



## Mémoire de Master

Présenté par :

- IBESSATEN Louiza
- LAHBIB Chabha

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

*Spécialité : Analyses Chimiques*

**Thème :**

***Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur le rendement de la réaction de synthèse du tribromure de gadolinium.***

Soutenu le : 27/06/2016

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
ZAMOUCHE Abdelmalek	Génie des Procédés	Président
BOUNOURI Yassine	Chimie	Examineur
BERKANI Madjid	Chimie	Encadreur
HAROUNE Salima	Génie des Procédés	Co-Encadreur

2015-2016

# Remerciements

*Au nom d'Allah le tout puissant qui nous a accordé force et patience pour accomplir ce travail.*

*On tient à exprimer nos vifs remerciements pour notre encadreur Mr Berkani et Co-promotrice M<sup>me</sup> Haroune d'avoir accepté de nous encadrer pour notre projet de fin d'études, ainsi que pour leurs précieux conseils et remarquables aides.*

*Ainsi qu'au Directeur du Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse Mr Soualah et L'ingénieur du laboratoire Mr Bouhali qui nous ont accueillis et guidés au Laboratoire de thermodynamique.*

*Sans oublier, nous sincères remerciements à tout le membre de jury.*

*Enfin, nous remercions tout particulièrement nos parents et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à élaborer ce travail.*

*Qu'ils trouvent ici l'expression de nos profondes gratitude et respects.*

# Dédicace

*J'ai l'honneur de dédier ce travail :*

*À mon cher père qui est à mes côtés dans tout mon cursus  
universitaire.*

*À mes chers frères qui m'ont soutenu dans le meilleur  
comme dans le pire.*

*À mes tantes qui m'ont offert leurs grands soutiens et  
conseils.*

*Sans oublier mes cousins et cousine.*

*À ma binôme*

*Mes chers amis*

*À mon encadreur et Co-promotrice*

*Et à toute la promotion d'analyse chimique*

*Et à toutes les personnes qui ne sont pas là, et ont fait  
beaucoup pour que je sois ou j'en suis.*

*L. Chabha*

# Dédicace

*J'ai l'honneur de dédier ce travail :*

*À mes très chers parents adorés qui m'ont soutenu et  
encouragé*

*À ma chère sœur,*

*À toute ma famille,*

*À mes amis,*

*À ma binôme*

*À toute personne qui a participé de près ou de loin pour  
l'accomplissement ce travail.*

*À mon encadreur et Co-promotrice*

*Et à toute la promotion d'analyse chimique*

*I.Louiza*

## Sommaire

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
--------------------------	----------

### Chapitre I

#### Partie I : généralités sur les lanthanides

1. Définition :.....	3
2. Propriétés des lanthanides.....	4
3. Applications des lanthanides :.....	5
3.1. Applications liés aux propriétés optiques.....	5
3.2. Applications liés aux propriétés chimique et structural.....	6
3.3. Applications liés aux propriétés magnétiques.....	8
3.4. Applications liés aux propriétés électriques te nucléaire.....	8
4. Gadolinium.....	9
4.1. Histoire du gadolinium.....	9
4.2. Définition.....	9
4.3. Principaux secteurs d'usages.....	10
5. Types de gisements.....	11
5.1. Gisements associés aux carbonatites.....	11
5.2. Gisements associés aux complexes intrusifs et per-alcalins.....	13
5.3. Gisements associés aux formations du fer (type fer-oxyde).....	13
5.4. Gisements associés à dépôts alluviaux (placers).....	14
5.5. Gisements associés à des veines métasomatiques.....	14
5.6. Gisements associés aux complexes intrusifs hyperalcalins.....	15
6. Minerais.....	15
7. Extraction des lanthanides.....	16
8. Disponibilité des terres rares.....	21
9. Production des terres rares.....	21
10. prix des terres rares.....	22
11. Recyclages des terres rares.....	23

## **Partie II : Les halogénures de lanthanides**

2.1. Aperçu sur les halogénures de lanthanides.....	24
2.2. Application des halogénures de lanthanides.....	24
2.3. Synthèse des trihalogénures de lanthanides.....	25

## **Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales**

1. Le dispositif expérimental :.....	27
2. Synthèse de tri-bromure de gadolinium à vois sèche.....	28
2.1. Les paramètres étudiés.....	29
2.2. Les réactifs utilisés.....	29
2.3. Démarche expérimental.....	30
3. Analyse chimique par complexation des ions gadolinium.....	30
3.1. Matériels utilisés pour le titrage compléxométrique.....	30
3.2. Les réactifs utilisés pour le titrage compléxométrique.....	32
3.3. Méthode de dosage des ions gadolinium.....	33
4. Technique de caractérisation des réactifs par (TG-ATD).....	35
5. Grandeurs thermodynamiques.....	35

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

1. Aspect thermodynamique de la réaction.....	37
2. Caractérisations des réactifs.....	45
2.1. Analyse thermique du bromure d'ammonium.....	45
2.2. L'oxyde de gadolinium.....	46
3. Détermination des conditions optimales pour synthétise de bromure de gadolinium...46	
3.1. Influence du temps de contactes.....	46
3.2. Influence de la stœchiométrie.....	49
3.3. Influence de la température.....	51
<b>Conclusion.....</b>	<b>53</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>55</b>

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev.....	3
<b>Figure 2</b> : Gadolinium à l'état métallique.....	9
<b>Figure 3</b> : Mine à ciel ouvert à Mountain Pass.....	12
<b>Figure 4</b> : Le site de Bayan Obo.....	13
<b>Figure 5</b> : Olympic Dam (Australie).....	14
<b>Figure 6</b> : La bastnaésite.....	15
<b>Figure 7</b> : La monazite.....	16
<b>Figure 8</b> : Schéma du procédé Rhône-Poulenc de traitement de la monazite.....	18
<b>Figure 9</b> : Schéma du procédé Molycorp de traitement de la bastnaésite.....	20
<b>Figure 10</b> : Répartition de la production minière de Terres Rares par pays en 2014.....	22
<b>Figure 11</b> : Le dispositif expérimental.....	27
<b>Figure 12</b> : Le dispositif pour le titrage complexométrique.....	31
<b>Figure 13</b> : Structure de l'EDTA.....	32
<b>Figure 14</b> : Structure de l'orange de xylénol.....	33
<b>Figure 15</b> : Solution avant le titrage.....	34
<b>Figure 16</b> : Solution après le titrage.....	34
<b>Figure 17</b> : Enthalpie standard de réaction en fonction de la température.....	42
<b>Figure 18</b> : Entropie standard de réaction en fonction de la température.....	43
<b>Figure 19</b> : Enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température.....	44
<b>Figure 20</b> : Courbes de TG/DTG de bromure d'ammonium $NH_4Br$ obtenues à $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote.....	45
<b>Figure 21</b> : Variation du rendement en fonction du temps de contact.....	48
<b>Figure 22</b> : Variation du rendement en fonction la stœchiométrie.....	50
<b>Figure 23</b> : Variation du rendement en fonction la température.....	52

## **Liste des tableaux**

<b>Tableau 1</b> : Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents .....	4
<b>Tableau 2</b> : Prix des Terres Rares FOB Chine en US \$/kg .....	23
<b>Tableau 3</b> : Propriétés physico-chimiques des réactifs utilisés .....	29
<b>Tableau 4</b> : Grandeurs thermodynamiques de référence .....	36
<b>Tableau 5</b> : Grandeurs thermodynamiques standard à $T = 298\text{ K}$ .....	40
<b>Tableau 6</b> : Résultats de titrage de complexométrie de $Gd^{+3}$ par l'EDTA lorsque le temps varie .....	47
<b>Tableau 7</b> : Résultats de titrage de complexométrie de $Gd^{+3}$ par l'EDTA lorsque stœchiométrie varie .....	49
<b>Tableau 8</b> : Résultats de titrage de complexométrie de $Gd^{+3}$ par l'EDTA lorsque la température varie .....	51



# **INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

De par 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 commerciale 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]. En raison de leur ferromagnétisme, ils permettent de produire des aimants permanents aux propriétés relativement intéressantes : excellentes performances pour un poids et un encombrement faible ( $\text{SmCo}_5$ , Nd-Fe-B).

Le spectre étendu des applications technologiques de ces composés nécessite la connaissance fondamentale de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leurs propriétés thermodynamiques. Le degré de pureté des halogénures de lanthanides est primordial pour une étude thermodynamique et physico-chimique. Ces sels hygroscopiques disponibles dans le commerce contiennent une petite quantité d'eau et ne peuvent donc être utilisés pour cette étude. En outre, la présence de ces molécules d'eau dans ces sels peut être gênante dans certaines applications, ou utilisations des halogénures telles que par exemple, les procédés de production de métaux de terres rares ou d'alliages à base de terres rares. La synthèse d'halogénures de terres rares anhydres est donc l'étape préalable à franchir [7-9]. Les paramètres optimaux de synthèse des halogénures des lanthanides, restent à déterminer selon la nature du lanthanide [10].

Dans ce travail, on se propose de synthétiser le tribromure de gadolinium  $GdBr_3$  à partir de l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  par voie sèche en présence du bromure d'ammonium  $NH_4Br$ . Cette étude comporte la mise en place d'un montage de synthèse sous gaz inerte. L'influence de quelques paramètres physico-chimiques (temps de contact, composition chimique et température) sur le rendement de la réaction a été étudiée. Ce travail est divisé en trois chapitres :

- Le *premier* est une étude bibliographique concernant les lanthanides et les halogénures de lanthanides.
- Le *deuxième* chapitre est relatif à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation 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 BIBLIOGRAPHYQUE**

Partie I : Généralités sur les lanthanides

**1. Définition :**

L'Union internationale de chimie pure et appliquée définit les éléments de terres rares comme l'ensemble des 15 éléments chimiques du tableau périodique de numéro atomique 57 à 71 (les lanthanides), plus le scandium et l'yttrium [11]. Les lanthanides comprennent, par ordre de numéro atomique, le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhium, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium [12]. Les éléments de terres rares forment une famille très homogène de dix-sept éléments aux propriétés chimiques extrêmement voisines (Figure 1). On distingue les *terres cériques* (La, Ce, Pr et Nd) des *terres yttriques* (du Sm au Lu plus l'yttrium) [13]

1		atomic number										18																							
1		2		Symbol										2																					
1,007 - 1,009		4		standard atomic weight										4,003																					
3		4												5		6		7		8		9		10											
Li		Be												B		C		N		O		F		Ne											
6,938 - 6,997		9,012												10,80 - 10,83		12,00 - 12,02		14,00 - 14,01		15,99 - 16,00		18,99		20,18											
11		12												13		14		15		16		17		18											
Na		Mg												Al		Si		P		S		Cl		Ar											
22,99		24,31												26,98		28,08 - 28,09		30,97		32,05 - 32,06		35,44 - 35,46		39,95											
19		20		21		22		23		24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36	
K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr	
39,10		40,08		44,96		47,87		50,94		52,00		54,94		55,85		58,93		58,69		63,55		65,38(2)		69,72		72,63		74,92		78,96(3)		79,90		83,80	
37		38		39		40		41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53		54	
Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe	
85,47		87,62		88,91		91,22		92,91		95,96(2)		101,1		102,9		106,4		107,9		112,4		114,8		118,7		121,8		127,6		126,9		131,3			
55		56		57 - 71		72		73		74		75		76		77		78		79		80		81		82		83		84		85		86	
Cs		Ba		lanthanoids		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn	
132,9		137,3		lanthanoids		178,5		180,9		183,8		186,2		190,2		192,2		195,1		197,0		200,6		204,3 - 204,4		207,2		209,0							
87		88		89 - 103		104		105		106		107		108		109		110		111		112													
Fr		Ra		actinoids		Rf		Db		Sg		Bh		Hs		Mt		Ds		Rg		Cn													

Lanthanoids	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	138,9	140,1	140,9	144,2		150,4	152,0	157,3	158,9	162,5	164,9	167,3	168,9	173,1	175,0
Actinoids	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
		232,0	231,0	238,0											

Figure 1 : Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev [14].

**2. Propriétés des lanthanides :**➤ *Configuration électronique*

La configuration électronique des lanthanides correspond à celle du gaz rare le Xénon, à laquelle des électrons s'ajoutent sur les orbitales 4 *f*, 6 *s* et 5 *d* (Tableau 1). Elle varie de [Xe] 4f<sup>0</sup> 5d<sup>1</sup> 6s<sup>2</sup> à [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>1</sup> 6s<sup>2</sup> conduisant ainsi au remplissage progressif de la sous-couche 4f [15].

**Tableau 1 :** Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents.

Numéro atomique	Nom	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln <sup>3+</sup>
57	Lanthane	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]
58	Cérium	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>
59	Praséodyme	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>
60	Néodyme	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>
61	Prométhium	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>
62	Samarium	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>
63	Europium	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>
64	Gadolinium	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>
65	Terbium	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>
66	Dysprosium	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>
67	Holmium	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>
68	Erbium	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>
69	Thulium	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>
70	Ytterbium	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>
71	Lutécium	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>

➤ **Degré d'oxydation :**

Les électrons  $4f$  des lanthanides étant des électrons de cœur, l'état d'oxydation le plus stable (+3) est homogène pour toute la série et résulte de la perte des électrons  $6s$  et  $5d$  [15]. Certains lanthanides présentent des états d'oxydation autres que +III à savoir +II et +IV. Ce comportement s'explique par la contribution des orbitales  $f$  inoccupées, demi remplies ou totalement remplies sur la stabilité de l'élément considéré.

