

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Abderrahmane Mira - Béjaïa**



**Faculté des Sciences Exactes**  
**Département de Chimie**

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

**Présenté par**

**M<sup>elle</sup> MENDIL Fatsiha**

**Filière : Chimie**

**Option : Chimie de l'environnement**

**Thème**

**Détermination et optimisation des paramètres de synthèse de  
trichlorure de praséodyme**

Soutenu le : ../ ../2012

Devant le jury composé de :

<b>Mr Farouk REZGUI</b>	<b>Professeur</b>	U. A. Mira - Béjaïa	Président
<b>Mr Nacer BEZZI</b>	<b>Maître de conférences</b>	U. A. Mira - Béjaïa	Examineur
<b>Mr Ahcène SOUALAH</b>	<b>Maître de conférences</b>	U. A. Mira - Béjaïa	Examineur
<b>Mr Madjid BERKANI</b>	<b>Maître de conférences</b>	U. A. Mira - Béjaïa	Rapporteur
<b>Mr Abdelmalek ZAMOUCHE</b>	<b>Maître de conférences</b>	U. A. Mira - Béjaïa	Invité

**2011-2012**

## **Remerciements**

*Je remercie Allah qui m'a béni de la santé, qui m'a comblé de la volonté, du courage et de la patience pour surmonter tous les obstacles que j'ai rencontrés le long de ma formation.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur **BERKANI Madjid** pour m'avoir permis de préparer mon Magister dans les meilleures conditions, tout particulièrement pour tous ses efforts, le savoir qu'il m'a transmis, sa disponibilité permanente, son soutien morale tout au long de cette étude placée sous sa direction.*

*Mes vifs remerciements vont à Monsieur **REZGUI Farouk** Professeur à l'Université de Béjaïa, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de ma soutenance.*

*Je tiens également à remercier les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail à savoir : Monsieur **SOUALAH Ahcène**, Maître de conférences à l'Université de Béjaïa, et Monsieur **BEZZI Nacer**, Maître de conférences à l'Université de Béjaïa, comme je remercie Monsieur **ZAMOUCHE Abdelmalek**, Maître de conférences à l'Université de Béjaïa qui a eu l'aimabilité de répondre à notre invitation pour prendre part à la soutenance.*

*Je tiens également à remercier mes parents, mes frères : Nacer, Hassen, Sofiane, Jugurtha et mes sœurs : Hakima, Wahiba, Nedjma, sonia, sabiha qui ont été à mes cotés et m'ont encouragé tout au long de cette étude.*

*Mes remerciements s'adressent également aux personnes qui ont apporté leur aide pour la réalisation de ce mémoire. Que Monsieur **HAMMAD**, Madame **BRADAI**, Monsieur **MAMMASSE** et Monsieur **BENIDIRI** de l'Université de Béjaïa soient aussi remerciés pour leurs contributions dans la réalisation des techniques de MEB, ATG et DRX.*

*Je désire également remercier Monsieur **CHAOUATI Nourrdine**, Monsieur **BOUNOURI Yacine**, Monsieur **FOUNAS Mahdi**, Monsieur **AGNANE Daoudi**, Melle **FRISSOU Souad**, Melle **ARUI Rebiha**, Melle **Tenniche Samia**, Melle **TOULOUME Sihem**, Melle **FOURA Ghania**, Melle **MAMMERI Kahina**, Melle **SAIDI Lyla**, Melle **YATAGHANE Farida**, Melle **MEDOURI Maleez** et Melle **KASMI Rima**, ainsi que tous mes collègues de travail, qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.*

*Enfin, j'exprime ma profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.*

**Je dédie ce travail**

**A mes parents**

**A ma famille**

**Et tous mes amis.**

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b>	Répartition typiques des terres rares dans les principaux concentrés marchands....	11
<b>Tableau 2</b>	Méthodes de préparation des métaux de terres rares.....	20
<b>Tableau 3</b>	Propriétés physico-chimiques des réactifs utilisés .....	37
<b>Tableau 4</b>	Caractéristiques des produits.....	42
<b>Tableau 5</b>	Grandeurs thermodynamiques de référence.....	47
<b>Tableau 6</b>	Grandeurs thermodynamiques standard à T = 298 K .....	52
<b>Tableau 7</b>	Comparaison des positions des pics de diffraction des rayons X de l'oxyde de praséodyme avec un spectre de référence .....	60
<b>Tableau 8</b>	Résultats de titrage complexométrique de Pr <sup>3+</sup> par l'EDTA lorsque le temps varie.....	66
<b>Tableau 9</b>	Résultats de titrage complexométrique de Pr <sup>3+</sup> par l'EDTA lorsque la stœchiométrie varie.....	68
<b>Tableau 10</b>	Résultats de titrage complexométrique de Pr <sup>3+</sup> par l'EDTA lorsque la température varie.....	70

## Liste des figures

<b>Figure 1</b>	Position des lanthanides dans le tableau périodique avec leur numéro atomique..3
<b>Figure 2</b>	Abondances de terres rares et de certains éléments communs dans la croûte terrestre.....4
<b>Figure 3</b>	Production des terres rares dans le monde.....5
<b>Figure 4</b>	Contraction des lanthanides ou contraction lanthanidique .....6
<b>Figure 5</b>	Monazite de Brésil.....9
<b>Figure 6</b>	Bastnaésite de Burundi.....10
<b>Figure 7</b>	Xenotime de Brésil .....10
<b>Figure 8</b>	Schéma du procédé Rhône-Poulenc de traitement de la monazite.....13
<b>Figure 9</b>	Usine pour la production des lanthanides en Sierra Nevada (Etats-Unis).....14
<b>Figure 10</b>	Schéma du procédé Molycorp de traitement de la bastnaésite.....15
<b>Figure 11</b>	Séparation des lanthanides légers par extraction à l'aide du tributylphosphate.....19
<b>Figure 12</b>	Système d'éclairage trichromatique .....25
<b>Figure 13</b>	Répartition des applications TR par marchés .....27
<b>Figure 14</b>	Répartition globale en tonnage par pays .....28
<b>Figure 15</b>	Répartitions par applications et par pays.....28
<b>Figure 16</b>	Montage de distillation pour la purification de $\text{LnX}_3$ .....32
<b>Figure 17</b>	Schéma du dispositif expérimental .....35
<b>Figure 18</b>	Le trichlorure de praséodyme $\text{PrCl}_3$ .....38
<b>Figure 19</b>	Le dispositif pour le titrage complexométrique.....40
<b>Figure 20</b>	Structure de l'EDTA.....41
<b>Figure 21</b>	Structure de l'orange de xylénol .....42
<b>Figure 22</b>	(A) diffusion des rayons X par un atome. (B) principe de la diffraction des rayons X. (C) Diffractomètre Bragg-Brentano. (D) grains diffractant dans une poudre.....45
<b>Figure 23</b>	Enthalpie standard de réaction en fonction de la température.....53

<b>Figure 24</b>	Entropie standard de réaction en fonction de la température.....	54
<b>Figure 25</b>	Enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température.....	55
<b>Figure 26</b>	Courbes de TG/DTG de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$ obtenus à 10 °C/min sous atmosphère d'azote. osphère d'azote.....	57
<b>Figure 27</b>	Courbes de TG/DTG de l'oxyde de praseodyme $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ obtenus à 10 °C/min sous atmosphère d'azote .....	58
<b>Figure 28</b>	Diffractogramme des rayons X de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	59
<b>Figure 29</b>	Diffractogramme des rayons X de l'oxyde de praséodyme $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .....	60
<b>Figure 30</b>	Micrographies électroniques à balayage de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	61
<b>Figure 31</b>	Micrographies MEB couplé à l'EDX de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	61
<b>Figure 32</b>	Analyse EDX de particules de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	62
<b>Figure 33</b>	Micrographies électronique à balayage de l'oxyde de praséodyme $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .....	63
<b>Figure 34</b>	Micrographies MEB couplé à l'EDX de l'oxyde de praséodyme $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .....	63
<b>Figure 35</b>	Analyse EDX de particules de l'oxyde de praséodyme $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .....	64
<b>Figure 36</b>	Variation du rendement en fonction du temps .....	67
<b>Figure 37</b>	Variation du rendement en fonction de la stœchiométrie .....	69
<b>Figure 38</b>	Variation du rendement en fonction de la température .....	71

# SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION..... 1

## CHAPITRE I

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

#### *Partie 1 : Généralités sur les lanthanides*

1. 1. Définition.....	3
1. 2. Abondance des terres rares dans la croûte terrestre .....	4
1. 3. Production et disponibilité des terres rares dans le monde.....	5
1. 4. Les principales caractéristiques des lanthanides.....	6
1. 5. Les principaux minerais .....	8
1. 6. Extraction des lanthanides .....	12
1. 6. 1. Procédés industriels.....	12
1. 6. 1. 1. Traitement de la monazite (procédé Rhône-Poulenc).....	12
1. 6. 1. 2. Traitement de la bastnaésite.....	14
1. 6. 1. 2. 1. Procédé Molycorp.....	14
1. 6. 1. 2. 2. Procédé chinois .....	16
1. 6. 2. Méthodes classiques de séparation et de purification .....	16

1. 6. 2. 1. Oxydation sélective et réduction sélective .....	16
1. 6. 2. 2. La cristallisation fractionnée.....	17
1. 6. 2. 3. L'échange d'ions.....	17
1. 6. 2. 4. Extraction par solvant .....	18
1. 7. Fabrication des métaux de terres rares.....	20
1. 7. 1. Electrolyse des sels fondus.....	21
1. 7. 2. Réduction métallothermique .....	21
1. 8. Application des terres rares .....	22
1. 8. 1. Applications liées aux propriétés chimiques et structurales .....	22
1. 8. 2. Applications liées aux propriétés optiques.....	24
1. 8. 3. Applications liées aux propriétés magnétiques.....	26
1. 9. Marché des terres rares et perspectives .....	26

*Partie 2 : les halogénures de lanthanides*

2. 1. Aperçu sur les halogénures de lanthanides.....	29
2. 2. Application des halogénures de lanthanides.....	29
2. 3. Synthèse des trihalogénures de lanthanides.....	31

**CHAPITRE II**

**MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES**

1. Le dispositif expérimental .....	33
2. Synthèse de trichlorure de praséodyme $\text{PrCl}_3$ par voie sèche .....	36

2. 1. Les paramètres étudiés .....	36
2. 2. Les réactifs utilisés .....	36
2. 3. Le trichlorure de praséodyme $\text{PrCl}_3$ .....	37
2. 4. Démarche expérimentale .....	38
3. Analyse chimique par complexation des ions praséodyme.....	38
3. 1. Matériels utilisés pour le titrage complexométrique.....	39
3. 2. Les réactifs utilisés pour le titrage complexométrique .....	41
3. 3. Méthode de dosage des ions praséodyme .....	43
4. Techniques de caractérisation des réactifs.....	44
4. 1. Analyse thermique (ATG – ATD).....	44
4. 2. Diffraction des rayons X (DRX).....	44
4. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	46
5. Principe de l'analyse chimique par complexation .....	46
6. Grandeurs thermodynamiques .....	47

### CHAPITRE III

#### RESULTATS ET DISCUSSION

1. Aspect thermodynamique de la réaction.....	48
2. Caractérisation des réactifs .....	56
2. 1. Analyse thermique par TG-DTG .....	56

2. 1. 1. Analyse thermique de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	56
2. 1. 1. Analyse thermique de l'oxyde de praséodyme $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .....	57
2. 2. Analyse diffraction des rayons X (DRX) .....	58
2. 2. 1. Analyse structurale de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	58
2. 2. 1. Analyse structurale de d'oxyde de praséodyme $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .....	59
2. 3. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage MEB couplé à l'EDX .....	61
2. 3. 1. Observation au microscope de $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	61
2. 3. 2. Observation au microscope de $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .....	63
3. Détermination et optimisation des paramètres de synthèse .....	65
3. 1. Influence du temps de contact .....	65
3. 2. Influence de la stœchiométrie .....	68
3. 3. Influence de la température .....	70
CONCLUSION .....	72
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	74
ANNEXE	

# **INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

De part leurs propriétés physiques et chimiques les métaux de terres rares ou lanthanides et leurs halogénures correspondants intéressent à la fois les chercheurs et les industriels. Sous forme métallique, à des concentrations inférieures à 1 %, les mélanges de lanthanides entrent en jeu dans la préparation d'alliages afin d'en améliorer leurs propriétés mécaniques. Les lanthanides interviennent également dans l'industrie des piles à combustibles : les composés intermétalliques à base de lanthane permettent de stocker l'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques stables. Sous forme d'halogénures, ils sont utilisés, en chimie organique, en tant que réactifs organométalliques. Dans l'industrie, les halogénures de lanthanides interviennent dans la production de métaux de terres rares (réduction métallothermique et électrolyse des halogénures de lanthanides fondus) ainsi que d'alliages à base de terres rares [1,2], le traitement de déchets nucléaire [3], le recyclage de combustible usé [4,5], ainsi que pour l'éclairage des lampes halogènes à haute pression [6].

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 ne sont pas purs et ne peuvent donc être utilisés pour cette étude. La synthèse de ces sels est donc l'étape préalable à franchir [7-9].

Peu d'information existe dans la littérature sur la méthode de préparation de ces sels. Les paramètres de synthèse des halogénures de lanthanides (température, temps de contact, composition chimique,...) restent en conséquence à déterminer selon la nature du lanthanide. 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  $\text{LnOX}$  par exemple ( $\text{Ln}$  = lanthanide et  $\text{X}$  = halogène) [8-10]. Ce qui est dû aux difficultés bien connues des expérimentations à haute température mais également à la réactivité extrême des halogénures de lanthanides.

L'extrême réactivité de tous les composés de terres rares rend nécessaire l'emploi de méthodes adaptées de synthèse et purification, d'analyse chimique et de manipulation. Dans ce travail, on se propose de synthétiser le trichlorure de praséodyme  $\text{PrCl}_3$  à partir de l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Cette étude comporte la mise en place d'un montage de synthèse sous gaz inerte. L'influence des différents paramètres de synthèse (température, temps de contact et composition chimique) sur le rendement de la réaction a été ainsi 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 pratique de cette étude.
- Le *troisième* chapitre est consacré à la présentation de nos résultats expérimentaux et leurs discussions.

Enfin, 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

Les lanthanides forment une série de 15 éléments métalliques de propriétés chimiques très semblables, que l'on désigne plus communément sous le nom de "terres rares" ( parce qu'on les a d'abord extraits à l'état d'oxydes ressemblant aux alcalino-terreux, à partir de minéraux purs courants ). Les terres rares sont constituées du groupe des lanthanides (éléments 57 à 71), auxquels on ajoute habituellement l'yttrium (Y) et le scandium (Sc) en raison des grandes analogies de leurs comportements chimiques [11]. On distingue les *terres cériques* (La, Ce, Pr et Nd) des *terres yttriques* (du Sm au Lu plus l'yttrium) [12].

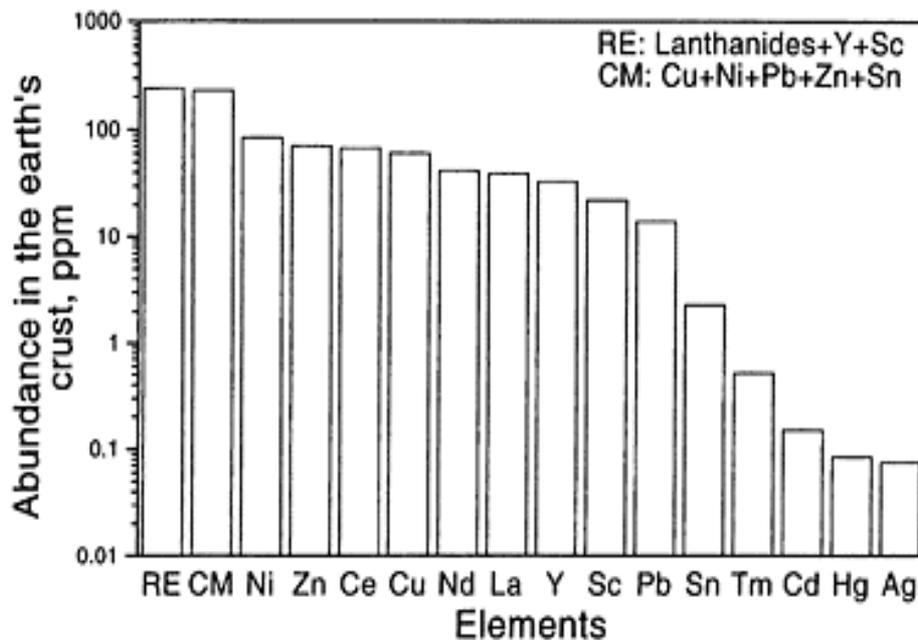
Dans la classification périodique des éléments, les lanthanides occupent avec le lanthane une seule et même case du tableau périodique (figure 1) : cette particularité résulte de leur structure électronique qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde 4 f (d'où le nom d'éléments de transition 4 f que leur donnent parfois les physiciens).

1 H													
3 Li	4 Be												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti										
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr										
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf										
													
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu

**Figure 1** : Position des lanthanides dans le tableau périodique avec leur numéro atomique.

## 1. 2. Abondance des terres rares dans la croûte terrestre

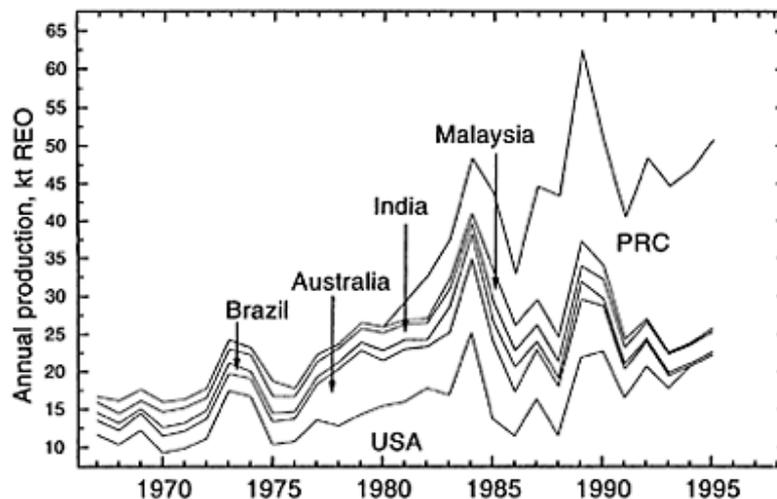
Contrairement à leur dénomination de "terres rares", les lanthanides sont des éléments assez répandus à l'état naturel dans la croûte terrestre. Leur concentration globale est de l'ordre de 0,016 % c'est à dire aussi élevée que celle du zinc, 10 fois plus que celle du plomb. Mais, en raison de leur grande dispersion à la surface du globe, leur relative abondance n'a été mise en évidence que progressivement, au fur et à mesure que les méthodes de détection et d'analyse se sont perfectionnées, et que la recherche de leurs minerais s'est développée. La figure 2 représente l'abondance des terres rares et de certains éléments communs dans la croûte terrestre [12].



**Figure 2 :** Abondance des terres rares et de certains éléments communs dans la croûte terrestre.

### 1. 3. Production et disponibilité des terres rares dans le monde

L'exploitation commerciale régulière des réserves de terres rares a commencé il y a approximativement 100 ans [13]. L'Inde et le Brésil étaient les principales sources d'offre des terres rares dans le monde, avec les Etats-Unis contribuant de temps en temps, et ce jusqu'à la fin des années 1940, quand l'Australie et la Malaisie ont également commencé l'exploitation minière. Une grande partie de l'offre des terres rares dans le monde entre 1950 et 1985 est venue des Etats-Unis, qui était le principal producteur, et d'Australie, qui était la seconde. Cependant, en 1985, la Chine s'est levée à la deuxième position, et depuis 1988, elle a rattrapé les Etats-Unis pour devenir le principal producteur mondial. La Chine, les Etats-Unis, l'ex-Union soviétique, l'Australie, l'Inde, le Brésil, et la Malaisie ont tous été les pays producteurs importants des terres rares (figure 3). L'Afrique du Sud, le Canada, la Thaïlande, le Sri Lanka, Madagascar, et le Zaïre contribuent occasionnellement à la production des terres rares dans le monde [12,14].

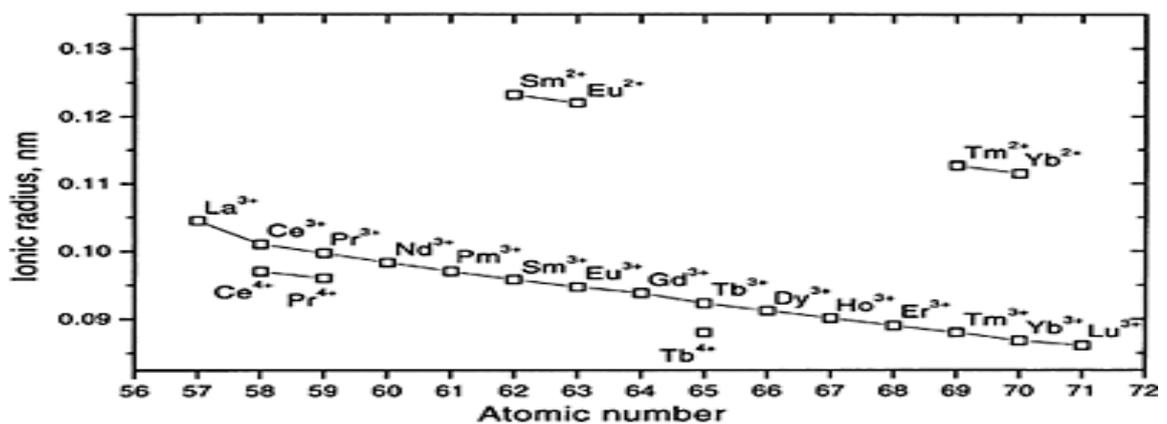


**Figure 3** : Production des terres rares dans le monde : contributions des États-Unis, de l'Australie, du Brésil, de l'Inde, de la Malaisie et de la Chine [12].

