

Chimie du fluor et énergie

par Josik Portier

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex)



Les fluorures organiques ou inorganiques interviennent dans de nombreuses applications énergétiques en raison de leurs propriétés thermiques exceptionnelles entraînées par l'électronégativité du fluor.

Le fluor joue un rôle primordial dans les cycles nucléaires classiques mais aussi dans les systèmes avancés tels que les réacteurs à sels fondus ou les réacteurs de fusion. L'énergie solaire utilise également divers matériaux fluorés : fluorures ioniques solides ou fondus, polymères, fluorocarbones.

Les propriétés thermodynamiques des fluorures permettent d'envisager divers modes de stockage d'énergie sous forme thermique ou électrochimique.

Des économies d'énergie peuvent être réalisées par l'emploi de composés fluorés : cycles thermiques à haut rendement, réduction de pertes par frottement, lutte contre la corrosion.

La crise politique de 1973 eut pour conséquence la plus spectaculaire l'augmentation du prix du pétrole. Un effet secondaire fut de faire découvrir le problème énergétique au monde jusque là sceptique devant les prévisions des experts.

La communauté scientifique se sentit également plus concernée, soit par conviction, soit sous la pression budgétaire entraînée par le financement de programmes à finalité énergétique.

Les chimistes du fluor ne firent pas exception et furent amenés à se poser des questions sur l'intérêt de leurs recherches dans le cadre du problème énergétique.

Le fait que le fluor soit un intermédiaire inévitable dans la production d'énergie nucléaire justifiait en partie leurs travaux. Il devint cependant important de réfléchir à d'autres aspects énergétiques de ce domaine très particulier de la chimie.

Dans la première partie de cet exposé, les propriétés fondamentales du fluor et de ses composés sont examinées dans le cadre énergétique. On suivra ensuite un schéma très classique en étudiant les applications potentielles ou effectives des composés fluorés pour la conversion, le stockage et les économies d'énergie.

L'actualité chimique
présente à ses lecteurs
ses meilleurs vœux pour
1980

I. Propriétés du fluor et des composés fluorés dans le contexte énergétique.

Il est difficile de consulter un ouvrage traitant du fluor en chimie organique ou inorganique, en biologie ou en géologie sans découvrir cette constatation liminaire : le fluor est, de tous les éléments, le plus électronégatif. Cet exposé ne fera pas exception : dans le domaine énergétique, c'est effectivement le fait essentiel.

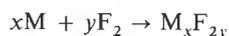
Le fluor tendra à capter dans son nuage électronique un électron supplémentaire conduisant à la structure à octet de son voisin le néon ($1s^2 2s^2 2p^6$) en donnant ainsi naissance à des liaisons particulièrement fortes.

Il en résultera en général une grande stabilité thermique pour les composés fluorés. Cette remarque est importante pour les applications énergétiques. En effet, il est bien connu, depuis Carnot, que lors de la conversion de l'énergie thermique en énergie mécanique, le

rendement maximal ($R < 1 - \frac{T_c}{T_F}$) est d'autant meilleur que la

température de la source chaude est plus élevée ; on cherchera donc des matériaux stables thermiquement, notamment pour les transferts ou le stockage de chaleur. A cet égard les fluorures sont intéressants.

L'électronégativité du fluor aura également pour conséquence de donner lieu à des réactions :



auxquelles correspondront des variations d'énergie libre de Gibbs très élevées. Lors de la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique, dans des générateurs électrochimiques par exemple, cette propriété conduira théoriquement à des tensions très élevées.

La charge unique de l'ion fluor conduit à des températures de fusion ou d'ébullition modérées. Cette propriété, alliée à la stabilité à l'état liquide ou gazeux, peut avoir de multiples applications énergétiques, pour le stockage de l'énergie par exemple. Il faut noter d'ailleurs que c'est le point d'ébullition modéré de UF_6 ($T = 56,2^\circ C$) et sa stabilité en phase vapeur qui sont utilisés dans la séparation isotopique de l'uranium. Il n'existe pas d'autres composés présentant ces propriétés ; le chlorure correspondant, par exemple, est instable.

L'électronégativité du fluor confère à la liaison C-F une énergie très importante (C-F = 107 kcal/mole ; C-H = 87 kcal/mole). Une conséquence est, bien sûr, une bonne tenue en température des composés organiques fluorés mais aussi une résistance élevée aux U.V. Cette propriété est importante pour l'utilisation en énergie solaire.

