premières lignes de la classification périodique. Selon la précision requise, les effets relativistes peuvent être considérés comme significatifs autour du cuivre Cu ($Z = 29$) ou de l'argent Ag ($Z = 47$), et voient leur amplitude augmenter avec le numéro atomique. Ainsi, pour les éléments de la sixième ligne et la série des lanthanides et des actinides, tout traitement quantique non relativiste n'a plus aucune valeur tant la relativité introduit d'importantes

modifications de la structure électronique de valence. Ces modifications ont une influence directe sur les propriétés physiques et chimiques des composés de ces éléments chimiques. Sans détailler les aspects techniques de la théorie quantique relativiste, nous illustrerons l'importance des effets de la relativité sur un exemple parlant, celui de l'atome d'or Au ($Z = 79$), et évoquerons comment les développements méthodologiques récents ont ouvert la voie aux études théoriques des complexes d'atomes lourds.

Tout calcul quantique, aussi précis soit-il, trouve sa valeur dans la confrontation aux valeurs expérimentales connues ainsi que dans sa capacité à prédire de nouveaux phénomènes. Comme tout chimiste ou physicien, le théoricien quantique fait usage de modèles afin de représenter au mieux la « réalité ». Le choix du modèle approprié constitue un acte d'une importance particulière car pour être judicieux, il doit s'appuyer sur une bonne connaissance des hypothèses simplificatrices sur lesquelles il repose ainsi que sur un raisonnement chimique ou physique fondé. Ces dernières années, l'extraordinaire développement des moyens de calculs, parallèle aux avancées méthodologiques, a permis l'utilisation courante des méthodes de la mécanique quantique pour résoudre des problèmes liés à la réactivité chimique et à la spectroscopie d'édifices moléculaires. Mais, un aspect majeur de la chimie des actinides est leur chimie en solution. La présence d'interactions entre le soluté et le solvant modifie considérablement le comportement et la réactivité chimiques de ces complexes. Omettre les effets de la solvatation peut conduire à des résultats peu concluants, suspects, voire erronés. En incluant ces effets dans les modèles théoriques, il est possible de comprendre en détail la structure et la cinétique des complexes d'actinides en solution et de contribuer à l'interprétation de données expérimentales de type EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) et RMN.

Les deux effets principaux de la relativité

Un raisonnement simple impliquant l'inégalité d'Heisenberg permet de comprendre que les électrons dans les atomes sont d'autant plus relativistes qu'ils appartiennent à des couches plus profondes. Plus ils sont confinés près du noyau (Δr petit), plus leur énergie cinétique possède un spectre élevé (Δp grand). Un premier effet relativiste est la contraction radiale et la stabilisation énergétique des orbitales. On peut comprendre simplement que c'est un effet dynamique et non cinématique. Bien que non correct fondamentalement, nous utilisons le concept de la « masse effective » m d'une particule relativiste ayant une vitesse moyenne v définie par la relation de Lorentz

$$m = m_0 / \sqrt{1 - (v/c)^2}$$

où m_0 est la masse au repos ($v = 0$) et c la vitesse de la lumière. Ainsi, le rayon de Bohr $r = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$ décroît pour les électrons de cœur qui ont une grande vitesse moyenne v . Par exemple, l'orbitale atomique 1s de l'or obtenue par un calcul relativiste utilisant l'hamiltonien de Dirac se contracte d'environ 20 % par rapport à son analogue non relativiste, un effet qui s'accompagne d'une stabilisation énergétique. Cette contraction relativiste, appelée effet relativiste direct, est particulièrement visible pour les orbitales de type s et p , qui ont une amplitude significative au voisinage du noyau (figure 1). Les orbitales de moment orbitalaire plus élevé, d et f , sont plus diffuses et ne pénètrent pas autant le cœur

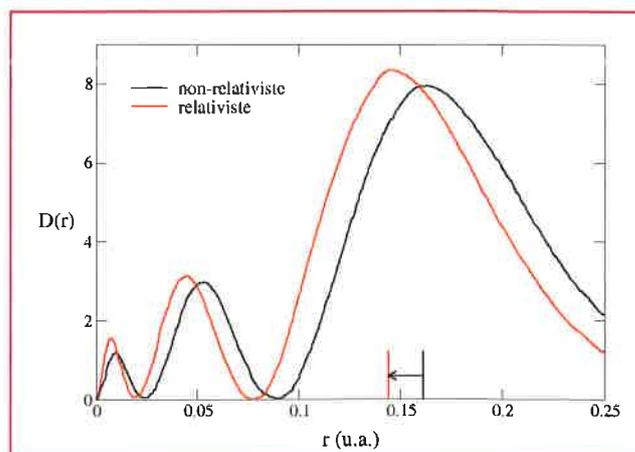


Figure 1 - Contraction de la densité radiale $D(r)$ de l'orbitale 3s d'atome hydrogénéoïde ($Z = 80$) sous l'effet de la relativité.

de l'atome en raison de leur grande énergie centrifuge. Elles ne subissent donc presque pas cet effet direct. En revanche, la contraction relativiste des orbitales s et p de semi-cœur (i.e. les orbitales s et p de même nombre quantique principal et de même extension spatiale que les orbitales d et f en question) entraîne un écrantage accru de la charge nucléaire vue par les orbitales d et f et donc une dilatation et déstabilisation énergétique de ces dernières. Dans les éléments lourds, tels que les actinides, la dilatation des orbitales $5f$ suffit à modifier leurs propriétés chimiques de manière remarquable.

Il est aussi un autre effet relativiste qui modifie sensiblement la densité électronique atomique : le couplage spin-orbite. L'encadré 1 détaille son origine physique. Chaque électron est porteur d'un moment magnétique associé à son spin, qui se couple avec le champ magnétique généré par son mouvement orbitalaire et celui des autres électrons. Les états propres de l'atome sont alors caractérisés par le moment angulaire total J , résultant de la combinaison des moments angulaires l des électrons ($l = 0, 1, 2, 3, \dots$) avec leurs spins s ($s = \pm 1/2$) suivant plusieurs schémas possibles de couplage. Hormis pour les orbitales s qui n'ont pas de moment orbitalaire ($l = 0$), l'interaction spin-orbite induit un éclatement d'une couche d'un l donné en deux sous-couches de moment angulaire total $j = l + 1/2$ et $j = l - 1/2$. Les facteurs qui influencent l'amplitude de l'éclatement spin-orbite sont complexes, mais on retiendra que le couplage spin-orbite est d'autant plus important que les atomes sont lourds.

L'or : un élément « relativiste »

Même si la relativité peut jouer un rôle important pour prédire les spectres atomiques et moléculaires de tous les éléments de la classification périodique, ces effets bouleversent totalement les propriétés des éléments à partir de la cinquième ligne. Nous avons choisi d'illustrer les phénomènes physiques présentés précédemment sur la série des trois atomes de la colonne XI cuivre Cu ($Z = 29$), argent Ag ($Z = 47$) et or Au ($Z = 79$). Les effets directs de la relativité entraînent une stabilisation de l'orbitale ns et une déstabilisation de l'orbitale $(n-1)d$. Comme le montre la figure 2, ces deux effets s'accroissent du cuivre à l'or. De plus, le couplage spin-orbite provoque un éclatement de l'orbitale $(n-1)d$ en deux composantes $(n-1)d_{3/2}$ et $(n-1)d_{5/2}$. Cet éclatement augmente aussi

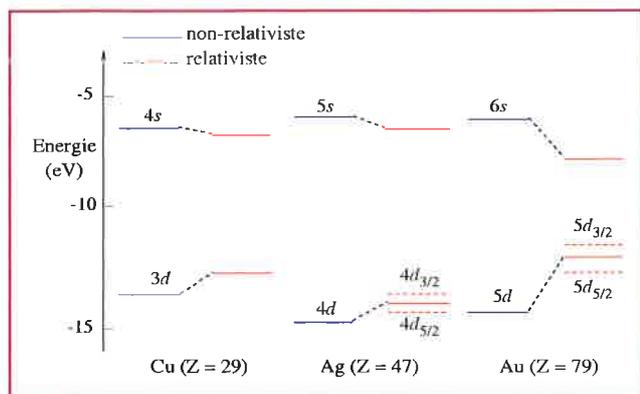


Figure 2 - Effets relativistes sur le spectre des atomes du groupe XI : cuivre, argent et or.

électrons, les positrons. Le formalisme approprié est celui de l'équation de Dirac qui a pour solution un vecteur d'onde à quatre composantes et que l'on peut décomposer selon quatre équations différentielles couplées. Ces équations décrivent le mouvement de particules de spin demi-entier telles que les électrons, en incluant les effets relativistes cinétiques ainsi que le couplage spin-orbite. Cependant, la complexité de ces équations en limite l'applicabilité à des calculs atomiques ou à des systèmes moléculaires de taille restreinte. La précision de ces calculs sert de référence à la communauté théoricienne qui recherche des méthodes efficaces et précises en vue d'applications à la spectroscopie et à la réactivité chimique.

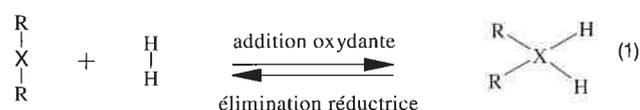
La chimie nous montre que seuls les électrons de valence d'un atome déterminent, au moins qualitativement, son comportement chimique. Les théoriciens quanticiens ont mis en application cette idée afin de réduire les efforts de calculs en restreignant le traitement quantique aux seuls électrons de valence et en incluant implicitement les électrons de cœur chimiquement inertes *via* un potentiel effectif de cœur ou pseudo-potentiel. Les paramètres de ce potentiel effectif sont ajustés de manière à reproduire les résultats des calculs atomiques relativistes sophistiqués [7]. Des potentiels effectifs relativistes ont été extraits de façon systématique pour la totalité des éléments de la classification périodique ; ils sont considérés comme une approche fiable et efficace pour tenir compte à la fois des effets relativistes sur les électrons de cœur ainsi que de leurs répercussions sur les électrons de valence. Les efforts actuels visent à affiner les calculs de référence et la procédure d'ajustement du potentiel effectif afin que celui-ci tienne compte au mieux des interactions entre les électrons de cœur, mais aussi entre les électrons de cœur et les électrons de valence. La séparation entre les régions de cœur et de valence est délicate, notamment pour les éléments de transition.

Bien que nous nous soyons affranchis du traitement des électrons de cœur, nous devons toujours nous atteler à la résolution d'un problème d'une extrême complexité qui est le traitement quantique d'un système de N particules en interaction, les électrons de valence. C'est le problème à N -corps. Or, au-delà de l'atome d'hydrogène ou de l'atome hydrogénoïde, l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ n'admet pas de solution exacte (H est l'hamiltonien du système, Ψ la fonction d'onde du système et E son énergie totale). La solution la plus simple, dite Hartree-Fock, considère que chaque électron se déplace dans le champ moyen des

autres électrons. En réalité, le mouvement des électrons est intimement corrélé. En raison de la répulsion coulombienne, la position instantanée d'un électron se situe au centre d'une région, dite le trou de Coulomb, que les autres électrons cherchent à éviter. Cet évitement va au-delà de l'approche de champ-moyen et est local ; lorsque l'électron change de position, son trou de Coulomb l'accompagne. Dans l'approche de champ-moyen, les autres électrons ne ressentent pas la position instantanée de leurs voisins. L'importance des effets de la corrélation électronique croît lorsque la densité électronique augmente, nécessitant un traitement quantique poussé au-delà du formalisme Hartree-Fock, soit en raffinant la description de la fonction d'onde Ψ avec les méthodes de corrélation variationnelles ou perturbatives, soit en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, ces deux voies visant à approcher au mieux la solution exacte du problème à N -corps. Les développements méthodologiques, soutenus par les progrès informatiques, nous permettent aujourd'hui d'aborder de nombreux problèmes chimiques et physiques avec une précision permettant une comparaison raisonnable, voire très précise avec l'expérience [8].

Toutefois, dans les systèmes présentant des électrons célibataires, les effets du couplage spin-orbite viennent s'ajouter. Pour les atomes légers, l'interaction spin-orbite est faible et peut être aisément traitée comme une perturbation par rapport aux autres effets électroniques. En revanche, lorsque la charge nucléaire croît, l'éclatement spin-orbite introduit des mélanges très importants entre les différents états électroniques, tant et si bien que les effets de la corrélation électronique et du couplage spin-orbite sont intimement couplés et doivent être traités sur un pied d'égalité. Les méthodes existantes jusqu'alors tendaient toujours à privilégier une des deux interactions, soit dans un schéma de couplage LS pur avec l'équation de Schrödinger, soit dans un schéma de couplage jj pur avec l'équation de Dirac (*encadré 1*). Nous avons récemment développé une nouvelle approche dite EPCISO (effective and polarized configuration interaction spin-orbit method) [9]. Cette approche traite efficacement et au même niveau ces deux effets dans un schéma de couplage intermédiaire. Elle nous permet de calculer avec précision et efficacité des spectres d'atomes lourds (argent, thallium...), ainsi que par exemple le spectre de l'ion plutonyle PuO_2^{2+} . En particulier, dans le cas des actinides, le spectre électronique peut être si dense et extrêmement intriqué par le couplage spin-orbite qu'il devient problématique de caractériser ces états par un schéma de couplage LS pur.

Si l'importance de l'interaction spin-orbite est indiscutable pour la spectroscopie atomique et moléculaire, elle est moins apparente dans le domaine de la réactivité chimique. Et pourtant il est des réactions chimiques dans lesquelles l'amplitude du couplage spin-orbite change entre les réactifs et les produits et influencent la thermodynamique ainsi que la cinétique de la réaction chimique. Prenons un exemple tiré de la catalyse homogène : les réactions d'addition oxydante ou d'élimination réductrice de H_2 sur le complexe $\text{X}(\text{R})_2$ où X est un atome de palladium Pd ($Z = 46$) ou de platine Pt ($Z = 78$) :



Au cours de cette réaction, le métal central X passe d'une configuration divalente d^9s^1 à un état tétravalent d^8s^2 . Dans

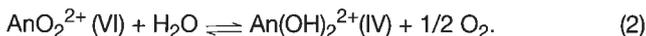
l'atome de platine, la configuration d^8s^2 est énergétiquement favorable en raison du fort éclatement spin-orbite de la couche $5d$ par rapport à la couche $4d$. Ceci explique en grande partie pourquoi la réaction d'oxydation additive est endothermique pour le palladium et est exothermique dans le cas de l'atome de platine.

L'interaction spin-orbite joue un rôle fondamental dans la dynamique réactionnelle en phase gazeuse en introduisant des couplages entre états de différentes multiplicités au cours de la réaction, bouleversant ainsi les rapports de branchements entre les différentes voies réactionnelles [10]. Un exemple est la réaction $H_2 + F \rightarrow HF + H$ qui ne peut pas être proprement décrite, même qualitativement, sans tenir compte des effets du couplage spin-orbite. Cette remarque s'applique aussi à la réactivité en phase liquide. La réduction des ions actinyle (VI) AnO_2^{2+} en solution aqueuse est un exemple parlant que nous avons choisi de détailler.

La réduction des ions actinyle (VI) : un exemple de l'importance du couplage spin-orbite sur la réactivité en phase liquide

En solution, les actinides apparaissent sous de multiples degrés d'oxydation [1] et présentent une chimie très riche. Dans les milieux oxydés, l'uranium est stable au degré d'oxydation (VI), sous la forme d'une entité linéaire et très stable, l'ion uranyle UO_2^{2+} (VI), qui se comporte comme une entité en soi dans de nombreuses réactions chimiques. Les actinides plus lourds que l'uranium existent majoritairement sous des formes réduites. Les réactions d'oxydation et de réduction sont importantes pour la mobilité des ions actinides dans les zones de stockage en formations géologiques profondes, et notamment pour la stabilité de ces complexes au contact des infiltrations aqueuses. Or, alors que les actinides (VI) sont très solubles, ils sont insolubles au degré d'oxydation (IV), forme sous laquelle ils peuvent être immobilisés. Les premières techniques de séparation appliquées notamment dans le projet Manhattan pendant la Seconde Guerre mondiale, utilisaient précisément ce changement de solubilité pour séparer les actinides.

Du point de vue expérimental, la manipulation des complexes transuraniens est compliquée par les mesures sécuritaires en raison de la forte radioactivité de ces éléments, justifiant le besoin d'études théoriques. Afin d'analyser les propriétés oxydoréductrices des complexes d'actinide en solution, nous avons pris comme modèle la réduction des ions actinyle AnO_2^{2+} (VI) par l'eau [11] :



Au cours de cette réduction, le nombre d'électrons $5f$ célibataires localisés sur le métal central augmente. Or, l'interaction spin-orbite a pour effet d'abaisser l'énergie de l'état fondamental de ces complexes à couches ouvertes, et affecte *a priori* différemment les réactifs et les produits. Le cas de l'ion uranyle est un exemple flagrant de l'importance du couplage spin-orbite, qui change le caractère thermodynamique de la réaction d'un processus fortement endothermique ($\Delta H_r = 68$ kJ/mol) à une réaction presque thermodynamiquement neutre ($\Delta H_r = 10$ kJ/mol). Ce point est illustré par la figure 3a. Les résultats théoriques reportés sur la figure 3b corroborent qualitativement les faits expérimentaux connus, tels que la stabilité de l'ion neptunium au degré d'oxydation (V) et la stabilité croissante des actinides transuraniens sous leur

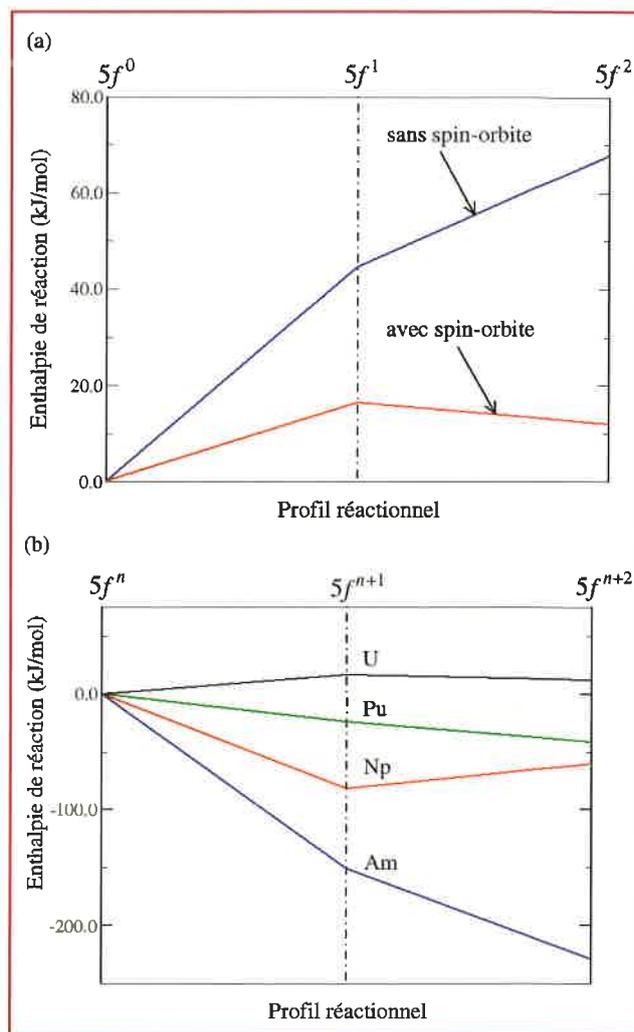
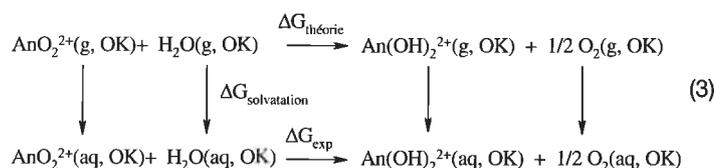


Figure 3 - Enthalpies de réaction en kJ/mol pour la réduction des ions actinyle par l'eau du degré d'oxydation (VI) (configuration électronique $5f^n$) au degré d'oxydation (IV) (configuration électronique $5f^{n+2}$) : a) influence du couplage spin-orbite sur l'enthalpie de réduction de l'ion uranyle (VI) ; b) enthalpies de réaction pour les ions actinyle (VI) transuraniens calculées en tenant compte du couplage spin-orbite.

forme réduite au degré d'oxydation (IV) ou (III). Les enthalpies de réaction calculées font référence à un modèle en phase gazeuse à une température de 0 K et ne sont pas directement comparables aux données expérimentales en phase liquide à 298 K. Nous avons utilisé un cycle thermodynamique (3) et estimé les énergies d'hydratation des différents composés à partir de constantes d'équilibre connues. Les potentiels standard des couples AnO_2^{2+}/An^{4+} ainsi dérivés sont en bon accord avec l'expérience.



Ceci est un exemple des capacités de la chimie quantique à modéliser des systèmes moléculaires et à identifier les interactions importantes qui déterminent l'essentiel des

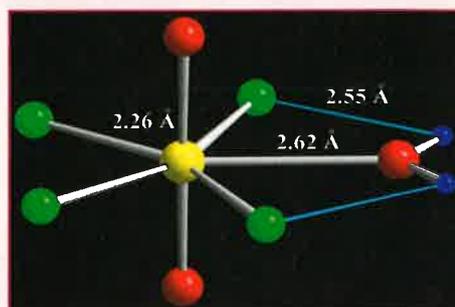
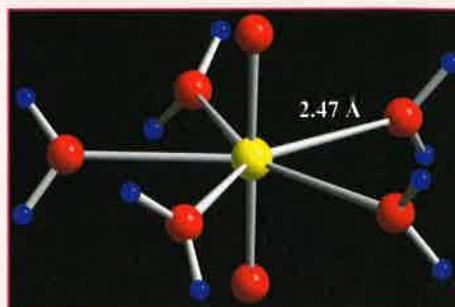
Encadré 2

Modes de liaisons entre l'ion uranyle et les ligands

Le nombre de coordination de l'ion uranyle est défini par le nombre de liaisons qu'il peut établir avec des atomes des groupements qui l'entourent selon une certaine symétrie qui définit la première sphère de coordination. Il dépend essentiellement de la taille des ligands et de la nature des liaisons entre le métal et les ligands. L'ion uranyle (VI) préfère en général une coordination de cinq : ion aqua, ion penta-fluoro ou tétra-fluoro. Cependant, il existe aussi sous des formes tétra-coordinée (ion tétra-hydroxyle) ou hexa-coordinée (ion tri-carbonato). Ces changements de coordination sont à la fois le reflet des effets stériques au sein de la première sphère de coordination ainsi que des interactions entre le soluté et le solvant.



Coordination de quatre dans l'ion tétra-hydroxyle $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$.



Coordination de cinq dans les ions aqua $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ et tétra-fluoro $[\text{UO}_2\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.



Coordination de six dans l'ion tri-carbonato $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

propriétés physico-chimiques. Grâce aux développements méthodologiques récents, nous avons les outils pour traiter efficacement et avec précision les effets de la relativité scalaire, du couplage spin-orbite ainsi que de la corrélation électronique, et pouvons ainsi aborder la réactivité, la spectroscopie et la photochimie de ces systèmes. Cependant, ces méthodes ne sont pas spécifiques qu'aux atomes lourds et contribuent également à la modélisation de réactions de chimie organique et inorganique.

Chimie des actinides en solution et modélisation

Les complexes d'actinides sont constitués d'un centre métallique actinide auquel sont coordonnés plusieurs ligands. Un aspect important des études de la chimie en solution est relatif à la connaissance de leur composition chimique et de leur structure afin de mieux appréhender leur réactivité et leur participation dans de nombreux processus

catalytiques. Quelques exemples illustratifs en sont donnés ici, fruits d'une collaboration étroite entre théoriciens et l'équipe expérimentale de chimie des actinides du Royal Institute of Technology à Stockholm. Les composés de l'uranium au degré d'oxydation (VI) et notamment l'ion uranyle, sont les plus étudiés expérimentalement en raison de leur abondance et de leur faible radioactivité qui les rend facilement manipulables. Ils séduisent aussi les théoriciens car ils ne présentent pas de couches 5f ouvertes, permettant ainsi de négliger les effets du couplage spin-orbite. Dans ces composés, l'ion uranyle UO_2^{2+} est entouré d'un nombre important de ligands dans le plan équatorial (les nombres de coordination de quatre ou cinq sont fréquents pour des ligands monodentates et jusqu'à six pour des ligands bidentates). L'encadré 2 présente les différents modes de liaison de l'ion uranyle (VI). L'espace autour du métal est entièrement comblé, c'est-à-dire que la sphère de coordination du complexe est stériquement saturée. Ceci est en général expliqué par la nature de la liaison métal-ligand, qui même si

elle n'est pas entièrement définie, est considérée comme ayant un caractère ionique très prononcé. La structure de la première sphère de coordination est essentiellement déterminée par des forces électrostatiques. Cependant, les facteurs stériques ne doivent pas être seuls pris en compte pour expliquer ou prévoir la structure et la stabilité des complexes des actinides. En effet, les propriétés de composés $\text{UO}_2\text{X}_4^{2-}$ portant des ligands X de même taille, de même électronégativité tels que les ions fluorure F^- et hydroxyle OH^- présentent des structures différentes en phase cristalline et solvatée d'après les données cristallographiques au rayon X et les mesures de type EXAFS et RMN. Le nombre de coordination est de quatre dans le cas des ions hydroxyle, $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$, et de cinq dans le cas des ions fluorure, $\text{UO}_2\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})^{2-}$, car une molécule d'eau se trouve dans la première sphère de coordination. Cette observation surprenante ne trouve pas d'explications dans la seule analyse des données expérimentales. C'est un exemple qui illustre la nécessité de la modélisation quantique afin d'identifier les facteurs discriminatoires entre ces deux complexes [12]. L'approche théorique consiste à comparer la structure et la stabilité énergétique relative des différents isomères de ces composés correspondant à différentes positions de la molécule d'eau, soit en première, soit en deuxième sphère de coordination. Les calculs utilisant un modèle en phase gazeuse, dans lequel l'environnement aqueux est négligé, ne font pas apparaître de différence dans la nature de la liaison métal-ligand et prédisent une coordinence de quatre pour les deux composés. Ceci laisse entrevoir que les interactions entre le solvant et le soluté sont responsables de ce changement de coordinence. Il est donc nécessaire d'inclure les effets de solvant dans notre modèle quantique. Il existe deux grandes familles de méthodes : i) les modèles discrets de solvant et ii) les modèles de continuum diélectrique (figure 4). Les modèles discrets incluent une représentation explicite de la première sphère d'hydratation qui est traitée au niveau quantique comme le soluté. Ils permettent d'avoir des informations détaillées sur la nature des interactions entre le soluté et le solvant, notamment les liaisons hydrogène. Dans l'exemple présent, il apparaît que l'ion hydroxyle ne joue pas le double rôle de donneur et accepteur de liaisons hydrogène. Le nombre de liaisons hydrogène entre la première sphère de coordination et la première sphère de molécules d'eau est plus important dans le cas de l'ion fluorure et explique la stabilité de la structure penta-coordinée $\text{UO}_2\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})^{2-}$. Dans le modèle de continuum diélectrique de type PCM (polarizable continuum model), le soluté est emprisonné dans une cavité et les effets de solvant sont modélisés par une distribution de charge à la surface de la cavité, dont l'interaction avec le solvant représenté par milieu diélectrique uniforme

polarise la fonction d'onde. Ces modèles de continuum, bien que plus simples, reproduisent l'essentiel des effets de la solvatation sur l'énergie et nous permettent de retrouver les conclusions quantitatives obtenues avec les modèles discrets.

Les expériences de spectroscopie aux rayons X, EXAFS et RMN, apportent des informations concernant le nombre et les distances des ligands coordonnés et le centre métallique. Cependant, le nombre de coordination n'est pas extrêmement précis et ne permet pas de distinguer plusieurs structures ayant un nombre de coordination et/ou des modes de coordination différents, mais des distances métal-ligand identiques. Citons par exemple le cas de la complexation de l'ion uranyle avec des ligands oxalate bidentate soit chélatés, soit liés par les deux atomes d'oxygène du même groupe carboxylate, ou encore liés par un seul atome d'oxygène du groupe carboxylate. Dans ce contexte, l'utilisation de la modélisation théorique et des méthodes de chimie quantique apporte des éléments précieux pour la compréhension des propriétés structurales en solution aqueuse.

En solution, la structure de la première sphère de coordination n'est pas figée dans le temps. Les ligands coordonnés s'échangent plus ou moins rapidement avec d'autres ligands de l'environnement. La capacité d'un ligand à participer à de telles réactions d'échange de ligands est appelée labilité. Les oxygènes de la triple liaison $\text{U}-\text{O}_{yl}$ sont très inertes et ont une durée de résidence de plusieurs jours. En revanche, les vitesses d'échange de ligands dans le plan équatorial sont plus élevées, $k_{\text{ex}} = 1,3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ pour l'échange de molécules d'eau dans l'ion uranyle (VI) aqua. L'étude des processus d'échange de ligands autour d'un métal central apporte de nombreuses informations sur la réactivité de celui-ci. L'objectif est d'obtenir une image détaillée du mécanisme réactionnel. Les expériences RMN apportent au mieux des informations sur la loi de vitesse, ainsi que sur les paramètres d'activation. Le lien entre la loi de vitesse et le mécanisme réactionnel n'est pas univoque car plusieurs mécanismes peuvent avoir la même loi cinétique. Or, ces dernières années, les méthodes de la chimie quantique ont montré avec succès qu'elles pouvaient jouer un rôle capital dans la caractérisation des mécanismes réactionnels d'échange de ligands autour des métaux de transition. Les approches dynamiques, qui consistent à suivre le profil réactionnel, sont utilisables pour étudier des mécanismes d'échange rapides de l'ordre de la picoseconde ou nanoseconde, mais ne sont pas applicables aux actinides pour lesquels les processus sont plus lents par plusieurs ordres de grandeur. Lorsque les liaisons métal-ligand sont fortes, les barrières d'activation sont en général de l'ordre de plusieurs fois l'énergie thermique $k_B T$. Les méthodes statiques de la chimie quantique représentent alors une alternative parfaitement fondée [13]. Elles permettent de caractériser les différents points stationnaires sur la surface d'énergie potentielle, tels que les réactifs, produits, états de transition et intermédiaires de réaction. Nous pouvons obtenir les grandeurs thermodynamiques et les paramètres d'activation à partir des expressions standard de la mécanique statistique qui s'appuient sur le calcul des énergies relatives, des fréquences de vibration selon l'approximation harmonique, des moments d'inertie. Notons cependant que cette approche, en ne suivant qu'un seul chemin réactionnel, ne décrit pas entièrement son caractère statistique, ce qui conduit à des valeurs peu fiables pour les variations d'entropie et entropies d'activation.

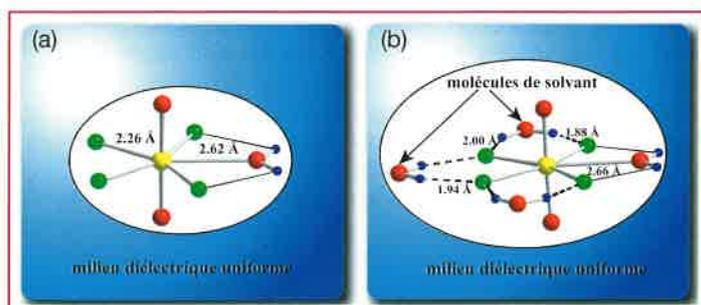


Figure 4 - Modélisation des effets de solvant avec a) un modèle diélectrique continu et b) un modèle mixte incluant une représentation explicite de la première sphère de solvatation.

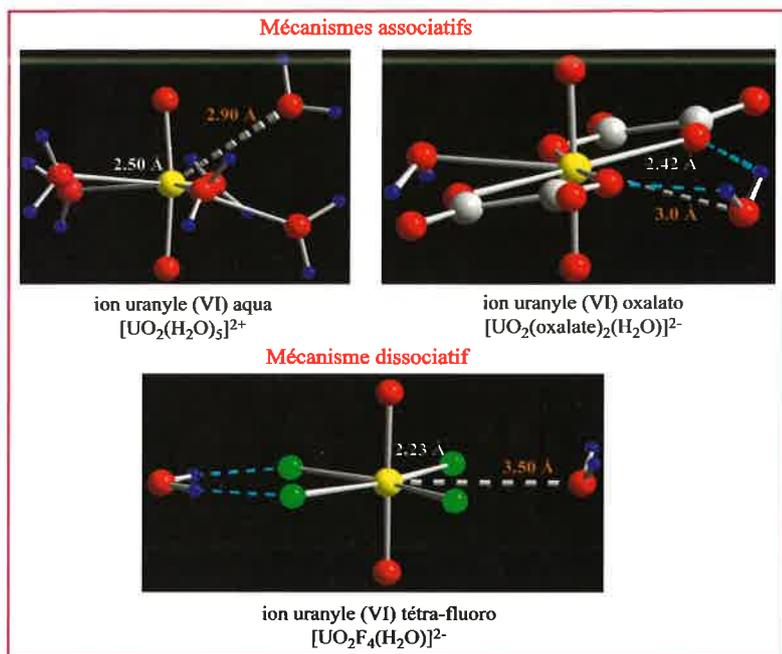


Figure 5 - États de transition des mécanismes d'échange de molécules d'eau dans plusieurs complexes de l'ion uranyle (VI).

Nous avons conduit les premières études théoriques des mécanismes d'échange de molécules d'eau autour de l'ion uranyle dans les complexes aqua, oxalato et tétrafluoro. En modélisant le solvant environnant par un milieu diélectrique continu, nous avons caractérisé les structures des états de transition ainsi que les valeurs des énergies d'activation pour trois types de mécanismes possibles : associatifs (A), dissociatifs (D) et inter-échanges (I). Nous avons montré que la nature du mécanisme d'échange a un lien direct avec l'importance des effets stériques dans la première sphère de coordination (figure 5). Le mécanisme d'échange est associatif dans les ions aqua et oxalato, et dissociatif dans les complexes fluoro. Ce changement du mécanisme d'échange est expliqué par le fait que plus la liaison uranium-ligand est courte (2,23 Å pour U-F à comparer à 2,40-2,50 Å pour la liaison avec les molécules d'eau et les groupes oxalate), plus la première sphère de coordination est encombrée, et moins les molécules d'eau de l'environnement ont la possibilité d'assister les mécanismes d'échange. Ces résultats sont en excellent accord avec les données expérimentales RMN et offrent une description fine de la réactivité des complexes d'U(VI) en solution. Cela nous a incité à poursuivre ces études réactionnelles pour d'autres types de ligands dans le but d'apporter de nouvelles informations pour la compréhension détaillée de la réactivité des actinides en solution.

Les défis pour demain

Les progrès méthodologiques récents sont arrivés au point où il est possible de traiter avec efficacité et précision la structure électronique de complexes d'atomes lourds. Nous avons illustré quelques problèmes qui peuvent être abordés d'un point de vue théorique et montré comment la synergie avec nos collaborateurs expérimentateurs a permis d'éclaircir plusieurs points d'ombre. Toutefois, il reste de nombreuses questions ouvertes relatives aux propriétés physiques et chimiques des complexes d'actinide, faisant appel à de nouveaux développements méthodologiques [14]. Nous pouvons classer les défis de la modélisation en deux

grandes catégories : ceux liés à la nature des systèmes étudiés et ceux liés au traitement de l'environnement. En ce qui concerne les systèmes à étudier, il s'agit surtout de la nécessité d'aborder les propriétés de systèmes de plus en plus complexes. Aujourd'hui, nous étudions surtout des ligands simples et devons nous limiter à des représentations simplifiées de l'environnement du complexe. Malgré les difficultés posées par des telles études, il faut admettre que la chimie en solution est grandement influencée par les interactions entre le soluté et le solvant. De même, les propriétés magnétiques et de luminescence des complexes de terres rares et d'actinides varient avec la nature des ligands et celle de l'environnement. Le développement de potentiels effectifs de groupe (qui peuvent reproduire les effets de ligands volumineux sans traiter explicitement les atomes de ces ligands) facilitera l'étude de composés de plus grande taille. En effet, lorsque le nombre d'atomes du système croît, il devient difficile d'appliquer les méthodes *ab initio* standard de traitement de la corrélation électronique et du couplage spin-orbite. Dans ces conditions, le développement de nouvelles approches, par exemple couplant la

« fonctionnelle de la densité » à des traitements *ab initio* localisés, fiables et utilisables pour décrire des états fondamentaux multi-déterminantaux, apparaît comme une nécessité. Un point important relatif aux problèmes ayant trait à la photochimie concerne le traitement des états excités afin de pouvoir représenter correctement les interactions non adiabatiques entre plusieurs surfaces d'énergie potentielle et simuler les dynamiques sur les surfaces des états excités. Ce domaine est actuellement en pleine expansion et laisse entrevoir d'importants progrès [15].

Pour les problèmes liés aux interactions magnétiques dans les composés d'atomes lourds, les méthodes actuelles atteignent leurs limites. En effet, ces composés magnétiques impliquent souvent plusieurs centres métalliques, chacun d'entre eux possédant un nombre important d'électrons célibataires conduisant à une augmentation démesurée du nombre de configurations électroniques à considérer dans les calculs corrélés. Les efforts actuels s'orientent vers l'utilisation d'orbitales localisées afin de pouvoir sélectionner les configurations électroniques pertinentes pour comprendre la physique du système.

En ce qui concerne le traitement de l'environnement solvaté, nous citerons le développement de champs de force extraits à partir de calculs *ab initio* très précis, permettant de décrire les fortes interactions chimiques au sein de la première sphère de coordination ainsi que les interactions faibles, telles que les liaisons hydrogène et les interactions de van der Waals. Ces champs de force pourront être alors utilisés dans des simulations mixtes quantiques-classiques, de dynamique moléculaire classique ou de Monte Carlo. Par ailleurs, dans un formalisme purement *ab initio*, la méthode Car-Parrinello a fait la démonstration de sa capacité à décrire des systèmes solvatés, mais n'a pas été appliquée pour l'instant à l'étude de complexes de lanthanides et d'actinides [15].

Ces développements futurs en modélisation vont de pair avec les progrès informatiques. Dans les années à venir, l'augmentation de la vitesse des processeurs, couplée à la parallélisation des codes, offrira aux théoriciens des outils

puissants pour aborder des problèmes de plus en plus complexes. Nul doute que la modélisation théorique jouera un rôle croissant dans l'élucidation des phénomènes chimiques et physiques impliquant des atomes lourds, partout où les interactions au sein des composés et entre les composés et l'environnement doivent être comprises et maîtrisées. De ce point de vue, la collaboration étroite entre expérimentateurs et théoriciens joue un rôle moteur et aura maintes retombées. Il y a toujours progrès quand on peut analyser et comprendre les différences entre les informations extraites d'une expérience « vraie » et le résultat de simulation sur ordinateur.

Remerciements

Les résultats présentés ont été obtenus au Laboratoire de physique quantique de Toulouse (professeur C. Teichteil) et à l'Institut de Physique de Stockholm (professeur U. Wahlgren) en collaboration avec le Département de chimie inorganique du Royal Institute of Technology à Stockholm (professeur I. Grenthe). Je remercie mes collaborateurs pour leur contribution (voir la liste des références), ainsi que Christian Teichteil pour la relecture critique de ce manuscrit.

Références

- [1] Seaborg G.T., Katz J.J., Morss L.R., *The Chemistry of the actinide elements*, 2nd ed., Chapman and Hall, New York, 1986.
- [2] Kagan H., Frontiers in lanthanide chemistry, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, p. 1805 (numéro complet).
- [3] Dolg M., Lanthanides and actinides, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Schleyer P. et al., vol. 2, Wiley and Sons, Chichester, **1998**, p. 1478.

- [4] Levine I.R., *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 5th ed., **2000**.
- [5] Pyykkö P., *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, p. 563.
- [6] Pyykkö P., Desclaux J.P., *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, p. 276.
- [7] Dolg M., Effective core potentials, *Modern methods and algorithms of quantum chemistry*, Grotendorst J., NIC, John Neumann Institute for Computing, Jülich, **2000**.
- [8] Kutzelnigg W., Herigonte P., *Adv. Quant. Chem.*, **1999**, *36*, p. 185.
- [9] Vallet V., Maron L., Teichteil C., Flament J.P., *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, p. 1391.
- [10] Murov S.L., Carmichael I., Hug G.L., *Handbook of photochemistry*, M. Dekker, New York, **1993**.
- [11] Vallet V., Maron L., Schimmelpfennig B., Leininger T., Teichteil C., Gropen O., Grenthe I., Wahlgren U., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, p. 9285.
- [12] Vallet V., Wahlgren U., Schimmelpfennig B., Moll H., Szabó Z., Grenthe I., *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, p. 3516.
- [13] Vallet V., Wahlgren U., Schimmelpfennig B., Szabó Z., Grenthe I., *J. Am. Chem.*, **2001**, *123*, p. 11999.
- [14] Ziegler T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, p. 642.
- [15] Marx D., Hutter K., Ab initio molecular dynamics: theory and implementation, *Modern methods and algorithms of quantum chemistry*, Grotendorst J., NIC, FZ Jülich, **2000**.

Le travail qui fait l'objet de cet article a valu à son auteur le prix de thèse 2001 de la division Chimie physique de la SFC.



Valérie Vallet

est docteur-ingénieur et est actuellement en stage post-doctoral à l'Institute for Theoretical Chemistry de Munich*.

* Institute for Theoretical Chemistry, Technical University of Munich, 85747 Garching, Allemagne.

Tél. : +49 (89) 289 13456. Fax : +49 (89) 289 13622.
E-mail : valerie.vallet@ch.tum.de

Effet autophobe et démoillage des couches minces de polymères

Günter Reiter

Summary

Autophobicity and dewetting of thin polymer films

Simple experiments using optical microscopy in real time allow the determination of molecular parameters which govern the interfacial properties responsible for adhesion or wetting of materials. These results are derived from model systems consisting of a thin film of polymer melt deposited onto a substrate coated with a monolayer of the same polymer, end-grafted onto the substrate. In such a case, one may observe autophobic behavior (« non-wetting ») and slippage of the polymer on its own monolayer. The importance of intermolecular forces is clearly demonstrated by the consequences these capillary forces have on stability and dewetting of thin polymer films, even if these films are quasi solid.

Mots-clés

Interfaces, polymères, démoillage, interactions intermoléculaires, couches minces.

Key-words

Interfaces, polymers, dewetting, intermolecular interactions, thin films.