#### 1. 4. Les principales caractéristiques des lanthanides

Les principales caractéristiques de ces éléments sont dues à leurs propriétés chimiques très semblables. Ces propriétés sont très importantes pour comprendre la chimie des lanthanides. On peut citer :

- La contraction des lanthanides qui désigne, en chimie, le fait que le rayon ionique des lanthanides décroît significativement lorsque le numéro atomique augmente, pour les atomes non chargés ou des ions possédant la même charge. Ce phénomène, découvert dans les années 1920 par le chimiste norvégien Victor Goldschmidt, provient du fait que les lanthanides sont caractérisés par le remplissage de la sous-couche 4f, et les orbitales f écrantent le noyau atomique moins efficacement que les autres orbitales : par ordre d'efficacité d'écrantage décroissant, les orbitales atomiques se rangent en  $s > p > d > f$ ; en raison de cet écrantage imparfait, la charge nucléaire agit davantage sur les électrons périphériques lorsque le numéro atomique augmente, de sorte que le rayon des atomes et des ions de lanthanides diminue du lanthane jusqu'au lutécium (figure 4).



**Figure 4** : Contraction des lanthanides ou contraction lanthanidique.

- Les lanthanides se trouvent combinés avec des non-métaux en grande partie dans l'état d'oxydation +3. Il y a quelques exceptions à la chimie redox rencontrés pour les couples  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ . Certains solides formulés sous forme de  $\text{Ln}^{2+}$  contiennent réellement des  $\text{Ln}^{3+}$  et des électrons délocalisés.
- La chimie de coordination n'est pas particulièrement étendue. Le nombre de coordination est très élevé, en général 8 ou 9 et même 12.
- La liaison de coordination est principalement à caractère ionique et les complexes subissent l'échange rapide de ligand. C'est parce que les électrons 4f sont contractés dans le noyau et sont incapable de participer à la liaison.
- Le cation de  $\text{Ln}^{3+}$  montre des propriétés typiques dures selon le concept acide - base de Pearson. Les ions  $\text{Ln}^{3+}$  dans les complexes se lient de préférence aux ligands atomes donneurs durs (oxygène et azote).
- Les effets de champ de ligands sont très petits et lui cause des transitions optiques interdites étroites *f-f*, formant des cristaux et des composés de couleur pâle (vert – Pr, Tm ; lilas – Nd, Er ; jaune – Sm, Dy ; rose pâle – Eu, Tb ; rose jaune – Pm., Ho ; d'autres sont sans couleur). Les couleurs pâles des composés de  $\text{Ln}^{3+}$  ne sont pas habituellement très intenses.
- La coordination par des halogénures est faible, mais des complexes exceptionnellement octaédriques de  $\text{LnX}_6^{3-}$  sont isolés dans les solutions non aqueuses (sels fondus).
- La chimie des solutions des ions  $\text{Ln}^{2+}$  est essentiellement attribuée à Sm, Eu et Yb. Le lanthanide bivalent le plus stable est l'ion  $\text{Eu}^{2+}$ . Les composés de l'euporium (II) sont sensibles à la lumière mais relativement stables dans l'obscurité.
- Les transitions électroniques dans le cas des lanthanides comportent seulement une redistribution des électrons dans les orbitales 4f. Les transitions d'orbitales-interdites donnent des bandes d'absorption très intenses dans les spectres électroniques et sont pratiquement indépendantes de l'environnement.
- En outre, on observe la fluorescence ou la luminescence de certains lanthanides (par exemple Tb, Ho et Eu). Les matériaux photo luminescents exigent généralement une structure cristalline de centre serveur enduite d'un activateur mais parfois un deuxième dopant peut être ajouté pour agir en tant que sensibilisateur. Le dopage de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  par des ions  $\text{Eu}^{3+}$  entraîne une phosphorescence rouge. Cependant, si le même cation est utilisé dans un autre cristal (par exemple dans  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ ) la phosphorescence sera verte. La luminescence d'  $\text{Eu}^{3+}$  est employée pour sonder son

environnement. Un des lasers à haute puissance les plus connus est le laser Nd-YAG (acronyme du nom anglais : *neodymium-doped yttrium aluminium garnet*) ou grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme ( $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) [15].

### 1. 5. Les principaux minerais

Les terres rares sont assez largement répandues dans la nature : on a dénombré cent soixante-dix minéraux en contenant. Toutefois, le nombre des minerais riches est relativement limité. 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. À 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. Signalons par exemple que tous les minerais de phosphates (apatites) contiennent des lanthanides à l'état de traces. L'apatite ignée de Kola en Russie est relativement riche (1 %), on en extrait des concentrés de terres rares, sous-produits de la fabrication d'engrais phosphatés.

Certains minerais d'uranium contiennent également des terres rares qui ont été récupérées (par exemple société Denison Mines au Canada de 1986 à 1990). Dans le Sud-Est de la Chine, on extrait par lixiviation les terres rares contenues dans des argiles (appelées minerais « ioniques ») et l'on produit ainsi des concentrés d'oxydes de terres rares. Pratiquement tous les minerais de terres rares présentent également des teneurs plus ou moins importantes de thorium et d'uranium. Les teneurs en scandium sont toujours très faibles : quelques ppm ou dizaines de ppm (partie par million). Au niveau mondial, les réserves économiques prouvées de terres rares sont aujourd'hui (1992) estimées à près de 100 millions de tonnes exprimées en oxydes et correspondent essentiellement aux minéraux bastnaésite et monazite [16].

**• La monazite**

Ce minéral le plus abondant est un ortho phosphate de terres rares et de thorium (figure 5). C'est généralement un sous produit de l'ilménite (minéral 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.



**Figure 5 :** Monazite de Brésil.

**• 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 de 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 6).



**Figure 6 :** Bastnaésite de Burundi.

- **Le xenotime**

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).



**Figure 7 :** Xenotime de Brésil

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 [16]. On peut citer : Allanite, Apatite, Brannerite, Eudialyte, Euxenite, Fergusonite, Florencite, Gadolinite et Loparite. Le tableau 1 présente les répartitions moyennes des oxydes de terres rares des principaux minerais riches (monazite, bastnaésite et xénotime).

**Tableau 1** : Répartition typique des terres rares dans les principaux concentrés marchands (valeur moyenne exprimée en % en masse par rapport aux oxydes totaux de terres rares pouvant varier d'un gisement à l'autre).

Oxydes de terres rares			Minerais		
			Monazite	Bastnaésite	Xénotime
Terres cériques	Lanthane	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,9	32	0,5
	Cérium	CeO <sub>2</sub>	46,0	49	5,0
	Praséodyme	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	5,1	4,4	0,7
	Néodyme	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,4	13,5	2,2
			92,4	98,9	8,4
Terres yttriques	Samarium	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	0,5	1,9
	Europium	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,1	0,2
	Gadolinium	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,50	0,3	4,0
	Terbium	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,04	0,01	1,0
	Dysprosium	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,69	0,03	8,7
	Holmium	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,01	2,1
	Erbium	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	0,01	5,4
	Thulium	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,02	0,9
	Ytterbium	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	0,01	6,2
	Lutétiun	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,01	0,4
	Yttrium	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,4	0,1	60,8
				7,6	1,1

## 1. 6. Extraction des lanthanides

Partant de matières premières de composition généralement très complexe, les opérations qui permettent d'obtenir les différents lanthanides sous forme de produits purs sont longues et délicates. On peut y distinguer trois étapes successives : le traitement des minerais, l'isolement du groupe des terres rares et la séparation des éléments du groupe. C'est la maîtrise de ces procédés de transformation qui a permis le développement des différentes applications. Les opérations commencent toujours par une concentration mécanique puis des appareils à triage gravimétrique en courant d'air sont mis en oeuvre. L'attaque chimique des minerais peut se faire soit par un acide fort (sulfurique, chlorhydrique ou nitrique), soit par une solution alcaline (soude ou carbonate). Ces deux modes d'attaque conviennent bien pour les fluorocarbonates, les phosphates et les silicates. Après la décomposition des minerais, les lanthanides, mis en solution, sont séparés des éléments étrangers qui les accompagnent par diverses réactions de précipitation, exploitant l'insolubilité des hydroxydes, fluorures, oxalates, phosphates ou sulfates doubles alcalins. Cette dernière opération permet de réaliser un premier fractionnement grossier entre lanthanides légers et lanthanides lourds.

### 1. 6. 1. Procédés industriels

Nous avons relevé quelques éléments sur les procédés mis en oeuvre par les plus importants producteurs de terres rares.

#### 1. 6. 1. 1. Traitement de la monazite (procédé Rhône-Poulenc)

Dans son usine de La Rochelle (France), la société Rhône-Poulenc produit sans exception toutes les terres rares séparées, à des puretés pouvant dépasser 99,999 %, par un procédé totalement intégré ne mettant en oeuvre pratiquement que l'extraction par solvant. Le schéma de principe des séparations est donné sur la figure 8. Après une attaque sodique du minerai, les hydroxydes de terres rares sont solubilisés à l'acide nitrique et l'ensemble des séparations est alors réalisé en milieu nitrate. La soude utilisée en excès lors de l'attaque est recyclée. Les premières opérations consistent à séparer les éléments non terres rares (impuretés du minerai) et les produits radioactifs thorium, uranium et leurs produits de filiation, en particulier le radium).

Tous les types de solvants sont utilisés : composés organophosphorés neutres et acides, amines, acides carboxyliques. L'usine de La Rochelle dispose de plus de mille cinq cents étages mélangeurs décanteurs, certaines séparations difficiles en comportant à elles seules une soixantaine. À côté de la monazite, qui constitue la matière première principale, le procédé RP est apte à traiter les autres minerais et des concentrés chimiques variés.

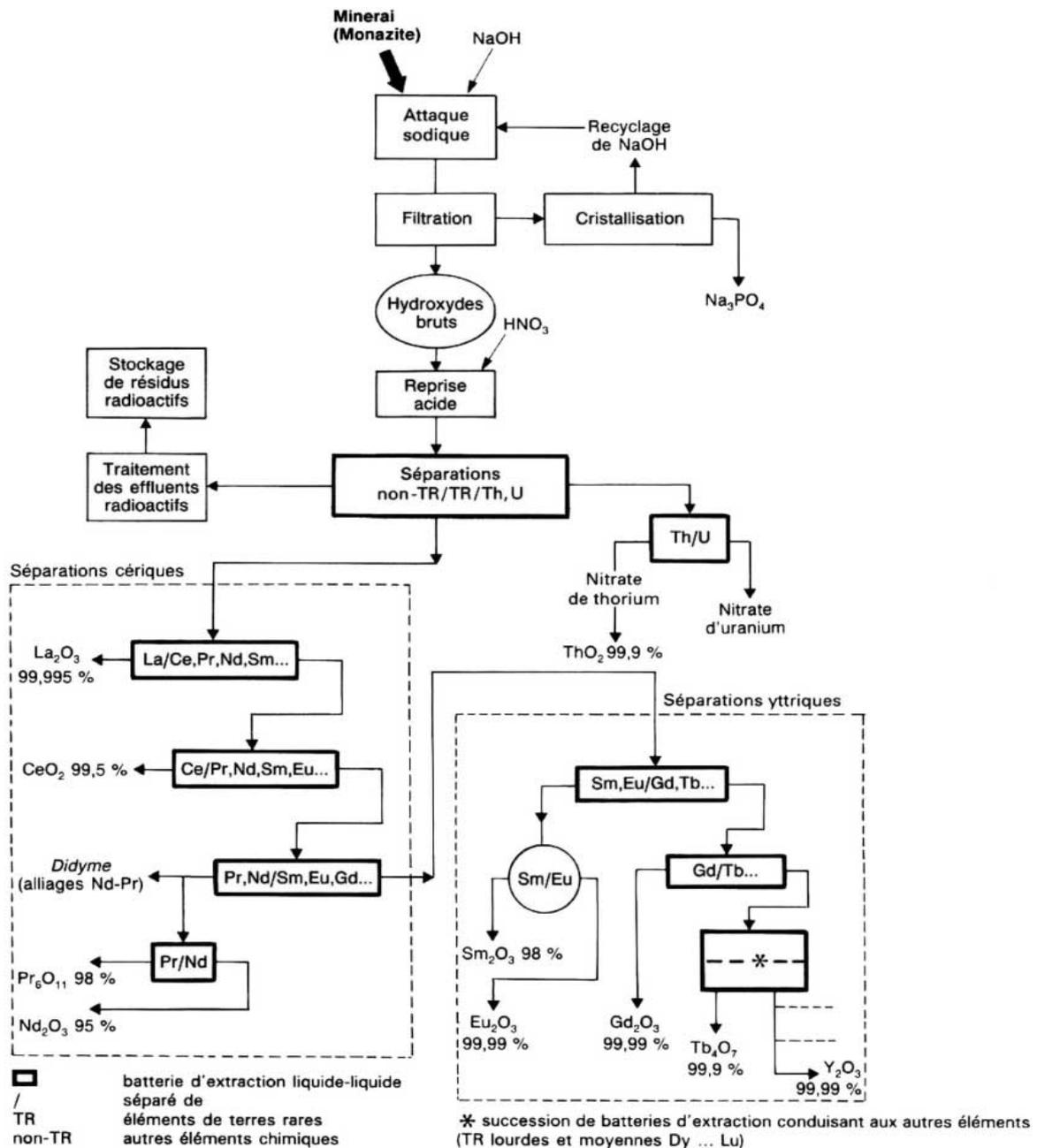


Figure 8 : Schéma du procédé Rhône-Poulenc de traitement de la monazite.

### 1. 6. 1. 2. Traitement de la bastnaésite

#### 1. 6. 1. 2. 1. Procédé Molycorp

La société Molycorp possède et exploite en Californie aux Etats-Unis un important gisement de bastnaésite (figure 9). Le procédé, représenté schématiquement sur la figure 10, est orienté vers la production de masse de terres rares non ou peu séparées, de concentrés de cérium d'utilisation immédiate et d'euporium très pur [17]. Après calcination du minerai (oxydation du cérium en  $CeO_2$ ), une lixiviation sélective par HCl conduit à une solution de chlorure de terres rares sans cérium à partir de laquelle un procédé d'extraction à l'HDEHP en deux cycles fournit un concentré d'euporium à partir duquel on prépare  $Eu_2O_3$  pur. Depuis le début des années 80, cette société a développé ses séparations par extraction pour produire  $Sm_2O_3$  et  $Gd_2O_3$ .



**Figure 9** : Usine pour la production des lanthanides en Sierra Nevada (Etats-Unis)

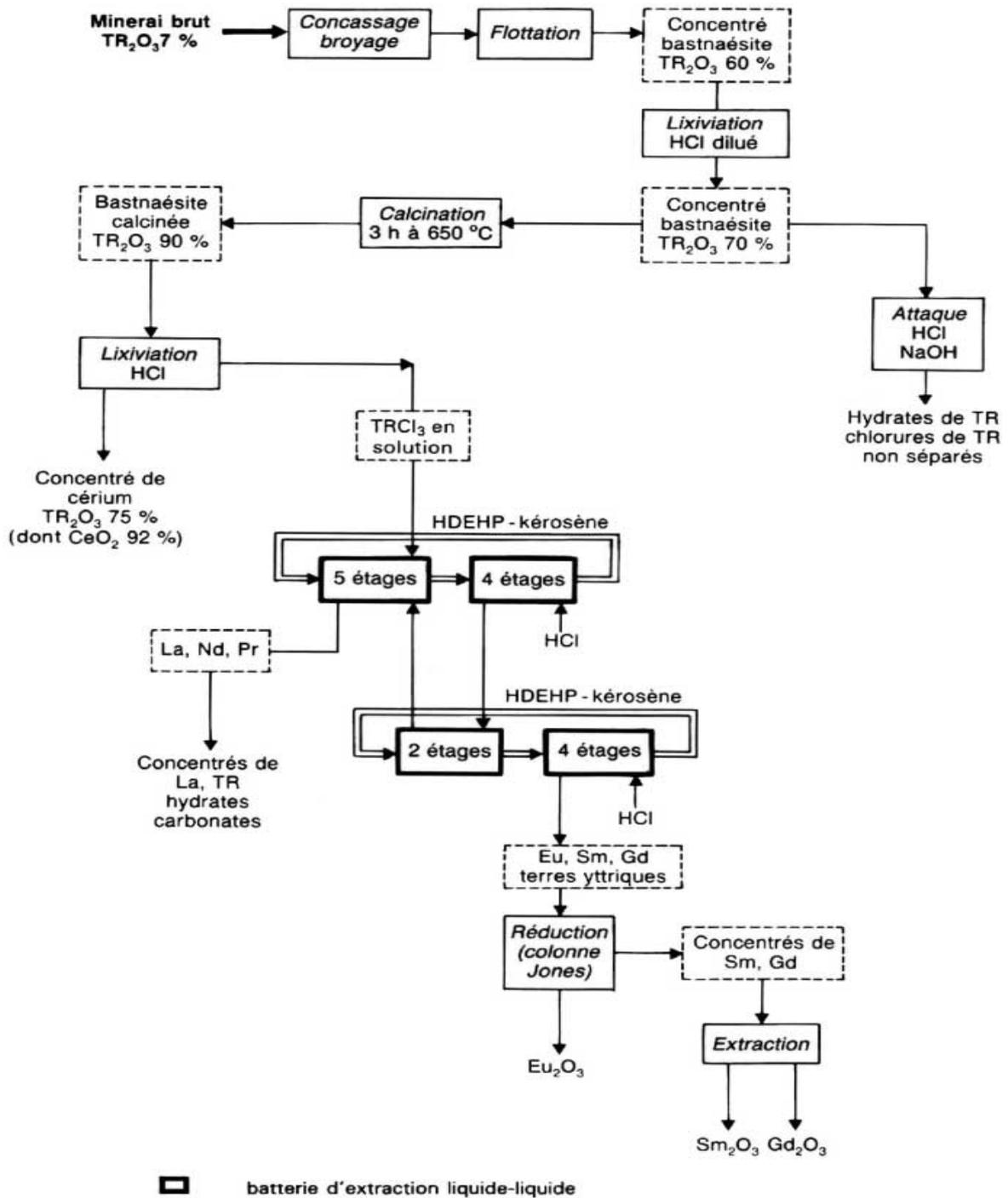


Figure 10 : Schéma du procédé Molycorp de traitement de la bastnaésite

### 1. 6. 1. 2. 2. Procédé chinois

La bastnaésite est récupérée à Baotou (Mongolie Intérieure) comme sous-produit d'une exploitation de minerai de fer. Elle est traitée dans différentes usines du Nord de la Chine, soit par une attaque à la soude similaire à l'attaque de la monazite, soit par un procédé d'attaque sulfurique. Dans le second cas, le mélange minerai-acide concentré est calciné dans un four. Les sulfates bruts de terres rares obtenus sont solubilisés dans l'eau puis transformés en chlorures après extraction par solvants. Ces chlorures de terres rares constituent la matière première pour les principales applications en Chine qui utilisent des terres rares non séparées [16].

### 1. 6. 2. Méthodes classiques de séparation et de purification

La séparation des lanthanides les uns des autres reste encore à l'heure actuelle un problème difficile du point de vue économique malgré l'efficacité des techniques d'échanges d'ions et d'extraction par solvants; cela tient à la répartition très inégale des différents éléments du groupe dans leurs mélanges naturels, et au fait que quelques-uns d'entre eux seulement trouvent des applications. Certains lanthanides peuvent toutefois être séparés dans de bonnes conditions par des opérations chimiques dites "classiques". Il s'agit, d'une part, des éléments pouvant prendre des valences différentes de 3 et, d'autre part, de ceux qui sont particulièrement abondants dans les mélanges naturels. Les premiers peuvent être isolés par des méthodes **d'oxydation** ou de **réduction** sélective tandis que les seconds peuvent être extraits, du moins partiellement, par les méthodes de fractionnement (**précipitation** ou **cristallisation**).

#### 1. 6. 2. 1. Oxydation sélective et réduction sélective

L'oxydation sélective s'applique de façon parfaite à la séparation du cérium qui existe à l'état tétravalent tandis que la réduction sélective concerne l'euporium, élément peu abondant mais très recherché qui existe sous forme divalente. L'euporium divalent, dont le comportement chimique est analogue à celui des alcalino-terreux, est précipité sous forme de sulfate puis récupéré en lavant le précipité par une solution oxydante acide. L'utilisation d'amalgames de métaux alcalins permet la réduction de l'euporium, du samarium et de l'ytterbium jusqu'à l'état métallique, et par la suite leur extraction de l'ensemble des autres lanthanides [12,16].

Après l'extraction du cérium et éventuellement des éléments réductibles (Sm, Eu et Yb), les mélanges de terres rares ne contiennent plus que des éléments de propriétés chimiques très voisines, qui ne peuvent être séparés les uns des autres que par des méthodes de fractionnements successifs.

### 1. 6. 2. 2. La cristallisation fractionnée

En considérant deux éléments voisins, l'efficacité d'un fractionnement s'évalue par le rapport de leurs concentrations relatives dans le mélange avant et après l'opération. Ce rapport, appelé "facteur de séparation", dépend évidemment de la variation, dans la série des lanthanides, de la propriété utilisée pour l'opération. La méthode des *cristallisations fractionnées* fut certainement la plus utilisée autrefois pour la séparation des terres rares; elle est fondée sur les différences de solubilité, dans l'eau, des sels de lanthanides tels que les nitrates doubles magnésiens, ammoniacaux ou manganoux, les bromates, les sulfates et les éthylsulfates. En concentrant une solution de sels isomorphes jusqu'à cristallisation partielle, les cristaux sont enrichis en éléments dont les sels sont moins solubles, et la solution en corps plus solubles; on peut répéter l'opération sur les deux fractions obtenues, et poursuivre les fractionnements jusqu'à l'obtention de produits purs. Cela nécessite malheureusement un très grand nombre d'opérations, et les quantités mises en jeu deviennent de plus en plus petites, tandis que les fractions se multiplient. Dans la pratique, on regroupe les fractions de compositions voisines, et on se limite à un nombre modeste d'opérations pour préparer des fractions enrichies en certains éléments abondants, par exemple des concentrés de néodyme, praséodyme ou lanthane dans le groupe des terres cériques [12,16].

