

## La chimie est entrée dans toutes les industries

Depuis les vingt dernières années, toutes les industries : construction, électronique, alimentaire, aviation, automobile, etc. font largement appel au chimiste. Elles recrutent d'ailleurs environ 50 % des anciens élèves des ENSI de chimie.

## Malgré des différences de langage, chimiste et électriciens se comprennent

Les besoins en chimie de l'industrie électrique sont particulièrement importants comme nous le verrons plus loin. Chaque science et chaque technique comporte son langage et même son argot. Ce langage, qui permet à chacun de s'exprimer de manière plus précise sur ses problèmes et ses actions, n'empêche pas les échanges, mais la façon de raisonner de chacun est différente : l'électricien connaît des lois phénoménologiques qui lui permettent de calculer ses machines. Le chimiste s'attache au microscopique, les lois concernant la molécule s'appliquant aussi à la mole. Les énergies en électrons-volts, les distances en nanomètres rendent compte des propriétés chimiques et cristallographiques des corps. Il est vrai que le chimiste sait aussi raisonner au niveau du mégajoule (ou avec des unités plus anciennes comme la calorie ou la thermie). Il est vrai aussi que le l'électricien s'habitue, par le truchement de l'électronique des semi-conducteurs, aux bandes d'énergies exprimées en électrons-volts.

## C'est du côté des conducteurs et isolants que se développe une science chimique

En effet, la construction des machines tournantes, des transformateurs, le transport de l'énergie électrique nécessitent à la fois des conducteurs et des isolants performants, c'est-à-dire évitant au maximum les pertes par effet joule ou électromagnétique.

La conductivité électronique des métaux est due à un nuage d'électrons libres par rapport au réseau rigide d'ions métalliques.

Le graphite, molécule plane, possède des électrons de liaison  $\sigma$  et des électrons  $\pi$  libres dans chaque plan, ce qui fait que la

conductivité électrique du graphite est anisotrope : la résistivité dans le plan d'un cristal parfait (axe a) est de  $0,5 \cdot 10^{-4}$  ohm.cm et perpendiculairement (axe c) de l'ordre de l'ohm. cm.

Il est par conséquent possible d'obtenir des conducteurs en orientant les cristaux dans un tube ou sur une plaque. L'utilisation de produits d'intercalation du graphite a conduit à des résistivités encore plus faibles dues à l'échange d'électrons entre la substance insérée et les couches planes de carbone. C'est le cas des métaux alcalins (potassium et rubidium) et des halogènes pour lesquels on peut citer, en France, les travaux de Herold.

Le long du plan, la résistivité du potassium-graphite n'est que de  $5 \cdot 10^{-6}$  ohm.cm, à comparer à celle du cuivre  $1,6 \cdot 10^{-6}$  ohm.cm. On peut aussi insérer des molécules :  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ . Tous ces corps ont le défaut de ne pas être stables à l'air humide et leur utilisation, qui a été envisagée il y a 10 ans, suppose un filage dans un tube métallique étanche.

En revanche, dans la mesure où l'intercalation est réversible, on peut envisager leur utilisation comme électrodes de stockage. On préfère d'ailleurs dans ce cas, au graphite, d'autres corps cristallisant en feuillets comme l'oxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$  et le sulfure de titane  $\text{TiS}_2$ . Ces composés font déjà l'objet d'essais dans les accumulateurs, car ils sont à la fois des conducteurs électroniques et des réserves d'énergie sous forme ionique.

## Les polymères organiques peuvent être d'excellents isolants ou des conducteurs électriques

### *Les polymères ont déplacé les isolants minéraux*

L'utilisation du verre, de l'amiant, du mica, de la porcelaine a été longtemps essentielle pour l'isolement des bobinages de machines tournantes ou de transformateurs et les supports de lignes. Le développement de l'emploi des polymères a permis d'alléger, d'améliorer les isolations, augmentant leur résistance à la température, aux sollicitations électriques et d'environnement (humidité, agents chimiques).

