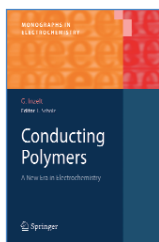


Livres



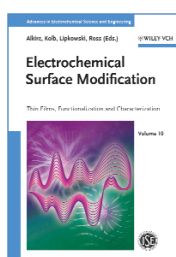
Conducting polymers
A new era in electrochemistry
 G. Inzelt (F. Scholz, ed)
 282 p., 137,10 €
 Springer, 2008

Cet ouvrage est unique, dans le sens où son contenu est entièrement dédié aux polymères conducteurs électroniques, s'étendant de leur élaboration électrochimique aux méthodes électrochimiques, microscopiques, spectroscopiques, etc. de caractérisation de leurs comportements et à leurs applications. Il comprend sept chapitres, offrant une vue d'ensemble assez exhaustive et riche en détail de l'électrochimie des polymères conducteurs. Ce livre peut être considéré comme une référence dans le domaine. Après une courte introduction, on trouve une classification précise et détaillée des différentes classes de polymères conducteurs : les polymères redox, les polymères conducteurs électroniques avec ou sans groupements fonctionnels, les copolymères et les matériaux composites. Puis sont décrites les nombreuses approches pour la caractérisation des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des polymères conducteurs en général. Un chapitre couvre les différents aspects de la fabrication des polymères conducteurs par les méthodes électrochimiques, sans pour autant ignorer les considérations thermodynamiques nécessaires à la compréhension de l'ensemble des phénomènes physico-chimiques mis en jeu, aussi bien lors de la préparation des polymères que lors de l'analyse de leur comportement redox.

Suit une revue assez complète des transformations redox au sein des polymères conducteurs et des processus de transport de matière qui leurs sont associés. Ce chapitre est bien mis en référence et couvre toutes les bases. Le dernier chapitre est consacré strictement aux applications comme la micro-électronique, les dispositifs électrochromes, les capteurs, les matériaux pour les technologies dédiés à l'énergie, l'électrocatalyse, les muscles

artificiels, la protection contre la corrosion, l'électroluminescence, etc. L'ouvrage est complet et permet d'accéder assez rapidement et de manière pertinente aux conclusions des très nombreuses études réalisées dans le domaine de l'électrochimie des polymères conducteurs. Il reprend ainsi de manière digeste et complète l'histoire de l'évolution de cette thématique de recherche qui a été couronnée en 2000 par l'attribution du prix Nobel de chimie à Heeger, MacDiarmid et Shirakawa pour la découverte et le développement des polymères conducteurs électroniques.

Fethi Bedioui



Advances in electrochemical science and engineering
Electrochemical surface modification
Vol. 10 : Thin films, functionalization and characterization
 R.C. Alkire, D.M. Kolb, J. Lipkowski, P.N. Ross (eds)
 346 p., 149 €
 Wiley VCH, 2008

Cet ouvrage se concentre sur les développements récents et spectaculaires dans le domaine de la modification électrochimique des surfaces afin de former des couches minces et des régions de surfaces ayant des propriétés fonctionnelles uniques, très structurées et extrêmement bien caractérisées par des modèles mathématiques multidimensionnels.

Le premier chapitre passe en revue l'application des métaux Ti, Zr, Hf, Nb et Ta dans l'électronique et leurs propriétés diélectriques sous forme de films ultra-minces. L'application de ces films à la fabrication électrolytique de condensateurs est très largement décrite, et l'auteur du chapitre met particulièrement l'accent sur les tendances des développements de la recherche actuelle et sur les questions courantes posées. De plus, une analyse particulière des films diélectriques de SiO₂ pour des applications liées à la fabrication de circuits intégrés, comme les dispositifs de stockage de mémoire, est donnée à la fin du chapitre.

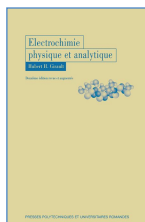
Le deuxième passe en revue l'étude de systèmes de dépôt électrolytique dans lesquels la croissance de films a comme conséquence la réduction progressive de la rugosité de la surface. Une considération particulière est donnée aux études quantitatives de la relation entre les phénomènes électrochimiques et l'évolution morphologique pendant le remplissage des dispositifs micro- et nanométriques. L'effet complexe de la nature des constituants de l'électrolyte et le procédé de dépôt électrolytique du métal est décrit en détail. La quantification du comportement de l'électrolyte pour prévoir le mouvement de l'interface et l'évolution de sa morphologie est traitée dans le cas particulier de la fabrication de dispositifs de connexion au cuivre.