### 1. 6. 2. 3. L'échange d'ions

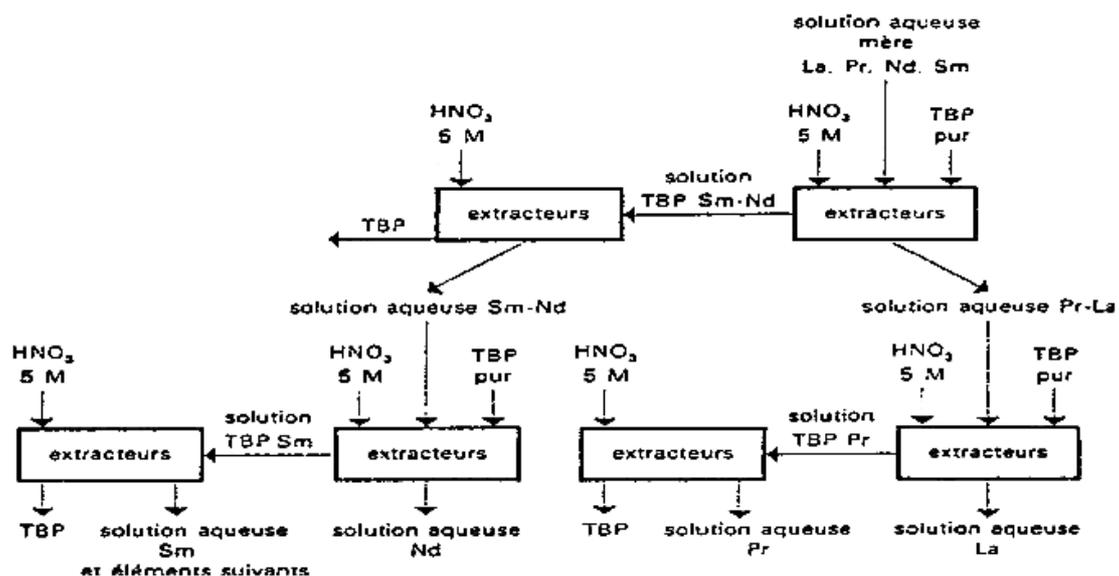
Les techniques d'échanges d'ions sont à l'origine du développement spectaculaire de l'utilisation des lanthanides dans la recherche et l'industrie. La possibilité de séparer les cations des terres rares par adsorption (fixation) puis désorption (élution) sur échangeurs d'ions était connue depuis longtemps, mais le procédé n'a pris de l'importance que lorsque les chercheurs travaillant au problème de la séparation des lanthanides, produits de fission de l'uranium, eurent l'idée d'utiliser comme échangeurs d'ions des "résines" synthétiques (polymères sulfonés) à grande capacité d'absorption, et comme éluants, des solutions d'agents complexants (citrate

d'ammonium en solution diluée à pH contrôlé). Le facteur essentiel de l'efficacité de la séparation est la différence de stabilité des complexes dans la série des lanthanides, stabilité qui varie en raison inverse de la basicité; en mettant une solution complexante au contact d'un échangeur d'ions sur lequel les cations de terres rares ont été préalablement fixés, on provoque une désorption préférentielle des éléments dont les complexes sont les plus stables, et la solution s'enrichit en ces éléments. L'inconvénient majeur de la technique d'élution sélective étant la dilution des solutions (ce qui nécessiterait dans l'industrie la manipulation de volumes prohibitifs de liquides), on lui a substitué des techniques de déplacement et de localisation. Des agents complexants plus efficaces ont permis d'améliorer la qualité des séparations: le plus utilisé est l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA). On ne peut cependant réaliser l'alimentation en continu et l'ensemble du procédé reste discontinu [12,16].

#### 1. 6. 2. 4. Extraction par solvant

De même que dans le cas des échanges d'ions, la possibilité de séparer les lanthanides par extraction sélective à l'aide de solvants organiques était connue bien longtemps avant que le choix de réactifs et de conditions convenables et la mise en oeuvre de techniques continues n'en fassent une méthode de production vraiment efficace. Si une solution aqueuse de sels de lanthanides est mise en contact avec un solvant organique approprié, la substance se répartit entre les deux phases liquides, et le coefficient de partage (rapport des concentrations dans la phase organique et dans la phase aqueuse) varie avec le numéro atomique du lanthanide; la phase organique s'enrichit, en général, en éléments lourds. Les facteurs de séparation (rapport des coefficients de partage d'un élément au suivant) ne sont toutefois pas très élevés, de sorte que la séparation des constituants d'un mélange nécessite de nombreuses extractions successives, que l'on réalise en faisant circuler la solution aqueuse de sels et le solvant organique à contre-courant, dans une batterie d'extracteurs. Le choix essentiel est celui de l'agent d'extraction. Il doit être insoluble dans l'eau, permettre par ses propriétés complexantes d'avoir le facteur de séparation maximal et de solubiliser suffisamment les terres rares dans le solvant. Les solvants organiques initialement utilisés étaient des éthers, des cétones et  $\beta$ -dicétones, des alcools tels que le butanol ; mais c'est avec le n-tributylphosphate ( $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ )<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (TBP) que les premiers résultats marquants furent obtenus (figure 11), et c'est encore ce solvant qui est le plus utilisé, à côté

d'autres alkyl-phosphates tels que l'acide di-(2-éthylhexyl)-ortho-phosphorique (acide HDEHP) qui sert à extraire des concentrés d'euporium à partir des mélanges de lanthanides. Les sels de terres rares utilisés sont presque toujours des nitrates, bien que certains sels complexes tels que les citrates aient donné des résultats encourageants. En tout cas, le facteur de séparation n'est élevé qu'avec des solutions aqueuses de force ionique élevée, c'est-à-dire fortement acides et très concentrées. Cette dernière condition est évidemment favorable au traitement de grandes quantités de produits et explique le développement qu'a pris rapidement le procédé d'extraction par solvants pour la séparation des lanthanides à l'échelle industrielle. C'est l'extraction liquide-liquide qui se prête le mieux à une continuité totale des fractionnements, avec la mise en oeuvre des techniques de reflux, faciles à pratiquer entre deux liquides [12,16].



**Figure 11** : Séparation des lanthanides légers par extraction à l'aide du tributylphosphate.

### 1. 7. Fabrication des métaux de terres rares

La préparation des métaux de terres rares est une opération techniquement difficile. Les métaux présentent en effet des températures de fusion élevées (800 °C à 1700 °C) ; ils sont très réducteurs et particulièrement réactifs à l'état fondu. Les techniques de préparation sont rassemblées dans le tableau 2 [16] ; leur mise en oeuvre est liée aux températures de fusion et d'ébullition des différentes terres rares. On peut également préparer par électrolyse des alliages à basses températures de fusion, par exemple Gd-Cr, Gd-Mn, Dy-Fe, Y-Mn, Y-Al, et réaliser ensuite des distillations sous vide pour obtenir les métaux purifiés.

**Tableau 2** : Méthodes de préparation des métaux de terres rares.

Métaux de terres rares	Méthodes de préparation
La Ce Pr, Nd mishmétal	Electrolyse des chlorures fondus ou électrolyse des fluorures fondus (oxydes) ou calciothermie.
Y Gd Tb Lu	Calciothermie des fluorures ou des chlorures, puis distillation et condensation à l'état solide.
Dy Ho Er	Calciothermie ou lithiothermie des fluorures puis sublimation.
Dy Ho Er	Calciothermie ou lithiothermie <sup>(1)</sup> des fluorures puis sublimation.
Sm Eu Tm, Yb	Lanthanothermie <sup>(1)</sup> au cours de laquelle la terre rare distille.

<sup>(1)</sup> Réduction métallothermique

### 1. 7. 1. Electrolyse des sels fondus

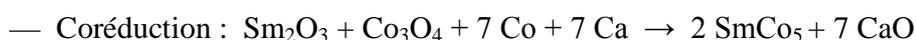
Ce procédé est applicable aux terres cériques (La - Nd) et en particulier à leur mélange : le mishmétal [18]. On réalise l'électrolyse d'un bain de chlorures fondus à haute température (800 à 1000 °C). Le bain est en général un mélange de chlorures de terres rares anhydres et de chlorures alcalins et alcalino-terreux dont le rôle est d'augmenter la conductivité et d'abaisser la température de fusion du mélange. L'anode est en graphite et la cathode généralement en fonte. L'électrolyse peut également être réalisée en bain de fluorures fondus avec alimentation de la cellule en oxydes de terres rares. Séduisante dans le principe, en particulier pour les terres rares séparées, cette technologie a au début rencontré des difficultés de mise au point industrielle.

Les électrolyses du chlorure de Nd et de l'oxyde de Nd en milieu fluorure ont fait l'objet d'études et de développements récents au plan industriel dans le but de produire du néodyme pur ou directement des alliages Nd-Fe en utilisant des cathodes de fer, métaux de base pour l'élaboration des alliages pour aimants [19,20].

### 1. 7. 2. Réduction métallothermique

Ce procédé est applicable à toutes les terres rares. La réduction est opérée à plus de 1000 °C. Sur le plan industriel, il est utilisé pour la production de néodyme et des terres rares yttriques, en particulier l'yttrium et le terbium. La réduction des fluorures par le calcium (calciothermie) est la plus utilisée selon la réaction :  $2 \text{NdF}_3 + 3 \text{Ca}_{\text{métal}} \rightarrow 2 \text{Nd}_{\text{métal}} + 3 \text{CaF}_2$

Pour le néodyme, la réduction de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  par le sodium ou le calcium en milieu  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$  a également fait l'objet de développements [21]. Dans le cas du samarium, qui possède une pression de vapeur beaucoup plus élevée que les terres rares cériques, on préfère réduire  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  par le lanthane ou le mischmétal et séparer le samarium métal par distillation sous vide. Le développement d'alliages particuliers pour aimants, samarium-cobalt et néodyme-fer-bore, a conduit à la mise au point de procédés dans lesquels le cobalt, ou le fer, et le bore sont ajoutés lors de la réduction ; deux types de procédés sont utilisés [22,23] par exemple pour l'alliage  $\text{SmCo}_5$  :



## 1. 8. Application des terres rares

Les champs d'application des terres rares sont étendus, par suite de leurs propriétés spectroscopiques et magnétiques particulières. Les recherches sont d'intérêt principal pour le développement de plusieurs disciplines : chimie de coordination, composés organométalliques, composés luminescents, catalyse, chimie des semi-conducteurs, chimie analytique et environnementale, applications industrielles, biologie et médecine. Ces métaux sont essentiels pour la fabrication des produits tels que des lasers, supraconducteurs, catalyseurs de fissuration pour le pétrole, équipements miniaturisés, lampes fluorescents, satellites, phosphore, amortisseurs de rayonnement ultraviolet, aimants permanents et stockages de données informatisées [24,25].

### 1. 8. 1. Applications liées aux propriétés chimiques et structurales

- **Métallurgie**

Les terres rares ont une place particulière dans les applications métallurgiques. En effet, ils jouent un rôle efficace dans la formation des alliages avec des impuretés telles que le plomb, bismuth ou titane qui permet d'en réduire l'effet délétère sans avoir à les éliminer de la matière première utilisée [26]. L'addition de faibles quantités de mismeal ou de son siliciure permet d'avoir des propriétés très remarquables concernant leur résistance à l'oxydation à haute température et la tenue mécanique. On peut citer l'emploi d'yttrium métal pour améliorer la tenue mécanique aux chocs thermiques des alliages pour pipeline [27].

- **Catalyse**

Les terres rares sont mises en jeu dans de nombreuses réactions catalytiques. Deux domaines d'application importants relèvent des applications industrielles. D'une part, la stabilisation des zéolithes par les terres rares permet à ces catalyseurs essentiels de l'industrie du craquage pétrolier de conserver une acidité importante, même dans l'environnement agressif auquel ils sont soumis. Cette acidité est une propriété primordiale pour l'aptitude à convertir les molécules de masse moléculaire élevée en espèces plus légères exploitables industriellement pour le grand public (gazoles, essences) [28].

D'autre part, l'oxyde de cérium joue un rôle important dans le domaine des catalyseurs multifonctionnels pour la postcombustion automobile où l'on cherche à diminuer les niveaux d'émission des polluants par réduction sélective des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) en azote et eau, avec oxydation simultanée des imbrûlés (monoxyde de carbone et hydrocarbures) en gaz carbonique et vapeur d'eau. Pour obtenir cet effet, il est nécessaire que la composition du mélange du gaz d'échappement à traiter soit le plus rigoureusement possible stoechiométrique. Or la composition du gaz oscille généralement de part et d'autre de la stoechiométrie avec une période de l'ordre d'une seconde. Grâce à ses propriétés oxydo-réductrices, CeO<sub>2</sub> joue alors le rôle de réservoir d'oxygène pour assurer l'effet tampon nécessaire, assurant en particulier l'oxydation de CO et des hydrocarbures lorsque le milieu est globalement réducteur. Les catalyseurs sont constitués de métal précieux (100 à 3 000 ppm de Pd, Rh ou Pt) dispersé le plus efficacement possible sur un support d'alumine, auquel on ajoute environ 20 % (en masse) d'oxyde de cérium. Outre son rôle d'agent tampon, grâce à ses bonnes propriétés de tenue en température, l'oxyde de cérium assure aux températures élevées (> 800 °C) subies par le pot catalytique une bonne stabilité de la surface de l'alumine et une bonne dispersion des particules métalliques, leur évitant un frittage qui les rendrait inefficaces [29,30].

- **Verres**

L'industrie verrière est très consommatrice de terres rares, dans des domaines variés mettant en jeu des diverses propriétés de celles-ci [31,32]. Le pouvoir oxydant du cérium tétravalent est mis à profit pour transformer le fer divalent bleu intense en fer trivalent jaune très pâle, ce qui permet de diminuer la coloration induite par cette impureté fréquente dans les produits de départ pour formulations verrières. Par ailleurs, l'oxyde de cérium est depuis longtemps le meilleur agent de polissage du verre, du fait de la combinaison de sa dureté naturelle et d'une réaction chimique se produisant à l'interface silice-oxyde de cérium. Cette réaction conduit à la formation d'une couche de silicate qui fragilise la surface du verre et la rend plus sensible à l'érosion mécanique. Les verres plats, les écrans de téléviseurs, les verres de lunettes et ceux pour l'optique de grande précision sont polis exclusivement avec des poudres d'oxydes de cérium de morphologie adaptée à l'application [33].

## • Céramiques

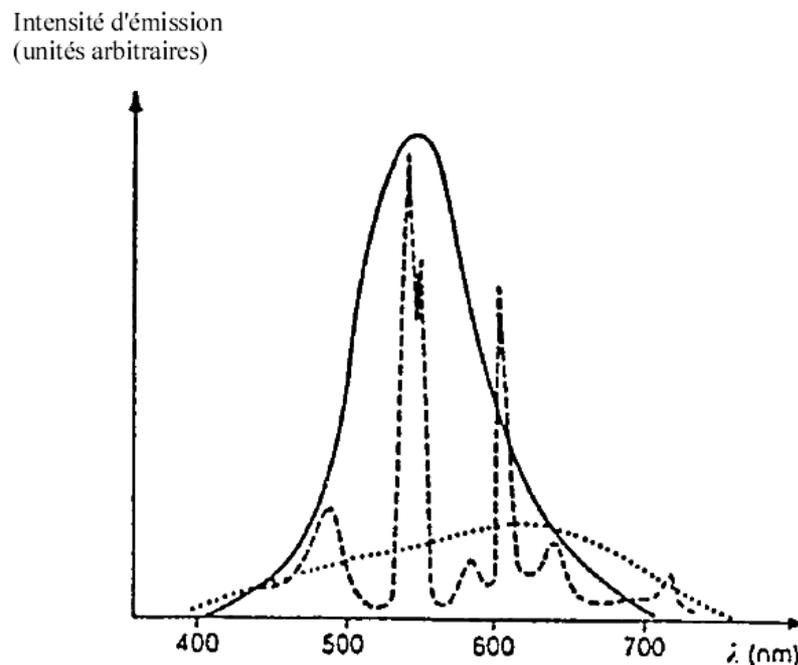
Les propriétés chimiques et structurales des terres rares sont également mises à profit dans l'industrie des céramiques techniques : le meilleur exemple est celui de la zircone dont la structure cristalline est stabilisée dans la forme quadratique ou cubique, ou dans un mélange des deux, par ajout de quantités déterminées d'oxyde d'yttrium (1 à 10 % en mole). Selon les cas, on tire ensuite parti de la conductivité ionique [induite par la compensation de la différence de valence du cation stabilisant ( $Y^{3+}$ ) et du zirconium ( $Zr^{4+}$ ) par des lacunes d'oxygène] et de sa variation avec la pression partielle d'oxygène pour les applications dans les sondes à oxygène, ou encore des bonnes propriétés mécaniques, à l'origine de l'utilisation de la zircone stabilisée dans la fabrication d'outils de coupe. Enfin, lorsque la stabilisation de la phase cubique est totale (pour des teneurs molaires en  $Y_2O_3$  supérieures à 7 %), les propriétés de réfraction de la lumière sont si proches de celles du diamant que la zircone cubique en est la meilleure imitation, très demandée en joaillerie [34].

### 1. 8. 2. Applications liées aux propriétés optiques

La quasi-insensibilité des niveaux d'énergie occupés par les électrons 4f vis-à-vis du champ cristallin se traduit par des transitions électroniques entre niveaux discrets et, de ce fait, par des absorptions ou émissions de lumière à caractère fortement monochromatique [35]. Ainsi, de nombreux niveaux d'énergies, se succèdent à intervalles rapprochés entre le proche infrarouge et l'ultraviolet. Dans le domaine de l'absorption, certaines terres rares trivalentes permettent l'obtention de colorations très particulières mises à profit dans l'industrie du verre et de la céramique où les terres rares entrent dans la composition des pigments (vert de praséodyme, violet au néodyme ou rose de l'erbium). Au niveau de l'émission, les applications se sont développées, en liaison avec la disponibilité industrielle des terres rares à des puretés suffisantes: télévision couleur, éclairage fluorescent et radiographie médicale.

Une grande variété d'émission peut être obtenue en fonction de la nature de la terre rare mise en jeu et des positions respectives des niveaux d'énergie excités ou fondamentaux. Ainsi, en télévision couleur, l'image est reproduite grâce à l'excitation cathodique sélective de trois luminophores (bleu, vert et rouge) à base de lanthanides déposés sur la face interne de l'écran.

Dans le domaine de l'éclairage fluorescent, les luminophores aux terres rares ont permis de réaliser pratiquement les prévisions théoriques montrant que la lumière du jour pouvait être reconstituée à partir de l'addition dans des proportions définies de trois émissions primaires à 450 à 550 et à 610 nm (figure 12). L'émission lumineuse est obtenue par excitation à l'aide de radiations ultraviolettes (photoluminescence). Suivant l'élément de lanthanide choisi, l'émission lumineuse est localisée dans le proche ultraviolet (avec le gadolinium, le cérium), le visible (rouge avec l'euporium, orange avec le samarium, vert avec le terbium, jaune avec le dysprosium, bleu avec le thulium), ou le proche infrarouge (avec le néodyme). Cela a permis la réalisation de lampes compactes pour les applications domestiques. Un autre domaine privilégié de la luminescence des terres rares est celui de la radiographie médicale. L'image radiologique est transformée en image optique par un écran renforçateur utilisant la capacité d'un luminophore à transformer le rayonnement X en lumière visible, lumière à laquelle les émulsions photographiques sont bien plus sensibles qu'aux rayons-X. Cela conduit de nos jours au développement de l'imagerie médicale.



**Figure 12** : Système d'éclairage trichromatique, la lumière du jour est reproduite par l'addition des trois émissions fondamentales autour de 450, de 550 et 610 nm ; — courbe standard d'efficacité lumineuse ; ---- émission d'un mélange trichromatique :  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$   $\text{GdBO}_3:\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , ..... émission de l'halophosphate  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Sb}, \text{Mn}$  également utilisé.

