



Mémoire de Master

Présenté par :

-Ghanemi Nacira

-Bouzidi Sonia

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité :

Thème :

Influence de quelques paramètres physico-chimiques
sur le rendement de la réaction de synthèse du
trichlorure de lanthane

Soutenu le : 16/06/2016

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BOUNOURI Yassine	Chimie	Président
HAROUNE Salima	Technologie	Examinatrice
ZAMOUCHE Abdelmalek	Genie des procédés	Encadreur
BERKANI Madjid	Chimie	Co-Encadreur



Remerciements

Nous remercions Allah qui nous a protégé, accordé courage et patience, durant la réalisation de ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire des Physico-chimie des Matériaux et Catalyse.

Nous tenons à exprimer notre gratitude envers nos encadreurs Messieurs BERKANI Madjid et Abdelmalek ZAMOUCHE qui nous ont fait bénéficier de leurs savoir scientifique, compétence et encouragement.

Nous adressons également nos sincères remerciements aux membres de jury de nous avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail, vos remarques et suggestions ne feront que perfectionner ce travail.

Nous tenons à exprimer nos remerciements à Monsieur BOUNOURI Yassine et Madame HAROUNE Salima qui nous ont aidés durant la réalisation de ce travail.

Nous adressons aussi nos vifs remerciements à nos familles pour avoir approuvé nos choix et de nous avoir soutenues financièrement et moralement.



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

*A mes très chers parents, qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de mes études,
qu'ils trouvent toute ma gratitude, je vous aime beaucoup.*

*A mes sœurs DALILA, NAIMA et YASMINA et mes frères FARES et HAKIM pour leur
encouragement, leur présence et leur patience dans les moments difficiles.*

*A mes tous amis (es), sans oublier n'importe qu'elle personne de proche ou de loin,
NABIL en particulier, qui mon aidé sur tous les plans.*

A toute ma promotion « Master 2 analyses chimiques ».

*A mon binôme Sonia avec laquelle j'ai partagé des pires moments de complicité et de
patience.*

NACIRA

Dédicaces

*J'ai toujours **pensé** faire où **offrir** quelque chose à mes parents en signe de reconnaissance pour tout ce qu'ils ont consenti comme efforts, rien que pour me voir réussir, et voilà, l'occasion est venue.*

*A **ceux** qui m'ont donné la **vie**, symbole de beauté, et de fierté, de sagesse et de patience.*

*A **ceux** qui sont la source de mon **inspiration** et de mon **courage**, à qui je dois de l'**amour** et de la **reconnaissance**.*

- ♠ *A ma très chère mère **Fatma** qui s'est tant sacrifiée pour les besoins de nos études,*
- ♠ *A la mémoire de mon très cher père **Mustapha** pour tous les efforts consentis afin de nous armer du savoir,*
- ♠ *A mes frères **Sofiane, Ghiles, Yanis** et à ma sœur **Céline** pour leur affectueux soutien moral,*
- ♠ *A mes grands-parents,*
- ♠ *A mes tantes et oncles et à toute la famille,*
- ♠ *A mes amies **Katia, Dalila, Nacira**....et à tout ceux qui me connaisse de pré ou de loin,*

A toute la section de chimie analyse promotion 2015/2016 pour les bons moments passés ensemble.

Bouzidi Sonia

Sommaire

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1-Généralités sur les lanthanides

1.Introduction.....	1
1.1.Définition des terres rares.....	3
1.2.Les oxydes des terres rares.....	5
1.3.Le lanthane.....	5
1.4.Domaine d'utilisation du lanthane.....	6
1.5.Les principales propriétés caractéristiques des terres rares.....	7
1.6.Les minerais principaux des terres rares.....	9
1.7.Distribution des ressources de terres rares sur la planète.....	13
1.8.Les principaux gisements mondiaux de terres rares.....	14
1.9.Méthodes d'extraction des terres rares.....	16
1.10. Production de terres rares.....	19
1.11. Principales utilisations de chaque élément des terres rares.....	20
1.12. Présent et avenir des applications des terres rares.....	21

Partie 2-Les halogénures de lanthanides

2.1. Aperçu sur les halogénures de lanthanides.....	22
2.2. Domaines d'application des halogénures des lanthanides.....	22
2.3. Synthèse des trihalogénures de lanthanides.....	23

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

1. Le dispositif expérimental.....	24
2. Synthèse du trichlorure de lanthane par voie sèche.....	26
2.1. Les paramètres étudiés.....	26
2.2. Les réactifs utilisés.....	26
2.3. Démarche expérimentale.....	28
3. Analyse chimique par complexation des ions lanthane.....	28
3.1. Matériels utilisés pour le titrage complexométriques.....	29
3.2. Les réactifs utilisés pour le titrage complexométriques.....	29
3.3. Méthode de dosage des ions lanthane.....	32
4. Technique de caractérisation des réactifs par (ATG-ATD).....	33
5. Grandeurs thermodynamiques.....	33

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Aspect thermodynamique de la réaction.....	35
2. Caractérisation des réactifs.....	44
2.1. Analyse thermique de chlorure d'ammonium NH_4Cl	44
2.2. L'oxyde de lanthane La_2O_3	45
3. Détermination et optimisation des paramètres de synthèse.....	45
3.1. Influence du temps de contact.....	46
3.2. Influence de la stœchiométrie.....	49
3.3. Influence de la température.....	51
Conclusion.....	54
Références bibliographiques.....	56

Liste des figures

Figure 1 : Position des lanthanides dans le tableau périodique.....	3
Figure 2 : Le lanthane.....	6
Figure 3 : Monazite de Brésil.....	9
Figure 4 : Schéma du procédé Rhône-Poulenc de traitement de la monazite.....	10
Figure 5 : La Bastnaésite.....	11
Figure 6 : Méthode de traitement dans la bastnaésite.....	12
Figure 7 : Le xénotime.....	13
Figure 8 : Distribution des ressources de terres rares sur la planète.....	14
Figure 9 : Le gisement hydrotherma Bayan Obo, Chine.....	15
Figure 10 : Gisement de Mountain Pass, Californie.....	15
Figure 11 : Le gisement de Mount Weld, Australie.....	16
Figure 12 : Schéma de mise en forme des produits finis.....	17
Figure 13 : Production mondiale des éléments terres rares.....	19
Figure 14 : Photo du dispositif expérimental.....	24
Figure 15 : Oxyde de lanthane.....	27
Figure 16 : Chlorure d'ammonium.....	27
Figure 17 : Structure de l'EDTA.....	30
Figure 18 : Structure de l'orange de xylénol.....	31

Figure 19 : Solution avant le titrage.....	32
Figure 20 : Solution titrée.....	32
Figure 21 : Enthalpie standard de réaction en fonction de la température.....	41
Figure 22 : Entropie standard de réaction en fonction de la température.....	42
Figure 23 : Enthalpie libre standard de réaction en fonction de température.....	43
Figure 24 : Courbe de TG/DTG de chlorure d'ammonium NH₄Cl obtenus à 10°C/min sous atmosphère d'azote.....	45
Figure 25 : Rendement en fonction du temps de contact.....	48
Figure 26 : Rendement en fonction de la stœchiométrie.....	50
Figure 27 : Rendement en fonction de la température.....	52

Liste des tableaux

Tableau 1 : Date de la mise en évidence et origine du nom pour chaque élément.....	4
Tableau 2 : Les propriétés des lanthanides.....	8
Tableau 3 : Principales utilisations des différents ETR.....	20
Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques des réactifs utilisés.....	27
Tableau 5 : Les produits chimiques utilisés.....	31
Tableau 6 : Grandeurs thermodynamiques de référence.....	34
Tableau 7 : Grandeurs thermodynamiques standard à T=298 K.....	39
Tableau 8 : Influence de temps de contact.....	47
Tableau 9 : Influence de la stœchiométrie.....	49
Tableau 10 :Influence de la température	51

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le groupe des lanthanides est constitué par quinze éléments dans la classification périodique des éléments chimiques de Mendeleïev. Ils occupent dans ce tableau une position particulière, puisque tous sont paradoxalement réunis dans le même bloc *f*, ce qui conduit à l'écriture d'une ligne supplémentaire, en dehors du tableau, tout comme pour le groupe des actinides. La famille commence par le lanthane, de numéro atomique 57, et se termine par le lutétium de numéro 71, avec des caractéristiques physico-chimiques élémentaires. Deux autres éléments s'ajoutent à cette famille : le scandium (SC) et l'yttrium (Y), en raison des grandes analogies de leurs comportements chimiques. Pour cela on préfère souvent utiliser le nom générique de terres rares (nom dérivé du grec ancien qui signifie « rester caché »), appliqué au lanthane en raison de la difficulté de l'isoler de l'oxyde de cérium, qui regroupent les lanthanides. Ce nom est historiquement associé à la difficulté que les chimistes avaient à les isoler sous une autre forme chimique que l'oxyde, très réfractaire [1,2].

Avec l'évolution scientifique et technologique dans le domaine de la connaissance, le lanthane est un élément clé dans les batteries pour véhicules hybrides, les ordinateurs et les appareils électroniques. Ses propriétés physiques et chimiques permettent aussi son utilisation dans une variété d'autres produits. En effet, le lanthane est utilisé dans les piles à combustible à hydrogène, les verres optiques spéciaux, les aspirateurs électroniques, les applications d'éclairage de carbone (qui sont utilisées dans l'industrie du cinéma), comme agents de dopage dans les lentilles de caméra et des télescopes, et dans le polissage du verre et des pierres précieuses. Il a également des applications importantes dans le craquage du pétrole, et est utilisé avec d'autres métaux afin de produire un grand nombre d'alliages. Dans l'industrie, les halogénures de lanthanides interviennent dans la production commerciale de métaux de terres rares (réduction métallothermique et électrolyse des halogénures de lanthanides fondus) [3].

Le spectre étendu des applications technologiques de ces composés nécessite la connaissance fondamentale de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leurs propriétés thermodynamiques. Le degré de pureté des halogénures de lanthanides est primordial pour une étude thermodynamique et physico-chimique.

Ces sels hygroscopiques disponibles dans le commerce contiennent un peu d'eau et peuvent donc être gênante dans certaines applications, ou utilisations des halogénures telles que par exemple, les procédés de production de métaux de terres rares ou d'alliages à base de terres rares. La synthèse d'halogénures de terres rares anhydres est donc l'étape préalable à franchir [4,5]. Les paramètres optimaux de synthèse des halogénures des lanthanides, restent à déterminer selon la nature du lanthanide [6].

Dans ce travail, on se propose de synthétiser le trichlorure de lanthane LaCl_3 à partir de l'oxyde de lanthane La_2O_3 par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium NH_4Cl . Cette étude comporte la mise en place d'un montage de synthèse sous gaz inerte. L'influence de quelques paramètres physico-chimiques (temps de contact, composition chimique et température) sur le rendement de la réaction a été étudiée. Ce travail est divisé en trois chapitres :

- Le premier est une étude bibliographique concernant les lanthanides et les halogénures de lanthanides.
- Le deuxième chapitre est relatif à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation de cette étude.
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation de nos résultats expérimentaux et leurs discussions.

A la fin, nous terminons par une conclusion, résumant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et les perspectives pour la poursuite de ce travail.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1-Généralités sur les lanthanides :***1. 1. Définition des terres rares :***

Le lanthane et les lanthanides forme une série de quinze élément métalliques de propriétés chimiques très semblables. Ce sont des minerais de métaux appartenant à deux familles tel que les métaux de transition : yttrium ($Z = 39$) et scandium ($Z = 21$) et les lanthanides, métaux de groupe lanthane au lutécium dont les numéros atomiques compris entre 57 et 71 (Figure 1). On les désigne aussi plus communément sous le nom, d'ailleurs important, de « terres rare » parce qu'on les d'abord extraits à l'état d'oxydes rassemblant aux alcalino-terreux, à partir de minéraux peu courants [7]. On distingue :

➤ Les terres rares légères :

Lanthane (La), Cérium (Ce), Praséodyme (Pr), Néodyme (Nd), Samarium (Sm).

➤ Les terres rares lourdes :

Moins fréquentes et plus précieuses : Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb), Lutécium (Lu), Yttrium (Y).

Rare Earth Elements

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71

Lanthanides

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Lr														

Figure 1 : Position des lanthanides dans le tableau périodique.

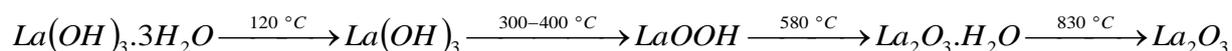
Depuis la seconde moitié du XXe siècle, les lanthanides ont acquis une importance industrielle considérable, la presse leur accorde de nombreux articles depuis 2009, date à laquelle la Chine, premier producteur mondial (97 %), pratique de plus en plus des restrictions à l'exportation [8]. Le tableau 1 ci-dessous résume les éléments de terres rares, date de la mise en évidence, origine du nom pour chaque élément et celui qui l'a extrait.

Tableau1 : Date de la mise en évidence et origine du nom pour chaque élément.