Le chapitre 3 fournit une analyse critique des complexes macrocycles/métal de transition, dans leurs formes stables et thermiquement activées, comme électrocatalyseurs pour la réduction de l'oxygène en milieux aqueux. Une riche introduction aux aspects fondamentaux de l'électrocatalyse, la réduction de l'oxygène et les macrocycles est fournie. Du fait que les outils théoriques et expérimentaux utilisés pour la recherche sur l'électrocatalyse homogène et hétérogène sont considérablement différents, ces deux thématiques ont été discutées séparément. L'influence de la surface de l'électrode sur les macrocycles adsorbés et leur influence sur le mécanisme et les taux de réduction de l'oxygène est traitée en détail. Les questions relatives à la pyrolyse des macrocycles sont également décrites.

Le dernier chapitre discute des développements récents des travaux relatifs à la simulation moléculaire, la simulation multi-échelle et l'engineering de systèmes moléculaires multi-échelles, et la manière avec laquelle ces développements permettent la conception avisée de processus et de produits moléculaires multi-échelles. Il montre aussi la nécessité de modéliser des phénomènes électrochimiques à l'échelle moléculaire et de relier de tels modèles, au niveau macroscopique, à la commande de stratégies d'optimisation. Après un résumé des approches des simulations continuum et moléculaires, les auteurs décrivent les défis principaux de la modélisation multi-échelle et de son intégration avec des données expérimentales.

Cet ouvrage, très spécialisé, est destiné aux chercheurs expérimentés travaillant dans ce domaine.

Fethi Bedioui



Électrochimie physique et analytique (2^e ed)

H.H. Girault

572 p., 65 €

Presses polytechniques et universitaires romandes, 2007

Les amateurs d'électrochimie retrouveront dans cette 2^e édition un ouvrage de référence soigneusement revu et enrichi. Comme pour la première, il est nécessaire de bien connaître les bases de la thermodynamique et d'apprécier les développements mathématiques rigoureux. Le livre est délibérément scientifique et peu technique, mais l'auteur illustre les concepts électrochimiques par des résultats expérimentaux et des applications numériques. Le nombre d'exemples et de figures a été considérablement augmenté, le livre passant de 450 à 572 pages.

Le plan du livre est resté inchangé : les cinq premiers chapitres sont consacrés à l'électrochimie physique (thermodynamique des solutions ioniques, structures et propriétés des électrolytes et des interfaces électrochimiques), les cinq suivants concernent les méthodes analytiques. Avec un volume fortement augmenté, le premier chapitre est consacré au potentiel électrochimique. L'auteur traite de façon très rigoureuse les notions de potentiel électrochimique d'un ion et de l'électron en solution. En particulier, il décrit les fluctuations du niveau d'énergie des espèces oxydée et réduite en fonction des fluctuations de la polarisation du solvant (modèle de Gerisher), à ne pas confondre avec les bandes de plusieurs niveaux d'énergie. Une annexe sur la statistique de Fermi-Dirac clôt le chapitre.

Le deuxième, qui traite des équilibres électrochimiques, est consacré principalement à la notion de potentiel redox, à la potentiométrie, aux électrodes ionosélectives et aux membranes échangeuses (sic) d'ions. L'auteur discute la relation entre potentiel redox et orbitales frontières. La description des générateurs électrochimiques, sommaire, contient encore des erreurs.

Le troisième, consacré à la structure des solutions électrolytiques, est peu modifié par rapport à la première édition. Il comporte tous les aspects de la

solvatation des ions, des interactions ion-dipôle et ion-ion (théories de Debye-Hückel, Bjerrum, Fuoss). On y trouve maintenant un tableau intéressant des énergies de Gibbs, enthalpies et entropies standard absolues des ions, et en annexe la statistique de Boltzmann.

Le suivant, également peu modifié, traite du transport en solution ; y est ajouté un tableau de la conductivité molaire en fonction de la concentration pour différents électrolytes typiques. Ce chapitre est consacré essentiellement à la modélisation mathématique de la conductivité et sa lecture suppose un niveau mathématique assez élevé.