➤ **Rayon ionique :**

Le rayon ionique des lanthanides est lié au remplissage de l'orbital  $4f$ . Il diminue régulièrement le long de la série, pendant que le nombre d'électrons sur l'orbital  $4f$  augmente. Cette réduction est appelée contraction lanthanidique [16].

➤ **Propriétés magnétiques des lanthanides (III) :**

Tous les ions lanthanides possédant des électrons  $4f$  non appariés sont paramagnétiques. Seuls les cations lanthane ( $4f^0$ ) et lutétium ( $4f^{14}$ ) sont des éléments diamagnétiques. Parmi eux, l'ion Gd (III), situé au milieu de la série, est particulièrement intéressant, où ses 7 électrons non-appariés lui confèrent un moment magnétique élevé et la symétrie de son état S lui permet de présenter un temps de relaxation électronique long par rapport aux autres lanthanides (Eu, Yb et Dy) paramagnétiques [17]. De ce fait, les complexes de Gd (III) sont largement utilisés comme agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique.

➤ **Luminescence :**

La luminescence est une autre des propriétés remarquables de certains lanthanides. Lorsqu'un lanthanide entouré de ligands (oxyde ou molécule) est excité, il peut y avoir transfert de l'excitation du ligand vers un état excité de l'ion lanthanide qui se désexcite en émettant de la lumière, de couleur différente en fonction de l'élément (utilisation dans les écrans d'affichage de téléviseurs). C'est une application importante des lanthanides [18].

### **3. Applications des lanthanides :**

#### **3. 1. Applications liés aux propriétés optiques :**

Les terres rares sont ainsi utilisées dans la composition de luminophores, substances qui émettent de la lumière lorsqu'elles sont soumises à une excitation extérieure. Les luminophores à base de terbium produisent une lumière verte tandis que ceux à base d'euporium émettent soit une lumière rouge, soit une lumière bleue en fonction de leur degré

d'oxydation. Ces luminophores contenant des terres rares se retrouvent dans les lampes à basse consommation, les écrans plats à cristaux liquides (LCD), les écrans plasma [19-21].

Les propriétés optiques trouvent aussi une utilité dans l'industrie du verre. De nombreux produits, tels que les lentilles optiques ou les appareils photos numériques, contiennent du verre enrichi aux terres rares. Ces dernières confèrent au verre certaines qualités bien spécifiques : elles permettent la coloration ou la décoloration du verre, une modification de l'indice de réfraction, l'absorption des rayons ultra-violet [19-21].

### **3. 2. Applications liés aux propriétés chimiques et structurales :**

#### **➤ *Métallurgie :***

L'affinité des terres rares pour l'oxygène et le soufre est à l'origine de leur utilisation en métallurgie : les métaux de terres rares piègent ces éléments nocifs pour les propriétés mécaniques et la stabilité thermique des fontes et des aciers. Par ailleurs, la formation d'alliages avec des impuretés telles que plomb, bismuth ou titane permet d'en réduire l'effet délétère sans avoir à les éliminer de la matière première utilisée [22]. Les terres rares jouent en outre un rôle efficace de contrôle de la forme des inclusions de sulfures dans les aciers ou permettent la sphéroïdisation du carbone dans la fonte nodulaire. Les propriétés telles que la résistance à l'oxydation à haute température et la tenue mécanique sont ainsi nettement améliorées par l'addition de faibles quantités de mischmétal ou de son siliciure. Citons également l'emploi d'yttrium métal pour améliorer la tenue mécanique aux chocs thermiques des alliages pour pipeline [23].

#### **➤ *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 [24]. D'autre part, l'oxyde de cérium joue un rôle important dans le domaine des catalyseurs multifonctionnels pour la post combustion automobile où l'on cherche à diminuer les niveaux d'émission des polluants par réduction sélective des oxydes d'azote (NOx) en azote et eau. 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 [25,26].

➤ **Verres :**

L'industrie verrière est très consommatrice de terres rares, dans des domaines variés mettant en jeu des diverses propriétés de celles-ci [27]. 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 [28].

➤ **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. 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 zircon cubique en est la meilleure imitation, très demandée en joaillerie [29].

### **3. 3. Applications liés aux propriétés magnétiques :**

L'un des principaux usages des terres rares, qui repose sur leurs propriétés magnétiques, consiste en la fabrication d'aimants utilisés dans les moteurs de l'industrie électronique et automobile, ainsi que dans de nombreux systèmes de stockage de données (c'est par exemple le cas de ceux que l'on trouve dans les iPods). Plus de 20 000 tonnes de terres rares, soit 20 % de la production mondiale, ont été ainsi utilisées en 2006. Les alliages samarium-cobalt, apparus et utilisés dans les années 1970, ont été progressivement remplacés par des alliages néodyme-fer-bore, mis au point à la fin des années 1980. Le rapport entre la puissance, la petite taille et la légèreté des aimants ainsi obtenus a constitué le corollaire indispensable de la miniaturisation des technologies. Dans le cas des voitures hybrides ou tout électriques, cet atout est irremplaçable : pour une puissance équivalente, un noyau d'électro-aimant en fer alourdirait considérablement le véhicule, réduisant d'autant l'autonomie des batteries [21].

### **3. 4. Applications liés aux propriétés électriques et nucléaires :**

Bien que n'ayant pas intrinsèquement des propriétés hors du commun dans le domaine de la conduction, les terres rares sont très souvent utilisées comme ajouts permettant de modifier utilement les performances de nombreux composants électroniques : ainsi le néodyme permet de stabiliser la variation thermique de la permittivité (ou constante diélectrique) du titanate de baryum sur un large domaine de températures (condensateurs de type NPO). Le dopage par les terres rares trivalentes confère à  $\text{BaTiO}_3$  des propriétés semi-conductrices mises à profit dans les applications d'absorption d'ondes électromagnétiques (micro-ondes) ou pour l'obtention d'effets PTC (coefficients de température positifs) utilisés pour la réalisation de capteurs ou de relais thermiques, par exemple. Une conséquence optique d'une propriété à caractère électrique résulte de la polarisabilité importante du lanthane qui, alliée à sa transparence (sous-couche 4f vide), confère aux verres boratés contenant 40 % (en masse) de cet élément une qualité optique exceptionnelle, du fait d'un indice de réfraction élevé et d'une faible dispersivité de la lumière (nombre d'Abbe élevé). Les compositions verrières au lanthane sont ainsi utilisées universellement en optique de précision pour la réalisation de lentilles (microscopes, télescopes) et d'autres pièces d'objectifs photographiques ou de caméras. Enfin, la section de capture des neutrons thermiques du gadolinium est, de loin, la plus grande rencontrée : 46 000 b par atome, contre quelques milliers de barns pour les

éléments usuels, ce qui en fait un élément de choix dans l'industrie nucléaire, comme composant indispensable du combustible ou des barres de contrôle, où il intervient comme poison consommable et piège à neutrons dans le réacteur [30].

#### **4. Le gadolinium :**

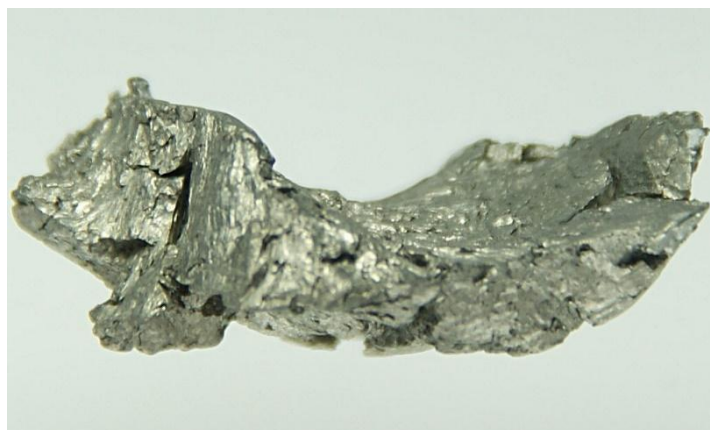
##### **4. 1. Histoire du gadolinium :**

En 1794 le chimiste et géologue finlandais Johan Gadolin découvre dans les environs du village d'Ytterby en suède une roche qui sera par la suite baptisée Gadolinite. En 1880 le chimiste suisse Jean Charles Galissard de Marignac effectue une analyse spectroscopique d'échantillons obtenus à partir de gadolinite et repère des raies correspondant à un élément chimique encore inconnu. En 1886 le chimiste français Paul Emile Lecoq de Boisbaudran isole l'oxyde de gadolinium [31].

##### **4. 2. Définition :**

Le gadolinium est un élément chimique de symbole Gd et de numéro atomique 64. Il est assez stable dans l'air sec. En revanche, il s'oxyde rapidement dans l'air humide. Il fait partie du groupe des lanthanides. Son nom dérive de "gadolinite", une roche qui doit son nom à son découvreur. Le gadolinium est extrait dans les minerais de sable Monazite et Bastnaésite. Il ne se trouve jamais dans la nature comme élément libre.

On le trouve sous forme de corps simple : un métal gris argenté brillant ductile et malléable (Figure 2). Le gadolinium métallique peut brûler dans l'air en formant de l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$ . Il réagit aussi avec l'eau, les acides et les bases. Le gadolinium métallique attaqué par une solution acide conduit aux ions  $Gd^{3+}$  en solution aqueuse.



**Figure 2 :** *Gadolinium à l'état métallique*

### 4. 3. Principaux secteurs d'usages :

Le gadolinium est relativement peu abondant dans les gisements (1,4 % du total des Terres Rares). Sa consommation mondiale se situe aux alentours de 1 000 t d'oxyde, avec une relative diversité d'usages :

➤ 35 % comme additif dans les aimants permanents. En effet, le gadolinium permet, par ses propriétés magnétiques particulières, d'améliorer la rémanence et de renforcer la résistance à la corrosion des aimants permanents.

➤ 28 % dans les alliages métallurgiques. L'ajout d'1 % de gadolinium à l'acier ou au chrome facilite leur mise en forme (façonnage), et augmente leur résistance à l'oxydation et à la corrosion.

➤ 23 % pour la production de luminophores de couleur verte (sous forme de sels de gadolinium). Ces luminophores sont utilisés notamment dans les écrans de téléviseurs et d'ordinateurs. Un des meilleurs composés pour la fabrication des écrans à rayons X est l'oxysulfure de gadolinium dopé au terbium ( $\text{GdO}_2\text{S:Tb}^{3+}$ ).

➤ 14 % d'autres usages, parmi lesquels :

- En optique, les grenats gadolinium-gallium ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ou GGG), dopés au néodyme, à l'ytterbium ou au dysprosium servent à fabriquer certains types de lasers, notamment à rayons X. Le GGG est également utilisé en joaillerie comme alternative au diamant, et peut avoir des applications dans le domaine des micro-ondes.

- Dans l'industrie nucléaire, l'oxyde de gadolinium est employé dans les barres de commande des réacteurs nucléaires pour contrôler le processus de fission, grâce à sa forte capacité d'absorption des neutrons (isotopes  $^{155}\text{Gd}$  et  $^{157}\text{Gd}$ ).

- En médecine, le gadolinium est utilisé comme agent de contraste dans la technique d'imagerie par résonance magnétique (IRM). Il est injecté dans l'organisme du patient sous une forme associée avec un chélateur ou un ligand.

- En réfrigération magnétique, le gadolinium a été l'un des premiers matériaux magnétocaloriques utilisés par les travaux de recherche et développement. Les recherches s'étendent toutefois à d'autres alliages magnétocaloriques plus, comme  $\text{LaFeSi}$ ,  $\text{MnFeP}$ ,  $\text{GdSiGe}$  [32].

## **5. Types de gisements :**

On distingue plusieurs types de gisements de terres rares :

- les gisements associés aux carbonatites
- les gisements associés aux complexes intrusifs peralcalins
- les gisements associés aux formations de fer (type fer-oxydes)
- les gisements associés à des dépôts alluviaux (placers)
- les gisements associés à des veines métasomatiques
- les gisements associés aux complexes intrusifs hyperalcalins

### **5. 1. Gisements associés aux carbonatites**

De nombreuses carbonatites sont enrichies en minéraux de terres rares [33]. Ces carbonatites forment des massifs intrusifs de petite dimension (3 à 5 km) à l'intérieur des complexes alcalins. Elles sont enrichies principalement en terres rares légères [34]. La minéralisation en terres rares se trouve au cœur de la carbonatite ou dans des filons, des réseaux de veines ou d'amas à l'extérieur de la carbonatite.