Examinons maintenant dans le détail quelques propriétés physiques des fluorures.

● Propriétés optiques

Les composés fluorés possèdent en général une largeur de bande interdite très importante dans le solide. Cette propriété est aussi une

conséquence de l'électronégativité du fluor. En effet, la transparence au rayonnement de forte énergie est limitée par la possibilité de transfert d'électrons des éléments les plus électronégatifs sur les moins électronégatifs. Un tel transfert est difficile dans le cas des fluorures. Les fluorures alcalins ou alcalino-terreux possèdent des largeurs de bande interdite supérieures à 10 eV. Cette propriété peut être intéressante pour la réalisation de matériaux pour l'énergie solaire où est recherchée une transparence à la partie ultra-violet du spectre solaire. Par contre, on voit qu'il n'est pas possible d'utiliser les fluorures pour la conversion photovoltaïque puisqu'ils sont transparents au rayonnement solaire. Les semi-conducteurs utilisés (Si, $Cu_2S/CdS...$) possèdent des largeurs de bande interdite beaucoup plus faibles comprises entre 1 eV et 2,5 eV.

Une autre propriété optique intéressante est l'indice de réfraction faible des matériaux fluorés dû à la faible polarisabilité du fluor. Alors que les oxydes ont des indices de réfraction généralement supérieurs à 1,5, on peut obtenir des matériaux fluorés contenant des éléments légers dont l'indice est de l'ordre de 1,3. Nous verrons plus loin que cette propriété est utilisée, d'une part pour la conversion de l'énergie solaire, et d'autre part pour les lasers à fusion.

● Propriétés électriques

Les fluorures solides sont en général des isolants électroniques, propriété liée, bien sûr, à l'électronégativité de l'halogène. Par contre, certains d'entre eux possèdent une importante conductivité ionique s'expliquant par la petite taille de l'ion F^- qui est considéré comme, un des plus petits anions. Cette propriété est intéressante pour le stockage d'énergie électrique.

● Propriétés thermiques

Outre la stabilité thermique, les propriétés importantes sont la chaleur spécifique, l'enthalpie de transformation ou de fusion. La conductibilité thermique doit être également considérée.

La conductibilité thermique des fluorures est en général assez faible comme c'est le cas pour la plupart des isolants. Par contre, les fluorures possèdent des capacités calorifiques et des chaleurs de fusion par unité de poids ou de volume sensiblement plus importantes que les autres sels. Cette propriété est due à la masse faible et au rayon réduit de l'atome de fluor.

Si on compare, à titre d'exemple, le fluorure et le chlorure de sodium, on voit que, si les enthalpies de fusion molaires sont du même ordre de grandeur, les enthalpies par unités de masse ou de volume sont considérablement plus élevées pour les fluorures.

	T_F	ΔH_f mole	$\Delta H_f/g$	$\Delta H_f/cm^3$
NaCl	801	29,5 kJ	0,5 kJ	0,8 kJ
NaF	993	33,6 kJ	0,8 kJ	1,6 kJ

II. Conversion de l'énergie

II.1. Énergie nucléaire

Le rôle du fluor dans la séparation isotopique est trop connu pour qu'il en soit fait ici mention. Certaines applications moins connues des fluorures dans des techniques nucléaires avancées peuvent cependant être soulignées.

● Réacteurs nucléaires à sels fondus (1)

On envisage de remplacer dans le futur les réacteurs nucléaires à combustible solide actuellement utilisés par des réacteurs à sels fondus. Dans ces derniers, le combustible fossile est dissous dans des chlorures ou des fluorures fondus. Les expériences les plus nombreuses semblent cependant avoir porté sur les fluorures qui comportent une meilleure stabilité thermique et qui entraînent une corrosion moins importante des matériaux de structure.

L'un des avantages de ce type de réacteur est de permettre le traitement en continu du combustible dans le but d'éliminer les éléments absorbant les neutrons issus des réactions de fission et d'où découle une diminution du rendement.

A titre d'exemple on peut citer le réacteur expérimental M.S.R.E. du laboratoire d'Oakridge (Molten Salt Reactor Experiment) utilisant un sel fondu de composition molaire ; 72 % LiF, 10 % BeF₂, 12 % ThF₄, 0,3 % UF₄.