Le cinquième chapitre, qui traite des interfaces électrochimiques (électrocapillarité, double couche électrochimique...) a été légèrement modifié par addition d'une équation de Laplace donnant la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur d'une surface courbe, de dix lignes sur les supercondensateurs, et de l'adsorption spécifique.

Le chapitre 6, sensiblement augmenté, traite des phénomènes électrocinétiques et des méthodes de séparation électrochimiques. Y est introduite en particulier la fonction de régulation de Kohlrausch pour le traitement de l'électrophorèse et le calcul du profil des concentrations lors de la migration des ions. La focalisation isoélectrique a été très sensiblement augmentée.

L'essentiel du septième chapitre, qui traite de l'ampérométrie stationnaire, est consacré aux systèmes où le courant est contrôlé par la cinétique de transfert d'électrons et par la diffusion des espèces en solution.

Le chapitre 8, consacré aux méthodes ampérométriques d'analyse (polarographies, voltampérométries...) voit l'addition de figures représentant l'évolution des concentrations en fonction de la distance à l'électrode. Les démonstrations utilisant la transformée de Laplace sont encore améliorées. Des additions concernent les méthodes de chronoampérométrie. Ce chapitre aurait mérité la description d'utilisations pratiques.

Le chapitre 9 traite de l'impédance électrochimique. Les calculs sont bien présentés et les figures sont démonstratives, mais il est toujours peu fait mention des applications.

Le dixième traite de la voltamétrie cyclique, avec des modifications mineures et quelques figures ajoutées par rapport à la première édition. La théorie, bien présentée et bien expliquée, aurait bénéficié d'exemples expérimentaux concrets.

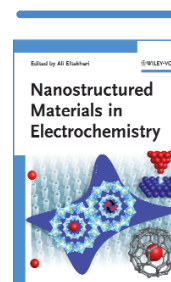
Les annexes ont été augmentées de plusieurs tables : travail d'extraction des métaux, enthalpies et entropies de formation et de solvatation des ions, données pour les solutions de NaCl, tableaux de coefficients d'activité.

La bibliographie recommandée contient l'addition pertinente d'ouvrages récents. Mais la seconde édition ne comporte plus la mention que les logiciels de calcul peuvent être obtenus auprès de l'EPFL.

Le livre contient encore quelques coquilles (ex : potentiel électrochimique d'*union*, au lieu « d'un ion ») et erreurs mineures (moins que la première édition) et les mêmes anglicismes (*large* nombre de molécules, méthodes *computationnelles*...). L'auteur tient semble-t-il aux termes « *membrane échangeur d'ions* » où « *échangeur* » au masculin est un nom apposé et non un adjectif qui serait « *échangeuse* » comme il est habituellement rencontré dans la littérature francophone. Il faut souligner l'effort fait par l'auteur pour modifier certaines dénominations et les rendre plus proches du sens physique (ex : « échelle des molarités » au lieu de « échelle des concentrations », « permittivité relative » au lieu de « constante diélectrique »...), ainsi que l'absence presque totale d'erreurs de calculs ou typographiques dans les démonstrations, nombreuses et parfois longues.

Cet ouvrage constitue donc un livre de référence, destiné en premier lieu aux chercheurs voulant approfondir leurs connaissances théoriques en électrochimie physique et analytique.

Jean-François Fauvarque



Nanostructured materials in electrochemistry

A. Eftekhari (ed)

463 p., 149 €

Wiley VCH, 2008

Voilà un ouvrage unique, dans le sens où son contenu est entièrement dédié aux études des phénomènes nanométriques en électrochimie, s'étendant de la fabrication électrochimique de nanostructures au comportement d'électrodes nanostructurées et à leurs

applications en analyse chimique. Composé de douze chapitres indépendants, ce livre offre une vue d'ensemble de l'électrochimie à l'échelle nanométrique. On y distingue deux grandes parties : l'une traitant de la préparation et des propriétés des structures nanométriques d'importance électrochimique, et l'autre traitant des applications de telles structures.