### 1. 8. 3. Applications liées aux propriétés magnétiques

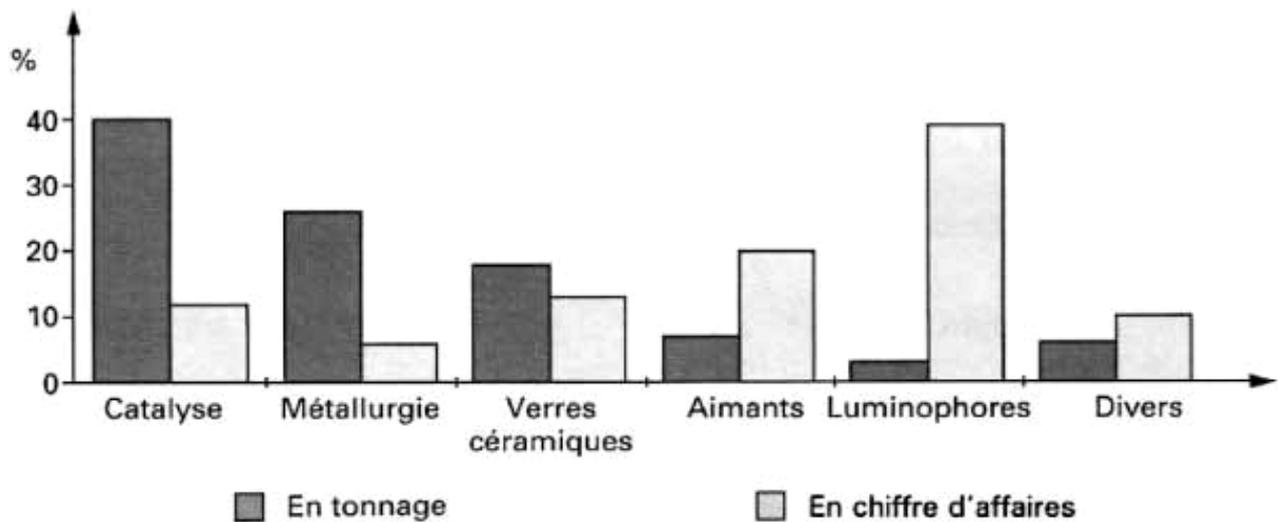
Les terres rares ont des propriétés magnétiques exceptionnelles, leur aimantation à saturation est très supérieure à celle du fer, cependant l'ordre magnétique n'existe qu'à des températures inférieures à celles de l'ambiante. A température ambiante, les terres rares sont donc paramagnétiques ou diamagnétiques. Afin d'augmenter les températures de Curie et d'utiliser les terres rares pour leurs propriétés magnétiques, on a cherché à associer les terres rares avec des éléments comme le fer, le cobalt ou le nickel présentant de bonnes propriétés magnétiques et des températures de Curie élevées (supérieures à 400-500 °C). Cela a débouché sur les alliages terres-rares/métaux de transition et sur l'industrialisation des aimants samarium/cobalt ( $T_c > 700$  °C) dont les produits d'énergie volumique sont supérieurs à  $0,16 \text{ MJ/m}^3$  pour des champs coercitifs de l'ordre de 800 kA/m contre des valeurs ne dépassant pas 30 à 50  $\text{kJ/m}^3$  pour les ferrites ou les alliages Al-Ni-Co. Cela a permis une miniaturisation mise à profit dans de nombreux dispositifs par exemple dans l'audiovisuel pour la mise au point d'écouteurs miniatures avec les baladeurs).

Les aimants néodyme-fer-bore atteignent des performances remarquables, ce qui a permis le développement de nombreuses applications domestiques (haute fidélité, téléphonie et électroménager) ou de l'imagerie médicale (IRM). Les nouveaux supports effaçables et réenregistrables dans la technologie laser (mini-disque) représentent une autre illustration des applications de ces aimants permanents. Toutes ces applications nouvelles, faisant appel à la spécificité des propriétés des lanthanides, permettent de penser que ces éléments prendront dans l'avenir une importance industrielle croissante, et expliquent que les spécialistes les considèrent comme les "matériaux du XXI<sup>e</sup> siècle" [16].

### 1. 9. Marché des terres rares et perspectives

La consommation annuelle mondiale au début des années 90 est estimée entre 35000 et 40000 tonnes de terres rares de toutes formes, exprimées en équivalent oxyde, ce qui correspond à une croissance inférieure à 3% par an entre 1980 et 1990. La plus grande part (75 à 80 %) est consommée sous forme de minerai ou terres rares non séparées ; 20 à 25 % seulement sont consommées sous forme de produits de haute pureté. En termes de valeur, ces derniers représentent cependant plus de 75 % des 400 millions de dollars par an du marché mondial.

Les figures 13, 14 et 15 représentent la répartition des applications des terres rares en 1991. On prévoit dans les années à venir la poursuite de la croissance des utilisations de produits purs (taux de croissance actuel : 15 %) avec notamment les applications en électronique, les développements importants attendus dans le domaine des aimants, de catalyse pour véhicules automobiles et peut être des batteries aux hydrures et des applications céramiques [16].



**Figure 13** : Répartition des applications TR par marchés.

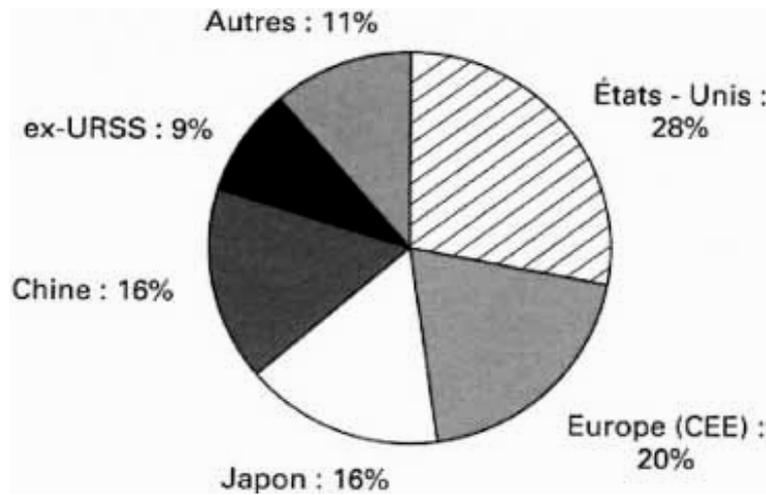


Figure 14 : Répartition globale en tonnage par pays.

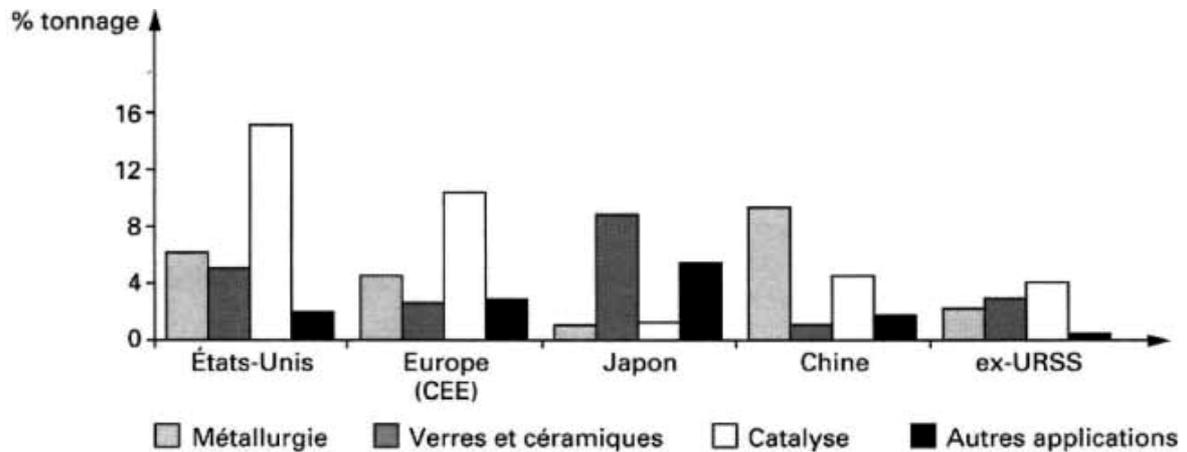


Figure 15 : Répartitions par applications et par pays.

## **Partie 2 : les halogénures de lanthanides**

### **2. 1. Aperçu sur les halogénures de lanthanides**

Il existe trois type d'halogénures de lanthanides : les dihalogénures  $\text{LnX}_2$ , les trihalogénures  $\text{LnX}_3$  et les tétrahalogénures  $\text{LnX}_4$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide et  $\text{X}$  = 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 [15].

- **Les tétrahalogénures  $\text{LnX}_4$**

Seuls (Ce, Tb et Pr)  $\text{X}_4$  sont connus, où  $\text{X}$  = halogène. Tous ces halogénures sont thermiquement instables et s'oxydent avec l'eau. leurs préparation exige un procédé sec [36].

- **Les dihalogénures  $\text{LnX}_2$**

Les halogénures de lanthanide divalents,  $\text{LnX}_2$ , 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 [15].

- **Les trihalogénures  $\text{LnX}_3$**

Tous les trihalogénures de lanthanides  $\text{LnX}_3$  sont obtenus sous forme d'hydrates (sauf  $\text{PmX}_3$  et éventuellement  $\text{EuI}_3$ ). En présence de l'eau, ils réagissent pour donner des oxyhalogénures de type  $\text{LnOX}$ . A haute température, ils réagissent même avec le verre [15].

### **2. 2. Application des halogénures de lanthanides**

Les halogénures de lanthanides jouent un rôle très important dans un bon nombre de procédés technologiques. Dans les années 50 et 60 un certain intérêt a été porté sur les fluorures utilisés dans la technologie nucléaire. Le projet de réacteur à sel fondu a initié beaucoup d'études sur les composés  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide) provenant du carburant (LiF- $\text{BeF}_2$ - $\text{ThF}_4$ ) usé.

La séparation de ces produits de fission des actinides pendant le retraitement pyrochimique du carburant était une question importante. Le procédé pyrochimique a été également développé pour le retraitement du carburant en métal. Ce procédé est basé sur la dissolution du carburant dans un sel fondu à haute température et du transport sélectif vers une cathode en métal. Ces dernières années, ces technologies ont trouvé un autre intérêt pour la communauté nucléaire, principalement dans l'armature des programmes de division et de transmutation des actinides [37], pour lesquels la séparation des produits de fission de lanthanides des actinides (trivalents) est une question clé.

Les bromures et les iodures de lanthanides  $\text{LnX}_3$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide et  $\text{X}$  = Br et I) ont trouvé des applications importantes dans un domaine complètement différent. Ils sont ajoutés comme additifs, dans des lampes halogènes à haute pression, dans l'industrie d'éclairage pour améliorer la stabilité d'arc et la qualité de couleur.

Il s'agit de nouvelles sources lumineuses très efficaces avec des configurations économiseuses d'énergie [38]. Les trihalogénures de lanthanides (dysprosium, holmium, thulium, gadolinium et lutécium) sont fréquemment utilisés dans ce but [39].

Outre la technologie nucléaire et l'industrie d'éclairage, les halogénures de terres rares appelés communément lanthanides sont utilisés dans les procédés métallurgiques pour la production commerciale des métaux de terres rares (réduction métallothermique et électrolyse des halogénures de lanthanides fondus) [1,2]. La réduction métallothermique est effectuée par une technique thermochimique complexe dans laquelle des réducteurs sont employés. Presque tous les métaux de terres rares peuvent être préparés par cette technique. Dans le cas de l'électrolyse en milieu sels fondus, on utilise dans la plupart du temps des chlorures et fluorures  $\text{LnX}_3$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide,  $\text{X}$  = Cl et F).

Ces composés sont électrochimiquement décomposés à une température environ de 50 °C au dessus de leurs points de fusion. Le cérium, le lanthane et mischmetal sont produits dans le commerce par électrolyse des chlorures anhydres dissous en milieu alcalin ou de chlorures alcalinoterreux. L'électrolyte est constitué de chlorures anhydres, de composants mischmetal ainsi que chlorures alcalins : NaCl, KCl,  $\text{CaCl}_2$  ou autres.

### 2. 3. Synthèse des trihalogénures de lanthanides

La synthèse des trihalogénures  $\text{LnX}_3$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide et  $\text{X}$  = halogène) occupent une place particulièrement importante parce qu'ils sont employés comme matières de départ pour la préparation des autres halogénures ( $\text{LnX}_4$  et  $\text{LnX}_2$ ).

La synthèse des trihalogénures de lanthanides à partir des oxydes ou carbonates peut être conduite soit par voie humide (en milieu  $\text{HX}$  aqueux) soit par voie sèche (en présence de  $\text{NH}_4\text{X}$  solide) [40-42].

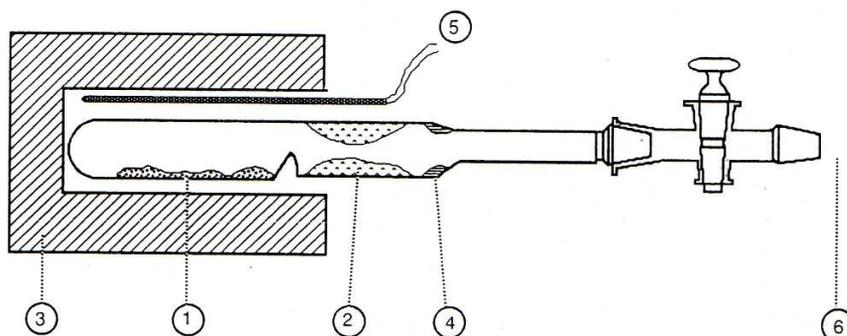
La synthèse par voie humide (en milieu  $\text{HX}$  aqueux) inclut les étapes suivantes :

- dissolution de l'oxyde  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  en milieu acide  $\text{HX}$  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  $\text{LnX}_3$  pur ( $\text{Ln}$  = Lanthanide,  $\text{X}$  = Cl , Br)

Des halogénures de lanthanide de grande pureté (99.9 % min) peuvent être ainsi obtenus.

La synthèse par voie sèche (en présence de  $\text{NH}_4\text{X}$  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  $\text{NH}_4\text{X}$  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  $\text{LnOX}$  [8-10].

L'halogénure  $\text{LnX}_3$  anhydre devra être purifié par distillation à pression réduite (0,1 Pa). Cette étape est semblable à celle décrite dans la première méthode (figure 16).



**Figure 16 :** Montage de distillation pour la purification de  $\text{LnX}_3$ .

1. Résidu de distillation ( $\text{LnOX}$ )
2.  $\text{LnX}_3$  pur
3. Four
4. Impuretés volatiles
5. Thermocouple Pt/Pt- Rh
6. Vers la pompe à vide

Compte tenu du caractère hygroscopique des  $\text{LnX}_3$ , ces sels doivent être transférés rapidement dans la boîte à gants (sous atmosphère d'argon) pour être stockés ou effectuer la préparation des échantillons (remplissage des cellules, pesée,...).

## **CHAPITRE II**

### **MATERIELS ET METHODES**

### **EXPERIMENTALES**

## CHAPITRE II

### MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

#### 1. Le dispositif expérimental

L'installation complète pour la synthèse par voie sèche des trihalogénures de lanthanides a été réalisée au laboratoire (figure 17). Les parties principales de cette installation sont :

- 1 – Le four.
- 2 – Le réacteur en quartz.
- 3 – Le régulateur de température.
- 4 – Les circuits gazeux.
- 5 – Le piège pour les produits volatils.

##### 1 - Le four :

Il est cylindrique et disposé verticalement. L'élément chauffant est constitué d'une résistance en kanthal pouvant atteindre des températures de l'ordre de 1200 K. Un tube en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ( $\varnothing = 50$  mm,  $h = 400$  mm) entouré par la résistance chauffante permet de loger un réacteur en quartz.

##### 2 – Le réacteur en quartz :

Le réacteur en quartz permet de contenir un creuset laboratoire en alumine dans lequel se déroulent les réactions de synthèse et/ou déshydratation partielles des halogénures de lanthanides. La déshydratation finale et la distillation sous pression réduite peuvent être réalisées directement dans un autre réacteur en quartz mais de forme géométrique différente.

### 3- Le régulateur de température :

Un régulateur électronique de température piloté par un thermocouple Pt-Pt/Rh (10 % en masse), placé au voisinage de la résistance chauffante permet de maintenir le four à la température désirée. Un autre thermocouple est placé aussi près que possible du réacteur en quartz indique la température expérimentale.

### 4 - 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 HX ou  $\text{NH}_4\text{X}$  gazeux. La pression et le débit d'argon circulant dans la chambre réactionnelle sont bien contrôlés. Les circuits gazeux sont reliés par l'intermédiaire de vannes soit à la pompe à vide soit à la réserve d'argon et/ou la bouteille de HX gazeux.

### 5 – Le piège pour les produits volatils :

La réaction de la 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  $\text{LnOX}$  par exemple. La distillation sous pression réduite à l'aide d'une pompe à vide allant jusqu'à 0,1 Pa permet de séparer ces impuretés des halogénures de lanthanides  $\text{LnX}_3$ . Pour protéger la pompe, Il conviendra de placer une ampoule, immergée dans l'azote liquide, entre l'enceinte expérimentale et la pompe à vide. L'ampoule permet ainsi de piéger les impuretés volatiles.

Dans notre cas, on ne dispose pas de pompe à vide pour pouvoir réaliser la distillation. Aussi, nous avons relié les circuits gazeux de la sortie du réacteur vers des ampoules contenant une solution acide ou basique permettant de piéger les produits de réaction volatils.

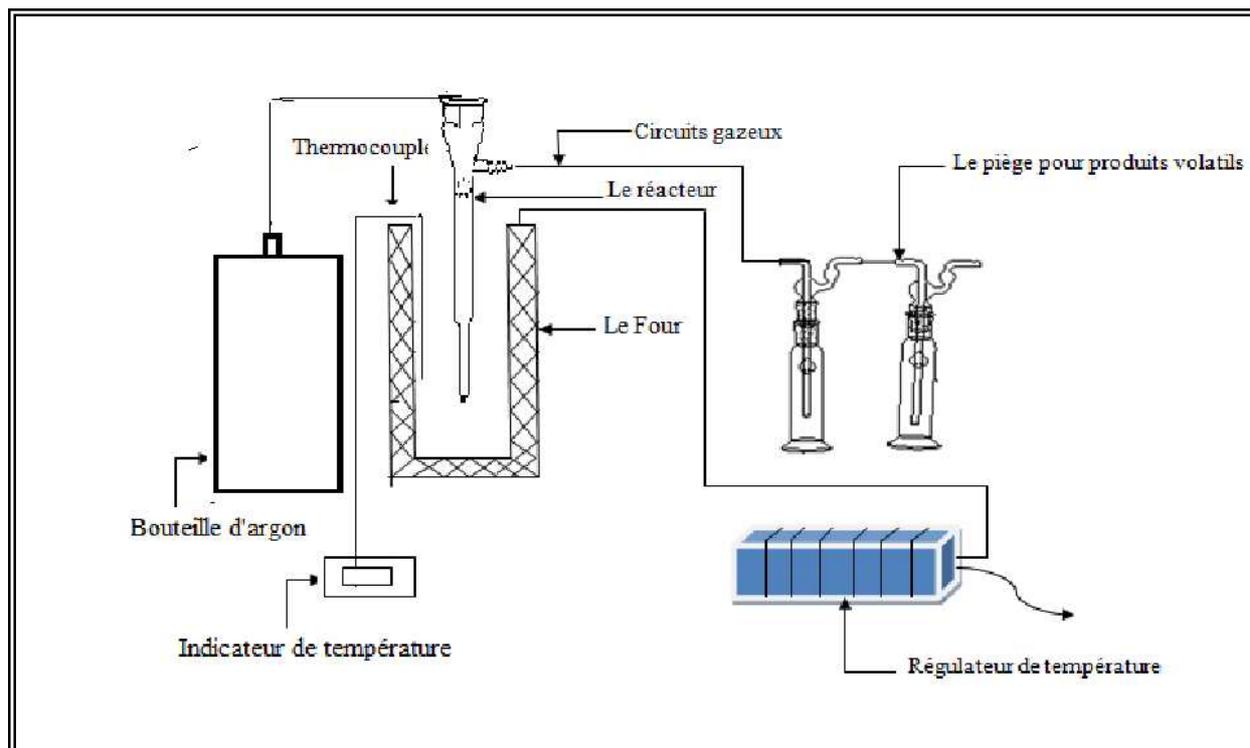


Figure 17 : Schéma du dispositif expérimental.

## 2. Synthèse de trichlorure de praséodyme $\text{PrCl}_3$ par voie sèche

Dans ce travail, on se propose de synthétiser le trichlorure de praséodyme  $\text{PrCl}_3$  à partir de l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solide. La méthode de synthèse consiste à mélanger l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et le chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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 de synthèse du trichlorure de praséodyme  $\text{PrCl}_3$  sur le rendement de la réaction de synthèse nous avons sélectionné quelques paramètres qui semblent faciles à contrôler. Nous avons ainsi choisi les paramètres suivants :

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

### 2. 2. Les réactifs utilisés

L'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et le chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solide constituent la matière première dans la synthèse de trichlorure de praséodyme  $\text{PrCl}_3$  par voie sèche. Les propriétés physico-chimiques de ces deux réactifs sont présentées dans le tableau 3 suivant.

**Tableau 3** : Propriétés physico-chimiques des réactifs utilisés

Nom	Oxyde de praséodyme [43]
Fournisseur	Alfa Aesar
Pureté	99,9 %
Etat physique	Poudre noire
Formule brute	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> (PrO <sub>1.833</sub> )
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	1021,449
Structure cristalline	Fm3m
Nombre de groupe de l'espace	225
Nom	Chlorure d'ammonium [44]
Fournisseur	Biochim
Pureté	99,5 %
Etat physique	Poudre blanche
Formule brute	NH <sub>4</sub> Cl
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	53,492
Température de sublimation (° C)	338
Point triple (° C)	520, 1
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	1,519
Solubilité (g/100 g H <sub>2</sub> O)	39,5
Type de structure	NaCl

### 2. 3. Le trichlorure de praséodyme PrCl<sub>3</sub>

Le trichlorure de praséodyme PrCl<sub>3</sub> est un sel très hygroscopique de couleur verte colorée (figure 18).

C'est une poudre, ayant une température de fusion de 788 °C et un point d'ébullition de 1710 °C [44].



**Figure 18** : Le trichlorure de praséodyme  $\text{PrCl}_3$ .

#### 2. 4. Démarche expérimentale

Le mélange de l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et du chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solide préparé dans des proportions bien définies est introduit dans le réacteur en quartz. Ce dernier, relié par l'intermédiaire des circuits gazeux à la bouteille d'argon, est introduit dans le four. La température de four a été ajustée à l'aide d'un régulateur de température muni d'un thermocouple Pt-Pt/Rh (10 % en masse). Afin de contrôler le débit d'argon et pourchasser les produits de réaction gazeux ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,...), nous les avons piégé par un système de barbotage dans une solution de  $\text{NaOH}$  concentré.