Élément	Date	Isolé par	Origine du nom
Cérium	1839	C. G. Mosander	Planète Cérès
Praséodyme	1885	C.A. von Welsbach	Vient du grec : praesos (vert) didumos (jumeau)
Néodyme	1885	C.A. von Welsbach	Vient du grec : neos (nouveau) didumos (jumeau)
Prométhium	1947	J. Marinsky, L.E. Glendenin, C. D. Coryell	Prométhée
Samarium	1879	L. de Boisbaudran	Samarskite (nom du minerai)
Europium	1901	E. A. Demarcay	Europe
Gadolinium	1880	J.C.G. de Marignac	Gadolin, chimiste finlandais
Terbium	1843	C. G. Mosander	Ytterby (ville de Suède)
Dysprosium	1886	L. de Boisbaudran	Vient du grec : duprositos (d'un abord difficile)
Holmium	1879	P.T. Cleve	Vient du nom latin Holmia désignant Stockholm
Erbium	1843	C. G. Mosander	Ytterby (ville de Suède)
Thulium	1879	P.T. Cleve	Thule (ancien nom de la Scandinavie)
Ytterbium	1878	J.C.G. de Marignac	Ytterby (ville de Suède)
Lutécium	1907	G. Urbain, C.A. Von Welsbach, C. James	Lutèce

1.2. Les oxydes des terres rares :

Les oxydes de terre rare sont des matériaux potentiellement utiles pour différentes applications optiques et électroniques telles que les guides d'ondes optiques, les filtres optiques et les condensateurs. Ils sont très réfractaires : leurs points de fusion sont compris entre 2 300 et 2 500°C. Ceux des éléments lourds sont supérieurs à ceux des éléments légers [9]. L'oxyde de lanthane peut également être obtenu par décomposition thermique de plusieurs précurseurs tels que les hydroxydes, carbonates, hydroxycarbonates, nitrates, selon l'équation [10,11] :



1.3. Le lanthane :

Le lanthane est un élément chimique de symbole La, de numéro atomique 57. Le lanthane a donné son nom à la famille des lanthanides qui font partie des terres rares ; son nom dérive de mot grec « lanthanein », ce qui signifie « cacher » : le lanthane est resté longtemps caché dans l'oxyde de cérium. A température ambiante le lanthane est un métal gris argent, malléable, ductile, assez mou pour être coupé au couteau ; il s'oxyde à l'air et dans l'eau (Figure 2).

Le lanthane a été découvert dans la «terre » sous forme d'oxyde, obtenue par *Jahan Godolin* et *Anders Gustaf Ekeberg* à partir de la gadolinite et l'enxénite. Le lanthane sous forme d'oxyde a été isolé en 1839 par Carl Gustaf Mosander. En 1923, on a préparé pour la première fois du lanthane métallique raisonnablement pur. On extrait le lanthane de la monazite [(Ce, La, Th, Nd, Y) PO₄] et de la bastnaésite [(Ce, La, Th, Nd, Y) (CO₃)F]. Sa séparation avec les autres terres rares est délicate. Les isotopes du lanthane sont [12]:

- Isotope stable : ¹³⁹La
- Isotope radioactif: ¹³⁸La



Figure 2 : Le lanthane.

1.4. Domaine d'utilisation du lanthane :

- **Pierre à briquet** : fabriquées à partir de mischmétal (un mélange de terres rares contenant 20 % de lanthane).
- **Stockage de l'hydrogène** : dans l'alliage LaNi_5 sous forme de mousse.
- **Catalyseur pour moteur à essence** : le LaPbMnO_3 appliqué sur l'oxyde de lanthane est un bon catalyseur.
- **Verre optique** : l'ajout de composés du lanthane, oxyde La_2O_3 ou carbonate $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, augmente l'indice de réfraction et diminue l'aberration chromatique.
- **Allié au tungstène** : on l'utilise sous forme de baguettes cylindriques comme électrode émissive pour les torches de soudage TIG. Ou les torches de soudage plasma. L'alliage tungstène - oxyde de lanthane permet d'accroître l'intensité admissible, de faciliter l'amorçage de l'arc et de limiter au maximum la dégradation de l'électrode lors du soudage.
- Le carbonate de lanthane $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ingéré sous forme de comprimés choquables est utilisé comme chélateur de phosphates afin de contrôler l'hyperphosphatémie chez les patients hémodialysés pour prévenir l'ostéodystrophie rénale (source: monographie Fosrenol, Shire).
- **Autres utilisations** : Comme d'autres terres rares, il est utilisé pour des alliages magnétiques,

dans des composés supraconducteurs, comme composant des phosphores des tubes cathodiques, comme « dopant » dans les cristaux pour lasers, comme composé fluorescent (phosphate de lanthane LaPO_4) étudié pour les marquages antifraude.

1. 5. Les principales propriétés caractéristiques des terres rares :

Les terres rares ou les lanthanides sont devenus en quelques années avec l'évolution scientifique et technique des éléments très importants par l'originalité de leurs propriétés physico-chimiques et les applications spécifiques qui les rendent indispensables au fonctionnement de nombreuses applications de haute technologie, suivant les propriétés des terres rares (Tableau 2) [13]. On distingue : la faible conductivité électrique et thermique, la luminosité, le magnétisme, ainsi que leurs propriétés catalytiques et optiques.

Tableau 2 : Les propriétés des lanthanides.

Éléments/symbole	NA	Masse atomique	Configuration électronique	Degré d'oxydation	Rayon ionique (Å)	Abondance (ppm)
Lanthane La	57	138,906	[Xe] 5d ¹ 6s ²	+3	1,032	39,0
Cérium Ce	58	140,116	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	+3,+4	1,011	66,0
Praséodyme Pr	59	140,907	[Xe] 4f ³ 6s ²	+3,+4	0,990	9,1
Néodyme Nd	60	144,242	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	+2, +3, +4	0,980	40,0
Prométhium Pm	61	144±	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	+3	0,970	4,5 10 ⁻¹⁰ (*)
Samarium Sm	62	150,35	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	+2, +3	0,958	7,0
Europium Eu	63	151,96	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	+2, +3	0,947	2,1
Gadolinium Gd	64	157,25	[Xe] 4f ⁷ 5 d ¹ 6s ²	+3	0,938	6,1
Terbium Tb	65	158,92	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	+3, +4	0,923	1,2
Dysprosium Dy	66	162,50	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	+3, +4	0,912	4,5
Holmium Ho	67	164,93	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	+3	0,901	1,4
Erbium Er	68	167,26	[Xe] 4f ¹² 6s ²	+3	0,890	3,5
Thulium Tm	69	168,93	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	+2, +3	0,880	0,5
Ytterbium Yb	70	133,04	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	+2, +3	0,868	3,1
Lutécium Lu	71	174,97	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	+3	0,861	0,8

(*) Élément radioactif

1. 6. Les minerais principaux des terres rares :

Les deux minerais principaux traditionnels sont la monazite et la bastnaésite ; le Xénotime est disponible mais en quantités beaucoup plus limitées ; la loparite moins riche est également traitée en Russie. Côté de ces minerais riches qui contiennent de 50 à 70 % d'oxydes de terres rares, il existe de nombreux minerais pauvres dont l'exploitation et le traitement ne sont rentables que dans quelques cas particuliers [1].

• La monazite

Ce minerai le plus abondant est un ortho phosphate de terres rares et de thorium (Figure 3). C'est généralement un sous-produit de l'ilménite (minerai de titane) qu'elle accompagne le plus souvent avec le zircon (silicate de zirconium) dans des sables de plage. Les gisements les plus importants se situent en Australie, Inde, Brésil, Malaisie, Thaïlande, Afrique du sud, Chine, Etats-Unis. L'enrichissement effectué par séparation magnétique produit un concentré à environ 60 % d'oxydes de terres rares [1].



Figure 3 : Monazite de Brésil.

La figure 4 représente le schéma du procédé Rhône-Poulenc de traitement de la monazite.

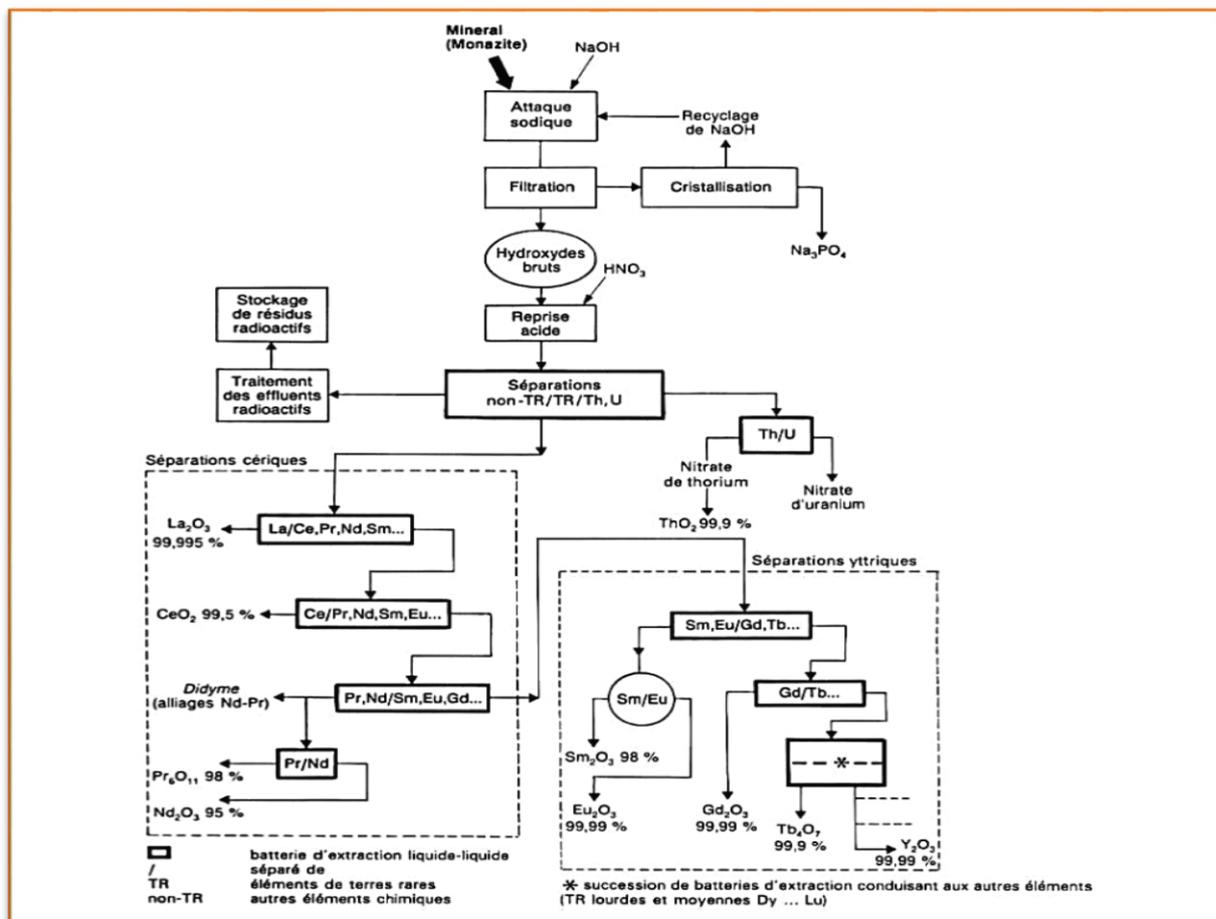


Figure 4 : Schéma du procédé Rhône-Poulenc de traitement de la monazite.

•La bastnaésite

C'est un minéral fluorocarbonate riche en terres cériques et caractérisé par une teneur relativement élevée en europium. Un gisement important est exploité en Californie par la société Molycorp (filiale d'Union Oil of California) ; Le minéral riche en calcite, barytine (sulfate de baryum) et silice, est enrichi par flottation et conduit à un concentré à 60 % d'oxydes de terres rares. La Chine exploite à Bayan Obo en Mongolie intérieure un énorme gisement de fer et de bastnaésite (Figure 5).



Figure 5 : La Bastnaésite.

La figure 6 représente la méthode de traitement dans la Bastnaésite [1].