Au quotidien, nous observons souvent des phénomènes de mouillage ou démoillage. Ils se manifestent sous des formes diverses : formation de gouttes sur un support solide, étalement d'une tache d'huile sur une flaque d'eau, etc. On peut même détecter la formation de couches ultra minces d'une épaisseur moléculaire : la détection de ces couches se fait par la réflexion de la lumière résultant des franges d'interférences de Newton, avec des couleurs différentes, que l'on peut distinguer à l'œil. D'une façon générale, le mode d'interaction entre un liquide et un substrat conditionnera les phénomènes de mouillage observés ; c'est à ce stade que l'influence des interfaces entre matériaux apparaît de première importance.

Les propriétés thermodynamiques des molécules aux interfaces déterminent l'adhésion et le comportement de mélange et de mouillage des matériaux [1-2]. Ces propriétés peuvent différer du comportement des mêmes molécules en masse. De telles différences apparaissent encore plus étonnantes quand elles sont dues exclusivement aux variations d'entropie conformationnelle des molécules, c'est-à-dire quand les molécules sont chimiquement identiques mais possèdent des conformations différentes. Typiquement, deux liquides polymériques différents ne se mélangent pas, mais forment une interface. La tension interfaciale correspondante et, d'une façon analogue, leurs tensions de surface sont données par une relation qui dépend des différences d'enthalpie et d'entropie par unité de surface entre les surfaces individuelles avant et après contact des polymères liquides. La contribution enthalpique est majoritairement due aux interactions non favorables résultant des forces dispersives entre les segments de chaînes. Si ces segments sont chimiquement identiques et si l'interface n'introduit pas une orientation préférentielle de ces segments, la contribution enthalpique est nulle.

L'excès d'entropie interfaciale est défini par la valeur négative de la dérivée de la tension interfaciale par rapport à la température. Normalement, dans des expériences avec des liquides simples, la tension interfaciale décroît avec l'augmentation de température. Ceci implique une contribution positive de l'excès d'entropie interfaciale. Par conséquent, on peut envisager le cas de figure suivant : des liquides incompatibles à la température ambiante se mélangent à des températures élevées, résultat du gain en entropie du mélange.

Même entre des molécules identiques, il peut exister une tension interfaciale. Ainsi, dans le cas de ce phénomène dit d'autophobicité [3], une goutte d'un liquide ne s'étale pas sur la surface du même liquide. Pour des petites molécules, l'autophobicité peut être liée aux différences d'enthalpie entre les molécules qui interagissent avec un substrat et les molécules qui ne sont pas au contact de celui-ci. Dans ce cas, le substrat induit une structuration et une orientation différente des molécules dans la monocouche. Pour des chaînes polymériques, l'autophobicité est due à la perte d'entropie qui s'ensuit lorsque l'on limite le nombre de conformations possibles en attachant les polymères d'une façon permanente au substrat (par greffage d'un bout de la chaîne ou par adsorption irréversible) [4-6]. Dans le cas d'une couche de polymères à densité de greffage élevée, les molécules sont étirées perpendiculairement au plan de greffage. Une telle couche est appelée « brosse de polymère ». La pénétration des chaînes libres dans la brosse entraîne une réduction supplémentaire de l'entropie des chaînes greffées. Comme nous le verrons plus loin, on peut donc contrôler et régler l'autophobicité en faisant varier la densité de greffage.

L'interpénétration et la mouillabilité des polymères adsorbés ou greffés par le fondu des chaînes libres jouent un rôle

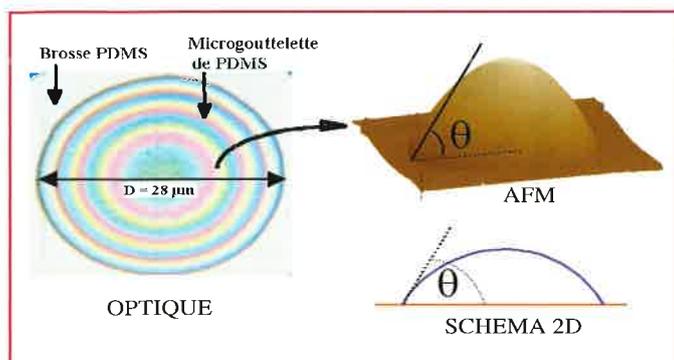


Figure 1 - Partie gauche : microgouttelette de polydiméthylsiloxane (PDMS) déposée sur une plaquette de silicium revêtue d'une brosse de PDMS, image de microscopie optique en lumière blanche. Les cercles concentriques sont dus aux interférences de la lumière réfléchie. Partie droite : image en 3D de la même microgouttelette obtenue en microscopie de force atomique (AFM). L'angle de contact θ est indiqué sur l'image et défini dans le schéma en-dessous.

capital dans les processus d'adhésion, de friction et de compatibilisation des mélanges de polymères (cas des polymères à blocs). Il est important de savoir si l'adhésion, la compatibilité et la mouillabilité sont améliorées ou réduites lors d'une élévation de température.

Le présent travail porte sur les conséquences de la perte en entropie des chaînes lorsqu'elles sont greffées. Les aspects statiques, c'est-à-dire l'origine et la dépendance en température de la tension interfaciale, seront examinés tout d'abord. Dans un deuxième temps, un phénomène cinétique, lié au démoillage du fondu sur la brosse, sera considéré. Nos expériences montreront que les chaînes libres glissent sur la brosse. Une possibilité de suppression du glissement et du démoillage sera aussi présentée. Enfin, une étude de démoillage des couches quasiment solides permettra de souligner l'importance des forces intermoléculaires et de leur portée. On notera que toutes ces études sont réalisées grâce à des expériences macroscopiques à la mise en œuvre très aisée, mais qui donnent accès à des informations moléculaires très pertinentes.

Expériences

Le phénomène d'autophobicité est clairement observable lors de mesures statique et dynamique de l'angle de contact (θ), défini par l'angle entre le plan du substrat et la tangente à la surface du liquide au point de contact substrat-liquide, comme indiqué dans la figure 1. Ces mesures de l'angle de contact permettent la détermination de la tension interfaciale. Cet angle est d'autant plus grand que le liquide est non mouillant. Ainsi, le non-étalement d'une goutte d'un liquide polymère ou l'apparition d'un bourrelet de démoillage du même polymère sont des manifestations évidentes de l'existence d'une tension interfaciale entre des molécules identiques. Pour nos expériences, nous avons choisi comme polymère le polydiméthylsiloxane (PDMS). La préparation des échantillons – notamment le greffage de polymère et la

fabrication des films – est décrite en détail dans plusieurs publications récentes [7-9]. Les brosses sont constituées de chaînes de PDMS de longueur uniforme (brosses monomodales) et dont la masse moléculaire est de plusieurs milliers de g/mol. Elles sont greffées sur une plaquette de silicium, c'est-à-dire fixées chimiquement par un bout de la chaîne. La forte densité de greffage (environ 0,4 chaîne/nm² correspondant à une distance de 1,5 nm entre les points d'ancrage) est à comparer à la taille de ce polymère dans un état non perturbé (rayon de gyration $R_g \sim 3$ nm). Il s'ensuit un étirement important des chaînes dans le sens de la normale à la surface de silicium qui ne permet qu'une très faible interpénétration, de l'ordre de 1 nm, entre le fondu et la brosse. Ainsi, grâce à ces brosses monomodales, nous disposons d'excellentes interfaces modèles constituées de molécules chimiquement identiques, comme cela été supposé dans la théorie [4-6].

Nos études du démoillage de films liquides minces de PDMS (épaisseur h comprise entre 10 et 300 nm [8]) se basent sur la détermination de paramètres caractéristiques comme la distance démoillée (d) et la largeur du bourrelet (w) en fonction du temps (t). Le processus de démoillage est schématisé dans la figure 2. L'examen du film par microscopie optique permet d'obtenir rapidement des informations précises sur son épaisseur et sur la forme du bourrelet ou des gouttes qui résultent du démoillage. On accède à ces données en éclairant la surface en lumière blanche : des différences de couleurs et des franges sont alors observées. L'image de la figure 1 présente le cas typique d'une goutte de PDMS sur une brosse de PDMS observée par cette technique et comparée au résultat obtenu par la microscopie de force atomique (AFM). Les couleurs et les franges sont le résultat des interférences constructives et destructives entre la part de la lumière se réfléchissant sur la surface du polymère au contact de l'air et celle qui traverse le polymère et se réfléchit sur l'interface silicium/PDMS. La couche de polymère agit en fait comme une lame mince. Ainsi, pour une épaisseur donnée, il apparaît une couleur caractéristique résultant de la combinaison des couleurs spectrales présentes. On peut discerner les différences de teinte et de couleur correspondant à une variation d'épaisseur d'une dizaine de nanomètres. Après calibration des couleurs, une simple visualisation du film permet de déterminer son épaisseur dans le domaine du nanomètre. De même, les variations de structure des films se traduisant par des changements d'épaisseur sont détectées par des changements de

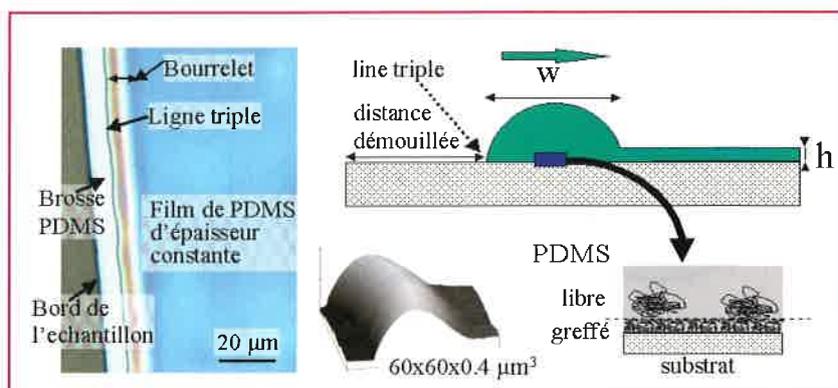


Figure 2 - Image optique et représentation schématique du démoillage de polydiméthylsiloxane (PDMS) sur une brosse de PDMS. L'image du bourrelet en 3D a été réalisée par AFM.

couleurs. La distance entre les franges permet de qualifier le type de variation de hauteur (abrupte ou douce).

Les angles de contact (θ) de microgouttelettes peuvent être déterminés rapidement par microscopie optique en considérant la goutte comme une calotte sphérique de diamètre D et de hauteur H . θ peut être déterminé par une relation simple basée sur des mesures de H et D [$\sin\theta = DH / (D^2/4 + H^2)$].

Une observation en lumière monochromatique de longueur d'onde λ permet d'évaluer H qui est égale au nombre m de franges observées multiplié par $\lambda/2$ et par l'indice de réfraction. Pour de petits angles de contact, on obtient une relation simple pour θ ($\theta = 2 m\lambda/2nD$; n étant l'indice de réfraction de PDMS). Les résultats obtenus par cette relation sont en accord avec ceux obtenus par AFM avec une barre d'erreur de $\pm 1^\circ$.

Pour les expériences de démouillage telles que celles qui sont schématisées dans la *figure 2*, la conservation de la masse permet de déterminer l'angle de contact en continu pendant toute la durée du processus de démouillage [8, 10-11]. Le matériau enlevé pendant le démouillage (section proportionnelle à $d \times h$) se retrouve dans le bourrelet (section proportionnelle à $C \times w^2 \times \theta$). Ici, C est une constante qui prend en compte l'asymétrie de la forme du bourrelet et qui vaut 0,1 pour notre cas [11]. Par combinaison de ces deux relations, nous obtenons une simple équation liant θ avec les paramètres géométriques d , h et w ($\theta(t) = d(t) \times h(t) / C \times w^2(t)$), qui nous permet de déterminer les variations de θ en fonction du temps. Cette possibilité est essentielle si les propriétés du système (par exemple, le nombre de molécules attachées au substrat) changent pendant le démouillage.

Effet autophobe

La *figure 3* montre une goutte de PDMS sur une brosse de PDMS observée en lumière monochromatique à deux températures différentes. On peut voir clairement qu'à 130 °C, le diamètre de la goutte est plus petit et les franges d'interférence sont plus proches qu'à 30 °C. Les résultats quantitatifs des mesures systématiques sont présentés dans la *figure 4A*. On observe une augmentation significative de l'angle de contact θ avec la température T , mais aussi une faible hystérésis de $\theta(T)$ liée à l'ancrage de la ligne triple induite par une faible hétérogénéité de la brosse.

A partir de la mesure de l'angle de contact $\theta(T)$, on peut déterminer la tension interfaciale $\gamma_{MB}(T)$ entre le fondu et la brosse de molécules chimiquement identiques en fonction

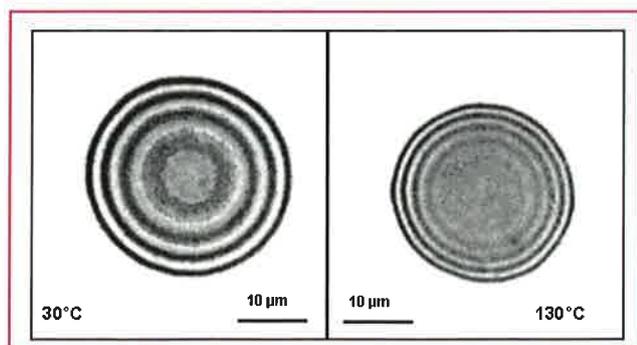


Figure 3 - Microgouttelette de polydiméthylsiloxane (PDMS) déposée sur une plaquette de silicium revêtue d'une brosse de PDMS (image obtenue par microscopie en lumière monochromatique). Observations réalisées à deux températures : 30 °C et 130 °C.

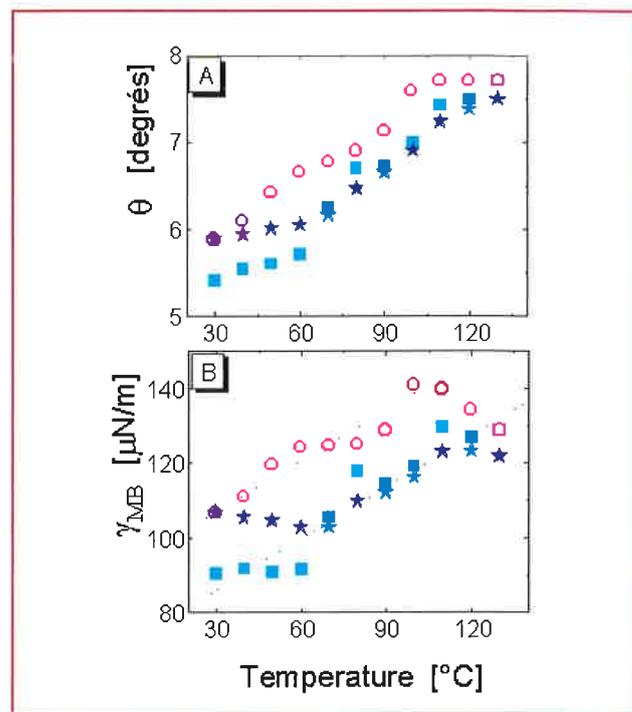


Figure 4 - A) variation avec la température de l'angle de contact (θ) pour une microgouttelette de polydiméthylsiloxane (PDMS) déposée sur une plaquette de silicium revêtue d'une « brosse » de PDMS ; B) variation de la tension interfaciale γ_{MB} entre la goutte et la brosse. Les carrés bleus correspondent à la première montée en température, suivie d'une diminution de celle-ci (cercles) et enfin d'une seconde montée (étoiles).

de la température. En utilisant l'équation de Young [12], et en supposant que les tensions de surface du fondu et de la brosse sont identiques, on peut obtenir la tension interfaciale ($\gamma_{MB}(T) = \gamma_{MB}(T)(1 - \cos\theta(T))$). Pour calculer la dépendance en température de la tension de surface du fondu, nous avons repris le résultat trouvé par Sauer et Dee [13].

D'après la *figure 4B*, on voit que la tension interfaciale croît fortement avec la température. On note aussi que sa valeur à $T = -273$ °C, obtenue par extrapolation, est nulle.

Cette observation implique que l'origine de la tension interfaciale est purement entropique. Ceci n'est pas très surprenant car nous avons considéré un cas où les molécules de PDMS du fondu et de la brosse sont les mêmes. On n'attend donc pas de contribution enthalpique. Il est intéressant de noter que l'excès d'entropie interfaciale entre brosse et fondu est **négatif** et que sa valeur est plus faible d'à peu près deux ordres de grandeur que celle de l'interface entre polymère et air, correspondant à la surface du fondu de PDMS. Le signe négatif implique que l'entropie se réduit si on met brosse et fondu en contact, bien que la nature chimique des molécules soit la même.

Glissement du fondu sur la brosse

La pénétration faible entre brosse et fondu a une autre conséquence : le glissement du fondu sur la brosse lors du processus du démouillage. Cet aspect est représenté par la *figure 2*. L'étude de ce phénomène se basera sur le même système que celui impliquant un film de PDMS sur une brosse de PDMS.

Mais d'abord, décrivons le processus de démouillage. Comme montré plus haut, sur une brosse de PDMS, les

chaînes libres de PDMS forment des gouttes avec un angle de contact (θ). Un tel film n'est donc pas dans un état stable ; il a tendance à se retirer de la brosse. Ce processus de rétraction est appelé démouillage.

Deux forces d'effets opposés gouvernent ce processus : i) une force motrice F_d , implicitement décrite par l'angle de contact, qui résulte d'une balance entre tensions interfaciales et superficielles ; ii) une force dissipative, visqueuse F_v , qui ici représente la friction entre les chaînes libres et les chaînes greffées.

Comme prédit par Françoise Brochard-Wyart [11], on peut distinguer deux cas selon que la vitesse de démouillage V reste constante ou décroisse. Quelles en sont l'origine et les différences essentielles ? Dans le cas où la vitesse de démouillage décroît, l'énergie sera dissipée sur une interface de plus en plus grande entre la brosse et le bourrelet. Cette interface est proportionnelle à la largeur du bourrelet qui augmente au fil du temps. Il faut noter enfin que le carré de la largeur du bourrelet est aussi proportionnel à l'épaisseur du film. Au contraire, dans le cas où la vitesse reste constante, la dissipation se produit essentiellement dans le coin autour de la ligne triple entre substrat, polymère et air. La forme de ce coin est caractérisée par l'angle de contact. Si cet angle est constant, la dissipation reste aussi constante.

Pour vérifier expérimentalement l'existence du glissement dans notre système, nous nous basons sur deux observations. Premièrement, la vitesse de démouillage diminue en fonction du temps. Ce fait est directement visible dans la partie A de la figure 5. La position du front du bourrelet n'augmente pas d'une façon linéaire. La deuxième observation, encore plus évidente, concerne l'influence de l'épaisseur du film sur la vitesse de démouillage : les films

minces démouillent plus vite que les films un peu plus épais (figure 5B). Nous sommes donc dans le cas de figure où la vitesse de démouillage est inversement proportionnelle à la largeur w du bourrelet. w est plus large pour les films épais et augmente avec le temps. A partir des mesures de la position du bourrelet et de sa largeur, on peut déterminer, en fonction du temps, les forces capillaires qui poussent le bourrelet et gouvernent le démouillage. Ces forces sont représentées par l'angle de contact.

La figure 5C montre que cet angle de contact reste constant au cours du temps. Par contre, il varie d'un échantillon à l'autre, en fonction de la densité de greffage des chaînes dans les brosses. Notons que cette densité de greffage varie très peu car l'ellipsométrie ne permet pas de détecter de trop faibles différences dans l'épaisseur des brosses. La résolution est de l'ordre de 0,1 nm. En conséquence, quelques chaînes de plus dans une brosse peuvent entraîner un étirement supplémentaire des chaînes greffées et ainsi augmenter l'angle de contact de la microgouttelette de 4 à 9 degrés.

Le degré de glissement peut être caractérisé par la longueur de glissement b , que l'on détermine par la mesure des paramètres de démouillage présentés dans la figure 5A ($b = 3\eta Vw/F_d$, η représente la viscosité du polymère). Dans nos expériences, on trouve que la longueur de glissement est de l'ordre de quelques micromètres pour tous les échantillons examinés, indépendamment de la vitesse de démouillage (figure 5D). Comment peut-on interpréter la longueur de glissement en fonction des paramètres moléculaires de l'interface brosse/fondu ? En notant que cette longueur de glissement est inversement liée au coefficient de frottement, et connaissant le coefficient de frottement entre les monomères constituant les polymères

étudiés ici, nous en déduisons que la profondeur de pénétration entre brosse et chaînes libres est très faible. Seuls quelques monomères par unité de surface peuvent contribuer à la friction. En revanche, une variation de la longueur de glissement en fonction du temps ou entre échantillons, renseigne d'une façon très précise sur des différences d'interface brosse/fondu.

En résumé, la longueur de glissement représente une mesure extrêmement sensible des propriétés interfaciales entre polymères, notamment des aspects cinétiques comme la friction. Et il faut souligner que cette information, qui prend tout son sens à une échelle moléculaire – l'interpénétration entre brosse et fondu est de l'ordre du nanomètre – peut être obtenue par des mesures simples en utilisant un microscope optique. De plus, cette étude montre l'effet dramatique induit par de faibles modifications interfaciales sur des observations macroscopiques.

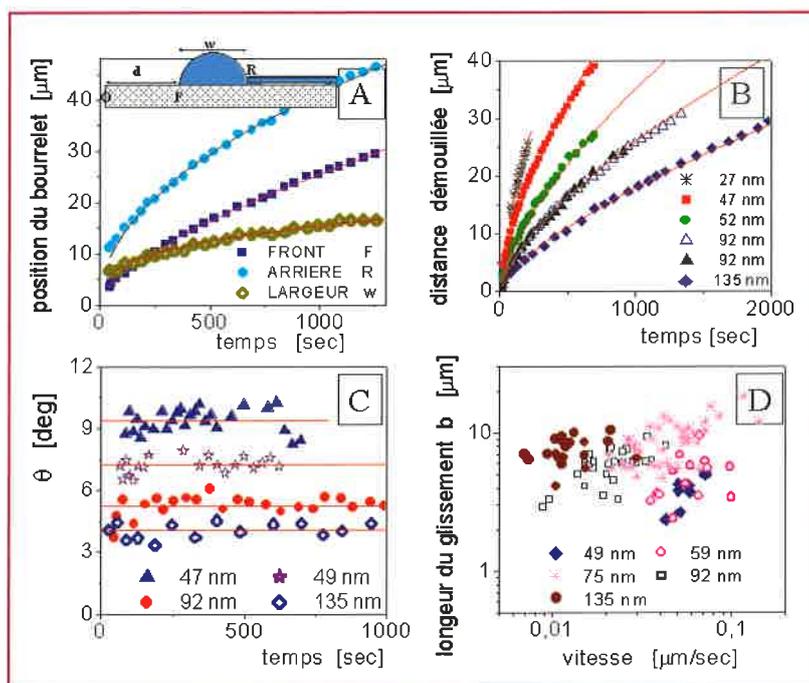


Figure 5 - Démouillage de polydiméthylsiloxane (PDMS) sur une brosse de PDMS : A) variation de la position du bourrelet (front, arrière et largeur) en fonction du temps pour un film de 92 nm ; B) variation de la position du front du bourrelet pour différentes épaisseurs (les deux courbes à 92 nm montrent la reproductibilité) ; C) évolution de l'angle de contact θ en fonction du temps et D) variation de la longueur de glissement en fonction de la vitesse de démouillage pour des films d'épaisseurs différentes.

Suppression du glissement et du démouillage

Dans certains cas, on cherchera à éviter le démouillage. D'une façon générale, il y a deux approches potentielles. Tout d'abord, on peut augmenter la friction et ainsi ralentir le démouillage de manière à ce que la vitesse de démouillage apparaisse nulle à l'échelle

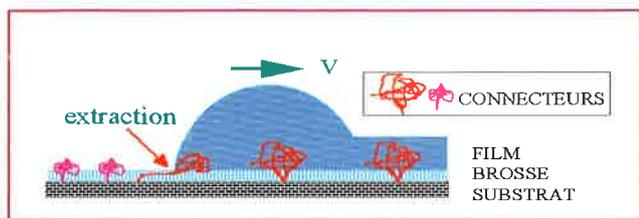


Figure 6 - Schéma montrant l'influence des longues chaînes de polymères greffées dans la brosse (appelées « connecteurs ») sur la suppression de l'effet autophobe et du démouillage.

de temps caractéristique de l'expérience (quelques heures). Mais à des temps très longs (quelques jours ou plus), le film démouillerait quand même parce que la friction à des vitesses lentes devient faible et les forces capillaires, qui sont indépendantes de la vitesse, peuvent déplacer le bourrelet. L'alternative consiste à contrebalancer les forces capillaires par une autre force. Par analogie avec les travaux théoriques de Raphaël et de Gennes [14], on utilise de longues chaînes de PDMS greffées dans la brosse. Ces chaînes sont appelées « connecteurs ». Ce système est représenté par le schéma de la figure 6.

Parce que les connecteurs en dehors du fondu sont en contact avec l'air et dans un état déformé et éventuellement collapsé, ils perdent en entropie et doivent, de ce fait, créer une surface supplémentaire. Ils résistent donc à l'extraction du fondu. En conséquence, il existe une force de seuil qu'il faut appliquer à une chaîne pour l'extraire. On appelle cette force (par chaîne) la force d'extraction (f^*). La force par unité de longueur de la ligne triple est obtenue en multipliant la force d'extraction d'une chaîne par le nombre de connecteurs qui sont en action en même temps. La préparation des échantillons nous permet de varier ce nombre de connecteurs d'une façon contrôlée. Dans nos expériences, on observe une diminution de la vitesse de démouillage en augmentant le nombre de connecteurs. La détermination du nombre des connecteurs nécessaires pour balancer les forces capillaires nous donne la force d'extraction par chaîne.

Nous pouvons donc, à partir de nos résultats de démouillage, déterminer une valeur très faible de la force nécessaire pour extraire une seule chaîne de son fondu. Pour deux systèmes différents successivement étudiés, le PDMS et le polystyrène à $T = 160\text{ °C}$, on trouve des valeurs respectives extrêmement faibles de la force d'extraction d'une chaîne : $f^* \sim 10^{-14}\text{ N}$ [15] et $f^* \sim 10^{-13}\text{ N}$ [16]. De plus, nos expériences montrent que cette force d'extraction d'une chaîne ne dépend pas de la longueur des chaînes connectrices, comme prévu théoriquement. Il est donc possible de stopper le

démouillage par des connecteurs. Si l'on considère une couche de polymères adsorbés comme une brosse multimodale (« pseudo-brosse » [17]), les boucles et les queues sont assimilables à des connecteurs. En conséquence, un fondu de chaînes adsorbées ne démouille pas, sauf pour de faibles masses moléculaires où le nombre et la longueur de connecteurs sont petits.

La déformation plastique induite par les forces capillaires

Les interactions entre molécules sont à l'origine des forces capillaires responsables du démouillage. Même faibles, ces forces capillaires ont des conséquences dramatiques. Elles sont même capables de provoquer des ondes de choc [18] ou une déformation plastique dans un film quasiment solide [19]. Pour exemple, nous nous baserons ici sur le démouillage d'un film de polystyrène, déposé sur une plaquette de silicium revêtu d'une couche fine de polydiméthylsiloxane. Il faut noter que la transition vitreuse du polystyrène en masse est située autour de 105 °C . À une température avoisinant cette valeur, un film de polystyrène est donc encore très élastique : on ne peut pas le considérer comme un liquide newtonien, contrairement au cas du démouillage cité plus haut. Par conséquent, les résultats particuliers des expériences sur des films de polystyrène très fins ne sont pas très surprenants. Ils montrent un profil de démouillage très différent : autour des trous de démouillage se forme un bourrelet avec une pente très raide appelée « falaise » (figure 7). D'autres observations indiquent aussi des déviations par rapport au comportement d'un liquide : la longueur des chaînes et donc la viscosité n'ont pas d'influence sur les caractéristiques du bourrelet. Les échelles de temps étant inférieures au temps caractéristique de diffusion de polymères, nous ne sommes pas dans un domaine de comportement visqueux, mais dans un domaine de déformation plastique.

La valeur de la contrainte exercée sur le film de polystyrène, responsable de cette déformation, est donnée par le rapport entre le coefficient d'étalement, représentant les forces intermoléculaires en jeu, et l'épaisseur du film. Donc, la valeur de la contrainte augmente lorsque l'épaisseur du film décroît. Les films les plus fins sont les plus déformables. Par conséquent, on peut conclure que dans des films minces, les forces intermoléculaires deviennent dominantes et peuvent créer des contraintes très fortes, à même de déformer des solides.

Conclusions et perspectives

Le but de cette brève présentation était de décrire des expériences simples dont les résultats et observations macroscopiques s'expliquent par des phénomènes moléculaires. Avec un microscope optique, nous sommes en mesure de déterminer des paramètres moléculaires tels qu'un coefficient de frottement entre polymères ou la tension interfaciale entre des molécules chimiquement identiques, les unes étant attachées à un substrat et les autres étant libres. Ce phénomène trouve son origine dans la perte d'entropie conformationnelle des chaînes fixées par un bout au substrat quand elles sont très nombreuses par unité de

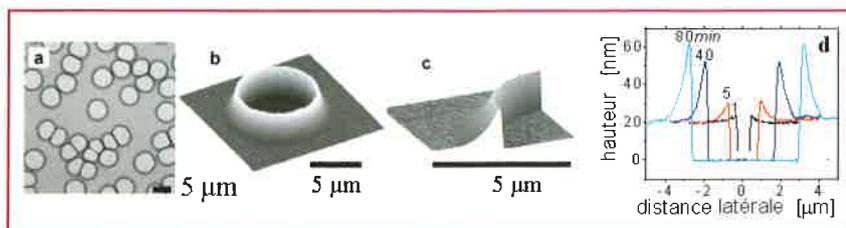


Figure 7 - Trous de démouillage dans un film de 24 nm de polystyrène sur une couche de polydiméthylsiloxane adsorbé : a) micrographie optique ; b) et c) images d'un trou en représentation 3D obtenue par microscopie de force atomique (AFM) ; d) profil d'un trou après 1, 5, 40 et 80 min de recuit à 120 °C .

surface. Dans ce cas, elles sont forcées de s'étirer et donc le nombre de leurs conformations possibles est réduit. L'importance de l'entropie sur la miscibilité des systèmes polymériques est bien connue, mais son influence sur la mouillabilité ou l'adhésion est encore mal appréciée. Nous la mettons en évidence ici.

De la même façon, l'importance des forces intermoléculaires dans les phénomènes aux interfaces et leur effet dans la stabilité d'un film mince sont parfois sous-estimée. Or, nous avons montré dans un exemple que ces forces peuvent même vaincre l'élasticité d'un film.

En résumé, il n'est pas systématiquement nécessaire de développer des outils sophistiqués ou de mettre en œuvre des expériences très difficiles pour finalement accéder à des informations à l'échelle moléculaire. Dans bien des cas, il suffit de comprendre comment les paramètres moléculaires déterminent un phénomène macroscopique. Une telle possibilité s'offre à nous grâce au contrôle, à une échelle moléculaire, des propriétés des polymères aux interfaces.

Je terminerai par une citation de Pierre-Gilles de Gennes [2] : « *Beaucoup de questions actuelles peuvent être abordées par des expériences simples, et aussi par des raisonnements simples* ». Pour moi, les observations qui ont été présentées ici, et qui trouvent leur explication dans des phénomènes interfaciaux, en constituent une preuve de plus. Les systèmes modélisés tels que ceux utilisés pour nos études permettent d'une part de contrôler très précisément les paramètres importants et, d'autre part, de révéler très nettement les phénomènes qui en découlent. Avec de tels systèmes, on peut donc exécuter des expériences peu coûteuses et qui permettent paradoxalement une compréhension profonde de ce qui se passe à l'échelle moléculaire. Dans cette brève présentation, j'ai mentionné quelques exemples qui abondent dans ce sens.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Philippe Auroy qui m'a fourni les molécules fonctionnalisées de PDMS, Rajesh Khanna qui a réalisé certaines expériences et Gilles Castelein qui m'a aidé à finaliser le texte en français. J'ai profité également de discussions extrêmement fructueuses avec Élie Raphaël, Ludwik Leibler, Françoise Brochard et Pierre-Gilles de Gennes ; qu'ils en soient remerciés.

Références :

- [1] De Gennes P.-G., *Rev. Mod. Phys.*, **1985**, *57*, p. 827.
- [2] De Gennes P.-G., Brochard-Wyart F., Quéré D., *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin, **2002**.
- [3] Hare E.F., Zisman W.A., *J. Phys. Chem.*, **1955**, *59*, p. 335 ; Fox H.W., Hare E.F., Zisman W.A., *J. Phys. Chem.*, **1955**, *59*, p. 1097.
- [4] Leibler L., Ajdari A., Mourran A., Coulon G., Chatenay D., *Ordering in Macromolecular Systems*, A. Teramoto, M. Kobayashi, T. Norisuje, (eds), Springer-Verlag, Berlin, **1994**, p. 301.
- [5] Ferreira P.G., Ajdari A., Leibler L., *Macromolecules*, **1998**, *31*, p. 3994.
- [6] Matsen M.W., Gardiner J.M., *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, p. 2794.
- [7] Casoli A., Brendlé M., Schultz J., Auroy P., Reiter G., *Langmuir*, **2001**, *17*, p. 388.
- [8] Reiter G., Khanna R., *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *85*, p. 2753 ; *Langmuir*, **2000**, *16*, p. 6351.
- [9] Reiter G., Khanna R., *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *85*, p. 5599.
- [10] Redon C., Brochard-Wyart F., Rondelez F., *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, *66*, p. 715.
- [11] Brochard-Wyart F., Martin P., Redon C., *Langmuir*, **1993**, *9*, p. 3682.
- [12] Young T., *Phil. Trans. Royal Soc. (Londres)*, **1805**, *95*, p. 65.
- [13] Sauer B.B., Dee G.T., *J. Colloid Interf. Sci.*, **1992**, *152*, p. 85.
- [14] Raphaël E., de Gennes P.-G., *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, p. 4002.
- [15] Casoli A., thèse de doctorat (université de Haute Alsace), **1999**.
- [16] Reiter G., Schultz J., Auroy P., Auvray L., *Europhys. Lett.*, **1996**, *33*, p. 29.
- [17] Guiselin O., *Europhys. Lett.*, **1992**, *17*, p. 225.
- [18] Buguin A., Vovelle L., Brochard-Wyart F., *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *83*, p. 1183.
- [19] Reiter G., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *87*, p. 186101.

Le travail qui fait l'objet de cet article a valu à son auteur le prix Jeune chercheur 2001 de la division Chimie physique de la SFC.



Günter Reiter

est directeur de recherche à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces*.

* Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, CNRS-UHA UPR 9069, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse. Tél. : 03 89 60 87 66. Fax : 03 89 60 87 99. E-mail : G.Reiter@uha.fr

Spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation

Une nouvelle méthode optique pour étudier l'orientation et la conformation des molécules

Thierry Buffeteau et Bernard Desbat

Summary	Polarization modulation FT-IR spectroscopy Polarization modulation of the incident electromagnetic field is used to increase the sensibility and the <i>in situ</i> experiment ability of the reflexion-absorption infrared spectroscopy and the infrared linear dichroism. This method allows a precise determination of the molecular orientation on Langmuir-Blodgett monolayers and thin polymer films, and can be also used to obtain the vibrational circular dichroism of chiral molecules.
Mots-clés	Spectroscopie infrarouge, modulation de polarisation, réflectivité sur substrats métalliques, réflectivité à l'interface air/eau, dichroïsme linéaire, dichroïsme circulaire.
Key-words	Infrared spectroscopy, polarization modulation, reflectivity on metallic substrates, reflectivity at the air/water interface, linear dichroism, circular dichroism.

La spectroscopie infrarouge est une technique non destructive couramment utilisée par les chimistes, les physiciens et les industriels pour des études qualitatives et quantitatives structurales et de dynamique moléculaire sur tous types d'échantillons (molécules organiques ou inorganiques, semi-conducteurs, composites...), à l'état gazeux, liquide ou solide. En effet, la forme, l'intensité et la position des bandes observées sur les spectres infrarouge sont directement reliées à la conformation et à la structure des divers groupes fonctionnels des molécules étudiées. Cette spectroscopie permet également d'obtenir des informations quantitatives sur l'orientation moléculaire car l'absorption du rayonnement infrarouge dépend de l'angle entre le plan de polarisation du faisceau incident et le moment de transition des vibrations considérées.

La spectroscopie de réflexion-absorption infrarouge (IRRAS) en lumière polarisée parallèle au plan d'incidence et à incidence quasi rasante, est devenue une méthode très largement utilisée pour étudier des films minces déposés sur une surface métallique [1]. En plus d'une pénétration quasi nulle du rayonnement dans le substrat, ces conditions expérimentales particulières ont l'avantage de créer au voisinage immédiat de la surface métallique un champ électrique exalté et ayant une direction normale au substrat. Cette anisotropie du champ électrique peut être exploitée pour déterminer l'orientation des molécules par rapport à la surface. Bien que la spectroscopie infrarouge ait bénéficié ces dernières années de progrès considérables (transformée de Fourier, détecteurs sensibles et rapides), elle ne possède pas, la plupart du temps, une sensibilité suffisante pour l'étude de films ultraminces ayant des épaisseurs inférieures

à 100 Å. En effet, du fait des temps de mesure très longs nécessités par une faible intensité des signaux de surface, les dérives et instabilités expérimentales sur plusieurs heures (source, interféromètre, environnement de l'échantillon) viennent profondément affecter le rapport signal sur bruit du spectre de réflectivité mesuré.

Le dichroïsme linéaire infrarouge est également une méthode d'analyse très efficace pour obtenir des informations sur l'orientation des chaînes polymère d'un film soumis à une contrainte extérieure (mécanique ou optique) [2]. Cette méthode permet de remonter à l'orientation moléculaire dans le plan du film à partir de la différence ou du rapport dichroïque (respectivement, différence ou rapport des absorbances mesurées pour un rayonnement incident polarisés parallèlement et perpendiculairement à une direction de référence). Lorsque l'échantillon est suffisamment orienté, ces paramètres peuvent être déterminés avec une bonne précision par des mesures séparées des spectres des absorbances polarisées. Cependant, pour des échantillons faiblement orientés (différence dichroïque inférieure à 0,01), les fluctuations expérimentales qui se produisent inévitablement entre l'enregistrement consécutif des deux spectres, vont affecter de manière considérable les mesures du rapport ou de la différence dichroïque. De plus, les temps d'enregistrement nécessaires pour obtenir un signal significatif sont en général beaucoup trop longs pour permettre une étude cinétique rapide telle que, par exemple, celle de la relaxation de l'orientation (lorsque la contrainte exercée sur l'échantillon est supprimée).

Pour mener à bien des études de surface ou de dichroïsme linéaire, il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes plus

sensibles, telles que les spectroscopies différentielles détectant exclusivement le signal recherché et normalisant en temps réel ce signal par rapport à toute modification expérimentale. La modulation rapide de la polarisation du faisceau infrarouge peut permettre d'obtenir un signal différentiel normalisé. Bien que relativement ancienne dans son principe, cette méthode n'a pu être adaptée à la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF) qu'à partir des années 80, grâce au développement de modulateurs photoélastiques transparents dans ce domaine spectral.

Depuis une quinzaine d'années, nous avons donc décidé de développer la spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation au laboratoire de physico-chimie moléculaire. La spectroscopie de réflectivité différentielle a permis de caractériser des couches ultraminces déposées sur des surfaces métalliques [3-5]. Les résultats obtenus sur de nombreux systèmes modèles (couches monomoléculaires de type Langmuir-Blodgett, couches minces de polymères et de cristaux liquides) ont montré les potentialités de cette spectroscopie, en particulier son aptitude à déterminer quantitativement l'orientation moléculaire des systèmes étudiés [4]. A la suite de ces résultats très encourageants, nous avons étendu cette méthodologie à l'étude des couches minces déposées sur des substrats diélectriques et même directement à l'interface air/eau [6-8]. Nous avons également développé le dichroïsme linéaire infrarouge par modulation de polarisation afin d'étudier l'orientation d'un polymère soumis à une contrainte mécanique [9-11] ou bien l'orientation photoinduite dans des polymères possédant des groupements photoactifs [12-14]. Enfin, nous avons réalisé récemment un montage basé sur la modulation de polarisation pour déterminer le dichroïsme circulaire vibrationnel de molécules optiquement actives ou de systèmes supramoléculaires présentant des phases chirales. Une approche théorique du dichroïsme circulaire vibrationnel permet de remonter à la configuration et/ou à la conformation des molécules étudiées.

Cet article a pour objectif de mettre en évidence les potentialités de la spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation. Après avoir décrit le principe général de cette nouvelle méthode d'analyse, nous présenterons, à travers quelques exemples, les divers domaines d'application de cette spectroscopie.

Spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation

La technique de modulation de polarisation consiste à appliquer au faisceau infrarouge incident, déjà modulé à basse fréquence par l'interféromètre ($f_i = 400-4\ 000$ Hz), une modulation très rapide ($f_m = 50$ KHz) de la polarisation entre les états linéaires parallèle et perpendiculaire à une direction de référence, au moyen d'un modulateur photoélastique transparent dans l'infrarouge. Le filtrage, la démodulation et le traitement mathématique de l'intensité détectée permettent d'obtenir un signal différentiel normalisé.

Ainsi, par rapport à une spectroscopie IRTF conventionnelle, on obtient par cette méthode : i) une insensibilité quasi parfaite aux dérives et instabilités expérimentales, liée à la normalisation en temps réel du signal modulé à haute fréquence par rapport à celui modulé à basse fréquence ; ii) une compensation quasi parfaite des absorptions isotropes de l'environnement de l'échantillon, permettant des mesures *in situ* à l'air libre ou dans des fluides même

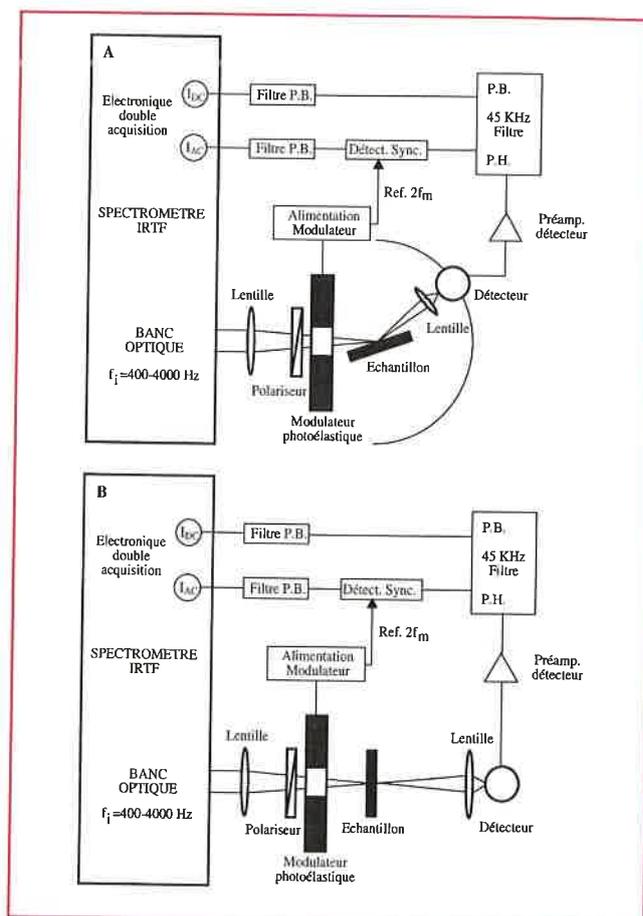


Figure 1 - Montage optique et traitement électronique du signal de modulation de polarisation. A) Montage de réflectivité différentielle. B) Montage de dichroïsme linéaire.