#### **• *Gisement de Mountain Pass (USA) :***

Le gisement de Mountain Pass (Figure 3), aux Etats-Unis, propriété de la société Molycorp, est exploité depuis 1952. Jusqu'au début des années 1990, avant le développement de la production chinoise, c'était la principale source mondiale de terres rares. Face à la concurrence chinoise et à des pollutions accidentelles, la production minière a cessé en 2002. Elle a repris en 2011 et devrait atteindre 19 050 t/an. Les réserves prouvées et probables sont

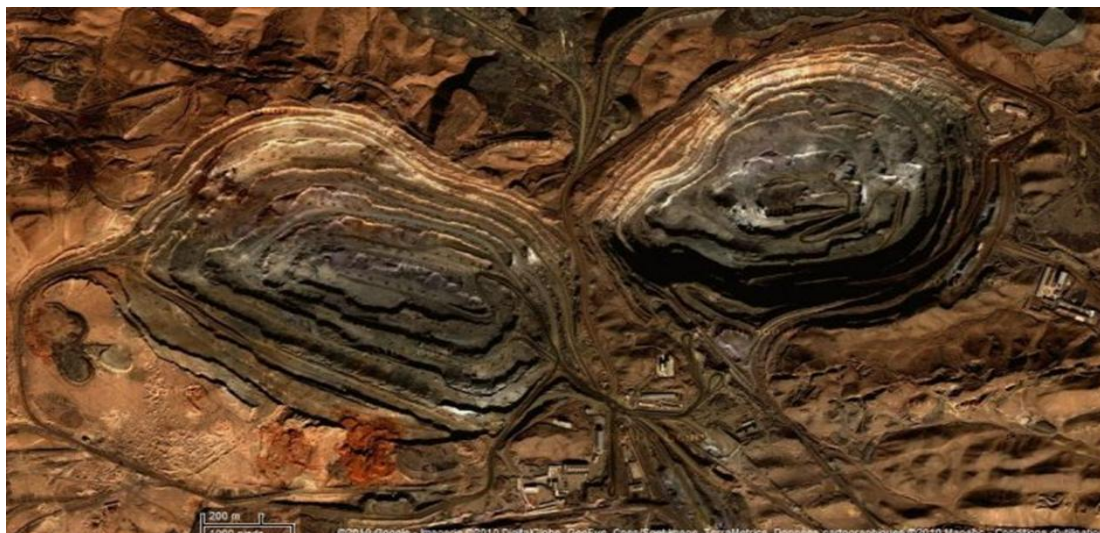
de 18 millions de t de minerai contenant 8,03 % d'oxydes de terres rares [35].



**Figure 3 :** Mine à ciel ouvert à Mountain Pass.

- **Bayan Obo, en Mongolie Intérieure, (Chine) :**

Le gisement de terres rares de Bayan Obo (Figure 4), le plus important au monde, est exploité, à ciel ouvert, par le groupe Baogang. Les réserves sont de 600 millions de tonne de minerai contenant 34 % de fer, 5 % d'oxydes de terres rares et 0,032 % d'oxyde de thorium. Le fer contenu est destiné à la production d'acier par la société Baotou Iron et Steel avec, en 2013, 10,7 millions de tonne d'acier et les terres rares sont également traitées à Baotou par la société Baogang Rare Earth qui produit des concentrés contenant de 49 à 59 % d'oxydes de terres rares et des terres rares séparées sous forme d'oxydes et de métaux, avec, en 2013, une production de 65 000 t d'oxydes de terres rares [35].



**Figure 4 :** *Le site de Bayan Obo*

## **5. 2. Gisements associés aux complexes intrusifs per-alcalins**

Plusieurs dépôts sont associés à des roches ignées peralcalines (granite, pegmatite granitique, syénite). Ce sont des gisements de gros volumes, mais de faible teneur [33]. Ils sont, en général, enrichis en terres rares lourdes. Les gisements de terres rares associés aux roches ignées peralcalines sont notamment ceux de Thor Lake (Territoires du Nord-Ouest, Canada), Lackner Lake (Ontario, Canada), Strange Lake et Kipawa (Québec, Canada) ainsi que Mountain Pajarito (États-Unis) [36].

## **5. 3. Gisements associés aux formations de fer (type fer-oxydes)**

Des minéralisations en cuivre-or-oxydes de fer contiennent aussi des ETR, de l'yttrium et de l'uranium [33]. Ces gisements hydrothermaux, riches en magnétite, sont souvent associés au magmatisme felsique. Les ETR sont exploités à titre de sous-produits de l'extraction du fer, du cuivre et de l'or. Les minéralisations en terres rares associées aux formations de fer comprennent les gisements Olympic Dam (Australie) (Figure 5), Bayan Obo (Chine), Salobo (Brésil), Pea Ridge (Missouri, États-Unis), Kwyjibo (Québec, Canada) [36].



**Figure 5 :** *Olympic Dam (Australie)*

#### **5. 4. Gisements associés à des dépôts alluviaux (placers)**

Des concentrations à caractère économique de terres rares peuvent se trouver dans des dépôts alluviaux. La plupart de ces dépôts sont d'âge tertiaire ou quaternaire. Ils sont issus de la dégradation de roches granitiques ou de roches métamorphiques de haut grade et de la concentration des minéraux lourds. Des placers d'âge précambrien contiennent aussi des minéralisations en terres rares [33]. En certains endroits, le minerai de terres rares est exploité comme sous-produit de l'extraction de minerais d'ilménite et de zircon [37]. Les minéralisations en terres rares associées aux placers comprennent entre autres les dépôts d'Oak Grove (Idaho, États-Unis), de Hilton Head Island (Caroline, États-Unis), d'Elliot Lake et de Bald Mountain (Ontario, Canada) [36].

#### **5. 5. Gisements associés à des veines métasomatiques**

Des minéralisations en terres rares se trouvent également dans des réseaux de veines (*stockworks*) qui recourent des roches alcalines [40]. Dans certains cas, il s'agit de veines de quartz-carbonate-fluorite-parisite d'origine hydrothermale. Tandis que, dans d'autres, ce sont des veines de roches ultramafiques ou des dykes de lamprophyre. Les minéralisations sont, en général, enrichies en terres rares légères et en yttrium. Les minéralisations en terres rares associées aux veines sont notamment celles de Lemhi Pass et de Powderhorn (États-Unis) et



d'Hoidas Lake (Saskatchewan, Canada). Au moins deux mines associées à des veines de bastnaésite-barite-carbonate dans une syénite à quartz sont connues en Chine [36].

### 5. 6. Gisements associés aux complexes intrusifs hyperalcalins

Les complexes intrusifs hyperalcalins (syénite à néphéline, syénogabbro, phonolite) peuvent renfermer des éléments de terres rares comme substances économiques principales, mais aussi afficher des teneurs intéressantes en tantale et en niobium. La minéralisation en tantale-niobium et terres rares du gisement de Motzfeldt Centre, dans le sud du Groenland, est un cas typique de minéralisations associées aux complexes intrusifs hyperalcalins [36].

### 6. Les minerais :

Les principaux minerais sont la bastnaésite et la monazite.

➤ **La bastnaésite** : c'est un fluorocarbonate, (TR)  $\text{FCO}_3$ , à forte teneur en terres cériques et, relativement, en europium (Figure 6). Exploitée en Chine, co-produit d'une mine de Fer, à Bayan Obo, en Mongolie Intérieure et aux États-Unis, à Mountain Pass, dans le comté de San Bernardino, en Californie, par la société Molycorp. Aux États-Unis, le minerai de 7 à 10 % de teneur initiale est enrichi à environ 60 %, par flottation [35].



**Figure 6** : *La bastnaésite*

➤ **La Monazite** : c'est un orthophosphate de terres rares et de thorium, (TR, Th)  $\text{PO}_4$ . C'est également le principal minerai de thorium (Figure 7). C'est souvent un sous-produit du traitement de l'ilménite (minerai de titane), exploitée dans les sables de plages, en Australie, Inde, Brésil, Malaisie... Le minerai est enrichi, à environ 60 %, par séparation magnétique. Avant l'exploitation du gisement de Mountain Pass, aux États-Unis, c'était la principale source de terres rares et pendant longtemps, jusqu'au développement de la production chinoise, l'Australie a été un important producteur à partir de monazite [35].



Figure 7 : La monazite

### Autres minerais :

- **Le xénotime** : c'est un orthophosphate de terres yttriques, renferme des teneurs d'environ 55 % d'oxydes de terres rares. C'est un sous-produit du traitement de la cassitérite (minerai d'étain) exploitée en Malaisie. Parmi les terres rares, la part de l'Yttrium peut atteindre 60 %.
- **Loparite** : c'est un niobiotitanate de terres rares présent en Russie, dans la péninsule de Kola. Les concentrés obtenus titrent environ 32 % de terres rares, surtout cériques [35].
- **Minerais phosphatés** : l'apatite de Kola, en Russie, renferme de l'ordre de 1 % de terres rares qui sont récupérées lors de la transformation de cette apatite en engrais phosphatés [35].
- **Argiles** : appelées minerais ioniques, certaines argiles exploitées dans le Sud-Est de la Chine (Xunwu, Longnam) renferment environ 0,2 % d'oxydes de terres rares sous forme d'ions adsorbés qui sont récupérés par lixiviation à l'aide de solutions salines. Elles renferment très peu de cérium, des teneurs élevées en europium et des teneurs très variables en yttrium.

### 7. Extraction des lanthanides :

Nous donnons ci-après quelques éléments sur les procédés mis en œuvre par les plus importants producteurs de terres rares.

#### ➤ *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 œuvre 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) 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 détecteurs, 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 [38].

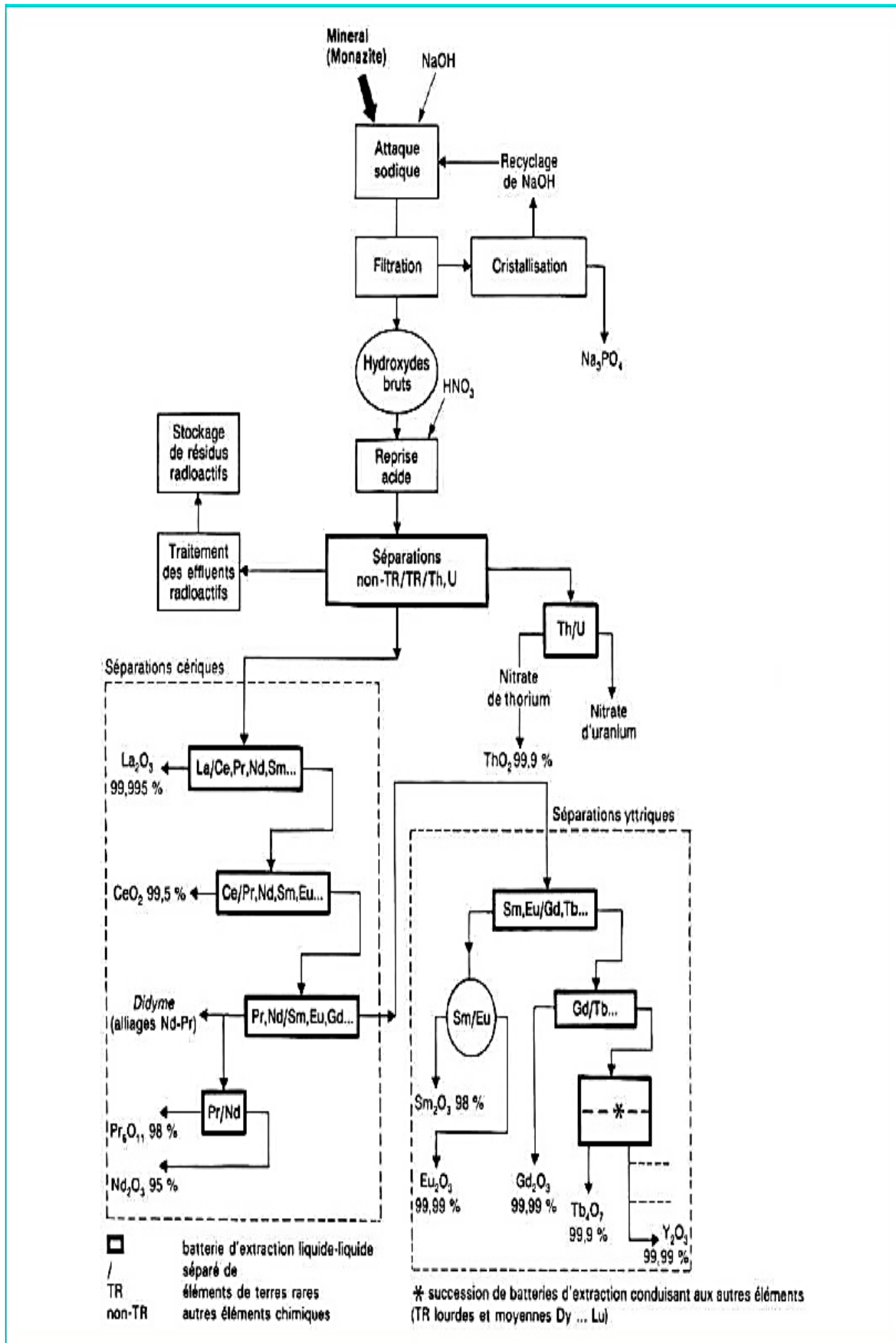


Figure 8 : Schéma du procédé Rhône-Poulenc de traitement de la monazite.

➤ *Traitement de la bastnaésite :*

● **Procédé Molycorp**

La société Molycorp possède et exploite en Californie un important gisement de bastnaésite. Le procédé (Figure 9) 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. Après calcination du minerai (oxydation du cérium en  $\text{CeO}_2$ ), 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  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  pur. Depuis le début des années 80, cette société a développé ses séparations par extraction pour produire  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  [22].