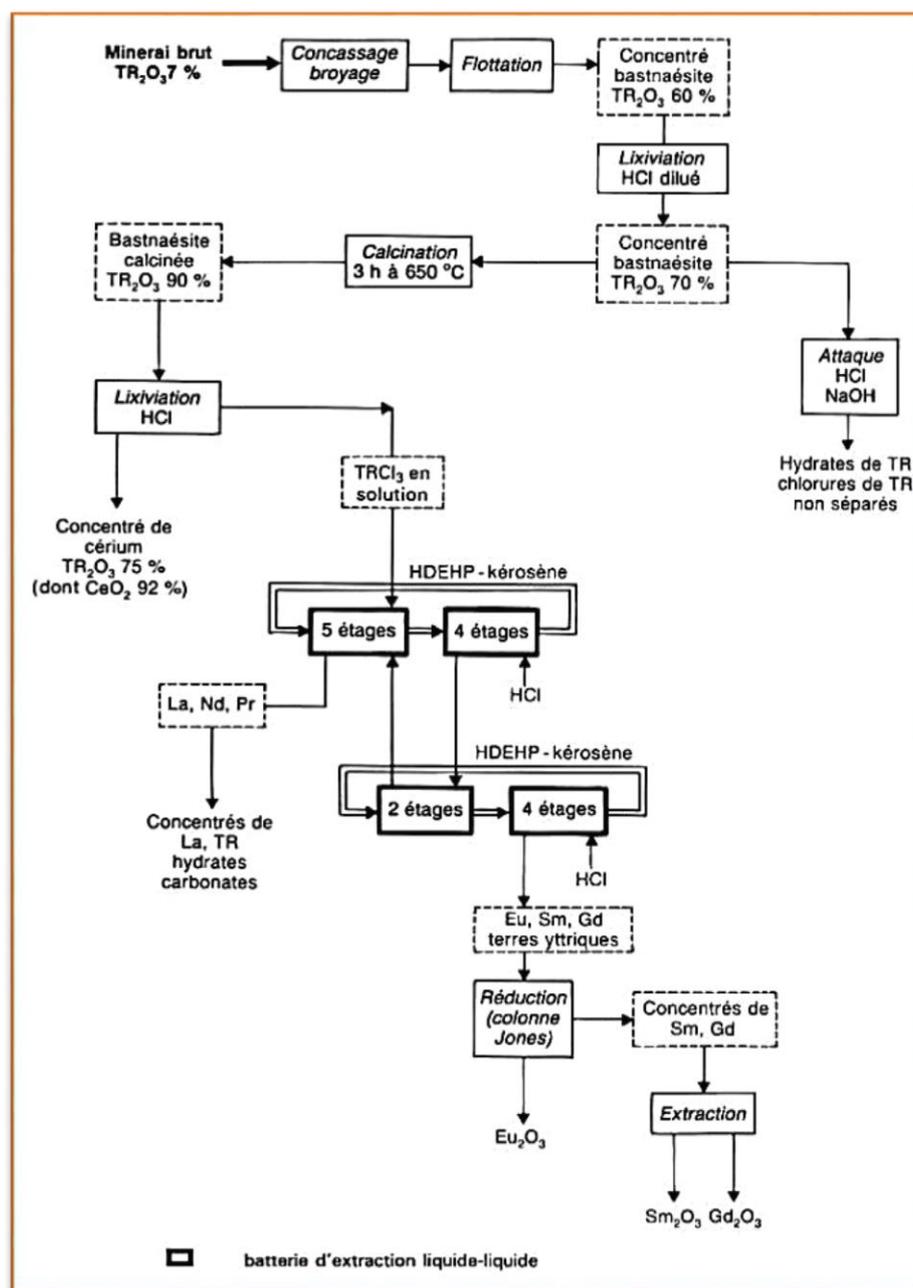


Figure 6 : Méthode de traitement dans la Bastnaésite.

- Le xénotime

C'est un minéral orthophosphate de terres rares lourdes (terres yttriques) contenant peu de terres cériques et de thorium. On le trouve en Norvège, Malaisie, Brésil, comme sous - produit de l'extraction des minerais d'étain (cassitérite). Il est disponible en quantités relativement limitées et contient environ 55 % d'oxydes de terres rares (Figure 7).

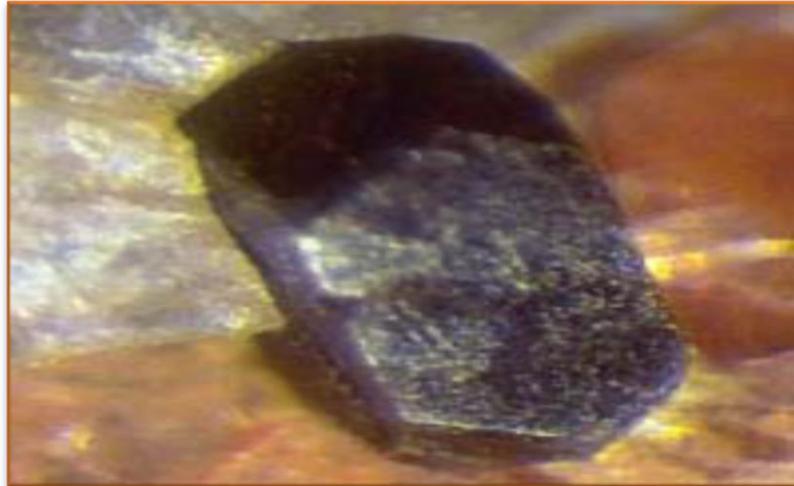


Figure7 : Le Xénotime.

En plus de ces trois minerais principaux, il y a plusieurs autres minerais de terres rares qui sont, ou pourrait être, d'importance dans la reprise économique des terres rares [1]. On peut citer : Allanite, Apatite, Brannerite, Eudialyte, Euxenite, Fergusonite, Florencite, Gadolinite et Loparite.

1. 7. Distribution des ressources de terres rares sur la planète :

Ce groupe d'éléments, également appelé lanthanides, tient une place de choix dans l'industrie électronique (écrans, disques durs) et dans les technologies vertes (éoliennes, voitures hybrides). Avec une production mondiale dominée à 97 % par la Chine, les terres rares sont devenues un enjeu majeur pour les industries high-tech comme pour les états. La Chine détient les plus importantes ressources mondiales de terres rares ; elle en est le plus producteur mais également le premier consommateur. La Figure 8 représente la distribution des ressources de terres rares sur la planète.

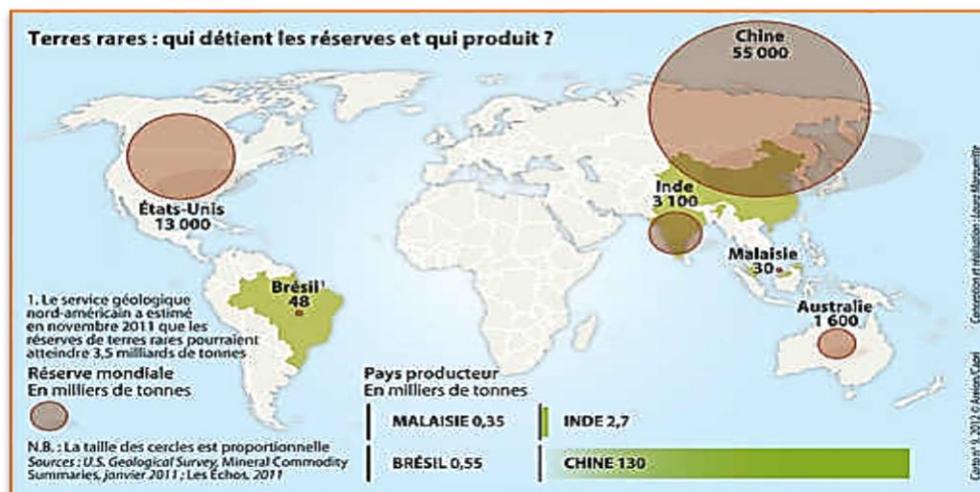


Figure 8 : Distribution des ressources de terres rares sur la planète.

1. 8. Les principaux gisements mondiaux de terres rares :

• Le gisement de terres rares de Bayan Obo – Chine

Le plus important au monde, est exploité à ciel ouvert, par le groupement Beogang, les réserves sont de 600 millions de tonnes de minerai contenant 34 % de fer, 5 % d'oxydes de terres rares et 0,032 % d'oxyde de thorium (Figure 9). Le Fer contenu est destiné à la production d'acier par la société Baotou Iron et Steel. En 2013, environ 10,7 millions de tonne d'acier et les terres rares sont également traitées à Baotou par la société Baogang Rare Earth qui produit des concentrés contenant de 49 à 59 % d'oxydes de terres rares et des terres rares séparées sous forme d'oxydes et métaux, en 2013 une production de 65000 tonnes d'oxydes de (TR) [14].



Figure 9 :Le gisement hydrotherma Bayan Obo, Chine.

• **Le gisement de Mountain Pass – USA** : Le second site mondial de ressources en terres rares est le site de Mountain Pass aux Etat Unis, situé près de la frontière entre la Californie et le Nevada (Figure 10). Les réserves confirmées d’oxydes de terres rares se montent approximativement à 28 millions de tonnes [15].



Figure 10 : Gisement de Mountain Pass, Californie.

• **Le gisement de Mount Weld – Australie** : Le gisement de Mount Weld, en Australie, est exploité, depuis 2011, par la société Lynas Corp (Figure 11). La capacité de production sous forme de concentré, renfermant 40 % de terres rares, devrait atteindre 22 000 t/an. Le traitement du minerai est réalisé, depuis 2012, à Kuantan, en Malaisie. De juin 2013 à juin 2014, la production a été de 3 965 t. Les réserves prouvées et probables sont de 9,7 millions de t renfermant 11,7 % d'oxydes de terres rares [14].



Figure 11: Le gisement de Mount Weld, Australie.

1.9. Méthodes d'extraction des terres rares :

Aucun développement technologique des terres rares n'aurait été possible sans des techniques de séparation très élaborées, rendues nécessaires par la similitude des propriétés chimiques des éléments à isoler (Figure 12). Les cristallisations fractionnées utilisées au début du XXe siècle, puis les méthodes utilisant les résines échangeuses d'ions ont permis l'accès aux différentes terres rares avec des puretés satisfaisantes et se sont accompagnées des premières applications industrielles (manchons à incandescence, pierres à briquet, applications verrières et métallurgiques). Les exigences des marchés, en qualité et tonnages, ont justifié la mise en pratique des méthodes d'extraction par solvant. Elles ont permis l'obtention industrielle des oxydes ou sels des terres rares avec des puretés de plus en plus élevées (> 99,99 %), indispensables pour des applications en optique essentiellement.

Les lanthanides de faible numéro atomique, c'est-à-dire les plus légers, se rencontrent essentiellement dans les minéraux de monazite (LnPO_4), les plus lourds sont extraits surtout de la gadolinite. Le prométhium, qui ne possède que des isotopes radioactifs, a été séparé des produits de fission de l'uranium. Leurs propriétés physiques et chimiques étant très voisines, leur séparation est difficile. Elle se fait principalement par cristallisation fractionnée, échange d'ions sur résine et extraction par solvant. Les métaux sont obtenus soit par électrolyse des chlorures fondus, soit par réduction des chlorures ou des fluorures anhydres, respectivement par le sodium (pour les lanthanides légers) ou le magnésium (pour les lanthanides lourds). Ils sont ensuite purifiés par distillation [1].

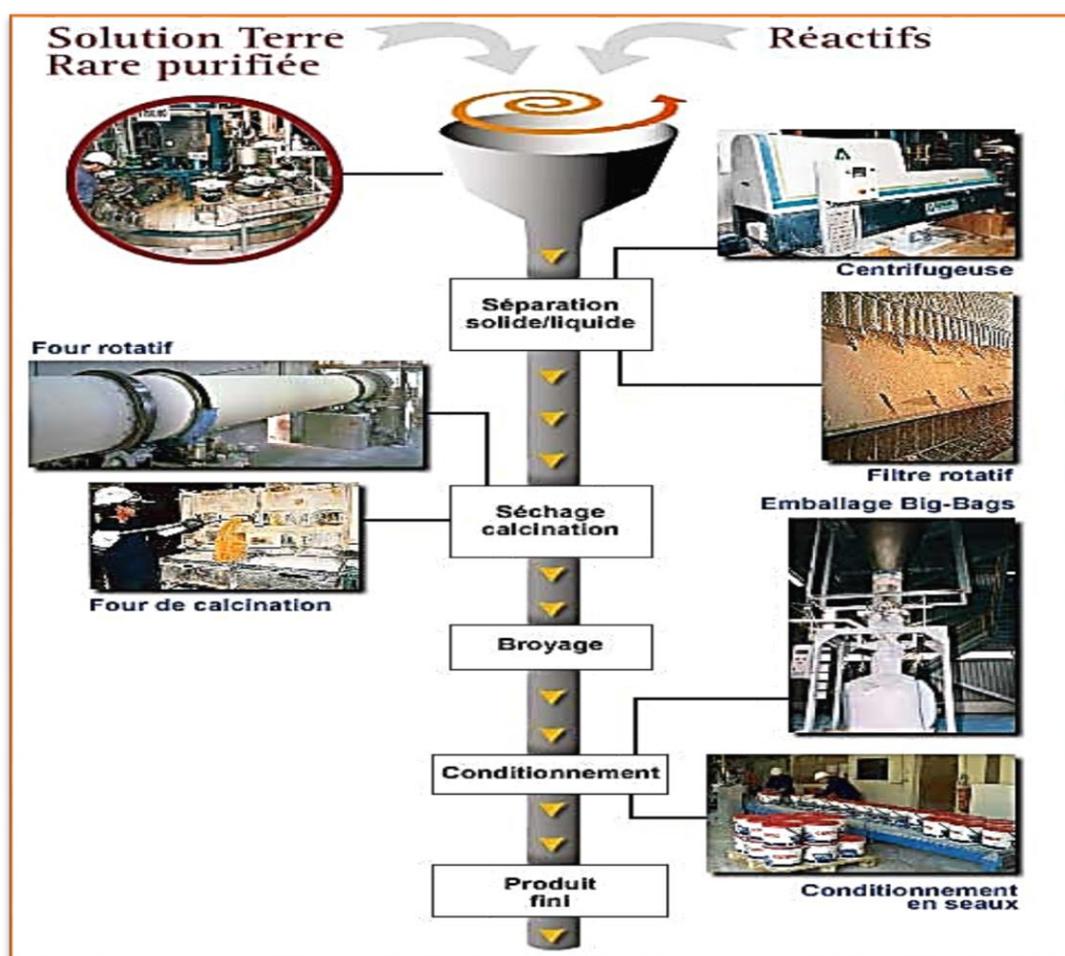
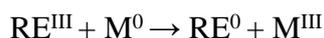


Figure 12 : Schéma de mise en forme des produits finis.