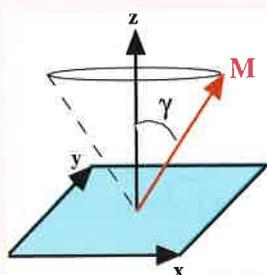
absorbants ; iii) une détectivité amplifiée de plusieurs ordres de grandeur des signaux caractéristiques de l'anisotropie de l'échantillon étudié, du fait de la modulation et du caractère différentiel du signal obtenu.

Le montage optique et le traitement électronique du signal de modulation de polarisation sont présentés sur la figure 1. A la sortie de l'interféromètre, le faisceau infrarouge parallèle est dirigé vers l'extérieur du spectromètre à l'aide d'un miroir basculant, puis est focalisé sur l'échantillon par une lentille en séléniure de zinc (ZnSe) de grande focale (190 mm). Le faisceau est polarisé par un polariseur à grille en fluorure de barium et passe à travers un modulateur photoélastique (PEM) en ZnSe permettant de couvrir tout le moyen infrarouge. L'application d'une tension sinusoïdale sur ce dispositif permet de moduler la polarisation du faisceau infrarouge à une fréquence fixe, $2f_m$, entre des états linéaires // et \perp ; le PEM se comportant comme une lame demi-onde. Le faisceau est réfléchi par l'échantillon avec un angle d'incidence proche de 75° ou traverse l'échantillon à incidence normale, puis est focalisé par une deuxième lentille en ZnSe de courte focale (40 mm) sur un détecteur suffisamment rapide, de type MCT ou InSb, de façon à couvrir de la manière la plus efficace tout le moyen infrarouge. Les figures 1a et 1b montrent respectivement les conditions pour les mesures de réflectivité différentielle et de dichroïsme linéaire.

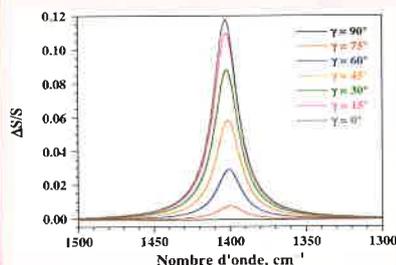
A la sortie du PEM, le faisceau infrarouge est doublement modulé : i) en intensité par l'interféromètre, à des fréquences

Encadré 1

Règles de sélection de surface



Les règles de sélection de surface ont été déterminées en calculant le signal de réflectivité différentielle normalisé pour une vibration dont le moment de transition est orienté de façon uniaxe par rapport à la normale à la surface. γ représente l'angle entre le moment de transition M et la normale à la surface z .



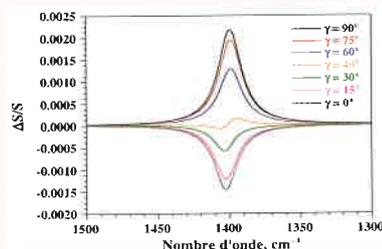
Surface métallique

Les bandes sont toujours positives par rapport à la ligne de base du spectre de modulation de polarisation, mais leur intensité est maximale si le moment de transition est perpendi-

culaire à la surface, alors qu'elle est nulle si le moment de transition est parallèle à la surface.

Interface air/eau

Les vibrations ayant un moment de transition parallèle à la surface présentent des bandes positives par rapport à la ligne de base du spectre de modulation de polarisation, alors que les vibrations ayant un moment de transition perpendiculaire à la surface présentent des bandes négatives. L'intensité de la bande est quasi nulle lorsque le moment de transition est orienté à 40° de la normale à la surface.



$f_i = 2V\bar{\nu}_i$ fonction du nombre d'onde $\bar{\nu}_i$ et de la vitesse de balayage V du miroir mobile de l'interféromètre ; et ii) en polarisation, à une fréquence fixe $2f_m$, imposée par le cristal du modulateur. En limitant électroniquement la détection aux fréquences comprises entre 0 et $2f_m$, l'intensité détectée à la sortie du préamplificateur du détecteur peut s'écrire, pour une fréquence de modulation en intensité f_i :

$$I_D(f_i) = C \cdot I_0(f_i) \left\{ G_+ [(I_{//} + I_{\perp}) + (I_{//} - I_{\perp}) \cdot J_0(\varphi_0)] + 2G_- [(I_{//} - I_{\perp}) \cdot J_2(\varphi_0)] \cdot \cos(4\pi f_m t) \right\}$$

où $I_0(f_i)$ est l'intensité du faisceau à la sortie du polariseur, $I_{//}$ et I_{\perp} sont les réflectances ou les transmittances polarisées de l'échantillon, J_0 et J_2 sont les fonctions de Bessel d'ordre 0 et 2 pour un déphasage φ_0 introduit par le modulateur, G_+ et G_- sont des paramètres de filtrage électronique des deux signaux, et C représente la fonction de transmission du montage optique et de rendement du détecteur.

Quand toutes les fréquences f_i sont multiplexées, l'intensité détectée $I_D(f_i)$ est la somme de deux signaux $I_{DC}(f_i)$ et $I_{AC}(f_i)$ dont seul le second a une deuxième modulation à $2f_m$. Il est alors facile de séparer ces deux signaux par un filtre électronique passe bas/passe haut. Le signal $I_{AC}(f_i)$ est alors démodulé par une détection synchrone, dont le signal de référence à $2f_m$ est fourni par l'alimentation du modulateur photoélastique. Les deux signaux $I_{DC}(f_i)$ et $I_{AC}(f_i)$ sont filtrés électroniquement puis convertis simultanément sur deux cartes analogique/digitale. Le rapport de leur transformée de Fourier donne directement le spectre différentiel normalisé $S = I_{AC}(\bar{\nu})/I_{DC}(\bar{\nu})$.

La présence des fonctions de Bessel $J_0(\varphi_0)$ et $J_2(\varphi_0)$ traduit le fait que le retard optique introduit par le modulateur photoélastique n'est pas égal à $\lambda/2$ pour toutes les longueurs d'onde du rayonnement incident. Ces fonctions de Bessel peuvent être déterminées expérimentalement par une procédure de calibration.

Réflectivité sur substrats métalliques

Si un solide possédant une bonne conductivité électronique (ce qui est le cas des métaux dans l'infrarouge) est soumis à

une onde électromagnétique incidente, seule la composante du champ électrique normale à la surface est différente de zéro au voisinage immédiat (0 à $0,01\lambda$) de la surface ; de plus, cette composante est exaltée pour un angle d'incidence proche de 80 - 85° . Par des mesures de différence de réflectance polarisée parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence ($R_{//}$ - R_{\perp}), sous incidence rasante, seules les absorptions des espèces moléculaires situées à l'interface sont mises en évidence, les signaux de volume et de l'environnement (non polarisés) se compensant parfaitement. De plus, la règle de sélection de surface (due à l'anisotropie du champ électrique au voisinage d'une surface métallique) permet d'avoir une information directe sur l'orientation des différents groupements d'une molécule de surface par rapport au substrat (voir encadré 1). La spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation est donc toute indiquée pour réaliser des mesures de réflectivité sur une surface métallique [3].

Afin d'illustrer les performances qu'il est possible d'atteindre par cette méthode, nous présentons sur la figure 2 les spectres de modulation de polarisation de deux monocouches d'arachidate de cadmium (CdAr) déposées sur un substrat d'or. L'épaisseur de ces monocouches est de l'ordre de 50 \AA . Ces spectres permettent d'apprécier les deux avantages majeurs de la modulation de polarisation : sa très haute sensibilité aux effets de surface et son immunité totale aux absorptions de l'environnement de l'échantillon. Nous pouvons observer le très bon rapport signal/bruit obtenu sur ces spectres et souligner la bonne définition des bandes de progression entre 1200 et 1350 cm^{-1} associées au couplage des vibrations « wagging » et « twisting » CH_2 . Ces bandes sont significatives d'une conformation totalement *trans* de la chaîne alkyle. La comparaison de ces spectres obtenus en quelques minutes, avec ceux nécessitant plusieurs heures en spectroscopie IRRAS conventionnelle, démontre clairement le gain de deux à trois ordres de grandeur apporté par la modulation de polarisation. Le deuxième avantage de la modulation de polarisation apparaît aussi sur les spectres présentés, si l'on se rappelle que l'échantillon et la plus grande partie du montage optique sont à l'air libre. Alors que les spectres simples faisceaux $I_{DC}(\bar{\nu})$ (figure 2a) et $I_{AC}(\bar{\nu})$ (figure 2b) sont largement dominés par les absorptions

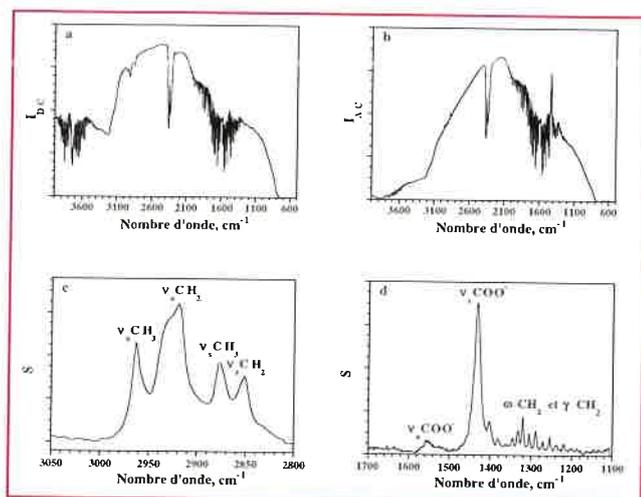


Figure 2 - Spectres simples faisceaux et de réflectivité différentielle par modulation de polarisation de deux monocouches d'arachidate de cadmium $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COO})_2\text{Cd}^{2+}]$ déposées sur un miroir d'or : a) spectre simple faisceau $I_{\text{DC}}(\bar{\nu})$; b) spectre simple faisceau $I_{\text{AC}}(\bar{\nu})$; c et d) spectres de réflectivité différentielle $S(\bar{\nu})$ dans les régions spectrales 2 800-3 050 cm^{-1} et 1 100-1 700 cm^{-1} .

parasites de l'environnement (H_2O et CO_2) de l'échantillon, nous voyons sur les spectres de réflectivité différentielle (figures 2c et 2d) que ces absorptions, isotropes, sont parfaitement compensées et que seules les bandes associées aux monocouches d'arachidate de cadmium apparaissent. Cette très bonne compensation est due à l'acquisition simultanée des deux signaux $I_{\text{DC}}(f_i)$ et $I_{\text{AC}}(f_i)$. Ainsi, de très faibles absorptions de surface peuvent être détectées, même si l'échantillon est placé dans un environnement absorbant et fluctuant. En collaboration avec l'Institut Français du Pétrole, nous avons exploité cette propriété pour étudier la structure et l'organisation de films d'additifs très minces à l'interface lubrifiant/métal [15].

Si la grande sensibilité apportée par cette nouvelle méthode facilite considérablement l'analyse qualitative de films ultraminces, il faut cependant noter que l'analyse quantitative des intensités observées est beaucoup moins directe que celle de la spectroscopie infrarouge conventionnelle. Toutefois, en utilisant la règle de sélection de surface mentionnée précédemment, il est possible de mener une analyse comparative des intensités relatives des bandes observées sur les spectres de modulation de polarisation par rapport à celles observées sur les spectres d'absorbance du même composé massique supposé isotrope. Cette analyse comparative permet de trouver l'orientation des moments de transition par rapport à la surface métallique et d'en déduire des informations importantes sur l'orientation, la conformation et l'ordre structural des molécules de surface. Ainsi, pour le système présenté précédemment, nous avons montré que les chaînes alkyles des molécules de CdAr sont inclinées de $13^\circ \pm 2^\circ$ par rapport à la normale de la surface [4].

Réflectivité sur un substrat diélectrique et à l'interface air/eau

Bien que le gain apporté par la spectroscopie de réflectivité différentielle soit principalement lié à l'utilisation d'un substrat métallique (effets d'exaltation et d'anisotropie du champ électrique), cette méthode peut également être appliquée à la surface d'un diélectrique (verre) et d'un liquide

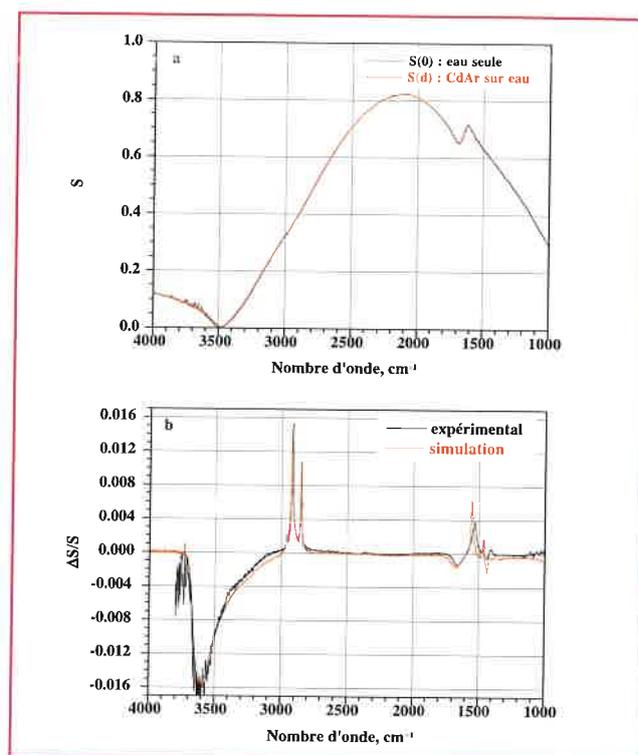


Figure 3 - a) spectres de réflectivité différentielle d'une monocouche d'arachidate de cadmium à l'interface air/eau $S(d)$ et de la sous-phase seule $S(0)$; b) spectres de réflectivité différentielle normalisée $\Delta S/S$ expérimental et simulé d'une monocouche d'arachidate de cadmium à l'interface air/eau.

(eau). En effet, nous avons montré que, même si nous ne bénéficions plus de l'exaltation du champ électrique produit au voisinage d'une surface métallique, nous pouvons utiliser toute la dynamique de la modulation de polarisation à la détection d'un effet de surface et exploiter l'énorme avantage d'une normalisation en temps réel [6]. Il a alors été nécessaire de définir les meilleures conditions d'observation pour obtenir des spectres de réflectivité différentielle de bonne qualité, ainsi que les règles de sélection de surface produites par ces nouvelles surfaces (voir encadré 1) [7].

Les spectres de réflectivité différentielle d'une monocouche d'arachidate de cadmium à l'interface air/eau $S(d)$ et de la sous-phase seule $S(0)$ sont présentés sur la figure 3a. Ces deux spectres sont pratiquement superposables et sont caractéristiques de la fonction de Bessel J_2 et des bandes d'absorption de l'eau. Les spectres de réflectivité différentielle sont essentiellement dominés par les absorptions du substrat car les réflectances $R_{//}$ et R_{\perp} sont très différentes pour une incidence de 75° . Pour faire apparaître la contribution de la monocouche, il est nécessaire de faire la différence normalisée $\Delta S/S = (S(d) - S(0))/S(0)$ des deux spectres. Ce spectre de réflectivité différentielle normalisé, présenté sur la figure 3b, montre qu'il est possible d'observer avec un très bon rapport signal/bruit les bandes de la monocouche de CdAr complètement extraites des bandes d'absorption intenses de la vapeur d'eau environnante. En fonction de l'orientation des moments de transition associés, les bandes présentes sur ce spectre apparaissent i) positivement : vibrations d'élongation antisymétrique et symétrique des groupes méthylène à 2 918 et 2 850 cm^{-1} , vibration de déformation du groupe méthylène à 1 469 cm^{-1} et vibration

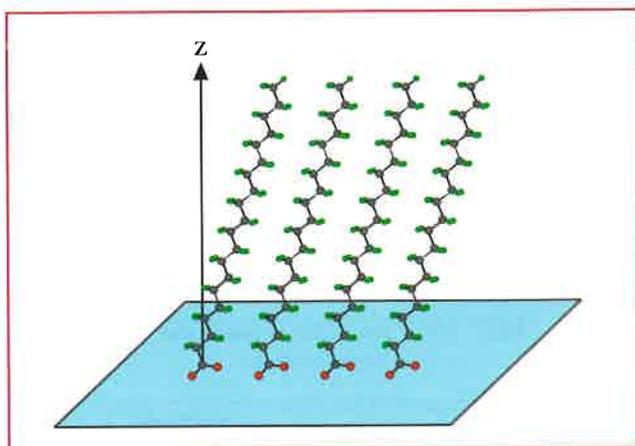


Figure 4 - Orientation des molécules d'arachidate de cadmium à l'interface air/eau.

antisymétrique du groupe carboxylate à $1\,540\text{ cm}^{-1}$; ou ii) négativement : vibration symétrique du groupe carboxylate à $1\,445\text{ cm}^{-1}$. La règle de sélection de surface indique que les chaînes aliphatiques sont orientées perpendiculairement à la surface de l'eau avec un ancrage plutôt symétrique du groupe carboxylate (figure 4). Pour remonter à l'orientation moléculaire de manière plus quantitative, nous avons développé une méthodologie qui consiste à simuler les spectres de modulation de polarisation à partir des constantes optiques anisotropes des systèmes étudiés [16]. Le spectre simulé d'une monocouche de CdAr à l'interface air/eau, présenté sur la figure 3b, reproduit parfaitement l'intensité des modes d'élongation antisymétrique ($\nu_a\text{CH}_2$) ou symétrique ($\nu_s\text{CH}_2$) des groupes méthylène. Ce résultat indique que l'orientation des chaînes aliphatiques est pratiquement la même quand la monocouche est dans l'état condensé à l'interface air/eau ou lorsqu'elle est déposée sur un substrat solide. Par contre, les modifications observées dans la région $1\,600\text{--}1\,300\text{ cm}^{-1}$ montrent que la structure bidimensionnelle des chaînes aliphatiques n'est pas la même à l'interface air/eau (structure hexagonale) et sur un substrat solide (structure orthorhombique avec deux molécules par maille), et que les têtes polaires sont affectées par leur environnement et leurs interactions avec le substrat. Enfin, le bon accord entre l'expérimental et la simulation sur l'intensité des absorptions de l'eau (creux observés vers $3\,600$ et $1\,640\text{ cm}^{-1}$) suggère une faible structuration des molécules d'eau à l'interface.

Cet exemple démontre clairement que la spectroscopie de réflectivité différentielle permet de caractériser précisément les molécules à l'interface air/eau. L'étude de systèmes modèles (couches de Langmuir, phospholipides) nous a permis de préciser l'organisation et l'orientation des molécules en fonction de la pression de surface des monocouches ainsi que la structuration des molécules d'eau à l'interface air/eau. Nous avons montré qu'il est possible d'étudier des systèmes plus complexes (polypeptides et protéines seuls ou en présence de phospholipides) afin de déterminer, d'une part, la ou les structures secondaires (hélices α , feuilletts β , pelote statistique) des polypeptides et des protéines et, d'autre part, les interactions et réarrangements moléculaires produits par l'insertion d'un polypeptide dans une membrane phospholipidique. Pour cela, nous étudions ces systèmes biochimiques dans la région spectrale caractéristique des modes amide I et

amide II. En effet, la position en fréquence de ces modes est très sensible à la structure secondaire des polypeptides étudiés et le rapport d'intensité des modes amide I et amide II observé sur les spectres de modulation de polarisation est directement relié à l'orientation de ces structures secondaires [17].

Dichroïsme linéaire

Lorsque la polarisation du faisceau incident est modulée entre deux états linéaires orthogonaux (parallèle et perpendiculaire à la direction de sollicitation de l'échantillon), il est possible d'obtenir, par des mesures en transmission, le spectre de dichroïsme linéaire $\Delta A = A_{//} - A_{\perp}$. Si un échantillon possède une anisotropie optique intrinsèque ou induite par une contrainte, seules les absorptions relatives à cette anisotropie sont détectées. Une telle situation est observée lorsque l'orientation de chaînes de polymères est produite par une contrainte mécanique. Dans ces conditions, la modulation de polarisation permet d'augmenter considérablement la sensibilité des expériences car toute la dynamique de la détection est mise au profit du phénomène recherché.

Nous avons utilisé le dichroïsme linéaire par modulation de polarisation pour étudier l'orientation moléculaire dans des films polymères faiblement étirés [9-11]. L'étude de réseaux modèles de polydiméthylsiloxane (PDMS) a permis de montrer toute la sensibilité de la méthode [10-11]. Les bandes associées aux vibrations fondamentales étant très intenses, il est nécessaire d'utiliser des films minces, d'épaisseur de l'ordre de $100\text{ }\mu\text{m}$, pour suivre l'orientation des réseaux PDMS. La figure 5a montre, en fonction du taux d'élongation λ , le comportement dichroïque de la bande située à $2\,500\text{ cm}^{-1}$, attribuée à une harmonique de la vibration de déformation des groupes méthyle (à $1\,260\text{ cm}^{-1}$). On peut noter que la valeur absolue de la différence dichroïque, et donc l'anisotropie de l'échantillon, augmente lorsque le taux d'élongation augmente. Cet exemple démontre la très grande sensibilité de la méthode puisque des différences dichroïques de l'ordre de 10^{-4} en unité d'absorbance ont été détectées. La figure 5b montre que des informations similaires peuvent être obtenues dans le proche infrarouge. En effet, les bandes de même symétrie à $4\,164$ et $2\,500\text{ cm}^{-1}$ donnent des fonctions d'orientation identiques pour chaque taux d'élongation (voir encadré 2) [10]. Cependant, l'avantage de la spectroscopie proche infrarouge est de pouvoir utiliser des films plus épais, donc plus résistants à l'étirage, car l'intensité des modes d'absorption est beaucoup plus faible dans ce domaine spectral. La figure 5b révèle un autre avantage du dichroïsme linéaire infrarouge par modulation de polarisation : il est possible de séparer des bandes possédant des effets dichroïques différents (cf. bandes à $4\,164$ et $4\,216\text{ cm}^{-1}$). En spectroscopie infrarouge conventionnelle, ces deux bandes se superposent, et la détermination du rapport dichroïque nécessite l'utilisation de programmes de décomposition de bandes et de correction de la ligne de base.

La très grande sensibilité du dichroïsme linéaire infrarouge par modulation de polarisation permet d'obtenir des spectres de différence dichroïque avec un très bon rapport signal/bruit en quelques secondes. Il est alors possible d'envisager des mesures cinétiques dans ce domaine temporel. Nous avons pu étudier la relaxation de l'orientation de films polymères, polystyrène en particulier, préalablement étirés très rapidement.

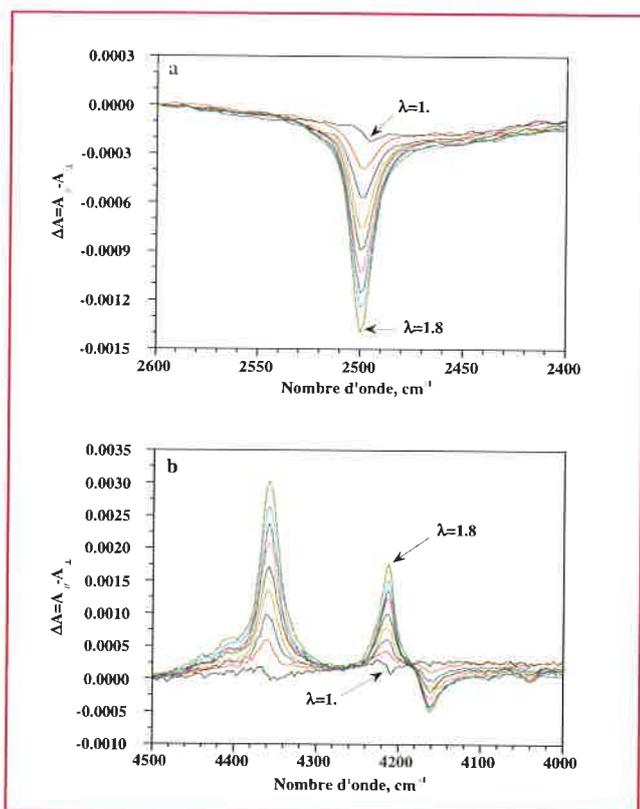


Figure 5 - Spectres de dichroïsme linéaire infrarouge par modulation de polarisation d'un film de PDMS de 100 μm d'épaisseur pour des taux d'élongation variant de 1 à 1,8 ; a) dans la région spectrale comprise entre 2 400 et 2 600 cm^{-1} et b) dans la région spectrale comprise entre 4 000 et 4 500 cm^{-1} .

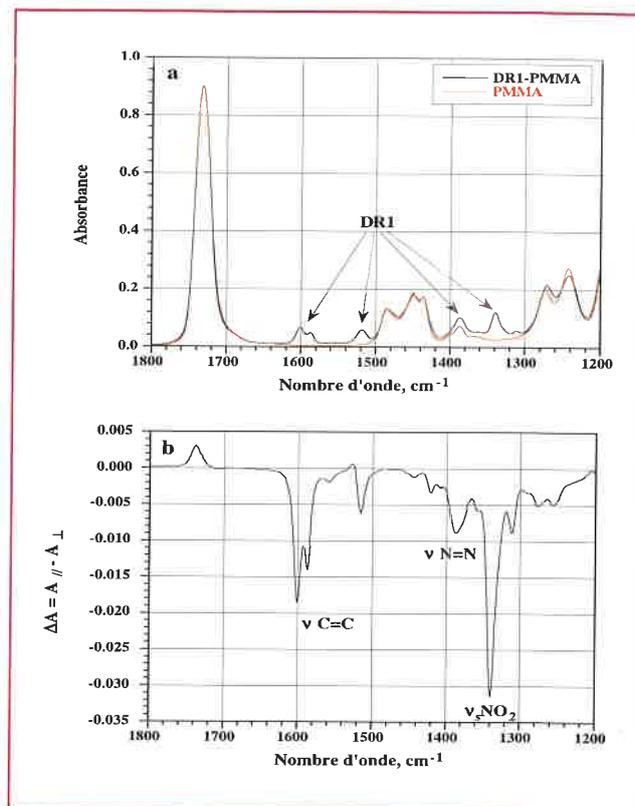


Figure 6 - a) spectres d'absorbance entre 1 200 et 1 800 cm^{-1} de films polymères de PMMA contenant 5 % de DR1 et de PMMA seul enregistrés avant irradiation ; b) spectre de dichroïsme linéaire par modulation de polarisation du système PMMA-DR1 (5 %) après une heure d'irradiation à 514,5 nm.

Nous avons également utilisé cette méthode pour étudier la dynamique de l'orientation photoinduite dans des polymères dopés ou fonctionnalisés avec des groupements azobenzène [12-14]. Ces polymères sont susceptibles de devenir biréfringents lorsqu'ils sont éclairés avec une radiation visible polarisée. La biréfringence induite résulte d'un processus de photoisomérisation *trans-cis-trans* qui crée une distribution anisotrope des chromophores et peut être éliminée en irradiant le polymère avec une radiation

polarisée circulairement ou en chauffant l'échantillon au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère. Un exemple illustrant la force du caractère différentiel du signal de modulation est présenté sur la figure 6 pour du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dopé avec un colorant azobenzène commercial (DR1) [14]. La figure 6a montre, dans la région spectrale comprise entre 1 200 et 1 800 cm^{-1} , le spectre d'absorbance de couches minces de PMMA seul et de PMMA contenant 5 % de DR1. A cause de la faible

Encadré 2

Caractérisation de l'orientation moléculaire à partir du polynôme de Legendre $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$

Lorsqu'un film polymère est étiré (suivant Z sur le schéma), les chaînes macromoléculaires s'orientent préférentiellement dans une direction spécifique. Si l'on considère une orientation uniaxe du film, l'orientation des chaînes peut être décrite à partir du second polynôme de Legendre :

$$\langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1)$$

où θ est l'angle entre l'axe c de la chaîne et la direction d'élongation Z.

La fonction d'orientation $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$ est reliée au rapport dichroïque R ou à la différence dichroïque ΔA par la relation :

$$\langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{2}{3 \cos^2 \beta - 1} \cdot \frac{R - 1}{R + 2} = \frac{2}{3 \cos^2 \beta - 1} \cdot \frac{\Delta A}{A_{//} + 2A_{\perp}}$$

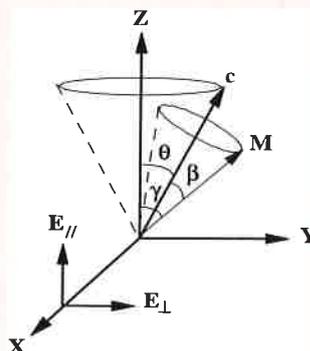
où β est l'angle entre le moment de transition \mathbf{M} considéré et l'axe c de la chaîne.

Si l'on considère une déformation uniforme du film polymère, la

fonction d'orientation est donnée par la relation :

$$\langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{2}{3 \cos^2 \beta - 1} \cdot \frac{R - 1}{R + 2} = \frac{2}{3 \cos^2 \beta - 1} \sqrt{\lambda} \frac{\Delta A}{3A_0}$$

où A_0 est l'absorbance de l'échantillon mesurée avant la déformation et λ le taux d'élongation défini comme le rapport des longueurs du film après et avant l'étirement.



concentration en colorant, les bandes d'absorption du DR1 sont souvent masquées par les absorptions du PMMA. Le spectre de dichroïsme linéaire infrarouge par modulation de polarisation enregistré sur la couche mince de PMMA contenant le colorant, après une heure d'irradiation avec un laser à 514,5 nm (irradiance de 10 mW/cm²), est présenté sur la *figure 6b*. Outre la bonne qualité du spectre obtenu en quelques dizaines de secondes, on peut remarquer que les bandes associées au PMMA ont totalement disparues. Ce résultat indique que la matrice polymère reste isotrope au cours de l'irradiation. En conséquence, toutes les bandes observées sur le spectre de modulation de polarisation sont associées au chromophore et permettent de suivre son orientation. Les bandes situées à 1 601, 1 588 et 1 510 cm⁻¹ sont associées aux vibrations d'élongation C=C des cycles para-substitués, alors que les bandes situées à 1 385 et 1 339 cm⁻¹ sont respectivement attribuées à la vibration d'élongation N=N et à la vibration d'élongation symétrique (ν_s NO₂) du groupe NO₂. Comme les vibrations associées à ces bandes ont leurs moments de transition quasi parallèles au long axe moléculaire du colorant, le signe négatif de la différence dichroïque indique que l'irradiation du film produit une orientation préférentielle des molécules DR1 perpendiculaire à la direction de polarisation du laser (*figure 7*). Les faibles temps d'acquisition nécessaires pour obtenir de très bons spectres de différence dichroïque ont permis d'entreprendre des mesures cinétiques. La *figure 8* montre la variation de la fonction d'orientation durant les périodes d'irradiation et de relaxation (laser éteint) pour les vibrations ν C=C des cycles (1 601 et 1 588 cm⁻¹), ν N=N (1 385 cm⁻¹) et ν_s NO₂ (1 339 cm⁻¹). Les différents dipôles mis en jeu ont des cinétiques d'orientation (constantes de vitesse et niveaux d'orientation) similaires et très proches de celles observées dans le visible pour le grand axe moléculaire. Ce résultat indique que la réorientation des chromophores est un processus global et concerté.

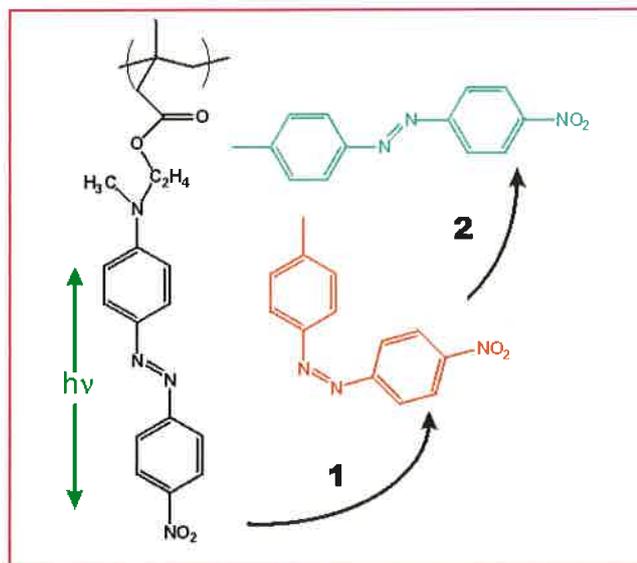


Figure 7 - Orientation d'un polymère contenant des groupements azobenzène sous une irradiation laser polarisée.

Dichroïsme circulaire

Toutes les techniques décrites précédemment (spectroscopie de réflectivité différentielle et dichroïsme linéaire infrarouge) impliquent l'utilisation d'une lumière polarisée

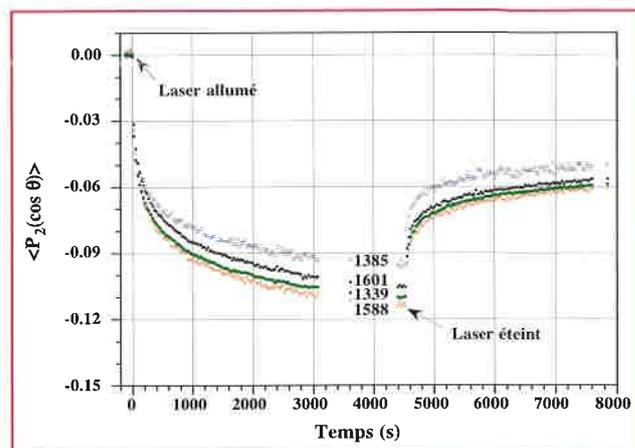


Figure 8 - Dépendance temporelle de la fonction d'orientation $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$ pour différentes bandes du système PMMA-DR1 (5 %) au cours des périodes d'orientation (laser allumé) et de relaxation (laser éteint).

linéairement. L'utilisation d'une lumière circulaire peut apporter une autre dimension à la spectroscopie moléculaire. En effet, si un échantillon est constitué de molécules chirales (ou de phases chirales), nous observerons une différence d'absorption de l'échantillon pour une lumière polarisée circulairement droite et gauche. Ce phénomène est appelé le dichroïsme circulaire, et peut être mesuré dans l'UV-visible (dichroïsme circulaire électronique) ou bien dans l'infrarouge (dichroïsme circulaire vibrationnel ou VCD). Le VCD est très peu développé car le signal mesuré $\Delta A = A_L - A_R$ (défini comme étant la différence des spectres d'absorbance enregistrés avec une lumière polarisée circulairement gauche et droite) est très faible, de l'ordre de 10⁻⁴ à 10⁻⁶ en unité d'absorbance. Il est alors nécessaire de développer des techniques différentielles, comme le permet la spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation [18].

Le montage optique utilisé pour le VCD est identique à celui utilisé pour le dichroïsme linéaire infrarouge (voir *figure 1b*). Cependant, la polarisation du faisceau infrarouge est modulée à une fréquence fixe, f_m , entre des états circulaire droit et circulaire gauche (le modulateur photoélastique se comporte comme une lame quart d'onde). Le traitement électronique du signal est le même que celui présenté précédemment, excepté la démodulation du signal $I_{AC}(f_i)$ qui est réalisée à la fréquence fixe f_m . Le rapport des transformées de Fourier des signaux $I_{AC}(f_i)$ et $I_{DC}(f_i)$ donne directement le spectre de dichroïsme circulaire.

Les principales applications du dichroïsme circulaire vibrationnel décrites dans la littérature peuvent être regroupées en quatre domaines. L'application la plus simple du VCD est la détermination de la pureté énantiomérique d'un échantillon par rapport à un standard parfaitement connu [19]. En effet, l'intensité du signal VCD est directement proportionnelle à la pureté énantiomérique de l'échantillon. La détermination de la configuration absolue d'une molécule chirale est le second domaine important d'applications de cette spectroscopie [20]. Cette utilisation du VCD est assez récente et a bénéficié du développement des méthodes de calcul *ab initio*. Le spectre expérimental VCD d'une molécule chirale, de configuration inconnue, est mesuré. Les spectres VCD de la même molécule sont simulés en utilisant des programmes de chimie quantique, pour différentes configurations.

Une simple comparaison des spectres expérimentaux et simulés permettra de définir la configuration absolue de la molécule. La troisième application du VCD concerne la détermination de la conformation de molécules biologiques en solution [21]. Ces études sont réalisées sur des petits polypeptides, mais également sur des molécules plus grosses telles que les protéines. Pour les petites molécules (jusqu'à 5 ou 6 résidus), les calculs théoriques *ab initio* sont réalisés afin d'évaluer les populations des conformères présents à une température donnée. Pour les grosses molécules, la détermination de la conformation reste essentiellement empirique. Enfin, à l'heure actuelle, une application importante du VCD concerne la détermination de la configuration absolue et de la conformation de molécules d'intérêt pharmaceutique. En effet, un nombre important de nouvelles molécules « pharmaceutiques » chirales sont synthétisées ou isolées chaque année, dont il convient de déterminer les structures et les conformations.

Conclusion

La spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation permet d'augmenter la sensibilité des méthodes d'analyse conventionnelles (réflectivités sur substrat métallique et à l'interface air/eau, dichroïsme linéaire infrarouge) de plusieurs ordres de grandeur. Ceci est dû essentiellement au caractère différentiel du signal de modulation de polarisation et à sa normalisation en temps réel.

En réflectivité sur substrats métalliques, le signal modulé à basse fréquence n'est pas sensible à l'anisotropie de la couche étudiée ; il n'est donc pas nécessaire d'utiliser un substrat de référence. De plus, la normalisation en temps réel du signal de modulation permet de réaliser les expériences dans un environnement absorbant. Des études *in situ* de surfaces sont alors possibles, notamment en spectroélectrochimie et en catalyse.

À l'interface air/eau, la modulation de polarisation permet de s'affranchir des absorptions de l'environnement, mais les spectres de réflectivité sont fortement dominés par les absorptions de l'eau. Nous pensons pouvoir diminuer cet effet en modifiant légèrement le montage afin de minimiser la différence des réflectances polarisées. Une telle évolution permettrait d'obtenir une plus grande dynamique sur le signal différentiel et donc une meilleure qualité des spectres mesurés.

En dichroïsme linéaire, la modulation de polarisation permet de suivre de très faibles anisotropies induites dans des films polymères. La spécificité de la spectroscopie infrarouge peut permettre de suivre l'orientation des différents constituants d'un mélange polymère ou d'un copolymère et mettre ainsi en évidence des effets d'orientation coopératifs.

Enfin, la plupart des applications du dichroïsme circulaire réalisées jusqu'à présent concerne l'étude de molécules chirales en solution. Il nous semble intéressant d'étudier également des molécules chirales en phase gazeuse, en phase gel ou même déposées en couches minces sur des substrats solides. En effet, ce domaine est inexploré à l'heure actuelle alors que ces systèmes devraient être favorables pour stabiliser une conformation des molécules étudiées. De plus, ces systèmes peuvent être à l'origine d'une chiralité supramoléculaire qu'il serait intéressant de caractériser, notamment pour la chiralité photoinduite dans des polymères ou le transfert de chiralité d'une molécule à un édifice moléculaire.

Remerciements

Les auteurs de l'article tiennent à remercier Jean-Marie Turllet et Daniel Blaudez, du Centre de physique moléculaire optique et hertzienne (université Bordeaux I), Michel Pézolet du Centre de recherche en sciences et ingénierie des macromolécules (université Laval, Québec, Canada), François Lagugné-Labarthe et Claude Sourisseau du Laboratoire de physico-chimie moléculaire (université Bordeaux I) et Liliane Bokobza du Laboratoire de physico-chimie structurale et macromoléculaire (ESPCI, Paris), pour leur collaboration dans le développement de la spectroscopie infrarouge par modulation de polarisation et dans les applications présentées.

Références

- [1] Umemura J., Reflection-absorption spectroscopy of thin films on metallic substrates, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, J.M. Chalmers et P.R. Griffiths (eds.), John Wiley & Sons, 2002, 2, p. 1982.
- [2] Buffeteau T., Pézolet M., Linear dichroism in infrared spectroscopy, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, J.M. Chalmers et P.R. Griffiths (eds.), John Wiley & Sons, 2002, 1, p. 693.
- [3] Buffeteau T., Desbat B., Turllet J.M., *Applied Spectroscopy*, 1991, 45, p. 380.
- [4] Blaudez D., Buffeteau T., Desbat B., Orrit M., Turllet J.M., *Thin Solid Films*, 1992, 210/211, p. 648.
- [5] Blaudez D., Buffeteau T., Castaigns N., Desbat B., Turllet J.M., *J. Chem. Phys.*, 1996, 104, p. 9983.
- [6] Blaudez D., Buffeteau T., Cornut J.C., Desbat B., Escadre N., Pézolet M., Turllet J.M., *Applied Spectroscopy*, 1993, 47, p. 869.
- [7] Blaudez D., Turllet J.M., Dufourcq J., Bard D., Buffeteau T., Desbat B., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, 92, p. 525.
- [8] Le Calvez E., Blaudez D., Buffeteau T., Desbat B., *Langmuir*, 2001, 17, p. 670.
- [9] Buffeteau T., Desbat B., Pézolet M., Turllet J.M., *Journal de Chimie Physique*, 1993, 90, p. 1467.
- [10] Buffeteau T., Desbat B., Bokobza L., *Polymer*, 1995, 36, p. 4339.
- [11] Bokobza L., Buffeteau T., Desbat B., *Applied Spectroscopy*, 2000, 54, p. 360.
- [12] Buffeteau T., Pézolet M., *Applied Spectroscopy*, 1996, 50, p. 948.
- [13] Buffeteau T., Natansohn A., Rochon P., Pézolet M., *Macromolecules*, 1996, 29, p. 8783.
- [14] Buffeteau T., Lagugné Labarthe F., Pézolet M., Sourisseau C., *Macromolecules*, 1998, 31, p. 7312.
- [15] Giasson S., Palermo T., Buffeteau T., Desbat B., Turllet J.M., *Thin Solid Films*, 1994, 252, p. 111.
- [16] Buffeteau T., Blaudez D., Péré E., Desbat B., *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, p. 5020.
- [17] Buffeteau T., Le Calvez E., Castano S., Desbat B., Blaudez D., Dufourcq J., *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, p. 4537.
- [18] Nafie L.A., Dukor R.K., Freedman T.B., Vibrational circular dichroism, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, J.M. Chalmers et P.R. Griffiths (eds.), John Wiley & Sons, 2002, 1, p. 731.
- [19] Zhao C., Polavarapu P., *Applied Spectroscopy*, 2001, 55, p. 913.
- [20] Stephens P.J., Devlin F.J., *Chirality*, 2000, 12, p. 172.
- [21] Baumruk V., Keiderling T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, p. 6939.