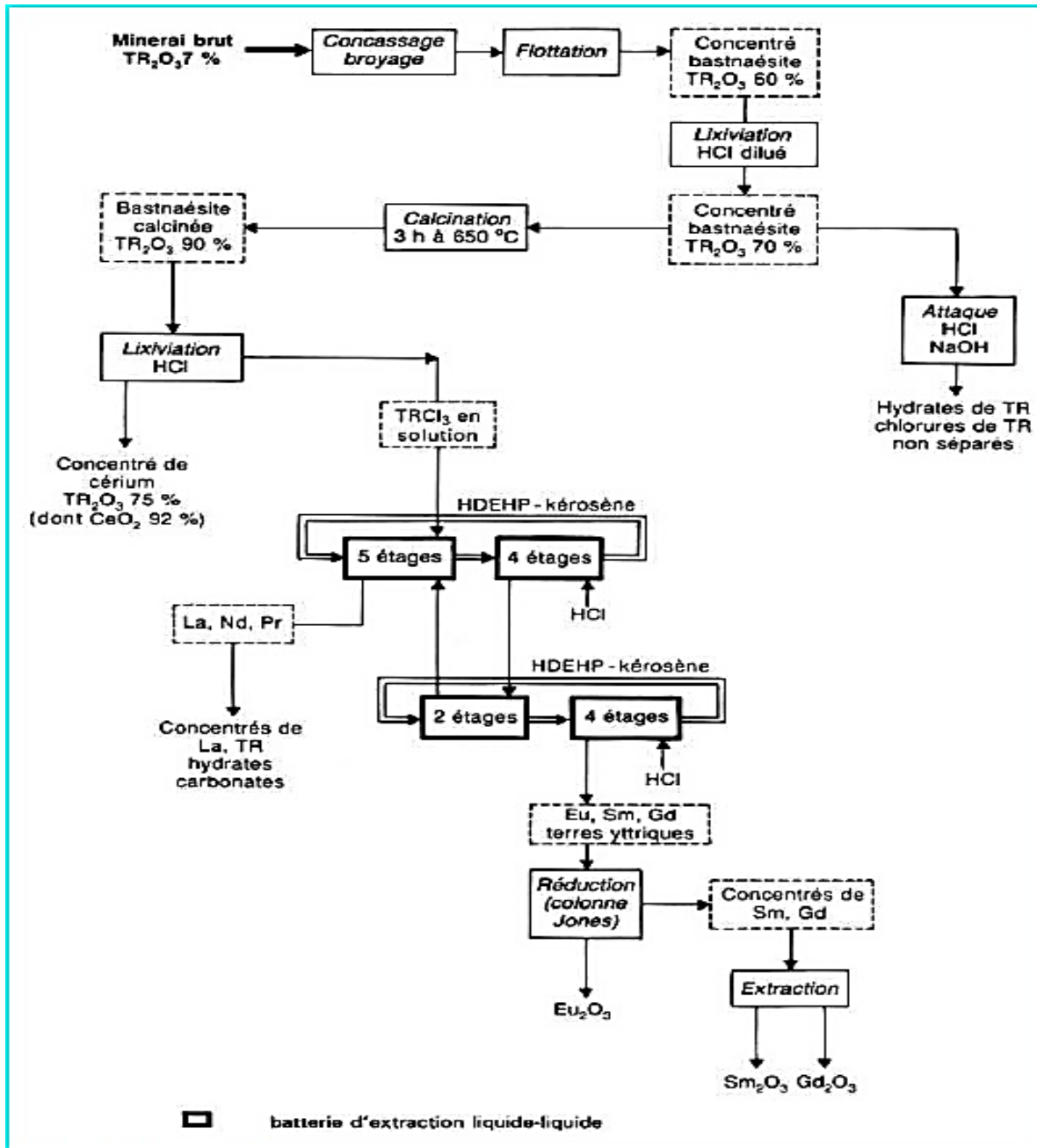


Figure 9 : Schéma du procédé Molycorp de traitement de la bastnaésite.

• Procédés 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 utilise des terres rares non séparés [22].

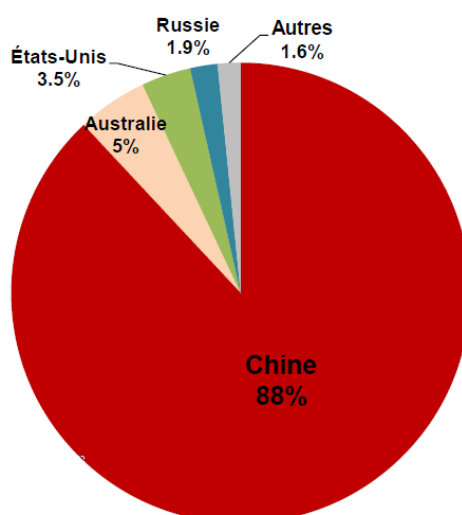
### **8. Disponibilité des terres rares :**

Des géologues chinois ont découvert en 1927 des gisements d'ETR à Bayan Obo dans la Région autonome de Mongolie intérieure. Pendant les années 1950 et jusqu'à la fin des années 1980, la production d'ETR a été assurée principalement par les États-Unis, l'Inde, l'Afrique du Sud et le Brésil. Les mines et les usines de traitement construites à Bayan Obo ont commencé à produire des concentrés d'ETR en 1957. En 2002, la Chine est devenue le premier producteur mondial d'ETR [39]. Au cours des quatre-vingts années et plus qui ont suivi la découverte de Bayan Obo, des gisements d'ETR ont été découverts dans 21 provinces et régions autonomes chinoises [39]. En 2009, la Chine a indiqué que les quantités extractibles d'ETR dans le pays s'élevaient à 18,6 millions de tonnes d'oxydes de terres rares [41].

La Chine a imposé un quota de production à son industrie des terres rares en 2008 [39]. Ce qui a entraîné partout dans le monde la recherche de gisements d'ETR dans d'autres pays. Au cours des dernières années, des ressources en gisements d'ETR ont été diagnostiquées en Afrique du Sud, en Australie, au Brésil, au Canada, en Chine, aux États-Unis d'Amérique, en Finlande, au Groenland, en Inde, au Kirghizistan, à Madagascar, au Malawi, au Mozambique, en Suède, en Tanzanie, en Turquie et au Viet Nam [42].

### **9. Production des terres rares :**

Les statistiques de production de Terres Rares sont imprécises et mal détaillées par éléments. En 2014, la production globale de Terres Rares aurait été de 110 kt à 143 kt (Figure 10) [43].



**Figure 10 :** Répartition de la production minière de Terres Rares par pays en 2014 [43].

Les États-Unis avaient dominé la production mondiale entre 1965 et 1985, puis se sont fait progressivement dépasser par la Chine, qui a assuré plus de 90 % de la production entre 2002 et 2013. Avec le démarrage de la production australienne de Mount Weld et le redémarrage de la production étatsunienne de Mountain Pass, la part de la production chinoise est revenue à 87 % en 2014 [32]. Avant 1965, la production mondiale de Terres Rares était inférieure à 10 kt/an d'OTR. Le développement technologique a ensuite conduit à un accroissement progressif de la production mondiale, qui a atteint 53 kt en 1990 puis 90 kt en 2000, avant d'atteindre un pic à 142 kt à 159 kt en 2010 [32].

### **10. Prix des terres rares :**

Les prix des terres rares, toutes sans exception, ont fortement varié dans le temps. Leurs niveaux étaient assez médiocres en 2002-2003, puis ont progressivement augmenté, avec une forte flambée amorcée début 2010, amplifiée à partir de février 2011, et ayant atteint son paroxysme mi-juillet 2011. Le lancement d'une production minière à Mount Weld en Australie par Lynas, et la réouverture de l'ancienne mine californienne de Terres Rares de Mountain Pass, qui a été fermée en 2002 par Molycorp, ont conduit à une chute de prix et à l'abandon ou au report d'investissements et à la mise en sommeil d'une bonne partie des nouveaux projets miniers. Elle a aussi conduit les producteurs Molycorp et Lynas à d'importantes difficultés financières, jusqu'à la mise en faillite de Molycorp en mi-2015 [32].

Le tableau 2 ci-après récapitule les prix de quelques éléments de Terres Rares sous forme de métal et /ou d'oxyde au 3<sup>ème</sup> trimestre 2015.



**Tableau 2** : Prix des Terres Rares FOB Chine en US \$/kg [32].

Elément	Prix moyen 2002-2003 FOB Chine US \$/kg		Prix maxi de juillet 2011 FOB Chine US \$/kg		Prix moyen au 3 <sup>ème</sup> trimestre 2015 FOB Chine US \$/kg	
	Métal	Oxyde	Métal	Oxyde	Métal	Oxyde
La	3.4	1.7	166	152	6	2.3
Ce	3.4	1.8	169	158	6.2	2.2
Pr	6.4	4.1	281	249	90	58
Nd	6.7	4.3	468	338	55	42
Sm	12.6	2.8	191	129	17.5	2.6
Eu	785	-	6760	5870	445	209
Gd	-	-	226	203	61	-
Tb	205	-	5110	4510	703	489
Dy	32	18	3410	2840	324	234
Ho	-	-	-	-	-	82
Er	-	-	-	-	-	37
Y	33	-	210	183	44	5.6
Lu	-	-	-	-	-	1550

### 11. Recyclage des terres rares :

Le recyclage des Terres Rares est encore limité. On estimait en 2011 que moins de 1 % des Terres Rares étaient recyclées. Le recyclage de produits en fin de vie est rendu difficile par des quantités souvent très faibles ou intimement mélangées à des impuretés dans les produits finaux. Néanmoins, des travaux de recherche et développement progressent. Solvay/Rhodia recycle depuis 2011 les Terres Rares des batteries NiMH en partenariat avec Umicore, et envisage une production par recyclage de 5 kt/an de Terres Rares à partir du recyclage des poudres luminophores des ampoules fluo compactes, des Batteries NiMH et des aimants permanents. Les sociétés japonaises Santoku, Hitachi, Shin-Etsu, Showa denko, Mitsubishi Materials développent le recyclage du néodyme et le dysprosium des aimants permanents [32]. Une projection estime qu'en 2020, le recyclage des aimants permanents pourrait contribuer à hauteur de 8 à 16 % dans l'approvisionnement en Terres Rares pour ce même secteur des aimants permanents, et celui des poudres luminophores pour 19 à 33 % [32].

## Partie 2 : Les halogénures de lanthanides

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

Il existe trois types d'halogénures de lanthanides : les dihalogénures  $\text{LnX}_2$ , les trihalogénures  $\text{LnX}_3$  et 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 [44].

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

Les halogénures de lanthanides divalents  $\text{LnX}_2$ , existe dans le cas de Sm, Eu et Yb. Ils peuvent être facilement oxydés et libérés de l'hydrogène en cas de réaction avec l'eau. Des lanthanides tels que La, Ce, Pr et Gd, peuvent former des iodures divalents stables.

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

Tous les trihalogénures de lanthanides  $\text{LnX}_3$  sont obtenus sous forme d'hydrate (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.

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

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

### 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 ( $\text{LiF}$ - $\text{BeF}_2$ - $\text{ThF}_4$ ) 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, pour lesquels la séparation des produits de fission de lanthanides (trivalents) est une question clé [45].

Les bromures et les iodures de lanthanides  $\text{LnX}_3$  (Ln = lanthanide et 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. Les trihalogénures de lanthanides (dysprosium, holmium, thulium, gadolinium et lutécium) sont fréquemment utilisés dans ce but [46].

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). 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  $\text{LnX}_3$  (Ln = lanthanide, 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 le mischmetal sont produit dans le commerce par électrolyse des chlorures anhydres dissous en milieu alcalin ou de chlorure alcalinoterreux. L'électrolyse est constituée de chlorures anhydres, de composants mischmetal ainsi que chlorures alcalins : NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> ou autres [46].

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

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

La synthèse des trihalogénures de lanthanides à partir des oxydes ou carbonates peut être conduite soit par voie humide (en milieu HX aqueux) soit par voie sèche (en présence de  $\text{NH}_4\text{X}$  solide) [47,48].

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

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

Des halogénures de lanthanides de grande pureté (99,9 %) peuvent être 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  $\text{LnOX}$ . L'halogénure  $\text{LnX}_3$  anhydre devra être purifié par distillation à pression réduite (0,1 Pa). 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**

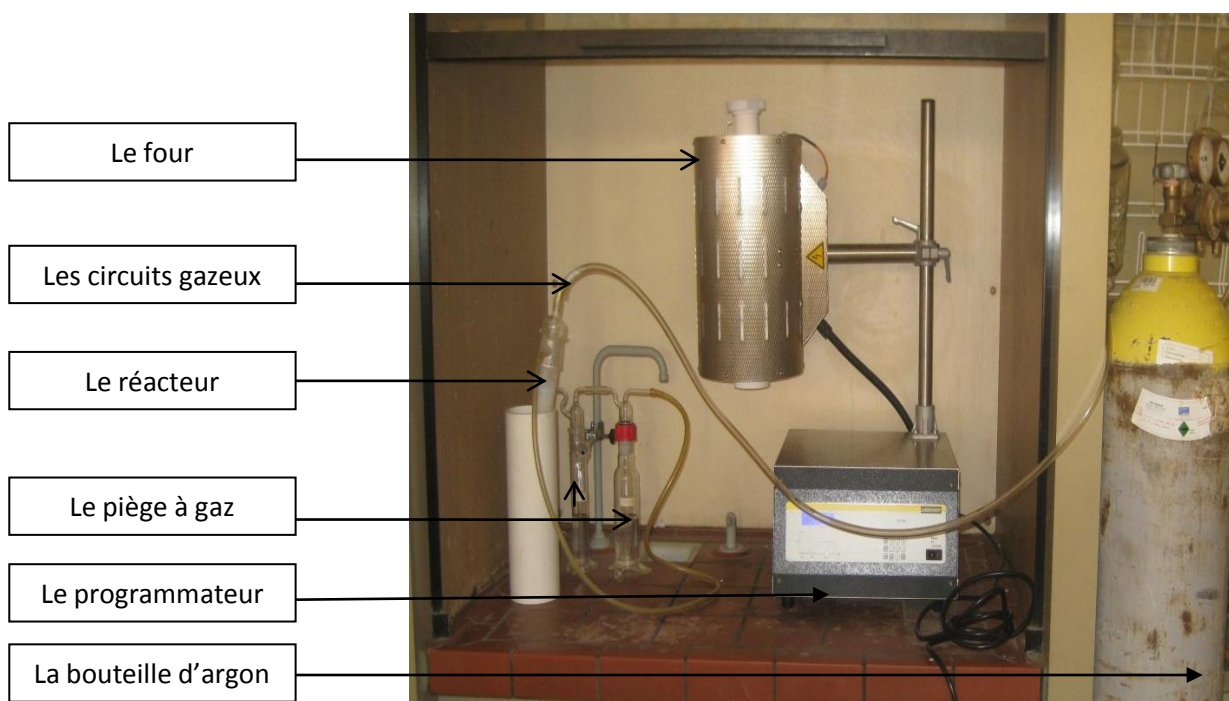
## CHAPITRE II

## MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

**1. Le dispositif expérimental**

L'installation complète pour la synthèse par voie sèche du tribromure de gadolinium  $GdBr_3$  a été réalisée au laboratoire (Figure 11). Les parties principales de cette installation sont :

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



**Figure 11** : Le dispositif expérimental.

**- Le four :**

C'est un four tubulaire universel compact de la série RT avec programmateur et un support pour le fonctionnement horizontal et vertical. L'élément chauffant est constitué d'une résistance pouvant atteindre des températures de l'ordre 1300 K.