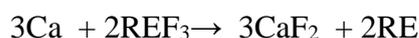
➤ Réduction métallothermique :

Les oxydes de terres rares sont les produits finaux du processus d'extraction à partir des minerais de terres rares. Compte tenu de leurs positions respectives dans le diagramme d'Ellingham des oxydes, il est évident que leur affinité vis-à-vis de l'oxygène est particulièrement grande, ce qui rend leur réduction à l'état métallique souvent est difficile.

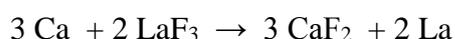
Le principe de la réduction métallothermique répond à la réaction :



Les sels réduits peuvent être des chlorures, des fluorures ou des oxydes. Le calcium est le réducteur le plus utilisé en métallothermie des terres rares. La réaction est initiée par une étincelle et elle se déroule sous vide ou en atmosphère inerte afin d'éviter des oxydations :



La réaction de production du lanthane est initiée en chauffant un excès de calcium mélangé à du fluorure de lanthane dans un creuset de tantale selon la réaction :



La réaction est exothermique et la température est maintenue au-dessus du point de fusion du lanthane afin d'assurer la séparation du fluorure de calcium du métal plus lourd [16].

➤ Electrolyse en sel fondu :

Si les terres rares sont utilisées pour leurs propriétés chimiques, ces dernières étant très proches, il n'est pas nécessaire, dans ce cas, de les séparer. Les terres rares non séparées se trouvent, en général, sous forme d'oxydes, d'hydroxydes, de carbonates, de fluorures, de chlorures ou de nitrates ; les teneurs des différentes terres rares étant celles du minerai. Les différents sels sont obtenus par attaque acide ou à l'aide de soude. Les oxydes sont obtenus par calcination. Le mélange des métaux de terres rares, appelé "mischmétal", est obtenu par électrolyse en sel fondu de terres cériques. Un bain de chlorures de terres rares, additionné de chlorures alcalins et alcalino-terreux, est fondu à 800 – 1000°C. Le creuset, en acier, sert de cathode, l'anode est en graphite. La composition du "mischmétal" dépend du minerai ou du mélange de minerais utilisé. Elle est d'environ 50 % en cérium (Ce), 25 % en lanthane (La), 17 % en néodyme (Nd), le reste représentant les divers autres lanthanides [1].

1. 10. Production de terres rares :

Malgré la présence de terres rares un peu partout dans le monde, ce marché se caractérise par une forte concentration de la production dans un nombre limité de pays. Entre les années 1960 et 1980, les Etats-Unis assuraient la majeure partie de la production de terres rares. En effet, la mine de Mountain Pass située en Californie était le site le plus important de terres rares au monde. Elle a été ouverte dans le début des années 50 par la société Molycorp. A l'époque, la mine fournissait la totalité de la demande aux Etats-Unis et un tiers de la demande globale, qui était alors encore relativement faible comparé à aujourd'hui. Vers la fin des années 70, la Chine a commencé à augmenter sa production et est rapidement devenue le nouveau leader. Face à la concurrence chinoise et suite au déversement accidentel d'une quantité importante d'effluents contaminés dans le désert californien, le gisement de Mountain Pass s'est vu contraint de fermer ses portes en 2002. L'adoption de normes environnementales plus strictes a fait augmenter les prix de production devenus non compétitifs face à l'offre chinoise. Notons toute fois que la mine américaine a repris ses activités depuis 2010.

Actuellement, la Chine est donc le principal producteur de terres rares (Figure 13). En 2013, 100.000 tonnes d'ETR provenait de ses mines pour une production globale estimée à un peu plus de 110.000 tonnes. Le pays contrôle ainsi 89% de la production mondiale. En 2010, le monopole de la Chine était encore plus grand puisqu'elle assurait 97% de la production. La plupart des mines chinoises ne possèdent pas de licence et ne sont pas contrôlées. Les quantités produites illégalement ne sont donc pas reprises dans les chiffres officiels. Cette situation cause également de graves dommages à l'environnement [17].

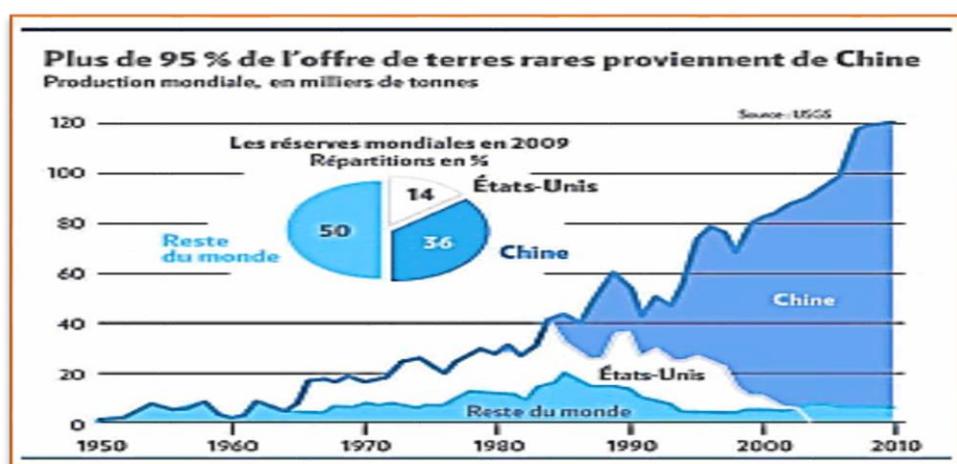


Figure 13 : Production mondiale des éléments terres rares.

1.11. Principales utilisations de chaque élément des terres rares:

Le Tableau 3 ci-dessous résume les principales utilisations des différents ETR.

Tableau 3 : Principales utilisations des différents ETR [18].

Éléments	Principales utilisations
Lanthane (La)	Catalyseurs pour automobiles et avions, moteurs hybrides, alliages métalliques, verres optiques, luminophores
Cérium (Ce)	Catalyseurs automobiles, raffinage du pétrole, alliages métalliques, polissage du verre.
Praséodyme (Pr)	Aimants, alliages métalliques pour les moteurs d'avion.
Néodyme (Nd)	Aimants, lasers, catalyseurs automobiles, raffinage du pétrole, disques durs pour les ordinateurs portables, écouteurs, moteurs hybrides
Prométhéum (Pm)	Batteries nucléaires, sources de rayons X portables, lasers.
Samarium (Sm)	Aimants
Europium (Eu)	Luminophores, couleur rouge et bleue pour la télévision et les écrans d'ordinateurs
Gadolinium (Gd)	Imagerie par résonance magnétique (IRM), alliages métalliques.
Terbium (Tb)	Luminophores, aimants permanents, alliages métalliques
Dysprosium (Dy)	Aimants permanents, moteurs hybrides, lasers.
Holmium (Ho)	Coloration du verre, lasers.
Erbium (Er)	Luminophores, fibres optiques, lasers.
Thulium (Tm)	Appareils médicaux émettant des rayons X.
Ytterbium (Yb)	Lasers, alliages à base d'acier
Lutétiem (Lu)	Catalyseurs pour l'industrie pétrolière.
Scandium (SC)	Alliages métalliques, éclairage, lasers.
Yttrium (Y)	Efficacité du carburant, lasers, appareils de communication à micro-ondes, alliages métalliques.

1. 12. Présent et avenir des applications des terres rares :

Depuis le début du XX^{ème} siècle, l'évolution scientifique et technique, tant dans le domaine de la connaissance des propriétés des terres rares et de leurs composés que dans celui des méthodes permettant de les séparer, a été telle qu'elles sont devenues aujourd'hui des éléments essentiels de notre vie quotidienne. Le développement des systèmes de haute technologie où la spécificité des propriétés est un élément nécessaire permet de prévoir que le rôle joué par les terres rares ne cessera de prendre de l'importance. Parmi les domaines en voie de développement industriel, on peut citer les additifs de combustion à base de cérium pour la diminution de la pollution apportée par les moteurs diesels (suies, NO_x...), les oxydes mixtes à structure cristalline de type « *pérovskite* » (LaTO₃ avec T = Co, Ni, Cu...) pour la catalyse d'oxydation et l'électrocatalyse les alliages terres rares-nickel pour les batteries rechargeables,...etc.[19]. Les progrès effectués depuis les années 60, tant dans les techniques industrielles de séparation qu'au niveau de la qualité des produits de terres rares (pureté, morphologie, réactivité...) et de la connaissance de leurs utilisations, permettent par ailleurs de répondre rapidement aux besoins toujours nouveaux et pointus du marché et doivent contribuer à conférer à ces éléments un rôle essentiel dans des multiples applications industrielles, présentes ou à venir. Le lecteur trouvera en les données économiques relatives aux terres rares (marchés, formes commerciales, producteurs, prix).

Partie 2 – Les halogénures de lanthanides :

2.1. Aperçu sur les halogénures de lanthanides :

On distingue trois types d'halogénures de lanthanides: les dihalogénures LnX_2 , les trihalogénures LnX_3 et les tétrahalogénures LnX_4 (Ln = lanthanide et X = halogène). Mais en raison de leur caractère hygroscopique, la plupart d'entre eux sont très difficiles à préparer avec une pureté satisfaisante et leur manipulation dans l'air n'est pas possible [21].

➤ Les dihalogénures LnX_2

Les halogénures de lanthanide divalents, LnX_2 , existent dans le cas de Sm, Eu et Yb. Ils peuvent être facilement oxydé et libérer de l'hydrogène en cas de réaction avec l'eau. Des lanthanides tels que La, Ce, Pr ou Gd, peuvent former des iodures divalents stables.

➤ Les trihalogénures LnX_3

Tous les trihalogénures de lanthanides LnX_3 sont obtenus sous forme d'hydrates (sauf PmX_3 et éventuellement EuI_3). En présence de l'eau, ils réagissent pour donner des oxyhalogénures de type LnOX . A haute température, ils réagissent même avec le verre.

➤ Les tétrahalogénures LnX_4

Ils se forment avec les lanthanides ayant un degré d'oxydation +4 (Ce, Tb et Pr). Tous ces halogénures sont thermiquement instables et s'oxydent avec l'eau.

2.2. Domaines d'application des halogénures des lanthanides :

Les halogénures de lanthanides et leurs mélanges avec les halogénures alcalins jouent un rôle très important dans bon nombre de technologies modernes telles que la production commerciale de métaux de terres rares (réduction métallothermique et électrolyse des halogénures de lanthanides fondus) ainsi que d'alliages à base de terres rares [3,20], le traitement de déchets nucléaire [22], le recyclage de combustible usé [23,24], la production de lampes halogènes à haute pression [25] ainsi que dans l'industrie des piles à combustibles : les composés intermétalliques à base de lanthane permettent le stockage de l'hydrogène sous formes d'hydrures métalliques stables.

2. 3. Synthèse des trihalogénures de lanthanides :

La synthèse des trihalogénures de lanthanides à partir des oxydes ou carbonates peut être conduite soit par voie humide (en milieu HX aqueux) soit par voie sèche (en présence de NH_4X solide) [5, 26, 27].

La synthèse par voie humide (en milieu HX aqueux) inclut les étapes suivantes :

- Dissolution de l'oxyde Ln_2O_3 en milieu acide HX aqueux concentré chaud
- Cristallisation de l'hydrate $\text{LnX}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- Déshydratation partielle du $\text{LnX}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ à $\text{LnX}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
- Déshydratation finale et distillation pour former LnX_3 pur (Ln = Lanthanide, X = Cl, Br)

Des halogénures de lanthanide de grande pureté (99,9 % min) peuvent être ainsi obtenus.

La synthèse par voie sèche (en présence de NH_4X solide) consiste à mélanger l'oxyde de lanthanide et le chlorure ou le bromure d'ammonium en proportions bien définies dans une ampoule en quartz puis chauffés lentement sous vide jusqu'à une température élevée.

Le résidu de l'halogénure d'ammonium NH_4X non réagi étant sublimé. Cette réaction qui s'effectue à des températures élevées (de l'ordre de 1150 K) s'accompagne souvent de réactions secondaires conduisant à la formation d'oxydes de type LnOX . L'halogénure LnX_3 anhydre devra être purifié par distillation à pression réduite (0,1 Pa).

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

EXPERIMENTALES

CHAPITRE II**MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES*****1. Le dispositif expérimental :***

L'installation pour la synthèse du trichlorure de lanthanide LnCl_3 par voie sèche (sous gaz inerte) a été réalisée au laboratoire (Figure 14). Les parties principales de cette installation sont :

- Le four.
- Le réacteur en quartz.
- Les circuits gazeux.
- Le piège pour les produits volatils.

Les circuits gazeux.



Figure 14 : Photo du dispositif expérimental.

