

République Algérienne Démocratique et populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abderrahmane Mira-Bejaïa

Faculté des Sciences Exactes

Département de chimie

## MEMOIRE DE MASTER

Présenté par

OUARET Siham

TARAFT Nedjma

*En vue de l'obtention du diplôme de master en chimie*

*Spécialité : Analyse*

*Thème :*

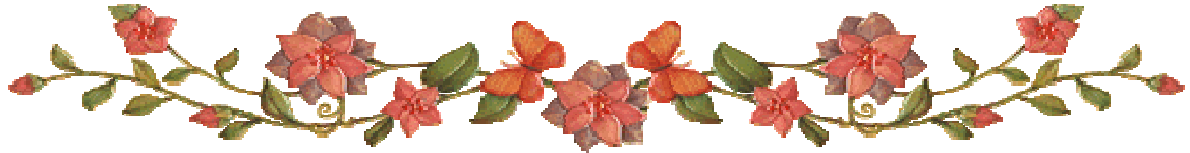
***Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur le rendement de la réaction de synthèse du trichlorure de néodyme***

Soutenu le : 18 / 06 /2014

Devant le jury composé de :

ZAMOUCHE	Abdelmalek	Président
BOUNOURI	Yassine	Examineur
HAROUNE	Salima	Examinatrice
BERKANI	Madjid	Encadreur
HAMACHI	Mourad	Co-encadreur

2013 - 2014



# Remerciements

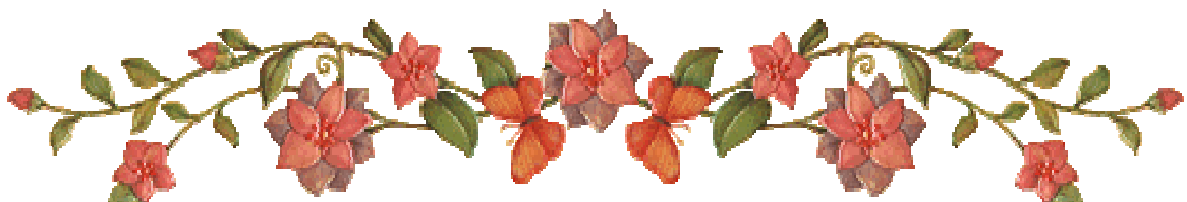
*Nos remerciements à priori s'orientent envers Allah le tout puissant et le miséricordieux qui nous a permis par sa grâce et sa clémence de poursuivre à terme la réalisation de ce travail*

*Au terme de ce travail qui a été effectué au niveau de l'université de Bejaïa, nous tenons à exprimer nos remerciements les plus profonds à : Mr BERKANI Madjid, pour avoir accepté de nous encadrer et qui nous a suivie avec bienveillance et beaucoup d'intérêt avec ses conseils précieux et remarques pertinentes, a su nous transmettre son expérience afin de réaliser avec des conditions favorables le bon déroulement de ce travail.*

*Nous adressons aussi nos vifs remerciements à Mr BOUNOURI Yassine et Mme HAROUNE Salima qui nous ont beaucoup aidés, on tient également à remercier Mr ZAMOUCHE Abdelmalek pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant le jury de notre soutenance.*

*On tient également à remercier les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail à savoir : Mr BOUNOURI Yassine, Mme HAROUNE Salima et Mr HAMACHI Mourad, le co-encadreur de ce travail.*

*Enfin, nos vifs remerciements et notre gratitude sont adressés envers tous ceux et celle qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail*



# Dédicaces



*Je dédie ce travail :*

*Aux êtres qui sont les plus chers à mon cœur.*

*A ma mère qui aucune dédicace ne saurait exprimer l'affection et l'amour que j'éprouve envers toi. Puisse ce travail être la récompense de tes soutiens moraux Et sacrifices. Que dieu te garde et t'accorde santé et bonheur pour que tu restes la*

*Splendeur de ma vie.*

*A mon père, puisse ce travail constituer une légère compensation pour tous les nobles sacrifices que tu t'es imposé pour assurer mon bien être et mon éducation. Qu'il soit l'expression de ma profonde gratitude et ma considération pour le plus dévoué des pères que tu es. Puisse dieu te prêter longue vie, santé et bonheur.*

*A ma sœur Kahina et sont petite ange Aris.*

*A ma petite sœur Melissa*

*A mes deux frères Saadi et Mokrane (Koussayla).*

*A toute ma famille*

*A toute notre section chimie d'analyse (2013/2014)*

*A mes meilleures amies Katia, Nadia, Razika*

*A tous mes amies et tous ce qui m'aime.*

**Siham**



# Dédicaces



*Je dédie ce travail :*

*Aux êtres qui sont les plus chers à mon cœur.*

*A ma mère qui aucune dédicace ne saurait exprimer l'affection et l'amour que j'éprouve envers toi. Puisse ce travail être la récompense de tes soutiens moraux Et sacrifices. Que dieu te garde et t'accorde santé et bonheur pour que tu restes la*

*Splendeur de ma vie.*

*A mon père, puisse ce travail constitue une légère compensation pour tous les nobles sacrifices que tu t'es imposé pour assurer mon bien être et mon éducation. Qu'il soit l'expression de ma profonde gratitude et ma considération pour le plus dévoué des pères que tu es. Puisse dieu te prête longue vie, santé et bonheur.*

*A mon très chère marie MALEK*

*A ma belle famille*

*A mes sœurs SARAH et LYSA*

*A mes deux petits frères SLIMANE et BACHIR.*

*A toute ma famille*

*A toute notre section chimie d'analyse (2013/2014)*

*A tous mes amies et tous ce qui m'aime.*

**NEDJMA**



---

# Sommaire

Introduction.....	1
-------------------	---

## CHAPITRE I

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

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

1. 1. Définition.....	3
1. 2. Propriétés des lanthanides.....	4
1. 2. 1. Configuration électronique.....	4
1. 2. 2. Electronégativité, degré d'oxydation.....	5
1. 2. 3. Rayons ioniques.....	5
1. 2. 4. Conductivité électrique.....	6
1. 2. 5. Magnétisme.....	6
1. 2. 6. Luminescence.....	7
1. 2. 7. Densité.....	7
1. 3. Présentation des principaux gisements mondiaux de terres rares.....	7
1. 4. Production et disponibilité des terres rares.....	10
1. 5. Les principaux minerais.....	11
1. 6. Extraction des lanthanides.....	14
1. 6. 1. Traitement de la monazite (procédé Rhône-Poulenc).....	15
1. 6. 2. Traitement de la bastnaésite.....	16
1. 6. 2. 1. Procédé Molycorp.....	16
1. 6. 2. 2. Procédé chinois.....	19
1. 7. Fabrication des métaux de terres rares.....	19
1. 7. 1. Electrolyse des sels fondus.....	20
1. 7. 2. Réduction métallothermique.....	20

---

1. 8. Application des terres rares.....	21
1. 8. 1. Applications liées aux propriétés optiques.....	21
1. 8. 2. Applications liées aux propriétés chimiques et structurales.....	22
1. 8. 3. Applications liées aux propriétés magnétiques.....	23
1. 8. 4. Applications liées aux propriétés électriques et nucléaires.....	24
1. 9. Marché des terres rares et perspectives.....	25

### *Partie 2 - Les halogénures de lanthanides*

2. 1. Aperçu sur les halogénures de lanthanides.....	27
2. 2. Application des halogénures de lanthanides.....	27
2. 3. Synthèse des trihalogénures de lanthanides.....	28

---

## CHAPITRE II

### MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

1. Le dispositif expérimental.....	30
2. Synthèse de trichlorure de néodyme $\text{NdCl}_3$ par voie sèche.....	32
2. 1. Les paramètres étudiés.....	33
2. 2. Les réactifs utilisés.....	33
2. 3. Démarches expérimentale.....	35
3. Analyse chimique par complexassions des ions néodyme.....	35
3. 1. Matériels utilisés pour le titrage complexométrique.....	35
3. 2. Les réactifs utilisés pour le titrage complexométrique.....	37
3. 3. Méthode de dosage des ions néodyme.....	39
4. Technique de caractérisation des réactifs par (ATG – ATD).....	39
5. Principe de l'analyse chimique par complexassion.....	40
6. Grandeurs thermodynamiques.....	41

**CHAPITRE III****RESULTATS ET DISCUSSION**

1. Aspect thermodynamique de la réaction.....	42
2. Caractérisation des réactifs.....	51
2. 1. Analyse thermique de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	51
2. 2. L'oxyde de néodyme $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .....	52
3. Détermination et optimisation des paramètres de synthèse.....	52
3. 1. Influence du temps de contact.....	52
3. 2. Influence de la stœchiométrie.....	55
3. 3. Influence de la température.....	57
Conclusion.....	59
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	61



# Liste des figures

<b>Figure 1</b>	Distribution des ressources de terres rares sur la planète .....	8
<b>Figure 2</b>	Le site de Bayan Obo – Chine.....	8
<b>Figure 3</b>	Le site de Mountain Pass – USA.....	9
<b>Figure 4</b>	Production mondiale de minerai de terres rares en 2008 (%).....	10
<b>Figure 5</b>	Production mondiale d’oxydes de terres rares, 1950-2000.....	11
<b>Figure 6</b>	Photos de Monazite.....	12
<b>Figure 7</b>	Photos de Bastnaésite.....	13
<b>Figure 8</b>	Schéma du procédé Rhône-Poulenc de traitement de la monazite.....	16
<b>Figure 9</b>	Usine pour la production des lanthanides en Sierra Nevada (Etats-Unis).....	17
<b>Figure 10</b>	Schéma du procédé Molycorp de traitement de la bastnaésite.....	18
<b>Figure 11</b>	Répartition des applications TR par marchés.....	25
<b>Figure 12</b>	Répartition globale en tonnage par pays.....	26
<b>Figure 13</b>	Répartitions par applications et par pays.....	26
<b>Figure 14</b>	Photo du dispositif expérimental.....	30
<b>Figure 15</b>	Four tubulaire universel RT avec support et programmeur.....	31
<b>Figure 16</b>	Oxyde de néodyme en poudre.....	34
<b>Figure 17</b>	Chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	34
<b>Figure 18</b>	Le dispositif pour le titrage complexométrique.....	36
<b>Figure 19</b>	Structure de l’EDTA.....	37

<b>Figure 20</b>	Structure de l'orange de xylénol.....	38
<b>Figure 21</b>	Enthalpie standard de réaction en fonction de la température.....	48
<b>Figure 22</b>	Entropie standard de réaction en fonction de la température.....	49
<b>Figure 23</b>	Enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température.....	50
<b>Figure 24</b>	Courbes de TG/DTG de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$ obtenus à 10 °C/min sous atmosphère d'azote.....	51
<b>Figure 25</b>	Variation du rendement en fonction du temps.....	54
<b>Figure 26</b>	Variation du rendement en fonction de la stœchiométrie.....	56
<b>Figure 27</b>	Variation du rendement en fonction de la température.....	58

# Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b>	Structures électroniques des lanthanides.....	5
<b>Tableau 2</b>	Rayon ionique trivalent en coordinence VI.....	6
<b>Tableau 3</b>	Méthodes de préparation des métaux de terres rares.....	19
<b>Tableau 4</b>	Propriétés physico-chimiques des réactifs utilisés.....	33
<b>Tableau 5</b>	Caractéristiques des produits.....	38
<b>Tableau 6</b>	Grandeurs thermodynamiques de référence.....	41
<b>Tableau 7</b>	Grandeurs thermodynamiques standard à T = 298 K.....	46
<b>Tableau 8</b>	Résultats de titrage complexométrique de Nd <sup>3+</sup> par l'EDTA lorsque le temps varie.....	53
<b>Tableau 9</b>	Résultats de titrage complexométrique de Nd <sup>3+</sup> par l'EDTA lorsque stœchiométrie varie.....	55
<b>Tableau 10</b>	Résultats de titrage complexométrique de Nd <sup>3+</sup> par l'EDTA lorsque la température varie.....	57

# **INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

L'évolution scientifique et technique dans le domaine de la connaissance des propriétés des terres rares et de leurs composés, et dans les méthodes permettant de les séparer a été telle qu'elles sont devenues aujourd'hui des éléments essentiels de notre vie quotidienne. Ces métaux sont aujourd'hui le moteur d'une nouvelle révolution industrielle [1].

Au niveau des applications, toute la spécificité des terres rares tient dans leur structure électronique particulière qui induit des propriétés chimiques, structurales et physiques uniques. Ces propriétés sont mises à profit dans des applications industrielles aussi variées que sophistiquées : métallurgie, catalyse, verre, optique, céramique, luminescence, magnétisme et électronique [2].

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 [3], le traitement de déchets nucléaire, le recyclage de combustible usé [4], ainsi que pour l'éclairage des lampes halogènes à haute pression [5].

Le spectre étendu des applications technologiques de ces composés nécessite la connaissance fondamentale de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leurs propriétés thermodynamiques. Le degré de pureté des halogénures de lanthanides est primordial pour une étude thermodynamique et physico-chimique. Ces sels hygroscopiques disponibles dans le commerce contiennent un peu d'eau et ne peuvent donc être utilisés pour cette étude. La synthèse de ces sels est donc l'étape préalable à franchir [6,7]. Peu d'information existe dans la littérature sur la méthode de préparation de ces sels. Les paramètres de synthèse des halogénures de lanthanides (température, temps de contact, composition chimique,...) restent en conséquence à déterminer selon la nature du lanthanide.

Dans ce travail, on se propose de synthétiser le trichlorure de néodyme  $\text{NdCl}_3$  à partir de l'oxyde de néodyme  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Cette étude comporte la mise en place d'un montage de synthèse sous gaz inerte. L'influence de quelques paramètres physico-chimiques (température, temps de contact et composition chimique) sur le rendement de la réaction a été ainsi étudiée. Ce travail est divisé en trois chapitres :

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

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

**CHAPITRE I**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## CHAPITRE I

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

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

##### 1. 1. Définition :

Les "terres rares" sont des minerais (oxydes) de métaux appartenant à deux familles :

- métaux de transition : yttrium ( $Z = 39$ ) et scandium ( $Z = 21$ ),
- lanthanides : métaux du groupe du lanthane, au nombre de 15, allant du lanthane au lutécium, avec des numéros atomiques compris entre 57 et 71.

La dénomination des terres rares est mal adaptée car d'une part le mot "terres" est un ancien terme signifiant minerais, et d'autre part, bien que peu abondants, ces minerais ne sont pas aussi "rares" que leur nom le laisse penser, beaucoup moins que les métaux précieux (or, platine, iridium). Depuis la seconde moitié du XXe siècle, ils ont acquis une importance industrielle considérable, la presse leur accorde de nombreux articles depuis 2009, date à laquelle la Chine, premier producteur mondial (97 %), pratique de plus en plus des restrictions à l'exportation [1,2].

C'est à la fin du XVIIIe siècle que des chimistes suédois firent les premières découvertes : le premier, Arrhenius, trouva près du village d'Ytterby en 1787 un nouveau minéral noir qu'il appela *ytterbite*, à partir duquel un oxyde fut isolé par Gadolin. Peu après, un autre minéral fut identifié en 1794 par Berzelius à Bastnäs, qu'il analysa en 1803, obtenant un oxyde qu'il nomma *ceria*. En réalité il s'agissait de mélanges complexes, difficiles à séparer avec les méthodes chimiques de l'époque ; malgré tout, un assistant de Berzelius, du nom de Mosander, en sépara le lanthane et le didyme en 1839, puis l'erbium et le terbium en 1842. Il a fallu attendre la fin du XIXe siècle et l'apparition de la spectroscopie de flamme pour progresser dans l'analyse, le samarium fut identifiée en 1879 et l'euporium en 1901.