● Réacteurs de fusion (2)

La réalisation de la fusion contrôlée résoudrait définitivement le problème énergétique de l'humanité. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont consacrées à ce sujet. Divers matériaux fluorés sont envisagés dans ce programme.

La réaction de fusion la plus souvent envisagée est la suivante :



Elle se produit dans un plasma qui répond au critère de Lawson : à une température donnée T , le produit de la densité du plasma n et le temps de confinement t doivent atteindre une valeur minimale ($T = 10^8 \text{ K}$, $n = 10^4 \text{ noyaux/cm}^3$, $t = 1 \text{ s}$ par exemple).

Deux types de confinement sont utilisés. Le premier est réalisé à l'aide de champs magnétiques (Tokamak). Le second, dit inertiel, consiste à bombarder une cible par des faisceaux lasers ou de particules (ions et électrons). La cible s'échauffe et s'ionise tandis que l'onde de choc comprime le cœur de la cible.

La puissance utilisée est considérable. Dans le cas de l'expérience Shiva réalisée au Lawrence Livermore Laboratory, les lasers solides délivrent des puissances de 20 à 30 TW pendant 10^{-10} s . De telles puissances nécessitent des pièces optiques de grande dimension qui, en conséquence, ne peuvent être constituées de monocristaux comme dans les dispositifs classiques. On utilise donc des verres dopés au néodyme. Parmi les matériaux testés, il semble que les verres fluorés possèdent en général des performances supérieures à leurs homologues oxygénés en raison de leur indice de réfraction non linéaire particulièrement faibles (3).

D'autres fluorures fondus tels que LiF et Li_2BeF_4 sont envisagés pour les réacteurs de fusion aussi bien comme liquides de refroidissement que dans la partie fusion du réacteur (2).

II.2. Énergie solaire

II.2.1. Conversion photovoltaïque

Comme indiqué précédemment, la largeur de la bande interdite des fluorures n'est pas adaptée à la conversion photovoltaïque. On utilise des matériaux beaucoup plus covalents. On peut citer cependant une découverte récente qui met en jeu le fluor (4).

Les dispositifs photovoltaïques actuellement commercialisés utilisent le silicium monocristallin. C'est un matériau coûteux en raison de l'opération de cristallogénèse que nécessite sa mise en forme. On a donc pensé utiliser le silicium amorphe beaucoup moins onéreux. Malheureusement, le rendement obtenu est peu élevé en raison d'une faible longueur de diffusion de la paire électron-trou due aux imperfections du cristal. On pallie ce défaut par dopage du matériau par de l'hydrogène. Cependant « Si-H » n'est pas stable sous exposition U.V. « Si-H » dopé avec du fluor (« Si-H-F ») serait stable sous irradiation. Le rendement serait de 10 %.

II.2.2. Conversion photothermique

Le mode de conversion le plus simple et actuellement le plus économique de l'énergie solaire est la conversion en chaleur.

III. Stockage de l'énergie

Le stockage de l'énergie est un problème particulièrement important. Ce fait est évident pour l'utilisation d'énergie à source intermittente (énergie solaire). Par ailleurs, une bonne gestion énergétique nécessite un stockage efficace, compte tenu des variations journalières ou saisonnières de la dépense d'énergie, alors que la production est le plus souvent continue (énergie nucléaire).

III.1. Stockage thermique (9)

Le stockage thermique s'effectue sous deux formes de façon indépendante ou combinée : chaleur sensible et chaleur latente (fusion, transformation...).

Les propriétés recherchées sont les suivantes : chaleur spécifique élevée, chaleur de fusion ou de transformation élevée, stabilité thermique, corrosion faible des métaux ou réfractaires, faible coût. Divers matériaux sont envisagés selon le niveau thermique du stockage. Certains sont des fluorures.

Quelques travaux ont porté sur l'utilisation de composés du fluor au niveau des capteurs solaires.

Un capteur solaire est constitué d'une surface transparente au rayonnement solaire mais opaque dans l'infrarouge, recouvrant une surface absorbant le rayonnement solaire de façon à réaliser un effet de serre (5).

La partie supérieure du capteur est généralement réalisée en verre. Cependant une partie du rayonnement solaire est réfléchi. De façon à limiter cette réflexion, on a envisagé de recouvrir le verre d'une couche mince d'indice inférieur. Des expériences ont été réalisées avec MgF_2 (5). Une augmentation significative de 3 à 4 % de l'énergie transmise au capteur a été observée.