T. Buffeteau

Thierry Buffeteau¹

est chargé de recherche au Laboratoire de physico-chimie moléculaire de l'université de Bordeaux I*.



B. Desbat

Bernard Desbat²

est directeur de recherche dans ce même laboratoire.

* Laboratoire de physico-chimie moléculaire (UMR 5803 CNRS), Université Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence.

¹ Tél. : 05 56 84 63 65. Fax : 05 56 84 84 02.

E-mail : t.buffeteau@lpcm.u-bordeaux1.fr

² Tél. : 05 56 84 63 64. Fax : 05 56 84 84 02.

E-mail : b.desbat@lpcm.u-bordeaux1.fr

Les indicateurs de R & D de la Commission européenne

La Finlande et la Suède au coude à coude, la France s'essouffle...

Gilbert Schorsch

L'espace européen de recherche

C'est au sommet de Lisbonne, en mars 2000, que Philippe Busquin, Commissaire général responsable de la recherche, a développé officiellement l'idée de « l'European Research Area ». De quoi s'agit-il ? De la prise de conscience et de la nécessité de doter l'Europe de moyens compétitifs en matière de R & D. Face à la domination américaine, à la menace des pays asiatiques, les nations européennes ne doivent plus se battre individuellement. Elles peuvent s'enrichir mutuellement de leurs différences. Elles doivent apprendre à confronter et à optimiser leurs politiques industrielles et se concerter pour former leurs cadres techniques. Elles devraient concevoir et exploiter collectivement les grandes infrastructures scientifiques dont elles ont besoin, et mener ensemble certains projets industriels majeurs qui dépassent les capacités nationales. Le 6^e PCRD, en cours de démarrage, les y encourage et leur en donnera les moyens (cf. *L'Actualité Chimique*, avril 2002, p. 20). Fournir à chacun des pays les conditions pour valoriser ses richesses et ses spécificités propres et l'aider à tenir son rang dans la compétition mondiale : telle est, en résumé, l'ambition du projet.

Mais, un tel objectif passe obligatoirement par un état des lieux. Avant donc de faire des propositions concrètes, le Conseil européen de juin 2000 a demandé à la Commission de faire du « benchmarking ».

Les conclusions des premières discussions (quels indicateurs retenir pour comparer les moyens et les résultats de R & D enregistrés par les 15 pays de la Commission ?) ainsi que des tableaux préliminaires pour la majorité des indicateurs 2000 retenus, viennent d'être publiés [1].

Présentation et analyse des critères

Nous avons reproduit, dans l'*encadré 1*, les résultats préliminaires dont les données sont disponibles dès à présent pour les 15 pays européens. Ils visent à identifier simultanément :

- **les moyens humains**, quantitatifs et qualitatifs – c'est-à-dire le nombre de cadres et ingénieurs évoluant en R & D et le niveau de qualification d'une tranche d'âge, etc. – **et financiers mis en œuvre** – investissement public mais aussi celui des entreprises et du capital-risque... – ;
- **les résultats concrets que ces investissements ont apportés** – nombre et notoriété des publications scientifiques, brevets mais aussi part des produits à fort

contenu technologique dans le chiffre d'affaires des sociétés... –.

Dès à présent, des données sont disponibles pour 14 des 20 indicateurs retenus et la Commission met en route la collecte des informations complémentaires.

Ces tableaux, avec les commentaires qui les accompagnent, sont intéressants à plusieurs titres. C'est la première fois, à notre connaissance, que des **données globales sont disponibles simultanément**, à un instant précis et pour l'ensemble des pays de la Communauté.

Les responsables de cette enquête se sont d'abord attachés à retenir des **données fiables** : pour 12 des 14 indicateurs dès à présent disponibles, les chiffres publiés ont fait l'objet d'un aller/retour entre la Commission et les pays pour s'assurer qu'ils soient établis selon les mêmes critères et modes de calcul.

Ensuite, un effort particulier a été entrepris pour accéder, chaque fois que possible, à des **données relatives** et non plus brutes. Pour mieux comparer l'effort de chaque pays, les données sont rapportées, à la population, à la main d'œuvre du pays, à l'ensemble de la dépense publique, au chiffre d'affaires, à une part de marché...

Enfin l'enquête, et c'est là son originalité, a porté non seulement sur les **données instantanées**, disons les chiffres disponibles pour 2000, mais simultanément aussi sur les **taux de croissance** des critères, entre 1995 et 2000.

Synthèse des classements

Il ne se dégage pas d'idées très claires ni de conclusions bien précises à la fin de l'examen de la trentaine des tableaux publiés à ce jour. Tout juste l'impression que les pays de l'Europe du Nord semblent bien tirer leur épingle du jeu... Une certaine déception aussi de constater que les positions de la France ne sont pas bonnes : celle-ci ne paraît pas aussi bien placée que ne le laisse croire la lecture quotidienne de la presse hexagonale. C'est pourquoi nous avons voulu aller plus loin, et tenter de synthétiser davantage cette enquête, riche et intéressante.

Une première tentative, rapide : pourquoi ne pas classer les pays à la manière des classements adoptés par les journaux sportifs à la fin des championnats d'Europe d'athlétisme ou des Jeux Olympiques ? C'est bien d'une compétition dont il s'agit ? **Le classement au nombre de médailles (tableau 1)** est certes indicatif, mais pas assez informatif. Pour une compétition, il est nécessaire de tenir compte de l'ensemble des places attribuées. Pour cela, nous avons retenu les

Encadré 1

Les indicateurs retenus

Critères / Valeurs 2000	Unités	Leader par continent	Leader européen	France			
				chiffre	rang		
Nombre de cadres et ingénieurs*	/1 000 employés	États-Unis	8,08	Finlande	10,62	6,14	4 ^e
Nombre de docteurs*	% classe d'âge 25/34 ans	Union européenne	0,55	Suède	1,17	0,71	4 ^e
Dépenses R & D totales*	% du PIB	Japon	2,91	Suède	3,70	2,17	4 ^e
Dépenses R & D de l'industrie**	% du CA	Japon	2,49	Suède	3,98	1,57	6 ^e
Dépenses publiques de R & D*	% du budget public total	États-Unis	4,2	France	4,95	4,95	1 ^{er}
Capital-risque**	/1 000 PIB	États-Unis	1,16	Suède	1,08	0,39	7 ^e
Brevets européens**	/millions d'habitants	États-Unis	144	Suède	375	120	8 ^e
Brevets américains**	/millions d'habitants	États-Unis	312	Suède	196	69	11 ^e
Nombre de publications*	/millions d'habitants	États-Unis	708	Suède	1431	652	9 ^e
Nombre de citations*	% du total des publications	États-Unis	1,27	Danemark	1,62	1,09	12 ^e
Nombre de publications citées*	/millions d'habitants	États-Unis	50	Danemark	69	26	9 ^e
Productivité du travail**	PIB par heure ouvrée	États-Unis	33,9	Luxembourg	61,2	34,9	5 ^e
Part des emplois high-tech**	% des emplois totaux	Union européenne	7,71	Allemagne	10,89	7,24	6 ^e
Exportation de produits high-tech**	% du marché mondial	Union européenne	35,73	France	7,39	7,39	7 ^e
Taux de croissance en % (1995-2000)							
Nombre de cadres et ingénieurs*	/1 000 employés	États-Unis	6,21	Irlande	16,51	1,22	12 ^e
Nombre de docteurs*	% classe d'âge 25/34 ans	Japon	0,74	Portugal	12,12	-7,62	11 ^e
Dépenses R & D totales*	% du PIB	États-Unis	5,55	Finlande	13,02	0,62	14 ^e
Dépenses R & D de l'industrie**	% du CA	États-Unis	8,21	Finlande	17,51	3,48	11 ^e
Dépenses publiques de R & D*	% du budget public	Japon	6,26	Espagne	12,72	-1,52	14 ^e
Capital-risque**	/1 000 PIB	Union européenne	70	Autriche	163,8	108,37	4 ^e
Brevets européens**	/millions d'habitants	États-Unis	12,38	Irlande	58,67	7,59	15 ^e
Brevets américains**	/millions d'habitants	Union européenne	9,93	Portugal	37,97	7,12	15 ^e
Nombre de publications*	/millions d'habitants	Japon	4,26	Portugal	15,93	2,74	13 ^e
Productivité du travail**	PIB par heure ouvrée	Japon	1,77	Irlande	4,24	1,5	8 ^e

* Critères et taux de croissance dépendant de la politique gouvernementale.

** Indicateurs et taux de croissance dépendant davantage de la volonté des acteurs socio-économiques.

critères pour lesquels nous avons le classement complet des 14 nations (les résultats du Luxembourg ne sont pas toujours complets) et attribué un nombre de points, de 15 à 1, selon le rang (valeurs 2000 des critères et taux de croissance (1995-2000) de l'encadré 1).

Le classement général aux points nous paraît déjà plus explicite et plus conforme à l'impression qu'on retire de la lecture de la presse socio-économique (*tableau II*) : les pays du Nord de l'Europe, au sens large, avec plus de 200 points,

mènent incontestablement le peloton. Ceux de l'Europe du Sud, avec moins de 150 points, ferment la marche. La France et la Grande-Bretagne se situent, avec l'Autriche, très exactement entre ces deux pelotons.

C'est la position paradoxale du Portugal, selon les deux classements précédents, qui nous a incités à affiner l'analyse.

Nous sommes partis de l'idée que les **critères** (valeurs 2000 de l'encadré 1) apprécient plutôt les **positions acquises**,

Tableau I - Le classement par nombre de médailles.

Pays	Or	Argent	Bronze	Total
Suède	7	4	2	13
Irlande	4	3	1	8
Finlande	3	5	4	12
Portugal	3	2	2	7
Danemark	2	2	3	7
France	2	0	0	2
Allemagne	1	2	4	7
Luxembourg	1	2	0	3
Belgique	1	0	2	3
Autriche	1	0	2	3
Espagne	1	0	0	1
Pays-Bas	0	5	1	6
Grèce	0	2	1	3
Royaume-Uni	0	0	3	3
Italie	0	0	1	1

résultant des actions des années antérieures, tandis que les **taux de croissance** (1995-2000 du même encadré), indiquent davantage la **dynamique** que les pays impriment à leur politique de développement. Le traitement des données, selon ce partage, est résumé dans le *tableau III*.

Il est instructif car il nous aide à mieux interpréter le classement général. Il montre que la Finlande doit sa première place au maintien de son dynamisme actuel qui lui permet de dépasser légèrement la Suède.

Cette volonté de progresser permet aussi à l'Irlande de rivaliser avec les pays scandinaves et aux pays du Sud, Portugal, Espagne et Grèce, dans l'ordre, de remonter au classement.

Le Danemark et la Belgique dans la première moitié du classement, l'Autriche et l'Italie dans la seconde, maintiennent approximativement leur rang, c'est-à-dire que ces pays n'infléchissent guère leurs efforts.

Au contraire, des pays aux positions antérieurement bien établies, dans l'ordre l'Allemagne, les Pays-bas, la France, et

Tableau II - Le classement général par points.

Finlande	272
Suède	260
Irlande	238
Danemark	231
Allemagne	215
Belgique	ex æquo
Pays-Bas	202
France	177
Autriche	165
Royaume-Uni	161
Espagne	149
Portugal	141
Grèce	114
Italie	110
Luxembourg	n.s.

le Royaume-Uni, sont en train de perdre du terrain.

A ce stade de l'étude, il nous a paru aussi intéressant de rechercher le moteur principal des résultats enregistrés. En effet, alors que certains des indicateurs traduisent plutôt une volonté gouvernementale (le nombre de docteurs d'une tranche d'âge, le nombre de publications scientifiques, la part de l'investissement recherche dans les dépenses publiques...), d'autres sont davantage liés au dynamisme des acteurs économiques nationaux (part de R & D par rapport au chiffre d'affaires, part du

Tableau III - Les positions établies et le dynamisme actuel.

Pays	Les positions établies	Le dynamisme actuel
Suède	1 ^{er}	7 ^e
Finlande	2 ^e	2 ^e
Allemagne	3 ^e	11 ^e
Danemark	4 ^e	5 ^e
Pays-Bas	5 ^e	10 ^e
France	6 ^e	12 ^e
Belgique	7 ^e	8 ^e
Royaume-Uni	8 ^e	13 ^e
Irlande	9 ^e	1 ^{er}
Autriche	10 ^e	9 ^e
Italie	11 ^e	14 ^e
Espagne	12 ^e	4 ^e
Portugal	13 ^e	3 ^e
Grèce	14 ^e	5 ^e

capital-risque, nombre de brevets, part des emplois high-tech dans la main d'œuvre totale...). Les valeurs 2000 et les taux de croissance ont été retenus selon chacun de ces 2 critères. La sensible équivalence des positions, dans le *tableau IV*, selon les deux types de classement, est significative. Les deux moteurs de la fusée, l'action de la puissance publique et celle des entreprises, ne doivent-ils pas être allumés simultanément pour propulser l'économie d'un pays en orbite ? Au vu des chiffres, on peut néanmoins conclure qu'en Finlande et au Danemark pour les pays scandinaves, au Portugal et en Espagne pour les pays du Sud, les politiques gouvernementales impulsent prioritairement l'action. Par contre, en Suède et en Irlande pour le Nord, en France et en Grèce pour le Sud, ce sont les entreprises qui impriment davantage le rythme.

Commentaires

La présentation et l'analyse, certes un peu simplistes, des indicateurs de la Commission méritent quelques commentaires.

Bien sûr, il faut d'abord avoir conscience des **limites de cette analyse**, pour diverses raisons : la liste des indicateurs exploitables à terme n'est que partielle pour le moment, les données correspondent à des moyennes, toutes industries confondues – les données par secteur sont en train d'être collectées –.

Néanmoins, en prenant en compte conjointement moyens et résultats, l'analyse fournit, dès à présent, des indications qui vont à l'encontre de certaines idées reçues. Schématiquement, l'analyse relative des critères révèle en fait des situations que les données absolues occultent.

Revenons tout d'abord sur les résultats de l'évaluation et sur **le bon tir groupé des pays du Nord de l'Europe**, vainqueurs par équipes de l'épreuve. Selon le classement, Finlande et Suède se partagent la majorité des premières places. Il paraît difficile de désigner un vainqueur. S'il faut en choisir un, admettons que la Finlande coiffe la Suède sur la ligne. Et le Danemark est en embuscade. Cette rafle de médailles n'est pas une surprise. Nous avons déjà signalé

Tableau IV - Les facteurs responsables des positions actuelles.

Pays	Politique scientifique gouvernementale		Dynamisme des acteurs économiques	
	Classement	Valeur	Classement	Valeur
Finlande	1 ^{er}	139	3 ^e	125
Danemark	2 ^e	118	5 ^e	107
Suède	3 ^e	117	1 ^{er}	130
Irlande	4 ^e	102	2 ^e	126
Belgique	5 ^e	100	4 ^e	108
Allemagne	6 ^e	94	6 ^e	106
Pays-Bas	6 ^e	94	7 ^e	104
Espagne	8 ^e	89	12 ^e	56
Portugal	9 ^e	84	12 ^e	56
Autriche	10 ^e	83	9 ^e	77
France	11 ^e	78	8 ^e	88
Royaume-Uni	11 ^e	78	10 ^e	68
Grèce	13 ^e	46	11 ^e	67
Italie	14 ^e	44	14 ^e	55

l'année dernière, la très bonne impression que nous avons acquise lors d'un voyage d'étude en Finlande (cf. *L'Actualité Chimique*, octobre 2001, p. 21). Lors des rencontres de l'Association Franco-Suédoise pour la Recherche, nous sommes toujours impressionnés par la rigueur... et la modestie de nos interlocuteurs. Des racines culturelles, un sens des responsabilités, du pragmatisme sont incontestablement à la base de ces succès. L'histoire et les conditions climatiques ont obligé ces populations à se battre, à faire des prévisions et à répondre à des besoins pratiques précis. Les professeurs doivent avoir une expérience industrielle d'au moins 5 ans avant d'enseigner dans les Instituts polytechniques en Suède. La Suède ou la Finlande n'ont pas de CNRS, mais disposent de centres techniques spécialisés, dans lesquels universitaires et industriels collaborent sur des objectifs pratiques concrets. Voilà, pêle-mêle, quelques indications, toutes personnelles, pour expliquer la course en tête de la Finlande et de la Suède.

Des pays, avec une plus longue tradition industrielle, tels que, par ordre chronologique de leur apparition... et maintenant de leur déclin, **le Royaume-Uni, la France et plus récemment l'Allemagne, sont en perte de vitesse.** L'abandon de toute ambition industrielle nationale, à l'exception des secteurs pétroliers et pharmaceutiques, pour le Royaume-Uni, l'absence de véritable projet industriel et le manque de compétitivité des entreprises en France, la charge de la réunification trop lourde et le poids excessif du secteur industriel pour l'Allemagne, expliquent ces replis. La diversité des critères pris en compte efface les seuls prestige et notoriété des publications issues de Cambridge ou d'Oxford, l'excellence des formations dans les grandes écoles françaises, ou les performances, avant le 11 septembre 2001, des grandes entreprises allemandes, que chacun a en tête ! Ces conditions sont nécessaires, mais elles ne sont plus suffisantes.

A l'inverse, des pays aux ressources ou aux conditions de développement plutôt limitées ont su créer les conditions qui leur permettent de refaire leur retard. **L'Irlande** en est

l'exemple emblématique. Une politique d'accueil des entreprises et une situation géographique favorable, tête de pont de la Communauté européenne pour les multinationales, ont attiré des entreprises, sensibles à la formation délivrée au Trinity ou à l'University College à Dublin. Dans une moindre mesure, **le Portugal, l'Espagne tentent de combler leur retard.** Tandis que, selon cette enquête, **l'Italie est vraiment le mauvais élève de la classe...** et bien décidé à le rester. C'est inquiétant pour nos proches voisins.

Arrêtons-nous et commentons ensuite **les performances françaises.** Pour le moment, nos positions restent encore plus qu'honorables pour les critères essentiels. Nous sommes encore 4^e pour le nombre de cadres techniques, pour celui des docteurs issus d'une classe d'âge, et pour la part de la R & D du PIB. Mais nos positions s'effondrent littéralement pour les taux de croissance correspondants : 12^e, 11^e et même dernier pour la croissance de l'investissement R & D par rapport au PIB. Il y a donc péril en la demeure.

Nous récoltons deux médailles d'or. D'abord pour la part de la R & D dans la dépense publique, où notre performance (4,95 %) dépasse celle des États-Unis (4,2 %) et représente plus du double de celle du second, la Finlande, qui se contente de 2,11 %. Il est vrai que nous rectifions actuellement le tir, car nous sommes les derniers en taux de croissance des moyens ! Mais les résultats de nos efforts ne sont pas à la hauteur des attentes : 8^e et 11^e respectivement pour les brevets européens et américains – indice d'une certaine frilosité –, 14^e et 15^e pour les taux de croissance correspondants. Le résultat du nombre de publications scientifiques par million d'habitants n'est pas meilleur : 9^e avec 65 publications et 13^e seulement pour leur taux de croissance. Cette médaille a donc un goût amer. Il n'est pas étonnant que la publication de ces statistiques européennes n'a pas eu, en France, la diffusion qu'elle aurait méritée.

Notre 2^e médaille d'or est plus surprenante. C'est la France qui détient, pour l'Europe, la part de marché mondial la plus importante des produits high-tech : 7,39 %. Elle distance légèrement, dans l'ordre, l'Allemagne (7,32 %) et l'Angleterre (6,31 %). Ces 3 pays, dont le déclin est annoncé, ont encore de beaux restes. Mais leurs positions stagnent, tandis que les taux de progression annuels des pays dynamiques, Irlande, Pays-Bas ou Finlande, ont augmenté entre 7,7 et 6,4 % de 1995 à 1999. Ce bon classement explique pourquoi en France ce sont davantage les entreprises que l'État qui tirent le développement économique (*tableau IV*). Ce qui n'empêche pas la France de ne se trouver qu'en milieu de peloton (7^e) pour la balance des paiements technologiques. Nos exportations reposeraient-elles sur des technologies importées ? **L'efficacité de notre système de recherche serait-elle donc une nouvelle fois prise en défaut ?**

Signalons enfin que la Commission a profité de ces enquêtes pour calculer les moyennes des performances européennes et pour les comparer à celles de nos principaux concurrents, les États-Unis et le Japon. Les résultats sont sans appel (*encadré 1*). Et la suprématie est si évidente qu'il n'est pas nécessaire de se lancer dans les divers classements que nous avons établis pour la compétition européenne. Avec près de la moitié des médailles d'or (12 sur 25), 10 médailles d'argent, **les États-Unis sortent largement vainqueur de la compétition mondiale.** Ils sont distancés sur les moyens humains et financiers actuels mis en œuvre par le Japon, mais les taux de croissance qu'ils impriment à ce type d'indicateurs démontrent leur volonté de rattraper le Japon

Encadré 2

Témoignage nordique d'un Français

Les succès affichés de l'économie finlandaise ont pour partie leur origine dans des programmes de R & D bien organisés, pragmatiques, et dont les effets sont mesurables.

Il existe en Finlande une volonté farouche de participer collectivement aux grandes orientations nationales. Cet effort repose sur l'adoption consensuelle de lignes-force d'une politique patiemment mûrie qui implique, en chaîne, tous les acteurs de la vie économique, des instituts de recherche aux entreprises (grands groupes comme PME), sans négliger des partenariats étrangers, bien choisis, dans des domaines où une coopération leur permettrait de progresser plus rapidement. A noter également cette formidable capacité d'anticipation permanente qui répond au besoin historique d'un pays qui veut conserver le contrôle de ses actions et de sa destinée.

La remarquable symbiose entre pouvoirs publics, universités, instituts de recherche spécialisés et industrie, ainsi qu'un financement adéquat, patient et partagé des programmes viennent cimenter ce succès.

Il faut enfin remarquer la volonté de mener une recherche très orientée vers l'application, symbole d'une vision très pratique de la R & D.

A l'observation, au cours de ces quinze dernières années, les initiatives successives et centrées de projets d'ampleur nationale, certes limitées mais réussies à l'échelle internationale (par exemple avant-hier dans la filière bois, hier dans les NTIC, aujourd'hui dans les biotechnologies et de longue date dans l'énergie) démontrent, si besoin était, l'organisation et la mobilisation autour de ces choix. Cette dynamique, observable dans les pays nordiques, bien riche d'enseignements, peut non seulement servir de source d'inspiration mais également être le ferment de partenariats plus riches, tant recherchés dans l'Union européenne, pour créer de nouveaux pôles d'excellence.

Georges Marzloff

Ancien président de Neste Chemicals Oy et de Dynea Oy.

(taux de progression annuel de 8 % pour les cadres techniques, de 5,55 % sur les dépenses de R & D par rapport au PIB). **Le Japon**, à l'image de la France, **souffre d'un manque d'efficacité des moyens mis en œuvre**. Sa productivité scientifique n'est pas à la hauteur. Il est donc légèrement distancé par l'Europe. Les 2 médailles de bronze, en fait les 2 domaines où les États-Unis sont battus, sont le taux de croissance de la productivité du travail, pour laquelle les États-Unis détiennent déjà la médaille d'or : les progrès sont forcément asymptotiques. La 3^e position pour le pourcentage des emplois high-tech par rapport à l'emploi total est plus surprenante. L'Europe et la France se placent bien pour ces indices. Preuve qu'il ne faut pas se laisser trop abattre par cette synthèse. Mais le verdict valide bien la suprématie américaine et indirectement les indicateurs retenus par la Commission.

Conclusion

Avant de conclure, félicitons la Commission d'avoir réagi aussi vite. Preuve de l'intérêt qu'elle porte au sujet. Dès à présent, les données préliminaires rassemblées ne manquent pas d'intérêt.

Ces tableaux méritent d'être examinés en détail par tous les responsables économiques et politiques. Ils sont les préalables de toute réflexion et action de fond. Gageons que le nouveau ministre de la recherche, Claudie Haigneré, qui a l'habitude de prendre un peu de hauteur, les fera examiner à la loupe, pour fixer les orientations futures. Il apparaît en effet clairement, les contre-performances japonaises et françaises le démontrent, que la réussite n'est pas qu'un problème de moyens !

Ayons aussi conscience des effets circonstanciels de cette évaluation. La période analysée correspond à l'envolée des technologies de la communication où les leaders scandinaves, Nokia et Ericsson, ont lancé, avec l'aide de leurs gouvernements, des programmes ambitieux, qui se sont dégonflés

lorsque la dure réalité des marchés s'est imposée. Les positions finlandaises et suédoises sont probablement surévaluées. Nos amis suédois le reconnaissent d'ailleurs volontiers. Cette analyse doit, en tout cas, se poursuivre et nous ne pouvons qu'inciter des spécialistes des analyses statistiques et économiques à prendre le relais et à se concerter pour aider à bien comprendre les mécanismes du développement technologique.

Remerciements

Nous tenons à remercier Colin Droniou, journaliste stagiaire à *L'Actualité Chimique*, qui s'est pleinement investi dans l'exploitation des données. Sans lui, la présentation du recueil de la Commission serait restée très générale.

Référence

- [1] Towards a European Research Area: indicators for benchmarking of national policies, *Key Figures*, 2001.
Contact pour commander la publication : Ms Fotini Chiou (Research DG), rue de la Loi, 200, Wetstraat, B-1049 Bruxelles (Belgique).
Tél. : +32 (2) 296 90 26. Fax : +32 (2) 296 26 40.



Gilbert Schorsch

est vice-président de la Fondation Industrielle de l'Association Franco-Suédoise pour la Recherche*.

* AFSR, B.P. 201 07, 75 327 Paris Cedex 07.
E-mail : cgschorsch@aol.com

Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques

Applications aux générateurs et aux électrolyseurs industriels

Didier Devilliers et Éric Mahé

Summary

Electrochemical cells: thermodynamics and kinetics of electrochemical reactions

In an electrochemical cell, when the current flows, two phenomena take place: electrode reactions and transport of species in the electrolyte. In this paper, fundamental concepts are recalled, about thermodynamics and kinetics of electrochemical reactions. The concept of equilibrium cell potential and the transport processes are illustrated with examples of industrial cells: primary and secondary batteries with aqueous or non aqueous electrolyte, electrolyzers.

Mots-clés

Électrochimie industrielle, cellules électrochimiques, générateurs, électrolyseurs, processus de transport.

Key-words

Industrial electrochemistry, electrochemical cells, batteries, electrolyzers, transport processes.

Rappels de concepts fondamentaux

La cellule électrochimique

Une électrode est un système constitué de deux phases en contact, un conducteur majoritairement électronique et un conducteur majoritairement ionique, dont l'interface est le lieu de transfert de charges entre les constituants des deux phases. L'association d'au moins deux électrodes constitue une cellule électrochimique [1]. Si, au sein d'un circuit électrique, la cellule fonctionne en générateur d'énergie, on est en présence d'une pile. Au contraire, si la cellule joue le rôle d'un récepteur d'énergie, il s'agit d'un électrolyseur. Les réactifs présents dans une pile réagissent au cours de sa décharge, et l'énergie chimique de la réaction est convertie en énergie électrique. Les générateurs rechargeables sont appelés accumulateurs (l'appellation batterie est impropre). Au cours des cycles de charge/décharge, un accumulateur joue alternativement les rôles de récepteur et de générateur. On ne parlera que des cellules monopolaires. Ce type de cellule comporte un conteneur dans lequel se trouvent une anode (ou un jeu d'anodes au même potentiel) et une cathode (ou un jeu de cathodes), chacune étant en contact avec un électrolyte. L'anode est l'électrode à laquelle a lieu une réaction d'oxydation (ou éventuellement plusieurs). C'est le pôle (+) dans un électrolyseur et le pôle (-) dans un générateur. La cathode est l'électrode à laquelle se déroule une réaction de réduction (ou éventuellement plusieurs).

La cellule comporte un ou plusieurs électrolyte(s), qui sont des conducteurs ioniques, le plus souvent liquides, quoique nous donnerons des exemples d'électrolytes solides. Si

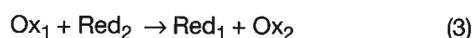
l'électrolyte en contact avec l'anode (anolyte) a une composition différente de celui en contact avec la cathode (catholyte), un séparateur est nécessaire pour empêcher le mélange des électrolytes, tout en assurant l'écoulement du courant, essentiellement par migration ionique (voir ci-après).

Réactions aux électrodes

Aspects thermodynamiques

Considérons tout d'abord un système électrochimique à l'équilibre, comprenant un couple redox Ox_1/Red_1 intervenant à l'électrode « 1 » et un couple Ox_2/Red_2 intervenant à l'électrode « 2 ». Pour simplifier, ces deux couples sont supposés mettre en jeu le même nombre d'électrons « n » par mole de réactif. On suppose que le potentiel d'équilibre de l'électrode « 1 », E_{eq_1} , est supérieur à celui de l'électrode « 2 », E_{eq_2} .

La réaction-bilan (3) qui a lieu dans la cellule résulte de la combinaison des deux demi-réactions redox (1) et (2) : (3) = (1) - (2) de façon à équilibrer le bilan électronique :



Compte tenu de l'hypothèse $E_{eq_1} > E_{eq_2}$, cette réaction-bilan (3) est caractérisée par une variation d'enthalpie libre de réaction négative $\Delta_r G_3 < 0$. Elle tend à avoir lieu spontanément, de la gauche vers la droite, dans un générateur. En revanche, dans un électrolyseur, on peut

théoriquement réaliser la réaction inverse (4), à condition d'apporter au système l'énergie électrique nécessaire grâce à un générateur extérieur.



Cette réaction (4) est associée à une variation d'enthalpie libre positive : $\Delta_r G_4 = -\Delta_r G_3$.

Ces variations d'enthalpie libre de réaction sont liées à la tension thermodynamique de cellule à courant nul, ΔE_{th} , appelée aussi potentiel d'équilibre de la cellule [2] et définie comme la grandeur positive résultant de la différence entre les potentiels d'équilibre (calculables par la relation de Nernst) des deux électrodes de la cellule :

$$-n F \Delta E_{\text{th}} = -n F (\text{Eeq}_1 - \text{Eeq}_2) = \Delta_r G_3 = -\Delta_r G_4 \quad (5)$$

Rappelons que lorsqu'une charge infinitésimale dq s'écoule, le système échange avec l'extérieur un travail électrique δW , qui est égal à la variation d'enthalpie libre de la réaction réversible qui s'opère à pression et température constante :

$$dW = -\Delta E_{\text{th}} dq = -n F \Delta E_{\text{th}} d\xi. \quad (6)$$

Cette grandeur est négative pour une transformation spontanée (dans une pile). L'avancement de la réaction, ξ , s'exprime en mol. Par convention, $d\xi$ est positif lorsque la cellule fonctionne en générateur.

Ce résultat se retrouve aussi en écrivant la condition d'équilibre sous une forme qui fait intervenir l'enthalpie libre électrochimique \bar{G} :

$$\Delta_r \bar{G} = \sum \nu_i \bar{\mu}_i = 0. \quad (7)$$

avec :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + z_i F \Phi. \quad (8)$$

$\bar{\mu}_i$ est le potentiel électrochimique, μ_i° le potentiel chimique standard, ν_i le coefficient stœchiométrique, a_i l'activité et z_i la charge de l'espèce « i » ; Φ est le potentiel de la phase considérée.

Dans un électrolyseur, lorsque plusieurs réactions peuvent avoir lieu à une électrode en raison de la présence de plusieurs espèces électroactives, la question que l'on se pose est de savoir laquelle (ou lesquelles) a (ont) effectivement lieu.

Il faut d'abord rappeler qu'à l'anode peuvent réagir toutes les espèces présentes susceptibles d'être oxydées. Il peut s'agir :

- d'anions ($\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ dans une cellule chlore/soude),
- d'espèces non chargées ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ au cours de l'électrolyse d'une solution aqueuse de H_2SO_4),
- de cations ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$).

Dans certains manuels scolaires, cette dernière possibilité n'est pas envisagée, du fait que les cations, espèces chargées positivement, ne sont pas « attirés » par l'anode, pôle positif de la cellule. Ce raisonnement est bien sûr complètement faux : certes, les ions Fe^{2+} ne peuvent arriver à l'anode par migration, mais le flux de ces espèces vers l'anode aura pour origine la diffusion et la convection (voir ci-après).

De même, à la cathode, peuvent réagir toutes les espèces présentes susceptibles d'être réduites. Il peut s'agir :

- de cations ($\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$; $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}$),
- d'espèces non chargées ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$ au cours de l'électrolyse de l'eau en milieu basique),
- d'anions ($\text{Ag}(\text{CN})_2^- \rightarrow \text{Ag}$ dans le procédé d'argenture par électrodéposition).

Dans ce dernier cas, on peut faire une remarque similaire à celle faite sur l'oxydation des cations à l'anode.

Supposons que l'inventaire des espèces susceptibles de réagir nous indique que, d'une part, deux espèces Red_A et Red_B sont susceptibles de réagir à l'anode et que, d'autre part, deux espèces Ox_C et Ox_D sont susceptibles de réagir à la cathode. Supposons également que les potentiels d'équilibre des quatre couples redox mis en jeu sont tels que :

$$\text{Eeq}_D < \text{Eeq}_C < \text{Eeq}_B < \text{Eeq}_A.$$

La thermodynamique nous permet d'effectuer les prévisions suivantes :

- A l'anode, si on applique un potentiel d'électrode $E < \text{Eeq}_B$, il ne peut rien se passer ; si on a $\text{Eeq}_B < E < \text{Eeq}_A$, seul Red_B devrait être oxydé ; enfin, si $E > \text{Eeq}_A$, Red_B et Red_A devraient être oxydés. Prioritairement, devraient d'abord réagir les espèces pour lesquelles le potentiel d'équilibre est le moins élevé.

- A la cathode, si on applique un potentiel d'électrode $E > \text{Eeq}_C$, il ne peut rien se passer ; si on a $\text{Eeq}_D < E < \text{Eeq}_C$, seul Ox_C devrait être réduit ; enfin, si $E < \text{Eeq}_D$, Ox_D et Ox_C devraient être réduits. Prioritairement, devraient d'abord réagir les espèces pour lesquelles le potentiel d'équilibre est le moins faible.

Ainsi, la tension thermodynamique, ΔE_{th} , devrait avoir la valeur la plus faible possible, c'est-à-dire ($\text{Eeq}_B - \text{Eeq}_C$) dans notre exemple. Toutefois, certaines réactions qui sont attendues suite à l'étude thermodynamique du système sont caractérisées par une cinétique très lente, de telle sorte qu'elles ne sont pas observées expérimentalement. Pour les réactions qui ont effectivement lieu, la valeur de ΔE_{th} prend alors une valeur plus élevée. Nous verrons de tels exemples dans le paragraphe « Applications aux électrolyseurs industriels ».

Ainsi, dans l'eau, la réduction de cations tels que Zn^{2+} ne devrait pas être possible car la réduction des protons ou des molécules d'eau est thermodynamiquement attendue. Pourtant, il est possible d'électrodéposer le zinc à partir d'une solution de sulfate de zinc (voir ci-après) car la cinétique de cette réaction est très rapide, comparée à celle du dégagement d'hydrogène. De la même façon, la réduction de cations alcalins dans l'eau est caractérisée par un potentiel d'équilibre très négatif. Cette réaction a pourtant lieu sur cathode de mercure ; on forme en effet un amalgame du métal alcalin car la réaction de dégagement d'hydrogène, thermodynamiquement prévisible est bloquée à cause de sa cinétique très lente sur mercure. Cette propriété est mise à profit dans la technique électroanalytique appelée polarographie et dans les cellules d'électrolyse chlore/soude.

Dans un générateur, les réactions qui ont lieu aux électrodes sont fonction des matières actives (anodique et cathodique) qui ont été introduites. On montrera, dans le paragraphe « Applications aux générateurs électrochimiques », qu'il existe des générateurs en milieu aqueux dont la tension thermodynamique de cellule (appelée aussi force électromotrice et notée f.e.m. ci-après) est anormalement élevée. En d'autres termes, certains composés trop réactifs ne devraient pas pouvoir être observés dans le solvant choisi. Ici encore, les considérations cinétiques sont déterminantes.

Aspects cinétiques

Le sens d'évolution spontanée du système électrochimique symbolisé par la réaction-bilan conventionnelle (3)

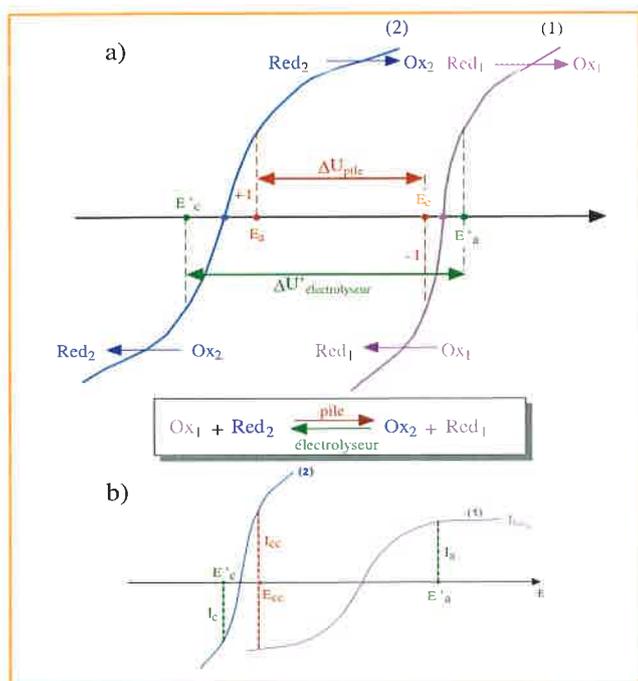


Figure 1 - Courbes intensité-potential pour les deux électrodes d'une cellule électrochimique.

a) Visualisation de la différence de potentiel aux bornes (chutes ohmiques négligées).

b) Mise en évidence d'un courant limité par le transport de matière dans un électrolyseur et d'un courant de court-circuit dans une pile.

correspond à l'oxydation de l'espèce Red_2 à l'anode et à la réduction de l'espèce Ox_1 à la cathode. La vitesse d'une réaction s'écrit : $v = \frac{d\xi}{dt}$.

L'intensité du courant électrique qui circule dans la cellule permet d'avoir accès directement à la vitesse de la réaction électrochimique : $I = nFv$. Par convention : $I > 0$ pour une oxydation et $I < 0$ pour une réduction. Dans un électrolyseur, l'anode est le siège d'un courant $+I$, tandis que le courant $-I$ s'écoule à la cathode.

Lorsqu'une électrode est le siège d'une réaction, son potentiel $E(I)$ dépend du courant qui s'écoule. La surtension de l'électrode, η , est une fonction de I qui est définie comme la différence entre le potentiel $E(I)$ et le potentiel d'équilibre donné par la relation de Nernst : $\eta(I) = E(I) - E_{eq}$. Les surtensions sont des termes liés à la cinétique des réactions aux électrodes qui fait intervenir le transfert de charge et le transport de matière. Dans certains cas, la relation de Tafel est vérifiée ; on a alors, par exemple pour la surtension anodique : $\eta_a = b_a \log I/I_0$, où b_a est la pente de Tafel anodique et I_0 le courant d'échange. Quel que soit le type de cellule électrochimique (générateur ou électrolyseur), la surtension anodique est positive et la surtension cathodique est négative, ainsi que le montre l'inégalité de Pourbaix-De Donder : $\eta | I \geq 0$ [3].

Différence de potentiel aux bornes d'une cellule en fonctionnement

Pour un électrolyseur, la différence de potentiel $\Delta U'$ aux bornes, lorsqu'il s'écoule un courant I , est donnée par la relation (9) :

$$\Delta U' = \Delta E_{th} + \eta_a + |\eta_c| + \Sigma R_f I. \quad (9)$$

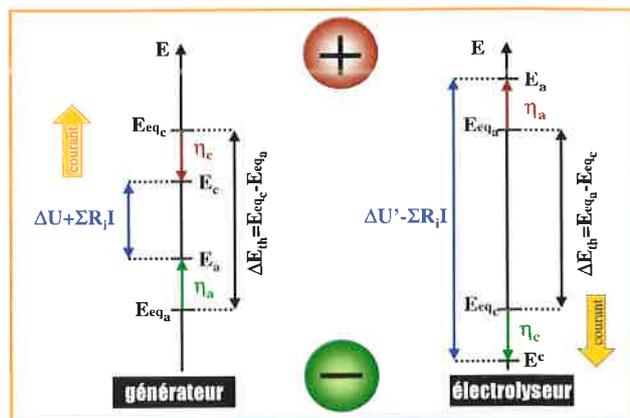


Figure 2 - Différence de potentiel aux bornes d'un générateur ou d'un électrolyseur (η_a et $|\eta_c|$ ont été prises arbitrairement égales). La flèche indique le sens d'écoulement du courant dans la cellule.

Le premier terme est le potentiel thermodynamique de la cellule (différence de potentiel à courant nul), visible sur la figure 1a et sur la figure 2, et qui se calcule grâce à la connaissance des potentiels d'équilibre des deux réactions aux électrodes. η_a et η_c sont les surtensions anodique et cathodique, respectivement. Enfin, le terme de chute ohmique inclut les pertes par effet Joule dans l'électrolyte, les électrodes et le séparateur éventuel.

Les deux types de contributions (thermodynamique et cinétique) sont visibles sur la figure 1a, sur laquelle on a reporté les courbes intensité-potential correspondant à des réactions ayant lieu aux électrodes « 1 » et « 2 », avec l'hypothèse arbitraire $E_{eq1} > E_{eq2}$. Les chutes ohmiques ne sont pas visualisées sur cette figure.