A la fin de chaque réaction, le produit synthétisé à l'état solide est dissous dans une solution tamponnée de  $\text{pH} = 5,6$  (mélange  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) chaude à  $80\text{ }^\circ\text{C}$  pour analyse chimique.

#### 3. Analyse chimique par complexation des ions praséodyme

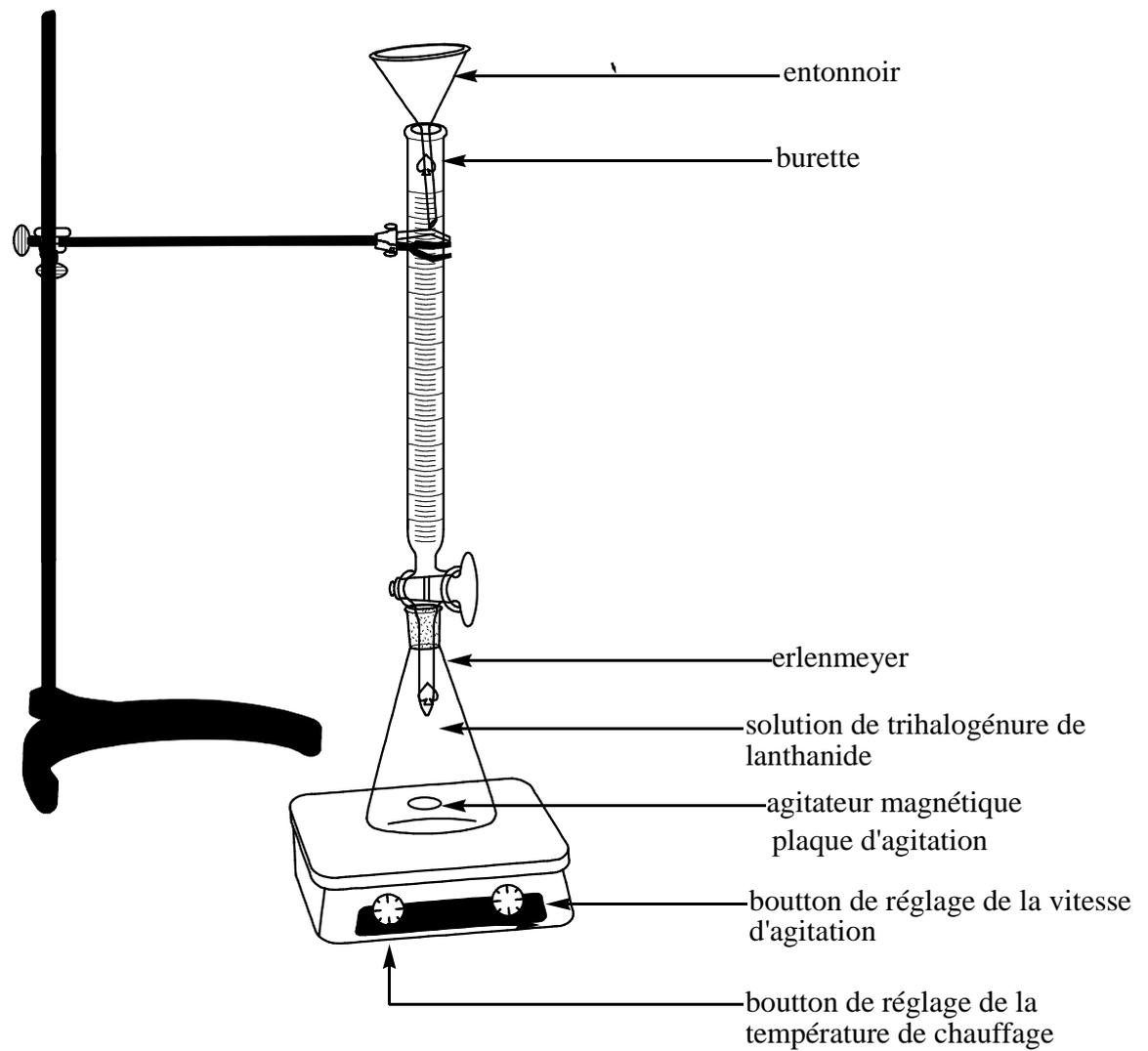
La stœchiométrie du composé synthétisé a été vérifiée en utilisant des méthodes de titrage complexométriques. Pour la détermination de la concentration des lanthanides, l'agent de complexation employé est le sel disodique dihydraté de l'EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ). 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.

La figure 19 représente le dispositif que nous avons utilisé pour doser les différents systèmes cation – ligand (praséodyme-EDTA). Il est composé d'une cellule de dosage (erlenmeyer) contenant la solution des ions de praséodyme issus de la réaction de synthèse et quelques gouttes d'indicateur coloré qui est l'orange de xylénol. La cellule étant déposée sur la plaque d'agitation magnétique.

Une burette de  $50 \text{ ml} \pm 0,1$  bien maintenu à l'aide d'un support est placée verticalement à la cellule de dosage. Elle nous permet de titrer avec l'EDTA (0,01M).

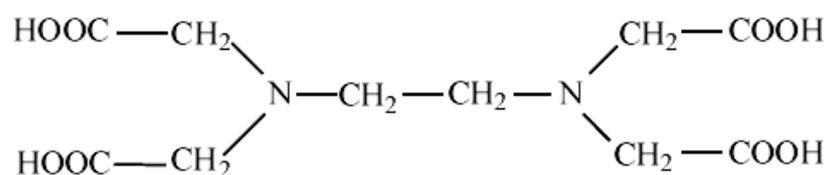


**Figure 19** : Le dispositif pour le titrage complexométrique

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

- **L'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA)**

L'EDTA représenté par Y (forme anionique:  $Y^{4-}$ ) est un solide blanc, très peu soluble dans l'eau, ( $2 \text{ g. } \ell^{-1}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La forme structurale la plus connue est donnée sur la figure 20. Dans la pratique courante (pour préparer des solutions titrées), on utilise le sel disodique dihydraté de l'EDTA  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  de solubilité très supérieure ( $108 \text{ g. } \ell^{-1}$ ) 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 [45-47]

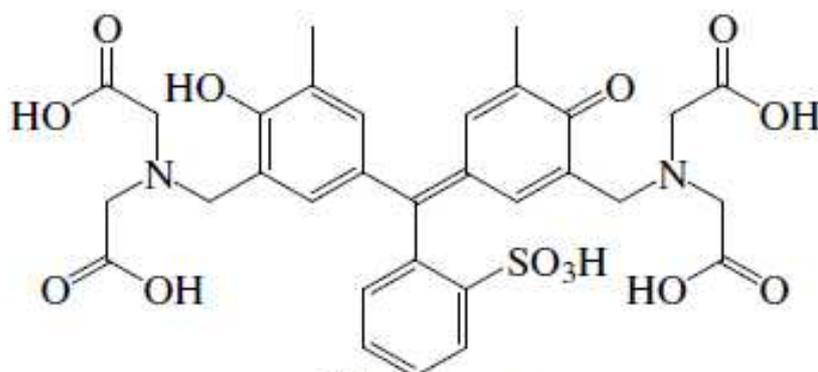


**Figure 20** : Structure de l'EDTA.

Dans notre travail, nous avons utilisé le sel disodique dihydraté de l'EDTA de formule brute ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ). 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 ( $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$ ), 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 21. 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 détruit par l'ajout d'un autre ligand, comme l'EDTA.



**Figure 21** : Structure de l'orange de xylénol

E

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 4 suivant.

**Tableau 4** : Caractéristiques des produits.

Produit	Formule brute	Provenance	Pureté en %
Hydroxyde de sodium	NaOH	BIOCHIM	98
Acide ascorbique	$H_2C_6H_6O_6$	PROLABO	99

### 3. 3. Méthode de dosage des ions praséodyme

A l'aide d'une burette, on ajoute l'agent complexant (EDTA) à 10 ml d'une solution de trichlorure de praséodyme (issu de la réaction de synthèse) tamponnée à  $\text{pH} = 5,6$ . Préalablement, on ajoute avec une pointe de spatule l'acide ascorbique et 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 jaune citron. Pour chaque expérience, on réalise trois essais pour avoir un volume moyen d'équivalence. La concentration de  $\text{PrCl}_3$  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 praséodyme  $\text{PrCl}_3$

$V_2$  : le volume de la solution de trichlorure de praséodyme  $\text{PrCl}_3$  (10 ml)

## 4. Techniques de caractérisation des réactifs

### 4. 1. Analyse thermique (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) [48]. 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.

Dans ce travail, des échantillons de masses 23,500 mg de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ou de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ont été placés dans un four d'un analyseur thermogravimétrique (SETARAM TG – DT A92) sous une atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ) pour prévenir l'oxydation. La température a été variée de 20 à 900 °C avec un incrément de 10 °C/min.

### 4. 2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique d'analyse des solides basée sur la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Avec :

$d_{hkl}$  : la distance entre plans cristallographiques (distance inter-réticulaire hkl).

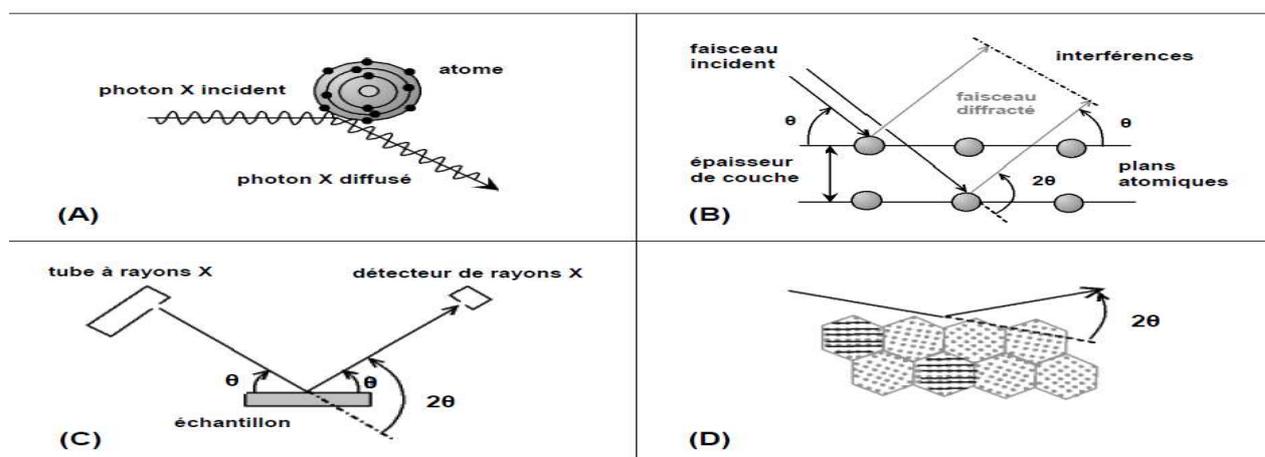
$\theta$  : l'angle d'incidence des rayons X.

$n$  : l'ordre de réflexion.

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

Cette technique consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. [49]. Le fonctionnement en mode  $2\theta$  du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support (figure 22).

La position des pics de diffraction évolue en fonction de la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  (Å). Chaque pic est associé à un plan atomique imaginaire passant par les atomes, désigné par les indices de Miller (hkl).



**Figure 22** : (A) diffusion des rayons X par un atome. (B) principe de la diffraction des rayons X. (C) Diffractomètre Bragg-Brentano. (D) grains diffractant dans une poudre [48].

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées avec un diffractomètre X Pert Pro Panalytical. La longueur d'onde de la radiation utilisée est celle du  $K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ . Elle est générée par une anode en cuivre, sous une tension de 40 kV et un courant de 30 mA et un monochromateur constitué par un monocristal de NO. Les échantillons sont préparés par pressage manuel dans des petits cylindres plats. L'acquisition du diffractogramme est effectuée à des angles  $2\theta$  compris entre 2 et 95 °. Le type de balayage est continu avec un pas de 0,017 ° et une vitesse de 3.810 °/min.

### 4. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage, couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB-EDX), est une méthode non destructive capable de renseigner à la fois sur la morphologie et la composition élémentaire des échantillons.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0.4 nm et 20 nm [50]. La morphologie de surface et de section des granules enrobés ou non a été observée par MEB (FEG 600) en mode pression variable, muni d'un détecteur LFD.

### 5. Principe de l'analyse chimique par complexation

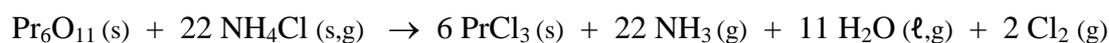
Le principe de l'analyse repose sur le fait que les métaux forment des complexes stables avec EDTA (l'acide éthylènediamine tétraacétique), en autant que les conditions expérimentales soient favorables. Ces complexes sont constitués d'un ion central et de particules (chargées ou neutres) appelées ligands ou coordinats. Les ligands, couramment utilisés pour effectuer le dosage des cations doivent posséder au moins une paire d'électrons non liants disponible pour former la liaisons avec l'ion central. Le nombre de liaisons qu'un cation peut former avec des donneurs d'électrons est son nombre de coordination. La stabilité des complexes dépend de plusieurs facteurs, notamment : la nature du métal central et du ligand et de la composition de milieu (pH, solvant, ions étrangers, etc.) [51].

Le principe de dosage est identique à celui des réactions acido-basique, tel qu'on suivra, en fonction du volume de réactif versé, la variation de la concentration d'une des espèces intervenant dans le dosage. Si l'ion central ou le ligand interviennent dans les réactions mises en jeu, on opère en milieu tamponné et on utilise alors les constantes conditionnelles de dissociation [52]. L'ion central et le ligand réagissent mole à mole, l'équivalence est obtenue lorsque le nombre de moles de ligand ajoutées est égal au nombre de mole de cation dans la solution initiale [53].

Ces dosages se font généralement en présence de quelques polyaminopolycarboxyliques acides, Qui sont des amines tertiaires, ont incorporé des groupements acides carboxyliques forment des chélates extrêmement stables avec de nombreux ion métalliques, ils sont appliqués dans le dosage volumétrique de la plus part des métaux du tableau périodique [45,51].

## 6. Grandeurs thermodynamiques

Nous avons relevé dans la littérature toutes les grandeurs thermodynamiques de référence (tableau 5) des produits et réactifs intervenants dans la réaction de synthèse de trichlorure de praséodyme. 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 de trichlorure de praséodyme  $\text{PrCl}_3$  à partir de l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  peut être symbolisée par l'équation bilan :



**Tableau 5** : Grandeurs thermodynamiques de référence

Constituant	$\Delta_f H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^0$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$C_p^0$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
	à 298 K	à 298 K	
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}(\text{s})$	-944,6 ± 2,5 [54]	79,9 ± 2,0 [54]	68,4932+0,0159207 T- 809680 T <sup>-2</sup> [54]
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	-314,4 [44]	94,6 [44]	84,1 [44]
$\text{PrCl}_3(\text{s})$	-1058,8 [55]	153,3 [55]	87,72+0,039415 T - 46000 T <sup>-2</sup> [55]
$\text{NH}_3(\text{g})$	-45,9 [44]	192,8 [44]	35,1 [44]
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,8 [44]	188,8 [44]	33,6 [44]
$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	-285,8 [44]	70,0 [44]	75,3 [44]
$\text{Cl}_2(\text{g})$	00 [44]	223,1 [44]	33,9 [44]

Enthalpie molaire de vaporisation de l'eau :  $\Delta_{vap} H^0(\text{H}_2\text{O}) = 40,657 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $T_{vap} = 373 \text{ K}$  [44]

## **CHAPITRE III**

### **RESULTATS ET DISCUSSION**

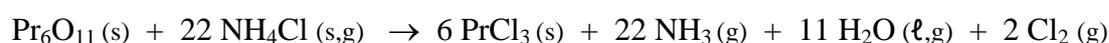
## CHAPITRE III

### 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 de trichlorure de praséodyme  $\text{PrCl}_3$  à partir de l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  peut être symbolisée par l'équation bilan :



En utilisant les données thermodynamiques relevées dans la littérature, nous avons calculé les grandeurs thermodynamiques standard concernant l'enthalpie de réaction, l'entropie de réaction et l'enthalpie libre standard de réaction. 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) :

$$\Delta_r H_{298}^0 = 6 \Delta_f H^0(\text{Pr Cl}_3, s) + 22 \Delta_f H^0(\text{NH}_3, g) + 11 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, l) + 2 \Delta_f H^0(\text{Cl}_2, g) - 22 \Delta_f H^0(\text{NH}_4\text{Cl}, s) - \Delta_f H^0(\text{Pr}_6 \text{O}_{11}, s) \quad (1)$$

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

$$\Delta_r S_{298}^0 = 6 S^0(\text{Pr Cl}_3, s) + 22 S^0(\text{NH}_3, g) + 11 S^0(\text{H}_2\text{O}, l) + 2 S^0(\text{Cl}_2, g) - 22 S^0(\text{NH}_4\text{Cl}, s) - S^0(\text{Pr}_6 \text{O}_{11}, s) \quad (2)$$

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.)

$$\Delta_r C_p^0 = 6 C_p^0(\text{Pr Cl}_3, s) + 22 C_p^0(\text{NH}_3, g) + 11 C_p^0(\text{H}_2\text{O}, l) + 2 C_p^0(\text{Cl}_2, g) - 22 C_p^0(\text{NH}_4\text{Cl}, s) - C_p^0(\text{Pr}_6 \text{O}_{11}, s) \quad (5)$$

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 < 611 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 611 K.

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

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{373} \Delta_r C_P^0(1) dT + 11 \Delta_{vap} H_{373}^0(H_2O) + \int_{373}^{611} \Delta_r C_P^0(2) dT \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_P^0(1) = & 6 C_P^0(\text{Pr Cl}_3, s) + 22 C_P^0(\text{NH}_3, g) + 11 C_P^0(\text{H}_2\text{O}, l) + 2 C_P^0(\text{Cl}_2, g) \\ & - 22 C_P^0(\text{NH}_4\text{Cl}, s) - C_P^0(\text{Pr}_6 \text{O}_{11}, s) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_P^0(2) = & 6 C_P^0(\text{Pr Cl}_3, s) + 22 C_P^0(\text{NH}_3, g) + 11 C_P^0(\text{H}_2\text{O}, g) + 2 C_P^0(\text{Cl}_2, g) \\ & - 22 C_P^0(\text{NH}_4\text{Cl}, s) - C_P^0(\text{Pr}_6 \text{O}_{11}, s) \end{aligned} \quad (10)$$

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

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{373} \frac{\Delta_r C_P^0(1)}{T} dT + 11 \frac{\Delta_{vap} H_{373}^0(H_2O)}{T_{vap}} + \int_{373}^{611} \frac{\Delta_r C_P^0(2)}{T} dT \quad (11)$$

• **611 K < T < 1059 K**,  $NH_4Cl$  est à l'état gazeux : il conviendra de tenir compte de l'enthalpie de sublimation du chlorure d'ammonium à la température  $T_{sub} = 611$  K. Ainsi, pour des températures allant de la température ambiante 298 K jusqu'à 1059 K.

L'enthalpie standard de réaction en fonction de la température est calculée à partir des équations (12), (13), (14) et (15) :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 = & \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{373} \Delta_r C_p^0(1) dT + 11 \Delta_{vap} H_{373}^0(H_2O) + \int_{373}^{611} \Delta_r C_p^0(2) dT \\ & - 22 \Delta_{sub} H_{611}^0(NH_4Cl) + \int_{611}^{1059} \Delta_r C_p^0(3) dT \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^0(1) = & 6 C_p^0(Pr Cl_3, s) + 22 C_p^0(NH_3, g) + 11 C_p^0(H_2O, l) + 2 C_p^0(Cl_2, g) \\ & - 22 C_p^0(NH_4Cl, s) - C_p^0(Pr_6 O_{11}, s) \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^0(2) = & 6 C_p^0(Pr Cl_3, s) + 22 C_p^0(NH_3, g) + 11 C_p^0(H_2O, g) + 2 C_p^0(Cl_2, g) \\ & - 22 C_p^0(NH_4Cl, s) - C_p^0(Pr_6 O_{11}, s) \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^0(3) = & 6 C_p^0(Pr Cl_3, s) + 22 C_p^0(NH_3, g) + 11 C_p^0(H_2O, g) + 2 C_p^0(Cl_2, g) \\ & - 22 C_p^0(NH_4Cl, g) - C_p^0(Pr_6 O_{11}, s) \end{aligned} \quad (15)$$

L'entropie standard de réaction en fonction de la température est calculée à partir des équations (13), (14), (15) et (16) :

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^0 = & \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{373} \frac{\Delta_r C_p^0(1)}{T} dT + 11 \frac{\Delta_{vap} H_{373}^0(H_2O)}{T_{vap}} + \int_{373}^{611} \frac{\Delta_r C_p^0(2)}{T} dT \\ & - 22 \frac{\Delta_{sub} H_{611}^0(NH_4Cl)}{T_{sub}} + \int_{611}^{1059} \frac{\Delta_r C_p^0(3)}{T} dT \end{aligned} \quad (16)$$

Les résultats obtenus à la température ambiante ( $T = 298 \text{ K}$ ) sont récapitulés dans le tableau 6 suivant :

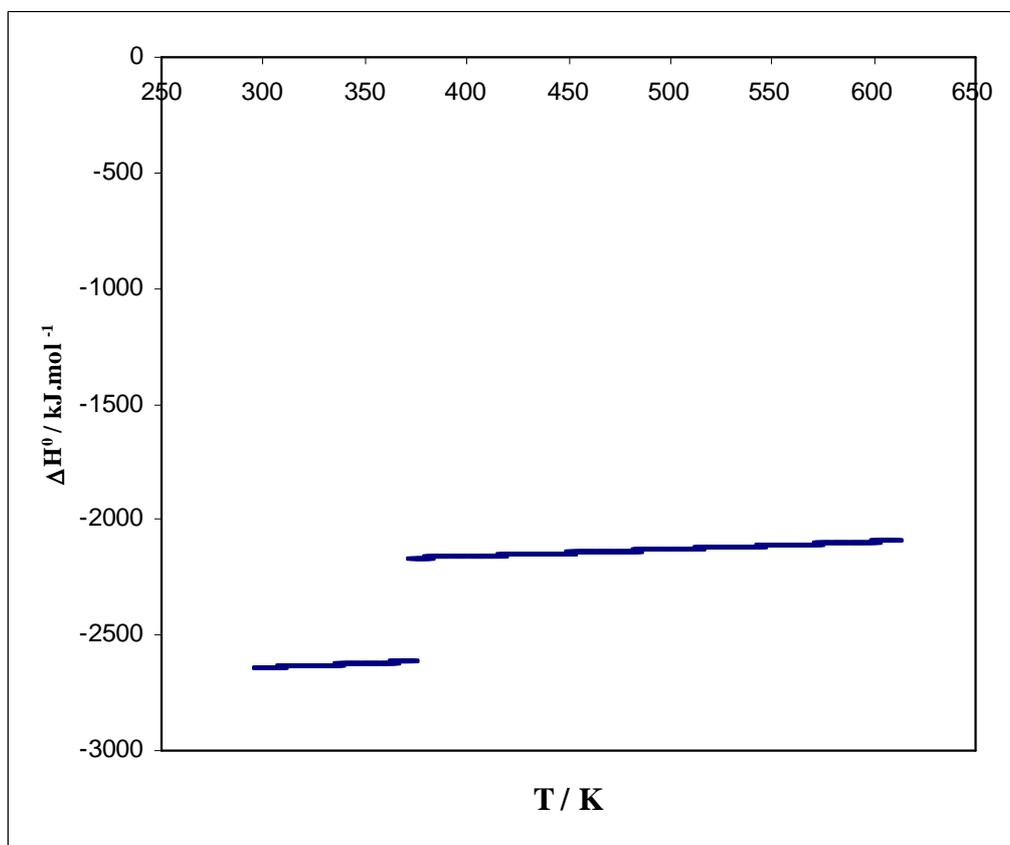
**Tableau 6** : Grandeurs thermodynamiques standard à  $T = 298 \text{ K}$ .