Il peut être intéressant de remplacer le verre des couvertures de capteurs par des polymères (6). Ces matériaux en effet présentent certains avantages par rapport au verre :

- faibles indices de réfraction donc faibles pertes par réflexion. Cette propriété s'explique en partie par le fait que les atomes constitutifs (C, F, O, H...) sont plus légers que ceux entrant en jeu dans les silicates (Si, Na, Ca...). Elle est bien entendu renforcée dans le cas des polymères fluorés en raison de la faible polarisabilité du fluor :

Matériau	Indice de réfraction
verre	$1,51 < n_0 < 1,52$
polycarbonate (PCO)	1,59
fluorure de polyvinyle (PVF)	1,45
polytétrafluoroéthylène (TFE)	1,34

- faible absorption. En effet les polymères peuvent être employés en épaisseur très faibles (film). L'absorption due aux extinctions fondamentales en est donc réduite.

L'un des inconvénients des polymères est leur détérioration par la partie UV du rayonnement solaire. A cet égard les polymères fluorés (Téflon, Tedlar...) présentent des performances supérieures aux polymères chlorés en raison de la solidité de la liaison C-F.

II.2.3. Conversion de l'énergie solaire en énergie mécanique (8)

On peut signaler l'utilisation de fréons dans des pompes solaires destinées à pomper l'eau souterraine. Ce système, d'un faible rendement, compte tenu des températures respectives de la source chaude et de la source froide ($\Delta T \approx 30 \text{ }^\circ\text{C}$) revêt cependant une certaine importance dans les régions où sévit la sécheresse (Sahel).

Un fréon est vaporisé grâce à la chaleur fournie par un capteur solaire. Le travail de compression est utilisé pour actionner la pompe. Le fréon est alors condensé en utilisant l'eau pompée.

D'autres fluides peuvent être utilisés (SO_2 , butane). Cependant c'est le fréon qui apporte la plus grande fiabilité.

• Basses températures

Le stockage de calories à basse température ($T < 100 \text{ }^\circ\text{C}$) est intéressant, notamment dans le cas de l'énergie solaire avec capteur plan. Les matériaux actuellement envisagés sont des hydrates ($Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O : Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O...$) qui répondent aux critères précédents et sont peu onéreux. Signalons cependant que le fluorure $KF \cdot 4H_2O$ a été proposé par K. Garvron et J. Schröder.

L'intérêt de ce composé est un point de fusion ($18,5 \text{ }^\circ\text{C}$) proche de l'ambiante qui ne nécessite donc pas une isolation très importante. Par ailleurs il possède une chaleur de fusion acceptable (231 kJ/kg) comparable aux sels précédents (251 kJ/kg pour $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$).

• Moyennes températures

Les fluides organiques se sont révélés intéressants pour le stockage à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ environ. On utilise généralement des huiles stables à haute température. Il est possible que des huiles fluorées de type « fluorolu-

be » dérivées de CFCl-CF_2 présentent un certain intérêt, compte tenu de leur stabilité thermique et malgré leur prix de revient élevé.

● Hautes températures

C'est dans ce domaine (400-1 000 °C) que les fluorures semblent présenter le plus grand intérêt. En effet les fluorures fondus sont thermiquement plus stables et beaucoup moins corrosifs vis-à-vis des métaux que les autres sels, en particulier les chlorures. Par ailleurs, comme indiqué précédemment, compte tenu de la masse atomique et du rayon ionique faible de l'halogène, les fluorures comportent une énergie massique et une énergie volumique importante. La capacité de stockage est considérablement plus élevée que celle des batteries au plomb, même si on tient compte de la conversion de la chaleur en énergie mécanique. Un système de stockage de ce type associé à un moteur Stirling a été proposé par J. Schröder (10).

III.2. Stockage électrochimique

Le stockage électrochimique est un problème important, non seulement pour pallier les écarts entre la production et la consommation d'électricité, mais aussi pour la propulsion des véhicules. Dans ces deux cas on recherche des systèmes électrochimiques possédant une énergie spécifique (Wh/kg) aussi élevée que possible ; ce critère est néanmoins plus important dans le cas du stockage mobile que dans le cas du stockage fixe.