C'est ainsi que les polymères naturels (gutta-percha, cellulose) ont été remplacés par le polychlorure de vinyle, puis par des polymères plus résistants mécaniquement, de meilleure tenue diélectrique et/ou fonctionnant à des températures plus élevées :

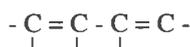
le polyéthylène, le polypropylène, éventuellement réticulé par irradiation, les résines époxydes, les polyimides, etc. Le polyéthylène basse densité, par exemple, a une résistivité de  $10^{14}$  ohms.cm.

Le remplacement, comme diélectrique liquide, des huiles de pétrole des transformateurs par des produits chlorés a satisfait longtemps les utilisateurs. Les risques d'incendie étaient limités. Depuis la prise en considération émotionnelle par les médias des incendies d'askarels (nom générique des Pyralènes), les chimistes ont dû chercher d'autres molécules. Les mono- et dibenzyl-toluène et le polyfluorure de vinylidène (PVDF) pour les condensateurs et le tétrachlorobenzyl toluène pour les transformateurs ont été proposés ainsi que les huiles silicones utilisées aux États-Unis.

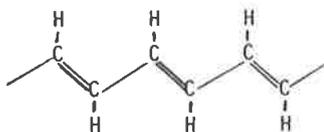
En fait, la situation est aujourd'hui suivante : 80 % des transformateurs d'EDF sont refroidis et isolés à l'huile. Dans l'industrie, 80 % des transformateurs étaient au Pyralène. Vidés et rincés au trichloréthylène (par Tredi), ils sont en général réutilisables à l'huile. Seule la prime d'incendie s'en trouve doublée... Les huiles de silicones ne brûlent pas mais font un épais brouillard de silice que les pompiers n'aiment pas. Dans un certain nombre de cas, un isolant de qualité (PVDF, par exemple) permettrait de se contenter d'un refroidissement par simple circulation d'air.

### Vers des polymères à conduction métallique

Dans un cycle comme le benzène ou dans les hétérocycles, la possibilité d'avoir plusieurs configurations résonnantes facilite le passage des électrons d'une liaison à l'autre et les chimistes organiciens avaient remarqué depuis longtemps que les molécules colorées (dans lesquelles les électrons ont plusieurs états d'énergie) portent des groupes chromophores dans lesquels les électrons peuvent se déplacer à l'intérieur de la molécule ; c'est le cas, en particulier, des chaînes à doubles liaisons conjuguées.

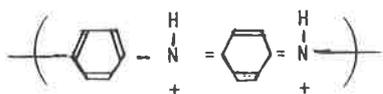


Il était donc possible de créer de longues chaînes comportant ces structures. La plus simple est la molécule de polyacétylène obtenue à partir de la polymérisation de l'acétylène.

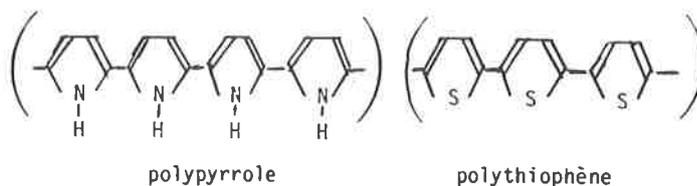


Chaque atome de carbone est lié de manière forte à deux atomes de carbone et un atome d'hydrogène, le quatrième électron est un électron  $\pi$ . L'ensemble des orbitales, ou probabilité de présence des électrons, se recouvre et les charges peuvent ainsi circuler. Cette macromolécule a été étudiée en 1977 par Mac Diarmid, Heeger et Shirikawa.

Un autre polymère a été étudié et son utilisation est brevetée en France dès 1968 par R. Buvet et Jozefowicz. C'est la polyaniline.



Citons encore le polypyrrole, étudié au centre nucléaire de Grenoble par Geniès, et le polythiophène, étudié par Garnier à Thiais après l'équipe Mac Diarmid.