De nouveaux procédés de séparation comme l'échange d'ions, la cristallisation fractionnée et l'extraction par solvants permirent d'identifier les autres métaux des terres rares à partir des années 1940, et d'assurer leur développement industriel [1].



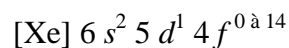
## **1. 2. Propriétés des lanthanides :**

Les terres rares possèdent certaines propriétés chimiques et physiques qui les rendent indispensables au fonctionnement de nombreuses applications de haute technologie. Elles sont largement reconnues comme étant parmi les minéraux d'importance stratégique pour la poursuite du développement d'une société technologique moderne. Parmi les propriétés des terres rares, on retrouve leur haute conductivité thermique et électrique, le magnétisme, la luminosité, ainsi que leurs propriétés catalytiques et optiques [8].

### **1. 2. 1. Configuration électronique :**

Elle est essentiellement caractérisée par la présence de sous-couches insaturées  $5d^1$  et  $4f$  et d'une sous-couche saturée  $6s^2$  (Tableau 1).

À partir du xénon, gaz rare qui précède les lanthanides, la configuration électronique s'écrit :



et, à partir du lanthane jusqu'au lutétium, les éléments suivants proviennent du remplissage de la sous-couche  $4f$  par quatorze électrons successifs. Ils sont donc classés dans la même case de la classification périodique des éléments.

L'existence de la sous-couche  $4f$  non saturée confère aux lanthanides des propriétés magnétiques et optiques remarquables : moments magnétiques très élevés, en particulier pour Tb, Dy, Ho, Er, spectres d'absorption et d'émission à bandes fines, etc.

Ces propriétés sont à l'origine de nombreuses applications, en particulier en électronique (luminescence, magnétisme) [9].

**Tableau 1** : Structures électroniques des lanthanides

Lanthanide	Structure électronique	$\text{Ln}^{3+}$
Lanthane	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]$
Cérium	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$
Praséodyme	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^2$
Néodyme	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$
Prométhium	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$
Samarium	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$
Europium	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$
Gadolinium	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$
Terbium	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^8$
Dysprosium	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9$
Holmium	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
Erbium	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$
Thulium	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$
Ytterbium	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$
Lutécium	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$

### **1. 2. 2. Electronégativité, degré d'oxydation :**

Les lanthanides sont des éléments très faiblement électronégatifs. Les métaux sont de puissants réducteurs. Le degré d'oxydation normal des ions lanthanides est III (électrons  $6s^2$  et  $5d^1$ ), mais quelques éléments ont la possibilité d'être stabilisés à un degré supérieur (IV pour le cérium, le praséodyme et le terbium) ou inférieur (II pour l'euporium, l'ytterbium et le samarium). On observe alors des variations importantes des propriétés chimiques des sels et oxydes, qui sont exploitées pour leur séparation [9].

### **1. 2. 3. Rayons ioniques :**

Les terres rares sont caractérisées par leur large rayon ionique qui décroît progressivement des terres rares légères vers les terres rares lourdes (Tableau 2) [10]. Les deux séries 4f et 5f présentent une diminution du rayon ionique lorsque le numéro atomique des éléments augmente.

Cette contraction monotone du rayon ionique s'explique par l'augmentation de la charge nucléaire effective lorsqu'un électron est ajouté dans les orbitales f profondes. Cette contraction est appelée contraction des lanthanides [9]. Les terres rares ; de par la nature ionique des liaisons qu'elles échangent avec les ligands ; donnent des composés d'autant plus stables que le ligand est électronégatif [11].

**Tableau 2 :** Rayon ionique trivalent en coordinence VI.

$\text{Ln}^{3+}$	Rayon ionique (Å)
Lanthane (La)	1.032
Cérium (Ce)	1.011
Praséodyme (Pr)	0.990
Néodyme (Nd)	0.983
Prométhium (Pm)	0.970
Samarium (Sm)	0.958
Europium (Eu)	0.947
Gadolinium (Gd)	0.938
Terbium (Tb)	0.923
Dysprosium (Dy)	0.912
Holmium (Ho)	0.901
Erbium (Er)	0.890
Thulium (Tm)	0.880
Ytterbium (Yb)	0.868
Lutétiun (Lu)	0.861

#### **1. 2. 4. Conductivité électrique :**

Les lanthanides, sauf l'ytterbium, ont une faible conductivité électrique (résistivité assez élevée pour des métaux), en comparaison du baryum, alcalino-terreux de la 6<sup>ème</sup> ligne, (34  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ), de l'hafnium, élément du bloc d le plus proche des lanthanides (35  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ) [12].

#### **1. 2. 5. Magnétisme :**

Les ions lanthanides possèdent des propriétés magnétiques tout à fait remarquables qui tiennent à leur structure électronique. Le complexe  $[\text{Gd(III)(EDTA)(H}_2\text{O)}_3]^-$  est utilisé en imagerie médicale pour modifier le déplacement chimique des atomes d'hydrogène des molécules d'eau des tissus et donc pour améliorer la résolution de la technique (IRM avec injection de gadolinium).

Une autre propriété est l'anisotropie magnétique – liée évidemment à la structure électronique - qui se manifeste par exemple par de fortes hystérésis dans les courbes d'aimantation. Combinée à la propriété d'interaction d'échange des éléments de transition – qui assure des températures de Curie élevées. Cette propriété donne des alliages qui sont aujourd'hui les aimants les plus coercitifs (Samarium-Cobalt  $\text{SmCo}_5$  et  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  ou Néodyme-Fer-Bore,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) : température de Curie élevée (grâce au métal de transition) ; rémanence et champ coercitif importants (grâce au lanthanide) [12].

### **1. 2. 6. Luminescence :**

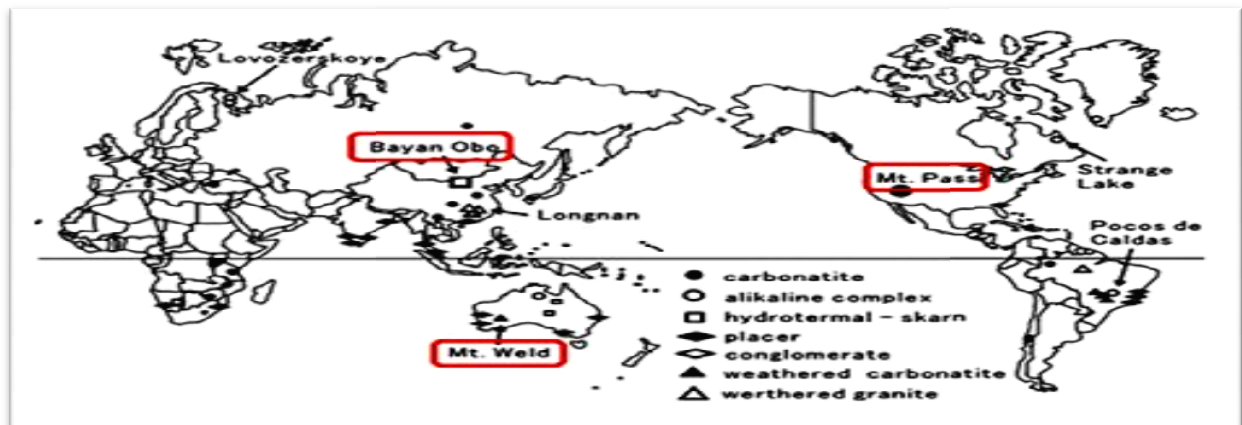
La luminescence est une autre des propriétés remarquables de certains lanthanides. Lorsqu'un lanthanide entouré de ligands (oxyde ou molécule) est excité, il peut y avoir transfert de l'excitation du ligand vers un état excité de l'ion lanthanide qui se désexcite en émettant de la lumière, de couleur différente en fonction de l'élément (utilisation dans les écrans d'affichage de téléviseurs). C'est une application importante des lanthanides. Pour l'absorption, le champ des ligands n'ayant pas une forte influence sur les niveaux d'énergie, les raies d'absorption sont fines, on peut s'en servir pour calibrer les spectromètres (raies de l'holmium notamment) [12].

### **1. 2. 7. Densité :**

Les cations lanthanides au degré d'oxydation (+III) possèdent une densité de charge élevée et sont peu polarisables du fait de la faible extension spatiale des orbitales f. Ils sont donc considérés comme des acides durs selon la classification de Pearson. Ils interagissent préférentiellement avec des ligands à atomes donneurs durs tels que l'oxygène pour former des liaisons à caractère électrostatique. Ces cations ont notamment une forte affinité pour les molécules d'eau [10].

## **1. 3. Présentation des principaux gisements mondiaux de terres rares :**

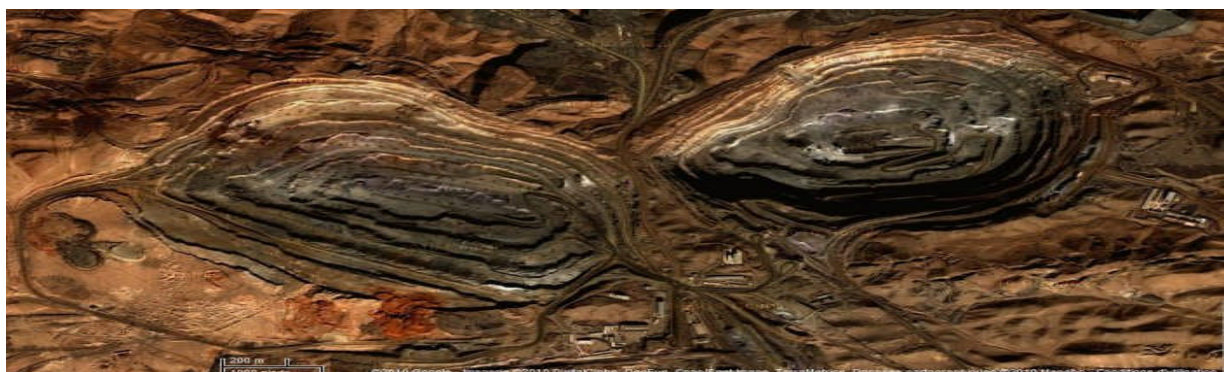
Dominée à plus de 95 % par la Chine, la production de terres rares va devenir un enjeu stratégique dans les TICs comme dans les technologies vertes. La Chine détient les plus importantes ressources mondiales de terres rares. Elle en est le plus gros producteur mais également le premier consommateur [13,14]. La Figure 1 représente la distribution des ressources de terres rares sur la planète.



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

En 2003, la production mondiale des terres rares repose essentiellement sur la Chine, l'Inde, la Communauté des États indépendants (11 des 15 anciennes républiques soviétiques), la Malaisie, et le Sri Lanka. Les autres pays producteurs sont les USA, l'Australie, le Canada, l'Afrique du sud, le Brésil, et quelques autres [15].

➤ **Bayan Obo – Chine :** Les principaux sites de ressources en terres rares sont situés en Chine : Bayan Obo, 135 km au nord-ouest de Baotou (le plus important au monde), la province de Shandong et la province de Jiangxi. En ce qui concerne Bayan Obo (Figure 2), les réserves en oxydes de terres rares sont estimées à au moins 48 millions de tonnes [10]. Les réserves totales chinoises d'oxydes de terres rares ont été récemment estimées à 89 millions de tonnes [16].



**Figure 2 :** Le site de Bayan Obo – Chine.

➤ **Mountain Pass – USA** : Le second site mondial de ressources en terres rares est le site de Mountain Pass aux Etats Unis, situé près de la frontière entre la Californie et le Nevada (Figure 3). Les réserves confirmées d'oxydes de terres rares se montent approximativement à 28 millions de tonnes [15].



**Figure 3** : Le site de Mountain Pass - USA.

Toutefois, la production minière a chuté à 5000 tonnes avant une fermeture en 2002 pour des raisons environnementales liées à l'usage de solvants pour extraire les terres rares. Après une complète réhabilitation et une mise aux normes environnementales actuelles, sa réouverture a été annoncée en Août 2012 [17].

➤ **Mount Weld – Australie** : Le troisième site à noter est le site de Mount Weld en Australie dont les réserves estimées en minerai s'élèveraient à 917000 tonnes [15] avec la Bastnaésite comme principal minéral. La compagnie Lynas, qui détient un gisement sur ce site, va pouvoir développer ce projet minier grâce à un contrat d'approvisionnement à long terme avec Rhodia. Pour des raisons environnementales, cette entreprise a également dû arrêter l'extraction de terres rares à partir de monazite (associé aux sables de plage titanifères) sur son site de La Rochelle [18]. La reprise de l'exploitation a été annoncée officiellement en Août 2011 [19].

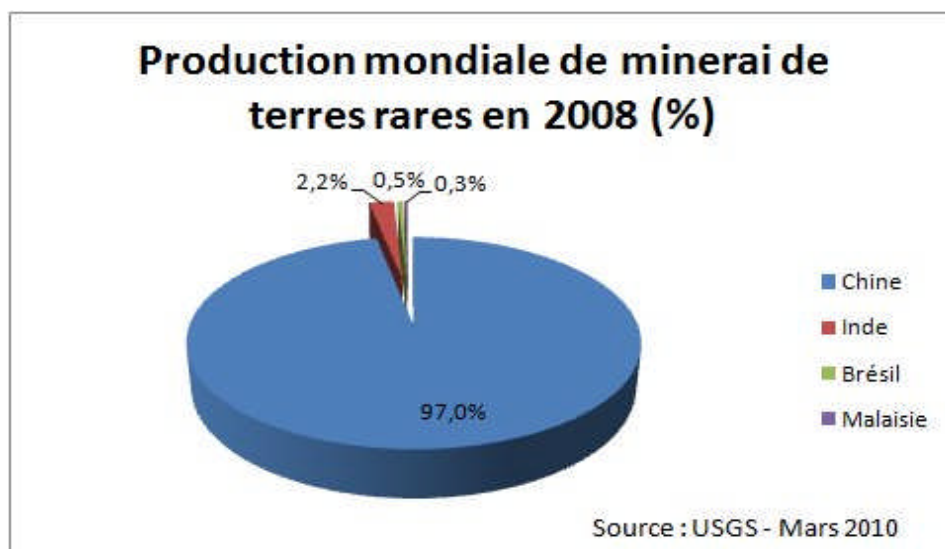
➤ **Hoidas Lake – Canada** : Ce site, qui est le projet minier de terres rares le plus avancé du Canada, renferme des veines d'Apatite et d'Allanite. Il renferme également des éléments lourds de terres rares comme le dysprosium utilisé dans la fabrication de voitures hybrides. Un avantage non négligeable de ce minerai est l'absence de radioactivité ; ce qui rend ses déchets moins nocifs pour l'environnement et la santé des personnes [19].