➤ Le four :

C'est un four tubulaire universel compact de la série RT avec support pour le fonctionnement horizontal et vertical. Des matériaux isolants de grande qualité permettent un fonctionnement économique en énergie et un court temps de chauffe en raison de la faible chaleur emmagasinée et de la conductibilité thermique. Le four tubulaire de la série RT atteint une température maximale 1100 °C.

➤ Le réacteur en quartz :

Le réacteur en quartz de forme cylindrique permet de contenir un creuset de laboratoire en alumine dans lequel se déroulent les réactions de synthèse.

➤ Les circuits gazeux :

Compte tenu du caractère hygroscopique des halogénures de lanthanides. Le maintien de l'enceinte expérimentale sous atmosphère d'argon purifié est impératif. L'argon permet également de pourchasser les molécules d'eau lors de la déshydratation, l'excès de HCl ou NH₄ Cl gazeux. La pression et le débit d'argon circulant dans la chambre réactionnelle son bien contrôlés. Les circuits gazeux sont reliés par l'intermédiaire de vannes de la bouteille d'argon vers le réacteur en quartz.

➤ Le piège pour les produits volatils :

La réaction de synthèse des halogénures de lanthanides qui s'effectue à des températures élevées (de l'ordre de 1150 K) s'accompagne souvent de réactions secondaires conduisant à la formation d'oxydes de type LnOX par exemple. Deux ampoules, contenant des solutions acide et basique sont reliées au réacteur en quartz pour piéger les produits volatils issus de la réaction (NH₃, HCl,...).

2. Synthèse du trichlorure de lanthane par voie sèche :

Dans ce travail, on se propose de synthétiser le trichlorure de lanthane à partir de l'oxyde de lanthane La_2O_3 par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium NH_4Cl solide. La méthode de synthèse consiste à mélanger l'oxyde de lanthane La_2O_3 et le chlorure d'ammonium NH_4Cl en proportions bien définies dans un creuset en alumine. Le mélange ainsi obtenu est introduit dans un réacteur en quartz et maintenu sous argon. L'ensemble est logé dans un four programmé à une température désirée.

2. 1. Les paramètres étudiés :

Afin d'étudier l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur le rendement de la réaction de synthèse du trichlorure de lanthane LaCl_3 , nous avons sélectionné les paramètres suivants qui semblent faciles à contrôler :

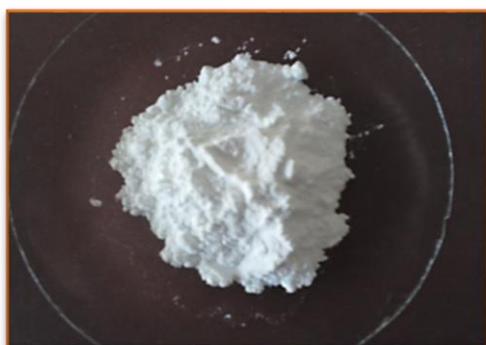
- Le temps de contact
- La composition chimique
- La température

2. 2. Les réactifs utilisés :

L'oxyde de lanthane La_2O_3 (Figure 15) et le chlorure d'ammonium NH_4Cl solide (Figure 16) constituent la matière première dans la synthèse du trichlorure de lanthane LaCl_3 par voie sèche. Les propriétés physico-chimiques de ces deux réactifs sont présentées dans le tableau 4 suivant :

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques des réactifs utilisés.

Nom	Oxyde de lanthane	Chlorure d'ammonium
Fournisseur	Sigma Aldrich	Biochim
Pureté	99.9 %	99.5 %
Etat physique	Poudre blanche	Poudre blanche
Formule brute	La_2O_3	NH_4Cl
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$325.81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	53.492

**Figure 15** : Oxyde de lanthane.**Figure 16** : Chlorure d'ammonium

2. 3. Démarche expérimentale :

Le mélange de l'oxyde de lanthane La_2O_3 et du chlorure d'ammonium NH_4Cl solide, préparé dans des proportions bien définies, est introduit dans un creuset en alumine ; ce dernier étant introduit dans le réacteur en quartz. Le réacteur, relié par l'intermédiaire des circuits gazeux à la bouteille d'argon, est placé dans le four programmé à une température désirée. Pour contrôler le débit d'argon et pourchasser les produits volatils de fin de réaction (NH_3 , HCl ,...), nous les avons piégés par un système de barbotage dans une solution basique d'une part et une solution acide concentré d'autre part.

A la fin de chaque réaction, le produit synthétisé à l'état solide est dissous dans une solution HCl (0,05 N) sous agitation magnétique pendant 10 min.

On prélève 10 ml de cette solution au quelle on ajoute 10 ml d'une solution tamponnée de $\text{pH} = 5,6$ (mélange $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$) et une pincée de l'acide ascorbique. Le mélange préparé est chauffé jusqu'à une température de $80\text{ }^\circ\text{C}$, puis 2 à 3 gouttes de l'indicateur coloré d'orange xylénol sont ajoutées.

L'ensemble est titré par une solution EDTA (0,01 M) jusqu'au changement de couleur de violet-rouge vers jaune claire.

3. Analyse chimique par complexation des ions lanthane :

Pour déterminer la concentration des ions lanthanides, on utilise la méthode de titrage complexométrique ; l'agent de complexation employé est le sel disodique dihydraté de l'EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$). L'indicateur coloré est l'orange de xylénol.

3. 1. Matériels utilisés pour le titrage complexométrique :

- **Le pH-mètre** : le pH est contrôlé à l'aide d'un pH – mètre à affichage numérique de marque HANNA pH211, munit d'une électrode au calomel.
- **Balance** : toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC BC32, de précision $\pm 0,001$ mg.
- **Plaque chauffante** : le chauffage et l'agitation des solutions ont été assurés par une plaque chauffante à agitation magnétique de marque IKA WERKE.
- **Thermomètre** : pour contrôler la température à 80 °C.
- **Burette** de 25 ml $\pm 0,1$ maintenue à l'aide d'un support est placée verticalement à la cellule de dosage. Elle nous permet de titrer avec l'EDTA (0,01M).

3. 2. Les réactifs utilisés pour le titrage complexométrique :

➤ **L'acideéthylène diamine tétraacétique** :

L'EDTA représenté par Y (forme anionique : Y^{4-}) est un solide blanc, très peu soluble dans l'eau, (2 g. ℓ^{-1} à 20 °C). La forme structurale la plus connue est donnée sur la figure17. Dans la pratique courante (pour préparer des solutions titrées), on utilise le sel disodique dihydraté de l'EDTA Na_2H_2Y de solubilité très supérieure (108 g. ℓ^{-1}) et qui est plus soluble que l'acide pur. L'ion : Y^{4-} est un ligand hexadenté qui donne des complexes stables avec de nombreux cations métalliques et permet leurs dosage [28, 29].

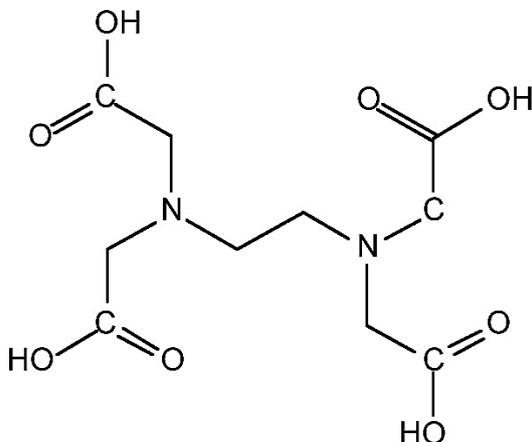


Figure 17 : Structure de l'EDTA.

Nous avons utilisé dans notre travail le sel disodique dihydraté de l'EDTA de formule brute ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$). Il a été fourni par le laboratoire de Chemical Metallurgy Group, Wroclaw University of Technology (Pologne).

➤ **L'orange de xylénol :**

Cet indicateur coloré de formule brute ($C_{31}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$), ayant une masse molaire $672,656 \text{ g. mol}^{-1}$, est un cristal noir rouge foncé ; il est soluble dans l'eau. La formule développée de l'orange de xylénol est présentée sur la figure 18. Le produit utilisé, fourni par Alfa Aesar, est de haute pureté 99,99 %. A $\text{pH} = 5,6$, l'orange de xylénol prend une teinte jaune dorée. Sous cette forme, il peut former avec de nombreux ions métalliques des complexes allant du rouge faible au rouge soutenu voir au rouge violacé. Ces complexes peuvent alors être détruits par l'ajout d'un autre ligand, comme l'EDTA.

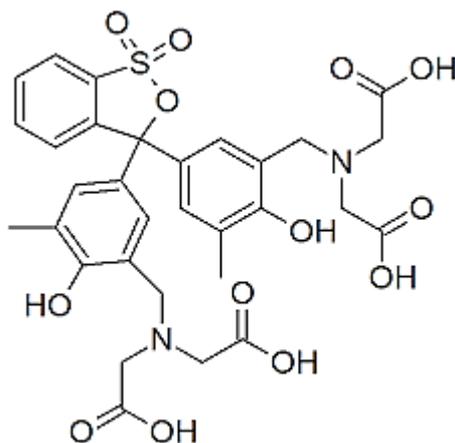


Figure 18 : Structure de l'orange de xylénol.

En plus de l'agent complexant l'EDTA et l'indicateur coloré l'orange de xylénol, nous avons utilisé d'autres produits chimiques présentés dans le tableau 5 suivant.

Tableau 5 : Les produits chimiques utilisés

Produit	Formule brute	Provenance	Pureté en (%)
Hydroxyde de sodium	Na OH	BIOCHM	98
Acide ascorbique	H ₂ C ₆ H ₆ O ₆	Sigma-Aldrich	99
Acide chlorhydrique	HCl	Sigma-Aldrich	37
Acide acétique	CH ₃ COOH	Sigma-Aldrich	99
Acétate de sodium anhydre	CH ₃ COONa	Sigma-Aldrich	99

3. 3. Méthode de dosage des ions lanthane

A l'aide d'une burette, on ajoute l'agent complexant (EDTA) à 10 ml d'une solution de trichlorure de lanthane (issu de la réaction de synthèse) tamponnée à pH = 5,6. Préalablement, on ajoute avec une pointe de spatule l'acide ascorbique et après sous agitation et chauffage à 80 °C, on ajoute deux gouttes d'indicateur coloré l'orange de xylénol à la solution.

Au point d'équivalence la solution change de couleur de rouge violacé vers le jaune citron. Pour chaque expérience, on réalise trois essais pour avoir un volume moyen d'équivalence. La concentration de LaCl_3 est ainsi déterminée selon l'équation :

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

c_1 : La concentration de l'EDTA (0,01 M)

V_1 : Le volume de l'EDTA versé au point d'équivalence.

c_2 : La concentration de la solution de trichlorure de lanthane LaCl_3

V_2 : le volume de la solution de trichlorure de lanthane LaCl_3 (10 ml)

Les figures 19 et 20 représentent les couleurs observées lors du titrage complexométrique.



Figure 19 : Solution avant le titrage.



Figure 20 : Solution titrée.

4. Technique de caractérisation des réactifs par (ATG – ATD)

La thermogravimétrie (TG) a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de la variation de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps, dans une atmosphère contrôlée, elle permet d'analyser de faibles quantités d'échantillon (quelques mg). Cette technique fournit une indication précise concernant la perte de masse globale.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau quand il subit des transformations physiques ou chimiques lors d'un cycle thermique. Elle consiste en une simple mesure de la différence de température existant entre le creuset de mesure et un creuset de référence, donnant des informations sur les phénomènes thermiques associés aux pertes de masse (réaction endothermique ou exothermique par exemple) [30]. Ces analyses sont relatives et les valeurs obtenues sont issues de l'évolution des paramètres de l'échantillon comparativement à celle d'une référence étalon inerte.

5. Grandeurs thermodynamiques :

Nous avons relevé dans la littérature [12, 31] toutes les grandeurs thermodynamiques de référence des produits et réactifs intervenants dans la réaction de synthèse du trichlorure de lanthane (tableau 6). Elles seront utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques et étudier la faisabilité de la réaction de synthèse en fonction de la température. La réaction de synthèse du trichlorure de lanthane LaCl_3 à partir de l'oxyde de lanthane La_2O_3 par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium NH_4Cl peut être symbolisée par l'équation bilan :



Tableau 6 : Grandeurs thermodynamiques de référence.

Constituant	$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹) à 298 K	S^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) à 298 K	C_p^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
La ₂ O ₃ (s)	-1793.7	127.3	108.8
NH ₄ Cl (s)	-314.4	94.6	84.1
LaCl ₃ (s)	-1072.2	137.57	108.8
NH ₃ (g)	-45.9	192.8	35.1
H ₂ O (g)	-241.8	188.8	33.6
H ₂ O (l)	-285.8	70	75.3

Enthalpie molaire de vaporisation de l'eau : $\Delta_{vap} H^0(H_2O) = 40.657 \text{ kJ. mol}^{-1}$

à $T_{vap} = 373 \text{ K}$

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Aspect thermodynamique de la réaction :

Prévoir la nature des produits formés après la mise en contact de deux réactifs est possible grâce à des calculs thermodynamiques en utilisant des bases de données très bien alimentées et très fiables. Ces calculs identifient les produits obtenus en fonction des conditions générales de la réaction étudiée (température, pression, composition du mélange réactif). Toutefois, ils ne prévoient pas les vitesses auxquelles se produisent les réactions, et n'apportent en général que peu d'informations quant aux mécanismes réactionnels. En revanche, l'étude thermodynamique des systèmes réactifs constitue une première étape indispensable pour étudier la réaction. Elle permet de déterminer les paramètres thermodynamiques telles que l'entropie, l'enthalpie et l'enthalpie libre de réaction. Ces grandeurs nous renseignent sur le degré de désordre, sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus de synthèse et elles permettent de préciser le sens et ou la possibilité du déroulement spontané du processus.