En pratique, dans un électrolyseur, le courant est limité à cause de la cinétique de transfert de matière. Cette situation est décrite sur la figure 1b, pour laquelle on a émis l'hypothèse qu'il existait un courant limite anodique $I_{lim,a}$.

Un électrolyseur peut être caractérisé par deux grandeurs adimensionnelles : le rendement faradique, ϕ , est défini comme le rapport de la charge théorique nécessaire pour faire la réaction-bilan souhaitée et de la charge totale écoulée ; le rendement en tension, γ , est tel que : $\gamma = \phi \Delta E_{th} / \Delta U'$. On notera que $\Delta E_{th} / \Delta U'$ est égal au rapport de l'énergie électrique minimale théoriquement nécessaire à la réaction et de l'énergie électrique consommée.

Un industriel souhaite que la réaction bilan qui l'intéresse possède un rendement faradique élevé, proche de 1. En revanche, si le rendement faradique est très inférieur à 1, ceci signifie qu'il existe une ou des réaction(s) concurrente(s) ayant lieu à une vitesse comparable à celle de la réaction souhaitée. La cellule ne peut plus être caractérisée par une valeur unique de ΔE_{th} .

En résumé, bien que ΔE_{th} soit une grandeur thermodynamique, son utilisation pour décrire le système nécessite de connaître les réactions qui ont effectivement lieu (à une vitesse suffisante) et non simplement celles qui sont favorisées par la thermodynamique.

Pour un générateur, la différence de potentiel délivrée ΔU s'écrit :

$$\Delta U = \Delta E_{th} - \eta_a - |\eta_c| - \Sigma R_f I. \quad (10)$$

Cette fois, les termes cinétiques et les chutes ohmiques se retranchent de la tension thermodynamique de cellule (voir figure 2). Lorsque l'intensité du courant I augmente, les

surtensions et les chutes ohmiques augmentent, donc ΔU diminue. La valeur maximale du courant est obtenue lorsque le potentiel de l'anode est égal au potentiel de la cathode. Les deux électrodes sont alors en court-circuit et le courant prend la valeur maximum i_{cc} (voir figure 1b). En pratique, il n'est évidemment pas recommandé, lorsque l'on utilise un générateur, d'atteindre ce cas extrême, mais cette situation de pile en court-circuit se rencontre dans le cas de la corrosion électrochimique. La réaction anodique est alors l'oxydation d'un métal, la réaction cathodique est la réduction de l'oxygène dissous ou des protons ; le courant de court-circuit est appelé courant de corrosion et le potentiel mixte mis en jeu est le potentiel de corrosion. On définit dans ce cas une nouvelle grandeur : la polarisation de l'électrode (différence entre son potentiel lorsqu'il s'écoule un courant I et son potentiel à courant nul). Ce phénomène de pile en court-circuit est également mis en jeu dans le cas de la réduction de l'eau par un amalgame de sodium dans un « décomposeur d'amalgame », dispositif utilisé dans l'électrolyse chlore/soude en relation avec des électrolyseurs à cathode de mercure (voir ci-après).

Transport de matière

Dans un électrolyte (conducteur ionique), le courant est transporté par les ions (principalement phénomène de migration). Les ions positifs s'écoulent selon le sens conventionnel du courant, les ions négatifs en sens inverse. La fraction du courant, I_i , transportée par l'ion « i » est appelée nombre de transport t_i de cet ion. C'est une grandeur adimensionnelle :

$$t_i = \frac{I_i}{I_{\text{total}}} = \frac{u_i C_i |z_i|}{\sum_k u_k C_k |z_k|} \quad \text{avec} \quad \sum_k t_k = 1, \quad (11)$$

Dans cette formule, qui fait intervenir tous les ions « k » de la solution, u représente la mobilité, z la charge et C la concentration. Deux cas particuliers retiendront notre attention :

- en présence d'un électrolyte support très concentré par rapport à l'ion électroactif « i », t_i tend vers 0 car le dénominateur est très grand par rapport au numérateur ;
- en présence d'un seul électrolyte, les deux nombres de transport pour le cation et l'anion s'écrivent respectivement t^+ et t^- et les relations (11) se simplifient :

$$t^+ = \frac{u^+}{u^+ + u^-} \quad \text{et} \quad t^- = \frac{u^-}{u^+ + u^-} \quad \text{avec} \quad t^+ + t^- = 1. \quad (12)$$

S'il y a un séparateur dans la cellule, celui-ci sera traversé par des ions qui assurent le passage du courant. Il existe des séparateurs particuliers qui ne se laissent traverser que par un seul type d'ions. Ainsi, les membranes échangeuses de cations, telles que le Nafion qui est utilisé dans les cellules chlore/soude à membrane, ne sont perméables qu'aux cations ($t^+ \approx 1$ et $t^- \approx 0$). Les membranes échangeuses d'anions ne se laissent traverser que par les anions. De même, les céramiques en oxyde de zirconium dopé à l'yttrium possèdent une conductivité ionique par les ions O^{2-} qui est remarquable à très haute température (de l'ordre de 1 000 °C). Elles sont utilisées en tant qu'électrolytes solides dans les piles à combustible de type SOFC.

Intéressons-nous à la matière électroactive qui est consommée à une électrode plane et qui doit être renouvelée en permanence. Elle est apportée à l'électrode par trois modes possibles : migration, diffusion et convection.

Le flux d'une espèce « i », J_i , est une grandeur vectorielle qui s'exprime en fonction du gradient de potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_i$ et de la vitesse d'écoulement du liquide, v :

$$\vec{J}_i = -\frac{C_i D_i}{RT} \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i + C_i \vec{v}. \quad (13)$$

D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce, a_i son activité et C_i sa concentration. Dans l'espace cartésien, l'opérateur $\vec{\nabla}$ est : $\frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}$.

Considérons que $a_i = C_i$ (pour les solutions suffisamment diluées) et que le transport de matière vers l'électrode plane est unidirectionnel selon l'axe des x . Par convention, l'axe des x est orienté de la surface de l'électrode vers le cœur de la solution, de sorte qu'un flux se dirigeant vers l'électrode sera compté négativement. La relation (13) devient :

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x} + C_i \vec{v}(x). \quad (14)$$

Dans l'expression (14), le premier terme est lié à la diffusion, le deuxième à la migration et le troisième à la convection. L'équation (14) est difficile à résoudre, mais peut être simplifiée dans certains cas. Par exemple, le terme lié à la migration s'annule pour des espèces électroactives non chargées ; de même, en présence d'un « électrolyte support » qui assure le transport du courant, la migration des espèces électroactives est négligeable et on peut adopter le modèle de la couche de Nernst. On a alors un régime de diffusion convective stationnaire avec gradient linéaire de concentration de l'espèce électroactive dans une zone de l'espace, d'épaisseur δ , proche de l'électrode et appelée couche de diffusion (voir figure 3). Cette couche d'électrolyte adjacente à la surface de l'électrode n'est pas affectée par la convection.

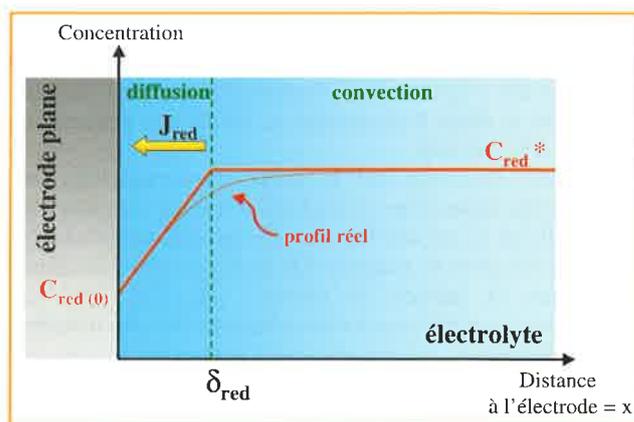


Figure 3 - Couche de Nernst : régime de diffusion convective stationnaire (cas d'un courant d'oxydation).

Dans le cas où une espèce Red (telle que Fe^{2+}) est consommée à l'électrode (courant d'oxydation), la concentration de cette espèce au cœur de la solution C_{red}^* est supérieure à celle à l'interface $C_{red(0)}$; le flux stationnaire de cette espèce au voisinage de l'électrode (en se limitant au phénomène de diffusion) est :

$$J_{red} = -D_{red} \text{grad} C_{red} \quad (15)$$

avec :

$$\text{grad} C_{red} = \frac{C_{red}^* - C_{red(0)}}{\delta_{red}} \quad (16)$$

Tableau I - Bilans partiels (pour 2 faradays écoulés) dans les compartiments anodique et cathodique d'un électrolyseur avec séparateur comportant une anode et une cathode en cuivre ; électrolyte : CuSO_4 .

Dans une telle cellule, le bilan global en CuSO_4 est nul.

Compartiment anodique	Compartiment cathodique
Réaction : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ gain de 1 mole de Cu^{2+}	Réaction : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ perte de 1 mole de Cu^{2+}
Migration : perte de t^+ mole de Cu^{2+} gain de t^- mole de SO_4^{2-}	Migration : gain de t^+ mole de Cu^{2+} perte de t^- mole de SO_4^{2-}
Bilan partiel : gain de t^- mole de CuSO_4	Bilan partiel : perte de t^- mole de CuSO_4

Le gradient de concentration est positif, J_{red} est donc négatif, ce qui montre que l'espèce consommée par la réaction est acheminée du cœur de la solution vers l'électrode. C'est le cas des espèces Fe^{2+} qui interviennent dans les boucles redox.

La valeur maximale du gradient de concentration est obtenue lorsque $C_{\text{red}(0)} = 0$. On atteint alors le courant limite anodique : $I_{\text{lim}_a} = n F S D_{\text{red}} C_{\text{red}}^* / \delta_{\text{red}}$.

Nous verrons comment intervient le transport de matière dans le bilan de matière dans un électrolyseur.

Bilan de matière dans un électrolyseur

Lorsque l'on s'intéresse au bilan de matière dans un électrolyseur qui ne comporte pas de séparateur, il suffit de tenir compte des réactions qui ont lieu aux électrodes. En revanche, lorsqu'un séparateur est présent, il faut faire les bilans partiels dans le compartiment anodique et le compartiment cathodique. On tient alors compte du processus de migration ionique à travers le séparateur (en général, on néglige la diffusion et la convection). Nos propos seront illustrés grâce à trois exemples.

Électroraffinage du cuivre : procédé à anode soluble

Soit un électrolyseur avec séparateur qui contient une solution de sulfate de cuivre de même concentration initiale dans les compartiments anodique et cathodique. Les deux électrodes sont en cuivre. Le bilan de matière pour le passage de 2 faradays est donné dans le *tableau I*.

En tenant compte des contre-ions, on vérifie bien que la neutralité électrique est respectée dans chaque compartiment. Les bilans partiels font apparaître une variation du nombre de mole de CuSO_4 , donc de la concentration de l'électrolyte, dans chacun des compartiments. Grâce à cette propriété, on peut tirer une méthode de détermination des nombres de transport : il suffit de mesurer par dosage la variation de la concentration ΔC , qui résulte du passage du courant (dans cet exemple ΔC est proportionnelle à t^-). Dans le *tableau I*, par souci de simplicité, les bilans ont été déterminés pour une charge écoulee égale à 2 faradays, soit presque $2 \times 10^5 \text{ C}$. En pratique, il conviendra de réaliser les expériences avec des charges q plus raisonnables, qui engendreront des variations des nombres de mole de sulfate de cuivre, Δn , plus faibles :

$$\Delta n = q t^- / 2F. \quad (17)$$

Le bilan global dans cet électrolyseur est nul car les bilans partiels se compensent. C'est un électrolyseur très particulier dans lequel il n'y a pas de réaction-bilan car la réaction qui a lieu à l'anode est l'opposée de celle qui a lieu

à la cathode. On a alors $\Delta E_{\text{th}} = 0 \text{ V}$. Ce type d'électrolyseur est utilisé dans un procédé d'hydrométallurgie : la purification du cuivre par le procédé à anode soluble (voir ci-après). En pratique, on ne met pas de séparateur et l'électrolyte est constitué par un mélange d'acide sulfurique et de sulfate de cuivre.

Si l'on s'intéresse à la consommation de matière au voisinage de la cathode, on constate que la réaction consomme 1 mole de Cu^{2+} pour 2 F écoulés ; or, la migration n'en amène que t^+ mole (pour CuSO_4 , on a : $t^+ = 0,4$ et $t^- = 0,6$). Le complément (t^- mole) est amené par diffusion.

Électrodéposition du cuivre : procédé à anode insoluble

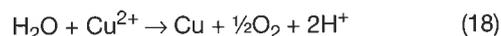
Dans un électrolyseur avec séparateur tel que celui considéré précédemment, on utilise le même électrolyte, le même matériau cathodique (cuivre) mais l'anode est inattaquable (en platine, par exemple). Le bilan de matière dans le compartiment cathodique pour le passage de 2 F est inchangé : perte de t^- mole de CuSO_4 (voir *tableau II*).

Tableau II - Bilans partiels (pour 2 faradays écoulés) dans les compartiments anodique et cathodique d'un électrolyseur avec séparateur comportant une anode en platine et une cathode en cuivre ; électrolyte : CuSO_4 .

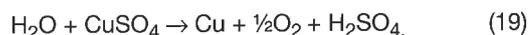
Compartiment anodique	Compartiment cathodique
Réaction : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ gain de 2 moles de H^+	Réaction : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ perte de 1 mole de Cu^{2+}
Migration : perte de t^+ mole de Cu^{2+} gain de t^- mole de SO_4^{2-}	Migration : gain de t^+ mole de Cu^{2+} perte de t^- mole de SO_4^{2-}
Bilan partiel : gain de 1 mole de H_2SO_4 et perte de t^+ mole de CuSO_4	Bilan partiel : perte de t^- mole de CuSO_4

En revanche, à l'anode, la réaction est différente : un dégagement de dioxygène a lieu et l'on gagne deux moles de H^+ . Les termes de migration sont inchangés si on estime que les compartiments sont suffisamment grands pour que les ions H^+ créés à l'électrode, loin du séparateur, n'aient pas le temps d'atteindre celui-ci et de le traverser. Le bilan partiel dans le compartiment anodique est : gain de 2 moles de H^+ , perte de t^+ mole de Cu^{2+} et gain de t^- mole de SO_4^{2-} (c'est-à-dire $1-t^+$ mole de SO_4^{2-}). On a donc un gain de 1 mole de H_2SO_4 et une perte de t^+ mole de CuSO_4 .

Le bilan global dans la cellule est alors un gain de 1 mole de H_2SO_4 et une perte de $t^+ + t^- = 1$ mole de CuSO_4 , ce qui était prévisible compte tenu de la réaction-bilan (18) qui ne tient compte que des réactions aux électrodes :



qui s'écrit aussi :



Ce type de cellule est aussi utilisé industriellement (mais avec un matériau anodique moins coûteux que le platine) pour préparer du cuivre par électrodéposition à partir de solutions de sulfate de cuivre. Il s'agit du procédé à anode insoluble. La tension thermodynamique de cellule est alors différente de 0 ; elle vaut :

$$\Delta E_{\text{th}} = E_{\text{eq}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E_{\text{eq}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}).$$

Cet exemple nous montre que la nature des matériaux d'électrode a une grande influence sur les réactions aux

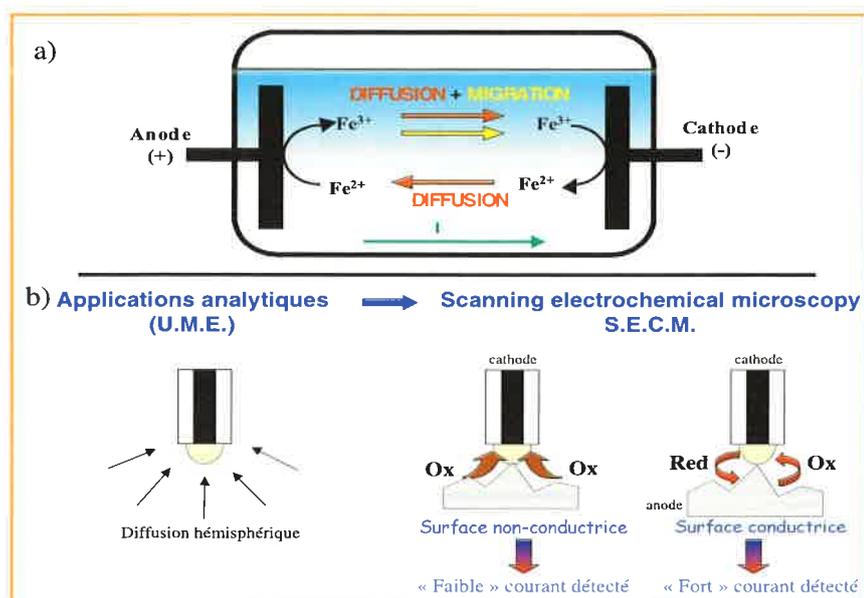


Figure 4 - Boucles redox : a) dans un électrolyseur, b) application analytique à la microscopie électrochimique à balayage (SECM).

électrodes (un matériau d'électrode peut participer à la réaction) et donc sur le bilan de matière qui a lieu dans un électrolyseur.

Notion de « boucle redox »

Dans un électrolyseur, lorsque l'électrolyte contient des impuretés Fe^{2+} et lorsque les valeurs des potentiels d'électrode le permettent, on peut avoir oxydation de Fe^{2+} à l'anode, engendrant des ions Fe^{3+} qui peuvent être réduits à la cathode, pour former à nouveau des ions Fe^{2+} , et ainsi de suite (voir figure 4a). Une partie du courant s'écoule donc en pure perte à cause de cette réaction parasite qui peut se dérouler indéfiniment. On dit que la cellule est le siège d'une boucle redox, appelée aussi navette électrochimique, qui contribue à l'abaissement du rendement faradique de la réaction-bilan souhaitée. L'apport de substance électroactive Fe^{3+} à la cathode a lieu par diffusion et migration tandis que l'apport de Fe^{2+} à l'anode n'a lieu que par diffusion.

Les boucles redox n'ont pas que des aspects négatifs : elles sont mises à profit dans la technique moderne d'investigation des propriétés locales des matériaux d'électrode appelée SECM pour « scanning electrochemical microscopy », ce que l'on peut traduire par microscopie électrochimique à balayage. Une sonde conductrice de type ultramicroélectrode (UME), i.e. un disque de rayon, r , de l'ordre du micromètre, est utilisée pour effectuer une cartographie d'un substrat [4] plongé dans une solution contenant une espèce Ox. Avec une UME, la matière électroactive est apportée à l'électrode par diffusion hémisphérique (et non par diffusion plane comme il a été vu précédemment). L'UME est d'abord placée dans la solution électrolytique à une distance, d , très éloignée du substrat. Le potentiel qui lui est appliqué est tel que le courant limite I_{lim_c} en réduction est atteint (il vaut $-4\pi r D_{\text{ox}} C_{\text{ox}}^*$). On a donc $I/I_{\text{lim}_c} = 1$ pour $d/r \gg 1$. Lorsque l'UME est approchée à une très faible distance d'un substrat isolant ($d/r < 1$), la diffusion des espèces Ox vers l'électrode est gênée et le rapport I/I_{lim_c} décroît fortement. Au contraire, si le substrat est conducteur et s'il est porté à un potentiel adéquat pour que puisse s'y dérouler la réaction d'oxydation, le courant détecté est amplifié par « effet de feedback »

(voir figure 4b). On a alors $I/I_{\text{lim}_c} > 1$ pour $d/r < 1$. Il est ainsi possible de détecter les zones électrochimiquement actives et celles qui ne le sont pas à la surface d'un matériau.

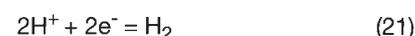
En conclusion de ce paragraphe, nous dirons que, dans les cellules comportant un séparateur, les bilans partiels dans les compartiments anodique et cathodique doivent être pris en compte ; ces bilans dépendent fortement de la nature des matériaux d'électrode.

Nous allons maintenant donner des exemples d'applications des concepts énoncés ci-dessus à des cellules industrielles (générateurs et électrolyseurs).

Applications aux générateurs électrochimiques

Générateurs en milieu aqueux

L'eau participe aux couples redox (20) et (21) soit en tant qu'espèce Red (couple 20), soit en tant qu'espèce Ox (couple 21 ou 22) :



ce dernier pouvant s'écrire, en milieu basique :



Les potentiels standard des couples (20) et (21) valent respectivement $E^\circ_{20} = 1,23 \text{ V}$ et $E^\circ_{21} = 0 \text{ V}$. Sur tous les diagrammes potentiel-pH figurent les deux droites parallèles d'équations : $E_{20} = E^\circ_{20} - 0,06 \text{ pH}$ et $E_{21} = -0,06 \text{ pH}$. Elles délimitent le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau, dont la largeur est de $1,23 \text{ V}$ quel que soit le pH (voir figure 5). Tout couple redox caractérisé par la demi-équation :



dont le point représentatif se situe, sur le diagramme de Pourbaix, au-dessus du domaine de stabilité de l'eau comporte une espèce Ox qui doit réagir sur le solvant H_2O selon :

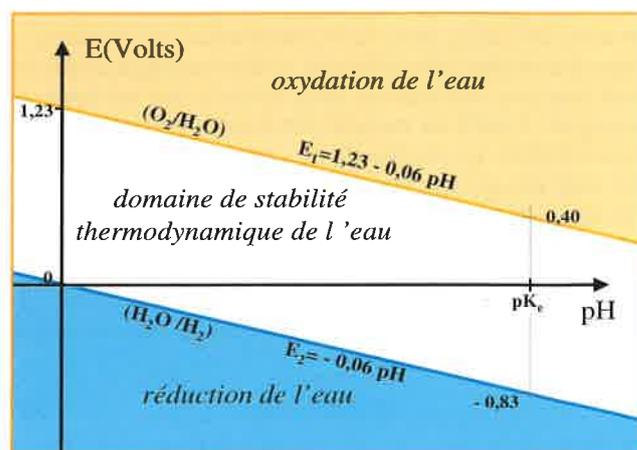
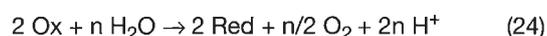
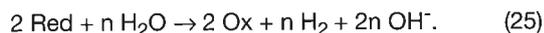


Figure 5 - Domaine de stabilité thermodynamique de l'eau sur un diagramme potentiel-pH à 25 °C.

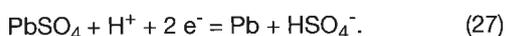
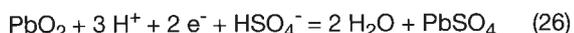
De la même façon, tout couple dont le point représentatif se situe, sur le diagramme de Pourbaix, au-dessous du domaine de stabilité de l'eau comporte une espèce Red qui doit réagir sur le solvant H₂O selon :



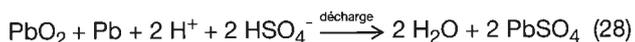
La conséquence de ceci est que, dans l'eau, la force électromotrice des générateurs devrait toujours être inférieure à 1,23 V. S'il existe néanmoins des générateurs à électrolyte aqueux qui possèdent une f.e.m. supérieure à cette valeur, c'est grâce à des raisons cinétiques.

Ainsi, les piles Leclanché et les piles alcalines ont une f.e.m. égale à 1,5 V. La masse active négative dans ces deux piles est le zinc. Ce métal, caractérisé par une valeur très négative du potentiel standard du couple Zn²⁺/Zn (-0,76 V) devrait réduire l'eau selon la réaction (25) et engendrer un dégagement de dihydrogène. Toutefois, la cinétique de cette réaction est ralentie grâce à l'emploi d'un inhibiteur de sorte que la corrosion du métal est lente. Il n'empêche qu'elle est inévitable ; ceci explique le phénomène d'autodécharge de ce type de générateur. Pour reprendre le slogan d'une ancienne publicité, il s'agit en fait de piles qui s'usent même si l'on ne s'en sert pas.

La situation est voisine pour l'accumulateur au plomb, pour lequel les demi-équations redox font intervenir le couple Pb^{IV}/Pb^{II} à la « positive » et le couple Pb^{II}/Pb⁰ à la « négative » :



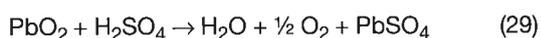
La réaction-bilan renversible (28) a lieu au cours de la décharge de l'accumulateur. La réaction opposée a lieu au cours de sa recharge.



Le potentiel thermodynamique de la cellule est bien supérieur à 1,23 V ; il s'écrit :

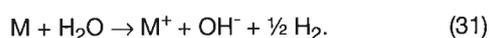
$$\Delta E_{\text{th}} = E_{\text{eq}}(\text{Pb}^{\text{IV}}/\text{Pb}^{\text{II}}) - E_{\text{eq}}(\text{Pb}^{\text{II}}/\text{Pb}^{\text{0}}) \approx 2 \text{ V.}$$

Cette valeur très élevée laisse présager qu'au moins l'une des masses actives est instable dans le solvant. En réalité, à la fois la masse active négative (le plomb) et la masse active positive (le dioxyde de plomb) sont instables dans l'électrolyte (solution aqueuse d'acide sulfurique). Les réactions (29) et (30) ont lieu à la « positive » et à la « négative » respectivement, et sont responsables de l'autodécharge de l'accumulateur :



Générateurs en milieu non aqueux

Le lithium est un métal caractérisé par un potentiel standard très négatif pour le couple Li⁺/Li (-3 V), d'où l'idée d'associer ce couple redox à un autre possédant une valeur élevée de E° afin de disposer d'un générateur de grande valeur de f.e.m. Par ailleurs, la faible masse molaire du lithium permettrait de disposer d'un générateur de grande énergie spécifique. Toutefois, en milieu aqueux, le lithium, comme tous les métaux alcalins M, réagit vivement selon la réaction (31) :

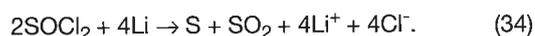


On devra donc choisir un électrolyte non aqueux. Ceci ne signifie pas que le lithium est incapable de réduire le solvant

non aqueux en question ; en fait, cette réaction est lente grâce à la formation, à la surface du métal, d'une couche passive qui protège celui-ci d'une attaque en profondeur. Une des meilleures illustrations de ces propos est certainement l'exemple de la pile Li/SOCl₂. Dans cette pile, qui a donné lieu à un important développement industriel, la f.e.m. est voisine de 3,5 V. L'électrolyte est une solution de tétrachloroaluminate de lithium dans le chlorure de thionyle. Les demi-réactions suivantes sont mises en jeu :



de telle sorte que la réaction-bilan non-renversible ayant lieu au cours de la décharge correspond à la réduction du solvant par le lithium :

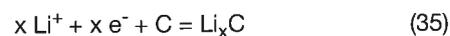


Compte tenu du fait que la masse active cathodique est liquide (il s'agit du solvant lui-même), cette pile est dite pile à cathode liquide. Un collecteur d'électrons en carbone est nécessaire à la « positive ».

Au contact du solvant, le lithium s'oxyde instantanément, se recouvrant d'une fine couche passivante de chlorure de lithium, suffisamment compacte pour le protéger d'une attaque profonde. Lorsque la pile est sollicitée, la couche se laisse traverser par les ions Li⁺. Elle se comporte en quelque sorte comme un conducteur ionique ; au besoin, elle se fissure si le courant qui doit s'écouler est très important, et se reconstitue lorsque la pile n'est plus sollicitée. Par conséquent, dans cet exemple, c'est grâce à la cinétique lente de réduction du solvant par le lithium que ce type de générateur performant peut exister.

Après avoir donné un exemple de générateur au lithium non rechargeable (pile), donnons maintenant un exemple de générateur rechargeable : l'accumulateur lithium-ion. Le lithium métallique ne convient pas comme masse active anodique car, à la recharge, se forment des dendrites qui occasionnent des courts-circuits. Aussi, le carbone lithié Li_xC est utilisé en tant que matériau anodique. Il s'agit d'un composé d'intercalation du lithium dans le carbone ; la stoechiométrie maximum est de un lithium pour six atomes de carbone lorsque le matériau hôte est le graphite. On a alors x = 1/6. Des valeurs supérieures peuvent être obtenues avec du carbone amorphe [5-6].

Le matériau cathodique est aussi un composé d'intercalation du lithium, de type oxyde métallique. Dans les accumulateurs lithium-ion développés par Sony au Japon, il s'agit de CoO₂, mais l'utilisation de Mn₂O₄, voire de V₂O₅ est possible ; au cours de la décharge, les ions Li⁺ pénètrent dans la structure du matériau hôte ; ils peuvent se désintercaler au cours de la recharge [7]. L'électrolyte est une solution d'un sel de lithium (LiPF₆, LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄...) dans un solvant non aqueux tel que le carbonate de propylène ou un mélange de solvants du même type. Les demi-réactions sont, par exemple dans le cas où le matériau cathodique est V₂O₅ :



et la réaction-bilan au cours de la décharge est :



On remarquera qu'au cours de la réaction (37), l'insertion d'un ion lithium s'accompagne de la variation du nombre

d'oxydation de l'un des ions vanadium dans la structure hôte (+V → + IV), de sorte que l'entité reste électriquement neutre. Dans ce générateur, on observe qu'à la première charge, la quantité d'électricité mise en jeu est supérieure à celle observée au cours des charges suivantes. Ce phénomène est lié à la formation d'une couche passivante à l'interface carbone lithié/électrolyte. Cette couche est appelée quelquefois SEI pour « solid electrolyte interphase ». Sa composition est souvent mal connue ; elle résulte de la réaction de réduction du solvant par la matière active anodique.

Piles à combustible

Les piles à combustible sont des générateurs de type ouvert, dans lesquels on introduit un combustible et un comburant afin de réaliser une réaction non-réversible de combustion à $\Delta_r G$ négatif. L'énergie chimique de cette réaction est convertie en énergie électrique. De grands espoirs reposent actuellement sur l'utilisation du dihydrogène en tant que combustible [8] ; le comburant est le dioxygène (pur ou contenu dans l'air) et la réaction s'écrit :



engendrant ainsi une f.e.m. de 1,23 V si l'on travaille à 25 °C. Il existe plusieurs types de piles à combustible basés sur cette réaction-bilan ; ils se distinguent par la nature de l'électrolyte et des matériaux d'électrode et par la température de fonctionnement. Sans entrer dans les détails, nous nous bornerons à illustrer les phénomènes de transport qui ont lieu dans deux types de générateurs.

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons

Elle est appelée PEMFC pour « proton exchange membrane fuel cell » [9]. L'électrolyte est un polymère de type Nafion, de sorte que le transport du courant est essentiellement assuré par les ions H^+ qui migrent en son sein. On a alors $t^+ \approx 1$. La température de fonctionnement est inférieure à 100 °C.

La pile à combustible à oxyde solide

Dans ce type de générateur appelé SOFC pour « solid oxide fuel cell », l'électrolyte solide est une céramique en zirconie yttrée [10] qui est un conducteur ionique à haute température par les ions oxydes O^{2-} . On a alors $t^- \approx 1$. La température de fonctionnement est comprise entre 750 et 1 000 °C.

Applications aux électrolyseurs industriels

Nos propos seront illustrés par deux exemples déjà cités brièvement ci-dessus : l'hydrométallurgie et la préparation électrochimique du chlore et de la soude, car ces deux procédés présentent un grand intérêt économique [11].

Hydrométallurgie

L'hydrométallurgie regroupe l'ensemble des procédés métallurgiques faisant intervenir une étape d'électrolyse en milieu aqueux. On distingue, d'une part, le procédé d'électroraffinage (qui ne concerne que le cuivre) et, d'autre part, les procédés de préparation des métaux par électrolyse de solutions aqueuses de sels métalliques. Ces dernières sont obtenues par exemple par traitement à l'acide

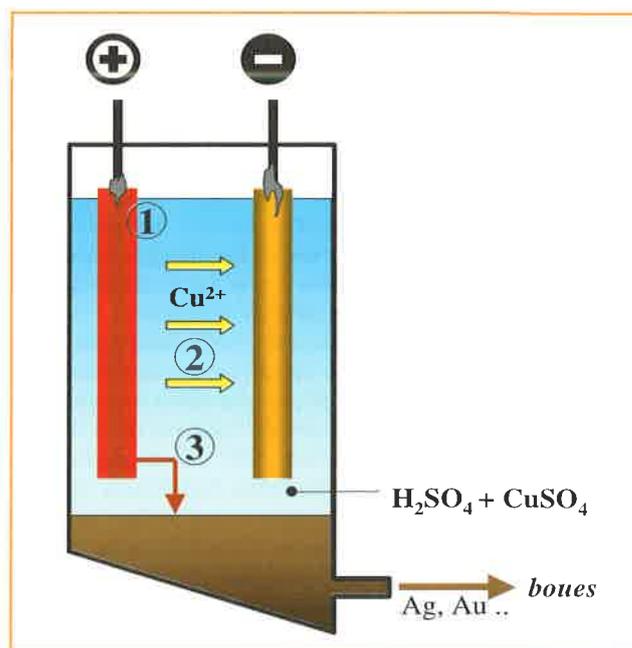


Figure 6 - Électroraffinage du cuivre :

- 1) les métaux moins nobles que le cuivre passent en solution et ne se déposent pas à la cathode ;
- 2) le cuivre se dissout et se dépose à la cathode ;
- 3) les métaux plus nobles que le cuivre sédimentent au fond de la cellule.

sulfurique du produit de grillage des minerais se présentant sous forme de sulfures.

L'électroraffinage du cuivre est réalisé à l'échelle industrielle. Ce procédé électrolytique consiste à porter l'anode de cuivre impur à un potentiel anodique suffisant pour que le cuivre et les métaux moins nobles que ce dernier soient oxydés (étain, plomb) et passent en solution dans l'électrolyte (voir figure 6). Toutefois, ce potentiel est insuffisant pour que les impuretés constituées de métaux plus nobles que le cuivre (argent et or) puissent être oxydées. Elles tombent alors au fond de la cellule et constituent la boue anodique qui est valorisée au cours d'une étape ultérieure. Le potentiel de la cathode est tel que le cuivre est le seul métal qui puisse se déposer. L'électrolyte est une solution de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique.

Dans ce type d'électrolyseur, la tension thermodynamique est nulle (voir précédemment). La différence de potentiel aux bornes $\Delta U'$ se résume aux surtensions (relativement faibles) et aux chutes ohmiques. Elle ne dépasse pas 0,4 V pour une densité de courant de 3 A/dm² [12].

Il est également possible, à partir du même électrolyte, de produire du cuivre par électrolyse avec des anodes insolubles en Pb/PbO₂, sur lesquelles a lieu un dégagement de dioxygène. Le cuivre se dépose à la cathode. La tension thermodynamique de cellule vaut alors 0,9 V, et la différence de potentiel aux bornes de la cellule est supérieure à 2 V pour une densité de courant de l'ordre de 1,3 A/dm².

De la même façon, 80 % du zinc est aujourd'hui produit par un procédé hydrométallurgique à anode insoluble. L'électrolyte est une solution de sulfate de zinc et d'acide sulfurique. L'anode est de type Pb/PbO₂.

D'un point de vue thermodynamique, le dépôt de zinc sur cathode de zinc n'est pas favorisé car le potentiel d'équilibre $E_{\text{eq}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ est très inférieur à $E_{\text{eq}}(\text{H}^+/\text{H}_2)$. Au contraire, le

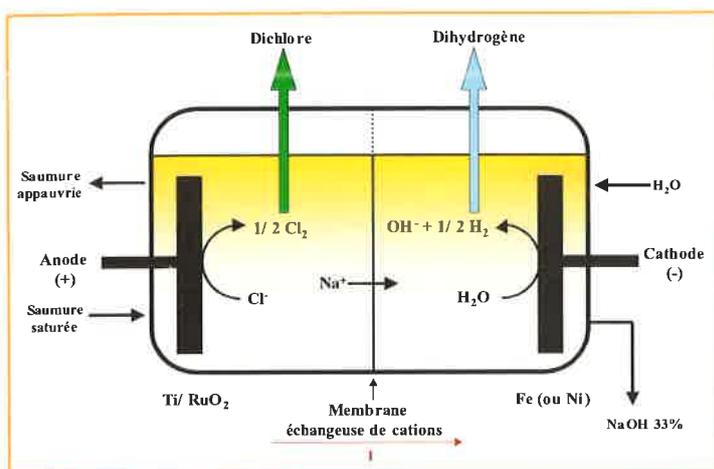


Figure 7- Électrolyseur chlore/soude à membrane.

dépôt de cuivre sur cuivre du procédé précédemment étudié, pour lequel on avait $E_{eq}(Cu^{2+}/Cu) > E_{eq}(H^+/H_2)$, était un phénomène thermodynamiquement favorisé. Il n'empêche, le dépôt de zinc est possible pour des raisons cinétiques : dans les conditions expérimentales ci-dessus, la densité de courant d'échange pour le couple Zn^{2+}/Zn est 10^{10} fois plus élevée que celle correspondant au couple H^+/H_2 sur électrode de zinc [11].

Électrolyseurs chlore/soude

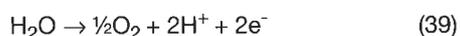
La production de dichlore et de soude par électrolyse de solutions aqueuses concentrées de chlorure de sodium (concentration voisine de 5 mol.L^{-1}) et la production d'aluminium en milieu fondu sont les deux plus importants procédés d'électrochimie préparative [13].

Pour le procédé chlore/soude, trois sortes de cellules d'électrolyse sont actuellement utilisées, qui comportent toutes des anodes en titane recouvertes d'une couche électrocatalytique d'oxyde de ruthénium et d'oxyde de titane. Les cellules à cathode de mercure ne comportent pas de séparateur. Les cellules à diaphragme comportent des cathodes en acier et un séparateur microporeux en amiante ; les cellules à membrane comportent également des cathodes en acier, mais le séparateur est une membrane échangeuse de cations (voir figure 7).

Sans entrer dans le détail de fonctionnement de ces électrolyseurs, décrit par ailleurs [11], nous focaliserons notre intérêt sur les deux points suivants qui constituent le fil directeur de cet article :

- Le transport du courant dans les cellules à membrane, qui est essentiellement assuré par les cations Na^+ . La membrane sépare le compartiment anodique, qui contient une solution concentrée de chlorure de sodium acidifié, à pH voisin de 3 afin d'éviter la dismutation du dichlore produit, et le compartiment cathodique, qui contient une solution d'hydroxyde de sodium concentré ($pH > 14$).

- La tension thermodynamique de cellule, qui dépend du type de cellule. A l'anode, deux réactions sont en compétition :



Compte tenu des valeurs des potentiels standard des deux couples mis en jeu et des activités des espèces

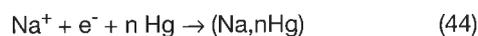
électroactives, on a : $E_{eq}(O_2/H_2O) < E_{eq}(Cl_2/Cl^-)$. La thermodynamique prévoit donc que le dégagement de dioxygène est favorisé. Toutefois, la cinétique de dégagement de O_2 est lente sur beaucoup de matériaux, en particulier sur Ti/TiO_2-RuO_2 , matériau électrocatalytique vis-à-vis du dégagement de dichlore. C'est donc cette dernière réaction qui a lieu, et $E_{eq}(Cl_2/Cl^-)$ doit être pris en compte pour le calcul de la tension thermodynamique de cellule. Le dégagement de dioxygène, bien que très lent, est inévitable, de sorte que le dichlore produit contient toujours des traces de dioxygène. Si la cathode est en acier, il se forme du dihydrogène selon la réaction (41) :



En effet, la réduction des ions sodium pour engendrer un dépôt métallique de sodium selon (42) n'est pas observée en milieu aqueux :



En revanche, si la cathode est en mercure, la solution de chlorure de sodium en contact avec l'électrode est à $pH = 3$ et on doit envisager, d'une part, la réduction des ions H^+ selon (43) et, d'autre part, la réduction des ions sodium conduisant à la formation d'un amalgame selon l'équation (44) :



La notation (Na,nHg) dans la réaction (44) symbolise un alliage liquide sodium/mercure à faible teneur en sodium et non un composé à stoechiométrie définie. Les potentiels standard des deux couples $E^\circ(Na^+/Na,nHg)$ et $E^\circ(Na^+/Na)$ diffèrent légèrement, mais les potentiels d'équilibre que l'on calcule en connaissant les activités des espèces électroactives sont tels que $E_{eq}(Na^+/Na,nHg) \ll E_{eq}(H^+/H_2)$. Bien que la réaction de dégagement de dihydrogène soit considérablement favorisée par la thermodynamique, cette réaction est si lente sur électrode de mercure que c'est la formation d'amalgame de sodium qui est observée (cette propriété est aussi mise à profit en polarographie pour étudier sur cathode de mercure la réduction de divers cations métalliques sans être gêné par la réduction de l'eau). Ainsi, la tension thermodynamique de cellule s'écrit :

$$\Delta E_{th} = E_{eq}(Cl_2/Cl^-) - E_{eq}(Na^+/Na,nHg) = 1,31 - (-1,85) = 3,16 \text{ V}$$

pour les cellules à cathode de mercure, et :

$$\Delta E_{th} = E_{eq}(Cl_2/Cl^-) - E_{eq}(H_2O/H_2) = 1,31 - (-0,84) = 2,15 \text{ V}$$

pour les cellules à cathode d'acier (à membrane ou à diaphragme).

Cette différence de l'ordre de 1 V se répercute aussi par une différence de l'ordre de 1 V sur la différence de potentiel totale $\Delta U'$ aux bornes de ces deux types de cellules, dans les conditions habituelles de fonctionnement.