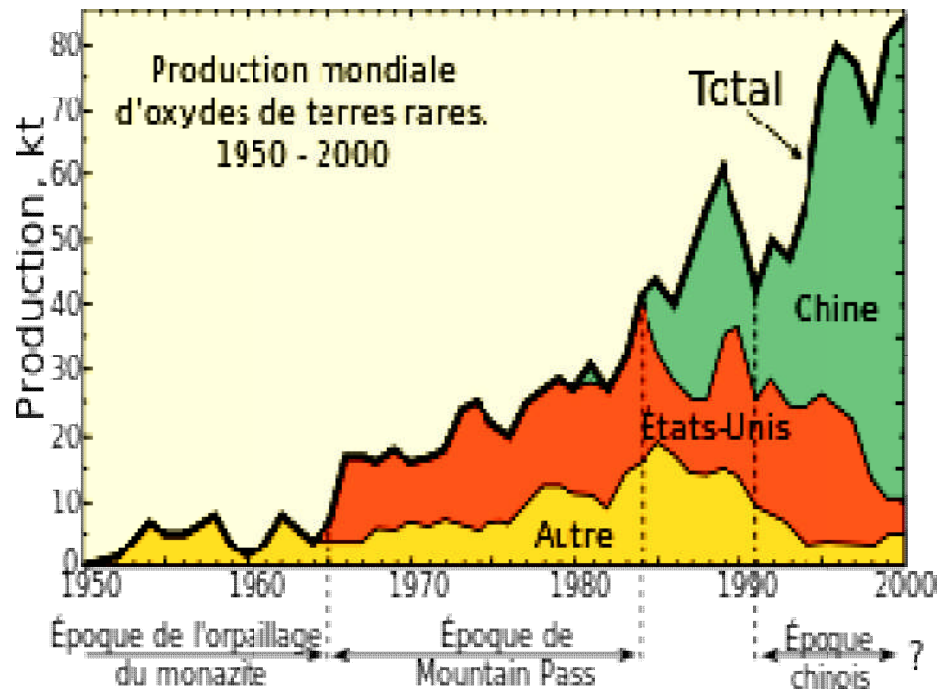
#### **1. 4. Production et disponibilité des terres rares :**

Jusqu'aux années 1960, les principaux producteurs de terres rares étaient, l'Inde, le Brésil et l'Afrique du Sud. Des années 1960 jusqu'aux années 1980, la mine de terres rares Mountain Pass en Californie était le plus gros producteur. De nos jours, les dépôts indiens et sud-africains continuent de produire un peu de concentrés de terres rares, mais ils sont éclipsés par l'échelle de la production chinoise [8]. La production chinoise a démarré progressivement dans les années 1985. En exportant à des prix très faibles, les Chinois ont éliminé toute concurrence occidentale : leur monopole s'est peu à peu installé (Figures 4 et 5).

Du fait de l'insuffisance des exportations chinoises et de l'augmentation forte des prix, il devient nécessaire et rentable de remettre en activité des gisements. Cela se traduit notamment, aux États-Unis, par la réouverture de l'ancienne mine de Mountain Pass, en Californie, en 2012. De même, l'extraction de terres rares a redémarré en Estonie et représente 2 % des exportations mondiales [20].



**Figure 4** : Production mondiale de minerai de terres rares en 2008 (%).



**Figure 5** : Production mondiale d'oxydes de terres rares, 1950-2000.

### 1. 5. les principaux minerais :

Les terres rares sont assez largement répandues dans la nature : on a dénombré cent soixante-dix minéraux en contenant. Toutefois, le nombre des minerais riches est relativement limité. Les deux minerais principaux traditionnels sont la monazite et la bastnaésite ; le xénotime est disponible mais en quantités beaucoup plus limitées ; la loparite moins riche est également traitée en Russie. À côté de ces minerais riches qui contiennent de 50 à 70 % d'oxydes de terres rares, il existe de nombreux minerais pauvres dont l'exploitation et le traitement ne sont rentables que dans quelques cas particuliers. Signalons par exemple que tous les minerais de phosphates (apatites) contiennent des lanthanides à l'état de traces. L'apatite ignée de Kola en Russie est relativement riche (1 %), on en extrait des concentrés de terres rares, sous-produits de la fabrication d'engrais phosphatés.

Certains minerais d'uranium contiennent également des terres rares qui ont été récupérées (par exemple société Denison Mines au Canada de 1986 à 1990). Dans le Sud-Est



de la Chine, on extrait par lixiviation les terres rares contenues dans des argiles (appelées minerais « ioniques ») et l'on produit ainsi des concentrés d'oxydes de terres rares. Pratiquement tous les minerais de terres rares présentent également des teneurs plus ou moins importantes de thorium et d'uranium. Les teneurs en scandium sont toujours très faibles : quelques ppm ou dizaines de ppm (partie par million). Au niveau mondial, les réserves économiques prouvées de terres rares sont aujourd'hui (1992) estimées à près de 100 millions de tonnes exprimées en oxydes et correspondent essentiellement aux minéraux bastnaésite et monazite [9].

- **La monazite :**

Ce minéral, le plus abondant, est un ortho phosphate de terres rares et de thorium  $(TR,Th)PO_4$  (figure 6). C'est généralement un sous produit de l'ilménite (minéral de titane) qu'elle accompagne le plus souvent avec le zircon (silicate de zirconium) dans des sables de plage. Les gisements les plus importants se situent en Australie, Inde, Brésil, Malaisie, Thaïlande, Afrique du sud, Chine, Etats-Unis. L'enrichissement effectué par séparation magnétique produit un concentré à environ 60 % d'oxydes de terres rares [9].



**Figure 6 :** Photos de Monazite.

**• La bastnaésite :**

C'est un minéral fluorocarbonate (TR)FCO<sub>3</sub> riche en terres cériques et caractérisé par une teneur relativement élevée en europium (Figure 7). Exploitée en Chine (sous-produit d'une mine de fer, à Bayan Obo, Mongolie Intérieure) et aux États-Unis (Mountain Pass, dans le comté de San Bernardino, en Californie, par la société Molycorp). Aux États-Unis, le minéral de 7 à 10 % de teneur initiale est enrichi à environ 60 %, par flottation. Le gisement de terres rares de Bayan Obo dont le minéral est traité à Baotou, est le plus important au monde : ses réserves sont de 600 millions de t de minéral contenant 34 % de fer, 5 % d'oxydes de terres rares et 0,032 % d'oxyde de thorium. Deux mines contenant des terres rares sont exploitées à ciel ouvert. La production d'acier est 4,9 millions de t/an avec une production annuelle de concentré de terres rares de 100 000 t/an contenant de 49 à 59 % d'oxydes de terres rares [9].



**Figure 7 :** Photos de Bastnaésite.

**Autres minerais :**

- **Xénotime** : ortho phosphate de terres yttriques, renferme des teneurs d'environ 55 % d'oxydes de terres rares. C'est un sous-produit du traitement de la cassitérite (mineraï d'étain) exploitée en Malaisie.
- **Loparite** : niobiotitanate de terres rares présent en Russie, dans la péninsule de Kola. Les concentrés obtenus titrent environ 32 % de terres rares, surtout cériques.
- **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 phosphaté.
- **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.

**1. 6. Extraction des lanthanides :**

Partant de matières premières de composition généralement très complexe, les opérations qui permettent d'obtenir les différents lanthanides sous forme de produits purs sont longues et délicates. On peut y distinguer trois étapes successives : le traitement des minerais, l'isolement du groupe des terres rares et la séparation des éléments du groupe. C'est la maîtrise de ces procédés de transformation qui a permis le développement des différentes applications. Les opérations commencent toujours par une concentration mécanique puis des appareils à triage gravimétrique en courant d'air sont mis en oeuvre. L'attaque chimique des minerais peut se faire soit par un acide fort (sulfurique, chlorhydrique ou nitrique), soit par une solution alcaline (soude ou carbonate). Ces deux modes d'attaque conviennent bien pour les fluorocarbonates, les phosphates et les silicates. Après la décomposition des minerais, les lanthanides, mis en solution, sont séparés des éléments étrangers qui les accompagnent par diverses réactions de précipitation, exploitant l'insolubilité des hydroxydes, fluorures, oxalates, phosphates ou sulfates doubles alcalins. Cette dernière opération permet de réaliser un premier fractionnement grossier entre lanthanides légers et lanthanides lourds [21].

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

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

Dans son usine de La Rochelle (France), la société Rhône-Poulenc produit sans exception toutes les terres rares séparées, à des puretés pouvant dépasser 99,999 %, par un procédé totalement intégré ne mettant en 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) et les produits radioactifs thorium, uranium et leurs produits de filiation, en particulier le radium).

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

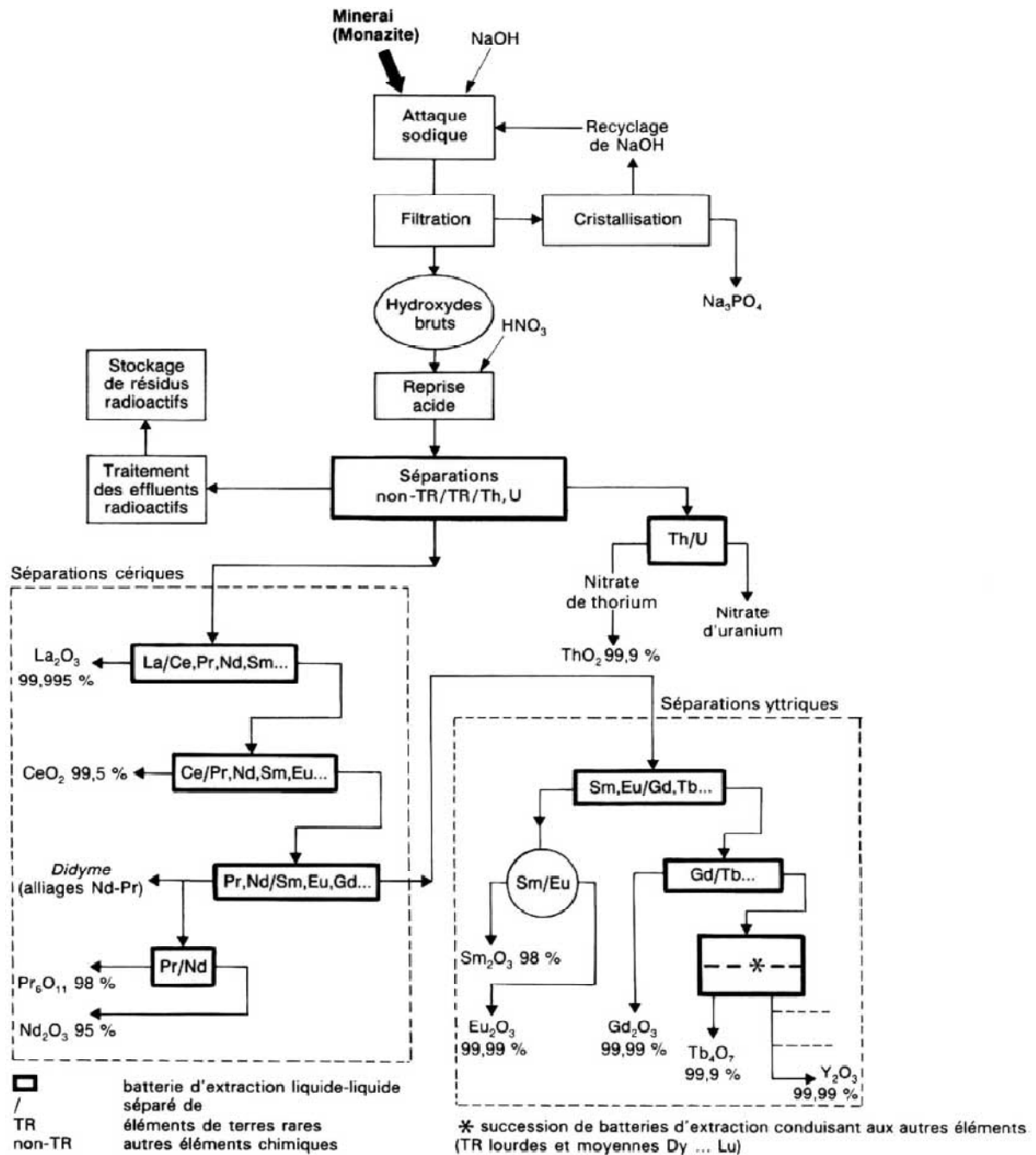


Figure 8 : Schéma du procédé Rhône-Poulenc de traitement de la monazite.

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

### 1. 6. 2. 1. Procédé Molycorp :

La société Molycorp possède et exploite en Californie aux Etats-Unis un important gisement de bastnaésite (figure 9). Le procédé, représenté schématiquement sur la figure 10, est orienté vers la production de masse de terres rares non ou peu séparées, de concentrés de cérium d'utilisation immédiate et d'euporium très pur [22]. Après calcination du minerai

(oxydation du cérium en  $\text{CeO}_2$ ), une lixiviation sélective par  $\text{HCl}$  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  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .



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

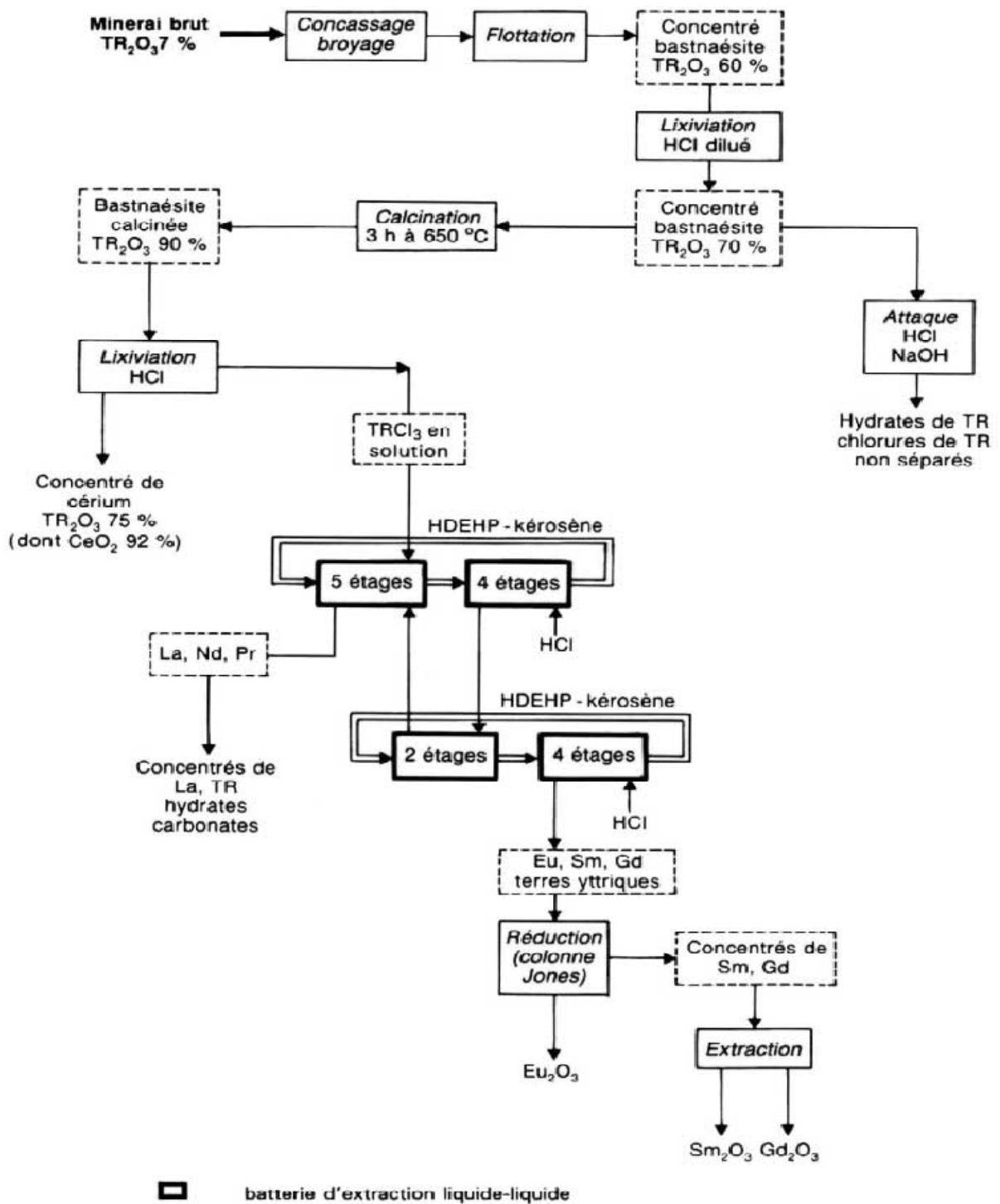


Figure 10 : Schéma du procédé Molycorp de traitement de la bastnaésite.