**- Le réacteur en quartz :**

Le réacteur en quartz a une forme cylindrique, qui permet de contenir un creuset de laboratoire en alumine, dans lequel on met le mélange des réactifs (oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  et bromure d'ammonium  $NH_4Br$ ) pour le déroulement de la synthèse.

**- Les circuits gazeux :**

Le maintien de l'enceinte expérimentale sous atmosphère d'argon purifié est strictement obligatoire. La pression et le débit d'argon circulant dans la chambre réactionnelle sont bien contrôlés, et ce afin de pourchasser les molécules d'eau lors de la déshydratation, et l'excès de  $NH_4Br$  gazeux. Les circuits gazeux sont reliés par l'intermédiaire de vannes de la bouteille d'argon vers le réacteur en quartz.

**- Le piège pour les produits volatils :**

La réaction de synthèse des halogénures de lanthanides qui s'effectue à des températures élevées (de l'ordre de 1150 K) s'accompagne souvent de réactions secondaires conduisant à la formation d'oxydes de type  $LnOX$  par exemple. Deux ampoules, contenant des solutions acide et basique sont reliées au réacteur en quartz pour piéger les produits volatils issus de la réaction ( $NH_3$ ,  $HBr$ ,...).

**2. Synthèse de tribromure de gadolinium  $GdBr_3$  par voie sèche**

La synthèse de tribromure de gadolinium  $GdBr_3$  par voie sèche se fait à partir de l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  en présence du bromure d'ammonium  $NH_4Br$  solide. On mélange l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  et le bromure d'ammonium  $NH_4Br$  en proportions bien définies dans un creuset en alumine. Le mélange ainsi obtenu est introduit dans un réacteur en quartz et maintenu sous argon. L'ensemble est logé dans un four programmé à une température désirée.

### 2. 1. Les paramètres étudiés :

Afin d'étudier l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur le rendement de la réaction de synthèse du tribromure de gadolinium  $GdBr_3$ , nous avons sélectionné les paramètres suivants qui semblent faciles à contrôler :

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

### 2. 2. Les réactifs utilisés :

Les réactifs utilisés dans la synthèse de tribromure de gadolinium  $GdBr_3$ , sont l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  et le bromure d'ammonium  $NH_4Br$ . Les propriétés physico-chimiques de ces réactifs sont regroupées dans le tableau 3 suivant :

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

Nom	Oxyde de gadolinium	Bromure d'ammonium
Fournisseur	Sigma Aldrich	Sigma Aldrich
Pureté	99.9 %	99.0 %
Etat physique	Poudre blanche	Poudre blanche
Formule brute	$Gd_2O_3$	$NH_4Br$
Masse molaire ( $g.mol^{-1}$ )	362.5	97.94
Densité	7.407	2.43



### 2. 3. Démarche expérimentale :

On introduit dans un creuset en alumine un mélange de l'oxyde de gadolinium et de bromure d'ammonium solide préparé en proportions bien définies. On introduit le creuset dans un réacteur en quartz relié par l'intermédiaire des circuits gazeux à la bouteille d'argon et on le place dans le four programmé à une température désirée. Afin de contrôler le débit d'argon et pourchasser les produits volatils de fin de réaction ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HBr}$ ,...), nous les avons piégés par un système de barbotage dans une solution basique d'une part et une solution acide d'autre part.

A la fin de chaque réaction, on dissout le produit synthétisé à l'état solide dans une solution d' $\text{HCl}$  (0.05 N) sous agitation magnétique, puis on filtre la solution à l'aide d'une pompe à vide.

On prélève 10 ml au quelle on ajoute 10 ml d'une solution tamponnée de  $\text{pH} = 5.6$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ ) et on chauffe jusqu'à une température de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Une fois chauffé, on ajoute une pincé d'acide ascorbique et une goutte de l'indicateur coloré xylénol orange. L'ensemble est titré par une solution EDTA (0.01 M) jusqu'à changement de couleur de rose-violet vers jaune claire.

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

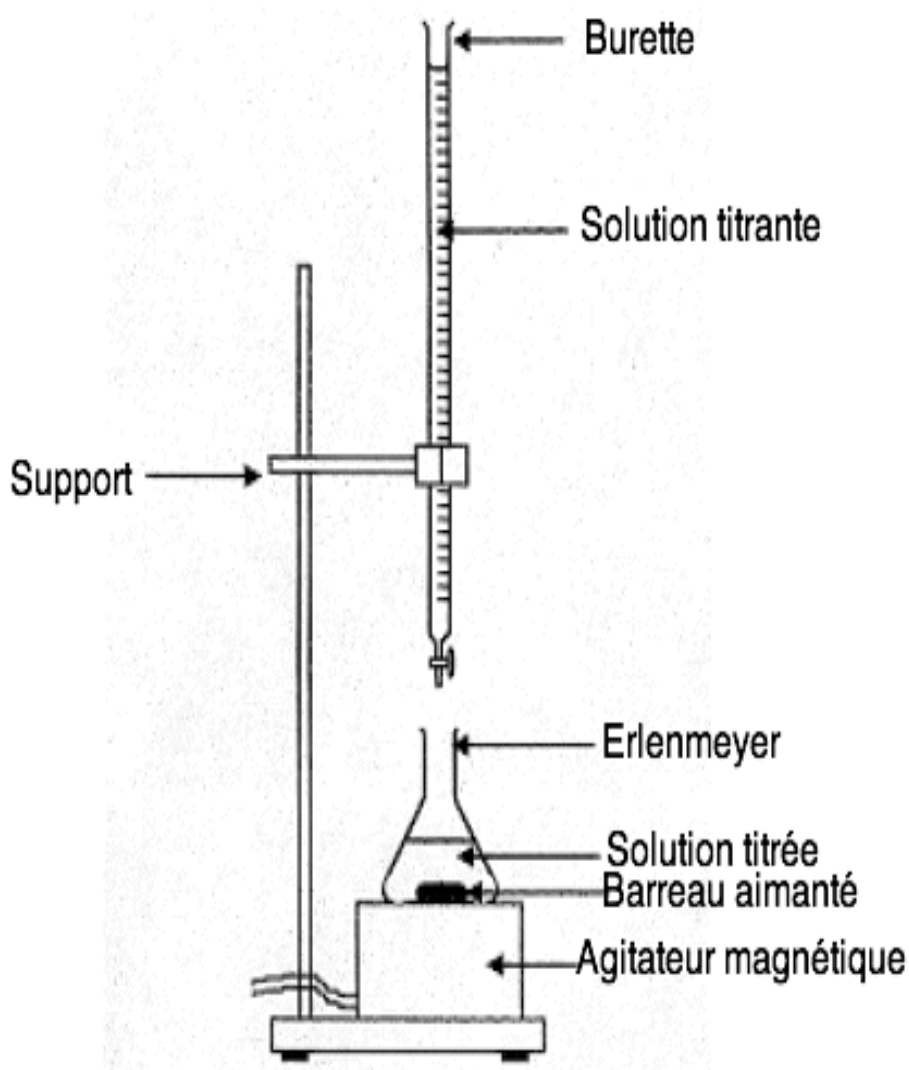
Pour la détermination de la concentration des ions lanthanides, on utilise la méthode de titrage complexométrique ; l'agent de complexation employé est le sel disodique dihydraté de l'EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ). L'indicateur coloré est l'orange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

#### 3. 1. Matériels utilisés pour le titrage complexométrique

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

La figure 12 représente le dispositif que nous avons utilisé pour doser les différents systèmes cation – ligand (gadolinium-EDTA). Il est composé d'une cellule de dosage (erlenmeyer) contenant la solution des ions de gadolinium issus de la réaction de synthèse et quelques gouttes d'indicateur coloré qui est le xylénol orange. La cellule étant déposée sur la plaque d'agitation magnétique.

Une burette de 50 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).

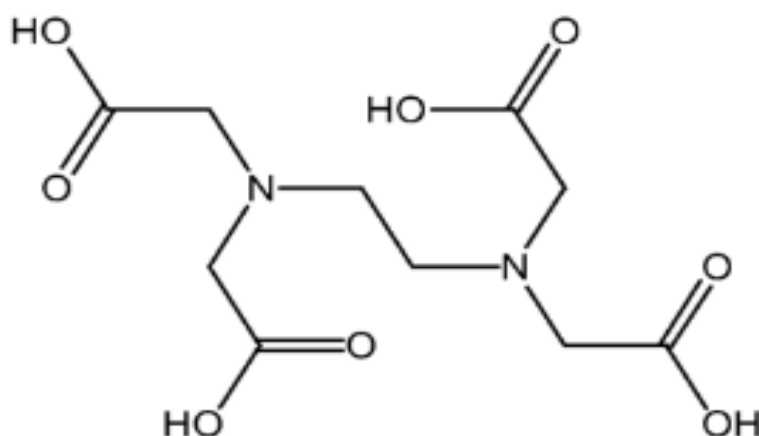


**Figure 12 :** Le dispositif pour le titrage complexométrique

### 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 13. 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 [49,50].

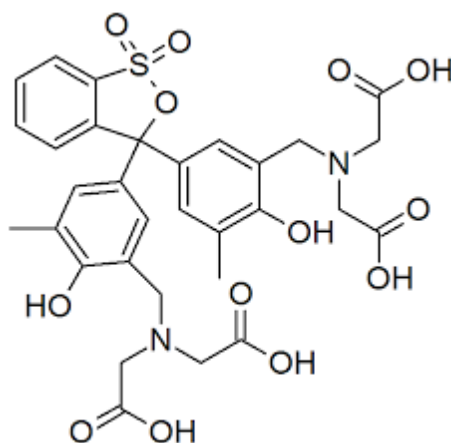


**Figure 13 :** Structure de l'EDTA.

Dans notre travail, nous avons utilisé le sel disodique dihydraté de l'EDTA de formule brute ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). 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 ( $C_{31}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$ ), ayant une masse molaire  $672,656 \text{ g.mol}^{-1}$ , est un cristal noir rouge foncé ; il est soluble dans l'eau. La formule développée de l'orange de xylénol est présentée sur la figure 14. Le produit utilisé, fourni par Alfa Aesar, est de haute pureté 99,99 %. A  $\text{pH} = 5,6$ , l'orange de xylénol prend une teinte jaune dorée. Sous cette forme, il peut former avec de nombreux ions métalliques des complexes allant du rouge faible au rouge soutenu voir au rouge violacé. Ces complexes peuvent alors être détruits par l'ajout d'un autre ligand, comme l'EDTA.



**Figure 14 :** Structure de l'orange de xylénol.

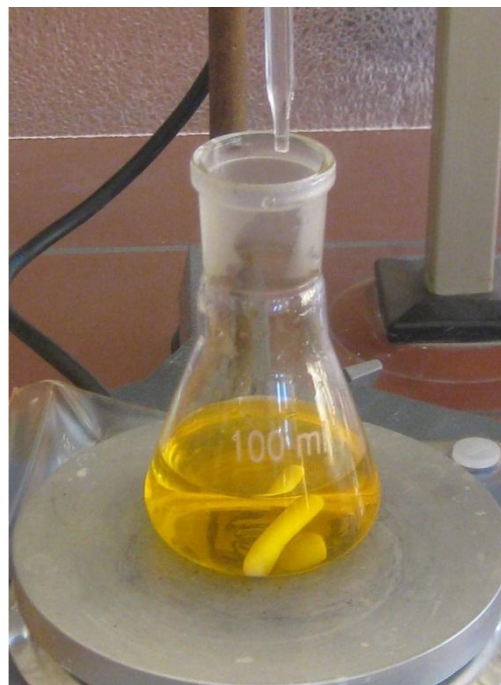
**3. 3. Méthode de dosage des ions gadolinium**

On chauffe à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  10 ml de la solution de tribromure de gadolinium (issu de la réaction de synthèse) tamponnée à  $\text{pH} = 5,6$ . On ajoute avec une pointe de spatule l'acide ascorbique et une goutte de xylénol orange. A l'aide d'une burette, on ajoute goutte à goutte l'agent complexant (EDTA) au mélange jusqu'au changement de couleur du rose-violet vers jaune clair, c'est le point d'équivalence.

Les figures 15 et 16 représentent les couleurs observées avant et après le titrage complexométrique.