La réaction de synthèse du trichlorure de lanthane LaCl_3 à partir de l'oxyde de lanthane La_2O_3 par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium NH_4Cl peut être symbolisée par l'équation bilan suivante :



En utilisant les données thermodynamiques relevées dans la littérature, nous avons calculé les grandeurs thermodynamiques standard concernant

l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^0$, l'entropie de réaction $\Delta_r S^0$ et l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$. Ces grandeurs sont calculées également en fonction de la température.

L'enthalpie standard de réaction est calculée, en utilisant la loi de Hess, selon l'équation(1):

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 = & 2 \Delta_f H^0(\text{LaCl}_3, s) + 6 \Delta_f H^0(\text{NH}_3, g) + 3 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, l) \\ & - 6 \Delta_f H^0(\text{NH}_4\text{Cl}, s) - \Delta_f H^0(\text{La}_2\text{O}_3, s) \end{aligned} \quad (1)$$

L'entropie standard de réaction est calculée, en utilisant aussi la loi de Hess, selon l'équation (2) :

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 = & 2 S^0(\text{LaCl}_3, s) + 6 S^0(\text{NH}_3, g) + 3 S^0(\text{H}_2\text{O}, l) \\ & - 6 S^0(\text{NH}_4\text{Cl}, s) - S^0(\text{La}_2\text{O}_3, s) \end{aligned} \quad (2)$$

Par suite, nous pouvons calculer l'enthalpie libre standard de réaction, à 298 K, selon l'équation (3) :

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 \quad (3)$$

La connaissance des capacités thermiques à pression constante de chacun des produits et réactifs nous permet de calculer les grandeurs thermodynamiques standard de réaction en fonction de la température.

L'enthalpie standard de réaction en fonction de la température est calculée, en utilisant la loi de Kirchhoff, à partir des équations (4) et (5) :

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_P^0 dT \quad (4)$$

(en absence de changement d'état physique de l'un des réactifs ou produits.)

$$\begin{aligned} \Delta_r C_P^0 = & 2 C_P^0(\text{LaCl}_3, s) + 6 C_P^0(\text{NH}_3, g) + 3 C_P^0(\text{H}_2\text{O}, l) \\ & - 6 C_P^0(\text{NH}_4\text{Cl}, s) - C_P^0(\text{La}_2\text{O}_3, s) \end{aligned} \quad (5)$$

L'entropie standard de réaction en fonction de la température est calculée à partir des équations (5) et (6) :

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P^0}{T} dT \quad (6)$$

(en absence de changement d'état physique de l'un des réactifs ou produits.)

Par suite, nous pouvons calculer l'enthalpie libre standard réaction en fonction de la température selon l'équation (7) :

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 \quad (7)$$

Dans le cas où il y a un changement de phase, de l'un des réactifs ou produits, par suite de la variation de la température, on doit tenir compte des enthalpies et entropies de changement d'état physique. Selon la température expérimentale, nous pouvons considérer les domaines suivants :

• **298 K < T < 373 K**, H_2O est à l'état liquide : les équations (4), (5) et (6) sont valables et peuvent être utilisées pour calculer l'enthalpie libre standard réaction selon l'équation (7).

• **373 K < T < 575 K**, H_2O est à l'état gazeux : il conviendra de tenir compte de l'enthalpie de vaporisation de l'eau à la température $T_{vap} = 373$ K. Ainsi, pour des températures allant de la température ambiante 298 K jusqu'à 575 K (température de sublimation de NH_4Cl).

L'enthalpie standard de réaction en fonction de la température est calculée à partir des équations (8), (9) et (10) :

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{373} \Delta_r C_P^0(1) dT + 3 \Delta_{vap} H_{373}^0(H_2O) + \int_{373}^{575} \Delta_r C_P^0(2) dT \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_P^0(1) = & 2 C_P^0(LaCl_3, s) + 6 C_P^0(NH_3, g) + 3 C_P^0(H_2O, l) \\ & - 6 C_P^0(NH_4Cl, s) - C_P^0(La_2O_3, s) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_P^0(2) = & 2 C_P^0(LaCl_3, s) + 6 C_P^0(NH_3, g) + 3 C_P^0(H_2O, g) \\ & - 6 C_P^0(NH_4Cl, s) - C_P^0(La_2O_3, s) \end{aligned} \quad (10)$$

L'entropie standard de réaction en fonction de la température est calculée à partir des équations (9), (10) et (11) :

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{373} \frac{\Delta_r C_P^0(1)}{T} dT + 3 \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{373}^0(H_2O)}{T_{\text{vap}}} + \int_{373}^{575} \frac{\Delta_r C_P^0(2)}{T} dT \quad (11)$$

Les résultats obtenus à la température ambiante ($T = 298 \text{ K}$) sont récapitulés dans le tableau 7 suivant :

Tableau 7: Grandeurs thermodynamiques standard à $T = 298 \text{ K}$.

	$T = 298 \text{ K}$
$\Delta_r H_{298}^0 \text{ (kJ. mol}^{-1}\text{)}$	402,90
$\Delta_r S_{298}^0 \text{ (J. mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	947,04
$\Delta_r G_{298}^0 \text{ (kJ. mol}^{-1}\text{)}$	120,68

Nous constatons que la réaction est endothermique à température ambiante $\Delta_r H_{298}^0 > 0$.

De plus, l'enthalpie libre standard réaction est positive. La réaction n'est donc pas favorable dans les conditions standards à température ambiante.

En faisant varier la température de la température ambiante jusqu'à $T = 575$ K, nous pouvons représenter graphiquement l'évolution des grandeurs thermodynamiques standard en fonction de T (figures 21, 22 et 23).

La figure 21 montre que l'enthalpie de réaction est positive sur tout le domaine de température utilisé. Le saut enthalpique observé est lié au changement d'état physique de l'eau et la réaction reste endothermique dans ce domaine de température. La contribution entropique étant assez importante (figure 22). Ce qui est prévisible puisque la réaction s'accompagne d'un désordre important lié au dégagement de produits gazeux (augmentation du nombre de moles gazeuses). La contribution enthalpique et entropique conduit à une enthalpie libre de réaction qui diminue avec la température (figure 23). Donc l'augmentation de la température favorise la synthèse du trichlorure de lanthane.

Graphiquement on peut déduire une température d'inversion $T = 412$ K, au-delà de laquelle la réaction devient favorable.

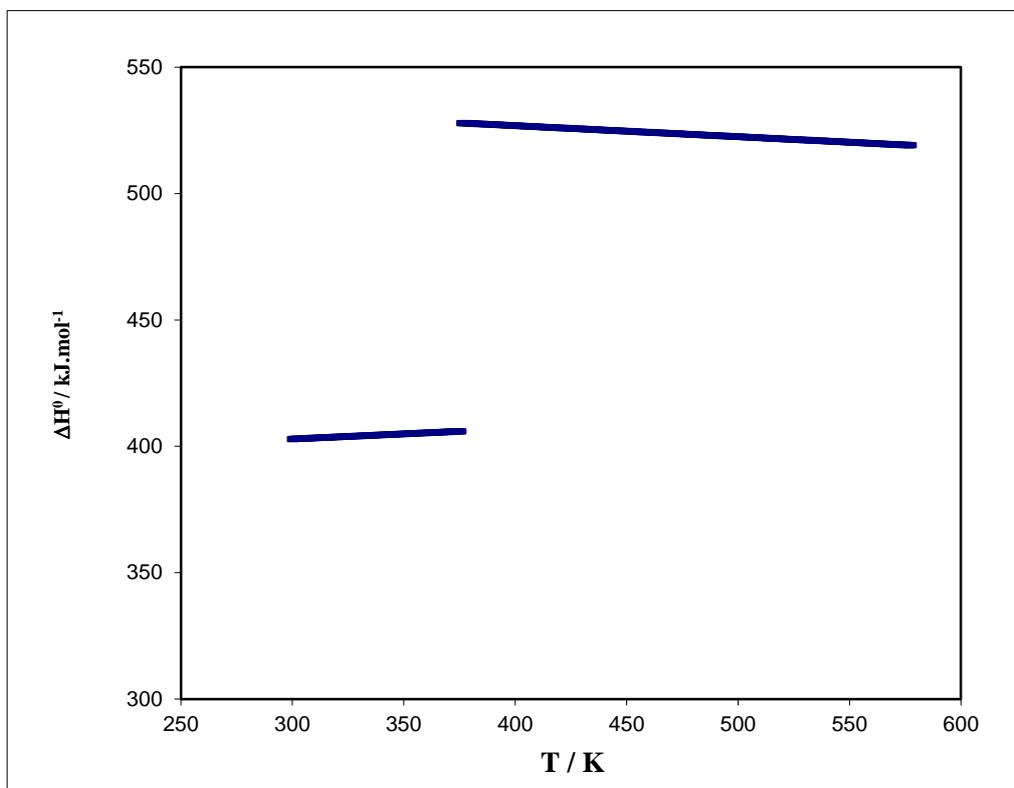


Figure 21: Enthalpie standard de réaction en fonction de la température

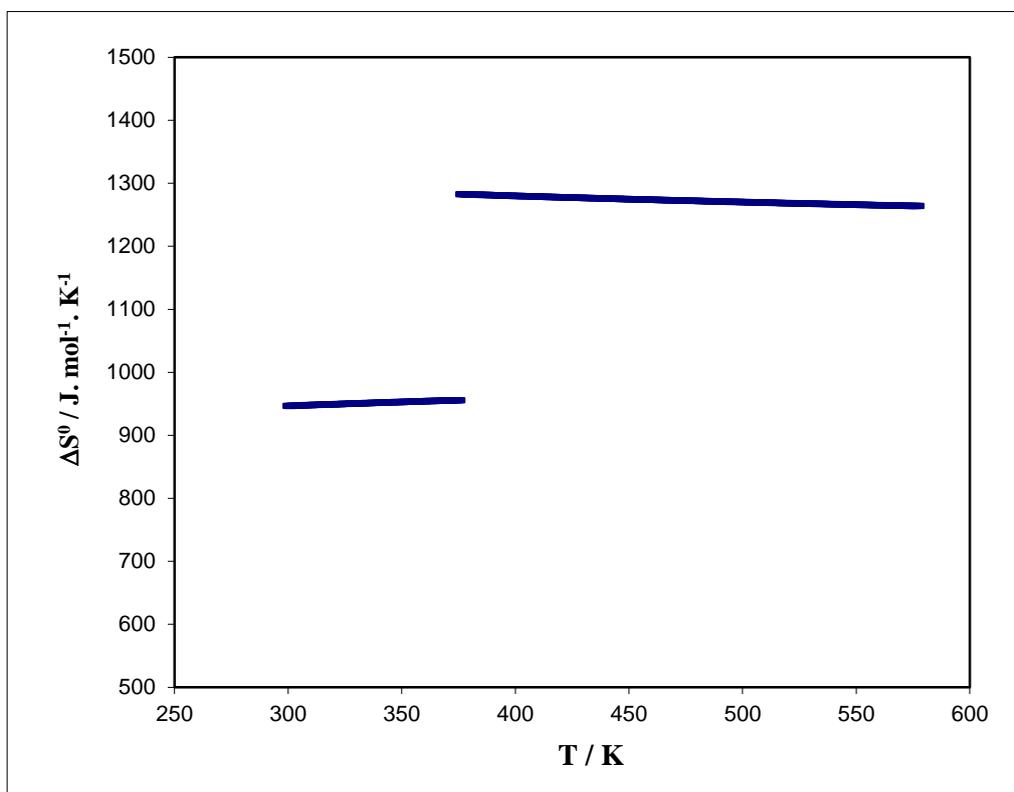


Figure 22 : Entropie standard de réaction en fonction de la température

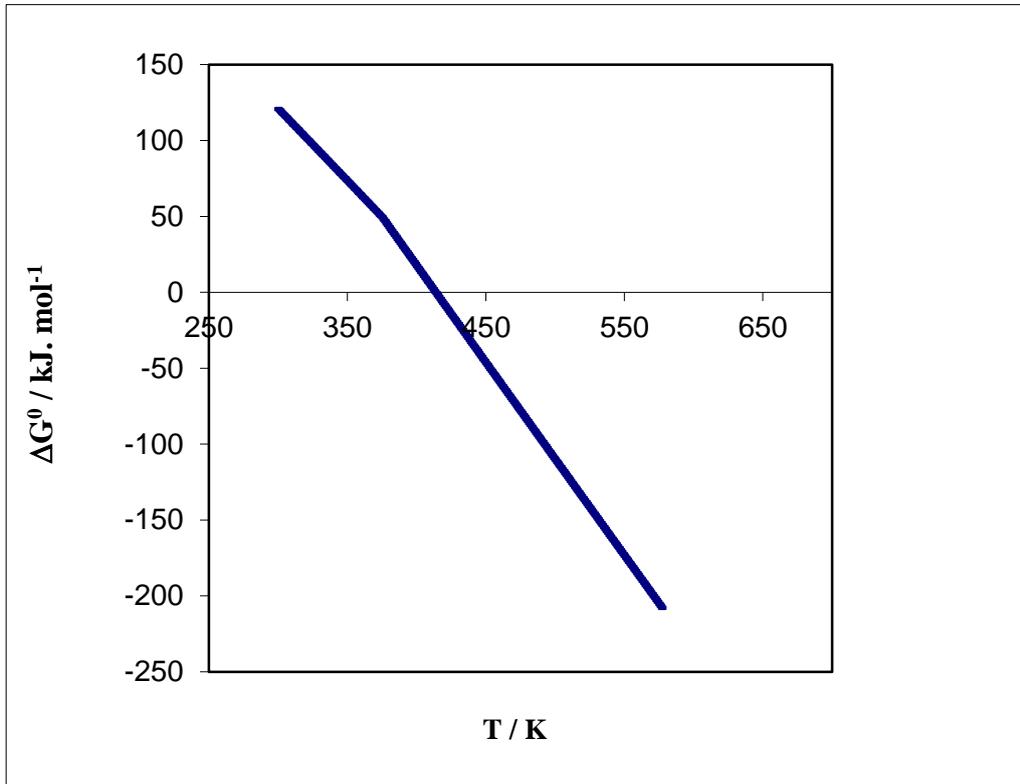


Figure 23 : Enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température

2. Caractérisation des réactifs :

2. 1. Analyse thermique de chlorure d'ammonium NH_4Cl :