### **1. 6. 2. 2. Procédé chinois :**

La bastnaésite est récupérée à Baotou (Mongolie Intérieure) comme sous-produit d'une exploitation de minerai de fer. Elle est traitée dans différentes usines du Nord de la Chine, soit par une attaque à la soude similaire à l'attaque de la monazite, soit par un procédé d'attaque sulfurique. Dans le second cas, le mélange minerai-acide concentré est calciné dans un four. Les sulfates bruts de terres rares obtenus sont solubilisés dans l'eau puis transformés en chlorures après extraction par solvants. Ces chlorures de terres rares constituent la matière première pour les principales applications en Chine qui utilisent des terres rares non séparées [9].

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

La préparation des métaux de terres rares est une opération techniquement difficile. Les métaux présentent en effet des températures de fusion élevées (800 °C à 1700 °C) ; ils sont très réducteurs et particulièrement réactifs à l'état fondu. Les techniques de préparation sont rassemblées dans le tableau 3 [9] ; leur mise en œuvre est liée aux températures de fusion et d'ébullition des différentes terres rares. On peut également préparer par électrolyse des alliages à basses températures de fusion, par exemple Gd-Cr, Gd-Mn, Dy-Fe, Y-Mn, Y-Al, et réaliser ensuite des distillations sous vide pour obtenir les métaux purifiés.

**Tableau 3 :** Méthodes de préparation des métaux de terres rares.

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

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



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

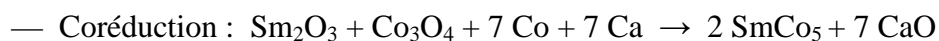
Ce procédé est applicable aux terres cériques (La - Nd) et en particulier à leur mélange : le mishmétal [23]. On réalise l'électrolyse d'un bain de chlorures fondus à haute température (800 à 1000 °C). Le bain est en général un mélange de chlorures de terres rares anhydres et de chlorures alcalins et alcalino-terreux dont le rôle est d'augmenter la conductivité et d'abaisser la température de fusion du mélange. L'anode est en graphite et la cathode généralement en fonte. L'électrolyse peut également être réalisée en bain de fluorures fondus avec alimentation de la cellule en oxydes de terres rares. Séduisante dans le principe, en particulier pour les terres rares séparées, cette technologie a au début rencontré des difficultés de mise au point industrielle.

Les électrolyses du chlorure de Nd et de l'oxyde de Nd en milieu fluorure ont fait l'objet d'études et de développements récents au plan industriel dans le but de produire du néodyme pur ou directement des alliages Nd-Fe en utilisant des cathodes de fer, métaux de base pour l'élaboration des alliages pour aimants [24,25].

### **1. 7. 2. Réduction métallothermique :**

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

Pour le néodyme, la réduction de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  par le sodium ou le calcium en milieu  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$  a également fait l'objet de développements [26]. Dans le cas du samarium, qui possède une pression de vapeur beaucoup plus élevée que les terres rares cériques, on préfère réduire  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  par le lanthane ou le mischmétal et séparer le samarium métal par distillation sous vide. Le développement d'alliages particuliers pour aimants, samarium-cobalt et néodyme-fer-bore, a conduit à la mise au point de procédés dans lesquels le cobalt, ou le fer, et le bore sont ajoutés lors de la réduction ; deux types de procédés sont utilisés [27,28] par exemple pour l'alliage  $\text{SmCo}_5$  :



## **1. 8. Application des terres rare :**

Au niveau des applications, toute la spécificité des terres rares tient dans leur structure électronique particulière qui induit des propriétés chimiques, structurales et physiques uniques. Ces propriétés sont mises à profit dans des applications industrielles aussi variées que sophistiquées : métallurgie, catalyse, verre, optique, céramique, luminescence, magnétisme et électronique [2].

### **1. 8. 1. Applications liées aux propriétés optiques :**

Les propriétés remarquables des terres rares dans ce domaine sont liées à leur structure électronique. Les niveaux électroniques 5 p et 5 s, saturés, font écran au niveau 4 f, comme une cage de Faraday. Ce qui explique la quasi-insensibilité du niveau 4f aux effets du champ cristallin. Les terres rares sont utilisées comme luminophores, substance qui, sous l'effet d'une excitation extérieure, émet de la lumière (phénomène de luminescence). On peut considérer qu'il existe toujours une terre rare qui réponde à un problème de luminescence donné et, en particulier, tout le spectre visible peut être couvert. L'euporium est, en particulier, utilisé dans la protection des billets de banque [29].

➤ **Catholuminescence** : dans les téléviseurs couleur, la couleur rouge est exclusivement à base de terres rares. L'euporium trivalent, qui émet à 612 nm, est dilué dans une matrice d'oxyde ou oxysulfure d'yttrium ( $Y_2O_3$ ), qui n'a pas de propriété de luminescence propre. Dans les tubes cathodiques, les autres luminophores utilisés, sulfure de zinc activé par du cadmium (vert) et sulfure de zinc activé par du cadmium et de l'argent (bleu) ne sont pas obtenus à partir de terres rares, mais, en particulier pour le vert, des terres rares pourraient être utilisées (terbium). Dans un téléviseur couleur à tube cathodique, 3 canons à électrons (un par couleur primaire : rouge, vert, bleu) excitent les luminophores correspondants disposés en points alternés sur la face interne du tube. Un écran de téléviseur comporte environ 300 000 triades rouges, vert, bleu. Par comparaison, l'œil renferme 4 millions de cônes, de trois types différents, chacun contenant un pigment photosensible dont le maximum de sensibilité est situé dans le rouge (700 nm), le vert (546 nm) ou le bleu (435 nm). De plus, l'œil est tapissé de 125 millions de bâtonnets, cellules qui transmettent, au cerveau, l'intensité lumineuse. Dans les téléviseurs LCD et plasma, la couleur rouge est également obtenue à l'aide de luminophores  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  ou  $(Y_{0,65}Gd_{0,35})BO_3:Eu^{3+}$ . Le bleu est obtenu à l'aide d'euporium II dans une matrice  $BaMgAl_{10}O_{17}$ , le vert par le terbium III dans une matrice  $YGdBO_3$ . En 2010, la consommation mondiale dans ce secteur est de 7 512 t [29].

- **Radio luminescence** : dans le domaine des rayonnements de hautes énergies, dans un but de radiographie ou de dosimétrie. En particulier, en radiographie médicale, les terres rares sont utilisées dans les écrans renforçateurs de rayons X, à la place du tungstate de calcium ( $\text{CaWO}_4$ ). Ce qui a permis de réduire considérablement, pour les patients, les doses d'irradiation. Le film photosensible est, en sandwich, entre 2 écrans luminescents, dans lesquels sont dispersés des luminophores à base de terres rares ( $\text{Tb}^{3+}$  dans  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  dans  $\text{LaOBr}$ ,  $\text{Nb}^{3+}$  ou  $\text{Tm}^{3+}$  dans  $\text{YTao}_4$ ). Le rayonnement X est transformé en rayonnements bleu ou vert pour lesquels les émulsions photographiques sont nettement plus sensibles [29].
- **Photostockage** : l'euporium, dans une matrice de carbonate de strontium et d'oxyde métallique, permet à la poudre ainsi fabriquée d'émettre une lumière visible pendant plus de 10 heures après une irradiation de 10 minutes. Mélangée à de l'encre, de la peinture, des plastiques, elle remplace le prométhium, radioactif [29].
- **Fluorescence** : dans les lampes à décharge fluorescentes. Le revêtement luminophore des lampes fluo-compactes contient, en masse, 69,2 % d'oxyde d'yttrium, 11 % d'oxyde de cérium, 8,5 % d'oxyde de lanthane, 4,9 % d'oxyde d'euporium et 4,6 % d'oxyde de terbium. En 2010, la consommation mondiale dans la fabrication de lampes fluo compactes est de 3779 t [29].
- **Lasers** : dans ce cas, les centres actifs sont forcés à émettre dans une seule direction. Dans les lasers YAG, qui émettent principalement à  $1,064 \mu\text{m}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  est utilisé dans un grenat d'yttrium ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ).  $\text{Nd}^{3+}$  est également utilisé dans un verre (laser Nd-verre) [29].

### 1. 8. 2. Applications liées aux propriétés chimiques et structurales :

L'industrie des catalyseurs a permis aux lanthanides un débouché considérable, avec la mise au point de catalyseurs à base de terres rares pour le cracking du pétrole. Ces catalyseurs qui améliorent le rendement du cracking (en fractions plus légères) sont peu coûteux, car on les fabrique à partir de zéolites (aluminosilicates de sodium) où le sodium a été échangé par des mélanges de terres cériques (La, Nd, Pr). Cette application a pris aux États-Unis un développement très rapide et consomme, en tonnage, plus de la moitié de la production américaine d'oxydes de lanthanides. L'oxyde de cérium joue également un rôle important dans le domaine des catalyseurs pour la postcombustion automobile où l'on cherche à diminuer le niveau d'émission des polluants par réduction sélective des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$

en azote et eau, avec oxydation simultanée des imbrûlés (monoxyde de carbone, dioxyde d'azote et hydrocarbures) en gaz carbonique et vapeur d'eau. Le catalyseur est à double action : oxydation de CO et HC et réduction des NO<sub>x</sub>. L'utilisation de ce type de catalyseur dépend du ratio air fuel (A/F) alimentant le moteur. Pour maintenir une bonne efficacité d'oxydation et de réduction, il est important de maintenir ce rapport à une valeur optimale. La solution retenue est de disposer d'un composé capable de relâcher ou de capter de l'oxygène. Le cérium est idéal, car son oxyde CeO<sub>x</sub> existe pour x variant entre 1,5 et 2. En milieu réducteur, le Ce<sup>4+</sup> se transforme très rapidement en Ce<sup>3+</sup> par départ d'oxygène et inversement en milieu oxydant. L'oxyde de cérium joue ainsi le rôle de réservoir d'oxygène. Les catalyseurs sont constitués de métal précieux (100 à 3000 ppm de Pd, Rh ou Pt) dispersé sur un substrat d'alumine auquel on ajoute environ 20 % d'oxyde de cérium. 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. Pour les véhicules diesel, le problème est la combustion des particules émises lorsque la température est inférieure à 600 °C. Avec les catalyseurs à base de cérium (EOLYS-Rhodia), cette température limite est abaissée à 350° C. La quantité de catalyseur liquide nécessaire est de 1 litre pour 100 000 km.

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

Aux basses températures, les constantes d'anisotropie magnétocristalline sont exceptionnelles, mais le caractère profond de la couche 4f n'engendre que des couplages faibles et seul le gadolinium a une température de Curie légèrement supérieure à la température ambiante. Pour augmenter celle-ci, on a donc cherché à les associer à des éléments de transition tels que le fer, le cobalt et le nickel. On obtient des composés tels que SmCo<sub>5</sub> ou Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> avec des points de Curie supérieurs à 700 °C : ils sont utilisés dans les moteurs pas-à-pas et les écouteurs miniatures de baladeurs [30].

La production d'aimants permanents de très haute performance a une importance toute particulière pour de nombreux segments de l'économie : à ce jour les aimants permanents au néodyme-fer-bore dopés au dysprosium (NdFeB + Dy) sont les plus puissants actuellement produits à l'échelle industrielle. Ils contiennent, en moyenne, 31 % en poids de néodyme et 5,5 % de dysprosium [30].

Ce sont les matériaux de choix pour les moteurs électriques dans l'automobile et les générateurs d'éoliennes, avec un rapport poids/puissance imbattable. Mieux encore, les néodyme-fer-bore  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  dopés au dysprosium avec un point de Curie de l'ordre de 300 °C. Les véhicules automobiles électriques actuels contiennent entre 1 et 2 kg d'aimants permanents  $\text{NdFeB} + \text{Dy}$ . Ces aimants permanents ont également de nombreuses autres applications dans les domaines des technologies de communication, de la défense et de la santé [30].

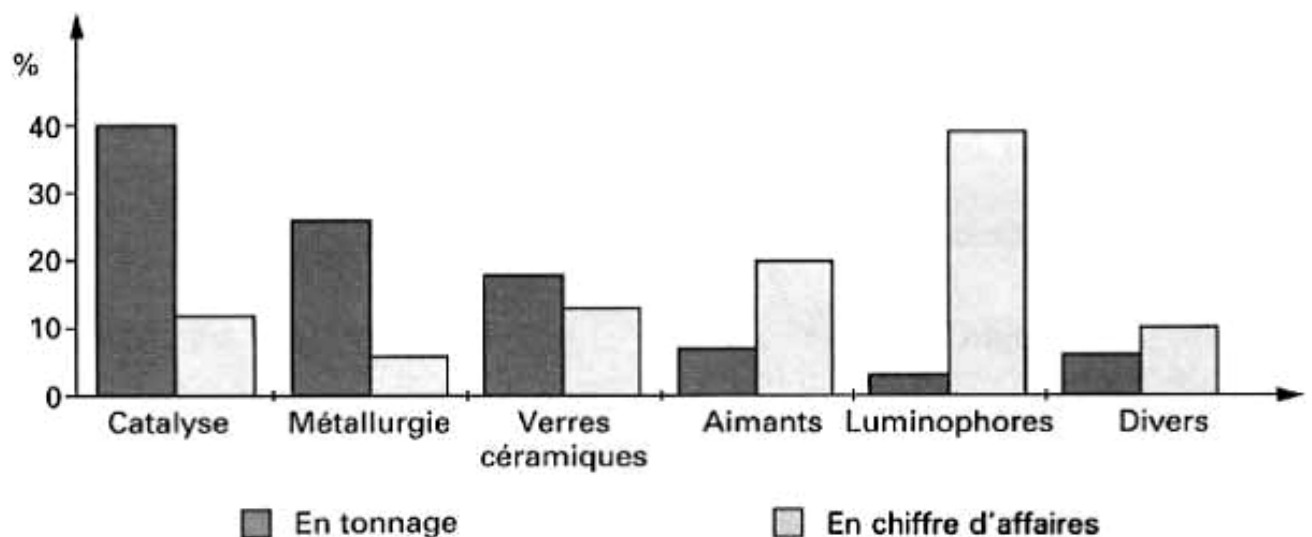
#### **1. 8. 4. Applications liées aux propriétés électriques et nucléaires :**

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 [31].

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

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

Les figures 11, 12 et 13 représentent la répartition des applications des terres rares en 1991. On prévoit dans les années à venir la poursuite de la croissance des utilisations de produits purs (taux de croissance actuel : 15 %) avec notamment les applications en électronique, les développements importants attendus dans le domaine des aimants, de catalyse pour véhicules automobiles et peut être des batteries aux hydrures et des applications céramiques [9].



**Figure 11 :** Répartition des applications TR par marchés.

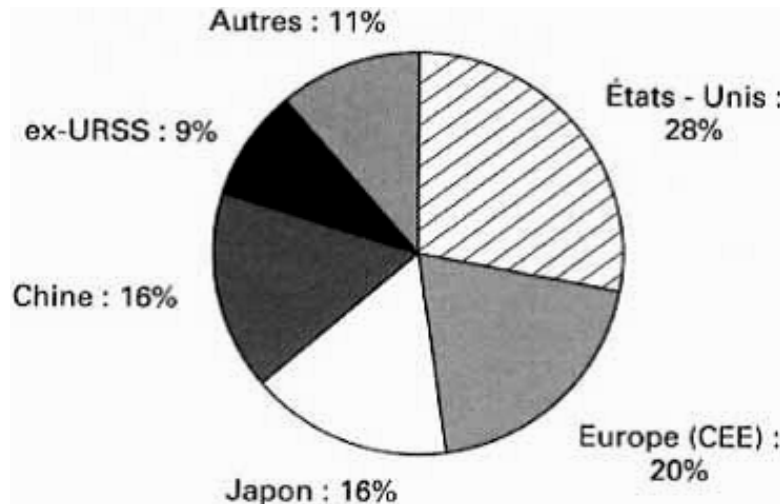


Figure 12 : Répartition globale en tonnage par pays.