**Figure 15 :** Solution avant le titrage.



**Figure 16 :** Solution après le titrage.

Pour chaque expérience, on réalise trois essais pour avoir un volume moyen d'équivalence. La concentration de  $GdBr_3$  est déterminée selon l'équation :

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$C_1$ : 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 tribromure de gadolinium  $GdBr_3$

$V_2$  : Le volume de la solution de tribromure de gadolinium  $GdBr_3$  (10 ml)

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

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

L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau quand il subit des transformations physiques ou chimiques lors d'un cycle thermique. Elle consiste en une simple mesure de la différence de température existant entre le creuset de mesure et un creuset de référence, donnant des informations sur les phénomènes thermiques associés aux pertes de masse (réaction endothermique ou exothermique par exemple) [51]. Ces analyses sont relatives et les valeurs obtenues sont issues de l'évolution des paramètres de l'échantillon comparativement à celle d'une référence étalon inerte.

#### **5. Grandeurs thermodynamiques**

Nous avons relevé dans la littérature [52,53] toutes les grandeurs thermodynamiques de référence des produits et réactifs intervenants dans la réaction de synthèse du tri-bromure de gadolinium (tableau 4). Elles seront utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques et étudier la faisabilité de la réaction de synthèse en fonction de la température. La réaction de synthèse du tribromure de gadolinium  $GdBr_3$  à partir de l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  par voie sèche en présence du bromure d'ammonium  $NH_4Br$  peut être symbolisée par l'équation bilan :



**Tableau 4** : Grandeurs thermodynamiques de référence.

Constituant	$\Delta_f H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) à 298 K	$S^0$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) à 298 K	$C_p^0$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1819.6	150.9	106.7
GdBr <sub>3</sub> (s)	-838.2	209.0	100.2
NH <sub>4</sub> Br (s)	-271.54	112.81	96.0
NH <sub>3</sub> (g)	-45.9	192.8	35.1
H <sub>2</sub> O (g)	-241.8	188.8	33.6
H <sub>2</sub> O (l)	-285.8	70.0	75.3

Enthalpie molaire de vaporisation de l'eau :  $\Delta_{vap} H^0(H_2O) = 40.657 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $T_{vap} = 373 \text{ K}$

## **CHAPITRE III**

# **RESULTATS ET DISCUSSION**



## CHAPITRE III

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

**1. Aspect thermodynamique de la réaction :**

L'étude thermodynamique des systèmes réactifs constitue une première étape indispensable pour étudier la réaction. Elle permet de déterminer les paramètres thermodynamiques telles que l'entropie, l'enthalpie et l'enthalpie libre de réaction. Ces grandeurs nous renseignent sur le degré de désordre, sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus de synthèse et elles permettent de préciser le sens et ou la possibilité du déroulement spontané du processus.

La réaction de synthèse du tribromure de gadolinium  $GdBr_3$  à partir de l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  par voie sèche en présence du bromure d'ammonium  $NH_4Br$  peut être symbolisée par l'équation bilan suivante :



En utilisant les données thermodynamiques relevées dans la littérature, nous avons calculé les grandeurs thermodynamiques standard concernant l'enthalpie de réaction  $\Delta_r H^0$ , l'entropie de réaction  $\Delta_r S^0$  et l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^0$ . Ces grandeurs sont calculées également en fonction de la température.

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

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 = & 2 \Delta_f H^0(GdBr_3, s) + 6 \Delta_f H^0(NH_3, g) + 3 \Delta_f H^0(H_2O, l) \\ & - 6 \Delta_f H^0(NH_4Br, s) - \Delta_f H^0(Gd_2O_3, s) \end{aligned} \quad (1)$$

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

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2 S^0(\text{GdBr}_3, s) + 6 S^0(\text{NH}_3, g) + 3 S^0(\text{H}_2\text{O}, l) - 6 S^0(\text{NH}_4\text{Br}, s) - S^0(\text{Gd}_2\text{O}_3, s) \quad (2)$$

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.)

$$\Delta_r C_p^0 = 2 C_p^0(\text{GdBr}_3, s) + 6 C_p^0(\text{NH}_3, g) + 3 C_p^0(\text{H}_2\text{O}, l) - 6 C_p^0(\text{NH}_4\text{Br}, s) - C_p^0(\text{Gd}_2\text{O}_3, s) \quad (5)$$

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 < 575 K**,  $H_2O$  est à l'état gazeux : il conviendra de tenir compte de l'enthalpie de vaporisation de l'eau à la température  $T_{vap} = 373$  K. Ainsi, pour des températures allant de la température ambiante 298 K jusqu'à 606 K (température de sublimation de  $NH_4Br$ ).

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

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{373} \Delta_r C_p^0(1) dT + 3 \Delta_{vap} H_{373}^0(H_2O) + \int_{373}^{606} \Delta_r C_p^0(2) dT \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^0(1) = & 2 C_p^0(GdBr_3, s) + 6 C_p^0(NH_3, g) + 3 C_p^0(H_2O, l) \\ & - 6 C_p^0(NH_4Br, s) - C_p^0(Gd_2O_3, s) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^0(2) = & 2 C_p^0(GbBr_3, s) + 6 C_p^0(NH_3, g) + 3 C_p^0(H_2O, g) \\ & - 6 C_p^0(NH_4Br, s) - C_p^0(Gd_2O_3, s) \end{aligned} \quad (10)$$

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

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{373} \frac{\Delta_r C_P^0(1)}{T} dT + 3 \frac{\Delta_{vap} H_{373}^0(H_2O)}{T_{vap}} + \int_{373}^{606} \frac{\Delta_r C_P^0(2)}{T} dT \quad (11)$$

Les résultats obtenus à la température ambiante ( $T = 298 \text{ K}$ ) sont récapitulés dans le tableau 5 suivant :

**Tableau 5** : Grandeurs thermodynamiques standard à  $T = 298 \text{ K}$ .

	T = 298 K
$\Delta_r H_{298}^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	639.64
$\Delta_r S_{298}^0 \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	957.04
$\Delta_r G_{298}^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	354.44

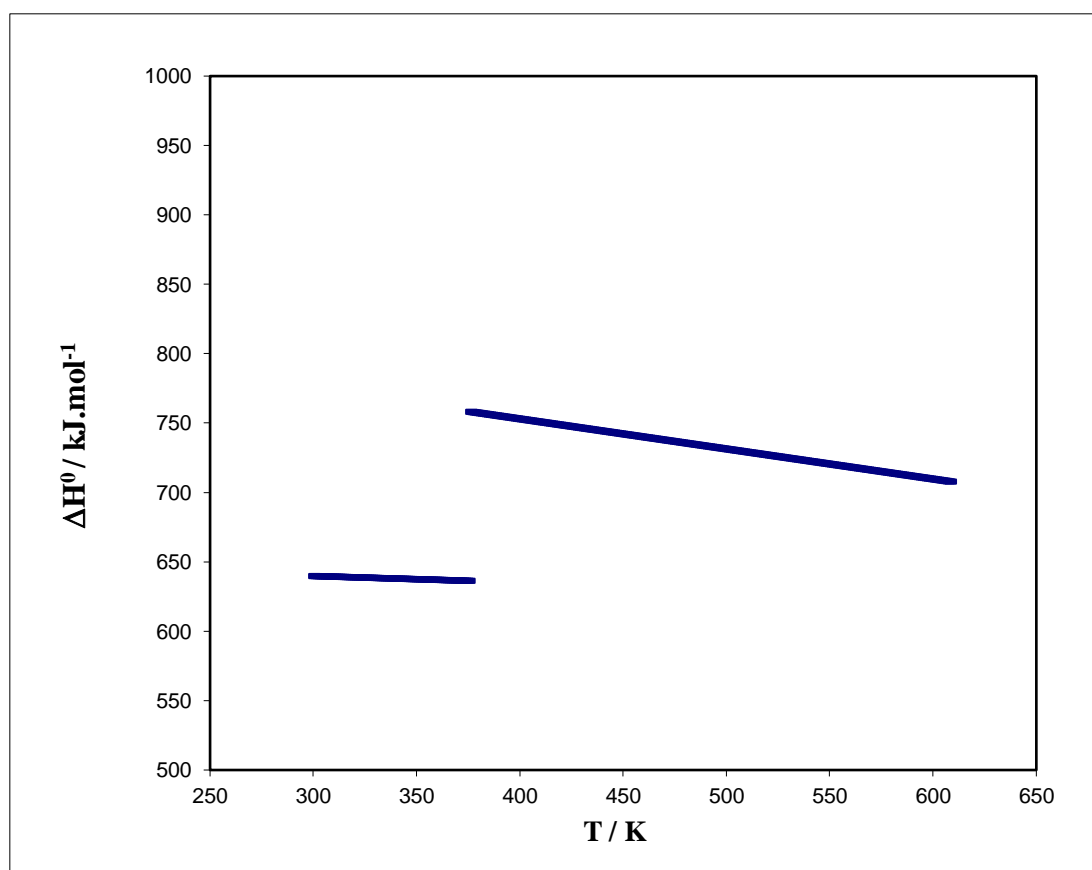
Nous constatons que la réaction est endothermique à température ambiante  $\Delta_r H_{298}^0 > 0$ .

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

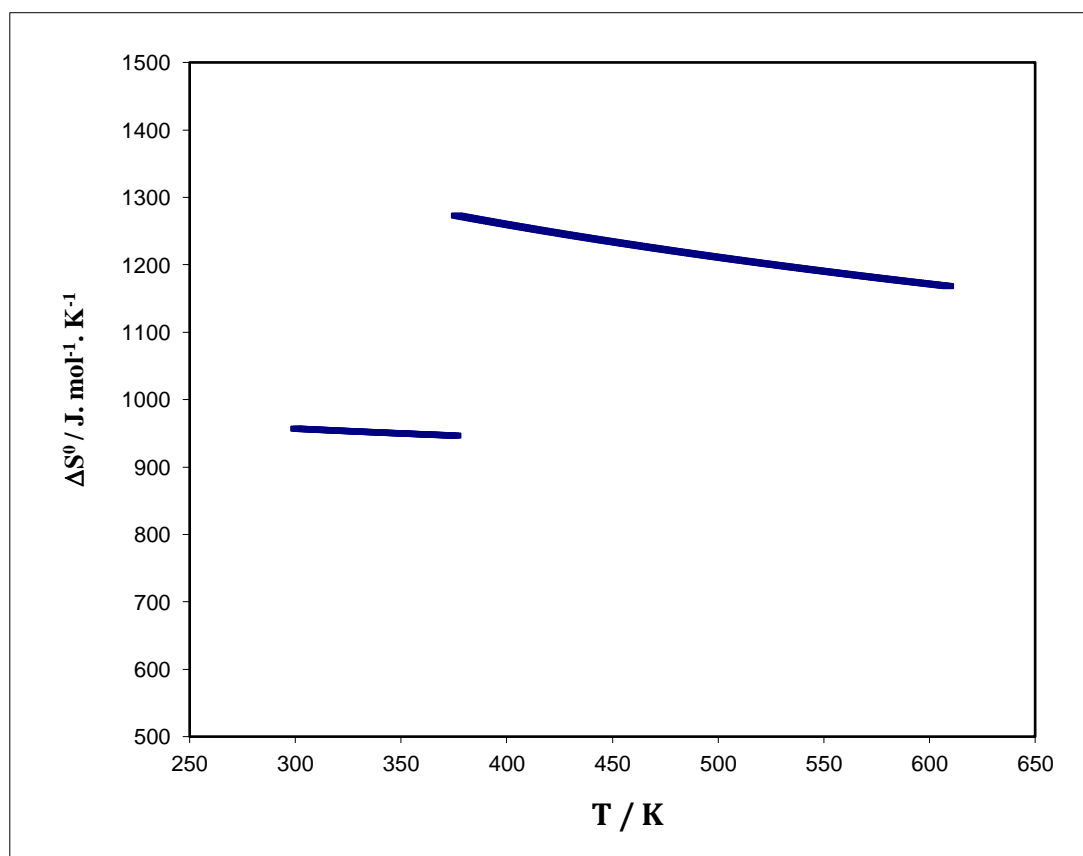
En faisant varier la température de la température ambiante jusqu'à  $T = 606 \text{ K}$ , nous pouvons représenter graphiquement l'évolution des grandeurs thermodynamiques standard en fonction de  $T$  (figures 17, 18 et 19).

La figure 17 montre que l'enthalpie de réaction est positive sur tout le domaine de température utilisé. Le saut enthalpique observé est lié au changement d'état physique de l'eau et la réaction reste endothermique dans ce domaine de température. La contribution entropique étant assez importante (figure 18). Ce qui est prévisible puisque la réaction s'accompagne d'un désordre important lié au dégagement de produits gazeux (augmentation du nombre de moles gazeuses). La contribution enthalpique et entropique conduit à une enthalpie libre de réaction qui diminue avec la température (figure 19). Donc l'augmentation de la température favorise la synthèse du trichlorure de lanthane.