Le maximum d'énergie qui puisse être obtenu d'une réaction électrochimique ($T, P = \text{cte}$) est donné par l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Par ailleurs le minimum de poids de la batterie est celui des réactants si on néglige l'électrolyte et les matériaux de structure. Dans ces conditions, on peut calculer l'énergie spécifique théorique :

$$\text{Énergie spéc. théor.} = \frac{-\Delta G}{\Sigma M} = \frac{nFE}{\Sigma M}$$

où n est le nombre d'équivalents électrochimiques impliqués dans la réaction, F la constante de Faraday, E la tension moyenne et ΣM la somme des masses moléculaires des réactants.

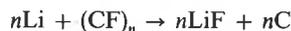
Une tension élevée sera, bien entendu, obtenue en sélectionnant pour l'électrode négative des éléments peu électronégatifs (i.e. situés à gauche du tableau périodique) et pour la positive des éléments très électronégatifs (à droite du tableau périodique). Dans les deux cas, pour obtenir une masse faible, on choisira ces éléments dans les premières périodes de la classification. Il devient évident que la meilleure batterie qui puisse être imaginée comportera du lithium à l'électrode négative et du fluor à la positive.

IV. Économie d'énergie

Jusqu'en 1973 l'efficacité économique d'un pays était jugée en fonction du produit national brut. L'énergie étant quasiment gratuite, la consommation d'énergie était négligée. On admettait même comme une loi économique le fait qu'il y avait proportionnalité entre production et dépense d'énergie. Depuis 1973, les responsables de l'économie ont été amenés à réviser ce point de vue. Les importations massives de produits énergétiques entraînent des conséquences fâcheuses au niveau des monnaies. Par ailleurs, le maintien de la production étant nécessaire pour éviter le chômage, la réalisation d'économies d'énergie s'est imposée dans de nombreux pays. Il faut cependant constater que cet effort n'est pas général : pour produire 1 dollar US de PNB il fallait, en 1976, 15 MJ en Suède, 18 MJ en France, 23 MJ au Japon, 39 MJ aux USA, 56 MJ en URSS (17).

Une autre raison milite en faveur des économies d'énergie. Les experts prévoient une crise énergétique entre 1985 et 1995. Cette crise ne sera pas due à un manque physique de ressources, mais au fait que les nouvelles techniques de production d'énergie actuellement mises en œuvre ne permettront pas encore de pallier les augmentations des dépenses. Il est évident que les pays économes en énergie supporteront plus facilement cette crise.

Un système électrochimique de ce type existe dans la pratique (12). Il s'agit de la pile au lithium réalisée par la compagnie Matsushita sur la base des travaux, réalisés par N. Watanabe, sur les composés d'insertion du fluor dans le graphite (13). Il utilise la réaction du lithium sur le polymonofluorure de carbone :



L'électrolyte est un composé organique du lithium. L'énergie spécifique théorique est énorme (2 260 Wh/kg). Dans la pratique elle est de 300 Wh/kg; la tension est de 2,6 V. Malheureusement ce système n'est pas réversible et n'est donc pas utilisable pour le stockage massif d'énergie.

Les nombreux travaux qui se développent depuis quelques années sur l'insertion de fluorures dans le graphite devraient conduire à d'intéressants systèmes électrochimiques.

On peut citer également des systèmes électrochimiques à forte énergie spécifique utilisant des mélanges eutectiques à bas point de fusion comme électrolyte. Ces systèmes ne sont généralement pas réversibles.

Des recherches sont actuellement menées par les électrochimistes en vue de remplacer les électrodes positives des couples métal/oxydes par des fluorures (14). Il s'ensuit une augmentation du $|\Delta G|$ et donc de la tension. La formation à la surface de l'électrode de fluorures isolants constitue cependant un inconvénient.

Une propriété intéressante des fluorures est leur importante conductivité ionique (15). Il est donc possible de concevoir des batteries à électrolyte solide fluoré. Les performances de ces matériaux sont du même ordre de grandeur que celles de l'alumine β qui est actuellement considéré comme l'électrolyte solide le plus prometteur. Diverses batteries expérimentales ont été réalisées. La plus performante (16) est constituée par la chaîne galvanique $\text{Pb/PbF}_{2\beta}$, BiF_3/Bi . Elle est réalisée en couche mince (1 μm). Son énergie spécifique modérée (48,7 Wh/kg) comparée à celle des batteries sodium-soufre (80 Wh/kg) ne permet pas une utilisation pour le stockage de grandes quantités d'énergie, mais plutôt pour l'alimentation de circuits électroniques miniaturisés.