	$T = 298 \text{ K}$
$\Delta_r H_{298}^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-2645,00
$\Delta_r S_{298}^0 \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	4216,50
$\Delta_r G_{298}^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-3901,52

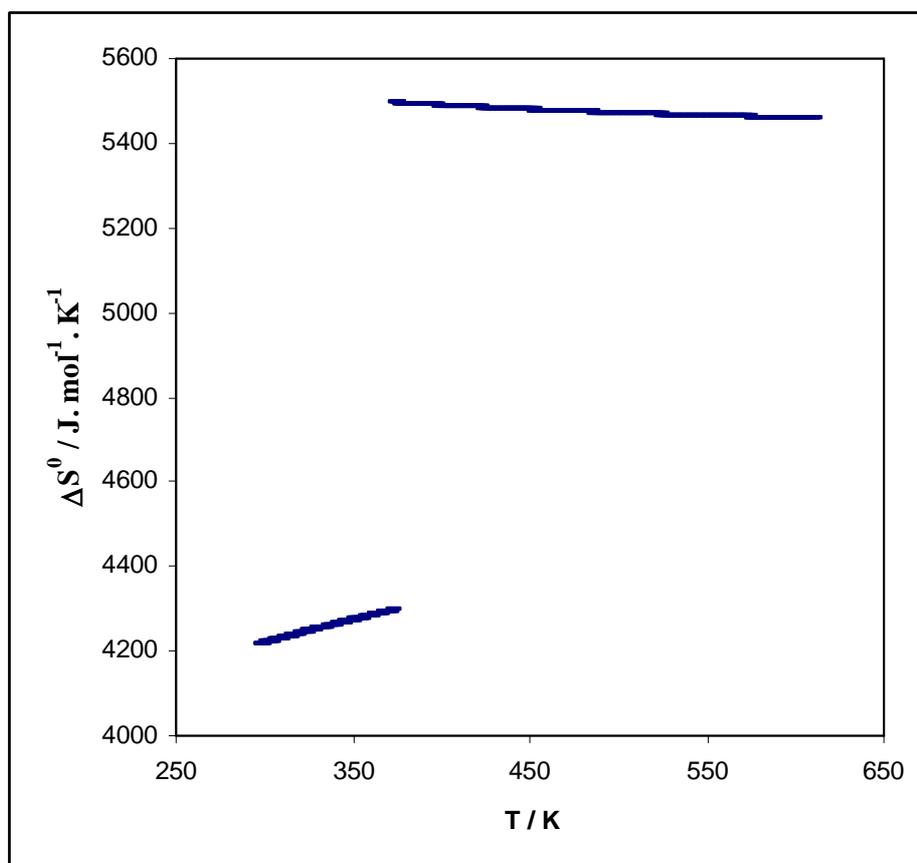
Nous constatons que la réaction est exothermique à température ambiante  $\Delta_r H_{298}^0 < 0$ . De plus, l'enthalpie libre standard réaction est très négative. La réaction est donc spontanée (totale) dans les conditions standard à température ambiante.

En faisant varier la température de la température ambiante jusqu'à  $T = 611 \text{ K}$ , nous pouvons représenter graphiquement l'évolution des grandeurs thermodynamiques standard en fonction de  $T$  (figures 23, 24 et 25).

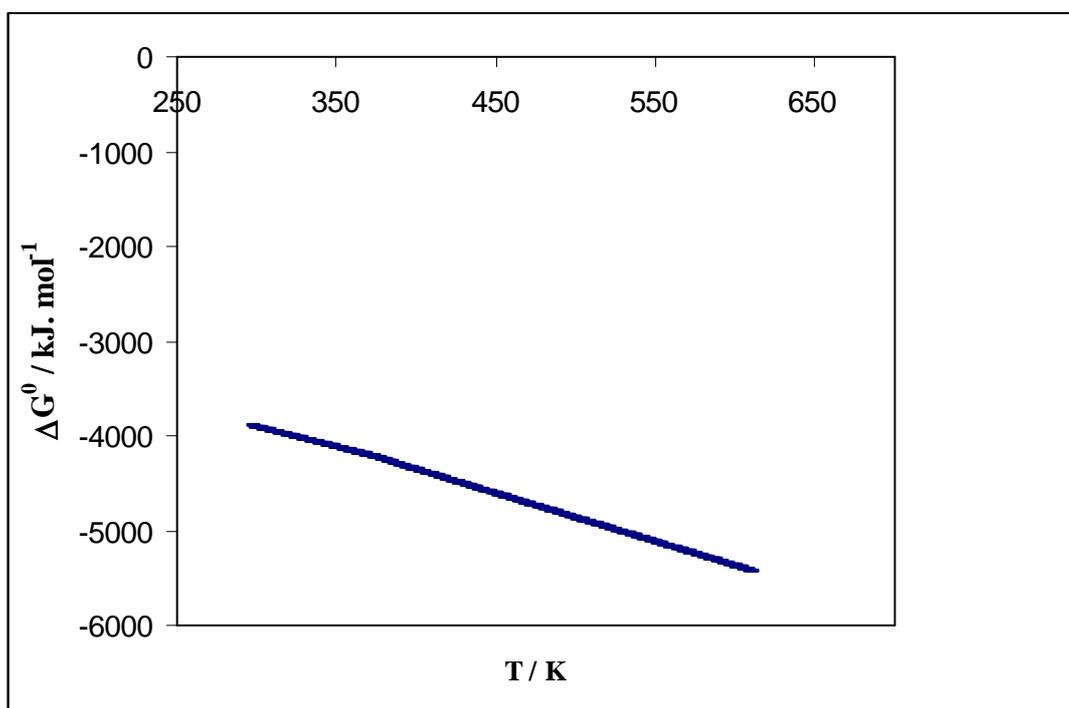
La figure 23 montre que l'enthalpie de réaction est négative sur tout le domaine de température utilisé. Le saut enthalpique observé est lié au changement d'état physique de l'eau et la réaction reste exothermique dans ce domaine de température. La contribution entropique étant assez importante (figure 24). 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 négative. La figure 25 montre que l'enthalpie libre de réaction diminue avec la température. Donc l'augmentation de la température favorise la synthèse du trichlorure de praséodyme.



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



**Figure 24** : Entropie standard de réaction en fonction de la température



**Figure 25** : Enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température

## 2. Caractérisation des réactifs

L'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et le chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solide constituent la matière première dans la synthèse de trichlorure de praséodyme  $\text{PrCl}_3$  par voie sèche. La caractérisation par différentes techniques d'analyses permet de contrôler la pureté, déterminer certaines propriétés physico-chimiques et le comportement thermique de ces réactifs.

### 2. 1. Analyse thermique par TG-DTG

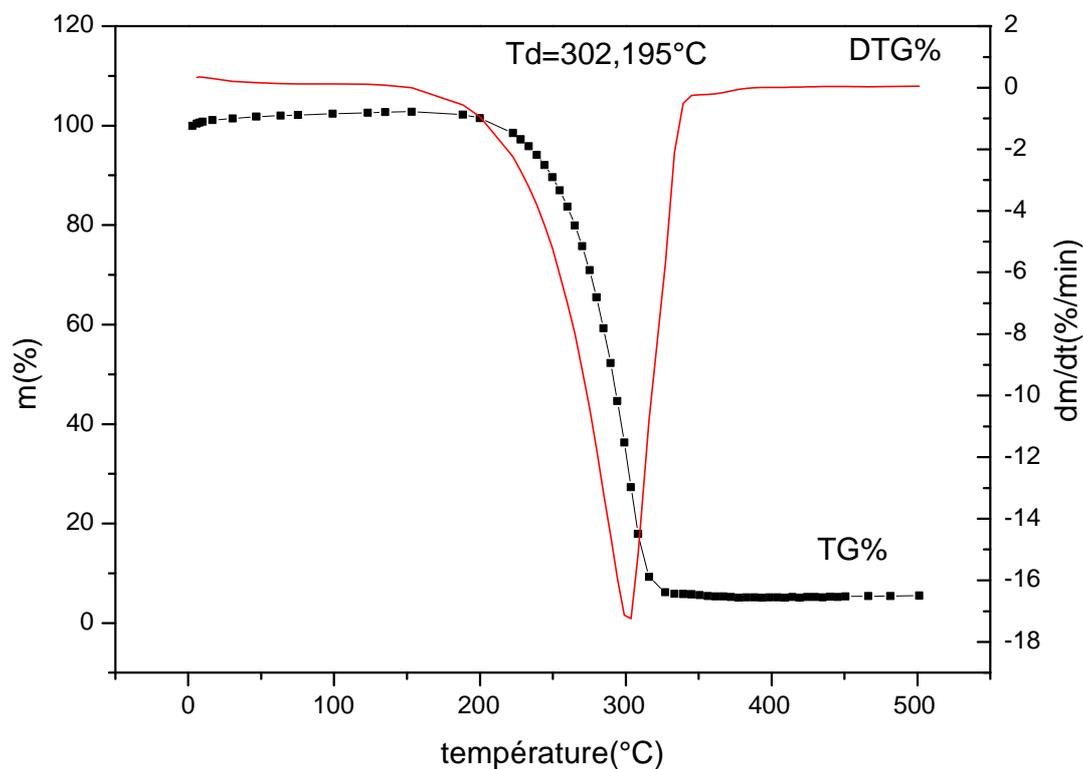
#### 2. 1. 1. Analyse thermique de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$

La figure 26 montre les courbes TG/DTG obtenues à  $10\text{ °C/min}$ , sous atmosphère d'azote (gaz inerte), pour le chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Le processus de décomposition thermique, montre que  $\text{NH}_4\text{Cl}$  commence à perdre la masse à  $188,4\text{ °C}$  et la grande perte de poids est observée vers  $302,2\text{ °C}$  qui correspond à sa température de dégradation. On dit qu'à cette température  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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  $\text{NH}_3$  et le chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$  selon la réaction suivante :



Pour la réaction de chloration,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  participe directement à la réaction, et le  $\text{HCl}$  issu de la sublimation de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  contribue également à la réaction de chloration pour synthétiser le trichlorure de praséodyme  $\text{PrCl}_3$  [56].

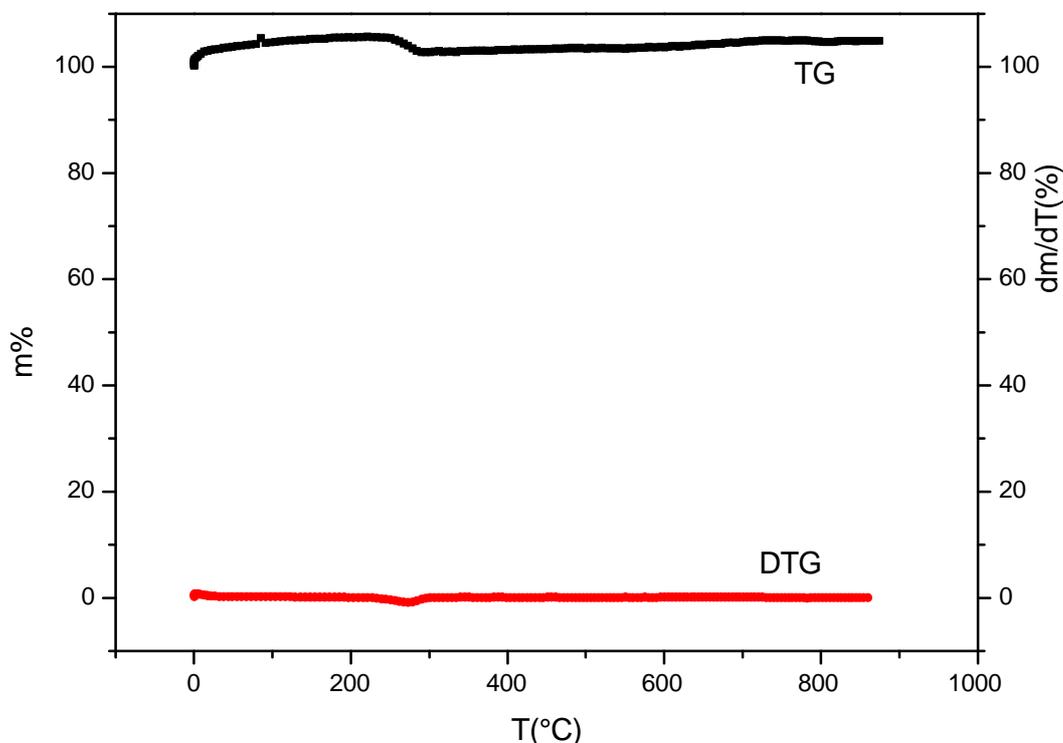


**Figure 26 :** Courbes de TG/DTG de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  obtenus à  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  sous atmosphère d'azote.

### 2. 1. 1. Analyse thermique de l'oxyde de praséodyme $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$

La figure 27 montre les courbes TG/DTG obtenues à  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  sous atmosphère d'azote pour l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$

Le processus de décomposition thermique, montre que l'oxyde  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ne perd aucune masse et durant ce processus la masse de cet oxyde ne varie pas en fonction de la température. On dit que cet oxyde ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) est stable et ce en accord avec la littérature [57].

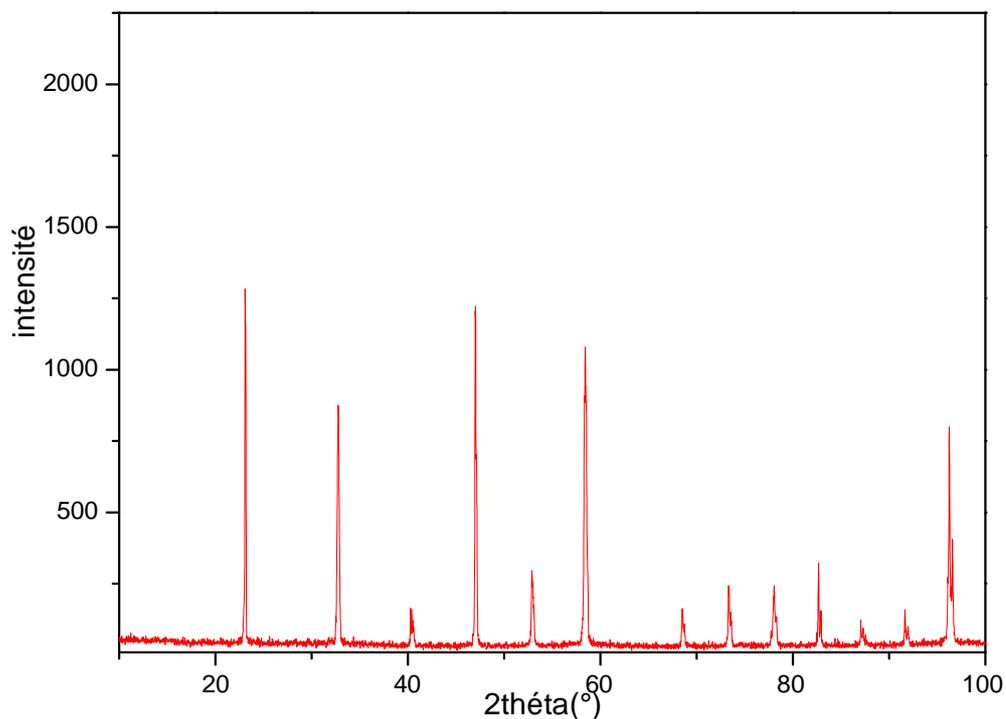


**Figure 27** : Courbes de TG/DTG de l'oxyde de praseodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  obtenus à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sous atmosphère d'azote.

## 2. 2. Analyse diffraction des rayons X (DRX)

### 2. 2. 1. Analyse structurale de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$

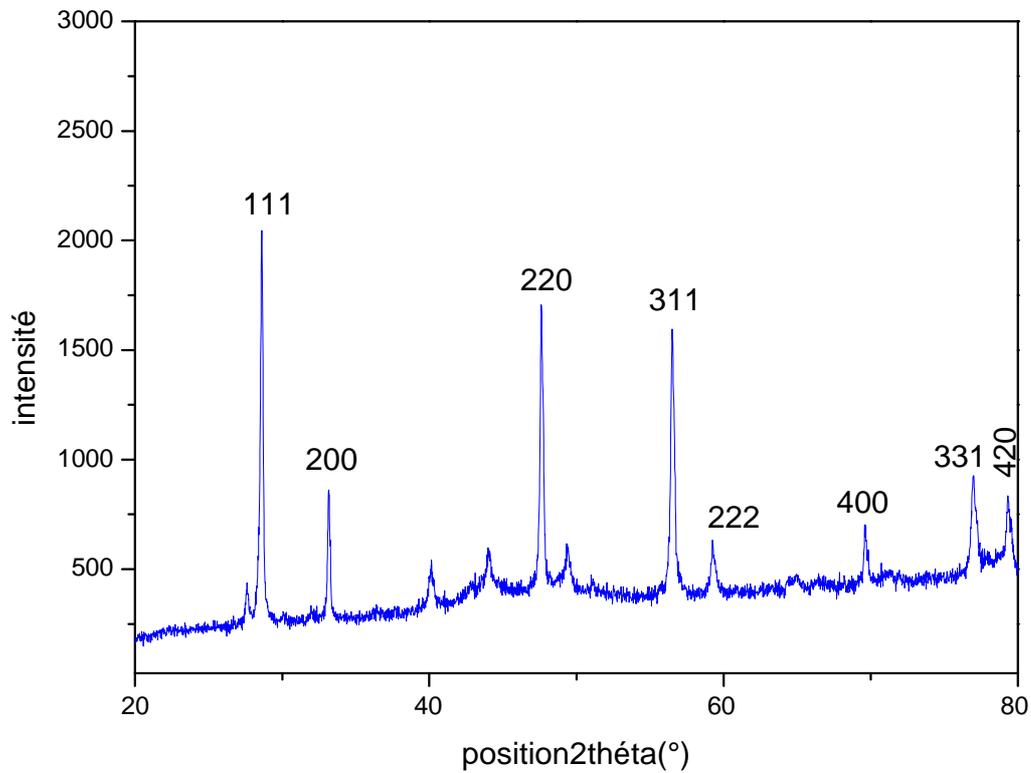
La figure 28 montre le spectre de diffraction des rayons X obtenu pour le chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Les résultats indiquent que tous les pics de diffraction dans ce dernier peuvent être facilement indiqués sur la structure cubique (groupe d'espace :  $\text{Pm}3\text{m}$  et numéro de groupe d'espace est (221)) et ce compatible au dossier standard de diffraction de poudre de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  avec des paramètres de maille :  $a = b = c = 3,8771 \text{ \AA}$  [58].



**Figure 28** : Diffractogramme des rayons X de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$

### 2. 2. 1. Analyse structurale de d'oxyde de praséodyme $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$

La figure 29 montre le spectre de diffraction des rayons X obtenu pour l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Tous les pics discernables de diffraction dans ce modèle peuvent être aisément indexés. Sur la structure cubique (groupe d'espace :  $\text{Fm}/3\text{m}$  (225)) de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  compatible au dossier Standard de diffraction de poudre de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  avec le paramètre de maille  $a = 0,54678 \text{ nm}$  [59]. Les pics élevés et pointus du diffractogramme obtenue indiquent que les particules de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ont une parfaite cristallinité. Aucun pic d'impureté n'a peut être détecté dans l'analyse de DRX de l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , qui indique que les particules  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ont des phases pures [60]. Les positions des pics de diffraction des rayons X de l'oxyde de praséodyme sont comparées avec un spectre de référence dans le tableau 7.



**Figure 29** : Diffractogramme des rayons X l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$

**Tableau 7** : Comparaison des positions des pics de diffraction des rayons X de l'oxyde de praséodyme avec un spectre de référence.