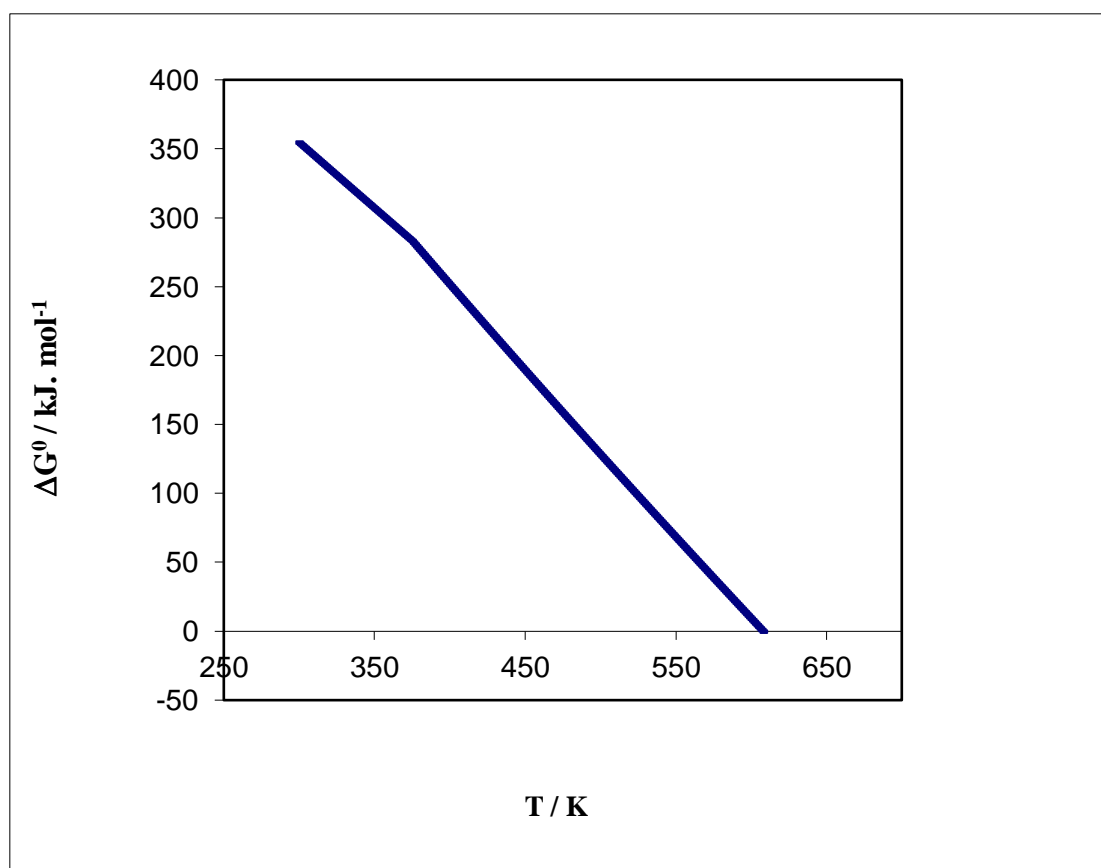
Graphiquement on peut déduire une température d'inversion  $T = 606 \text{ K}$ , au-delà de laquelle la réaction devient favorable.



**Figure 17** : *Enthalpie standard de réaction en fonction de la température*



**Figure 18 :** Entropie standard de réaction en fonction de la température



**Figure 19** : Enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température

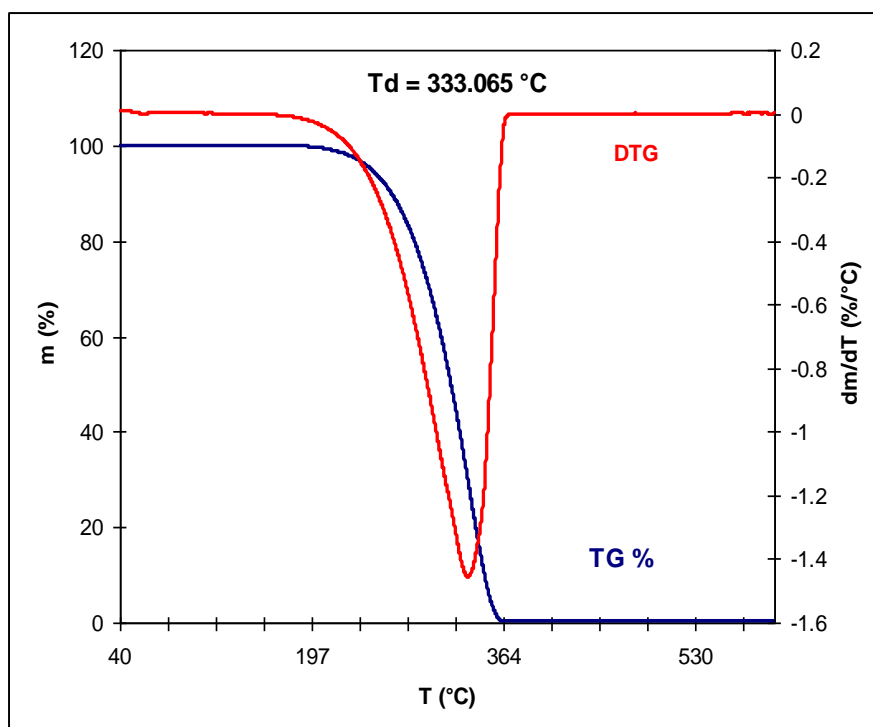


## 2. Caractérisation des réactifs :

### 2. 1. Analyse thermique du bromure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Br}$ :

L'analyse thermique par TG-DTG du bromure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Br}$  solide, réalisée auparavant [54], permet de contrôler la pureté et étudier son comportement thermique. Les courbes TG/DTG obtenues à  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous atmosphère d'azote (gaz inerte), pour le bromure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Br}$  sont représentées dans la figure 20.

Le processus de décomposition thermique, montre que  $\text{NH}_4\text{Br}$  commence à perdre la masse à  $179\text{ }^\circ\text{C}$  et la grande perte de poids est observée vers  $333,065\text{ }^\circ\text{C}$  qui correspond à sa température de dégradation. On dit qu'à cette température  $\text{NH}_4\text{Br}$  sublime, c'est-à-dire que le bromure d'ammonium passe de l'état solide à l'état gazeux, en produisant deux gaz l'ammoniac  $\text{NH}_3$  et le bromure d'hydrogène  $\text{HBr}$  selon la réaction suivante :



**Figure 20 :** Courbes de TG/DTG de bromure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Br}$  obtenues à  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  sous atmosphère d'azote.

## 2. 2. L'oxyde de gadolinium $Gd_2O_3$ :

Les courbes TG/DTG de l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$ , n'ont pas été relevées dans la littérature. Néanmoins, on considère que cet oxyde est stable dans le domaine de température expérimentale considéré comme dans le cas de la plupart des oxydes de lanthanides [54].

## 3. Détermination des conditions optimales de synthèse du bromure de gadolinium :

La réaction de synthèse de tribromure de gadolinium  $GdBr_3$  à partir de l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  par voie sèche en présence du bromure d'ammonium  $NH_4Br$  peut être symbolisée par l'équation bilan :



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

### 3. 1. Influence du temps de contact :

L'étude de l'influence du temps de contact sur le rendement de la réaction a été réalisée en faisant varier ce dernier de 10 à 120 minutes en maintenant les deux autres paramètres constants : proportions stœchiométriques des réactifs en moles  $Gd_2O_3 : NH_4Br = 1 : 6$  et température expérimentale  $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

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

Le calcul du rendement permet de déterminer l'efficacité d'une synthèse chimique. L'intérêt de notre étude est de déterminer les conditions opératoires permettant de l'optimiser pour s'approcher le plus près possible de 100 %. Les pertes de rendement peuvent avoir

diverses origines : réactions parasites, pertes lors des diverses étapes de la synthèse (filtration, séchage, ...).

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

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

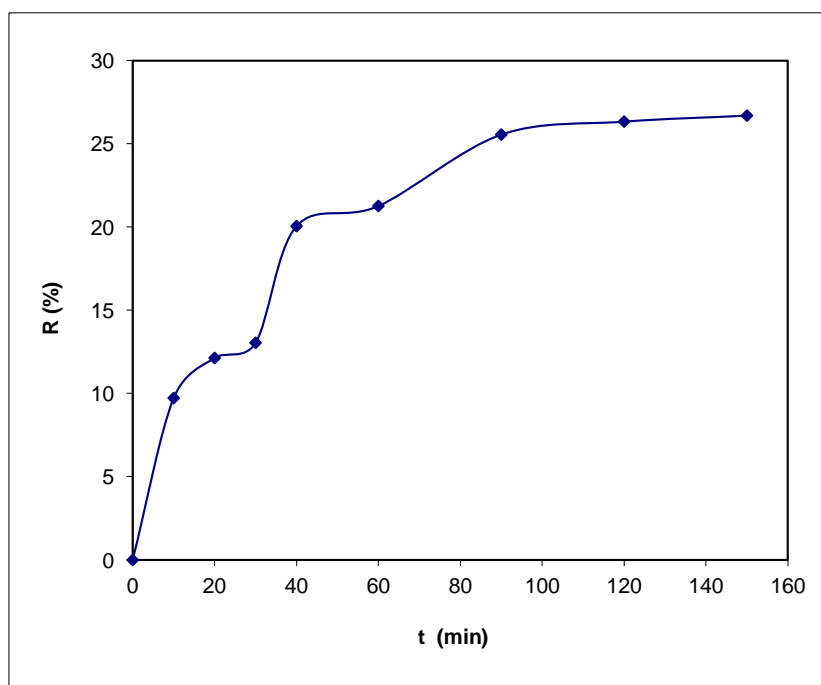
La masse de produit obtenu est la masse synthétisée ou la masse expérimentale.

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

Les résultats expérimentaux obtenus pour l'effet du temps de contact sur le rendement de la réaction sont récapitulés dans le tableau 6 et représentés graphiquement (figure 21).

**Tableau 6 :** Résultats de titrage de complexométrie de  $Gd^{+3}$  par l'EDTA lorsque le temps varie :

Temps de contact t (min)	Volume de l'EDTA V (ml)	Volume moyen $V_m$ (ml)	Concentration de $GdBr_3$ ( $mol.l^{-1}$ )	Masse expérimental de $GdBr_3$ (g)	Masse théorique de $GdBr_3$ (g)	Rendement de la réaction R (%)
10	5,3 5,4 5,4	5,37	0,0011	0,4261	4,3803	9,73
20	6,7 6,7 6,7	6,7	0,0013	0,5319	4,3803	12,14
30	7,2 7,2 7,2	7,2	0,0014	0,5716	4,3803	13,05
40	11,1 11,0 11,1	11,07	0,0022	0,8786	4,3803	20,06
60	11,9 12,0 12,0	11,73	0,0023	0,9315	4,3803	21,27
90	14,1 14,1 14,1	14,1	0,0028	1,1194	4,3803	25,56
120	14,5 14,6 14,5	14,53	0,0029	1,1538	4,3803	26,34
150	14,7 14,7 14,8	14,73	0,0029	1,1697	4,3803	26,70



**Figure 21** : Variation du rendement en fonction du temps de contact.

Ces résultats montrent une augmentation du rendement de la réaction R (%) en fonction du temps. A partir de 90 min, on constate que le rendement se stabilise autour de 25,5 %. Le temps de contact optimal est donc  $t = 90$  minutes.

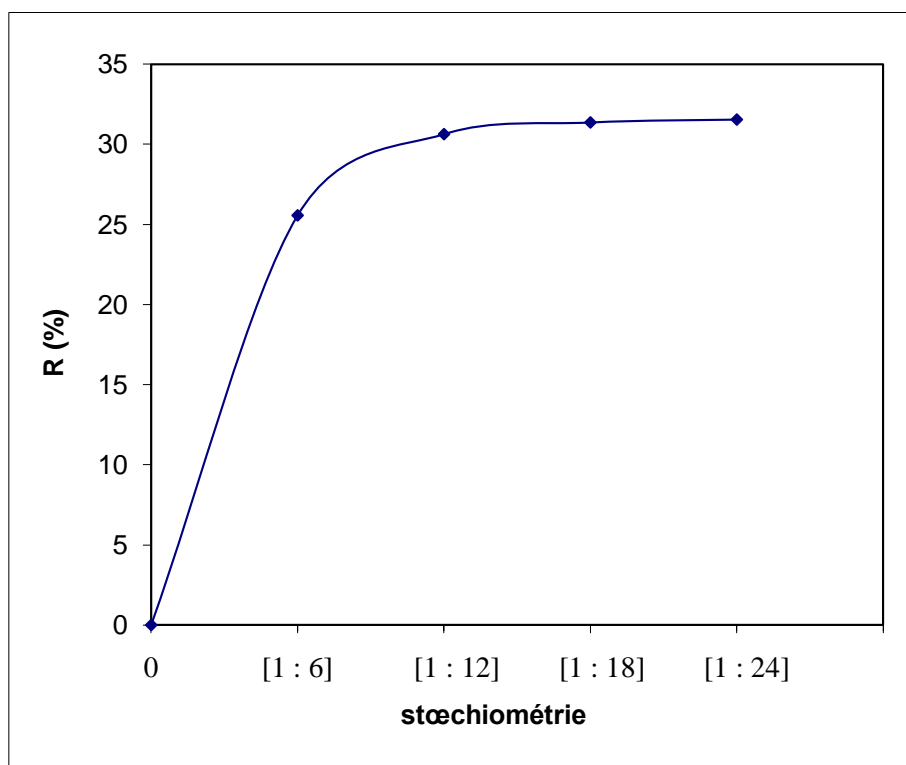
### 3. 2. Influence de la stœchiométrie :

L'influence de l'excès de réactif de bromure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Br}$  sur le rendement de réaction, a été étudié en faisant varier la stœchiométrie en moles de  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Br} = 1 : 6$  jusqu'à  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Br} = 1 : 24$ , en maintenant les deux autres paramètres constants ( $T = 250$  °C et  $t = 90$  min).

Les résultats expérimentaux obtenus pour l'effet de la stœchiométrie sur le rendement de la réaction sont récapitulés dans le tableau 7 et représentés graphiquement sur la figure 22.