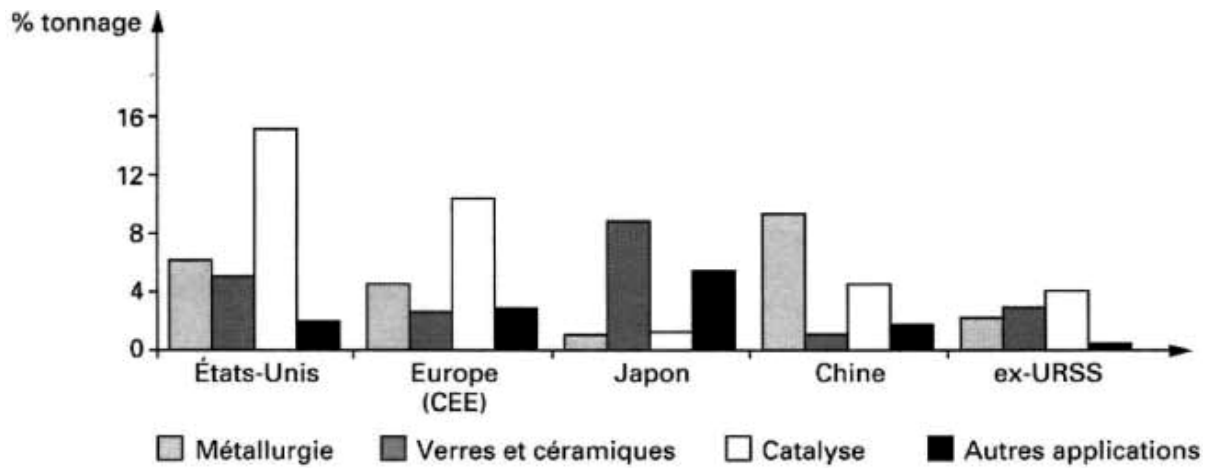


Figure 13 : Répartitions par applications et par pays.

## **Partie 2 - Les halogénures de lanthanides :**

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

Il existe trois type d'halogénures de lanthanides : les dihalogénures  $\text{LnX}_2$ , les trihalogénures  $\text{LnX}_3$  et les tétrahalogénures  $\text{LnX}_4$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide et  $\text{X}$  = halogène). Mais en raison de leur caractère hygroscopique, la plupart d'entre eux sont très difficiles à préparer avec une pureté satisfaisante et leur manipulation dans l'air n'est pas possible [32].

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

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

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

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

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

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

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

Les halogénures de lanthanides jouent un rôle très important dans un bon nombre de procédés technologiques. Dans les années 50 et 60 un certain intérêt a été porté sur les fluorures utilisés dans la technologie nucléaire. Le projet de réacteur à sel fondu a initié beaucoup d'études sur les composés  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide) provenant du carburant (LiF-BeF<sub>2</sub>-ThF<sub>4</sub>) usé.



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

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) [3]. La réduction métallothermique est effectuée par une technique thermochimique complexe dans laquelle des réducteurs sont employés. Presque tous les métaux de terres rares peuvent être préparés par cette technique. Dans le cas de l'électrolyse en milieu sels fondus, on utilise dans la plupart du temps des chlorures et fluorures  $\text{LnX}_3$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide,  $\text{X}$  = Cl et F).

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

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

La synthèse des trihalogénures de lanthanides à partir des oxydes ou carbonates peut être conduite soit par voie humide (en milieu  $\text{HX}$  aqueux) soit par voie sèche (en présence de  $\text{NH}_4\text{X}$  solide) [33-35].

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

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

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

La synthèse par voie sèche (en présence de  $\text{NH}_4\text{X}$  solide) consiste à mélanger l'oxyde de lanthanide et le chlorure ou le bromure d'ammonium en proportions bien définies dans une ampoule en quartz puis chauffés lentement sous vide jusqu'à une température élevée.

Le résidu de l'halogénure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{X}$  non réagi étant sublimé. Cette réaction qui s'effectue à des températures élevées (de l'ordre de 1150 K) s'accompagne souvent de réactions secondaires conduisant à la formation d'oxydes de type  $\text{LnOX}$ . L'halogénure  $\text{LnX}_3$  anhydre devra être purifié par distillation à pression réduite (0,1 Pa).

## **CHAPITRE II**

### **MATERIELS ET METHODES**

### **EXPERIMENTALES**

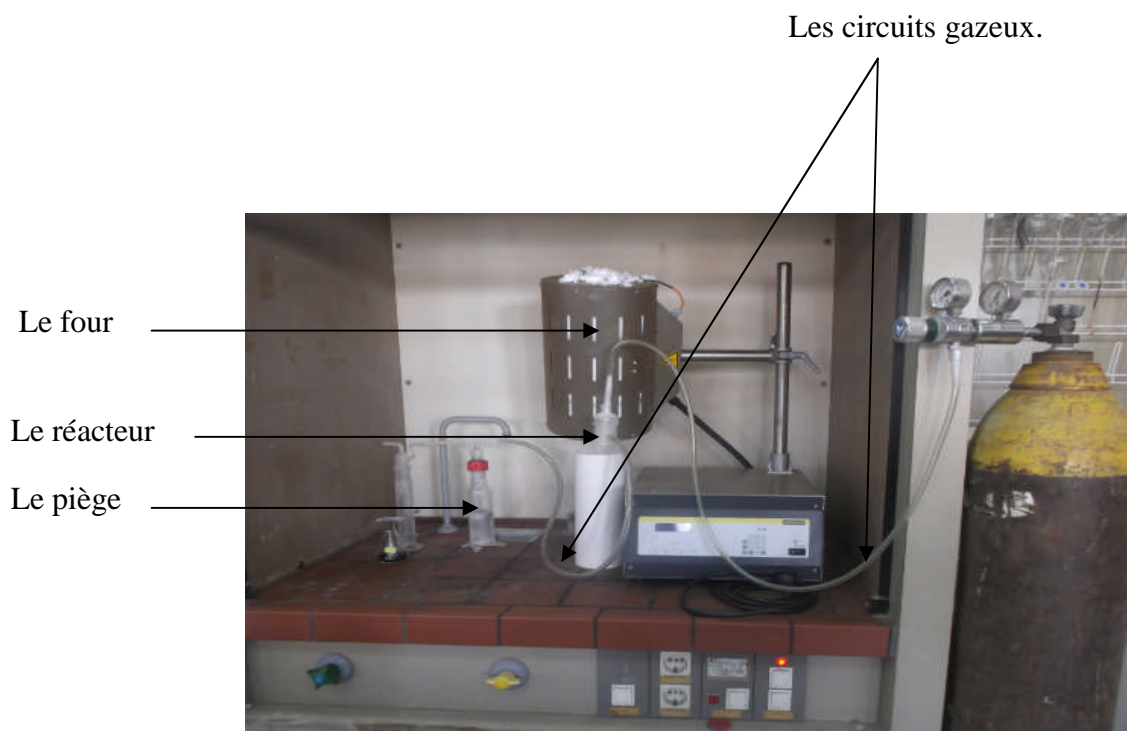
## CHAPITRE II

### MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

#### 1. Le dispositif expérimental :

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

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

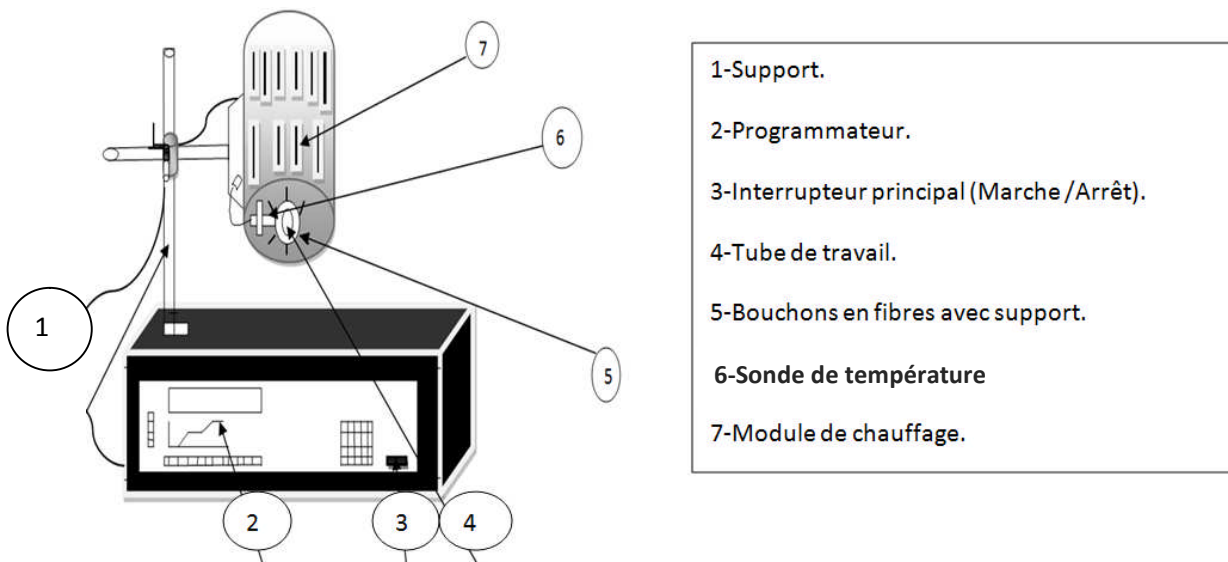


**Figure 14** : Photo du dispositif expérimental.

**1- Le four :**

C'est un four tubulaire universel compact de la série RT avec support pour le fonctionnement horizontal et vertical. Des matériaux isolants de grande qualité permettent un fonctionnement économique en énergie et un court temps de chauffe en raison de la faible chaleur emmagasinée et de la conductibilité thermique. Le four tubulaire de la série RT atteint une température maximale 1100 °C (Figure 15). Les caractéristiques de ce four sont :

- Construction compacte.
- Fonctionnement vertical ou horizontal librement réglable.
- Hauteur de travail en C530.
- Thermocouple inusable de type S.
- Utilisation possible également indépendamment du support en respectant les consignes de sécurité.
- Installation de commande avec programmeur, montée dans la partie inférieure du four.



**Figure 15 :** Four tubulaire universel RT avec support et programmeur.

## **2 – Le réacteur en quartz :**

Le réacteur en quartz à une forme cylindrique, qui permet de contenir un creuset de laboratoire en alumine, dans lequel on met les réactifs (oxyde de néodyme et le  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) pour le déroulement de la réaction de synthèse.

## **3 – Les circuits gazeux :**

Le maintien de l'enceinte expérimental 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gazeux. Les circuits gazeux sont reliés par l'intermédiaire de vanne de la bouteille d'argon vers le réacteur en quartz.

## **4 – 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  $\text{LnOX}$  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 ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,...).

## **2. Synthèse de trichlorure de néodyme $\text{NdCl}_3$ par voie sèche :**

Dans ce travail, on se propose de synthétiser le trichlorure de néodyme  $\text{NdCl}_3$  à partir de l'oxyde de néodyme  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solide. La méthode de synthèse consiste à mélanger l'oxyde de néodyme  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et le chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en proportions bien définies dans un creuset en alumine. Le mélange ainsi obtenu est introduit dans un réacteur en quartz et maintenu sous argon. L'ensemble est logé dans le four programmé à une température désirée.

## 2. 1. Les paramètres étudiés :

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

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

## 2. 2. Les réactifs utilisés :

L'oxyde de néodyme  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (Figure 16) et le chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Figure 17) solide constituent la matière première dans la synthèse de trichlorure de néodyme  $\text{NdCl}_3$  par voie sèche. Les propriétés physico-chimiques de ces deux réactifs sont présentées dans le tableau 4 suivant.

**Tableau 4 :** Propriétés physico-chimiques des réactifs utilisés

<b>Nom</b>	<b>Oxyde de néodyme</b>
Fournisseur	Aldrich
Pureté	99,9 %
Etat physique	Poudre grise
Formule brute	$\text{Nd}_2\text{O}_3$
Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	336,48
Densité ( $\text{g/ml}$ ) à 20°C.	7,24
<b>Nom</b>	<b>Chlorure d'ammonium</b>
Fournisseur	Biochim
Pureté	99,5 %
Etat physique	Poudre blanche
Formule brute	$\text{NH}_4\text{Cl}$
Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	53,492
Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	1,519



**Figure 16** : Oxyde de néodyme en poudre.



**Figure 17** : Chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$



### **2. 3. Démarche expérimentale :**

Le mélange de l'oxyde de néodyme  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et du chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solide, préparé dans des proportions bien définies, est introduit dans un creuset en alumine ; ce dernier étant introduit dans le réacteur en quartz. Le réacteur, relié par l'intermédiaire des circuits gazeux à la bouteille d'argon, est placé dans le four programmé à une température désirée. Pour contrôler le débit d'argon et pourchasser les produits volatils de fin de réaction ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,...), nous les avons piégés par un système de barbotage dans une solution basique d'un part et une solution acide concentré d'autre part.

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

### **3. Analyse chimique par titrage complexométrique des ions néodyme :**

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

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

- **Balance** : toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC BC32, de précision  $\pm 0,001$  mg.
- **Plaque chauffante** : le chauffage et l'agitation des solutions ont été assurés par une plaque chauffante à agitation magnétique de marque IKA WERKE.
- **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
- **Thermomètre** : pour contrôler la température à  $80^\circ\text{C}$ .
- **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).

La figure 18 représente le dispositif que nous avons utilisé pour doser les différents systèmes cation – ligand (néodyme-EDTA). Il est composé d'une cellule de dosage (erlenmeyer) contenant la solution des ions de néodyme issus de la réaction de synthèse et quelques gouttes d'indicateur coloré qui est l'orange de xylénol. La cellule étant déposée sur la plaque d'agitation magnétique.