Bien qu'il n'existe pas à cette heure de systèmes électrochimiques utilisant les fluorures pour le stockage massif d'énergie, on peut penser que les travaux actuels concernant les matériaux d'électrode et les électrolytes liquides ou solides conduiront à des résultats que laissent espérer les propriétés des fluorures.

Signalons tout d'abord que l'industrie du fluor elle-même est susceptible d'économies d'énergie. On sait en effet que la préparation électrochimique du fluor ou des composés fluorés entraîne de très fortes surtensions anodiques dues à la formation à la surface de l'anode de fluorures isolants électroniques. Une meilleure connaissance des mécanismes d'oxydation anodique apporterait probablement des solutions à ce phénomène coûteux en énergie (18).

Les économies d'énergie peuvent être effectuées dans des domaines nombreux et divers. Les composés du fluor interviennent ou peuvent intervenir dans la plupart d'entre eux. On peut citer par exemple l'utilisation des composés fluorés comme catalyseurs (HF , BF_3 , superacides...). Nous n'en donnerons pas une liste exhaustive mais nous présenterons quelques exemples d'emploi de composés fluorés pour la réduction des frottements, la revalorisation des calories basses températures, la lutte contre la corrosion.

IV.1. Réduction des frottements (17)

On sait que 20 % de l'énergie primaire dépensée par l'homme est convertie en énergie mécanique. Bien entendu, cette transformation est limitée par le rendement de Carnot. Dans la pratique, les

rendements sont environ les deux tiers de ce dernier ; i.e. 10 à 40 % seulement de l'énergie fournie par la combustion des combustibles est récupérée sous forme d'énergie mécanique. On considère actuellement que peu de progrès sont possibles pour élever le rendement des moteurs. Par contre, l'utilisation de l'énergie mécanique est susceptible de nombreuses améliorations.

En effet, l'énergie mécanique est très mal utilisée et retourne rapidement sous forme de chaleur en raison des frottements. A titre d'exemple, une automobile roulant à 100 km/h dégrade en 266 m la même énergie que celle qui a été nécessaire pour faire passer sa vitesse de 0 à 100 km/h puis pour l'arrêter. Son rendement énergétique n'est plus que de 3 %.

Une partie des pertes est due au frottement des pièces mécaniques les unes sur les autres. On voit immédiatement l'intérêt de l'utilisation du polytétrafluoroéthylène (Téflon) pour réaliser ces pièces. Ce polymère fluoré possède en effet un coefficient de frottement très faible. Il est environ cinq fois plus faible que celui de l'acier. Il est utilisé pour la réalisation de paliers secs, de pignons... Dans certaines voitures européennes, les chaînes de distribution sont remplacées par des courroies de Téflon. Des moteurs sans huile sont à l'étude, la lubrification étant réalisée par du Téflon.

IV.2. Valorisation des calories basses températures

La conversion de l'énergie thermique en énergie mécanique puis en énergie électrique est affectée du rendement de Carnot :

$$\frac{W}{Q} = \frac{T_c - T_f}{T_c}$$

$\frac{W}{Q}$ est le rapport du travail obtenu à la quantité de chaleur extraite à la source chaude. La chaleur qui n'est pas convertie en travail ($W - Q$) est cédée à la source froide.

Le rendement est forcément inférieur à 1 (en général $\approx 0,33$). Il est donc thermodynamiquement absurde de transformer le courant électrique ainsi produit en chaleur par effet Joule pour produire des calories basses températures (chauffage des habitations). Il faut reconnaître cependant que le courant électrique est un fluide commode d'emploi, notamment pour la régulation. Les pompes à chaleur permettent d'améliorer son utilisation.

En effet, si on utilise l'énergie électrique sous forme de travail W , il est possible d'extraire des calories à la source froide pour les injecter à la source chaude :

$$R' = \frac{Q}{W} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

On voit que dans ce cas le « rendement » est supérieur à 1.