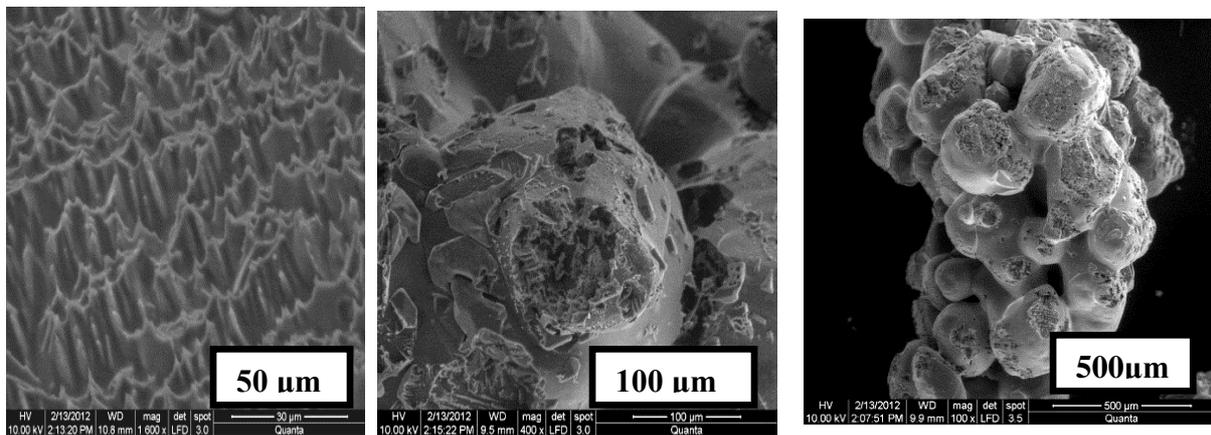
Indices de Miller (hkl)	$2\theta$ (°) référence	$2\theta$ (°) échantillon	I (%) référence	I (%) échantillon
111	28,250	28,610	100,0	100
200	32,740	33,177	28,0	32
220	46,995	47,618	30,0	73
311	55,708	56,489	24,0	66
222	58,426	59,262	4,0	12
400	68,590	69,647	3,0	14
331	75,734	76,955	5,0	25
420	78,085	79,325	4,0	20

## 2. 3. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage MEB couplé à l'EDX

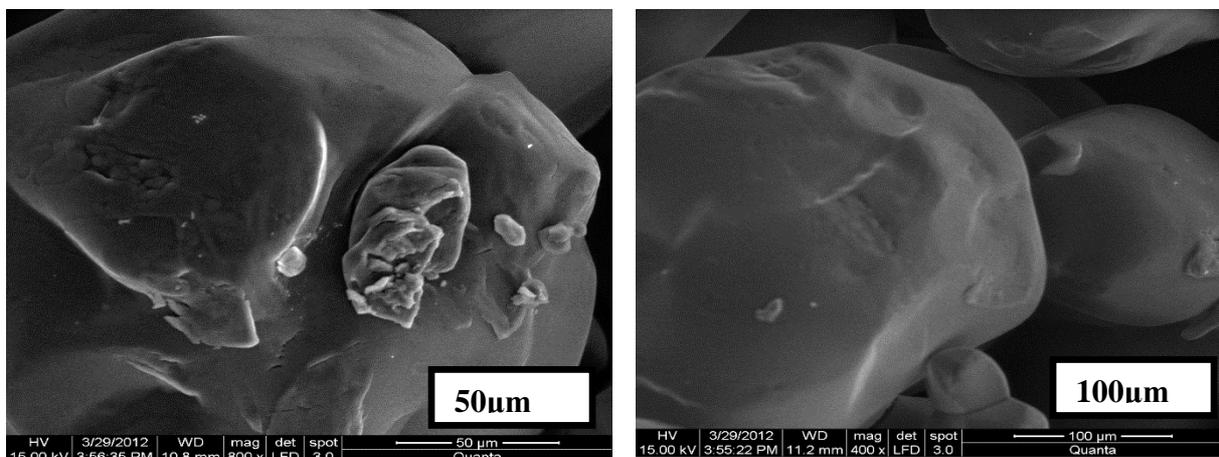
### 2. 3. 1. Observation au microscope de $\text{NH}_4\text{Cl}$

L'examen des micrographies de particules  $\text{NH}_4\text{Cl}$  confirme les résultats obtenus par la diffraction des rayons X. Les micrographies de ce composé (figures 30 et 31) sont très similaires à celles rapportées dans la littérature [61].

On observe des cristallites de formes cubiques typiques. Les cristaux présentent une seule phase avec des formes géométriques régulières et bien définies. Les différentes particules possèdent des cristallites dont la taille varie entre 50  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$



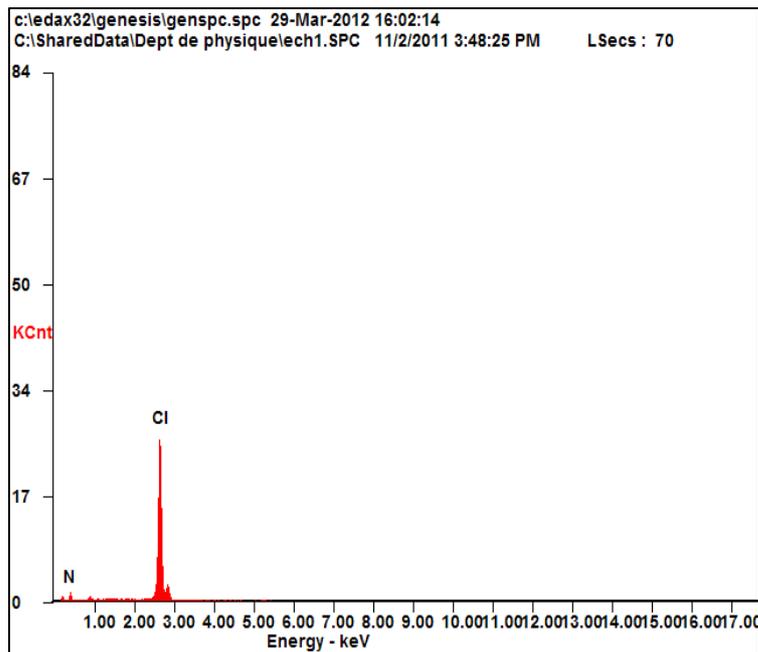
**Figure 30** : Micrographies électroniques à balayage de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



**Figure 31**: Micrographies MEB couplé à l'EDX de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

La figure 32 montre l'analyse d'énergie-dispersive de la spectroscopie aux rayons X (EDX) qui a été exécutée pour étudier l'analyse de la composition chimique des particules de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Les résultats indiquent que ces particules sont composées essentiellement de l'azote N (50,81 %) et d'autre élément qui est le chlore (49,19 %). Par conséquent, les particules de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  contiennent des éléments seulement de Cl et N sans d'autres éléments d'impureté comme c'est confirmé par le résultat de DRX.

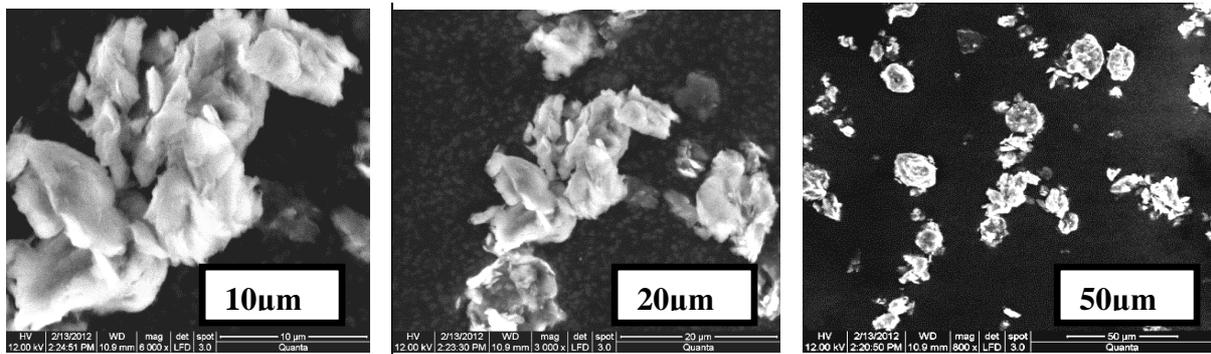


Element	Wt %	At %
N K	28.98	50.81
Cl K	71.02	49.19

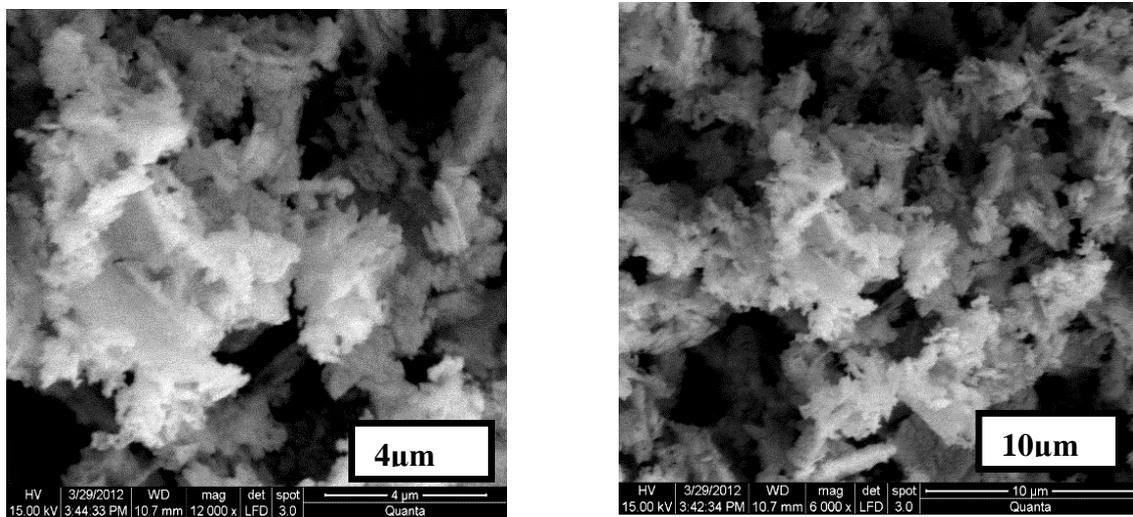
**Figure 32 :** Analyse EDX de particules de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### 2. 3. 2. Observation au microscope de $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$

Les figures 33 et 34 montrent les morphologies des particules de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . On peut voir que beaucoup de particules présentent une morphologie relativement uniforme. Le diamètre et la longueur moyens étaient  $10\ \mu\text{m}$  et  $20\ \mu\text{m}$  et  $50\ \mu\text{m}$ .

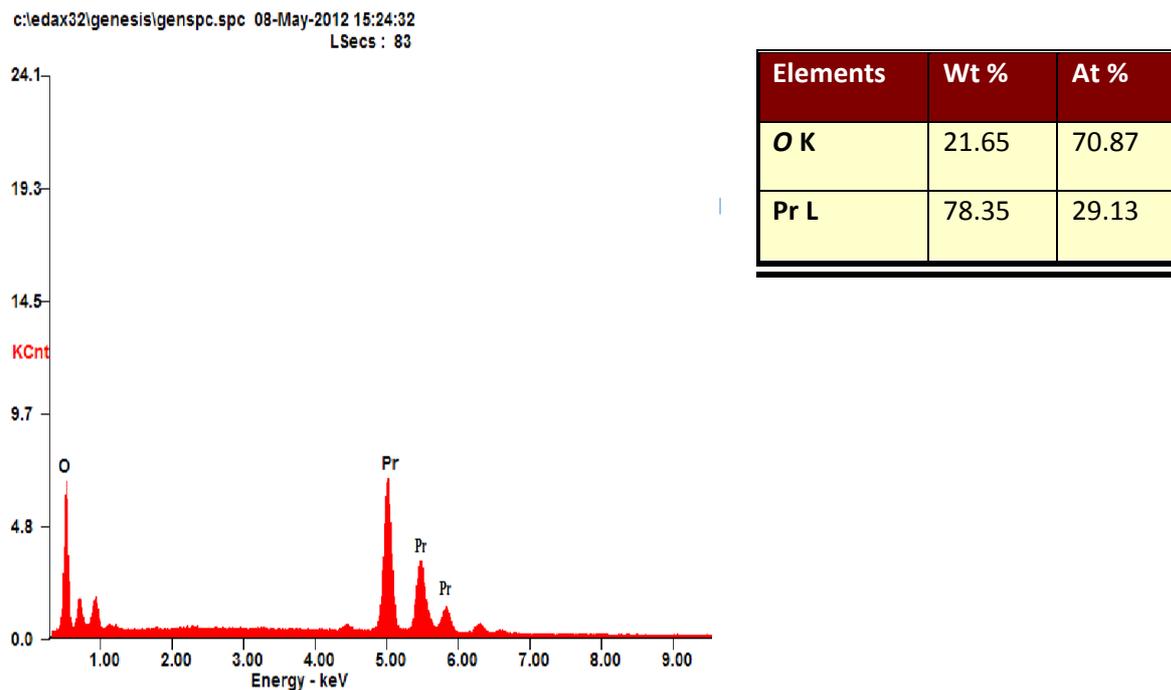


**Figure 33 :** Micrographies électronique à balayage de l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$



**Figure 34 :** Micrographies MEB couplé à l'EDX de l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$

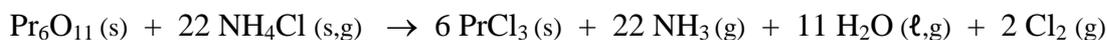
L'analyse d'énergie-dispersive de la spectroscopie aux rayons X (EDX) a été exécutée pour étudier l'analyse de la composition chimique des particules de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (figure 35). On observe que l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  est composé essentiellement de praséodyme (38,39 %) et de l'oxygène (61,61%). Par conséquent, les particules  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  contiennent des éléments seulement de Pr et d'O sans d'autres éléments d'impureté comme c'est confirmé par le résultat de DRX [60].



**Figure 35:** Analyse EDX de particules de l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$

### 3. Détermination et optimisation des paramètres de synthèse

La réaction de synthèse de trichlorure de praséodyme  $\text{PrCl}_3$  à partir de l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  peut être symbolisée par l'équation bilan :



Dans ce travail, nous avons étudié l'effet du temps contact, de la stœchiométrie, et l'effet 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 0 à 120 minutes en maintenant les deux paramètres constants : proportions stœchiométriques des réactifs en moles [1 : 22] 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 de trichlorure de praséodyme obtenu à la fin de chaque expérience est déterminée par la méthode de dosage complexométriques. On réalisera pour chaque expérience trois essais. En suite, on calcule le rendement de la réaction.

Le calcul du rendement permet de déterminer l'efficacité d'une synthèse chimique. L'intérêt du chimiste sera 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 synthèses (filtration, séchage, ...). Le rendement de la réaction, noté  $R$ , est défini par :

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

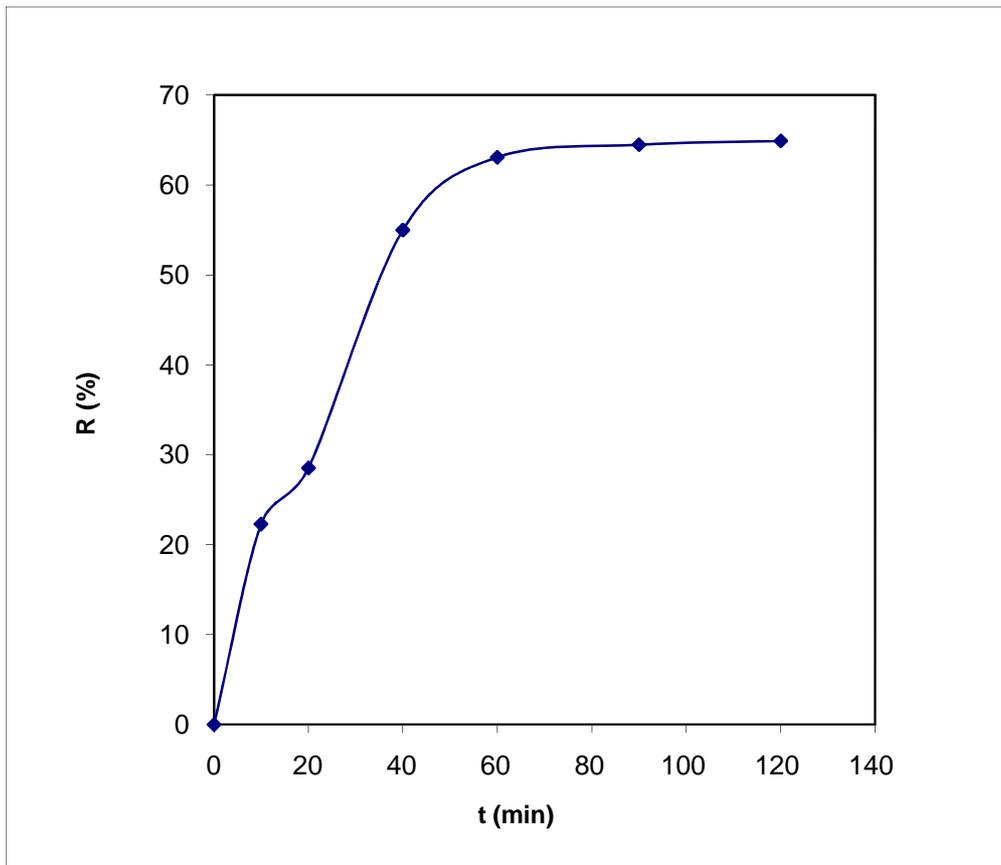
La masse de produit obtenu est la masse synthétisée.

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 36)

**Tableau 8** : Résultats de titrage complexométrique de  $\text{Pr}^{3+}$  par l'EDTA lorsque le temps varie

Temps de contact t (min)	Volumes de solution titrante V (ml)	Volume moyen $V_m$ (ml)	Masse (g) théorique de $\text{PrCl}_3$	Masse (g) expérimentale de $\text{PrCl}_3$	Rendement de la réaction R (%)
10	$V_1=10,5$ $V_2=10,5$ $V_3=10,4$	10,46	0,11619	0,02586	22,27
20	$V_1=13,4$ $V_2=13,4$ $V_3=13,4$	13,4	0,11619	0,03313	28,51
40	$V_1=26,1$ $V_2=26,1$ $V_3=25,0$	26,06	0,11619	0,06444	55,45
60	$V_1=29,7$ $V_2=29,7$ $V_3=29,6$	29,66	0,11619	0,07334	63,11
90	$V_1=30,3$ $V_2=30,3$ $V_3=30,3$	30,3	0,11619	0,07492	64,48
120	$V_1=30,5$ $V_2=30,5$ $V_3=30,5$	30,5	0,11619	0,07542	64,90



**Figure 36 :** Variation du rendement en fonction du temps.

D'après les résultats, on observe une augmentation du rendement de la réaction R (%) en fonction du temps jusqu'à 60 min. Au delà, on constate que le rendement se stabilise à une valeur moyenne de 64,48 %. Le temps de contact optimal est donc  $t = 60$  minutes.

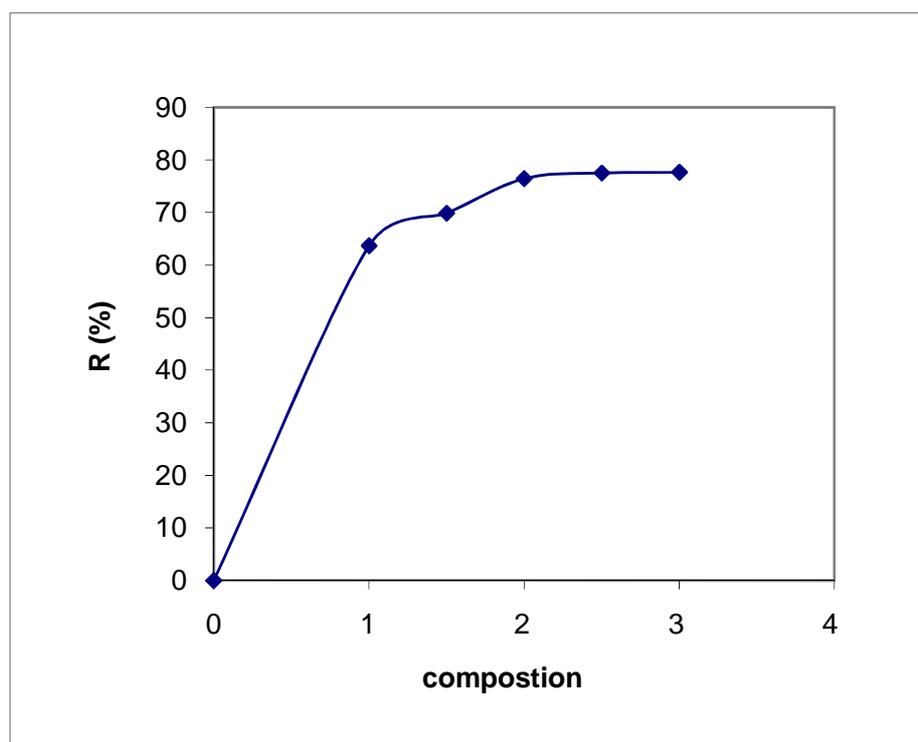
### 3. 2. Influence de la stœchiométrie

L'influence de l'excès de réactif de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sur le rendement de la réaction, a été étudiée en faisant varier la stœchiométrie en moles de [1 : 22] jusqu'à [1 : 66], en maintenant les deux autres paramètres constants ( $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$  et  $t = 60\text{ min}$ ).

Les résultats expérimentaux obtenus pour l'effet de la stœchiométrie sur le rendement de la réaction sont récapitulés dans le tableau 9 et représentés graphiquement (figure 37).