On peut également citer les polytriphénylènes. Tous ces polymères sont des polymères conducteurs intrinsèques dont la conductivité ne dépasse pas  $10^2$  ohms<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. Leur utilisation comme blindage électromagnétique s'est développée aux États-Unis. L'utilisation comme blindage électromagnétique s'est développée aux États-Unis. L'utilisation de dopants, tels que le lithium ou l'iode, modifie la densité électronique en apportant ou retirant un électron de l'orbitale, défaut qui se propage grâce au recouvrement des orbitales dû à la conjugaison des liaisons  $\pi$ . La conductivité extrinsèque engendre une conductivité cent fois meilleure.

En dopant ainsi le polyacétylène polymérisé en très longues chaînes régulières grâce à un catalyseur très doux et en soumettant ensuite ces chaînes à une traction destinée à les rendre parallèles, la BASF (Naarman) a obtenu une conductivité égale à celle des métaux :  $1,5 \cdot 10^5$  ohm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, le quart de celle du cuivre.

Ce résultat est, en lui-même, révolutionnaire. Il n'est pas interdit de penser que d'autres polymères, traités de façon différente, présenteraient eux aussi des conductivités remarquables. Ces travaux ouvrent des perspectives très larges en matière de circuits, d'électrochimie et de photoélectrochimie. En effet, dès maintenant, ces polymères ont une conductivité et une capacité de stockage ionique suffisante pour en faire des accumulateurs légers utilisant un électrolyte dopé au perchlorate de lithium.

Les sociétés japonaises Bridgestone, Seiko, Showa Denko, Matsushita, Toshiba, comme d'ailleurs Varta en Allemagne, produisent des prototypes à base de polypyrrole, de polyacétylène dopé au perchlorate de lithium, à anode de lithium, d'aluminium-lithium ou de polyacétylène dopé au lithium. Cette dernière a une f.e.m. de 2,5 volts, la batterie lithium polypyrrole ayant une f.m.e. de 4 volts avec une capacité massique de 90 Ah/kg, contre 30 pour les accumulateurs au plomb classiques.

### D'autres conducteurs, électroniques ou ioniques, ont été découverts ou inventés récemment

L'ammoniac liquide est connu depuis longtemps comme conducteur électronique. Son emploi est rendu difficile par la nécessité de le maintenir à la pression atmosphérique et à une température inférieure à  $-77,7$  °C. Formant avec les sels des ammoniacates stables à la température ordinaire (semblables aux hydrates), l'ammoniac peut ainsi être utilisé à l'état solide (J. Badoz, Paris ; De Backer, Lille).

De nouvelles molécules, les cryptants (J.-M. Lehn) et les éthers-couronnes peuvent être utilisés pour la capture des métaux alcalins comme le lithium, le sodium, le potassium. Le métal reste capturé à l'état d'ion et rejette à l'extérieur un électron. Si le solvant dans lequel se fait la réaction est de l'ammoniac liquide, ou une amine liquide, on obtient une solution de molécules complexées et d'électrons ou, avec un excès de métal alcalin, des anions alcalins. On peut, en évaporant le solvant, obtenir des solides cristallisés électures et alcalures. Ces corps constituent une nouvelle famille de matériaux conducteurs.

Dans les électrodes, les électrons piégés remplacent des atomes négativement chargés. Les interactions des électrons avec le reste du cristal confèrent à ces matériaux des propriétés optiques et électroniques spécifiques.

### **Les supraconducteurs dans l'azote liquide**

Le phénomène de supraconductivité est connu depuis Kamerlingh Onnes, mais ce n'est que depuis 20 ans qu'ont été mis au point des alliages, dont le plus performant est un alliage de niobium et de germanium (le niobium-titane est également utilisé, supportant des champs critiques de plusieurs dizaines de teslas !), fonctionnant dans l'hélium liquide. Des alternateurs et des transformateurs à grande densité d'énergie ont été construits. Mais c'est surtout dans le domaine des grands aimants que ces alliages ont permis une percée par suite des très grands champs obtenus. Actuellement, l'imagerie médicale (il ne faut pas dire RMN, car le "nucléaire" fait peur au malade) représente les deux tiers du marché des supraconducteurs classiques.