L'analyse thermique par TG-DTG du chlorure d'ammonium NH_4Cl solide, réalisée auparavant [6], permet de contrôler la pureté et étudier son comportement thermique. Les courbes TG/DTG obtenues à 10 °C/min, sous atmosphère d'azote (gaz inerte), pour le chlorure d'ammonium NH_4Cl sont représentées dans la figure 24.

Le processus de décomposition thermique, montre que NH_4Cl commence à perdre la masse à 188,4 °C et la grande perte de poids est observée vers 302,2 °C qui correspond à sa température de dégradation. On dit qu'à cette température NH_4Cl sublime, c'est-à-dire que le chlorure d'ammonium passe de l'état solide à l'état gazeux, en produisant deux gaz l'ammoniac NH_3 et le chlorure d'hydrogène HCl selon la réaction suivante :



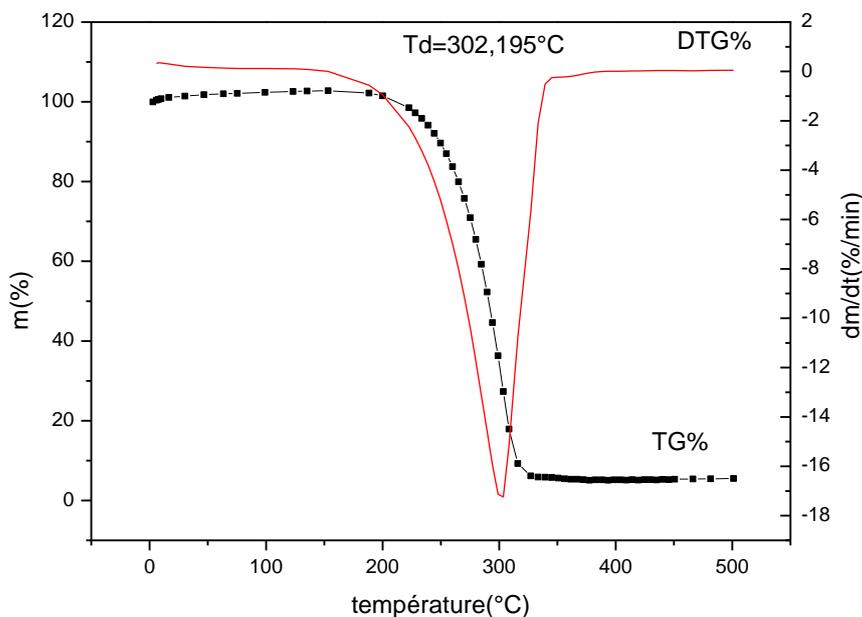


Figure 24 : Courbes de TG/DTG de chlorure d'ammonium NH_4Cl obtenus à $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote.

2. 2. L'oxyde de lanthane La_2O_3 :

Les courbes TG/DTG de l'oxyde de Lanthane La_2O_3 , n'ont pas été relevées dans la littérature. Néanmoins, on considère que cet oxyde est stable dans le domaine de température expérimentale considéré comme dans le cas de la plupart des oxydes de lanthanides [6].

3. Détermination et optimisation des paramètres de synthèse :

La réaction de synthèse de trichlorure de lanthane LaCl_3 à partir de l'oxyde de lanthane La_2O_3 par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium NH_4Cl peut être symbolisée par l'équation bilan :



Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de trois paramètres : du temps contact, de la stœchiométrie et de la température sur le rendement de la réaction.

3. 1. Influence du temps de contact :

L'étude de l'influence du temps de contact sur le rendement de la réaction a été réalisée en faisant varier ce dernier de 10 à 150 minute en maintenant les deux autres paramètres constants : proportions stœchiométriques des réactifs en moles $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 6$ et température expérimentale $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$.

Le choix de ce premier paramètre (temps de contact) est important pour le reste des expériences, car il nous permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre et un avoir un rendement optimal. La quantité du trichlorure de lanthane obtenu à la fin de chaque expérience est déterminée par la méthode de dosage complexométrique. On réalisera pour chaque expérience trois essais. Ensuite, on calcule le rendement de la réaction.

Le calcul du rendement permet de déterminer l'efficacité d'une synthèse chimique. L'intérêt de notre étude est de déterminer les conditions opératoires permettant de l'optimiser pour s'approcher le plus près possible de 100%. Les pertes de rendement peuvent avoir diverses origines : réactions parasites, pertes lors des diverses étapes de la synthèse (filtration, séchage, ...).

Le rendement de la réaction, noté R, est défini par :

$$R = \frac{\text{masse de produit obtenu}}{\text{masse de produit théorique}} \times 100 = \frac{\text{nombre de moles obtenues}}{\text{nombre de moles théoriques}} \times 100$$

La masse de produit obtenu est la masse synthétisée ou la masse expérimentale.

La masse de produit théorique est la masse de produit correspondant à un rendement de 100 %. Elle doit donc être calculée à partir de la masse des réactifs.

Les résultats expérimentaux obtenus pour l'effet du temps de contact sur le rendement de la réaction sont récapitulés dans le tableau 8 et représentés graphiquement (figure 25).

Tableau 8 : Influence du temps de contact.

Temps de contact (min)	Volume de Solution titrante V (ml)	Volume Moyen V_m (ml)	Concentration de LaCl_3 (mol.l^{-1})	Masse expérimentale de LaCl_3 (g)	Rendement de la réaction R (%)
10	$V_1=8.9$ $V_2=9.1$ $V_3=9.1$	9.03	0.00180	0.441	14.64
20	$V_1=10.5$ $V_2=10.5$ $V_3=10.4$	10.46	0.00209	0.512	17.00
40	$V_1=16.1$ $V_2=16.2$ $V_3=16.2$	16.16	0.00323	0.792	26.32
60	$V_1=19.7$ $V_2=19.9$ $V_3=19.8$	19.80	0.00396	0.970	32.21
90	$V_1=2.6$ $V_2=2.6$ $V_3=2.6$	2.60	0.00520	1.592	52.28
120	$V_1=3.6$ $V_2=3.6$ $V_3=3.6$	3.60	0.00720	1.765	58.61
150	$V_1=3.6$ $V_2=3.6$ $V_3=3.7$	3.63	0.00726	1.780	59.10

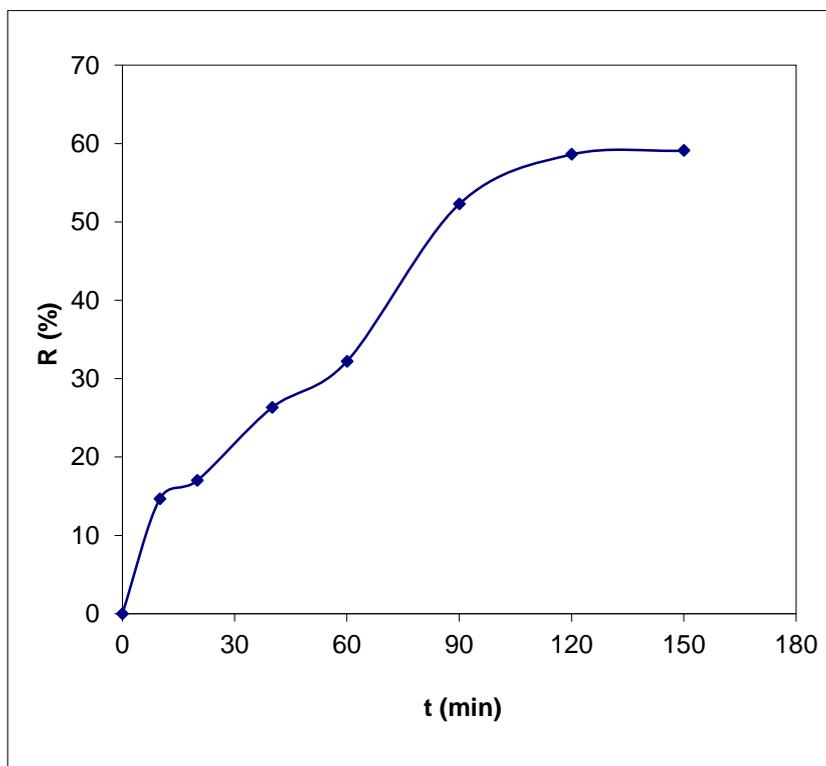


Figure 25 : Rendement en fonction du temps de contact.

Ces résultats montrent une augmentation du rendement de la réaction R (%) en fonction du temps. A partir de 120 min, on constate que le rendement se stabilise autour de 59 %. Le temps de contact optimal est donc $t = 120$ minutes.

3. 2. Influence de la stœchiométrie :

L'influence de l'excès de réactif de chlorure d'ammonium NH_4Cl sur le rendement de réaction, a été étudié en faisant varier la stœchiométrie en moles de $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Cl} = 1: 6$ jusqu'à $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Cl} = 1: 30$, en maintenant les deux autres paramètres constants ($T=250^\circ\text{C}$ et $t=120$ min).

Les résultats expérimentaux obtenus pour l'effet de la stœchiométrie sur le rendement de la réaction récapitulés dans le tableau 9 et représentés graphiquement sur la figure 26.

Tableau 9 : Influence de la stœchiométrie.

Stœchiométrie en moles	Volume de Solution titrant V (ml)	Volume Moyen V_m (ml)	Concentration de LaCl_3 (mol.l^{-1})	Masse expérimentale de LaCl_3 (g)	Rendement de la réaction R (%)
[1 :6]	$V_1=3.6$ $V_2=3.6$ $V_3=3.6$	3.60	0.00720	1.765	58.61
[1 :12]	$V_1=4.2$ $V_2=4.2$ $V_3=4.1$	4.16	0.00832	2.040	67.77
[1 :18]	$V_1=4.8$ $V_2=4.8$ $V_3=4.9$	4.86	0.00972	2.380	79.04
[1 :24]	$V_1=5.1$ $V_2=5.2$ $V_3=5.2$	5.16	0.01032	2.531	84.05
[1 :30]	$V_1=5.1$ $V_2=5.1$ $V_3=5.3$	5.15	0.01032	2.531	84.05

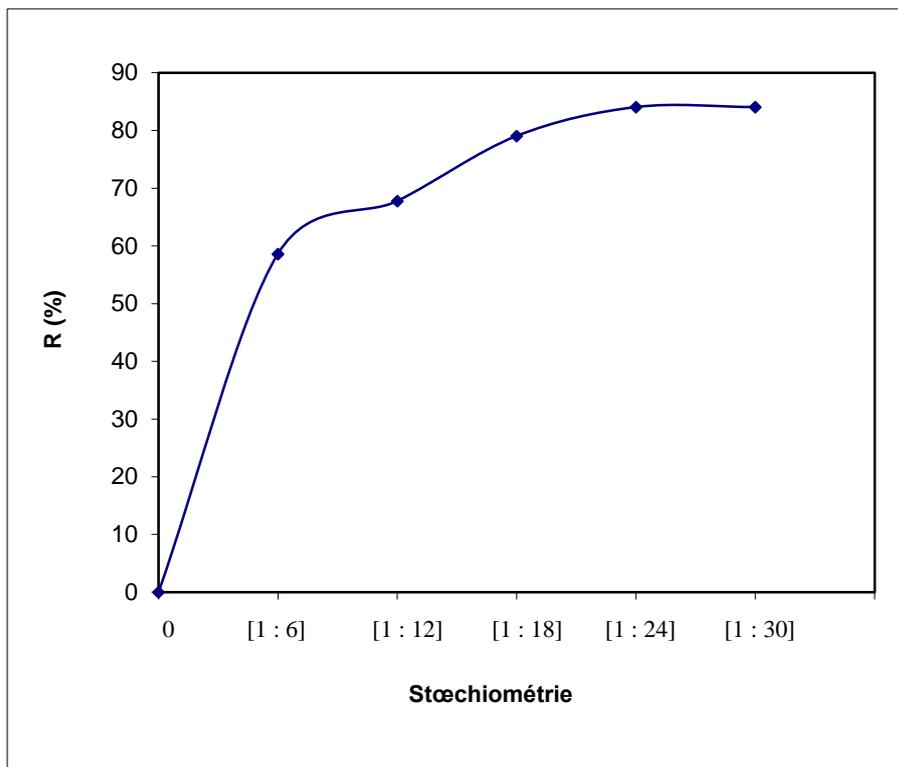


Figure 26 : Rendement en fonction de la stœchiométrie.