Enfin, pour illustrer les propos précédents par un dernier exemple, nous évoquerons la décomposition des amalgames de sodium dans le procédé chlore/soude à cathode de mercure. Dans les cellules à cathode d'acier, la soude et le dihydrogène sont directement produits dans le compartiment cathodique de l'électrolyseur. Au contraire, dans une cellule à cathode de mercure, on forme à la cathode un amalgame liquide de sodium. Ce dernier est pompé en continu et traité par l'eau dans un réacteur annexe appelé décomposeur (voir figure 8a). On y introduit la quantité d'eau

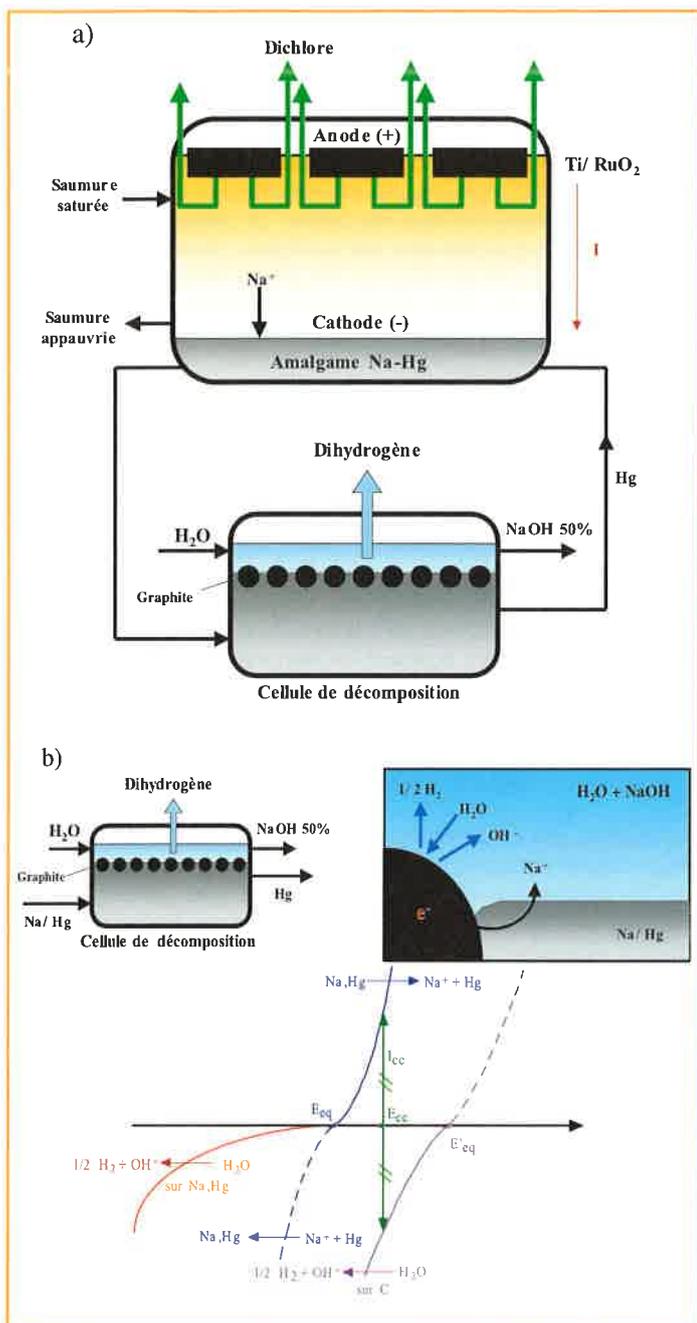
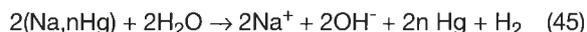


Figure 8 - Électrolyseur chlore/soude à cathode de mercure. a) Dispositif complet : cellule + décomposeur d'amalgame, b) Principe de fonctionnement du décomposeur d'amalgame.

nécessaire et suffisante pour obtenir de la soude à 50 % directement commercialisable. La réaction globale mise en jeu (45) résulte de la combinaison des réactions (41) et (44) :



Toutefois, un amalgame de sodium ne réagit pas violemment avec l'eau comme le sodium métallique car cette réaction provoque un dégagement de dihydrogène sur mercure, et nous savons que ce phénomène est doté d'une cinétique très lente. C'est pourquoi le réacteur est rempli de sphères de graphite qui « catalysent » la décomposition. En pratique, la cinétique de dégagement de H_2 est considérablement plus rapide sur graphite que sur mercure (voir figure 8b) ; l'eau se réduit donc facilement sur ce matériau tandis que le sodium s'oxyde par ailleurs. Le décomposeur se comporte dès lors

comme une pile court-circuitée, dans laquelle le « courant de corrosion » lié à la décomposition de l'amalgame est très intense ; ceci est une condition nécessaire pour le recyclage en continu du mercure dans la cellule d'électrolyse.

Conclusion

Nous avons illustré, grâce à des exemples mettant en jeu des électrolyseurs, que le calcul de la tension réversible de cellule, ΔE_{th} , grandeur thermodynamique, nécessitait la connaissance de la cinétique des réactions pouvant avoir lieu aux électrodes, car ne seront observées (et prises en compte pour le calcul de ΔE_{th}) que les réactions qui ont lieu avec une vitesse suffisante.

La préparation par électrolyse de certains composés (tels que le dichlore), bien que non-favorable d'après les prévisions thermodynamiques, est rendue possible en jouant sur le fait que la réaction thermodynamiquement favorable est très lente (dégagement de dioxygène).

Nous avons aussi montré que l'existence même de certains générateurs de force électromotrice élevée était due au fait que les masses actives (anodique ou cathodique) ne réagissaient que très lentement sur le solvant.

La prise en compte simultanée de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique est donc une nécessité.

Enfin, nous avons également insisté sur le fait que le transport des espèces électroactives jouait un rôle fondamental, et que la migration n'était pas le seul mode d'apport de matière à l'électrode.

Références et notes

- [1] Pourbaix M., *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 40.
- [2] Encore appelé « potentiel de cellule à circuit ouvert » (cf. P.W. Atkins, *Chimie Physique*, 6^e éd., De Boeck Université, Paris, 2000, p. 258).
- [3] Besson J., *Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques*, Ellipses, Paris, 1984, p. 248.
- [4] Bard A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical methods*, 2^e éd., J. Wiley, New York, 2001, p. 669.
- [5] Scrosati B., *Modern batteries*, 2^e éd., C.A. Vincent et B. Scrosati (eds.), Arnold, Londres, 1997, p. 198.
- [6] Kaplan B., thèse de doctorat (université Paris VI), 2002.
- [7] Kaplan B., Groult H., Kumagai N., Komaba S., Lantelme F., *Electrochemistry*, 2001, 69, p. 592.
- [8] Dupont-Roc G., Schulz P., Borg P., Fouré M., Le Breton D., *L'Actualité Chimique*, déc. 2001, p. 11.
- [9] Alleau T., Barbier F., *L'Actualité Chimique*, déc. 2001, p. 48.
- [10] Fauvarque J.-F., *L'Actualité Chimique*, janv.-fév. 1992, p. 87.
- [11] Vignes J.-L., André G., Kapala F., *Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux*, 7^e éd., Centre de ressources pédagogiques en chimie, Union des Physiciens, Société Française de Chimie, 1997-98 (disponible sur le site web www.sfc.fr).
- [12] Devilliers D., Tillement O., Vogler M., *L'Actualité Chimique*, janv.-fév. 1992, p. 5.
- [13] Mahé É., *Revue du Palais de la Découverte*, N° 266, 1999.

Cet article fait suite à la conférence présentée à l'occasion des 19^e JIREC (La Baume les Aix, 14-17 mai 2002), et a été publié dans le *Bulletin de l'Union des Physiciens de décembre 2002*.



D. Devilliers

Didier Devilliers¹ est professeur et Éric Mahé² est maître de conférences à l'université Pierre et Marie Curie*.

* Laboratoire LI2C-Électrolytes et électrochimie UMR CNRS 7612, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

Tél : 01 44 27 36 77. Fax : 01 44 27 38 56.

- [1] E-mail : devill@ccr.jussieu.fr
- [2] E-mail : mahe@ccr.jussieu.fr



E. Mahé

Sciences : la constante du petit écran

Colin Droniou

On continue ce mois-ci notre voyage à travers les émissions scientifiques. Après la radio, la télévision se dévoile. Depuis 10 ans, les responsables des programmes se sont rendus compte que les sciences prenaient une part de plus en plus importante dans une société d'images. Ils font maintenant tout pour attirer le plus de téléspectateurs. Il y en a donc pour tous les goûts, sous toutes les formes, sur presque toutes les chaînes hertziennes. Seule TF1, dont les détracteurs dénoncent la « logique commerciale », est en marge et ne propose rien pour les esprits curieux et scientifiques.

France 2

Avec 3 émissions au programme, France 2 présente l'offre scientifique la plus étoffée des 6 chaînes dites « classiques ».

« Rayons X »

Avec cette émission, le lundi soir après le journal télévisé, France 2 a réussi à faire sortir les frères Bogdanoff, les animateurs « virtuels », de leurs laboratoires de recherches. Les clones d'Igor et Grichka animent cette ultra-courte émission scientifique qui fait la part belle aux techniques du numérique.

La première a eu lieu le 5 octobre dernier. Depuis, le succès de cette télédiffusion ne cesse de grimper. Initialement à 10 %, les parts d'audience se situent aujourd'hui autour de 12 %. Avec régularité, les animateurs parviennent à fidéliser les téléspectateurs curieux. Les jeunes se montrant les plus demandeurs. *Rayons X* est rediffusée les mercredi et vendredi après-midi et le dimanche matin.

« Deux minutes, c'est un rendez-vous très synthétique », déclare Grichka. D'autant plus que les animateurs ont choisi un spectre très large de disciplines scientifiques. Pour ce qui concerne la chimie, ils devraient bientôt s'intéresser aux



L'air songeur de Grichka, caractéristique des Bogdanoff.

nouveaux matériaux et aux nanotechnologies. L'éventail va des sciences « dures » à des aspects plus scientifiques de problèmes ordinaires. L'objectif de la fratrie Bogdanoff est d'apporter une réponse simple à une question compliquée. « Les thèmes sont simplifiés, voire simplificateurs », rassurent-ils cependant.

Passionnés de science-fiction, Igor et Grichka avaient déjà eu l'occasion de s'exprimer à la télévision. C'était au début des années 1980, sur TF1. Depuis, ils ont chacun décroché une thèse (mathématiques pour Grichka, physique pour Igor) et sont devenus chercheurs. Actuellement, l'université occupe encore environ 50 % de leur temps.

Ce sont leurs goûts qui modèlent l'émission. Leur leitmotiv : « Mémoire, savoir, espoir ». Ce qui revient à faire comprendre au public les enjeux de la modernité en rappelant le passé et le présent des sciences, tout en lui faisant prendre conscience de son importance dans le futur. L'objectif qu'ils cherchent à atteindre, c'est « l'interconnexion des attitudes du grand public face au monde qui l'entoure ». Le moyen qu'ils ont trouvé pour y parvenir, ce sont les images de synthèse et le numérique : les technologies de l'avenir. 90 % de l'émission est réalisée sur ce modèle. La numérisation prend 15 à 20 minutes par image. Cela nécessite 28 ordinateurs qui travaillent 24h/24.

Dans un premier temps, les représentations des deux frères et les décors de base ont été numérisés puis stockés. Après, il reste à animer les personnages et à créer les images des « reportages » utiles à l'émission.

Un peu marginalisés par le monde des chercheurs et par celui de la télé, les deux frères s'entourent d'une équipe nombreuse pour « tourner » ce spectacle futuriste. Les documentalistes sont chargés d'extraire la matière première et une nuée d'informaticiens gravite autour des jumeaux. Grâce à ces procédés, l'émission est vivante et animée. Loin des clichés sur l'austérité des sciences. En plus le traitement est spectaculaire.

Chaque semaine, les émissions sont rattachées, d'une façon ou d'une autre, au quotidien. Les sujets sont conjointement choisis par un conseil scientifique, le grand public (qui peut s'exprimer sur internet) et par l'intuition et l'affectif des Bogdanoff.

Deux minutes, c'est très court. « On préférerait 3 minutes », déclarent-ils. « Pour l'instant, on peut donner un avant-goût du sujet, mais pas le goût », résume Grichka. C'est suffisamment long pour nous faire rêver.

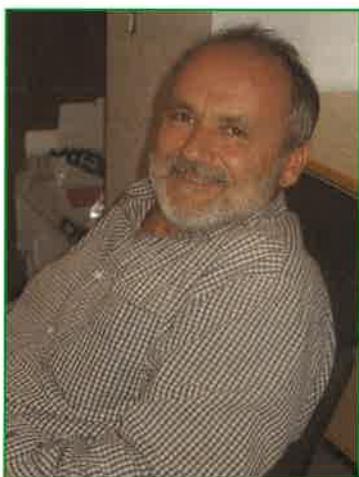
« On vous dit pourquoi »

Jérôme Bonaldi et Églantine Emeyé, tous deux transfuges de Canal+, sont, depuis la dernière rentrée du « PAF », les heureux parents de cette émission. Un dimanche par mois, en seconde partie de soirée, le couple se penche sur le berceau des sciences.

« Attention, il ne s'agit pas d'un passage en revue de l'actualité scientifique, mais plutôt d'une revue scientifique de l'actualité », prévient l'ancien touche-à-tout génial de Nulle Part Ailleurs.

L'objectif, ce n'est pas de s'adresser au scientifique. « De toute façon, il n'en a a priori pas besoin » explique l'animateur vedette. Celui-ci espère intéresser toute personne capable de s'insérer dans l'intervalle délimité par sa fille et sa mère : « Pour ma fille, il faut que ce soit distrayant, et pour ma mère, il faut que je réussisse à la captiver pour des choses dont elle se moque de savoir comment ça fonctionne ». Pour résumer cela sous forme d'un néologisme, le papa barbu parle « d'infotainment » !

L'émission obéit à une logique télévisuelle et se doit de choisir les images appropriées. Inévitablement, cela entraîne de faire des choix dans les sujets abordés. Ainsi, il y a peu à parier que Jérôme et Églantine abordent un jour la physique quantique... Par contre, ils recherchent attentivement dans l'actualité ce qui nécessite le prisme des sciences pour être compris. Sans notamment oublier d'aborder les aspects chimiques de notre quotidien. Au menu : les plastiques, l'atmosphère contrôlée, la pollution... tout, du moment qu'ils peuvent s'appuyer sur l'image pour éclairer le téléspectateur.



Jérôme Bonaldi, souriant et détendu dans les nouveaux locaux de « Be Happy productions », producteurs de *On vous dit pourquoi*.

Les 90 minutes de *On vous dit pourquoi* débutent par une expérience ludique et spectaculaire. Ensuite, la forme peut emprunter des chemins variés, mais s'articule cependant autour de certaines constantes : des reportages, des débats avec des invités, et des informations. Un invité fil rouge apporte son regard sur les différents sujets tout au long de l'émission.

Jérôme Bonaldi a reçu une formation scientifique qu'il a ensuite exportée dans l'univers des médias. De ses études, il reste ce qu'il appelle « la posture », c'est-à-dire qu'il aime bien comprendre ce qu'il choisit de traiter. Il est conscient de faire un métier difficile mais considère comme un devoir de « faire partager le savoir ». Il travaille en quelque sorte pour la bonne cause.

Aujourd'hui, il est conscient que c'est une chance d'avoir l'antenne, mais regrette le peu d'intérêt du public et de certains décideurs, qui boycottent les sciences. Avec sa

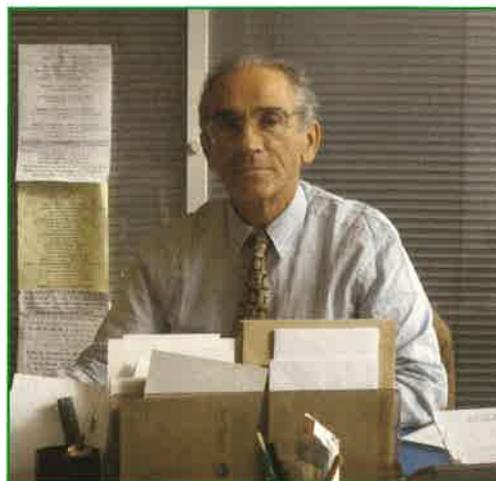
partenaire, il trace sa route en donnant son maximum et en présentant l'actualité sous un angle nouveau : celui des sciences. « C'est difficile de se différencier, alors on essaye de rajouter le petit plus scientifique ». Il faut croire que leur approche ludique et impertinente plaît au grand public, toujours plus nombreux à assister aux facéties divertissantes et intéressantes d'un couple que tout oppose.

« Les grandes énigmes de la science »

Dans le journalisme scientifique, François de Closets est un dinosaure. C'est lui qui présente *Les grandes énigmes de la science* depuis ses débuts en 1992. Depuis, l'émission a subi bien des bouleversements, mais le journaliste très classe de France 2 n'a pas quitté le navire.

Les grandes énigmes de la science est diffusée le samedi à 13 h 40 et dure 52 minutes. Sous sa forme actuelle, il s'agit d'une présentation de documentaires et de reportages à caractères scientifiques. Comme le mot « mystère » l'indique, les sujets traitent le plus souvent d'aspects inconnus du grand public. François de Closets se justifie : « Je suis peut-être vicieux, mais ce qui est intéressant, c'est ce que les gens ne savent pas ou ce qu'on oublie de leur dire ». Alors il s'y attaque.

Le présentateur est lucide. Ambitieux aussi. Il reconnaît que son émission présente une « faible utilité sociale », mais cherche avant tout ceux qui ne s'intéressent pas aux sciences. La tâche est ardue. Pourtant, les parts d'audience de l'émission sont de l'ordre de celles de la chaîne entière, ce qui tend à confirmer que les téléspectateurs sont satisfaits.



« L'énigmatique » François de Closets derrière son bureau.

Il faut dire que François de Closets et Roland Portiche, le réalisateur, font tout pour retenir leur attention. Les sujets qu'il choisissent de traiter doivent être « rassembleurs » et d'actualité, sous peine de se voir sanctionnés immédiatement par l'audimat. « Si on réalise, par exemple, un sujet sur l'industrie, les techniques, ou la physique, on a tendance à perdre les femmes », constatent-ils. L'équipe tourne chaque année six émissions. Les six autres sont généralement des rediffusions de l'année précédente. En moyenne, il faut trois mois pour aboutir au résultat. « Il faut du temps pour trouver le propos et ensuite le mettre en image. C'est-à-dire, construire un scénario qui mélange les différents aspects de la

problématique » explique François de Closets. Ces reportages sont aussi l'occasion de mettre en situation des experts et les intervenants choisis pour « raconter la science ».

Concernant la chimie, les responsables de l'émission sont confrontés à un vrai problème : « *Comme pour certaines sciences dures, c'est très difficile de traiter de la chimie en tant que telle. Le public la trouve rébarbative et dangereuse. On est obligé de faire des détours. Ainsi, pour parler des réseaux cristallographiques, on est parti du diamant et on est rentré petit à petit dans la matière* » raconte le présentateur. Il n'empêche, les sujets traités sont variés.

François de Closets considère comme un avantage le fait de ne pas être scientifique : « *Certains chercheurs sont trop souvent convaincus de détenir la vérité, et quand on veut faire comprendre quelque chose aux gens, mieux vaut se mettre au préalable à leur niveau* ».

Les grandes énigmes de la science a récemment reçu le Prix de la meilleure émission scientifique. Selon le présentateur, cette distinction du festival Images et Sciences est la plus significative parmi les nombreux prix qui ont déjà récompensé l'émission.

France 3

« C'est pas sorcier »

L'émission est la vitrine scientifique de France 3. L'équipe chargée de la produire en est bien consciente. C'est pour cette raison que le 26 minutes diffusé en exclusivité le dimanche matin à 10 heures est fignolé et bichonné dans tous les sens par la production. A l'écran, on ne voit que Jamy, dans le camion, Fred et Sabine, en reportage. Derrière, c'est toute une équipe qui porte à bout de bras *C'est pas sorcier*.

L'émission a d'ailleurs été dépassée par son succès. Hebdomadaire à ses débuts, en 1994, elle est maintenant quotidienne. Quand c'est possible, validité de l'information oblige, les émissions sont d'ailleurs rediffusées de nombreuses fois. Heureusement, car de nombreux élèves et professeurs s'en servent à des fins pédagogiques. C'est ce qui a le don d'énerver gentiment Emmanuelle Housset, journaliste : « *on n'est pas une vidéothèque quand même !* », s'exclame-t-elle.

Destinée aux enfants à l'origine, l'émission touche maintenant un très large public familial et scolaire. On peut aussi se procurer les anciennes cassettes de l'émission. C'était une émission exclusivement scientifique à la base, mais elle s'est très vite ouverte à d'autres sujets, comme la politique ou l'économie. En tout état de cause, ce n'est jamais « hermétique », comme le rappelle Fred : « *C'est une émission de vulgarisation à 100 % par décortication. C'est-à-dire que l'on pénètre progressivement au cœur des choses par l'intermédiaire des maquettes qui servent de support aux explications* ». Ces maquettes ont fait la renommée de l'émission. Plus que Jamy, Fred, ou Sabine, ce sont elles qui doivent faire « vivre l'émission ».

Les journalistes et l'équipe chargés de la réalisation suivent bien évidemment l'actualité. « *Mais on ne la colle pas, et on prend le temps de s'en détacher* », explique Jamy. Ainsi, l'émission sur les risques industriels a évidemment fait un crochet par Toulouse et AZF, mais seulement en janvier 2002, alors que l'accident avait eu lieu en septembre 2001. « *De toute façon, les gens nous connaissent. Ils savent que l'on n'est pas là pour critiquer, mais pour expliquer* », témoigne le chef d'édition, « *ainsi, C'est pas sorcier est servi*



Jamy et Fred, deux des présentateurs, copains dans la vie et à l'écran.

par sa notoriété et on rencontre très peu de portes qui se ferment quand on arrive avec nos caméras ».

Une émission, c'est en moyenne deux mois de préparation avant de réaliser les films. D'abord, on enquête, puis on scénarise, on réalise les six à neuf maquettes de l'émission, on repère les lieux de tournage et ensuite, seulement, on filme. D'abord les séquences de Sabine et Fred, en extérieur, puis les reportages, et enfin la partie dans le camion, avec Jamy qui explique scientifiquement les constatations de ses deux acolytes. Lequel camion suscite d'ailleurs bien des questions de la part des téléspectateurs... Ces trois types de séquences auront ensuite une égale part de diffusion à l'antenne.

Avec 17 % de part d'audience, on peut sans peine affirmer que l'émission a du succès. C'est plutôt normal quand on sait que ceux qui sont devant le poste à 17 H 50 après l'école ont aussi une grande part dans l'élaboration des émissions. Sur internet, ils peuvent en effet poser leurs questions, et surtout, proposer les thèmes dont ils veulent que Sabine, Jamy et Fred s'occupent.

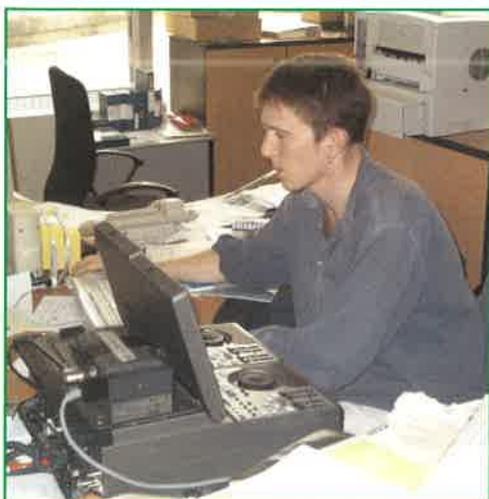
i Télévision

Canal+ ne possède pas d'émission scientifique. Cependant, sa chaîne numérique d'informations en continue en propose une.

« i comme Icare »

L'inconvénient, c'est que tout le monde ne reçoit pas la chaîne câblée de Canal+. L'avantage, c'est que *i comme Icare* est scientifiquement intéressante et regorge de vitalité. Grâce à Raphaël Hitier et Léon Mercadet, les animateurs fidèles à « l'esprit canal ». En plus, l'émission est diffusée entre une et deux fois par jour. Aucune excuse pour la rater, donc.

Cette jeune émission a vu le jour en septembre 2001. Mensuelle de 18 minutes initialement, elle a été raccourcie, 12 minutes aujourd'hui, mais est devenue hebdomadaire. L'animateur principal, Raphaël Hitier, est biologiste de formation et a tout appris sur le tas. Maintenant, c'est lui qui monte entièrement l'émission, de la caméra jusqu'au montage des bandes. Il s'intéresse à toutes les disciplines scientifiques, mais avoue privilégier « les aspects fondamentaux aux aspects sociétaux ». Il arrive que les sujets soient relativement compliqués et favorisent une certaine élite



Raphaël Hitier, absorbé, « cale » *i comme Icare* sur sa table de montage.

scientifique, mais ils plaisent de toute façon toujours « aux amoureux des sciences ». L'équipe se justifie : « Effectivement, il existe des contraintes de difficulté. Une partie de l'émission peut être incompréhensible pour une partie des téléspectateurs, mais on essaye de rendre l'ensemble attractif grâce à des touches d'humour et de décontraction pour ne perdre personne ». La chaîne prend le risque que ce soit compliqué, et l'assume. Les retours qui parviennent aux oreilles des deux compères sont cependant toujours positifs. Alors...

Les sujets sont directement choisis par l'actualité, mais l'émission respecte chaque semaine un schéma logique. La première partie est plus développée et dure entre 8 et 9 minutes. Elle s'intéresse à un unique sujet. Un premier petit

Encadré 1

En pratique

France 2 :

« Rayons X », 2 minutes d'images virtuelles le lundi à 20 h 40. Les réponses des frères Bogdanoff aux questions du futur.

« On vous dit pourquoi », un dimanche par mois, à 22 h 35 et pendant 90 minutes. L'actualité vue par l'œil scientifique de Jérôme Bonaldi et Églantine Emeyé.

« Les grandes énigmes de la science », le magazine mensuel d'investigation scientifique de François de Closets. Le samedi à 13 h 40, 52 minutes de reportages et d'enquêtes.

France 3 :

« C'est pas sorcier », 26 minutes de présentation et d'explications d'une question scientifique ou non. Présenté par Sabine, Fred et Jamy. Le dimanche à 10 h 00 et en semaine à 17 h 50.

i télévision :

« *I comme Icare* », pendant 12 minutes et plusieurs fois par jour, Raphaël Hitier et Léon Mercadet se penchent sur l'actualité scientifique. Décontractés, ils animent plus qu'ils ne présentent, cette émission hebdomadaire.

Arte :

« *Archimède* », 43 minutes de réflexion poussée et de reportage autour de la science que vivent aujourd'hui les chercheurs. Des sciences, et rien que des sciences !

M6 :

« *E = M6* », les émissions spéciales mensuelles le mardi soir à 20 h 50 pendant 90 minutes, et celles plus classiques, le dimanche soir à 20 h 00, pendant 26 minutes. Des reportages rigolos pour comprendre le présent.

reportage d'une minute et demie environ pose les bases scientifiques et permet d'entrer dans la problématique. Ensuite, Raphaël Hitier et Léon Mercadet, en compagnie de l'expert qu'ils ont fait venir, devisent en plateau et entrent plus profondément dans leurs sujets. Comme ce n'est pas enregistré en direct, seules les parties les plus intéressantes de ce débat sont retenues au montage. La fin de l'émission (3 à 4 minutes) est une partie d'informations chaudes : des brèves, des actualités, des réponses aux questions posées via internet...

Jusqu'à présent, *i comme Icare* n'a pas trop eu l'occasion de s'intéresser à la chimie. La faute au journaliste qui n'y trouve « rien d'intéressant ». Du bout des lèvres, Raphaël Hitier concède qu'il aurait peut-être dû faire une émission autour d'AZF. L'esprit ouvert, il attend cependant qu'on lui montre que chimie ne rime pas exclusivement avec risques industriels.

Arte

« Archimède »

Archimède a fêté sa 300^e émission en avril dernier. C'est dire le chemin qu'elle a parcouru depuis la première, le 3 avril 1994. Une nouvelle fois, la forme a changé au cours du temps, mais pas le concept. « Nous, on fait de la science, et pas les à-côtés comme certains qui biaisent. Plutôt que les résultats, on préfère s'intéresser à la démarche des chercheurs et montrer les méthodes scientifiques », clame Jean-Jacques Henry, le chargé de programme d'Arte. Ça tombe bien, cette façon didactique et sérieuse de voir les choses est caractéristique du ton de la chaîne franco-allemande.

L'émission est souvent taxée de « tristounette » par ses détracteurs. La production se justifie et trouve que « la couleur relègue le fond et l'intérêt de l'émission au second plan ».

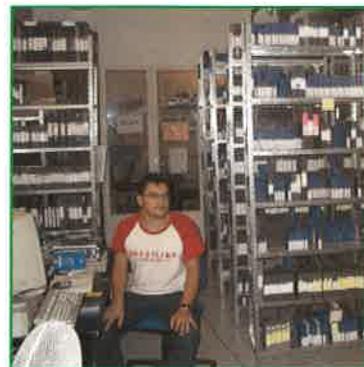
Les 43 minutes de films et de documentaires parviennent bon an mal an à attirer 0,7 % de l'audimat à 19 heures le mardi soir.

Archimède s'adresse à des gens curieux, mais ne nécessite pas un bagage scientifique étoffé. Toutes les bases nécessaires à la compréhension sont reprises dans les différents sujets. Bien évidemment, les scientifiques connaissent et apprécient l'émission, même si celle-ci ne s'adresse pas à eux en priorité.

Ce qui fait la spécificité de cette émission, ce sont la qualité de ses films, faits par des équipes hautement qualifiées, ainsi que son déroulement immuable autour de sept rubriques :

- « Voir » est ce que les cinéastes appellent un « plan-séquence » décodé. C'est un enchaînement d'images pendant une minute cinquante secondes. Sans commentaire. La seule observation de ces images souvent spectaculaires permet de se plonger et de comprendre une part du sujet.

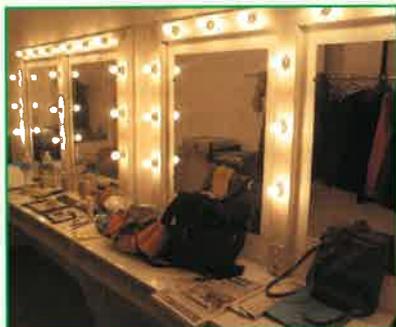
- « Observation », met en scène le travail des chercheurs et dure entre 5 et 10 minutes.



Vincent Gaullier devant une partie des archives d'*Archimède*.

Encadré 2

Pour présenter une émission, il ne suffit pas de se coller devant la caméra pour parler. Avant de tourner, celle-ci a au préalable été pensée, réfléchie, scénarisée, travaillée et retravaillée à foison, pour aboutir à un résultat fluide et scientifiquement valide. C'est une équipe nombreuse qui assiste le plus souvent les deux ou trois personnes chargées de faire vivre l'émission à l'antenne. Récit en image, d'une journée sur le tournage de « C'est pas sorcier ». Depuis l'arrivée de l'équipe, jusqu'au produit fini : l'émission livrée « clé en main » à France 3 par Riff Prod.



Les présentateurs se préparent dans cette salle avant de passer au tournage.



Pendant ce temps en coulisse, on apporte la dernière touche sur les maquettes.



Les caméras sont placées à l'intérieur du camion.



Jamy répète son texte au calme.



Jamy tourne face à la caméra.



Jamy visionne le film et donne son accord pour l'enregistrement.



L'équipe au grand complet, Jamy (au fond), Sabine, Fred.

- « Sciences Animées » est un dessin animé de 3 minutes autour de l'histoire des sciences et de ses acteurs.

- « Expérience », 5 à 15 minutes d'une expérience filmée et qui aide à mieux comprendre une partie très précise des sciences via les images pédagogiques et les commentaires de l'expérimentateur.

- « Mise au Point », une petite animation de 5 minutes généralement qui rattache à notre quotidien un problème posé par la science.

- « Application », courte séquence qui fait le point sur les débouchés possibles d'une découverte ou invention récente.

- « Brèves » : en général, deux par émissions, pendant 2 minutes. C'est la partie actualités et informations d'Archimède.

Tous les films sont bien évidemment mis en scène et se doivent de « raconter une histoire ». Cela nécessite du temps et des moyens. Les scénarii sont écrits avant le film. Jean Jacques Henry, le responsable des programmes d'Arte, Vincent Gaullier, le rédacteur en chef de l'émission, et des chercheurs qui constituent en quelque sorte un conseil scientifique valident ensuite le fond et la forme des futurs films. Ainsi, pour chaque émission, ce ne sont pas moins de vingt personnes qui travaillent sur l'ensemble des documentaires. Ex Nihilo assure 60 % de leur production et le reste est à la charge de deux maisons de productions allemandes.

Cette lourde organisation est indispensable pour des films scientifiques de qualité. « Sans oublier le rôle des personnes filmées », témoigne Vincent Gaullier. « On choisit en général les spécialistes des thèmes que l'on aborde. C'est nécessaire, mais pas suffisant. Pour obtenir un bon documentaire, il faut que l'on sente le désir du côté du chercheur. Les films les plus réussis sont ceux où on les sent motivés », poursuit-il.

Vus les nombreux prix internationaux qu'Archimède a reçus depuis 8 ans, il faut croire que l'émission n'a pas de souci à se faire quant à la qualité de ses films et qu'elle a encore de beaux jours devant elle.

M6

« E = M6 »

L'émission scientifique phare de la petite chaîne est la plus ancienne, puisqu'elle a été initiée en février 1991. Le très original Mac Lesggy avec ses lunettes colorées était ingénieur agronome avant d'arriver là par hasard. Depuis, il est le présentateur vedette d'E = M6.



Lunettes et bric-à-brac, l'univers de Mac Lesggy.

Face au succès de l'émission, environ 3 millions de téléspectateurs par diffusion, la sixième chaîne a dû changer

la formule. En plus de l'émission classique de 26 minutes le dimanche soir à 20 heures, la maison de production VM Group décline plusieurs versions de cette télédiffusion : E = M6 Découverte, E = M6 Histoire, et Spécial E = M6. Dans ces trois cas-là, l'émission est présentée le mardi soir à 20 h 50 et dure 90 minutes. Ces trois variantes ne s'intéressent qu'à un seul thème par soirée.

Le dimanche soir, Mac Lesggy ne veut pas faire de jaloux : « Je cible tout le monde, de 4 à 99 ans. C'est plus difficile de développer un concept pour le grand public que pour les passionnés et de plus, les scientifiques ne regardent pas beaucoup la télé ». Voilà qui est ambitieux. Pour arriver à satisfaire l'audimat, les documentaires abordent des thèmes de la vie quotidienne à travers un œil scientifique. Tout en essayant d'être le plus clair et le plus précis possible. « Notre logique est de répondre aux questions que les gens se posent », justifie le « présentateur à lunettes ». Il concède cependant qu'il poursuit aussi des objectifs d'audience. Son ton, fait essentiellement d'humour et de spectaculaire, lui est propre et il veille à ce qu'il colle aussi à celui de la chaîne.

Les émissions nécessitent un gros travail en amont puisqu'elles demandent entre trois et six mois de préparation. Deux semaines avant la diffusion, Mac Lesggy enregistre la partie en plateau. Il ne reste ensuite plus qu'à intercaler les cinq reportages, de 4 à 6 minutes chacun, qui viendront étayer son propos. Les sujets doivent être vendeurs et saisissants. Tout en appartenant à un large éventail, ils sont choisis en fonction de l'actualité mais aussi de l'air du temps et des tendances. L'âme d'E = M6 avoue une grosse passion pour les sciences et techniques. Il lui arrive de s'intéresser aux sciences dures, mais ce n'est pas fondamental. Comme pour la chimie, il préfère traiter un aspect concret plutôt que de s'étendre sur des sujets jugés trop académiques. Ainsi récemment, pour faire comprendre ce qu'est l'hydrophobie, il a pris l'exemple des farts des skis.

Aujourd'hui, Mac Lesggy ne part plus en reportages, mais n'en est pas moins un homme heureux. Ce qui le rend le plus fier, c'est d'avoir réussi à « concilier les extrêmes » : « En 2001, j'ai eu un 7 d'or et en 1995, j'ai reçu le Grand prix de l'Académie des sciences. Il faut croire que l'émission plaît donc à la fois au public et aux scientifiques », conclut-il.



Colin Droniou

est journaliste stagiaire à L'Actualité Chimique*.

* 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
E-mail : droniou@edspciences.org

Commission de conjoncture de l'UIC : les perspectives de croissance de l'industrie chimique française pour 2002 et 2003

Au cours de sa réunion semestrielle du 25 octobre dernier, la Commission de conjoncture a révisé ses prévisions de croissance de l'industrie chimique française pour 2002 et 2003.

La croissance de l'économie mondiale reste faible en 2002, avec une reprise manquée sur le premier semestre et reportée à 2003. L'économie américaine s'appuie principalement sur sa demande intérieure. A l'inverse, en Europe, la demande extérieure soutient une croissance modeste, la zone manquant de ressorts intérieurs.

Le cadrage économique qui reporte à 2003 le retour à une croissance mondiale plus élevée est cependant soumis à de fortes incertitudes. Le choix de retenir un scénario plus pessimiste, en particulier dans le cas de développements défavorables au niveau géopolitique, est néanmoins écarté.

Sur la base de ce scénario macro-économique, et selon les perceptions d'évolution dans les différents secteurs d'activité de l'industrie chimique et de ses secteurs clients, la Commission confirme une croissance modeste de l'industrie chimique en 2002, avec des replis dans plusieurs secteurs.

Les estimations sont établies sur l'hypothèse d'un rattrapage d'activité dans les secteurs des produits chimiques de base, et sur des développements relativement faibles pour les spécialités.

De ces estimations, il ressort un **taux de croissance global de l'industrie chimique de 1,1 % en 2002**, qui résulte d'un repli de 0,4 % en chimie hors pharmacie et d'un développement favorable de 5 % de la pharmacie.

Pour 2003, et dans le sillage d'une reprise de l'économie internationale, **la progression de l'ensemble chimie serait de 2,9 %**, dont + 1,7 % pour la chimie hors pharmacie et + 6 % pour la pharmacie.

• Après avoir atteint des niveaux d'activité très bas en fin d'année 2001, la production en chimie de base se redresse en partie en 2002 grâce au restockage apparu au 1^{er} trimestre. Les développements ont néanmoins divergé selon les secteurs :

- redressement précoce et soutenu des matières plastiques qui, par manque de demande finale, a marqué le pas à partir de juin 2002 ;
- nouveau cycle de croissance pour les produits organiques de base à partir du 2^e trimestre 2002 ;
- croissance faible mais continue des produits inorganiques de base ;
- repli important pour les engrais avec l'espoir de développements favorables en fin d'année 2002.

Une confirmation de cette reprise est attendue pour 2003.

• **La parachimie** a continué de souffrir du ralentissement industriel avec le recul de la demande de ses principaux secteurs clients dont le bâtiment, l'imprimerie et l'édition. Les peintures et vernis, les colles sont directement touchés.

Par ailleurs, les produits phytosanitaires cumulent une mauvaise conjoncture avec des évolutions structurelles peu favorables, telles le retrait de certaines matières actives, la pression sur les stocks des distributeurs, les mouvements de rapprochement de grands groupes et la pression fiscale.

La situation moins dégradée est prévue en 2003, mais avec une croissance globale proche de zéro.

• Après avoir résisté au ralentissement en 2001, **les savons, parfums et cosmétiques** sont dans une phase de modération de leur activité, qui résulte d'une demande finale moins forte. En pharmacie, une croissance moins élevée que celle de ces dernières années est également anticipée, à la fois pour 2002 et 2003. L'arrivée des génériques, favorisée par les mesures gouvernementales, est significative depuis la mi-juin 2002.

Lors de la prochaine réunion de « Economic Outlook Task Force » du Cefic prévue début novembre, les prévisions de la chimie française seront comparées à celles des autres pays européens afin d'établir un scénario de croissance globale de la chimie européenne.

Ces prévisions seront détaillées dans la prochaine publication du Bulletin économique de décembre 2002.

Journée « Chimie et Société » le 4 décembre au Palais de la découverte

La Commission « Chimie et Société », fondée sur l'égide de la Fondation de la Maison de la Chimie, a pour objectif premier de donner de la chimie et de ses applications une image positive de nature à montrer la place centrale de cette science dans de nombreux aspects de la vie quotidienne et des technologies.

Il s'agit essentiellement :

- d'assurer une mission de vulgarisation et de communication avec le milieu scolaire et le grand public ;
 - de diffuser des informations objectives sur les avancées de la chimie et les problèmes qu'elles peuvent poser ou résoudre dans les domaines de l'environnement, de la sécurité alimentaire, etc. ;
 - de contribuer aux efforts entrepris pour attirer un plus grand nombre de jeunes vers les études de chimie et les études scientifiques en général ;
 - de veiller à la coordination des actions entreprises par les différentes institutions représentatives de la chimie dans les différents domaines ci-dessus.
- Animée par un Comité de pilotage de bénévoles de haut niveau, « Chimie et Société » regroupe l'ensemble des institutions de la chimie, telles que : Académie de pharmacie, Académie des sciences : section de chimie, Académie des technologies, Association des journalistes scientifiques de la presse d'information, CNRS : département des sciences chimiques, Comité national de la chimie, Fédération Gay Lussac, Fondation de la Maison de la Chimie, Ministère de la Jeunesse, de l'Éducation nationale et de la Recherche, Palais de la découverte, Société de Chimie Industrielle, Société de Chimie Thérapeutique, Société Française de Chimie, Union des Industries Chimiques, Union des Physiciens, Union des professeurs de spéciales, ainsi que des personnalités choisies, au nombre des correspondants régionaux,

En volume, en %	2002/2001	2003/2002
Chimie de base	+ 1,3	+ 2,3
dont chimie minérale	+ 0,2	+ 1,6
chimie organique	+ 1,7	+ 2,5
Parachimie	- 1,3	+ 0,2
Savons, détergents, parfums et cosmétiques	- 3,0	+ 2,3
Chimie hors pharmacie	- 0,4	+ 1,7
Pharmacie	+ 5,0	+ 6,0
Ensemble chimie	+ 1,1	+ 2,9

parmi d'éminents universitaires ou professeurs de grandes écoles. Cette initiative permet d'œuvrer dans le sens d'une meilleure connaissance des initiatives de chacun et d'une mise en commun de leurs différentes réalisations. Une journée « Chimie et Société » s'est tenue le 4 décembre dernier au Palais de la découverte. Jean Audouze, directeur du Palais de la découverte, Pierre Potier, membre de l'Institut et président de la Fondation de la Maison de la Chimie, ont ouvert la séance. Différentes entités de la chimie (CNRS, UIC...) ont présenté les actions qu'elles mènent à l'égard du milieu éducatif. Hubert Curien, président de l'Académie des sciences, a clôturé cette journée à laquelle ont participé plus de 200 personnes.

Sécurité industrielle : projet de loi risques technologiques

Depuis le mois dernier, le projet de loi risques technologiques a sensiblement évolué, et nous travaillons maintenant sur la version qui nous a été communiquée le 7 novembre. Des contacts avec les cabinets ministériels avaient cependant permis à l'UIC d'anticiper les orientations observées, et de faire parvenir aux autorités concernées les principaux points qu'elle jugeait fondamentaux :

- souhait de voir dans la loi la référence à des méthodologies d'évaluation de risques ;
- clarification du financement de la prévention comme de la réparation ;
- intégration des initiatives des partenaires sociaux de branches ou d'entreprises et renvoi chaque fois que c'est possible aux accords conclus ou qui pourraient l'être ;
- pragmatisme et opérationnalité des dispositifs (ce qui ne serait pas le cas du CHSCT¹ de site).