Les travaux de Ravau à Caen sur des oxydes de formule générale  $Ba_x La_{1-x} Cu_y O_{3-y}$  et de structure perovskite ont permis aux physiciens d'IBM de reconnaître leurs propriétés extraordinaires de supraconducteurs à 30 K, ce qui a valu à G. Bednorz et A. Muller le prix Nobel 1987.

Les équipes françaises, stimulées par ces résultats, se sont groupées pour parvenir à des corps de propriétés encore meilleures. Une véritable course est entamée dans le monde avec les Américains et les Japonais pour créer des supraconducteurs fonctionnant à 90 K, c'est-à-dire dans l'azote liquide, beaucoup moins dispendieux que l'hélium. Pour le moment l'application aux gros aimants est exclue pour ces «nouveaux» supraconducteurs, le filage de phases céramiques convenable paraissant difficilement surmontable. La réalisation de couches minces pourrait ouvrir des possibilités en électronique (jonctions Josephson, Squids).

### **Les résistances parafoudre**

Enfin, le chimiste a créé des semi-conducteurs polycristallins pour la protection des lignes et des circuits contre les surtensions ; d'éclateurs en métal ou en carbone, on est passé au parafoudre en céramiques, à base de carbure de silicium, perfectionné vers 1955 par Millet et Teszner par introduction de métaux à émission secondaire anormale, puis, depuis 1975, aux céramiques à base d'oxyde de zinc.

### **Les applications de l'électricité concernent en premier lieu des chimistes**

Une science et une technique commune aux électriciens et aux chimistes - l'électrochimie - doivent leur développement à l'équipement des chutes d'eau à la fin du 19<sup>e</sup> siècle. Les usines ont d'abord été consacrées à la production du chlore, de la soude et de l'hydrogène, puis de l'aluminium, enfin des métaux alcalins comme le sodium et le potassium, activité accélérée par les besoins de l'industrie nucléaire, et de métaux réfractaires comme le zirconium et le hafnium. Bien d'autres métaux pourraient être produits par cette technique et l'on peut citer les travaux récents sur la production des alliages plomb-calcium et du titane. L'emploi de membranes séparatrices fluorosulfonées et d'électrodes de titane ruthéniées a d'ailleurs permis d'améliorer considérablement la production de l'industrie du chlore et de la soude.

La synthèse électrochimique organique se développe lentement,

malgré un début prometteur avec la dimérisation de l'acrylonitrile par Monsanto, conduisant à l'hexaméthylènediamine, précurseur du nylon 6-6.

Une grande partie des synthèses de la chimie organique concerne des réactions de réduction ou d'oxydation.

Les réactions d'oxydoréduction peuvent se faire électrochimiquement au moyen des électrons en milieu aqueux ou organique. On sait que les réductions se font à la cathode par apport d'électrons, et les oxydations à l'anode par départ d'électrons. En présence d'eau, la réduction de l'ion  $H^+$  permet d'apporter de l'hydrogène.

De même, on peut faire des réactions de décarboxylation (Kolbe) et de dimérisation. C'est ainsi qu'on pu être obtenues la réduction du glucose en sorbitol et celle du xylose en xylitol, la préparation des pinacols à partir de cétones, l'acide gluconique à partir du glucose (synthèse de la vitamine C), la transformation de la cystine en cystéine. Plusieurs de ces réactions ont atteint le stade industriel.