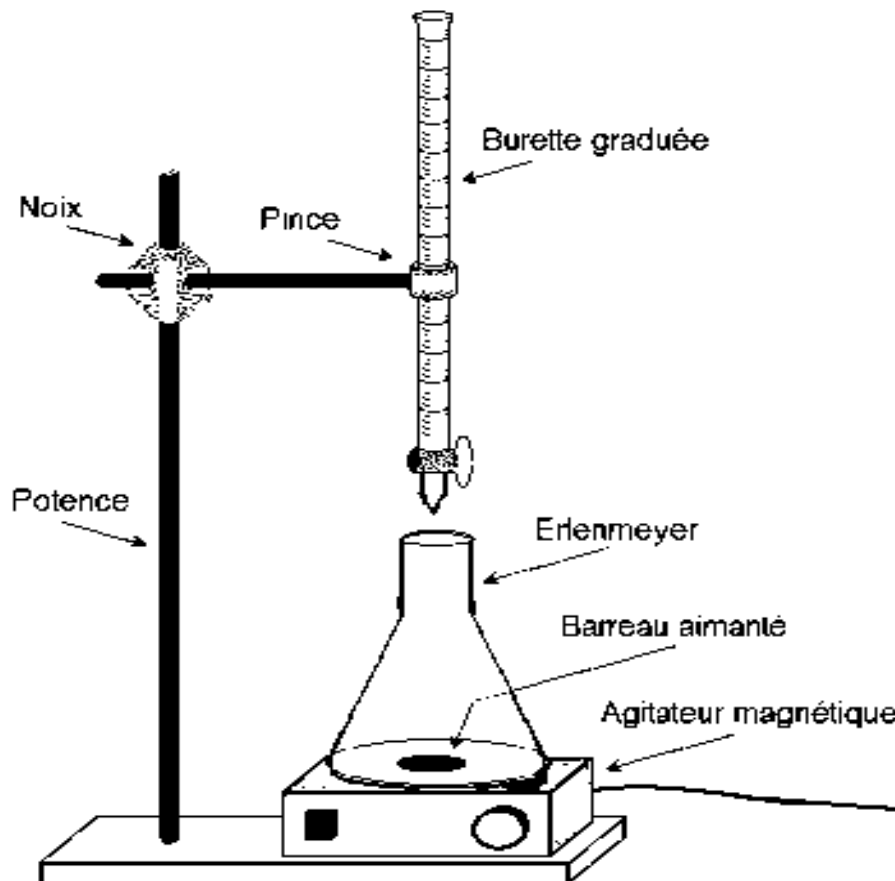
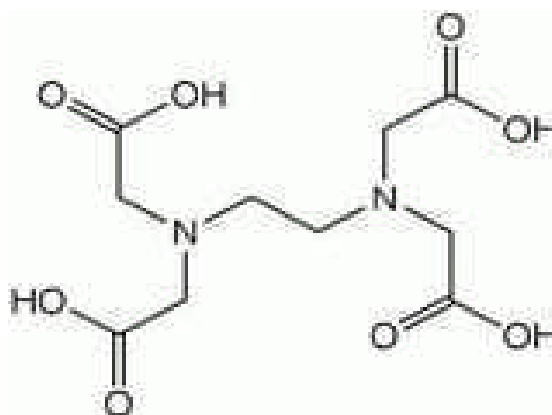


Figure 18 : Le dispositif pour le titrage complexométrique.

### 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 19. 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 [36-38].

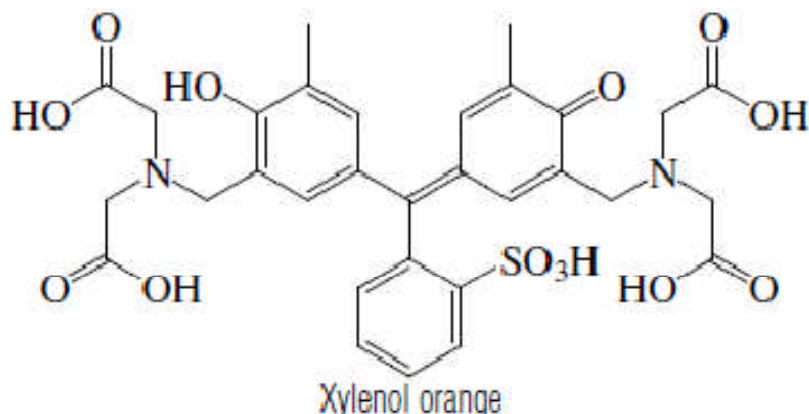


**Figure 19 :** Structure de l'EDTA.

Dans notre travail, nous avons utilisé le sel disodique dihydraté de l'EDTA de formule brute ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ). Il a été fourni par le laboratoire de Chemical Metallurgy Group, Wroclaw University of Technology (Pologne).

- **L'orange de xylénol**

Cet indicateur coloré de formule brute ( $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$ ), ayant une masse molaire  $672,656 \text{ g.mol}^{-1}$ , est un cristal noir rouge foncé ; il est soluble dans l'eau. La formule développée de l'orange de xylénol est présentée sur la figure 21. Le produit utilisé, fourni par Alfa Aesar, est de haute pureté 99,99 %. A  $\text{pH} = 5,6$ , l'orange de xylénol prend une teinte jaune dorée. Sous cette forme, il peut former avec de nombreux ions métalliques des complexes allant du rouge faible au rouge soutenu voir au rouge violacé. Ces complexes peuvent alors être détruits par l'ajout d'un autre ligand, comme l'EDTA.



**Figure 20** : Structure de l'orange de xylénol

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

**Tableau 5** : Caractéristiques des produits.

Produit	Formule brute	Provenance	Pureté en %
Hydroxyde de sodium	NaOH	BIOCHIM	98
Acide ascorbique	H <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	PROLABO	99

### **3. 3. Méthode de dosage des ions néodyme :**

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

Au point d'équivalence la solution change de couleur de rouge violacé vers jaune citron. Pour chaque expérience, on réalise trois essais pour avoir un volume moyen d'équivalence. La concentration de  $\text{NdCl}_3$  est ainsi déterminée selon l'équation :

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

.  $c_1$  : la concentration de l'EDTA (0,01 M)

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

$c_2$  : la concentration de la solution de trichlorure de néodyme  $\text{NdCl}_3$

$V_2$  : le volume de la solution de trichlorure de néodyme  $\text{NdCl}_3$  (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) [39]. 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. Principe de l'analyse chimique par titrage complexométrique :**

Le principe de l'analyse repose sur le fait que les métaux forment des complexes stables avec EDTA (l'acide éthylènediamine tétraacétique), en autant que les conditions expérimentales soient favorables. Ces complexes sont constitués d'un ion central et de particules (chargées ou neutres) appelées ligands ou coordinats. Les ligands, couramment utilisés pour effectuer le dosage des cations doivent posséder au moins une paire d'électrons non liants disponible pour former la liaison avec l'ion central. Le nombre de liaisons qu'un cation peut former avec des donneurs d'électrons est son nombre de coordination. La stabilité des complexes dépend de plusieurs facteurs, notamment : la nature du métal central et du ligand et de la composition de milieu (pH, solvant, ions étrangers, etc.) [40].

Le principe de dosage est identique à celui des réactions acido-basique, tel qu'on suivra, en fonction du volume de réactif versé, la variation de la concentration d'une des espèces intervenant dans le dosage. Si l'ion central ou le ligand interviennent dans les réactions mises en jeu, on opère en milieu tamponné et on utilise alors les constantes conditionnelles de dissociation [41]. L'ion central et le ligand réagissent mole à mole, l'équivalence est obtenue lorsque le nombre de moles de ligand ajoutées est égal au nombre de mole de cation dans la solution initiale [42].

Ces dosages se font généralement en présence de quelques polyaminopolycarboxyliques acides, Qui sont des amines tertiaires, ont incorporé des groupements acides carboxyliques forment des chélates extrêmement stables avec de nombreux ion métalliques, ils sont appliqués dans le dosage volumétrique de la plus part des métaux du tableau périodique [36,40].

## 6. Grandeurs thermodynamiques :

Nous avons relevé dans la littérature [43,44] toutes les grandeurs thermodynamiques de référence des produits et réactifs intervenants dans la réaction de synthèse du trichlorure de néodyme (tableau 6). Elles seront utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques et étudier la faisabilité de la réaction de synthèse en fonction de la température. La réaction de synthèse du trichlorure de néodyme  $\text{NdCl}_3$  à partir de l'oxyde de néodyme  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  peut être symbolisée par l'équation bilan :



**Tableau 6 :** 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> )
$\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1807,9	158,6	111,3
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	-314,4	94,6	84,1
$\text{NdCl}_3(\text{s})$	-1041,01	153,43	113
$\text{NH}_3(\text{g})$	-45,9	192,8	35,1
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,8	188,8	33,6
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,8	70,0	75,3

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

## **CHAPITRE III**

### **RESULTATS ET DISCUSSION**



## CHAPITRE III

### RESULTATS 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 trichlorure de néodyme  $NdCl_3$  à partir de l'oxyde de néodyme  $Nd_2O_3$  par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$  peut être symbolisée par l'équation bilan :



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

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

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 = & 2 \Delta_f H^0(NdCl_3, s) + 6 \Delta_f H^0(NH_3, g) + 3 \Delta_f H^0(H_2O, l) \\ & - 6 \Delta_f H^0(NH_4Cl, s) - \Delta_f H^0(Nd_2O_3, s) \end{aligned} \quad (1)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 = & 2 S^0(NdCl_3, s) + 6 S^0(NH_3, g) + 3 S^0(H_2O, l) \\ & - 6 S^0(NH_4Cl, s) - S^0(Nd_2O_3, s) \end{aligned} \quad (2)$$

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^0 = & 2 C_p^0(NdCl_3, s) + 6 C_p^0(NH_3, g) + 3 C_p^0(H_2O, l) \\ & - 6 C_p^0(NH_4Cl, s) - C_p^0(Nd_2O_3, s) \end{aligned} \quad (5)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^0(1) = & 2 C_p^0(NdCl_3, s) + 6 C_p^0(NH_3, g) + 3 C_p^0(H_2O, l) \\ & - 6 C_p^0(NH_4Cl, s) - C_p^0(Nd_2O_3, s) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^0(2) = & 2 C_p^0(NdCl_3, s) + 6 C_p^0(NH_3, g) + 3 C_p^0(H_2O, g) \\ & - 6 C_p^0(NH_4Cl, s) - C_p^0(Nd_2O_3, s) \end{aligned} \quad (10)$$

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

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

•  $575 \text{ K} < T < T_{fus}$ ,  $NH_4Cl$  est à l'état gazeux : il conviendra de tenir compte de l'enthalpie de sublimation du chlorure d'ammonium à la température 575 K. Ainsi, pour des températures allant de la température ambiante 298 K jusqu'à  $T_{fus}$  (température de fusion de  $NdCl_3$ )

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

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 = & \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{373} \Delta_r C_P^0(1) dT + 3 \Delta_{vap} H_{373}^0(H_2O) + \int_{373}^{575} \Delta_r C_P^0(2) dT \\ & - 6 \Delta_{sub} H_{575}^0(NH_4Cl) + \int_{575}^{T_{fus}} \Delta_r C_P^0(3) dT \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_P^0(1) = & 2 C_P^0(NdCl_3, s) + 6 C_P^0(NH_3, g) + 3 C_P^0(H_2O, l) \\ & - 6 C_P^0(NH_4Cl, s) - C_P^0(Nd_2O_3, s) \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_P^0(2) = & 2 C_P^0(NdCl_3, s) + 6 C_P^0(NH_3, g) + 3 C_P^0(H_2O, g) \\ & - 6 C_P^0(NH_4Cl, s) - C_P^0(Nd_2O_3, s) \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_P^0(3) = & 2 C_P^0(NdCl_3, s) + 6 C_P^0(NH_3, g) + 3 C_P^0(H_2O, g) \\ & - 6 C_P^0(NH_4Cl, g) - C_P^0(Nd_2O_3, s) \end{aligned} \quad (15)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^0 = & \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{373} \frac{\Delta_r C_P^0(1)}{T} dT + 3 \frac{\Delta_{vap} H_{373}^0(H_2O)}{T_{vap}} + \int_{373}^{575} \frac{\Delta_r C_P^0(2)}{T} dT \\ & - 6 \frac{\Delta_{sub} H_{575}^0(NH_4Cl)}{T_{sub}} + \int_{575}^{T_{fus}} \frac{\Delta_r C_P^0(3)}{T} dT \end{aligned} \quad (16)$$

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

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

	T = 298 K
$\Delta_r H_{298}^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	479,48
$\Delta_r S_{298}^0 \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	947,46
$\Delta_r G_{298}^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	197,14

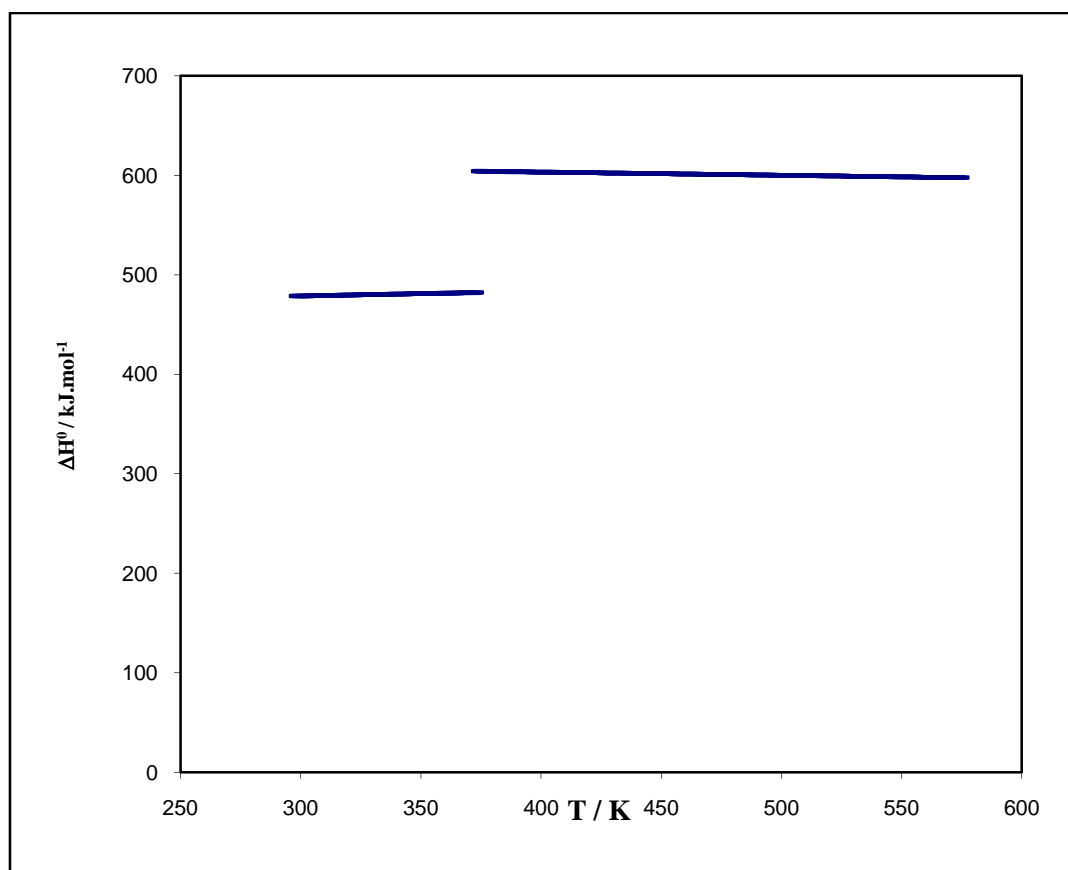
Nous constatons que la réaction est endothermique à température ambiante  $\Delta_r H_{298}^0 > 0$ .