**Tableau 7 :** Résultats de titrage de complexométrique de  $\text{Gd}^{+3}$  par l'EDTA lorsque stœchiométrie varie :

Stœchiométrie en moles	Volume de l'EDTA V (ml)	Volume moyen $V_m$ (ml)	Concentration de $\text{GdBr}_3$ ( $\text{mol.l}^{-1}$ )	Masse expérimental de $\text{GdBr}_3$ (g)	Masse théorique de $\text{GdBr}_3$ (g)	Rendement de la réaction R (%)
[1 : 6]	14,1 14,1 14,1	14,1	0,0028	1,1194	4,3803	25,56
[1 : 12]	16,9 16,9 16,9	16,9	0,0034	1,3417	4,3803	30,63
[1 : 18]	17,3 17,3 17,3	17,3	0,0035	1,3735	4,3803	31,36
[1 : 24]	17,4 17,4 17,4	17,4	0,0035	1,3814	4,3803	31,54



**Figure 22 :** *Variation du rendement en fonction la stœchiométrie.*

Ces résultats montrent une augmentation du rendement de la réaction R (%) en fonction de l'excès de la masse du réactif  $\text{NH}_4\text{Br}$  jusqu'à la stœchiométrie en moles  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  :  $\text{NH}_4\text{Br} = 1 : 18$ . Au-delà, on constate que le rendement se stabilise à une valeur de 31 %. Les proportions optimales sont donc en moles [1 : 18].

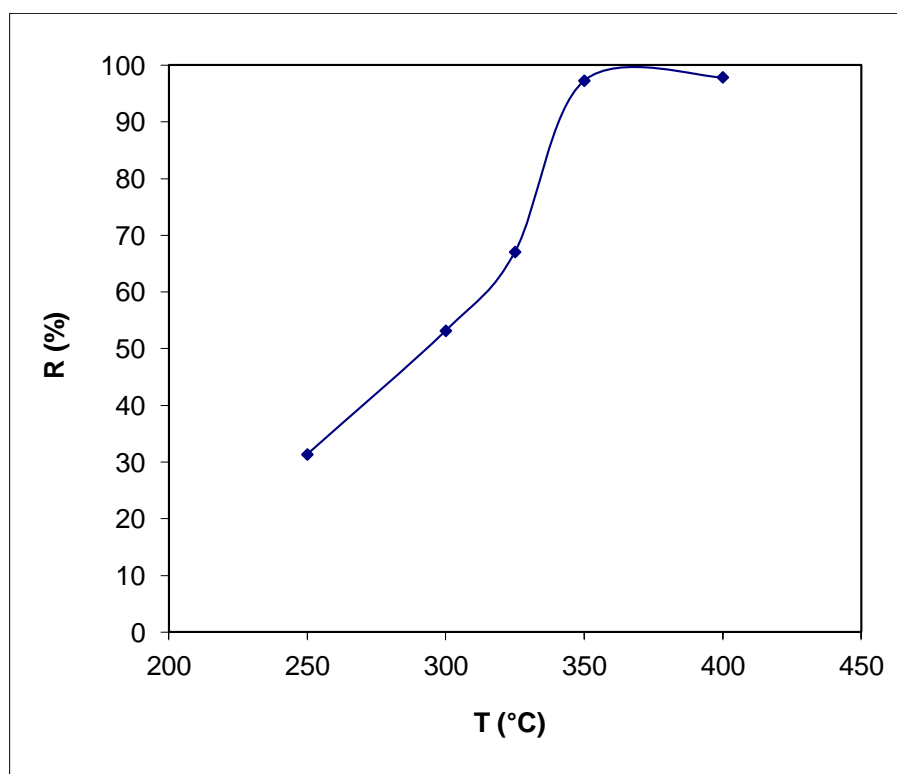
### 3. 3. Influence de la température :

L'influence de la température sur le rendement de la réaction a été étudiée en faisant varier celle-ci de 250 °C à 400 °C, en maintenant les deux autres paramètres constants (stœchiométrie en moles de  $Gd_2O_3 : NH_4Br = 1: 18$  et  $t = 90$  min).

Les résultats expérimentaux obtenus pour l'effet de la température sur le rendement de la réaction sont donnés dans le tableau 8 et représentés graphiquement (figure 23).

**Tableau 8 :** Résultats de titrage de complexométrie de  $Gd^{+3}$  par l'EDTA lorsque la température varie :

Température T (°C)	Volume de l'EDTA V (ml)	Volume moyen $V_m$ (ml)	Concentration de $GdBr_3$ ( $mol.l^{-1}$ )	Masse expérimental de $GdBr_3$ (g)	Masse théorique de $GdBr_3$ (g)	Rendement de la réaction R (%)
250	17,3 17,3 17,3	17,30	0,0035	1,3735	4,3803	31,36
300	2,9 2,9 3,0	2,93	0,0059	2,3288	4,3803	53,17
325	3,7 3,7 3,7	3,70	0,0074	2,9375	4,3803	67,06
350	5,4 5,3 5,4	5,37	0,0107	4,2607	4,3803	97,27
400	5,4 5,4 5,4	5,40	0,0108	4,2872	4,3803	97,87



**Figure 23 :** Variation du rendement en fonction la température.

D'après ces résultats, on observe une augmentation du rendement de la réaction R (%) avec la température jusqu'à 350 °C. Au-delà, on constate que le rendement se stabilise à une valeur de 97 %. La température optimale est donc  $T = 350$  °C.

Compte tenu des observations précédentes, nous pouvons conclure que les conditions optimales pour la synthèse du tribromure de gadolinium sont les suivantes : température  $T = 350$  °C, temps de contact  $t = 90$  minutes et la stœchiométrie en moles  $Gd_2O_3 : NH_4Br = 1 : 18$ . Dans ces conditions le rendement de la réaction atteint 97.27 %.



# **CONCLUSION**

## CONCLUSION

Après une période d'expérimentation, nous avons pu synthétiser le tribromure de gadolinium  $GdBr_3$  par voie sèche à partir de l'oxyde de gadolinium en présence du bromure d'ammonium  $NH_4Br$ . Ces deux réactifs constituent la matière première dans la synthèse des trihalogénures. Cette étude comporte la mise en place d'un montage de synthèse sous gaz inerte (argon). Cela nous a permis de suivre l'influence des paramètres de synthèse (température, temps de contact et la stœchiométrie) sur le rendement de la réaction.

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

En faisant varier la température, nous avons calculé les grandeurs thermodynamiques de la température ambiante jusqu'à  $T = 606$  K (température de sublimation de  $NH_4Br$ ). Le résultat du calcul montre que la réaction est endothermique sur tout le domaine de température étudié. La contribution enthalpique et entropique conduit à une enthalpie libre de réaction qui diminue avec la température. Donc l'augmentation de la température favorise la synthèse du tribromure de gadolinium. Nous avons déduit une température d'inversion  $T = 606$  K, au-delà de laquelle la réaction devient favorable.

La présente étude a permis de montrer que les conditions optimales pour la synthèse du tribromure de gadolinium sont les suivantes : température  $T = 350$  °C, temps de contact  $t = 90$  minutes et la stœchiométrie en moles  $Gd_2O_3 : NH_4Br = 1 : 18$ . Dans ces conditions le rendement de la réaction atteint 97.27 %.

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**

## RÉFÉRENCES 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] 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.
- [8] 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.
- [9] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz and W. Szczepaniak, *Thermochim. Acta*. 236 (1994) 67.
- [10] Fatsiha Mendil, Madjid Berkani, Abdelmalek Zamouche and Leszek Rycerz  
Determination of the optimum conditions for the synthesis of praseodymium(III) chloride  
*Comptes Rendus Chimie* 16 (2013) 795 -798
- [11] *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*, Edited by N G Connelly and T Damhus (with R M Hartshorn and A T Hutton), ed. (2005).
- [12] Bleiwas, D.I., and Gambogi, Joseph, 2013, Preliminary estimates of the quantities of rare earth elements contained in selected products and in imports of semi manufactured products to the United States, 2010: U.S. Geological Survey Open-File Report 2013-1072, 14 p.

- [13] J. FLAHAUT, Les éléments des terres rares. Masson et Cie (1969).
- [14] HATCH, G.P., 2013. Recent dynamics in the global critical rare earths market and the regionalization/globalization of the metals markets, International Seminar on rare earth, Malaysia, 44 p.
- [15] Hannachi Douniazed, « Etude théorique de la structure électronique, des propriétés optiques et magnétiques des composés du type  $[ML_n]_2(\mu-\eta^2 : N_2)$ . L : ligand donneur d'électrons ; M : Lanthanide », thèse de Doctorat, Université Hadj Lakhder – Batna, Algérie (2011).
- [16] Meriem BENSLIMANE, « Synthèse, structure cristalline, analyse thermique et propriétés magnétiques de complexes à base de lanthanides trivalents et de métaux de transition », thèse de Doctorat de l'Université Mentouri de Constantine, Algérie (2011).
- [17] P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry et R. B. Lauffer, « Gadolinium(III) chelates as mri contrast agents : Structure, dynamics, and applications », Chem. Rev., vol. 99, 1999.
- [18] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [19] BGS – British Geological Survey, 2011. Rare Earth Elements, 53 p.
- [20] CLAMADIEU, J-P., BUTSTRAEN, E., 2010. « Les terres rares, des matières premières stratégiques », Annales des Mines – Responsabilité et environnement, 58, pp. 92-98.
- [21] COTE, M., CAUDRON, G., TANGUAY, J., 2012. Orbite : Un producteur stratégique de terres rares, En ligne, 20 p.
- [22] Alain LEVEQUE, Patrick MAESTRO, Editions Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J6 630.
- [23] HIRSCHHORN (I.S.). – The rare earth metals, new applications. Chem. Tech. (USA), 5, p. 314 (1971).
- [24] WALLACE (D.N.). – The use of rare earth elements in zeolite cracking catalysts. ACS Sym-posium Series (USA), 164 p. 101 (1981).

- [25] NUNAN (J.G.), ROBOTTA (H.J.), COHN (M.J.) et BRADLEY (S.A.). – 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).
- [26] DIWELL (A.F.), RAJARAM (R.R.), SHAW (H.A.) et TRUEX (T.J.). – The role of ceria in three-way catalysts. Dans : Catalysis and automotive pollution control II, Elsevier Ed., p. 13 (1992).
- [27] GADEA (J.C.). – Les terres rares dans l'industrie du verre. L'Industrie Céramique, 854, nov. 1990.
- [28] LACZKA (M.) et STOCH (L.). – Rare earth elements as components of special glasses. J. Less Common Metals (NL), 166 p. 139 (1990).
- [29] HERRIGAN (R.V.). – Rare earth polishing compounds. ACS Symposium Series (USA), 164, p. 101 (1981).
- [30] STEVENS (R.). – Zirconia and zirconia ceramics. Document publié par Magnesium Elektron Ltd-Manchester (GB), p. 1 (1986).
- [31] David E Newton Chemical elements 2nd edition" - p 203 à 207.
- [32] Bru K., Christmann P., Labbé J.F., Lefebvre G. - Panorama mondial 2014 du marché des Terres Rares. Rapport public. BRGM/RP-65330-FR. 194 p. Novembre 2015.
- [33] ORRIS, G. J. and R. I. GRAUCH (2002). Rare earth element mines, deposits and occurrences, Open-File Report 2002-189, US Geological Survey, Reston, Va, 167p
- [34] CASTOR, S. B. (2008). "Rare earth deposits of North America", Resource Geology, Vol. 58, No. 4, p. 337-347.
- [35] <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/donnees/mine/tera/textera.htm>
- [36] <https://mern.gouv.qc.ca/mines/industrie/metaux/metaux-proprietes-terres-rares.jsp>
- [37] KLIME, M, H., E. CARLSON, A. F. ROBERTSON, R. H. STORCH (1953).
- [38] HARRAH (H.W.). – Rare earth concentration at Molybdenum Corporation of America. Deco Trefoil (USA), 9, nov.-déc. 1967.

- [39] Tse, Pui-Kwan (2011) China's rare-earth industry: U.S. Geological Survey Open-File Report 2011-1042, 11 p., <http://pubs.usgs.gov/of/2011/1042/>.
- [40] JACKSON, W. D. and G. CHRISTIANSEN (1993). International strategic minerals inventory summary report: Rare Earth oxides, Circular 930-N, US Geological Survey, Reston, VA, 68 p.
- [41] Office national chinois de la statistique (2010), Annuaire statistique chinois, 2009: Beijing, Chine, Publications statistiques chinoises, 1 032 p. (en chinois).
- [42] BEN LAHOUCINE Nathalie, L'exploitation des terres rares au Groenland : Enjeux et risques pour l'environnement, Mémoire de fin d'étude, Université Libre de Bruxelles (2014).
- [43] Roskill Information Services (2015) - Rare Earths: Market Outlook to 2020, 15<sup>th</sup> Edition 2015, 337 p., 2 app.
- [44] 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).
- [45] Fisher R. A. (1935). *The design of experiments*. Edinburgh: Oliver and Boyd (later editions: 1937, 1942, 1947, 1949, 1951, 1960 and 1966).
- [46] Preece D.A. (1990), R.A. Fisher and experimental design: a review. *Biometrics*, 46, 925-935.
- [47] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Thermochim. Acta*, 236 (1994) 67 – 80.
- [48] 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).
- [49] Talanta review « present state of complexometry –IV, determination of rare earths » (1967).



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

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

[52] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition, CRC Press (Taylor and Francis Group), Boca Raton, FL, USA, 2007.

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

[54] Yassine Bounouri, Madjid Berkani, Abdelmalek Zamouche, Leszek Rycerz Détermination des conditions optimales de synthèse de bromure de néodyme (III), 45<sup>èmes</sup> Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, JCAT 2014

St-Etienne du Rouvray, 20 - 23 mai 2014 (France).