**Tableau 9** : Résultats de titrage complexométrique de  $\text{Pr}^{3+}$  par l'EDTA lorsque stœchiométrie varie

Composition chimique (moles)	Volumes de solution titrante V (ml)	Volume moyen $V_m$ (ml)	Masse (g) théorique de $\text{PrCl}_3$	Masse (g) expérimentale de $\text{PrCl}_3$	Rendement de la réaction R (%)
[1 : 22]	$V_1=10,5$ $V_2=10,5$ $V_3=10,4$	10,46	0,11619	0,02586	22,27
[1 : 33]	$V_1=32,9$ $V_2=32,9$ $V_3=32,8$	32,83	0,11619	0,08118	69,86
[1 : 44]	$V_1=36,0$ $V_2=35,9$ $V_3=35,9$	35,93	0,11619	0,08884	76,46
[1 : 55]	$V_1=36,4$ $V_2=36,5$ $V_3=36,4$	36,43	0,11619	0,09008	77,52
[1 : 66]	$V_1=36,5$ $V_2=36,5$ $V_3=36,5$	36,5	0,11619	0,09025	77,67



**Figure 37** : Variation du rendement en fonction de la stœchiométrie.

D'après les résultats, on observe une augmentation du rendement de la réaction R (%) en fonction de l'excès de la masse du réactif  $\text{NH}_4\text{Cl}$  jusqu'à la composition en moles [1 : 44]. Au delà, on constate que le rendement se stabilise à une valeur moyenne de 76,46 %. Les proportions optimales sont donc en moles [1 : 44].

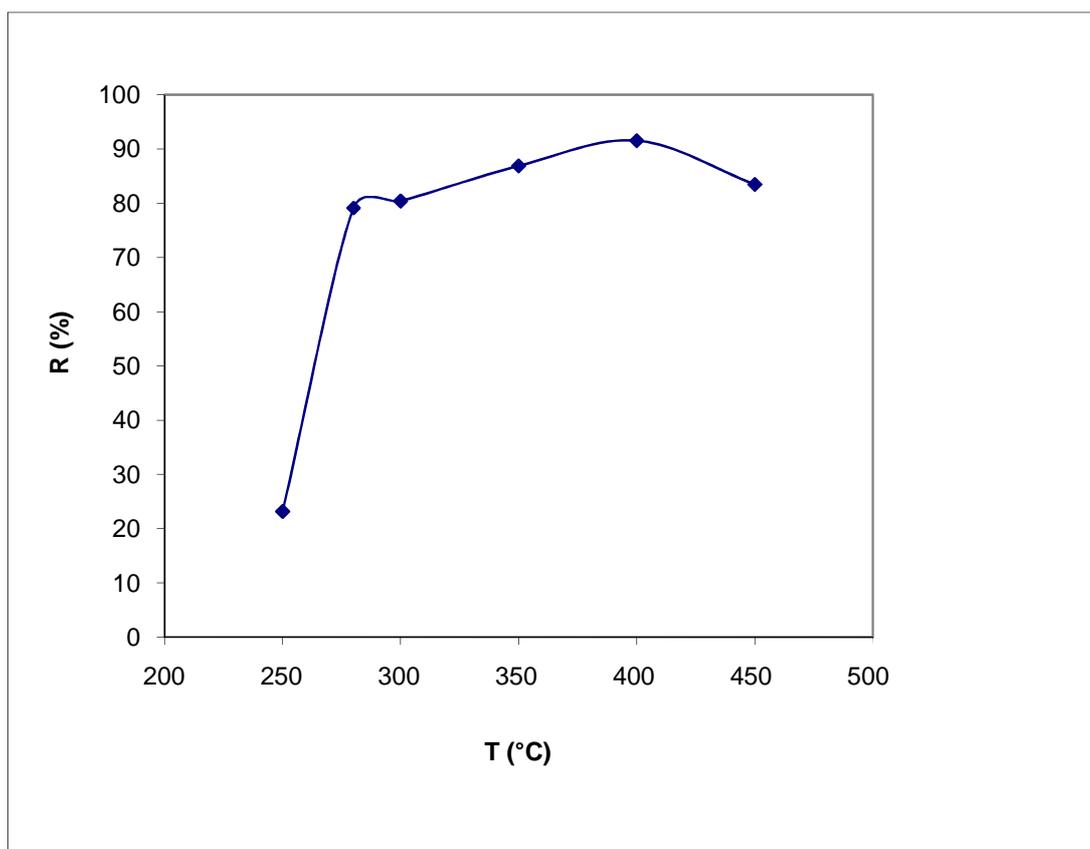
### 3. 3. Influence de la température

L'influence de la température sur le rendement de la réaction à été étudiée en faisant varier celle-ci de 250 °C à 450 °C, en maintenant les deux autres paramètres constants (stœchiométrie en moles [1 : 44] et t = 60 min).

Les résultats expérimentaux obtenus pour l'effet de la température sur le rendement de la réaction sont récapitulés dans le tableau 10 et représentés graphiquement (figure 38)

**Tableau 10** : Résultats de titrage complexométrique de  $\text{Pr}^{3+}$  par l'EDTA lorsque la température varie

Température (°C)	Volumes de solution titrante V (ml)	Volume moyen $V_m$ (ml)	Masse (g) théorique de $\text{PrCl}_3$	Masse (g) expérimentale de $\text{PrCl}_3$	Rendement de la réaction R (%)
250	$V_1=10,6$ $V_2=11,2$ $V_3=10,9$	10,9	0,11619	0,02695	23,20
280	$V_1=37,2$ $V_2=37,2$ $V_3=37,2$	37,2	0,11619	0,09198	79,165
300	$V_1=37,8$ $V_2=37,8$ $V_3=37,8$	37,8	0,11619	0,09347	80,44
350	$V_1=40,9$ $V_2=40,8$ $V_3=40,8$	40,83	0,11619	0,10096	86,89
400	$V_1=43$ $V_2=42,9$ $V_3=42,9$	42,93	0,11619	0,10615	91,36
450	$V_1=39,3$ $V_2=39,2$ $V_3=39,2$	39,23	0,11619	0,09700	83,49



**Figure 38** : Variation du 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 400 °C. Au-delà, on constate que le rendement diminue légèrement. Ceci est vraisemblablement dû aux pertes de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dues à sa forte sublimation aux températures élevées. L'excès de ce réactif ne peut récompenser ces pertes. Le rendement maximal correspond à 91,36 %. La température optimale est donc  $T = 400$  °C.

En tenant compte des observations précédentes, nous pouvons conclure que les paramètres de réaction de synthèse optimale sont donc :

Température  $T = 400$  °C

Stoechiométrie en moles [1 : 44].

Temps de contact :  $t = 60$  minutes

## **CONCLUSION**

## CONCLUSION

Ce travail a pour objectif la détermination et l'optimisation des paramètres de synthèse de trichlorure de praséodyme  $\text{PrCl}_3$ . Cette étude comporte la mise en place d'une installation complète pour la synthèse par voie sèche (sous gaz inerte) de trichlorure de praséodyme  $\text{PrCl}_3$  à partir de l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et le chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solide. Ces deux réactifs constituent la matière première dans la synthèse des trihalogénures.

L'influence des différents paramètres de synthèse (température, temps de contact et composition chimique) sur le rendement de la réaction a été ainsi étudiée dans ce mémoire.

Dans un premier lieu, les réactifs utilisés dans la synthèse, sont caractérisés par différentes techniques d'analyses à savoir : l'analyse thermique (ATG – DTG), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDX et la diffraction des rayons X (DRX). Ces différentes techniques de caractérisation nous ont permis de contrôler la pureté, déterminer certaines propriétés physico-chimiques et le comportement thermique des réactifs de départ.

Préalablement, une approche thermodynamique a été réalisée pour étudier la faisabilité de la réaction de synthèse. Le résultat du calcul montre que la réaction est exothermique sur tout le domaine de température étudié et que l'enthalpie libre standard de réaction est très négative. La réaction est donc spontanée (totale) dans les conditions standard.

De plus, l'enthalpie libre standard de réaction diminue avec la température. Donc l'augmentation de la température favorise la synthèse du trichlorure de praséodyme.

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  $T = 400\text{ °C}$

Stœchiométrie en moles [1 : 44].

Temps de contact :  $t = 60$  minutes

Pour laquelle le rendement de la réaction atteint 91,36 %.

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  $\text{LnOX}$  par exemple ( $\text{Ln}$  = lanthanide et  $\text{X}$  = 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 pouvant être utilisés pour une étude physico-chimique et thermodynamique.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R.A. Sharma, R.A. Roge, J. Am.Ceram. Soc., 75 (9) (1992) 2484.
- [2] E.W. Dewing, G.M. Haarberg, S. Rolseth, L. Ronne, J. Thonstad, N.A. Aalberg, Metal. Mat. Trans.B, 26B (1995) 81.
- [3] Y. Okamoto, F. Kobayashi, T. Ogawa, J. Alloys Comp., 271-273 (1998) 355
- [4] 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)
- [5] T. Ogawa, M. Igarashi, High Temp. Material Processes 2 (1999) 587
- [6] 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
- [7] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz and W. Szczepaniak, Thermochem. Acta. 236 (1994) 67.
- [8] L. Rycerz, E. Ingier-Stocka, M. Berkani and M. Gaune-Escard, Thermodynamic Functions of Congruently Melting Compounds Formed in the CeBr<sub>3</sub>-KBr Binary System, J. Chem. Eng. Data (2007), 52, 1209 -1212.
- [9] L. Rycerz, E. Ingier-Stocka, M. Berkani and M. Gaune-Escard, Thermodynamic Functions of CeBr<sub>3</sub> and Congruently Melting M<sub>3</sub>CeBr<sub>6</sub> Compounds (M = Rb, Cs), J. Chem. Eng. Data (2008), 53,1453 -1457
- [10] Elvira Peringer, Chirag Tejuja, Michael Salzinger, Angeliki A. Lemonidou, Johannes A. Lercher. On the synthesis of LaCl<sub>3</sub> catalysts for oxidative chlorination of methane. Applied Catalysis A : General, (2008), 350, 178-185.
- [11] R C. Oliveira, C. Jouannin, E. Guibal, O. Garcia Jr, «Samarium(III) and praseodymium(III) biosorption on Sargassum sp. : Batch study », Process Biochemistry 46 (2011) 736–744.

- [12] C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC Press, Boca Raton-London-New York-. Washington, D.C., (2005).
- [13] Parker, J.G. and Baroch, C.T. (eds.) (1971) The Rare Earth Elements, Yttrium and Thorium — A Materials Survey, Bureau of Mines Information Circular 8476, U.S. Department of the Interior, Washington, D.C..
- [14] D.C. Hedrick, J.B. (1997) Rare earth metal prices in the U.S. ca. 1960 to 1994, J. Alloys and Compounds, 250:471
- [15] 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).
- [16] Alain LÉVÊQUE et Patrick MAESTRO, Editions Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, **J6 630**.
- [17] H. W. HARRAH, Rare earth concentration at molybdenum corporation of America. Deco Trefoil (USA), 9, nov-déc. (1967).
- [18] HIRSCHHORN (I.S.). – Commercial production of rare earth metals by Fused salt electrolysis. J. Metals (USA), p. 19-22, mars (1968).
- [19] F. SEON et coll. – Procédé de préparation électrolytique de terres rares ou de leurs alliages et dispositif pour la mise en œuvre de ce procédé. Rhône-Poulenc, brevet n° 184 515, 7 déc. (1984).
- [20] Y. BERTAUD – Procédé de préparation d'alliages-mères de fer et de néodyme par électrolyse de sels oxygénés en milieu fluorure. Aluminium Pechiney, brevet français n° 2 614 319, 21 avril (1987).
- [21] R. A. SHARMA et R. N. SEEFURTH – A molten salt process for producing neodymium metal. Light Metals, p. 749-55 (1988).
- [22] Th. GOLDSCHMIDT AG ; brevet allemand n° 2 303 697 (1973).
- [23] R. E. CECH – Cobalt-rare earth intermetallic compounds produced by calcium hybride reduction of oxides. J. Met., 26 (2), p. 32-35 (1974).
- [24] Andres Y, Thouand G, Boualam M, Mergeay M. Factors influencing the biosorption of gadolinium by microorganisms and its mobilization from sand. Appl Microbiol Biotechnol (2000) ; 54 : 262 – 7.
- [25] Rao TP, Kala R. On-line and off-line preconcentration of trace and ultratraceamounts of lanthanides. Talanta (2004) ;63 : 949–59.

- [26] H. F. LINEBARGER et T. K. McCLUHAN – The role of rare earth elements in the production of nodular iron. ACS Symposium Series (USA), 164, p. 20 (1981).
- [27] I. S. HIRSCHHORN – The rare earth metals, new applications. Chem. Tech. (USA), 5, p. 314 (1971).
- [28] D. N. WALLACE – The use of rare earth elements in zeolite cracking catalysts. ACS Symposium Series (USA), 164, p. 101 (1981).
- [29] J. G. NUNAN, H. J. ROBOTA, M. J. COHN et S. A. BRADLEY – Physico-chemical properties of Ce-containing three-way catalysts and the effect of Ce on catalyst activity. Dans : Catalysis and automotive pollution control II, Elsevier Ed., p. 221 (1992).
- [30] A. F. DIWELL, R. R. RAJARAM, H. A. SHAW et T. J. TRUEX – The role of ceria in three way catalysts. Dans : Catalysis and automotive pollution control II, Elsevier Ed., p. 13 (1992).
- [31] J. C. GADEA – Les terres rares dans l'industrie du verre. L'Industrie Céramique, 854, nov. (1990).
- [32] M. LACZKA et L. STOCH – Rare earth elements as components of special glasses. J. Less Common Metals (NL), 166, p. 139 (1990).
- [33] R. V. HERRIGAN – Rare earth polishing compounds. ACS Symposium Series (USA), 164, p. 101 (1981).
- [34] R. STEVENS – Zirconia and zirconia ceramics. Document publié par Magnesium Elektron Ltd-Manchester (GB), p. 1 (1986).
- [35] G. BLASSE – Rare earth spectroscopy in relation to materials science. Mat. Chem. Phys. (NL), 31, p. 3 (1992).
- [36] K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by North-Holland Publishing Company, (1979).
- [37] Baetslé, L. H. (Ed.), (1999). Actinide and Fission Products Partitioning and Transmutation. OECD/NEA.
- [38] T. Markus, U. Nieman, K. Hilpert, J. Phys. Chem. Solids 66 (2005) 372 – 375.
- [39] Hilpert, K., Niemann, U., (1997). Thermochem. Acta. 299, 49–57.
- [40] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, Thermochem. Acta, 236 (1994) 67 – 80.
- [41] L. Rycerz, M. Gaune-Escard, Z. Naturforsch., 56a (2001) 859 – 864.
- [42] 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).

- [43] W., Intelligent Controls, Inc., Amawalk, New York, USA., ICDD Grant-in id, (1991).
- [44] David R. Lide, « The Handbook of Chemistry and Physics », Copyright Taylor and Francis Group LLC (2007).
- [45] Talanta review « present state of complexometry –IV, determination of rare earths » (1967).
- [46] Fabienne Rafflegeau, Francois Brinon –Aiodat, chimie inorganique et générale, Dunod, Paris, (1999).
- [47] MENDHAM.DENNEY.BARNES.THOMAS. Analyse chimique quantitative de Vogel De Boeck, Larcier s.a. (2006).
- [48] Violaine Philippin I “mise en évidence d’un changement de stœchiométrie du complexe carbobonate limite au sein de la série des lanthanides (III)” thèse doctorat, université PARIS SUD XI (2007).
- [49] N. Broll, Techniques de L’ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, PE 1080.
- [50] H. Paqueton et J. Ruste, Techniques de L’ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, PE 865.
- [51] SKOOG.WEST.HOLLER « CHIMIE ANALYTIQUE » De Boeck larcier (1997).
- [52] Fabienne Rafflegeau, Francois Brinon –Aiodat, chimie inorganique et générale, Dunod, Paris, (1999).
- [53] Sébastien GIROUX, « aspects structuraux et thermodynamiques de la complexation en solution aqueuse de lanthanides trivalents par des Dérivés Hydrophobes de l’acide Tartrique, par l’acide Gluconique et des molécules apparentées .perspectives pour l’extraction liquide-liquide de ces cations », Thèse de Doctorat de l’Université Henri Poincaré, Nancy 1 (1999).
- [54] G. Adachi, N. Imanaka, and Z. C. Kang, « Binary Rare Earth Oxides », Kluwer Academic, Dordrecht, (2004).
- [55] W. Gong, M. Gaune-Escard, L. Rycerz, « Thermodynamic assessment of LiCl–NdCl<sub>3</sub> and LiCl–PrCl<sub>3</sub> quasi-binary systems », Journal of Alloys and Compounds 396 (2005) 92–99.
- [56] CHEN Hua-ni, SUN Yan-hui, FU Yuan-xiang , « Direct Preparation of Anhydrous Lanthanide Chlorides from Lanthanide Oxides Chlorinated by NH<sub>4</sub>Cl », Chinese Rare Earths, (2008) issue 2, page : 54-59
- [57] Lin Ma, Wei-Xiang Chen, Jie Zhao, Yi-Fan Zheng, « Synthesis of Pr(OH)<sub>3</sub> and Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> nanorods by microwave-assisted method: Effects of concentration of alkali and microwave heating time », Journal of Crystal Growth 303 (2007) 590–596
- [58] Sirdeshmukh, D.B., Deshpande, V.T., Acta Crystallogr., Sec. B, 26, 295, (1970).
- [59] Schreiner, W., Intelligent Controls, Inc., Amawalk, New York, USA., ICDD Grant-in-

Aid, (1991).

[60] M. Shamshi Hassan, M. Shaheer Akhtar, Kyung-Bo Shim, O-Bong Yang, « Morphological and Electrochemical Properties of Crystalline Praseodymium Oxide Nanorods », *Nanoscale Res Lett* 5 (2010) 735–740.

[61] Sang-Do Yeo, Jae-Ho Choi, Tae-Jong Lee, Crystal formation of BaCl<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub>Cl using a supercritical fluid antisolvent, « *Journal of Supercritical Fluids* 16 (2000) 235–246.

**Résumé :** Dans ce travail, nous avons synthétisé le trichlorure de praséodyme  $\text{PrCl}_3$  à partir de l'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ces deux réactifs constituent la matière première dans la synthèse des trihalogénures. Cette étude comporte la mise en place d'une installation complète pour la synthèse d'halogénures de lanthanides par voie sèche (sous gaz inerte). Les réactifs utilisés dans la réaction de synthèse, sont caractérisés par différentes techniques d'analyses à savoir : l'analyse thermique (ATG – DTG), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDX et la diffraction des rayons X (DRX). Ces différentes techniques de caractérisation nous ont permis de contrôler la pureté, déterminer certaines propriétés physico-chimiques et le comportement thermique des réactifs de départ. La quantité du produit synthétisé  $\text{PrCl}_3$  a été déterminée en utilisant la méthode de titrage complexométrique. L'influence des différents paramètres de synthèse (température, temps de contact et composition chimique) sur le rendement de la réaction a été ainsi étudiée. Les résultats montrent que les paramètres de réaction de synthèse optimale sont : température  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ , temps de contact  $t = 60$  minutes et stœchiométrie en moles [1 : 44]. Pour laquelle le rendement de la réaction atteint 91,36 %.

**Mots-clés :** Trichlorure de praséodyme, synthèse d'halogénures de lanthanide et rendement de réaction.

**Abstract:** In the present work, we have synthesized praseodymium (III) chloride,  $\text{PrCl}_3$  from the praseodymium oxide,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  by dry method in the presence of ammonium chloride,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . This study includes the establishment of an assembly synthesis under inert gas. The reagents used in the synthesis reaction are characterized by various analytical techniques including: thermal analysis (TG - DTG), scanning electron microscopy (SEM) coupled with EDX and the X-ray diffraction (XRD). These various characterization techniques have allowed us to control the purity, determine some physicochemical properties and thermal behavior of reagents. The chemical analysis of praseodymium (III) chloride was performed by a complexometric titration with standard EDTA. The influence of various synthesis parameters (temperature, contact time and chemical composition) on the reaction yield was studied and the optimum conditions for synthesis were thus determined and discussed. The results show that the optimum conditions for synthesis of praseodymium (III) chloride are: temperature  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ , contact time  $t = 60$  min and stoichiometry in moles [1: 44]. For which the reaction yield reached 91.36 %.

**Keywords:** Praseodymium (III) chloride, synthesis of lanthanide halides and reaction yield.

**الخلاصة :** في هذا العمل، أنتجنا ثلاثي كلوريد البراسيوديوميوم  $\text{PrCl}_3$  بواسطة أكسيد البراسيوديوميوم  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  و كلوريد الألمونيوم  $\text{NH}_4\text{Cl}$  و بطريقة جافة. وهذان الكواشف يشكلان المواد الخام لإنتاج الهاليدات. هذه الدراسة تحتوي على إنشاء نظام متكامل لإنتاج الهاليدات اللانثينيدات بطريقة جافة (تحت غاز خامل). الكواشف المستخدمة، موصوفة من خلال تقنيات تحليلية مختلفة بما في ذلك : التحليل الحراري (TG - DTG) ، المجهر الإلكتروني (SEM) مقرونا (EDX) و حيود الأشعة السينية (XRD). هذه التقنيات سمحت لنا بمراقبة النقاء ، وتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية وبعض السلوك الحراري للمواد المتفاعلة. تم إجراء التحليل الكيميائي لكلوريد البراسيوديوميوم  $\text{PrCl}_3$  من قبل المعايرة complexometric تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة (درجة الحرارة، زمن الاتصال والتركيب الكيميائي) على محصول التفاعل وأظهرت النتائج أن العوامل المثلى هي: درجة الحرارة 400 درجة مئوية، و زمن الاتصال 60 دقيقة والتركيب الكيميائي [1 : 44]. حينها بلغ محصول التفاعل 91,36 %.

**كلمات البحث :** ثلاثي كلوريد البراسيوديوميوم، إنتاج الهاليدات اللانثينيدات و محصول التفاعل