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

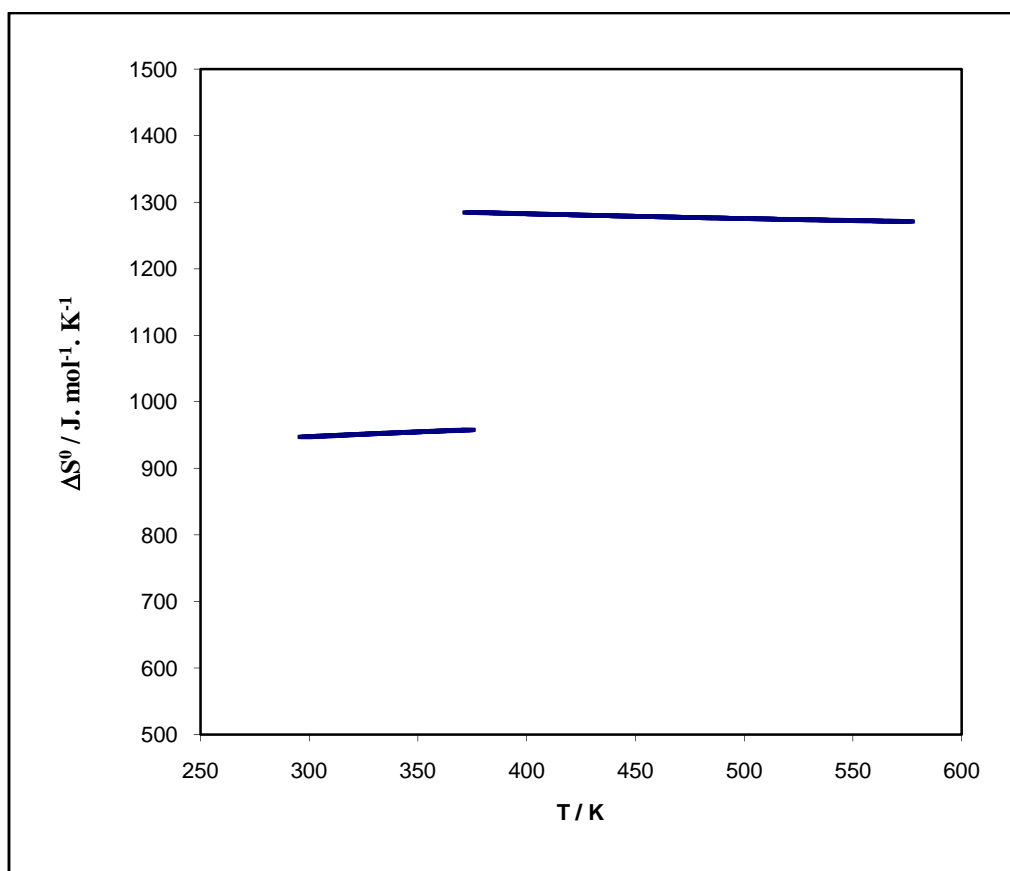
En faisant varier la température de la température ambiante jusqu'à  $T = 575 \text{ K}$ , nous pouvons représenter graphiquement l'évolution des grandeurs thermodynamiques standard en fonction de  $T$  (figures 21, 22 et 23).

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

Graphiquement on peut déduire une température d'inversion  $T = 471 \text{ K}$ , au delà de laquelle la réaction devient favorable.

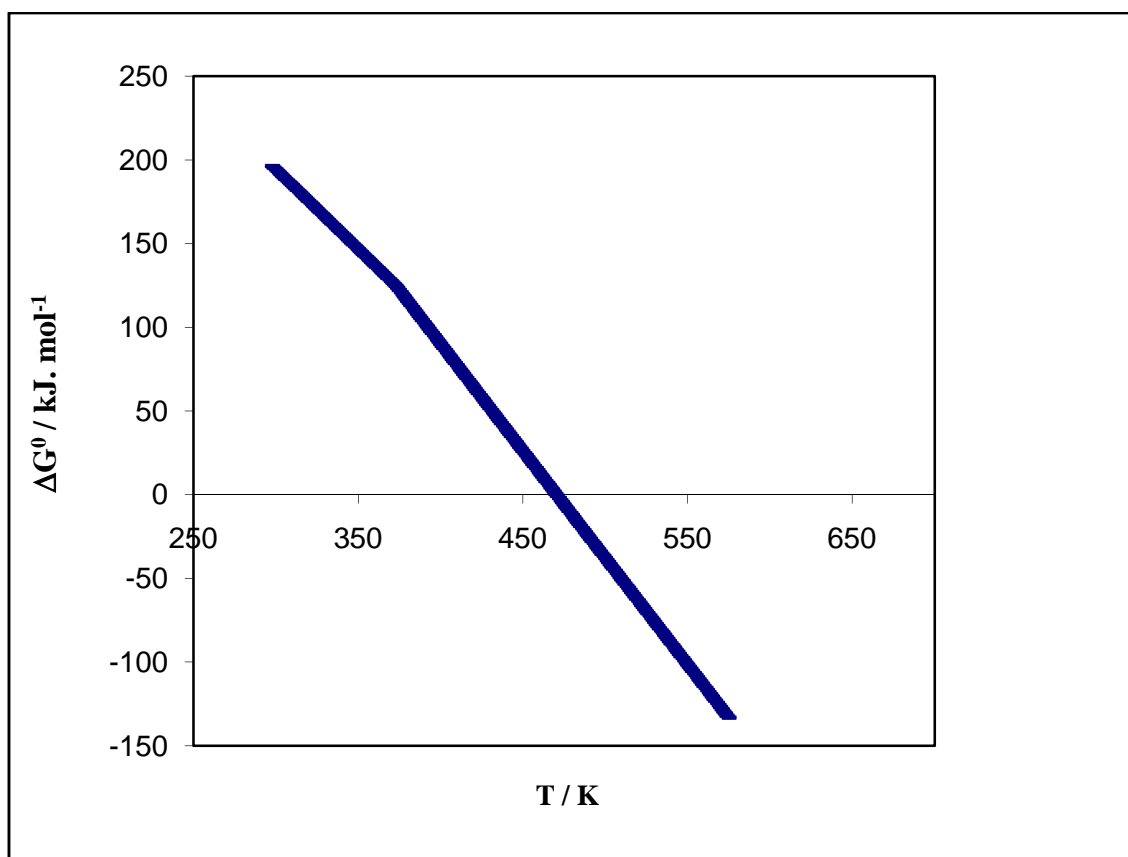


**Figure 21** : Enthalpie standard de réaction en fonction de la température



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





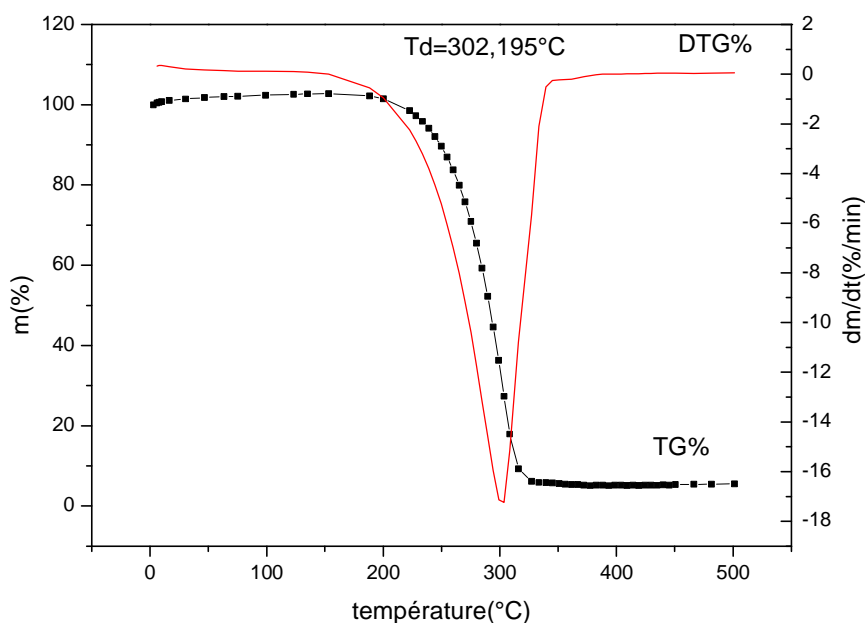
**Figure 23** : Enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température

## 2. Caractérisation des réactifs :

### 2. 1. Analyse thermique de chlorure d'ammonium NH<sub>4</sub>Cl :

L'analyse thermique par TG-DTG du chlorure d'ammonium NH<sub>4</sub>Cl solide, réalisée auparavant [7], permet de contrôler la pureté et étudier son comportement thermique. Les courbes TG/DTG obtenues à 10 °C/min, sous atmosphère d'azote (gaz inerte), pour le chlorure d'ammonium NH<sub>4</sub>Cl sont représentées dans la figure 24.

Le processus de décomposition thermique, montre que NH<sub>4</sub>Cl commence à perdre la masse à 188,4 °C et la grande perte de poids est observée vers 302,2 °C qui correspond à sa température de dégradation. On dit qu'à cette température NH<sub>4</sub>Cl sublime, c'est-à-dire que le chlorure d'ammonium passe de l'état solide à l'état gazeux, en produisant deux gaz l'ammoniac NH<sub>3</sub> et le chlorure d'hydrogène HCl selon la réaction suivante :



**Figure 24 :** Courbes de TG/DTG de chlorure d'ammonium NH<sub>4</sub>Cl obtenus à 10 °C/min sous atmosphère d'azote.

## **2. 2. L'oxyde de néodyme Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :**

Les courbes TG/DTG de l'oxyde de néodyme Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 [7],

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

La réaction de synthèse de trichlorure de néodyme NdCl<sub>3</sub> à partir de l'oxyde de néodyme Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium NH<sub>4</sub>Cl peut être symbolisée par l'équation bilan :



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

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

L'étude de l'influence du temps de contact sur le rendement de la réaction à été réalisée en faisant varier ce dernier de 10 à 120 minute en maintenant les deux paramètres constants : proportions stoechiométriques des réactifs en moles [1 : 6] et température expérimentale T = 250°C.

Le choix du 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 néodyme obtenu à la fin de chaque expérience est déterminée par la méthode de dosage complexométrique . On réalisera pour chaque expérience trois essais. En suite, on calcule le rendement de la réaction.

Le calcul du rendement permet de déterminer l'efficacité d'une synthèse chimique. L'intérêt 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 :

$$= \frac{\text{---}}{\epsilon} \cdot 100 = \frac{\text{---}}{\epsilon} \cdot 100$$

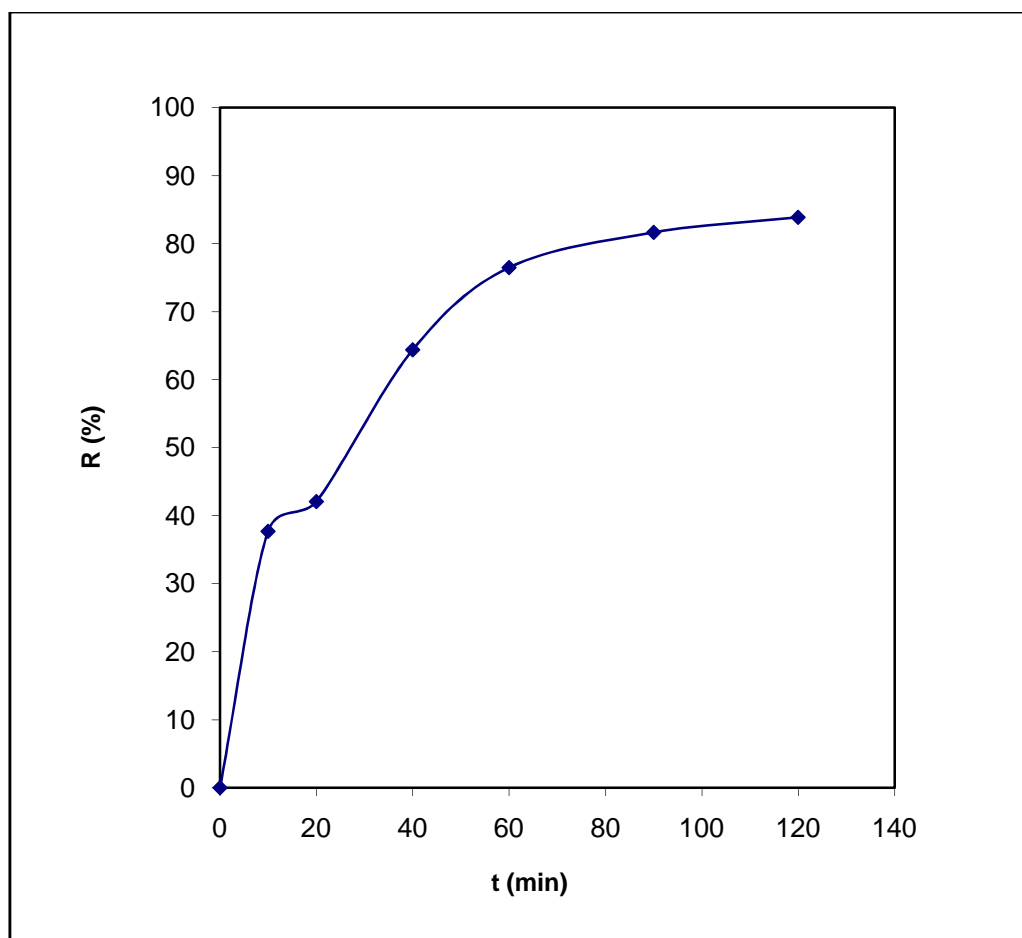
La masse de produit obtenu est la masse synthétisée.

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

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

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

Temps de contact t (min)	Volume de Solution titrante V (ml)	Volume Moyen $V_m$ (ml)	Concentration de $\text{NdCl}_3$ $\text{mol.l}^{-1}$	Nombre de moles théorique de $\text{NdCl}_3$	Nombre de moles expérimental de $\text{NdCl}_3$	Rendement de la réaction R (%)
10	$V_1=11,2$ $V_2=11,1$ $V_3=11,3$	11,20	0,01120	0,0059439	0,002240	37,68
20	$V_1=12,4$ $V_2=12,5$ $V_3=12,6$	12,50	0,01250	0,0059439	0,002500	42,05
40	$V_1=19,3$ $V_2=19,0$ $V_3=19,1$	19,13	0,01913	0,0059439	0,003826	64,36
60	$V_1=22,8$ $V_2=22,6$ $V_3=22,8$	22,73	0,02273	0,0059439	0,004546	76,47
90	$V_1=24,2$ $V_2=24,3$ $V_3=24,3$	24,27	0,02427	0,0059439	0,004854	81,63
120	$V_1=25,0$ $V_2=24,9$ $V_3=24,9$	24,93	0,02493	0,0059439	0,004986	83,88



**Figure 25** : Variation du rendement en fonction du temps.

D'après les résultats, on observe une augmentation du rendement de la réaction R (%) en fonction du temps. A partir de 90 min, on constate que le rendement se stabilise autour de 82 %. Le temps de contact optimal est donc  $t = 90$  minutes.