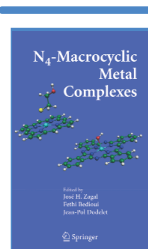
Le chapitre 1 commence par une discussion de la préparation et de la croissance de l'alumine nanoporeuse par l'intermédiaire de l'anodisation électrochimique ; y sont discutés en détail les nombreuses approches pour sa préparation et les mécanismes de croissance. En raison de l'importance de l'alumine dans beaucoup de disciplines, ce chapitre offre de grandes perspectives pour une grande variété d'applications. Les chapitres 2 à 4 couvrent également différents aspects de la fabrication des nanostructures par l'intermédiaire des méthodes électrochimiques. Le chapitre 2 donne une vue générale de la fabrication de différentes structures, des supports en alumine aux structures de nanofils et de nanotubes. Bien qu'il constitue une très bonne vue d'ensemble, ce chapitre recouvre un certain nombre de généralités décrites dans les chapitres 1, 3 et 4 et il aurait pu les avoir précédés comme chapitre d'introduction.

Le chapitre 3 est une revue assez complète des nombreuses techniques, à haute résolution ou non, conduisant à la fabrication d'électrodes nanostructurées. Bien mis en référence et couvrant toutes les bases, c'est un excellent chapitre pour les lecteurs intéressés à préparer des électrodes de morphologie nanostructurée. Le chapitre 4 est le dernier consacré strictement à la préparation des structures nanométriques et couvre la synthèse des nanofils en général, avec une emphase particulière sur les nanofils magnétiques. De telles structures sont de grande importance pour l'électronique et les industries de semi-conducteur. Malheureusement, bien que la matière ait des implications très importantes, les citations bibliographiques sont légèrement datées. Cependant, ce chapitre est une contribution importante dans les domaines de la création des nanostructures magnétiques et l'établissement de corrélations structure/ propriété ; il devrait constituer une référence extrêmement valable à ceux qui s'intéressent à ce domaine d'étude.

La deuxième partie du livre (excepté le chapitre 6) est dédiée à la caractérisa-

tion et aux applications des électrodes nanostructurées. C'est la partie la plus importante et la mieux construite. Cependant, une meilleure fluidité de la lecture des chapitres aurait été améliorée en plaçant le chapitre 6 avant le 5^e, puisque ce dernier traite de la préparation des matériaux par dépôt électrolytique, alors que les autres chapitres traitent des applications. Spécifiquement, le chapitre 5 couvre la préparation et l'utilisation des nanofils et des nanotubes pour des applications capteurs ; le septième traite des applications des électrodes nanostructurées dans les domaines de la corrosion, et les chapitres 8 à 10 sont dédiés aux applications énergétiques, comme par exemple les électrodes des batteries Li-ion, le stockage d'hydrogène, la conversion d'énergie solaire, respectivement. Le chapitre 11 se concentre sur des biocapteurs à base de nanotubes de carbone, tandis que le chapitre 12 offre une excellente vue d'ensemble des nanoparticules métalliques et de leur rôle dans l'électroanalyse. Généralement, les chapitres sur les applications sont très complets, instructifs et bien référencés. Dans son ensemble, le livre est très instructif mais souffre d'une certaine redondance, que l'on rencontre souvent dans les livres rédigés par plusieurs auteurs.

Fethi Bedioui



N₄-macrocyclic metal complexes

J.H. Zagal, F. Bedioui, J.-P. Dodelet (eds)

814 p., 139,95 €

Springer, 2006

Cet ouvrage, organisé en 14 chapitres, traite essentiellement des propriétés électrocatalytiques et photo(électro)

chimiques de métalloporphyrines, métallophthalocyanines et d'autres complexes de métaux de transition avec des ligands macrocycliques à quatre atomes d'azote donneurs (notamment cyclam et dérivés), en solution ou aux interfaces.

Le livre débute avec l'important problème de la réduction du dioxygène : depuis la respiration, avec la cytochrome *c* oxydase et ses modèles synthétiques, jusqu'aux applications, avec l'activité de catalyseurs pour piles à combustible, en passant par les aspects fondamentaux (réduction bi- ou tétraélectronique). L'examen des métalloporphyrines résistantes à la dégradation oxydante peut être mentionné dans ce contexte. La réduction d'autres petites molécules, comme les oxydes d'azote ou le dioxyde de carbone, leur détection et celle d'autres composés d'intérêt environnemental, sont aussi traitées. L'étude théorique de la réactivité des métalloporphyrines complète cet ensemble.