Bibliographie

- (1) P. Faugeras, *L'actualité chimique*, 1975, **2**, (février) 14.
- (2) D. Steiner, « Material requirements for fusion power » in « Critical materials problem in energy production », C. Stein, Academic Press, 1976.
- (3) M. J. Weber, *id.*
- (4) S. R. Ovshinsky, A. Madan, *Nature* 1978, **276**, 482.
- (5) J. B. Goodenough, *L'actualité chimique*, 1979, **6**, (juin-juillet), 7.
- (6) C. K. Hsieh and R. W. Coldewey, *Solar Energy*, 1974, **16**, 63.
- (7) G. A. Zerlant, « Solar energy materials » in « Critical materials problem in energy production », C. Stein, Academic Press, 1976.
- (8) R. J. Vaillant in « Utilisations et promesses de l'énergie solaire », Eyrolles, 1978.
- (9) R. Dumon in « Energie solaire et stockage d'énergie », Masson, 1977.
- (10) K. Gawson, J. Schröder, *Energy Research*, 1977, **1**, 351.

Une telle opération est possible par l'utilisation de pompes à chaleur. Dans un tel dispositif, le gaz circule dans un circuit fermé. Un compresseur le liquéfie avec dégagement de chaleur dans un condenseur, la chaleur dégagée est cédée à la source chaude. Le liquide obtenu traverse un détendeur qui abaisse sa pression, avant d'arriver à un évaporateur où il redevient gazeux en absorbant de la chaleur.

De nombreux fluides peuvent être utilisés (ammoniac, butane, propane) mais en général les pompes à chaleur fonctionnent avec l'aide de dérivés fluorés des alcanes (fréons). En effet, outre leur faible toxicité, leur grande stabilité thermique, ils possèdent des propriétés physiques et notamment des températures d'ébullition très diverses suivant leur formulation (92,8 °C pour le fréon 112 (CCl₂F - CCl₂F) à - 82,2 °C pour le fréon 23 (CHF₃). Il en résulte une grande souplesse d'emploi qui permet le fonctionnement des pompes à chaleur avec des températures de source chaude et de source froide très variées.

Les pompes à chaleur sont utilisées depuis près de 50 ans pour la réfrigération. Leur utilisation pour le chauffage domestique se développe considérablement depuis 1973. On peut ainsi profiter de la souplesse d'utilisation de l'électricité et d'un rendement voisin de celui de la combustion du gaz ou du pétrole lorsque la source froide est l'air ambiant. Lorsqu'on dispose de températures plus élevées pour la source froide l'économie d'énergie devient importante.

Les pompes à chaleur utilisent du courant électrique coûteux en énergie primaire. On peut imaginer des cycles plus compliqués n'utilisant pas de compresseur électrique mais une troisième source à haute température (combustion des hydrocarbures, soleil...) Les rendements sont très élevés. On recherche pour ces dispositifs des fluides stables à haute température ($T > 350$ °C). Les composés organiques fluorés semblent bien répondre à cette condition. Des composés aromatiques contenant le groupe trifluorométhoxy (- OCF₃) ont été proposés (20).

IV.3. Lutte contre la corrosion

L'oxydation des métaux par les agents atmosphériques correspond à une perte d'énergie. En effet la corrosion d'un kilogramme d'acier se transformant en oxyde revient à dépenser 30 MJ d'énergie primaire.

Un nouveau procédé de passivation des surfaces métalliques utilisant un composé fluoré vient d'être découvert par des chimistes du fluor (21). Il consiste à remplacer dans le traitement des tôles les sels de Cr^{VI} par du monofluorophosphate de potassium (K₂PO₃F). Le mécanisme de passivation n'est pas encore connu. On sait cependant que la durée de vie des pièces métalliques est prolongée de 25 % par rapport au procédé au chrome.

- (11) J. Schröder, *Journal of engineering for industry*, 1975, **97**, n° 3, 893.
- (12) M. Fukuda, T. Iijima, W. Watanabe, 8th international symposium on fluorine chemistry, 1976.
- (13) N. Watanabe, Fluorine Chemistry and Industry, Kagaku Kogyo-sha, Tokyo, 1973.
- (14) P. Fiordiponti, S. Panero, G. Pistoia, C. Temperoni, *J. Electrochem. Soc.*, 1978, **125**, n° 4, 511.
- (15) J. M. Reau and J. Portier, « Fluorine ion conductors » in Solid Electrolytes, P. Hagenmuller, W. Van Gool, Academic Press, 1978.
- (16) Y. Danto et al., Brevet INPI, n° 7728113.
- (17) Documents OCDE, 1977.
- (18) Rapports des groupes de réflexion et de prospective sur les recherches liées aux problèmes de l'énergie, (CNRS).