Lorsque l'on envisage de faire électrochimiquement une réaction de la chimie organique, il faut s'assurer d'abord qu'il existe un électrolyte pouvant dissoudre le produit réactif. C'est en milieu aqueux que l'électrolyse se fera avec le minimum d'énergie, mais cela n'est pas toujours possible. On peut alors avoir recours aux émulsions, ce qui introduit un corps supplémentaire : le tensio-actif. Les conditions des réactions en milieu micellaire ont été étudiées par Martinet (Clermont-Ferrand). Les réactions de réduction hydrogénantes se feront mieux en utilisant des électrodes formées d'un métal dans lequel l'hydrogène se dissout comme le nickel, le cuivre.

L'avantage de la réaction électrochimique, c'est que les conditions d'énergie (potentiel et densité de courant) dans lesquelles elle est réalisée sont très bien définies et que, par suite, elle est beaucoup plus sélective, ce qui la rend précieuse en chimie fine où le prix du produit de départ compte plus que l'énergie dépensée. En revanche, son utilisation sera toujours déterminée par les conditions économiques du moment.

Des développements récents concernent les réactions indirectes électrochimiques : réaction de Grignard à partir d'une anode de magnésium, réduction par amalgame de sodium régénéré en continu, oxydation par bichromate régénéré.

De même, la production et la régénération électrochimique en continu de catalyseurs ont donné lieu à des applications industrielles : Fe(0) complexé Petit, Ni(0) complexé Perichon.

### **La chimie des membranes, une chance pour l'industrie chimique, l'industrie alimentaire et même la production d'électricité**

Les membranes sont de minces pellicules généralement solides, mais aussi éventuellement liquides, qui opposent une inégale résistance au passage des constituants d'un fluide (Aptel).

Leur utilisation constitue une nouveauté par rapport aux procédés thermiques. En effet, elles permettent des séparations sans changement de phase, ce qui évite de dépenser la chaleur latente. De plus, elles sont à l'origine de procédés de séparation en continu.

Rappelons les principaux procédés :

- l'osmose inverse : on exerce sur la solution une pression supérieure à sa pression osmotique, de manière à forcer le solvant du milieu le plus concentré vers le milieu plus dilué. Ce procédé permet de séparer les sels et les molécules solubles : il s'applique

au dessalement de l'eau de mer et à la concentration des jus de fruits ;

- l'ultrafiltration : elle permet de concentrer des solutions macromoléculaires : elle s'applique aux protéines du lait et du blanc d'œuf et aux bains de peinture par électrophorèse ;

- la microfiltration : qui sépare des constituants des suspensions ou émulsions, particulièrement en chimie alimentaire ou dans les préparations biologiques ;

- la perméation gazeuse qui permet la séparation du gaz, soit en utilisant la loi de Graham par séparation, par diffusion à travers des trous (cas de l'hexafluorure d'uranium), soit une différence de solubilité des gaz dans la membrane (oxygène, hydrogène) ;

- la pervaporation : elle utilise la différence de solubilité et de migration d'une vapeur à travers une membrane polymérique. Elle est particulièrement utile pour la séparation eau-alcool ;

- la dialyse : elle utilise la différence de pression osmotique due à des impuretés contenues dans une solution, cette différence permettant une élimination continue vers une solution d'épuration. L'exemple typique est l'hémodialyse rénale ;

- l'électrodialyse : sous l'action d'un champ électrique les anions peuvent migrer à travers une membrane anionique et les cations à travers une membrane cationique. Ce procédé permet de déminéraliser l'eau de mer, le lactosérum, les jus de fruits, et de préparer le chlore par le procédé "à membrane".

- Les membranes utilisées sont soit minérales, soit organiques dans les procédés tels l'ultrafiltration et la microfiltration. Elles sont constituées d'une ou plusieurs couches percées de trous minuscules (0,1 à 10  $\mu\text{m}$ ) ; elles sont faites de matières organiques ou minérales : cellulose, polyacrylonitrile, polysulfone, carbone, zircone. Les membranes traversées par solubilité (dialyse, perméation) sont des films polymériques.