Le projet du 7 novembre n'a pas totalement apaisé nos préoccupations et l'UIC, à travers les amendements proposés, a souhaité attirer tout particulièrement l'attention des pouvoirs publics sur les points suivants, guidée par l'évidence que la lisibilité et l'applicabilité des textes sont une condition sine qua non de leur efficacité :

- Un mode de financement homogène des différentes mesures (préemption, délaissement, expropriation) pourrait être mis en œuvre, après publication des PPRT², avec période transitoire.
- Une évaluation des dommages maté-

riels potentiels aux tiers, dans le périmètre du PPRT, pourrait être tenue à disposition du préfet, et la politique de prévention des accidents majeurs pourrait être transmise au préfet et au président du CLICR³ par tous les exploitants d'installations Seveso seuil haut.

- L'attention qui sera portée à la prise en compte des initiatives des partenaires sociaux au travers d'accords de branche avant examen et vote d'un texte de loi ayant le même objet conditionne sans aucun doute le développement ultérieur ou non du dialogue social.

- La création de la structure CHSCT (« formation ») de site n'est pas appropriée à une perspective d'échanges constructifs.

- La faute inexcusable doit demeurer strictement limitée à des situations exceptionnelles et ne saurait être « présumée établie » comme l'envisage le projet de loi.

L'UIC, dont les établissements adhérents représentent près de la moitié des sites Seveso « seuil haut », considère ce projet comme un enjeu majeur pour sa branche ; elle souhaite être parmi les organisations systématiquement consultées à chaque évolution du projet et s'engage à être disponible pour tout échange visant à l'acceptabilité de la future loi par toutes les parties concernées. Elle demande vivement que la loi n'oppose pas emploi et sécurité, et mesure les conséquences négatives de certains éléments de réglementation envisagés dans une industrie à cycle long et investissements lourds.

¹CHSCT : Comité d'hygiène, de sécurité et des conditions de travail.

²PPRT : plan de prévention des risques technologiques.

³CLICR : Comité local d'information et de concertation sur les risques.

Vigie chimie : un nouveau bulletin de veille scientifique lancé par l'ADIT

L'Agence pour la diffusion de l'information technologique (ADIT) est un établissement public à caractère commercial (EPIC), placé sous la double tutelle du Ministère des Affaires étrangères et du Ministère de la Recherche. L'ADIT a notamment pour mission de collecter, traiter et diffuser les informations technologiques et économiques internationales issues du réseau mondial des services scientifiques des ambassades de France. Grâce à son expérience dans la gestion globale de l'information tech-

nologique, concurrentielle stratégique, l'ADIT propose également ses compétences dans les métiers de l'« intelligence territoriale » et de la « Business intelligence ».

L'ADIT, en partenariat avec la SFC (Société Française de Chimie) et le Département chimie du CNRS, lance un nouveau bulletin de veille : Vigie chimie.

Réalisé sur la base des informations collectées par les conseillers et attachés scientifiques des ambassades, ce bulletin en langue française dédié à la chimie abordera chaque mois les sujets suivants : chimie théorique ; chimie analytique et de synthèse ; procédés ; matériaux ; chimie durable et environnement ; énergies propres ; stratégies, initiatives et programme.

- Pour recevoir un spécimen gratuit au format.pdf, envoyer un e-mail à ec@adit.fr.

Inauguration d'une Maison des sciences à Paris

Le 17 octobre dernier, une Maison des sciences a été inaugurée à Paris, 159 avenue Parmentier dans le 10^e arrondissement.

Fruit d'un étroite partenariat entre la Mairie de Paris et les élus du 10^e arrondissement, le Ministère de l'Éducation nationale ainsi que l'Inspection académique et les enseignants de la circonscription du 10^e arrondissement, et l'Union des Industries Chimiques, cette initiative est une grande première, unique en France.

Elle permettra à des jeunes parisiens de découvrir les sciences en général et la chimie en particulier.

En effet, « Graine de chimiste » dispose de façon permanente de dix-neuf « paillasses » dans cette Maison des sciences et pourra ainsi sensibiliser les enfants à la chimie, leur montrer l'apport de la chimie à la vie quotidienne et les inciter à participer eux-mêmes à de nombreuses expériences, ceci dans un contexte d'activités scolaires ou parascolaires.

Ce projet pilote, qui peut être un phare de la rencontre de l'industrie chimique et de l'éducation, ne doit pas rester au stade de prototype mais doit être un exemple pour que dans d'autres arrondissements et dans d'autres villes, la science, et plus spécialement la chimie, puisse être mise à la portée des jeunes, de tous milieux sociaux et de tous âges.

Management des produits : bien informer les utilisateurs de nos produits

Journée technique UIC du 29 octobre 2002

La journée technique organisée par l'UIC le 29 octobre 2002 sur les nouvelles obligations réglementaires relatives à la classification, à l'étiquetage et aux fiches de données de sécurité (FDS), a trouvé son public puisque près de 220 personnes ont investi l'amphithéâtre de la Maison de la Chimie.

Cette journée a été introduite par Alain Devic, directeur général délégué d'Atofina, président de la Commission Engagement de progrès de l'UIC et membre du Conseil d'administration de l'UIC.

Alain Devic a rappelé qu'au-delà du strict respect des exigences réglementaires, les enjeux de l'étiquetage des produits et de leurs FDS sont considérables pour l'image de chaque entreprise en particulier et de l'industrie chimique en général : c'est leur place dans la société et leur légitimité à opérer qui sont en jeu.

L'obligation de connaissance des propriétés de danger des produits mis sur le marché et de transmission de cette connaissance tout au long de leur cycle de vie figure en effet parmi les principes directeurs de l'Engagement de progrès. La connaissance des produits et de leurs utilisations doit être transmise aux utilisateurs des produits : constituant le premier vecteur de cette transmission, l'étiquetage et la fiche de données de sécurité sont une vitrine pour la société. Il est indispensable qu'ils soient réalisés dans l'optique de leur exploitation par l'utilisateur du produit.

Les services commerciaux, les responsables et animateurs des lignes de produits représentent un lien essentiel entre les rédacteurs de fiches de données de sécurité et les clients. L'UIC œuvre pour qu'ils contribuent plus étroitement à la gestion responsable des produits où leur engagement et leur participation doivent être renforcés. Elle met par ailleurs à leur disposition des outils pour faciliter la compréhension des étiquettes, l'utilisation des fiches de données de sécurité et l'évaluation du risque chimique par les clients (dépliant illustré : « sachez vivre avec les produits chimiques » - DT 34 ; aide mémoire fiches de données de sécurité - DT 62 ; outil d'évaluation des risques liés aux

produits chimiques - DT 63 ; contacter CP Chimie Promotion).

La classification et l'étiquetage

La matinée a principalement été consacrée à détailler les dispositions des trois directives européennes relatives à la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances et des préparations dangereuses, applicables depuis le 30 juillet 2002 :

- la directive 2001/59/CE portant la 28^e adaptation au progrès technique de la directive « substances dangereuses » 67/548/CEE ;

- la nouvelle directive « préparations » 1999/45/CE ainsi que son adaptation au progrès technique (2001/60/CE).

Un éclairage a ensuite été donné sur deux conséquences réglementaires de la classification :

- la déclaration Orfila qui doit être faite à l'INRS ;

- la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement.

La FDS

Après un rappel par le ministère chargé du travail du rôle de la FDS, ses 16 rubriques ont été passées en revue afin, d'une part de mettre en lumière les modifications apportées par la directive 2001/58/CE, mais aussi de souligner les points pour lesquels l'expérience a montré des « lacunes » dans les fiches existantes.

Le point a enfin été fait sur la gestion des FDS dans l'entreprise : rédaction, archivage, diffusion, mise à jour.

Le futur et les conclusions de la journée

En fin de journée, Marie-Pierre Rabaud (ExxonMobil Chemical France), présidente de la Commission management des produits de l'UIC, a présenté en quoi le Livre blanc européen des produits chimiques pourra avoir un impact sur les thèmes abordés au cours de la journée. Elle a également rappelé les développements de la classification harmonisée internationale qui devrait être introduite avant 2010.

Bernard Rivière, président de l'UIC, a conclu cette journée très dense en rappelant l'importance des questions étudiées dont les dirigeants des entreprises doivent pleinement prendre la mesure : « *Les ressources affectées doivent être à la mesure des enjeux : c'est souvent par l'étiquetage de ses produits et par leurs FDS que l'industrie chimique se présente. Nous devons penser aux utilisateurs et être irréprochables* ».

Contribution des participants - dossier remis

Les participants qui ont eu l'occasion de

poser de nombreuses questions aux orateurs se sont dans leur très grande majorité déclarés satisfaits de la journée.

Un certain nombre d'entre eux ont cependant regretté le manque de réponses claires de l'administration aux questions qui lui ont été posées : transposition en droit français de directives applicables depuis plusieurs mois déjà, utilisation de nouveaux moyens comme Internet pour la transmission des FDS et preuves d'envoi de ces FDS...

Il a également été noté que la réglementation exige de plus en plus la divulgation sur les étiquettes et les FDS d'informations sur la composition des produits, informations jugées par les entreprises comme relevant parfois du secret de fabrication.

L'UIC tient à remercier tous les participants à cette journée et en particulier son animateur, Thierry Lapie (ExxonMobil Chemical France), les orateurs de l'industrie chimique, de l'INRS et du ministère du travail.

Les personnes n'ayant pas pu participer à la journée peuvent, si elles le souhaitent, se procurer auprès de CP Chimie Promotion, le dossier remis aux participants contenant :

- le texte de l'ensemble des interventions,
- un document guide édité par le CEFIC sur l'application de la directive « préparations » n° 1999/45/CE,
- le document technique UIC - DT 76 - la rédaction des Fiches de données de sécurité - check-list (ce document, publié à l'occasion de la journée, sera diffusé à l'ensemble des adhérents de l'UIC),
- la plaquette Engagement de progrès, Performances 2001.

• CP Chimie Promotion. Tél. : 01 46 53 11 70.



Nominations, distinctions

Gábor Náray-Szabó, nouveau président de la FECS



Suite à l'Assemblée générale de la FECS en octobre 2002, **Gábor Náray-Szabó**, ancien président de la Société Chimique Hongroise, succède à Reto Battaglia (Société Chimique Suisse) en tant que président

de la FECS (Federation of European Chemical Societies).

Après avoir occupé des postes de recherche dans l'industrie chimique hongroise, Gábor Náray-Szabó est depuis 1991 professeur de chimie à l'University Eötvös de Budapest. Il a été également adjoint au secrétaire général de l'Académie des sciences hongroise et adjoint au secrétaire d'État du Ministère de l'Éducation.

• naraysza@para.chem.elte.hu
www.chemsoc.org/fecs

Les lauréats du prix Astra Zeneca 2002

Le prix Astra Zeneca 2002 a été attribué à **Jieping Zhu**, directeur de recherche CNRS à l'ICSN (Institut de chimie des substances naturelles, Gif-sur-Yvette), ainsi qu'à **Tim Donohoe** (Oxford).

Ce prix, attribué depuis 1990 par Astra Zeneca, l'un des plus prestigieux leaders pharmaceutiques, récompense chaque année deux chercheurs de moins de 40 ans qui apportent une contribution significative dans le domaine de la chimie organique.

Le prix récompense cette année les travaux sur la synthèse de produits naturels au moyen de la réaction de cycloéthérification d'une part et le développement de réactions multicomposants pour la synthèse d'hétérocycles d'autre part.

Le prix Nessim Habif à Jacques Verdu



Le 27 octobre 2002, Jacques Verdu, directeur du Laboratoire de transformation et vieillissement des polymères de l'ENSAM, a reçu le prix Nessim Habif lors

de la clôture des Assises Arts et Métiers.

Jacques Verdu a commencé sa carrière en 1966 à l'école des Arts et Métiers, au Centre d'études des matières plastiques. Ses recherches ont porté essentiellement sur les mécanismes et cinétiques de vieillissement des polymères et sur les relations structure-propriétés, en particulier dans le domaine des thermodurcissables.

Ses travaux, en particulier dans le domaine de la modélisation cinétique appliquée à la prédiction de durée de vie, trouvent de très nombreuses applications industrielles dans des secteurs de pointe tels que le spatial ou l'offshore pétrolier, mais également dans les domaines plus proches de notre vie quotidienne comme le bâtiment ou l'automobile.

Auteur de plus de 200 publications dans des revues internationales à comité de lecture, il a créé et dirige le Laboratoire de transformation et de vieillissement des polymères de l'ENSAM au Centre de Paris. Il a donné plus de 250 communications, dirigé 31 thèses, et participé à 150 jurys de thèses, certains internationaux. Il a été membre d'une vingtaine de comités scientifiques. Chargé de cours à l'ENSAM depuis 1973, il a enseigné aussi à Centrale Paris, et dans divers organismes de formation initiale ou continue, où ses qualités humaines et pédagogiques sont fortement appréciées.

En lui remettant solennellement le Prix Nessim Habif, la Société des Ingénieurs Arts et Métiers a souhaité rendre hommage à ce grand professeur, dont la qualité scientifique de ses recherches n'a d'égale que sa modestie.

• Le prix Nessim Habif a vu le jour en 1962 grâce à un ingénieur Arts et Métiers, Nessim Habif. Ancien industriel et conseiller du gouvernement égyptien, il légua par testament une somme importante à la Société des Ingénieurs Arts et Métiers pour gérer et organiser ce prix. Depuis sa création, le prix Nessim Habif a été décerné à trente personnalités de la science et de l'in-

Prix franco-espagnol 2002

Dans le cadre des prix binationaux des sociétés de chimie consœurs, la RSEQ (Real Sociedad Española de Química) a décerné le prix franco-espagnol à **Jean-Pierre Majoral** (Laboratoire de chimie de coordination du CNRS, Toulouse) et à **Jean-Paul Malrieu** (Laboratoire de physique quantique, université Paul Sabatier, Toulouse).

dustrie, comme par exemple Robert Oppenheimer pour l'énergie atomique.

Le prix Chéreau-Lavet 2002 récompense le diesel propre

Le prix Chéreau-Lavet qui récompense chaque année un ingénieur français pour une innovation majeure confirmée par une réussite sur le marché, a été attribué à **Olivier Salvat**, ingénieur Arts et Métiers, diplômé de l'École Supérieure du Pétrole et des Moteurs, en poste chez PSA Peugeot Citroën, pour la mise au point du filtre à particules (FAP), un dispositif qui réduit considérablement la pollution occasionnée par les moteurs diesel.

Recherche et développement

Base de données pour brevets

FIZ Karlsruhe, le centre européen de STN International, leader de l'information scientifique et technique, a récemment lancé une version améliorée de la base de données JAPIO.

Trois sites sont dorénavant accessibles :

- <http://stneasy.fiz-karlsruhe.de> (pour débutants)
- <http://stnweb.fiz-karlsruhe.de> (pour chercheurs confirmés)
- <http://www.fiz-karlsruhe.de/autodoc>

• FIZ Karlsruhe, STN Europe.
Helpdesk@fiz-karlsruhe.de
www.fiz-karlsruhe.de
www.stn-international.de

Concours national 2003 d'aide à la création d'entreprises

La 5^e édition du concours national d'aide à la création d'entreprise de technologies innovantes est en préparation.

Clôture des dossiers : 6 mars 2003. Le dossier de participation est téléchargeable sur le site :

• <http://www.recherche.gouv.fr/technologie/concours/>

Une nouvelle initiative de l'OTAN

Le Comité scientifique de l'OTAN se livre actuellement à un examen des incidences de la lutte contre le terrorisme sur la science civile et réfléchit à la manière d'exploiter au mieux le programme scientifique pour combattre le terrorisme et d'autres menaces

En route pour le 6^e PCRD

En réunissant du 11 au 13 novembre 2002 plus de 8 700 chercheurs au Palais du Heysel de Bruxelles, la Commission européenne a donné le coup d'envoi du 6^e PCRD (Programme cadre de recherche et développement).

Officiellement, le budget total 2002-2006 sera de 17,5 milliards d'euros, en hausse de 17 % par rapport à l'exercice 1998-2002¹.

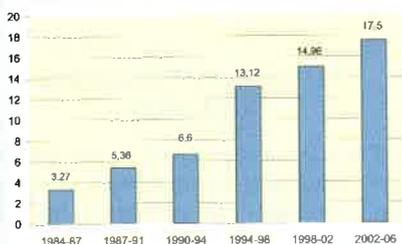


Figure 1 - Évolution du budget du Programme cadre de recherche développement (en milliards d'€).

Ce budget représente 3,9 % du budget 2001 de l'Union européenne, environ 6 % du budget public de la recherche en Europe (figure 1), mais seulement 1,9 % du produit intérieur brut (contre 2,7 % aux États-Unis et 3 % au Japon). Environ 11,3 milliards d'euros seront affectés à sept priorités (figure 2).

Car la Commission renonce au « saupoudrage » du plan précédent, pour lequel 22 000 projets avaient été financés, avec un manque évident de visibilité.

Pour tester la recevabilité de cette politique, la Commission a testé et est en train d'examiner des déclarations d'intention de « projets intégrés » (dans les sept domaines prioritaires). Plus de 800 projets intégrés ont été reçus, 812 exactement.

Pratiquement exclus du PCRD précédent, la recherche fondamentale, au

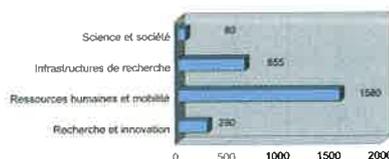


Figure 3 - 2 605 M. d'€ pour améliorer l'espace européen de la recherche.

travers de la mise en réseaux et de la mise en place des « réseaux d'excellence » peut à nouveau bénéficier de subsides conséquents. 283 réseaux d'excellence se sont déclarés prêts à collaborer sur des thèmes prioritaires affichés.

Pour la structuration de l'espace européen de la recherche, la Commission a décidé d'affecter 2,6 milliards d'euros supplémentaires en priorité pour encourager la mobilité des chercheurs, grâce aux bourses Marie Curie dont les crédits seront doublés. Les infrastructures de recherche commu-

nautaires bénéficieront d'un budget de 0,655 milliard d'euros (figure 3). Ces fonds auront pour principale mission de « catalyser les initiatives et d'éviter la fragmentation et le double emploi ». Avec la volonté clairement affichée, avec l'aide des différents pays de l'Union, de monter progressivement le budget de recherche de la Communauté à 3 %.

Les moyens sont donc donnés à l'Europe pour, selon Ph. Busquin, « construire un vrai marché intérieur du savoir où circuleront librement les chercheurs, les connaissances et les technologies, et à établir un cadre à l'intérieur duquel les gouvernements nationaux et régionaux pourront coordonner leurs politiques de recherche et intégrer leurs activités ».

Gilbert Schorsch

- ¹ *RDT info*, magazine de la recherche européenne, numéro spécial de novembre 2002 : « Les priorités du 6^e programme-cadre 2002-2006 ».

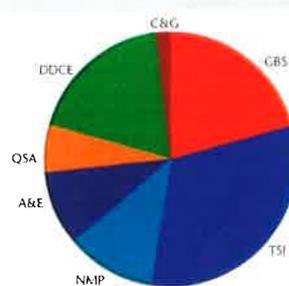


Figure 2 - Répartition du budget (11,3 milliards €) entre les domaines prioritaires.

GBS	Génomique et biotechnique pour la santé	20,9 %
TSI	Technologies pour la société de l'information	32,1 %
NMP	Nanotechnologies et nanosciences, matériaux multifonctionnels, procédés de production	11,5 %
A&E	Aéronautique et espace	9,5 %
QSA	Qualité et sûreté alimentaires	6,1 %
DDCE	Développement durable, changement planétaire et écosystèmes	18,8 %
C&G	Citoyens et gouvernance dans une société de la connaissance	2,0 %

nouvelles pesant sur la sécurité et la stabilité.

Les discussions se poursuivent mais il apparaît déjà clairement que certains thèmes nécessitent d'être étudiés plus avant. La liste préliminaire de ces thèmes a été établie pour permettre aux personnes qui préparent actuellement des propositions en vue de les soumettre avant les prochaines dates limites

d'indiquer éventuellement si le sujet de leurs travaux peut être considéré comme relevant du domaine de la lutte contre le terrorisme et d'autres menaces pesant sur la sécurité et la stabilité. Le Comité affinera cette liste à sa prochaine réunion. La liste préliminaire des thèmes de recherche présentant un intérêt particulier est la suivante :

- **Défense contre le terrorisme** :

détection, capteurs, etc. ; protection physique ; protection contre la menace nucléaire, chimique, biologique et radiologique ; décontamination ; contre-mesures médicales ; agro-terrorisme ;

- **Lutte contre d'autres menaces pesant sur la sécurité et la stabilité** : sécurité de l'environnement ; gestion de l'eau et d'autres ressources ; prévention et prévention des catastrophes ;

sécurité alimentaire ; sécurité des informations.

Cette initiative s'applique au sous-programme « coopération scientifique et technologique », c'est-à-dire aux demandes de subvention pour des **cours d'été**, des **séminaires de recherche avancée**, des **jumelages en coopération** ou des **missions d'expert**. Les demandes peuvent être introduites au titre de l'un des quatre domaines scientifiques : « sciences et technologie-physique et ingénierie » (PST), « sciences et technologies de la vie » (LST), « sciences et technologies de l'environnement et de la terre » (EST) et « sciences et technologies civiles liées à la sécurité » (SST) ; et toutes les commissions consultatives se feront un plaisir d'examiner les demandes qui porteront sur l'un des thèmes de recherche présentant un intérêt particulier. Des demandes de qualité portant sur ces thèmes de recherche sont donc particulièrement bienvenues. Toutefois, les demandes portant sur d'autres sujets scientifiques continueront de faire l'objet de subventions. Le premier critère de sélection demeure la valeur scientifique de l'activité proposée. Les formulaires de demande ont été révisés de manière à inclure une zone où l'on pourra indiquer éventuellement le thème de recherche présentant un intérêt particulier qui correspond à la proposition.

Dates limites de réception des demandes :

- SST : 1^{er} fév., 1^{er} mai 2003.
- PST : 1^{er} mars, 1^{er} août 2003.
- EST et LST : 1^{er} avril, 1^{er} septembre 2003.

• OTAN, Division des affaires scientifiques, boulevard Léopold III, B-1110 Bruxelles, Belgique, <http://www.nato.int/science>

Industrie

Un Trophée de l'Ademe à Air Liquide

Le projet Aleo (Air Liquide energy optimization) qui vise à réduire la consommation d'énergie de 15 % environ des installations comprenant plusieurs compresseurs de production d'air comprimé a remporté le Trophée des technologies économes et propres 2002 dans la catégorie Grandes entreprises. Aleo illustre l'engagement du groupe dans la voie du respect de l'environnement, un des éléments clés du développement durable.

Atofina porte à 100 % sa participation dans Dorlyl

Atofina, branche chimie de TotalFinaElf, a finalisé le 28 octobre dernier le rachat de la participation de 50 % détenue par Shell dans Dorlyl, devenant ainsi l'unique propriétaire de cette société. La société Dorlyl est spécialisée dans la production et la commercialisation des compounds PVC destinés à l'extrusion soufflage de flacons et d'emballages pour produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques.

Par cette acquisition, Atofina conforte son rôle de leader européen dans le domaine des compounds PVC, avec 11 sites de production et une offre complète de spécialités et de services dans tous les domaines d'applications dont celui de l'emballage, de l'automobile, de la câblerie, du bâtiment et du matériel médical.

TotalFinaElf projette de céder son activité peintures

Le groupe TotalFinaElf vient de conclure avec la société Bain capital un protocole d'accord concernant un projet de cession de son activité peintures regroupée chez SigmaKalon.

SigmaKalon bénéficie d'une position de tout premier plan dans la peinture décorative en Europe et d'une présence importante sur les marchés des peintures « marine », anticorrosion et industrielles.

Ce projet s'intègre dans le plan de repositionnement et de recentrage industriels entrepris depuis 2000 par Atofina.

Rhodia cède ses activités de chimie de base en Europe

Rhodia a annoncé la conclusion avant la fin de l'année 2002 d'un accord définitif visant à céder ses activités industrielles et commerciales dans la chimie de base en Europe, comprenant le phénol, l'acide chlorhydrique et le carbonate de soude, au fonds d'investissement international Bain Capital.

Ces intermédiaires chimiques ne font pas partie des métiers cœurs de Rhodia. Ils représentent un chiffre d'affaires annuel de près de 280 millions d'euros et emploient près de 460 personnes. Pour assurer la continuité, Rhodia conservera une participation minoritaire inférieure à 20 % aux côtés de Bain Capital dans la structure mise en place pour regrouper les activités cédées.

Cette cession s'inscrit dans la stratégie poursuivie par Rhodia de concentrer son portefeuille d'activités selon un modèle de développement fondé sur l'apport de solutions à forte valeur ajoutée et le croisement de ses technologies.

Après finalisation de cette transaction, Rhodia aura dépassé son objectif de 500 millions d'euros de produits de cessions annoncé au début de l'année 2002.

Enseignement, formation

Formation à l'Université de Leeds

« The school of process, environmental and materials engineering » propose des journées de formation sur les thèmes suivants :

- Environmental engineering and waste management ;
- Automotive engineering ;
- Process engineering ;
- Fire engineering.

• Pour plus de détails (dates et intitulés des formations), contacter Alison Whiteley, CPD Unit, School of Process, Environmental and Materials Engineering, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT (Royaume-Uni). Tél. : +44 (113) 343 2494. Fax : +44 (113) 343 2511. cpd.speme@leeds.ac.uk www.leeds.ac.uk/fuel/shortc/sc.htm

Une école d'ingénieurs sur la recherche en matière de protection balistique

Créé en 1987, l'Institut supérieur des matériaux et mécaniques avancés (ISMANS), situé au Mans, est une école d'ingénieur qui propose une formation axée sur le design et la conception mécanique des matériaux, grâce notamment à la maîtrise du génie numérique des matériaux et l'ingénierie virtuelle en mécanique.

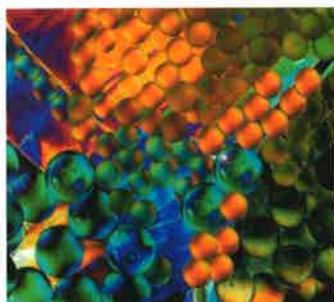
Dans le cadre de travaux menés sur les structures de matériaux composites, des études de conception anti-balistique ont été soumises à l'ISMANS dans un but d'éventuels développements industriels. Ils visent à diminuer les effets de chocs créés par des projectiles (balles, éclats de grenades, etc.) arrivant sur des boucliers de protection et des casques à des vitesses comprises entre 500 m/s et 1 000 m/s.

L'ISMANS a franchi les premières étapes qui sont celles du prototypage et des essais balistiques. La conception de bouclier est en cours. L'objectif étant de disposer de prix compétitifs et de méthodes d'industrialisation simples.

Les applications visées sont essentiellement militaires (casques, boucliers de protection, blindage, etc.). Toutefois, des applications civiles comme des casques pour motocyclistes, des protections anti-crash pour le ferroviaire, l'automobile et la protection civile sont envisageables à partir des principes mis au point.

- ISMANS, 44 avenue F.A. Bartholdi, 72000 Le Mans.
Tél. : 02 43 21 40 00. Fax : 02 43 21 40 39.
ismans@ismans.univ-lemans.fr
<http://ismans.univ-lemans.fr>

Divers



Tous les chemins mènent... arômes !

Le département de chimie du Palais de la découverte propose cette nouvelle animation dans le but de désacraliser les molécules. Cette animation permanente, une première en public, consiste à analyser en temps réel un extrait aromatique à l'aide du *nec plus ultra* de l'analyse : une colonne rapide de chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

Le public prend ainsi conscience de la complexité du naturel, il visualise toutes les phases d'analyse sur écran : de la séparation à l'identification. Sur la droite de cet écran défile un dessin animé qui explique l'avancée des molécules aux non initiés.

Après l'étape de la séparation vient l'identification à l'aide du spectromètre (appareil qui détermine la composition d'un élément). En passant dans une trappe qui sépare les ions, les molécules sont fragmentées. Le visiteur comprend alors que toutes les molécules ont en quelque sorte leur propre empreinte digitale. Ainsi, dans l'extrait de cannelle « décortiqué », on trouve par exemple du benzaldéhyde, présent également dans l'amande, la cerise, de l'eugénol présent aussi dans le clou de girofle, de l'aldéhyde cinnamique, presque essentiellement présent dans la cannelle, et même la coumarine dont le taux est contrôlé dans les boissons et

aliments.

Le visiteur voit les molécules en 3D, sent les composés identifiés. Il prend conscience que les arômes qui donnent du plaisir à notre alimentation, font partie du domaine de l'infiniment petit. Support à l'analyse, une bande dessinée explique avec humour les problèmes des aromaticiens et des deux outils dont ils disposent : le matériel de pointe et... leur nez ! L'aromaticien est le compositeur du goût !!

- Palais de la découverte, avenue Franklin D. Roosevelt, 75008 Paris. Tél. : 01 56 43 20 21.
www.palais-decouverte.fr

« SVP polymères »

Le Groupe Français des Polymères a mis en place « SVP polymères » pour recueillir et répondre à toutes questions concernant les polymères.

Les questions sont renvoyées à un groupe d'experts volontaires, membres du GFP, ayant accepté de fournir directement au demandeur, par courrier électronique, les informations dont il dispose pour lui apporter une solution ou l'orienter vers une solution. Le nombre élevé d'experts et la grande diversité de leur compétence constituent une source d'information d'une grande richesse. Ce service, offert gratuitement et ouvert à tous, sera particulièrement utile aux étudiants.

- SVP-Polymeres@gfp.asso.fr

Nouvelles de l'IUPAC

ICSU Grants programme : an « IUPAC perspective »

L'International Council for Science (ICSU) propose pour 2004 des soutiens

IUPAC Prize for young chemists 2003 solicitation

The IUPAC Prize for young chemists has been established to encourage outstanding young research scientists at the beginning of their careers.

The prize will be given for the most outstanding D. thesis in the general area of the chemical sciences, as described in a 1000-word essay.

Deadline: February 1, 2003 - for entrants who receive their PhD. (or equivalent) degree during the calendar year 2002.

- <http://www.iupac.org/news/prize.html>

sur les thèmes suivants :

- Science and technology for sustainable development ;
- Capacity building and science education ;
- Science/policy interface ;
- Dissemination of data information on science and technology ;
- Emerging science and technology – creation of new knowledge.

Toute proposition doit être impérativement adressée au secrétariat de l'ICSU (sur formulaire à demander auparavant) **avant le 1^{er} mars 2003.**

- Rohini Rao, International Council for Science (ICSU),
51 boulevard de Montmorency, 75016 Paris.
rohini@icsu.org

IUPAC Strategic Plan 2002-2003

The initial IUPAC Strategic Plan was revised slightly in 2000, and revised more extensively this year. A Vision Statement has been added, which is useful in communicating the essence of the Union's « raison d'être ». The Mission Statement has been expanded to answer the Who, Why, What and How questions surrounding IUPAC and its functions. The Long-Range Goals have been streamlined and consolidated to six statements.

- <http://www.iupac.org/news/archives/2002/strategic-plan.html>

IUPAC website

In a contest for « Best chemical site on the web », sponsored by ChemIndustry.com Inc., John Wiley & Sons Inc. and the Royal Society of Chemistry, UK, www.iupac.org was chosen as an honoree in the « Portals and Information Hubs » category.

- <http://www.iupac.org>

IUPAC recommendations

Recent recommendations

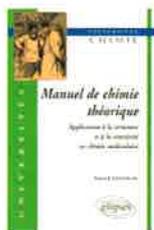
Concepts and applications of the term « dimensionality » in analytical chemistry (IUPAC Technical Report), K. Danzer, J.F. van Staden and D.T. Burns, *Pure Appl. Chem.*, **2002**, vol. 74, 8, p. 1479-1487.

- <http://www.iupac.org/publications/pac/2002/7408/7408x1479.html>

Provisional recommendations

Definitions of terms related to polymer blends, composites and multiphase polymeric materials: **comments by 31 March 2003.**

Livres



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

Patrick Chaquin

219 pages, 21,50 €

Ellipses Édition, 2000

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

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

Dans le chapitre 3, l'étude de la combinaison de deux orbitales atomiques (OA) identiques (molécule H₂), est suivie de celle de deux OA différentes dans le cadre de la méthode de Hückel généralisée. Le bilan énergétique de l'interaction entre les électrons peut être stabilisant (1 à 2 électrons) ou déstabilisant (4 électrons).

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

Les chapitres 5 et 6 sont consacrés aux molécules de type AH, A₂ et AB et AH_n. Les molécules de type AH_n sont traitées par la méthode des fragments où l'on cherche à combiner les OA de l'atome A avec les orbitales de symétrie du groupement H_n, pour n variant de 2 à 6.

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

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

Les chapitres 8 et 9 constituent des exemples d'application de la méthode des orbitales frontières à la structure et la réactivité de molécules organiques : les interactions stabilisantes ou déstabilisantes des orbitales frontières de deux parties d'une molécule susceptibles de se mouvoir l'une par rapport à l'autre, permettent de déterminer la stabilité d'une conformation moléculaire (alcane, éthanal, butadiène, molécules du type A₂H₂). D'une façon générale, l'encombrement stérique (répulsion entre nuages électroniques) correspond à l'interaction déstabilisante entre deux OA occupées. Cependant, la présence d'OM antiliantes d'énergie basse peut mettre cette règle en défaut. L'étude des perturbations orbitales provoquées par divers substituants dans des systèmes contenant une double liaison éthylénique, dans des systèmes conjugués du type butadiène et dans des carbanions et carbocations, permet de rationaliser l'effet attracteur ou donneur, l'effet stabilisant d'un substituant qui étend la conjugaison d'un système π, la stabilité et la réactivité des carbanions et carbocations.

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

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

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

Le chapitre 15 concerne l'étude des réactions de transposition sigmatropiques (déplacement de liaison σ réunissant deux systèmes conjugués) et des réactions d'insertion (en particulier, l'insertion d'un atome de métal dans une liaison H₂).

Les radicaux et biradicaux sont étudiés dans le chapitre 16. Les interactions des OM, HO ou BV d'une molécule avec l'OM à demi occupée du radical permettent d'expliquer des réactions en chaîne. Les biradicaux sont évoqués dans la réaction de dissociation de H₂ et l'isomérisation *cis-trans* de l'éthylène.

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

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

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

Lydia Bonazzola

Thermotropic liquid crystal polymers

Thin film, polymerization, characterization, blends and applications

Tai-Shung Chung (ed.)

364 pages, 199,95 \$

Technomic Publishing Co

Lancaster (PA, États-Unis), 2001

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Bernard Sillion



Les systèmes énergétiques Tome 2 : applications

Renaud Gicquel

330 pages, 61 €

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Maurice Brun



Les lauréats Roberval 2002

Prix francophone du livre
et de la communication en technologie

Prix Grand public

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

Prix Enseignement supérieur

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

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

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

Prix Télévision

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

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

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

Prix Multimédia

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

La 14^e Conférence SIS : le « Kash Mittal Award » pour Björn Lindman (Lund)

Barcelone, 8-13 juin 2002

Les symposia SIS : une initiative strictement « privée »

Parmi les nombreuses conférences qui traitent de la théorie et des applications des tensioactifs, les conférences SIS occupent une place à part.

C'est en 1976, à Albany (NY) que la section locale de l'American Chemical Society organisait une conférence sur les phénomènes de micellisation et leurs applications à la solubilisation de molécules actives. Souvenons-nous : à cette époque, la crise pétrolière justifiait l'intérêt d'une telle manifestation. Rapidement, d'autres réunions suivirent, sur la synthèse, les phénomènes d'association et le comportement aux interfaces des tensioactifs.

C'est alors qu'un jeune ingénieur d'IBM, participant assidu à ces réunions, eut une idée intéressante. Pour ne pas avoir à choisir, chaque fois, un thème différent, mais aussi pour maintenir un dialogue suivi au sein de la communauté, il fallait trouver un titre unificateur. La série des symposia SIS, c'est-à-dire « **Surfactants In Solution** », a été mise sur orbite à Lund, en 1982. La conférence suivante fut organisée en 1984 à Bordeaux par l'équipe du professeur Bothorel du CRPP. Depuis, cette conférence bi-annuelle tourne et fait le tour du monde. Elle se tient alternativement en Europe (Varna en Bulgarie en 1992 et Stockholm en 1998), en Amérique (Ottawa en 1988, Caracas en 1994, Gainesville, FL, en 2000) et au Moyen-Orient et en Asie (New Dehli en 1986 et Jérusalem en 1996), pour ne citer que les étapes les plus récentes.

Avec toujours le même principe. Le père et le superviseur de ces conférences, le Dr Kashmiri Lal Mittal, « Kash » pour les intimes, délègue à une équipe locale l'organisation scientifique et matérielle de la manifestation. Exemple unique, à notre connaissance, d'une manifestation strictement privée, dont la liste des lieux retenus permet d'identifier les équipes scientifiques compétentes et les autorités locales dynamiques du moment.

Barcelone manquait manifestement au



palmarès des villes d'accueil. En effet, depuis longtemps, les équipes de l'université de Barcelone et le CSIC, le CNRS espagnol, se sont faits une réputation dans l'organisation de colloques spécifiques (détergence, corps gras...). Et la Catalogne, région frondeuse par excellence, ne manque jamais une occasion pour montrer aux autorités de Madrid son influence et son indépendance. N'a-t-elle pas revendiqué, et obtenu, l'organisation du Forum universel des cultures prévu pour 2004 ?

La conférence de Barcelone

La ville et sa région ont accueilli, en juin dernier, la 14^e édition des symposia SIS. La cérémonie d'ouverture ainsi que les 4 conférences plénières se sont déroulées dans l'imposante « aula » de l'université. Occasion pour les autorités politiques et scientifiques locales – *la ville de Barcelone et la Catalogne* – et nationales – *le représentant du ministère de la Science et de la Technologie, le directeur du CSIC* –, de témoigner de l'intérêt qu'ils portent à la thématique du colloque, à l'interface de la science et de ses applications.

C'est au cours de cette cérémonie que le « Kash Mittal Award » a été décerné au professeur Björn Lindman (*encadré 1*).

Une nouvelle fois, le symposium a permis de couvrir l'ensemble des recherches en cours dans la physico-

chimie des tensioactifs et des polymères en solution.

Une organisation parfaite avec 15 sessions, successives mais parallèles, au cours desquelles une soixantaine de conférences invitées, plus de 220 communications orales et 215 posters, soit plus de 500 présentations pour 440 participants. Saluons l'effort de planification et de hiérarchisation des présentations par les organisateurs.

Lors de sa conférence d'ouverture, Björn Lindman a passé en revue la démarche qui l'a motivé tout au long de sa carrière. Elle peut se résumer ainsi : recherche et adaptation constantes des techniques analytiques les plus performantes pour accéder aux structures à étudier – *relaxation RMN, microscopie de fluorescence, diffraction X aux petits angles, diffusion de lumière...* –, études en parallèles ou successives de tensioactifs et de polymères en solution et de leurs interactions – *tensioactifs ioniques et non-ioniques pour voir les effets de sels, polymères synthétiques et naturels, cellululosiques et DNA plus récemment...* –, volonté de vouloir cerner les relations qui existent entre l'organisation des molécules aux interfaces et leur comportement en solution. Björn Lindman a ainsi clairement démontré que son prix n'était pas usurpé et qu'il est incontestablement un des meilleurs spécialistes mondiaux du domaine ! Du coup, il donne aussi de l'éclat aux conférences SIS !

Les conférences plénières, dont la sélection se fait aussi sur des critères politiques, ont été plus inégales. Le conférencier américain est passé à côté de sa démonstration – il faut savoir se retirer à temps –. Le conférencier japonais, le professeur Kunieda, était plus intéressant. Il a montré en particulier, comment en synthétisant et en étudiant comparativement des silicones, il a mieux compris le comportement des mélanges de tensioactifs oxyéthylénés. C'est en définitif parmi les conférences invitées que les exposés les plus intéressants ont été remarqués. Ils ont souvent permis aux présentateurs de dresser l'état des lieux de leur domaine. Retenons que, pour leur contenu,

Encadré 1 - Remise du prix « Kash Mittal » à Björn Lindman (de face) par le docteur Martin Leser (de dos), de Nestlé.



En créant les conférences SIS, le jeune Kash Mittal, formé à New Dehli et à l'université de Californie du Sud, avait manifesté très tôt son sens du marketing et de la communication scientifique. Tout en exerçant son activité professionnelle chez IBM de 1972 à 1994, il se signala par la suite dans l'organisation de nombreux colloques et dans l'édition

de livres scientifiques dans trois domaines essentiels : les tensioactifs, l'adhésion et les matériaux.

Depuis son départ d'IBM, il redouble d'activité. En créant le Prix Kash Mittal, le comité d'organisation des conférences SIS reconnaît le dynamisme de l'initiateur. Nestlé a accepté de le financer. « Une alimentation saine est garante d'une bonne qualité de vie. Une bonne alimentation est assurée par une bonne connaissance des milieux colloïdaux » a assuré Martin Leser, en remettant le prix à Björn Lindman. Les notoriétés du sponsor et du récipiendaire devraient garantir la pérennité des conférences SIS.

Cependant, le comité d'organisation s'est fait devancer. Il a « copié » l'ECIS qui avait attribué le « prix Rhodia » à Kläre Larsson lors de la conférence de Coimbra en septembre 2001. Mais les deux prix ont un point commun : le récipiendaire est toujours issu de l'université de Lund. L'école suédoise des colloïdes serait-elle vraiment à ce point dominante ? Björn Lindman, à qui nous demandions les raisons de cette coïncidence, n'a pas hésité : « En Suède, nous n'avons pas de CNRS et nous sommes obligés de collaborer avec l'industrie pour financer nos recherches et pour nous faire connaître ».

ce sont les sessions traitant des associations des tensioactifs et celles des polymères en solution ou en dispersion – *surfactant self-aggregation properties / micelles : solubilisation, structure and dynamics/microemulsions/dispersed systems...* – et des comportements aux interfaces – *adsorption at interfaces/monolayers/interfacial properties : rheology, tension, and elasticity...* – qui ont été les plus fournies en communications et aussi les plus fréquentées. Mais il s'agit là de domaines bien traditionnels, pour lesquels peu de nouveautés ont été révélées. Réjouissons-nous qu'un problème très pratique en milieu industriel a eu droit à une session : *surfactant-polymer interactions*, et que le nombre des communications y était en nombre significatif ! Incontestablement, les sessions les plus intéressantes, malheureusement moins étoffées que les précédentes, ont été celles consacrées à des aspects plus récents – *reactivity in organised surfactant systems/nanostructured materials by surfactant templating/novel surfactants...* –. Les chercheurs commencent enfin à valoriser les connaissances emmagasinées dans le comportement de ces systèmes

complexes pour innover véritablement. Mais nous n'en sommes qu'aux balbutiements...