Ces résultats montrent une augmentation du rendement de la réaction R(%) en fonction de l'excès de la masse du réactif NH_4Cl jusqu'à la stœchiométrie en moles $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 24$. Au-delà, on constate que le rendement se stabilise à une valeur de 84 %. Les proportions optimales sont donc en moles [1 : 24].

3. 3. Influence de la température :

L'influence de la température sur le rendement de la réaction a été étudiée en faisant varier celle-ci de 200 °C à 350 °C, en maintenant les deux autres paramètres constants (stœchiométrie en moles [1 :24] et $t= 120\text{min}$).

Les résultats expérimentaux obtenus pour l'effet de la température sur le rendement de la réaction sont données dans le tableau 10 et représentés graphiquement (figure 27).

Tableau 10 : Influence de la température.

Température (°C)	Volume de Solution titrant V (ml)	Volume Moyen V_m (ml)	Concentration de LaCl_3 (mol.l^{-1})	Masse expérimentale de LaCl_3 (g)	Rendement de la réaction R (%)
200	$V_1=1.8$ $V_2=1.6$ $V_3=1.7$	1.70	0.00340	0.830	27.69
250	$V_1=5.1$ $V_2=5.1$ $V_3=5.2$	5.16	0.01032	2.581	84.05
300	$V_1=5.7$ $V_2=5.75$ $V_3=5.75$	5.75	0.01146	2.810	93.32
325	$V_1=5.9$ $V_2=5.9$ $V_3=5.9$	5.90	0.01180	2.890	96.11
350	$V_1=5.9$ $V_2=5.8$ $V_3=5.7$	5.80	0.01160	2.840	94.32

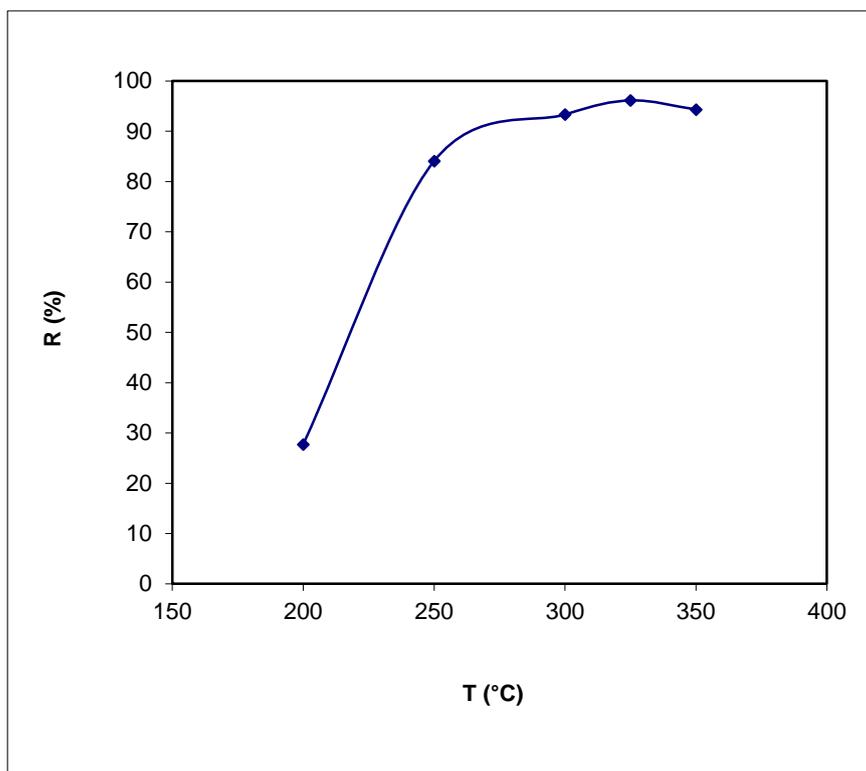


Figure 27 : Rendement en fonction de la température.

D'après ces résultats, on observe une augmentation du rendement de la réaction R (%) avec la température jusqu'à 325 °C. Au-delà, le rendement diminue légèrement, ceci est vraisemblablement dû aux pertes de NH_4Cl dues à sa forte sublimation aux températures élevées. L'excès de ce réactif ne peut compenser ces pertes. Le rendement maximal correspond à 96.11 %. La température optimale est donc $T = 325$ °C.

Compte tenu des observations précédentes, nous pouvons conclure que les conditions optimales pour la synthèse du trichlorure de lanthane sont les suivantes : température $T = 325\text{ °C}$, temps de contact $t = 120$ minutes et la stœchiométrie en moles $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 24$. Dans ces conditions le rendement de la réaction atteint 96.11 %.

CONCLUSION

CONCLUSION

Le but de ce travail est de synthétiser le trichlorure de lanthane LaCl_3 à partir de l'oxyde de lanthane La_2O_3 et du chlorure d'ammonium NH_4Cl par voie sèche. Ces deux réactifs constituent la matière première dans la synthèse des trihalogénures. Cette étude comporte la mise en place d'un montage de synthèse sous gaz inerte. L'influence de quelques paramètres physico-chimiques (temps de contact, composition chimique et température) sur le rendement de la réaction a été étudiée dans ce mémoire.

Préalablement, une approche thermodynamique a été réalisée pour étudier la faisabilité de la réaction de synthèse. Le résultat du calcul montre que l'enthalpie libre standard de la réaction de synthèse du trichlorure de lanthane est positive à température ambiante. La réaction n'est donc pas favorable dans les conditions standards à température ambiante.

En faisant varier la température, nous avons calculé les grandeurs thermodynamiques de la température ambiante jusqu'à $T = 575 \text{ K}$ (température de sublimation de NH_4Cl). Le résultat du calcul montre que la réaction est endothermique sur tout le domaine de température étudié. La contribution enthalpique et entropique conduit à une enthalpie libre de réaction qui diminue avec la température. Donc l'augmentation de la température favorise la synthèse du trichlorure de lanthane. Nous avons déduit une température d'inversion $T = 412 \text{ K}$, au-delà de laquelle la réaction devient favorable.

L'étude de l'influence des différents paramètres de synthèse (température, temps de contact et composition chimique) sur le rendement de la réaction montre que les paramètres de réaction de synthèse optimale sont : température $T = 325 \text{ °C}$, temps de contact $t = 120 \text{ minutes}$ et la stœchiométrie en moles $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 24$. Dans ces conditions le rendement de la réaction atteint 96.11 %.

La réaction de la synthèse des halogénures de lanthanides est une opération très longue et difficile. Cette réaction qui s'effectue à des températures élevées (de l'ordre de 1150 K) s'accompagne souvent de réactions secondaires conduisant à la formation d'oxydes de type LnOX par exemple (Ln = lanthanide et X = halogène).

En termes de perspectives, il serait intéressant de réaliser la distillation sous vide pour pouvoir séparer les impuretés et pouvoir ainsi synthétiser des halogénures de haute pureté.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Alain LEVEQUE, Patrick MAESTRO, Editions Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, **J6 630**.
- [2] Exposure, Metabolism, and Toxicity of Rare Earths and Related Compounds SEISHIRO Hirano and Kazuo T. Suzuki, Environmental Health Perspectives, Vol. 104, Supplement 1 (Mars, **1996**), pp. 85-95.
- [3] R.A. Sharma, R.A. Roge, J. Am.Ceram. Soc, 75 (9) (**1992**) 2484.
- [4] L. Rycerz, E. Ingier-Stocka, M. Berkani and M. Gaune-Escard, Thermodynamic Functions of $CeBr_3$ and Congruently Melting M_3CeBr_6 Compounds ($M = Rb, Cs$), J. Chem. Eng. Data (**2008**), 53,1453 -1457.
- [5] Gaune-Escard, M, Bogacz, A., Rycerz, L. and Szczepaniak, W.: Thermochem. Acta. 236, 67-80 (**1994**).
- [6] Fatsiha Mendil, Madjid Berkani, Abdelmalek Zamouche and Leszek Rycerz Determination of the optimum conditions for the synthesis of praseodymium(III) chloride Comptes Rendus Chimie 16 (**2013**) 795 -798
- [7] SihamOUARET et NedjmaTARAFT « Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur le rendement de la réaction de synthèse du trichlorure de néodyme », mémoire de Master de l'université de Bejaia, Algérie (**2014**).
- [8] R. Perrier « Terres rares et lanthanides », Janvier **2011**.
- [9] Bahcine BAKIZ « Etude de systèmes de matériaux évolutifs : interactions solides-gaz, propriétés catalytiques et électriques dans le cas d'hydroxycarbonates, carbonates et oxydes à base de terres rares (La, Ce, Lu) », thèse de Doctorat de l'université de Université du Sud Toulon Var, France (**2010**).
- [10] A. S. IVANOVA, "Structure, Texture, and Acid-Base Properties of Alkaline Earth Oxides, Rare Earth Oxides, and Binary Oxide Systems"; Kinetics and Catalysis, 46 (**2005**)620-633.
- [11] H. Wakita and S. Kinoshita, "A synthetic study of solid solution in the systems $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O - Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ and $La(OH)CO_3 - Ce(OH)CO_3$ ", Bulletin of the Chemical Society of Japan 52(2):428-432 · January (**1979**).

- [12] David R. Lide, « CRC Handbook of Chemistry and Physics », Copyright Taylor and Francis Group LLC (2009).
- [13] http://www.encyclo-ecolo.com/Terres_rares, le 23 juillet 2013.
- [14] Z. Chen, « Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry » Journal of Rare Earths, 29(2011), p. 1-6.
- [15] Eric Drezet « évolution des aspects environnementaux de l'extraction et du traitement des terres rares hors de Chine » jeudi 17 mars 2011.
- [16] Roger Rumbu « Introduction à la métallurgie extractive des terres rares » (2013)
- [17] Nathalie BEN LAHOUCINE « L'exploitation des terres rares au Groenland : Enjeux et risques pour l'environnement » Master de l'Université Libre de Bruxelles, France (2014).
- [18] http://boursebinaire.fr/wp-content/uploads/2013/10/REE101_April-2012-FR.pdf
- [19] T. Sakai, H. Yoshinaga, H. Miyamura, N. Kuriyama, H. Ishikawa, J. Alloys ... Compds, 180, p. 37 (1992).
- [20] E.W. Dewing, G.M. Haarberg, S. Rolseth, L. Ronne, J. Thonstad, N.A. Aalberg, Metal. Mat. Trans.B, 26B (1995) 81.
- [21] Slobodan B. GADZURIC, « Etude expérimentale des propriétés thermodynamiques, de transport et structurales de systèmes de bromures de lanthanides. Prédiction par méthodes statistiques de data mining », thèse de Doctorat de l'Université de Provence Aix Marseille I, France (2006).
- [22] Y. Okamoto, F. Kobayashi, T. Ogawa, J. Alloys Comp., 271-273 (1998) 355
- [23] T. Ogawa, S.Y. Yamagushi, A. Itoh, T. Mukayama, M. Hanada, R.G. Haire, Proc. Int. Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Dense Systemes, France, September 11-14, (1995)
- [24] T. Ogawa, M. Igarashi, High Temp. Material Processes 2 (1999) 587
- [25] S.A. Muklejohn, R. Devonshire, D.L. Trindel, Proc. 3rd Int. Symp. High Temp. Lamp Chemistry, J.M. Ranish, C.W. Struck Ed., (1993) 191
- [26] L. Rycerz, M. Gaune-Escard, Z. Naturforsch., 56a (2001) 859 – 864.
- [27] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, 8th edition, Rare Earth Elements, Volume 12b, Sc, Y, La-Lu, Compounds with Carbon Springer, Berlin and Heidelberg, (1994).

[28] Talanta review « present state of complexometry –IV, determination of rare earths » (1967).

[29] MENDHAM, DENNEY, BARNES, THOMAS. Analyse chimique quantitative de Vogel éditeur DE BOECK, collection Chimie (2006).

[30] Violaine Philippin I « mise en évidence d'un changement de stœchiométrie du complexe carbonate limite au sein de la série des lanthanides (III) » thèse de Doctorat, Université PARIS SUD XI (2007).

[31] R.J.M. Konings and A. Kovács, « Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths », ed. K. A. Gschneidner, Jr, J.-C. G. Bünzli and V. K. Pecharsky (Elsevier Science, Amsterdam, 2003) Vol. 33, Chap. 213, p. 157.