Les membranes d'électrodialyses sont constituées de films de polymères (polystyrène, polypropylène) fonctionnalisés par action chimique ou par greffage sous rayonnement. Les fonctions fixées peuvent être des anions ( $\text{SO}_3^-$ ) des cations ( $\text{NH}_4^+$ ) ou des complexes (éthylène-diamine).

L'élaboration des membranes séparatrices est devenue l'objet d'une industrie.

Leurs applications industrielles sont nombreuses : commencées avec le dessalement de l'eau de mer, elles concernent maintenant la concentration des jus de fruits (tomate, raisin, orange), les séparations des constituants du lactosérum, des protéines du blanc d'œuf, la désalcoolisation des boissons alcoolisées, la séparation de l'alcool en vue de son application comme solvant ou carburant.

La production d'électricité peut utiliser avec profit les membranes à la place des résines échangeuses d'ions pour la fabrication d'eau déminéralisée et peut s'envisager pour la décontamination continue des circuits primaire et secondaire des réacteurs à eau pressurisée.

Comme nous l'avons vu précédemment, selon leurs fonctions, on peut distinguer les membranes à trous, les membranes perméables par dissolution et les membranes fonctionnalisées. Les premières utilisant un phénomène physique et les dernières un phénomène électrochimique.

Or, les recherches récentes montrent que cette distinction est beaucoup trop arbitraire. Par exemple, la recherche des conditions optimales de fonctionnement d'une résine à trous conduit à éviter le colmatage. En ultrafiltration, l'emploi d'une résine comportant des charges de même signe que celle du colloïde à filtrer permet à la fois d'augmenter le débit et la sélectivité. L'utilisation de membranes fonctionnalisées permet aussi de meilleures propriétés de sélectivité en pervaporation.

Enfin, l'utilisation de membranes à seuil de coupure suffisamment petit permet la production d'eau stérile pour les besoins hospitaliers ou ceux de l'industrie alimentaire et de l'industrie pharmaceutique.

Les industries électriques, celle de la production d'électricité comme celle de la construction des machines et celle des appareils d'utilisation, sont un débouché considérable pour les produits de la chimie, beaucoup plus important que celui de l'électronique dont on parle bien davantage. Il est vrai que les deux domaines ont une frontière. Les supraconducteurs en seront sans doute l'illustration.

## Fiches catalyse

À l'intérieur de la division "Catalyse", *L'Actualité Chimique* a commencé en 1987 la publication d'un ensemble de fiches qui, dans une forme claire et concise, font le point sur les divers aspects des phénomènes catalytiques et sur leurs applications industrielles.

À ce jour, 20 fiches sont parues :

1. Clusters hétérométalliques.
2. Les zéolithes et tamis moléculaires synthétiques.
3. La désulfuration des fractions pétrolières : l'HDS.
4. Synthèse industrielle de l'acide acétique par carbonylation du méthanol.
5. Les procédés Dimersol et Alphabutol.
6. La carbonylation de l'acétate de méthyle.
7. Les zéolithes naturelles.
8. Procédé et catalyse Claus.
9. Le craquage catalytique en lit fluide.
10. Époxydation des oléfines par hydroperoxydes d'alkyle.
11. Traitement catalytique des gaz d'échappement.
12. Supports en alumine - procédés de fabrication.
13. Ligands et complexes.
14. Ligands et catalyse.
15. Catalyse Ziegler-Natta.
16. Texture et structure des catalyseurs par l'image.
17. Microscopie analytique (composition des catalyseurs à l'échelle nanométrique).
18. Les mesures de surface et de porosité.
19. La réduction catalytique sélective des oxydes d'azote.
20. Synthèse de l'acrylonitrile.

Deux nouvelles fiches paraissent dans ce numéro de *L'Actualité Chimique* :

21. Synthèse de l'acétate de vinyle monomère.
22. Addition de composés à méthylène actif sur des diènes conjugués.

Ces fiches sont disponibles à la Société Française de Chimie au prix unitaire de 20 F TTC.