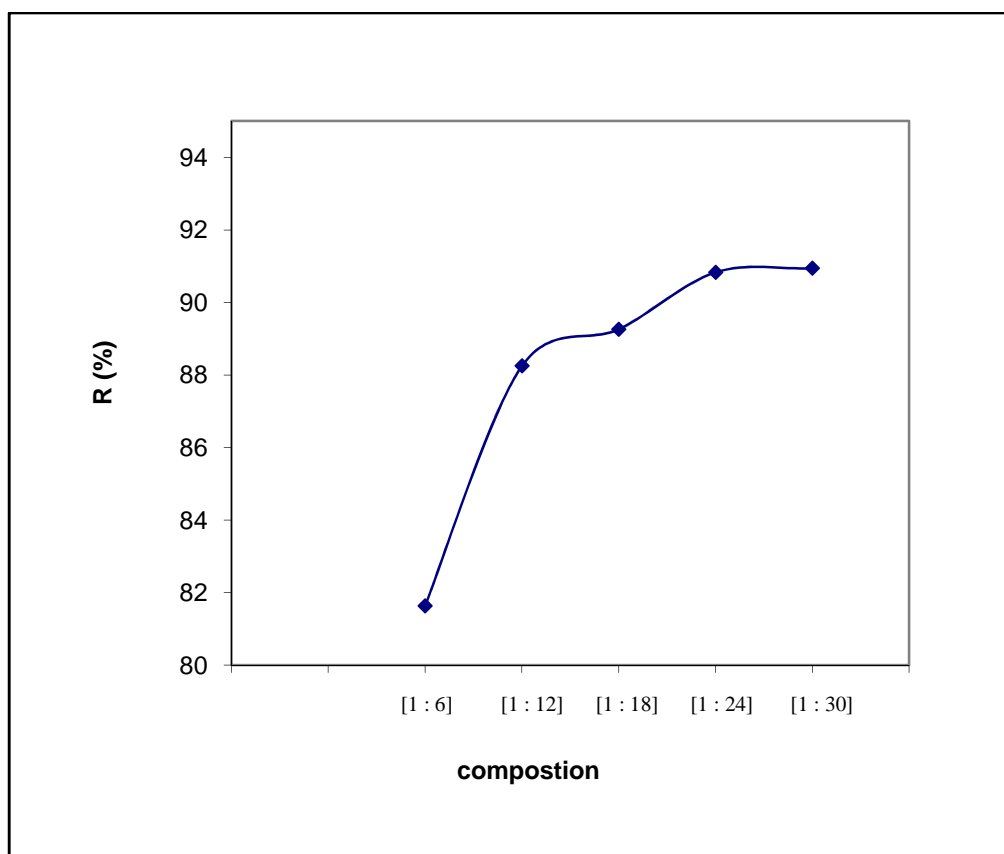
### 3. 2. Influence de la stœchiométrie :

L'influence de l'excès de réactif de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sur le rendement de réaction, a été étudié en faisant varier la stœchiométrie en moles de [1 : 6] jusqu'à [1 : 30], en maintenant les deux autres paramètres constants ( $T = 250^\circ\text{C}$  et  $t = 90$  min)

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

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

Stœchiométrie en moles	Volume de Solution titrante V (ml)	Volume Moyen $V_m$ (ml)	Concentration de $\text{NdCl}_3$ $\text{mol.}\ell^{-1}$	Nombre de moles théorique de $\text{NdCl}_3$	Nombre de moles expérimental de $\text{NdCl}_3$	Rendement de la réaction R (%)
[1 : 6]	$V_1=24,2$ $V_2=24,3$ $V_3=24,3$	24,2667	0,02427	0 ,005943	0,004854	81,63
[1 : 12]	$V_1=26,3$ $V_2=26,1$ $V_3=26,3$	26,2333	0,02623	0 ,005943	0,005247	88,25
[1 : 18]	$V_1=26 ,5$ $V_2=26,5$ $V_3=26,6$	26 ,5333	0,02653	0 ,005943	0,005307	89,26
[1 : 24]	$V_1=27,0$ $V_2=27,0$ $V_3=27,0$	27,0000	0 ,02700	0 ,005943	0 ,005400	90,83
[1 : 30]	$V_1=27,0$ $V_2=27,0$ $V_3=27,1$	27,0333	0 ,02703	0 ,005943	0,005407	90,94



**Figure 26** : variation du rendement en fonction de la stœchiométrie.

D'après les résultats, on observe une augmentation du rendement de la réaction R (%) en fonction de l'excès de la masse du réactif  $\text{NH}_4\text{Cl}$  jusqu'à la composition en moles [1 : 24]. Au delà, on constate que le rendement se stabilise à une valeur de 90 %. Les proportions optimales sont donc en moles [1 : 24].

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

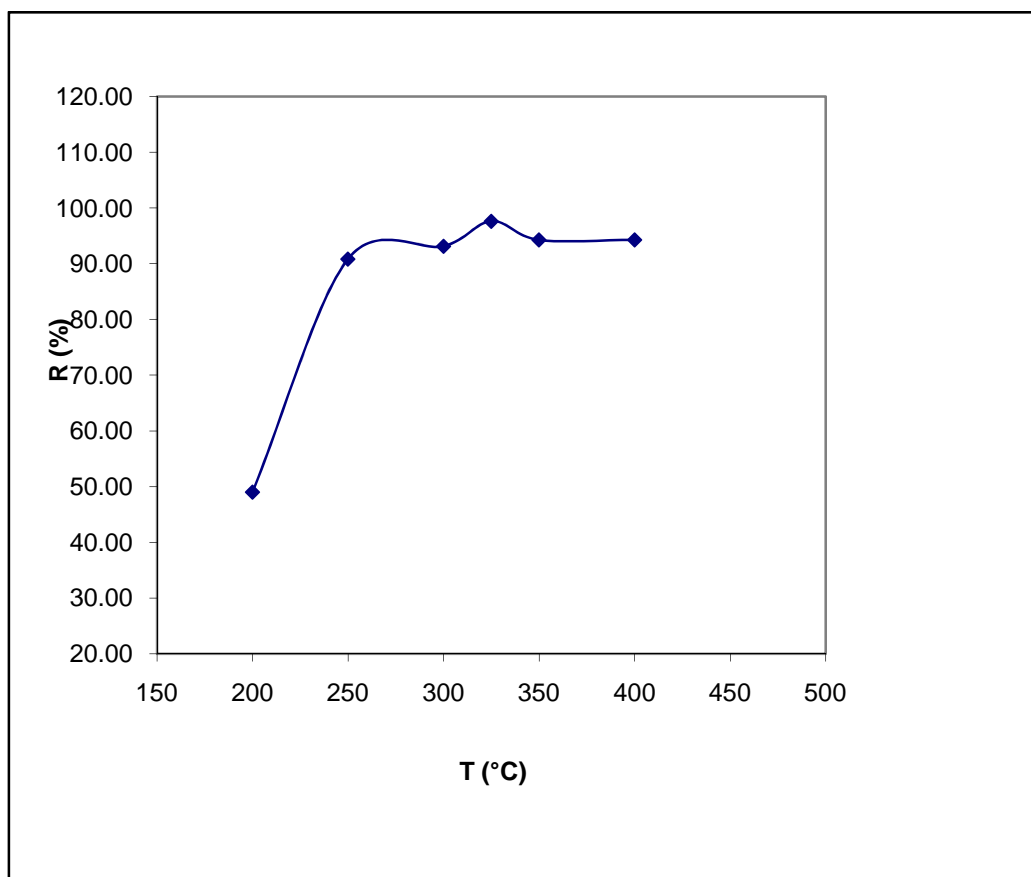
L'influence de la température sur le rendement de la réaction à été étudiée en faisant varier celle-ci de 200 °C à 400 °C, en maintenant les deux autres paramètres constants (stœchiométrie en moles [1 : 24] et t = 90 min).

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

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

Température en °C	Volume de Solution titrante V (ml)	Volume Moyen $V_m$ (ml)	Concentration de $\text{NdCl}_3$ $\text{mol.l}^{-1}$	Nombre de moles théorique de $\text{NdCl}_3$	Nombre de moles expérimental de $\text{NdCl}_3$	Rendement de la réaction R (%)
200	$V_1=14,6$ $V_2=14,6$ $V_3=14,5$	14,57	0,01457	0,005943	0,002914	49,00
250	$V_1=27,0$ $V_2=27,0$ $V_3=27,0$	27,00	0,02700	0,005943	0,005400	90,83
300	$V_1=2,70$ $V_2=2,80$ $V_3=2,80$	2,77	0,00277	0,005943	0,00554	93,16
325	$V_1=2,90$ $V_2=2,90$ $V_3=2,90$	2,90	0,00290	0,005943	0,00580	97,64
350	$V_1=2,90$ $V_2=2,80$ $V_3=2,70$	2,80	0,00280	0,005943	0,00560	94,27
400	$V_1=2,80$ $V_2=2,80$ $V_3=2,80$	2,80	0,00280	0,005943	0,00560	94,27





**Figure 27** : variation du rendement en fonction de la température.

D'après ces résultats, on observe une augmentation du rendement de la réaction R (%) avec la température jusqu'à 325 °C. Au delà, le rendement diminue légèrement, ceci est du vraisemblablement aux pertes du  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dues à sa forte sublimation aux températures élevées. L'excès de ce réactif ne peut compenser ces pertes. Le rendement maximal correspond à 97,64 %. La température optimale est donc  $T = 325$  °C.

Nous pouvons conclure que les paramètres de réaction de synthèse optimale sont donc :

- Température  $T = 325$  °C
- Stœchiométrie en moles [1 : 24].
- Temps de contact :  $t = 90$  minutes

## **CONCLUSION**

## CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons synthétisé le trichlorure de néodyme  $\text{NdCl}_3$  à partir de l'oxyde de néodyme  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ces deux réactifs constituent la matière première dans la synthèse des trihalogénures. Cette étude comporte la mise en place d'un montage de synthèse sous gaz inerte. L'influence de quelques paramètres physico-chimiques (température, temps de contact et composition chimique) sur le rendement de la réaction a été étudiée dans ce mémoire.

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

En faisant varier la température, nous avons calculé les grandeurs thermodynamiques de la température ambiante jusqu'à  $T = 575 \text{ K}$  (température de sublimation de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Le résultat du calcul montre que la réaction est endothermique sur tout le domaine de température étudié. La contribution enthalpique et entropique conduit à une enthalpie libre de réaction qui diminue avec la température. Donc l'augmentation de la température favorise la synthèse du trichlorure de néodyme. Nous avons déduit une température d'inversion  $T = 471 \text{ K}$ , au delà de laquelle la réaction devient favorable.

L'étude de l'influence des différents paramètres de synthèse (température, temps de contact et composition chimique) sur le rendement de la réaction montre que les paramètres de réaction de synthèse optimale sont : température  $T = 325 \text{ }^\circ\text{C}$ , temps de contact  $t = 90 \text{ minutes}$  et stœchiométrie en moles  $[1 : 24]$ . Pour laquelle le rendement de la réaction atteint 97,64 %.

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

En termes de perspectives, il serait intéressant de réaliser la distillation sous vide pour pouvoir séparer les impuretés et pouvoir ainsi synthétiser des halogénures de haute pureté pouvant être utilisés pour une étude physico-chimique et thermodynamique.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. Perrier « Terres rares et lanthanides », Janvier **2011**.
- [2] Sameh ATHMANI, « Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion », mémoire de Magister de l'université de Souk - Ahras, Algérie (**2013**).
- [3] R.A. Sharma, R.A. Roge, J. Am.Ceram. Soc., 75 (9) (**1992**) 2484.
- [4] T. Ogawa, M. Igarashi, High Temp. Material Processes 2 (**1999**) 587
- [4] 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
- [6] 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
- [7] 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
- [8] [http://www.encyclo-ecolo.com/Terres\\_rares](http://www.encyclo-ecolo.com/Terres_rares).
- [9] Alain LÉVÊQUE et Patrick MAESTRO, Editions Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, **J6 630**.
- [10] Meriem LEMMOUCHI « Propriétés réactives des triflates des lanthanides et des actinides », mémoire de Magister de l'université de Batna, Algérie (**2010**).
- [11] J. Bailar, H.J. Emelius, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson, Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press **1973**.
- [12] Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (**1984**). *Chemistry of the Elements*. Oxford: Pergamon Press. ISBN 0-08-022057-6.
- [13] Rare Earth : Production, Trade and Demand Feng HONG, Journal of Iron and Steel Research, International Volume 13, Supplement 1, **2006**, pages 33-38.
- [14] Bourion, F. *Traité de chimie minérale*. Tome VIII Masson et cie, Paris, **1933**.

- [15] Eric Drezet « évolution des aspects environnementaux de l'extraction et du traitement des terres rares hors de Chine » jeudi 17 mars **2011**.
- [16] J. B. Hedrick, Mineral Commodity Summaries, January 2004, U. S. Geological Survey (2004) 132-133.
- [17] [www.usinenouvelle.com-Molycorp lance son concentrateur de terre rares-28/08/2012](http://www.usinenouvelle.com-Molycorp lance son concentrateur de terre rares-28/08/2012).
- [18] Actu-Environnement, 02/06/10.
- [19] Australian mining - <http://www.miningaustralia.com.au/n...> - 5/08/2011
- [20] Compte rendu présenté par MM. Claude Birraux et Christian Kert de l'audition publique du 8 mars 2011 et de la présentation des conclusions, le 21 juin 2011.
- [21] Fatsiha MENDIL, « Détermination et optimisation des paramètres de synthèse de trichlorure de praséodyme » mémoire de Magister de l'université de Béjaia, Algérie (2012).
- [22] H. W. HARRAH, Rare earth concentration at molybdenum corporation of America. Deco Trefoil (USA), 9, nov-déc. (1967).
- [23] HIRSCHHORN (I.S.). – Commercial production of rare earth metals by Fused salt electrolysis. J. Metals (USA), p. 19-22, mars (1968).
- [24] F. SEON et coll. – Procédé de préparation électrolytique de terres rares ou de leurs alliages et dispositif pour la mise en œuvre de ce procédé. Rhône-Poulenc, brevet n° 184 515, 7 déc. (1984).
- [25] Y. BERTAUD – Procédé de préparation d'alliages-mères de fer et de néodyme par électrolyse de sels oxygénés en milieu fluorure. Aluminium Pechiney, brevet français n° 2 614 319, 21 avril (1987).
- [26] R. A. SHARMA et R. N. SEEFURTH – A molten salt process for producing neodymium metal. Light Metals, p. 749-55 (1988).
- [27] Th. GOLDSCHMIDT AG ; brevet allemand n° 2 303 697 (1973).
- [28] R. E. CECH – Cobalt-rare earth intermetallic compounds produced by calcium hybride reduction of oxides. J. Met., 26 (2), p. 32-35 (1974).
- [29] The Rhône-Poulenc rare earths reminder, 1984-85
- [30] Chen, Zhanheng - Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry - Journal of rare earths, Vol. 29, No. 1, Jan. **2011**, p. 1.

- [31] YVARS (M.). – Panorama des céramiques dans l'industrie nucléaire. Ann. Chimie Fr. (F),10, p. 197 (1985).
- [32] 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).
- [33] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, Thermochem. Acta, 236 (1994) 67 – 80.
- [34] L. Rycerz, M. Gaune-Escard, Z. Naturforsch., 56a (2001) 859 – 864.
- [35] 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).
- [36] Talanta review « present state of complexometry –IV, determination of rare earths » (1967).
- [37] Fabienne Rafflegeau, Francois Brinon –Aiodat, chimie inorganique et générale, Dunod, Paris, (1999).
- [38] MENDHAM.DENNEY.BARNES.THOMAS. Analyse chimique quantitative de Vogel De Boeck, Larcier s.a. (2006).
- [39] Violaine Philippin I “mise en évidence d'un changement de stœchiométrie du complexe carbobonate limite au sein de la série des lanthanides (III)” thèse doctorat, université PARIS SUD XI (2007).
- [40] SKOOG.WEST.HOLLER « CHIMIE ANALYTIQUE » De Boeck larcier (1997).
- [41] Fabienne Rafflegeau, Francois Brinon –Aiodat, chimie inorganique et générale, Dunod, Paris, (1999).
- [42] Sébastien GIROUX , « aspects structuraux et thermodynamiques de la complexation en solution aqueuse de lanthanides trivalents », thèse de Doctorat de l'université de Nancy I (1999).
- [43] David R. Lide, « The Handbook of Chemistry and Physics », Copyright Taylor and Francis Group LLC (2007).
- [44] 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.



**Résumé :** Dans ce travail, nous avons synthétisé le trichlorure de néodyme  $\text{NdCl}_3$  à partir de l'oxyde de néodyme  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  par voie sèche en présence du chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ces deux réactifs constituent la matière première dans la synthèse des trihalogénures. Cette étude comporte la mise en place d'une installation pour la synthèse d'halogénures de lanthanides par voie sèche (sous gaz inerte). La quantité du produit synthétisé  $\text{NdCl}_3$  a été déterminée en utilisant la méthode de titrage complexométrique. L'influence des différents paramètres de synthèse (température, temps de contact et composition chimique) sur le rendement de la réaction a été ainsi étudiée. Les résultats montrent que les paramètres de réaction de synthèse optimale sont : température  $T = 325\text{ °C}$ , temps de contact  $t = 90$  minutes et stœchiométrie en moles [1 : 24]. Pour laquelle le rendement de la réaction atteint 97,64 %.

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