Le thème des électrodes modifiées avec des métallomacrocycles N₄ comprend les films obtenus par électropolymérisation, les films de phthalocyanines pour la photosensibilisation de semi-conducteurs et la caractérisation des films par spectroscopie vibrationnelle. Les transferts d'électrons à l'interface liquide/liquide sont aussi décrits.

Les systèmes hybrides et les multiporphyrines ne sont pas oubliés : électrocatalyse utilisant des pyridyl porphyrines tétramétallées et transferts d'énergie et d'électron intramoléculaires dans des assemblées multiporphyriniques. L'ensemble des chapitres est complété par un index, outil très utile pour la consultation de l'ouvrage. Le texte est bien illustré et de nombreux tableaux permettent de trouver rapidement des informations numériques, indispensables dans le domaine traité.

Cet ouvrage s'adresse à un public de spécialistes en électrochimie : chercheurs et enseignants-chercheurs, étudiants de 3^e cycle (M2 et doctorat) intéressés par l'utilisation des

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (le « Bup »)



La rédaction de *L'Actualité Chimique* a sélectionné pour vous quelques articles.
N° 910 (janvier 2009)

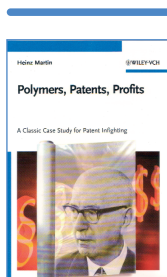
- L'initiation à la biochimie comme cours transversal de formation des enseignants de sciences physiques, par J.-F. Le Maréchal, M.-A. Gariel.
- Solide ou liquide ?, par S. Gruneisen-Vincent.
- Aider les élèves à ajuster les équations chimiques, par S. Gruneisen-Vincent.
- La culture scientifique des élèves français de quinze ans, par N. Coppens.

• Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur <http://www.udppc.asso.fr>

métalloporphyrines et autres métallo-macrocycles N_4 dans les nombreux problèmes que cette discipline permet de résoudre.

Le titre du livre est toutefois quelque peu réducteur, car ni le terme « métalloporphyrines » (objet principal de l'ouvrage), ni les matières traitées (en rapport avec le transfert d'électrons) n'y apparaissent de manière explicite. L'index n'est pas assez analytique et les mots-clés ne sont pas toujours très bien identifiés. Certains acronymes y sont définis, mais un glossaire complet placé en début de volume aurait été très utile. Il n'en reste pas moins que ce livre constituera un bon ouvrage de référence dans le domaine de l'électrochimie interfaciale.

Jean-Claude Chambron



Polymers, patents, profits
A classic case study
for patent infighting

H. Martin

273 p., 39,95 €

Wiley-VCH, 2007

Les polyoléfines sont aujourd'hui des polymères de très grande diffusion dont le marché est estimé à plus de 100 millions de tonnes. Le plus ancien est le polyéthylène qui a été produit industriellement dans les années 1930 par la firme anglaise ICI avec un procédé à haute température (200 °C) et sous très haute pression (plus de 1 000 bars), en présence de traces d'oxygène. Les applications de ce polyéthylène haute pression se sont rapidement développées mais ont cependant rencontré des limites en raison d'une température de ramollissement trop faible (inférieure à 100 °C).

À la fin des années 1950, l'introduction de systèmes catalytiques organométalliques dans les procédés de polymérisation a constitué un fait majeur de l'histoire des polymères industriels. En effet, il devenait alors possible d'opérer sous pression atmosphérique ou quelques bars seulement et surtout de contrôler de façon très fine la structure et la linéarité des macromolécules. On a pu ainsi non seulement accroître les performances du polyéthylène, mais aussi développer d'autres polyoléfines

comme le polypropylène dont la consommation est aujourd'hui du même ordre que celle du polyéthylène, ainsi que des élastomères « stéréoréguliers » de propriétés proches de celles du caoutchouc naturel.

Ces systèmes catalytiques à base d'aluminium (trialkyl aluminium) et d'autres métaux de transition comme le titane ($TiCl_3$) sont connus sous le nom de catalyseurs de Ziegler-Natta. Leurs premiers effets sur la polymérisation de l'éthylène ont été découverts en 1953 par Karl Ziegler, un chimiste allemand de l'Institut Max Planck de Mülheim. Giulio Natta, de l'Institut polytechnique de Milan, avec lequel il avait établi une relation contractuelle, mit en évidence peu de temps après l'intérêt de certains de ces systèmes pour polymériser le propène et contrôler la cristallinité du polymère. Ces deux chercheurs se partagèrent le prix Nobel de chimie en 1963 pour leurs découvertes.