Les vrais problèmes d'application qui intéressent l'industrie ont tantôt été abordés au sein de sessions spécifiques – *surfactants in inks, paints and coatings...* –, tantôt traitées lors de sessions théoriques – *micelles solubilization and applications/interfacial properties and applications...* –.

Avouons que nous avons parfois été un peu surpris par la naïveté de certaines approches des problématiques industrielles par les conférenciers universitaires. Le dialogue amont/aval doit incontestablement encore s'améliorer !

Commentaires

Au terme de cette semaine catalane, nous pouvons formuler plusieurs observations.

Le Comité local d'organisation, avec les Dr C. Man et C. Sollans et leur mentor Kash Mittal, mérite d'abord toute notre admiration. Comme nous l'avons dit, les premiers ont attiré un large public et organisé de main de maître les diverses présentations dans

les amphithéâtres de l'université, à deux pas des Ramblas et du Musée Picasso ! Kash Mittal peut s'enorgueillir de tenir la dragée haute à des manifestations équivalentes. Plus conviviale que les colloques de l'IACIS (l'International Association of Colloid and Interface Scientists), plus internationale que l'ECIS (l'European Colloid and Interface Society), ou les colloques Formula du groupe Formulation de la SFC, cette « manifestation privée » a su faire sa place, à en juger du moins par la fréquentation... Cette performance est à mettre au crédit de la personnalité de « Kash », faite d'énergie et d'enthousiasme. Son réseau de correspondants, rassemblé tout au long de sa carrière, a joué à fond.

Mais cette admiration est mêlée de frustrations et d'interrogations. Nous pensions qu'avec une mention explicite aux tensioactifs dans le titre, les fabricants et les utilisateurs de ces produits, les grands de la détergence, les Procter, Colgate ou Henkel, seraient largement présents à Barcelone. Il n'en fut rien. Moins de 10 % de représentants industriels, pas plus par exemple qu'aux conférences de l'ECIS, spécialement organisées par et pour des universitaires.

Comme les conférences « concurrentes » déjà citées, les conférences SIS s'adressent aux universitaires qui viennent y présenter leurs travaux. Et comme ce sont toujours les mêmes « vedettes » qui sont sollicitées et les mêmes laboratoires qui présentent leurs travaux, les acteurs éprouvent des difficultés à se renouveler. Il est urgent que les organismes se concertent davantage pour réduire le nombre de leurs colloques, ou qu'ils remettent en cause les objectifs et le contenu de ceux-ci. Bref, des colloques moins nombreux, ou plus spécialisés dans leurs objectifs, plus professionnels, aux deux sens du mot. L'échange d'informations entre universitaires et industriels et la discussion des besoins et verrous scientifiques doivent trouver de nouvelles voies. Le système actuel basé sur les colloques et les publications fait perdre un temps précieux aux deux parties ! Faute de renouveau, les industriels continueront à boudier ce type de manifestations...

Conclusion

En définitif, les conférences SIS soutiennent bien la comparaison avec leurs homologues. Le prix décerné à Björn Lindman, avec le soutien financier

de Nestlé, a constitué pour le colloque une bonne opération publicitaire et nous a valu une bonne conférence introductive, un modèle du genre.

Et pourtant, cette bonne impression est mêlée d'agacement. Sous leur forme actuelle, les congrès scientifiques, trop répétitifs et trop uniformes, ne répon-

dent plus aux besoins initiaux en matière d'échange d'information. Ils ont besoin de se remettre en cause. Il faut que les colloques scientifiques s'inspirent de l'exemple des expositions artistiques qui, sur des thèmes bien spécifiques et renouvelés, font œuvre pédagogique et arrivent à attirer un

public non spécialisé mais toujours intéressé. Cela demande du temps et de l'imagination. Il faudra bien que les organisateurs de congrès scientifiques les trouvent pour organiser des colloques au profit des participants et non pas par plaisir et intérêt personnel !

Gilbert Schorsch

Encadré 2 - Les « bonnes recettes » catalanes.



Barcelone doit son ambiance sympathique et sa réputation à l'alchimie d'un mélange de tradition et de modernité. Cette recette s'applique bien aux tensioactifs.

Comme l'a rappelé le professeur Man, lors de la séance d'ouverture, la tradition catalane est basée sur la gastronomie. Comme toute cuisine méditerranéenne, elle est à base de mayonnaise et d'aïoli. Les chefs catalans ajoutaient respectivement du citron et du jaune d'œuf pour améliorer la stabilité de ces préparations, bien avant que les physico-chimistes n'expliquent leur rôle.

Première recette : faire preuve d'humilité.

Les acquis pratiques devancent souvent les explications théoriques !

La tradition, c'est aussi le folklore. En Catalogne, il est à base de pyramides humaines, exemples de maîtrise des équilibres, et de sardanes, danses rythmées en groupe.



Deuxième recette : allier équilibre et déplacement.

Comme dans la vie sociale, la connaissance de la thermodynamique et celle de la cinétique sont nécessaires simultanément pour comprendre le comportement des molécules amphiphiles en solution.

La modernité exige de la créativité.

A Barcelone, Picasso, Dali, Miro et Tapiès incarnent cette modernité.



Troisième recette : dépasser les règles académiques et oser sortir des sentiers battus.

En sciences aussi, l'ouverture et une nouvelle manière de voir les phénomènes est nécessaire pour progresser. Les colloques regorgent encore de présentations trop conventionnelles !

Ajoutons que la modernité s'est aussi manifestée dans le « modern style » que Barcelone a accueilli et magnifié. Antoni Gaudi, dont la ville fêtait, en 2002, le 150^e anniversaire de la naissance, a tissé des liens entre l'architecture et l'Art nouveau, venu du Nord, et ainsi proposé une nouvelle conception de l'architecture.

Quatrième et dernière recette : concilier esthétique et fonctionnalité.

Les visites du parc Güell, des immeubles sur le passeig de Gracie, de la Casa Mila de Gaudi (*en photo*) à la Casa Amatller de Josep Puig i Cadafalch, en apportent une preuve évidente. Tout le monde n'en apprécie pas toujours l'esthétique, mais chacun est obligé d'en reconnaître la fonctionnalité. En science également, il est de plus en plus nécessaire de concilier l'esthétique des travaux de recherche avec leur utilité pratique !

3-5 février 2003

Colloque national sur les études scientifiques
Améliorer et adapter l'enseignement des sciences : les nouvelles stratégies d'apprentissage, la situation des différents champs disciplinaires

Bordeaux

- <http://www.u-bordeaux1.fr/Colloque-Sciences/index.html>

12-14 mars 2003

JNC 13

Journées nationales sur les composites
 Strasbourg

- Secrétariat JNC.
 Tél. : 03 90 24 49 40. Fax : 03 90 24 49 41.
jnc13@imfs.u-strasbg.fr
<http://jnc13.u-strasbg.fr>

12-14 mars 2003

RMN biologique et les enjeux du vivant

Clermont-Ferrand

- Stéphanie Bonnefoy.
 Tél. : 04 73 40 71 25. Fax : 04 73 40 77 17.
sec.seesib@chisg1.univ-bpclermont.fr
<http://seesib.univ-bpclermont.fr>

16-19 mars 2003

Chemiedozententagung 2003

Chemnitz (Allemagne)

Manifestation annuelle organisée par la GDCh et l'ADUC (association allemande des professeurs de chimie) ouverte aux jeunes chercheurs français désireux de présenter leurs travaux de recherche.

- K. Funke. Tél. : +49 (251) 832 3418.
 Fax : +49 (251) 832 9138.
K.Funke@uni-muenster.de
<http://www.chdt.de>

19-21 mars 2003

Phosphor global summit 2003

Phoenix (AZ, États-Unis)

- Daniel Maiore, Intertech Corp.
 Tél. : +1 (207) 781 9615. Fax : +1 (207) 781 2150.
dmaiore@intertechusa.com

23-27 mars 2003

225th ACS National Meeting

New Orleans (LA, États-Unis)

- ACS Meetings.
 Tél. : +1 (800) 227 5558.
 Fax : +1 (202) 872 6128. natlmtgs@acs.org

10-12 avril 2003

Ligand design for functional complexes

Dalton Discussion 5

Noordwijkerhout (Pays-Bas)

- <http://www.rsc.org/lap/confs/dd5.htm>

14-16 avril 2003

MCR 2003

2nd International conference on multi component reactions, combinatorial and related chemistry

Gênes (Italie)

- Luca Banfi. Tél. : +39 (10) 3536 119.
 Fax : +39 (10) 3536 118. mcr2003@chimica.unige.it
<http://www.chimica.unige.it/mcr2003.htm>

21 avril-3 mai 2003

Nanotubes : science et applications

Aussois

(*L'Act. Chim.*, nov.-déc. 2002, p. 107)

- EcoleNT@lps.u-psud.fr.
www.nesting.or.jp/GDRtubes

23-25 avril 2003

3rd Workshop on inverse problems in rheology and related experimental techniques

Saint-Victor-sur-Loire

- <http://www.univ-st-etienne.fr/3rdwork/>

12-15 mai 2003

Zéolithe Catalyse 2003

Autrans

Division Catalyse

(*L'Act. Chim.*, nov.-déc. 2002, p. 105)

- Valérie Mesure, IFP. Tél. : 01 47 52 71 65.
 Fax : 01 47 52 60 55. Valerie.Mesure@ifp.fr
<http://catalyse.univ-lyon1.fr/GECAT/>

12-16 mai 2003

6th Fock School on quantum and computational chemistry

Novgorod (Russie)

- A.L. Tchougreeff. Tél. : +7 (095) 917-3903 ext. 1-15.
 Fax : +7 (095) 975-2450. fock@qcc.ru
<http://qcc.ru/~fock>

14-16 mai 2003

Colloque francophone MemPro2

Intégration des membranes dans les procédés

Montpellier

- CPIC. Fax : 03 83 17 52 15.
MemPro2@ensic.inpl-nancy.fr
<http://www.ensic.inpl-nancy.fr/MemPro2>

18-23 mai 2003

sfc

Gecom-Concoord 2003

Ambleteuse

(*L'Act. Chim.*, nov.-déc. 2002, p. 107)

- gecom2003@univ-lille1.fr
http://www.ensc-lille.fr/actu/gecom/gecom_1.html

29-31 mai 2003

sfc

XEMAT

International symposium on Xenon NMR of materials

La Colle sur Loup (Nice)

(*L'Act. Chim.*, nov.-déc. 2002, p. 107)

- J. Fraissard.
 Tél. : 01 44 27 60 13. Fax : 01 44 27 55 36.
jfr@ccr.jussieu.fr
<http://www.ccr.jussieu.fr/xemat/>

3-6 juin 2003

Journées d'électrochimie

Poitiers

- J.-M. Léger, LCCO.
 Tél. : 05 49 45 39 70. Fax : 05 49 45 35 80.
JE2003@univ-poitiers.fr
<http://labo.univ-poitiers.fr/JE2003>

16-27 juin 2003

sfc

Fluid transport in nanoporous materials

Advanced study Institute (Nato)

La Colle sur Loup (Nice)

(*L'Act. Chim.*, nov.-déc. 2002, p. 107)

- J. Fraissard.
 Tél. : 01 44 27 60 13. Fax : 01 44 27 55 36.
jfr@ccr.jussieu.fr
http://www.ccr.jussieu.fr/fluid_transport/

6-10 juillet 2003

Femtochemistry VI

Paris

- Monique Martin.
 Tél. : 01 44 32 24 12. Fax : 01 44 32 33 25.
femto6@chimie.ens.fr

2-5 septembre 2003

European hydrogen energy conference

Futur roles for hydrogen energy...

Grenoble

Date limite de soumission :

15 février 2003

- Stéphanie Paysant, AFH2.
 Tél. : 01 53 59 02 11.
 Fax : 01 45 55 40 33.
scientific@aol.com
<http://www.afh2.org>

Renouvellement du Conseil d'administration de la Société Française de Chimie

Appel à candidatures

La Société Française de Chimie procédera, en juin 2003, au renouvellement de la moitié des administrateurs élus de son Conseil d'administration, soit six membres (article 6 des statuts). Le vote de l'Assemblée générale se fera, comme de coutume, par correspondance.

Tous les membres de la Société Française de Chimie, à jour de leur cotisation, peuvent proposer leur candidature. Ils adresseront une lettre d'intention, accompagnée d'un curriculum vitae (limité à 25 lignes). Ces candidatures seront présentées au Conseil d'administration d'avril 2003.

La date limite de réception des candidatures au secrétariat général de la Société Française de Chimie (250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris) est fixée au **25 mars 2003, dernier délai** (date de la poste).

Prix des divisions 2002

Chimie analytique

• Sébastien Benoit, prix Sigma Aldrich

Le prix Sigma Aldrich, d'un montant de 915 €, a été attribué à Sébastien Benoit, pour sa communication par affiche lors du colloque SFC Environnement 2002. Sébastien Benoit est doctorant dans le Laboratoire d'analyse isotopique et électrochimique de métabolisme dirigé par Nabil El Murr (UMR-CNRS 6006, université de Nantes). Les orientations générales des recherches de l'UMR 6006 concernent particulièrement les thématiques suivantes :

- Développement et optimisation de méthodes de quantification précises et reproductibles d'un signal RMN ;
- Compréhension des origines des teneurs isotopiques dans les produits naturels ;
- Développement et optimisation de méthodes électrochimiques de quantification précises, spécifiques et reproductibles, applicables dans les domaines de la sûreté des aliments et de l'environnement.

La communication présentée par Sébastien Benoit et co-signée par Christine Thobie-Gautier, Française

Lantier et Nabil El Murr s'intitule « Comparaison des interactions d'un acide humique avec différents cations : étude électrochimique de la complexation compétitive ». Ce travail s'inscrit dans la thématique du Groupe Méthodologie Électrochimique (GME) qui étudie les mécanismes de transferts d'électrons impliquant au moins une biomolécule, une macromolécule naturelle ou de synthèse ou un microorganisme. Les applications de ces recherches sont orientées vers la préparation de nouveaux capteurs ou biocapteurs utilisables en milieu réel pour l'analyse dans les échantillons complexes rencontrés dans le domaine de l'agroalimentaire, la biologie ou celui de l'environnement.

Les travaux présentés lors de la conférence SFC Environnement 2000 avaient pour objet l'élaboration et l'optimisation d'électrodes à pâte de carbone modifiées dans leurs masses par des macromolécules naturelles à caractère complexant de type acide humique (EPC-AH). Ces électrodes modifiées représentent un modèle proche des conditions naturelles rencontrées à l'interface sol/solution. Elles constituent un outil intéressant pour l'examen, par voie électrochimique, des interactions de l'acide humique, sous sa forme solide, avec des cations des métaux lourds en solution. L'influence, sur le comportement électrochimique de trois cations métalliques (Cu^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+}), de différents paramètres expérimentaux, comme le pH, la nature de l'électrolyte support ou le temps d'accumulation, a été présentée. L'étude comparative des courbes voltampérométriques enregistrées après une étape de complexation, en présence et en absence d'autres sels métalliques, a montré l'existence de réactions de complexation compétitives de cations interférents en solution. Le pouvoir complexant de l'AH vis-à-vis des différents cations étudiés suit l'ordre décroissant : $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$. Ces résultats ont été complétés par la détermination électrochimique de différentes constantes apparentes de complexation.

Les applications de ce travail sont envisagées particulièrement dans le cadre de la préparation de capteurs ampérométriques utiles à l'étude de la contamination de l'eau par les métaux lourds. Christine Dumas, qui représentait Sigma Aldrich, a remis à Sébastien Benoit le montant du prix lors de la clôture des journées SFC Environnement 2002 organisées par la division Chimie analytique, les 14 et 15 novembre 2002, au CNAM à Paris.

Chimie physique

• Anne Zehnacker-Rentien

Anne Zehnacker-Rentien est chargée de recherche au CNRS, au Laboratoire de photophysique moléculaire d'Orsay. Son activité s'articule autour de la compréhension des interactions moléculaires par des méthodes de spectroscopie électronique ou vibrationnelle. La majeure partie de son travail repose sur l'utilisation conjointe d'un jet supersonique et de la spectroscopie laser, qui permet d'étudier les processus photo-physiques ou photochimiques élémentaires dans un système isolé et froid en phase gazeuse, porté dans un état d'énergie bien défini. Ses travaux de recherche portent sur les thèmes suivants :

- Composés bichromophores : ces systèmes possèdent deux noyaux aromatiques liés par une chaîne flexible et offrent une approche originale des interactions entre molécules aromatiques. Selon les caractéristiques des sous-unités et la nature chimique du pont qui les lie, on observe différents processus de relaxation de l'énergie après excitation d'une des sous-unités (délocalisation ou non de l'énergie quand les sous-unités sont identiques, localisation de l'excitation sur une des sous-unités moléculaires suivie d'un transfert d'énergie ou d'électron dans des systèmes dissymétriques).

- Liaison hydrogène et transfert de proton intramoléculaire : le transfert de proton intramoléculaire photoinduit est une réaction simple, dont l'étude dans des molécules organiques complexes refroidies en jet supersonique a permis de proposer un mécanisme (effet tunnel ou franchissement d'une faible barrière selon les cas) et de déterminer des constantes de vitesse de réaction (sub picoseconde).

- Discrimination chirale dans les complexes de van der Waals : la discrimination chirale joue un rôle fondamental dans la chimie du vivant et repose sur la formation de paires de contact diastéréoisomères, de nature transitoire, ce qui rend leur étude délicate en phase condensée. L'utilisation des jets supersoniques permet de les stabiliser et d'étudier au niveau moléculaire les interactions responsables de la reconnaissance chirale. Le principe de l'expérience est d'utiliser un chromophore énantiomériquement pur, dont on étudie la modification des propriétés spectroscopiques après complexation avec les deux énantiomères d'une molécule chirale : on caractérise les complexes homochiraux et hétéro-

chiraux ainsi obtenus par la différence entre leurs signatures spectroscopiques. Ces travaux ont constitué la première mise en évidence de la reconnaissance chirale dans une paire moléculaire isolée.

On accède par la mesure de l'énergie de liaison de complexes diastéréoisomères à la différence d'énergie d'interaction au sein des paires homochirale et hétérochirale. Ceci a été appliqué au cas de l'interaction entre deux alcools chiraux. On a aussi montré dans cet exemple que la discrimination chirale est assurée par de subtiles variations de l'énergie de dispersion entre les paires homochirales et hétérochirales.

Sur le plan des processus dynamiques, on peut mentionner la mise en évidence de l'énantiosélectivité de processus photophysiques simples (transfert d'énergie) dans une paire moléculaire isolée.

L'étude structurale enfin repose sur la spectroscopie vibrationnelle (techniques de double résonance IR/UV). Le résultat le plus marquant concerne les complexes formés entre un chromophore portant une fonction alcool et des aminoalcools. Outre la discrimination chirale, qui se manifeste aussi bien dans la spectroscopie électronique que vibrationnelle, on observe une sélectivité supplémentaire : les amino-alcools possèdent en effet une liaison hydrogène intramoléculaire qui peut être détruite par la complexation. Ils présentent alors deux sites potentiels d'interaction (OH et NH₂). La discrimination chirale observée se manifeste par le fait que deux isomères du complexe homochiral coexistent, impliquant une liaison du groupement OH du chromophore vers respectivement le groupement OH ou NH₂ de l' aminoalcool, alors qu'une seule forme existe pour le complexe hétérochiral.

Ces travaux ont fait l'objet de 45 publications, d'une vingtaine de séminaires, en France et à l'étranger, et d'une vingtaine de conférences invitées ou de communications orales dans des congrès internationaux.

Anne Zehnacker-Rentien a reçu en 1992 la Médaille de bronze du CNRS.

• Roland Pellenq

Après un PhD à l'Imperial College de Londres et un stage post-doctoral au Laboratoire de chimie physique d'Orsay, Roland Pellenq rejoint le Centre de recherche sur la matière divisée (UMR 6619, Orléans). Son activité de recherche se situe dans le cadre général de l'étude des systèmes inter-

faciaux comme les milieux poreux ou les suspensions colloïdales.

Les milieux poreux constituent un domaine de recherche extrêmement riche et actif et les matériaux poreux sont au cœur de nombreux secteurs clefs : bâtiment et génie civil (ciment), génie chimique et catalyse hétérogène (zéolithes, charbons actifs...), agriculture (transfert hydrique dans les sols constitués de matériaux poreux comme les argiles), environnement (zéolithes ou argiles à la base de procédés de filtration), énergie (stockage de l'hydrogène et batteries au lithium), nanotechnologies et nano-électronique (matrices d'alumine poreuse pour la synthèse de nanotubes de carbone, silices à porosité orientée ou certaines zéolithes pour nanofils conducteurs). La compréhension des phénomènes d'adsorption et de transport de fluides dans ces milieux présente donc un intérêt économique considérable.

La grande majorité des milieux poreux sont désordonnés car constitués d'un assemblage de pores de différentes formes et de différentes tailles multiples connectés. Ils peuvent présenter plusieurs échelles caractéristiques : un assemblage de grains zéolithiques (chaque grain est micrométrique) possède une porosité inter-grain macro ou mésoscopique (taille caractéristique de pore de l'ordre de quelques à quelques dizaines de nanomètres) et une microporosité intra-grain (taille de pore inférieure au nanomètre). De façon analogue, un composite granulaire carbone-carbone contient des pores dont les dimensions s'étendent de moins d'un nanomètre à plusieurs millimètres, soit sur plus de 6 ordres de grandeur. La réactivité de ces matériaux dépend non seulement de la chimie de surface et de la dimension des pores, mais aussi de leur connectivité. Certains milieux poreux comme les aérogels de silice ou de carbone peuvent même avoir une structure fractale. Les milieux poreux, désordonnés pour la plupart, se caractérisent donc par la présence d'une très grande interface. Les caractéristiques géométriques (organisations spatiales multi-échelles), physico-chimiques et réactionnelles de ces matrices induisent des profondes modifications des propriétés des fluides confinés (par rapport à la phase tridimensionnelle) et ce, aussi bien d'un point de vue de la thermodynamique que du transport.

Les « fluides complexes » sont dans de nombreux cas les précurseurs des milieux poreux : par exemple une suspension colloïdale d'argile qui floccule en présence d'une concentration

électrolytique suffisamment élevée donne naissance à un milieu poreux désordonné qui confère à la phase confinée (dans ce cas les ions et les molécules de solvant) des propriétés très différentes de celles correspondant à une phase homogène tridimensionnelle.

Depuis dix ans, Roland Pellenq a orienté ses recherches selon deux axes : la stabilité colloïdale et la thermodynamique des fluides confinés en milieux poreux. Son outil de prédilection est la simulation numérique (essentiellement les méthodes de Monte-Carlo et plus anecdotiquement la dynamique moléculaire) appliquée dans le cadre de la thermodynamique à l'équilibre.

On peut envisager la simulation numérique à l'échelle moléculaire comme une troisième voie entre théorie et expérience : la simulation servant soit à valider ou infirmer les théories existantes, soit à interpréter les résultats expérimentaux ; la quasi-totalité de ses travaux a été menée en relation étroite avec des expérimentateurs, et son souci a donc été de faire en sorte que les résultats numériques puissent être directement comparés à l'expérience en calculant des grandeurs ou des quantités trouvant toujours une contrepartie expérimentale (cas des études d'adsorption de gaz en milieux poreux). Il a ainsi pu élucider des mécanismes ou phénomènes comme la nature des transitions de phase de certains fluides en milieux zéolithiques et mésoporeux, ou encore clarifier les méthodes de caractérisation des solides poreux désordonnés, mettant ainsi en évidence le contraste entre l'interaction adsorbat-adsorbat et l'interaction adsorbat-matrice comme paramètre clef de la compréhension de la thermodynamique des phénomènes d'adsorption et de condensation. Le travail concernant la reconstruction tridimensionnelle numérique de milieux poreux désordonnés (verres de silice et carbones adsorbants) s'inscrit également dans cette philosophie. Cette approche, centrée sur un couplage fort entre simulation et expérience, est contraignante puisqu'elle implique constamment une réflexion sur la façon de modéliser de manière pertinente les interactions au sein du système considéré.

Ses travaux sur la stabilité d'interfaces chargées lamellaires (comme les argiles ou le ciment) lui ont donné une ouverture vers la physique de « l'électrostatique ». Il a montré que la cohésion du ciment pouvait avoir comme origine des forces attractives dites « de corrélation ionique » entre les feuillettes d'hydrates.

A ce jour, son objectif est d'intégrer une description quantique des interactions au sein du système à simuler afin de pouvoir considérer des fluides confinés covalents comme le carbone, semi-conducteurs comme le sélénium ou encore métalliques comme le mercure. Le travail sur l'adsorption de sélénium dans les zéolithes entrepris dans son nouveau laboratoire (le Centre de recherche sur les mécanismes de la croissance cristalline à Marseille) s'inscrit dans cette démarche. La thermodynamique de l'eau confinée est également un sujet qu'il compte poursuivre : la notion d'hydrophobicité/hydrophilicité des silices poreuses ou encore l'hydratation de la tobermorite (modèle nanométrique du ciment) pourront trouver réponse grâce à des simulations à l'échelle moléculaire.

• Rachel Schurhammer, prix de thèse

Rachel Schurhammer, âgée de 27 ans, a effectué ses études de chimie à l'université Louis Pasteur de Strasbourg, où elle a préparé son doctorat sous la direction de Georges Wipff (Laboratoire de modélisation et simulations moléculaires). Après avoir effectué un séjour post-doctoral à l'Institut Max Planck für Kohlenforschung (Mülheim), elle occupe actuellement un poste d'ATER à l'ULP.

Sa thèse démontre l'apport des « expériences sur ordinateur » et des simulations de dynamique moléculaire pour modéliser et comprendre au niveau microscopique le comportement et la solvation d'espèces hydrophobes chargées en solutions homogènes ou hétérogènes. Un premier thème concerne le questionnement d'un « dogme » de la chimie physique de la solvation d'ions : l'hypothèse « extra-thermodynamique » TATB, selon laquelle les ions TA^+ (tétraphénylarsonium) et TB^- (tétraphénylborate), de forme similaire, de charge unitaire (au signe près) et de taille semblable, ont une énergie de solvation identique dans tout solvant. Les calculs prédisent que l'anion est mieux hydraté que le cation, et mettent en lumière l'importance du choix des modèles de solvant et du traitement des interactions non-covalentes lors de l'étude de la solvation de ces espèces. Le deuxième thème concerne l'extraction d'ions métalliques (dont certains peuvent être radioactifs) d'une solution aqueuse par du CO_2 supercritique. La simulation d'acides et de cations de forme et charge variables, libres ou complexés par des molécules extractantes, révèle

l'importance des phénomènes interfaciaux à l'interface eau/ CO_2 qui présente beaucoup d'analogies avec les interfaces eau/« huile » traditionnelles. La modélisation des processus à la surface de l'eau est fondamentale, non seulement dans le cas des mécanismes de séparation par complexation sélective, mais aussi dans des domaines comme la catalyse par transfert de phase, l'électrochimie interfaciale, le transport d'ions au travers de membranes biologiques, ou les phénomènes de pollution et environnementaux.

Divisions

Chimie de coordination

6-7 mars 2003

Dendrimères et nanosciences

Talence

Ce symposium qui se tiendra sur le campus de la faculté des sciences de Bordeaux 1 accueillera les conférenciers suivants : V. Balzani (Bologne), A. Bleuzen (Paris VI), J.F. Guillemoles (Paris VI), G. Van Koten (Utrecht), W. Jones (Rochester, États-Unis), J. Barbier (Poitiers), C. Sanchez (Paris VI), Y. Gnanou (Talence), A.M. Caminade (Toulouse).

La participation à ce symposium est totalement gratuite et la division encourage les étudiants à y participer.

Le programme de ces deux journées et les informations relatives à l'inscription et à la participation (communications orales ou posters) sont accessibles sur le site web.

- Renseignements : Karine Heuze.
Tél. : 05 56 84 62 76. Fax : 05 56 84 66 46.
k.heuze@lcoo.u-bordeaux.fr
<http://www.sfc-bordeaux.fr.st>

Sections

Aquitaine

Prix de thèse de la section

Dans le cadre de la Journée SFC Aquitaine, les membres du bureau de la section locale ont remis comme chaque année le Prix de thèse en chimie (1 000 €). Après une audition publique de quatre candidats présélectionnés sur dossier, le jury a été obligé, pour la première fois, de partager le prix en deux, en raison de la qualité indiscutable des deux lauréats.

Le prix a été attribué à :

- **Stéphanie Leroy-Lhez** (Laboratoire de chimie organique et organométal-

Le grand Prix de l'Institut Français du Pétrole 2002 décerné à Michèle Breyse

Le grand Prix de l'Institut Français du Pétrole 2002, décerné par l'Académie des sciences, a été remis à Michèle Breyse, directeur du Laboratoire de réactivité de surface (UMR 7609 CNRS, Paris VI), ancienne présidente de la division Catalyse.

Michèle Breyse, spécialiste de la catalyse hétérogène, a su étudier l'ensemble du système catalytique qui comprend le catalyseur solide lui-même et ses interactions avec les réactifs moléculaires. Ses recherches fondamentales ont permis d'éclaircir le mécanisme de nombreuses réactions catalytiques et son souci d'étudier le catalyseur réel plutôt que des systèmes modèles simples lui ont valu sa réputation internationale. Ses travaux sur les catalyseurs bimétalliques platine-rhénium par exemple ont permis l'industrialisation d'un procédé de fabrication de benzène à partir d'alcanes légers aujourd'hui en activité sur le site d'Algésiras.

lique) pour son travail sur le « contrôle cationique des propriétés d'émission de luminescence au sein de dyades pyrène-2,2'bipyridine »,

- et à **Jean-Christophe Loudet** (Centre de recherche Paul Pascal) pour son étude du « comportement d'inclusions colloïdales dans des solvants cristaux liquides ».

Le bureau de la section tient à remercier tous les doctorants qui se sont portés candidats et les félicite pour la qualité de leurs dossiers.

Nord-Pas de Calais-Picardie

6 février 2003

7^e Journée jeunes chercheurs

Villeneuve d'Ascq

Cette 7^e journée organisée par la section régionale et le club des jeunes sociétaires se déroulera sur le campus de l'USTL à la MAAC (Maison des activités culturelles et des colloques).

Au programme : des séances de communications orales et par affiches, ainsi que deux conférences plénières présentées l'une par Bernard Sillion, rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique*, sur « La chimie, la structure et les propriétés des polymères », l'autre par Marie-Pierre Chevallier (Atofina, Paris) sur le thème « Géostratégie des grands intermédiaires de la chimie ».

Les communications orales sont réservées exclusivement aux jeunes docto-

rants, alors que les communications par affiches sont ouvertes à tous.

Cette année encore, un prix de 150 € récompensera le doctorant auteur du meilleur poster, à la fois pour son contenu scientifique et sa présentation.

- Renseignements : Jean-Marie Aubry, Laboratoire oxydation et formulation, ENSCL, BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex. Tél/Fax : 03 20 33 63 64. jean-marie.aubry@univ-lille1.fr

Groupes

Formulation

Activités du groupe

La Feuille de liaison n° 6 (décembre 2002) qui fait état de la situation des diverses actions en cours et des projets en discussion peut être consultée sur la site de la SFC.

- <http://www.sfc.fr> (rubrique Disciplines scientifiques, groupe Formulation).

Groupe Français d'Étude des Composés d'Insertion

25-27 mars 2003

GFECI 2003

Muroi

L'intérêt de cette manifestation est de faire le point sur les avancées réalisées dans les domaines de la synthèse, de la caractérisation, de la modélisation, de la mise en forme des matériaux, etc., en réunissant les laboratoires français et européens.

Les thèmes abordés au cours de ce

colloque, qui a reçu le soutien de la section Auvergne, sont relatifs à la physico-chimie des composés d'insertion au sens le plus large : étude des structures d'accueil (matière carbonée, oxyde et chalcogénures de métaux de transition, matériaux lamellaires) ; intercalation/insertion d'espèces mobiles (alcalins, molécules organiques, polymères, etc.) ; mécanismes de transfert de charge, interactions, synergie (propriétés électroniques et magnétiques) ; méthodes de caractérisation et de modélisation ; applications (électrochimie, piégeage d'espèces, échange ionique etc.).

Les jeunes doctorants sont invités à présenter leurs travaux.

Cette manifestation sera suivie le 27 mars à 14 h par la Journée nanocomposites.

- Renseignements : Daniel Gardette. Tél. : 04 73 40 76 46. Fax : 04 73 40 77 17. GFECI@univ-bpclermont.fr <http://chimtp.univ-bpclermont.fr/GFECI03/>

Parrainages

21 mars 2003

Development in molecular mechanism of biological significance

Paris

Ce symposium qui se tiendra à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris est organisé par la Société Royale de Chimie (RSC) en association avec la SFC.

Au programme :

- 9 h 45 : accueil et présentation de la journée par I. Tkatchenko (vice-

président de la SFC).

- 9 h 50 : *Flavours and themes of flavins and hemes*, par Steven Chapman (University of Edinburg).

- 10 h 40 : *Evidence of different metal contents at the A-clusters of the closed and open conformations of Acetyl-CoA synthase*, par Juan C. Fontecilla-Camps (Institut de Biologie Structurale, Grenoble).

- 11 h 30 : *Covalent and selective labelling of protein crystals with a ruthenocene derivative. A new application of transition organometallic complexes in structural biology ?*, par Michèle Salmain (ENSCP).

- 14 h : *Probing reaction mechanisms with fast time-resolved infrared spectroscopy : from organometallic alkane complexes to IR probes of DNA*, par Mike George (University of Nottingham).

- 14 h 40 : *Supramolecular control of a biomimetic metal center within a hydrophobic cavity*, par Olivia Reinaud (université René Descartes, Paris).

- 16 h : *Unusual behaviour of organometallic selective estrogen receptor modulators*, par Gérard Jaouen (ENSCP).

La participation au symposium est libre et gratuite, sans formalités d'inscription. Le déjeuner (18 €) doit être impérativement réservé auprès de G. Jaouen (jaouen@ext.jussieu.fr), **avant le 16 mars 2003.**

- Renseignements : Michèle Salmain, ENSCP. Tél. : 01 44 27 67 32. Fax : 01 43 26 00 61. salmain@ext.jussieu.fr

Jean Robert Dormoy (1945-2002)

Jean Robert Dormoy nous a quittés brutalement le 10 novembre 2002, terrassé par un accident cardiaque alors qu'il effectuait son jogging habituel sur les hauteurs de Sisteron.

Après une formation d'instituteur, il prend un congé et poursuit des études de chimie à la Faculté des sciences de Nancy.

C'est dès ma nomination dans cette université, en septembre 1969, que Jean Robert Dormoy me demanda à commencer un travail de thèse dans l'équipe que je venais de créer et dont il fut l'un des premiers membres. Poursuivant mes travaux initiaux sur les propriétés activantes du couple trisdiméthylaminophosphine/tétrachlorure de carbone, il s'intéressa rapidement à l'activation des acides carboxyliques. C'est ainsi qu'il participa à la mise au point du réactif

BOP, dont il montra les premières applications en synthèse peptidique. Jean Robert Dormoy soutint sa thèse en 1973. Après un stage post-doctoral en 1974 et 1975 dans le laboratoire de Michael Hanack à Sarrebrück, puis Tübingen, il rentre à Nancy et continue ses travaux sur les réactifs de couplage. Ceux-ci sont récompensés par la Médaille de bronze du Département de chimie du CNRS.

Entré au CNRS en 1971, il quitte le secteur public en 1980 pour rentrer chez Sapchim à Sisteron, alors filiale de Labaz, qui rejoindra plus tard le groupe Sanofi puis Sanofi-Synthélabo. Il mène alors un important travail de développement industriel sur la synthèse d'ellipticines anti cancéreuses, travail qui sera distingué en 1993 par le Prix de la division Chimie organique pour

un industriel. En 1994, Jean Robert Dormoy devient mon collaborateur direct chargé de l'expertise chimique de nos procédés et de la veille technologique chimie, puis en 1999, responsable de la cellule de Management de la connaissance chimique du développement chimique de Sanofi-Synthélabo.

Jean Robert Dormoy laissera le souvenir d'un chimiste ayant une connaissance exceptionnelle de son art, d'un homme droit et ouvert et d'un grand sportif. Tous les chimistes qui l'ont connu se joindront à moi pour présenter à sa famille leurs condoléances attristées.

Bertrand Castro
Directeur des Activités
de développement chimique
Sanofi-Synthélabo

EurJIC

European Journal of
Inorganic Chemistry

Your Journal

NEW in 2003: doubled frequency:
now with 24 issues

Higher ISI Impact Factor: 2.475

- Easy online submission through the Web
- Rapid publication times, especially for short communications

EurJIC is owned and supported by 13 national chemical societies: Austria, Belgium, Czech Republic, France, Germany, Greece, Hungary – together with the Hungarian Academy of Sciences – Italy, The Netherlands, Portugal, Spain and Sweden.

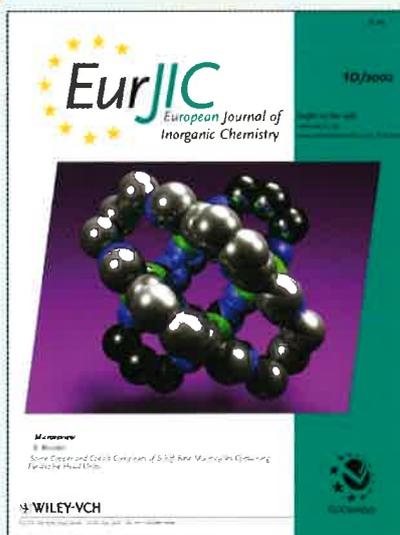
- Members benefit from attractive personal subscription rates

For more information please see www.EurJIC.org



EUChemSoc

European Journal of Inorganic Chemistry



Wiley-VCH
2003 24 issues
ISSN Print 1434-1948
ISSN Electronic 1099-0682

The *European Journal of Inorganic Chemistry* publishes full papers, short communications and microreviews on the entire spectrum of inorganic, bioinorganic, organometallic and solid-state chemistry.

Chairman of the Editorial Board:
Ivano Bertini (Italy)
Editor: Karen Hindson

Order your copy now

Just fill in and fax to:
+49 (0) 6201 606 172

- Please send a FREE sample copy
- Please enter our/my 2003 subscription to the *European Journal of Inorganic Chemistry*
ISSN print 1434-1948
ISSN electronic 1099-0682

Institutional rates:

print or electronic
Europe € 2148
Switzerland sFr 3838
All other countries US\$ 2498
Institutions can also choose both print and electronic access for only 5% more.

Personal rates for members of the owner societies:

Europe € 228
Switzerland sFr 478
All other countries US\$ 258

Prices include postage and handling charges.

Please tick: private business

Name

Address

City/Postcode

Country

Membership-No.

Date/Signature

Please return this order to your local subscription agent or to:

Customers in Germany, Austria and Switzerland:

Wiley-VCH Reader Service
P.O. Box 10 11 61,
D-69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201-606 147
Fax: +49 (0) 6201-606 172
e-mail: subservice@wiley-vch.de

Customers in all other areas:

John Wiley & Sons, Ltd.
Journals Administration Department
1 Oldlands Way
Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA,
England
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

FREE SAMPLE COPY

European Journal of Inorganic Chemistry is available online through Wiley InterScience: www.interscience.wiley.com
Register to browse the FREE online sample copy and receive FREE Tables of Contents automatically by E-mail.

 WILEY-VCH

EurJOC

European Journal of
Organic Chemistry

Your Journal

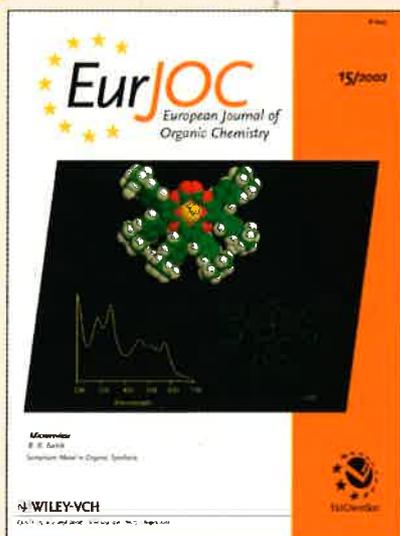
- Higher ISI Impact Factor: 2.193
- Easy online submission through the Web
- Rapid publication times, especially for short communications

EurJOC is owned and supported by 13 national chemical societies: Austria, Belgium, Czech Republic, France, Germany, Greece, Hungary – together with the Hungarian Academy of Sciences – Italy, The Netherlands, Portugal, Spain and Sweden.

Members benefit from attractive personal subscription rates

For more information please see www.EurJOC.org

European Journal of Organic Chemistry



Wiley-VCH
2003 24 issues
ISSN Print 1434-193X
ISSN Electronic 1099-0690

The *European Journal of Organic Chemistry* publishes full papers, short communications and microreviews covering the entire spectrum of synthetic organic, physical organic and bioorganic chemistry, as well as that of natural products.

Chairman of the Editorial Board:
Henning Hopf (Germany)
Editor: Haymo Ross

FREE SAMPLE COPY

European Journal of Organic Chemistry is available online through Wiley InterScience: www.Interscience.wiley.com
Register to browse the FREE online sample copy and receive FREE Tables of Contents automatically by E-mail.

Order your copy now

Just fill in and fax to:
+49 (0) 6201 606 172

- Please send a FREE sample copy
- Please enter our/my 2003 subscription to the *European Journal of Organic Chemistry*
ISSN Print 1434-193X
ISSN Electronic 1099-0690

Institutional rates:

print or electronic

Europe € 2798

Switzerland sFr 4748

All other countries US\$ 3298

Institutions can also choose both print and electronic access for only 5% more.

Personal rates for members of the owner societies:

Europe € 304

Switzerland sFr 598

All other countries US\$ 328

Prices include postage and handling charges.

Please tick: private business

Name _____

Address _____

City/Postcode _____

Country _____

Membership-No. _____

Date/Signature _____

Please return this order to your local subscription agent or to:

Customers in Germany, Austria and Switzerland:

Wiley-VCH Customer Service
P.O. Box 10 11 61,
D-69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201-606 147
Fax: +49 (0) 6201-606 172
e-mail: subservice@wiley-vch.de

Customers in all other areas:

John Wiley & Sons, Ltd.
Journals Administration Department
1 Oldlands Way
Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA,
England
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

 WILEY-VCH