Les enjeux liés à l'exploitation de ces catalyseurs à des fins industrielles ont tout de suite été identifiés et ont rapidement attiré la convoitise des grands groupes industriels. Cela s'est traduit par une énorme demande d'achats de licences en provenance du monde entier (plus de 80 sociétés licenciées en 1970, dont Naphtachimie et la SNPA en France), mais aussi par de nombreuses tentatives pour s'affranchir des brevets, limiter leurs revendications et leurs domaines d'application ou minimiser les redevances associées à leur exploitation. K. Ziegler a brillamment fait face à cette situation en démontrant des qualités d'homme d'affaire assez exceptionnelles qui ont permis à l'Institut Max Planck de Mülheim de vivre pendant plus de 40 ans sur les revenus des brevets déposés en 1953/54.

Heinz Martin, l'auteur de l'ouvrage, a été l'un des plus proches collaborateurs de Karl Ziegler à Mülheim. Il a directement participé aux diverses actions que celui-ci, un pur chimiste, initialement très ignorant des arcanes juridiques, a dû engager partout dans le monde pour défendre les intérêts de son équipe et faire reconnaître tous ses droits. Son livre, parfaitement documenté, nous retrace dans le détail la naissance de l'invention de K. Ziegler et toutes les négociations, procès et arrangements commerciaux qui ont été associés à son exploitation industrielle et où ont été impliquées pratiquement toutes les grandes sociétés qui ont dominé l'industrie chimique mondiale dans la deuxième moitié du XX^e siècle. Quelques passages relatant la recherche de preuves de contrefaçons ou d'espionnage industriel ne sont pas

sans rappeler certains romans policiers. Cet ouvrage s'adresse bien sûr aux spécialistes de la propriété industrielle qui y trouveront des cas d'école pour enrichir leur propre expérience. Il devrait aussi figurer en bonne place dans les bibliothèques des grandes écoles d'ingénieurs en vue de sensibiliser les élèves à l'importance que revêtent les brevets pour le développement d'une politique industrielle solide, dans un contexte de concurrence sévère. C'est un livre plein d'enseignements également pour les jeunes chercheurs, non seulement de l'industrie mais aussi de l'université : ils y découvriront de nombreux exemples particulièrement significatifs qui démontrent l'importance des cahiers-journaux et autres notes de laboratoire pour la défense d'une invention.

Pour ma part, c'est peut-être pour sa contribution à l'histoire des polymères que j'ai le plus apprécié ce livre et je terminerai en soulignant quelques points qui m'ont paru particulièrement intéressants sous cet aspect :

- la description des premiers travaux de l'équipe de K. Ziegler et de leur positionnement par rapport à ceux des autres équipes travaillant à la même époque dans le même domaine chez BASF (M. Fisher), DuPont (W.F. Gresham, W.N. Baxter), Montecatini (G. Natta), Phillips Petroleum..., ainsi que leur incidence sur la décision des examinateurs en matière de propriété intellectuelle ;
- la polémique soulevée dans les années 1970 à propos des droits d'exploitation des brevets pour la production du polybutadiène 1-4 cis, la question centrale portant sur la valeur des brevets de la société Phillips Petroleum faisant intervenir comme catalyseur du tétraiodure de titane associé à du trialkylaluminium. H. Martin nous fait assister en direct aux divers procès intentés à des sociétés françaises comme Michelin, ayant acquis une licence de Phillips. Il nous rapporte en détail les débats et les conclusions, et analyse leurs conséquences économiques ;
- les relations avec G. Natta et la société Montecatini, ainsi que la controverse à propos de l'invention du polypropylène solide cristallin. On apprendra ainsi que si G. Natta a bien été reconnu comme celui qui a le premier identifié la structure du polymère obtenu avec les catalyseurs de Ziegler, c'est en fait à deux chercheurs de la société américaine Phillips Petroleum (J.P. Hogan et R.L. Banks) qu'une décision judiciaire a attribué la première production de ce polymère (avec un autre procédé).

Jean-Claude Daniel