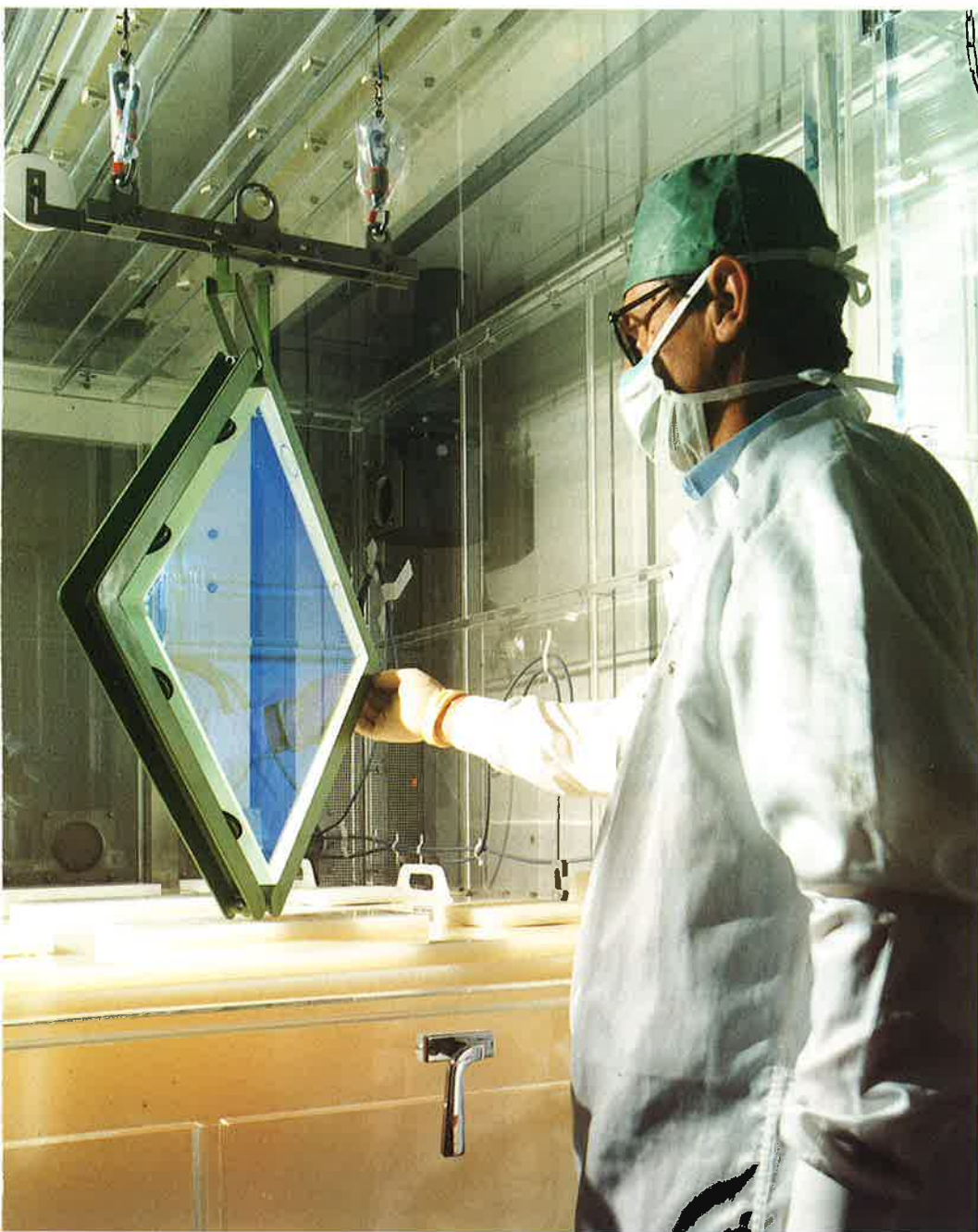


l'actualité chimique

recherche - industrie - enseignement

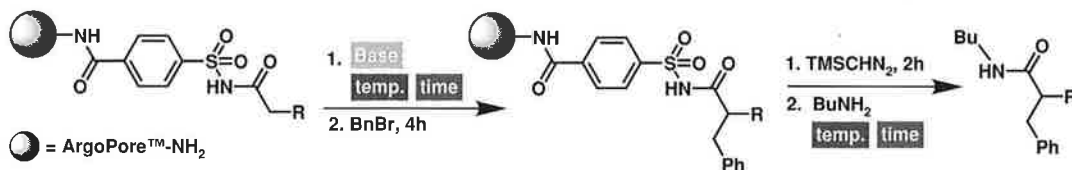
**Mensuel - Octobre
1997**

n° 10

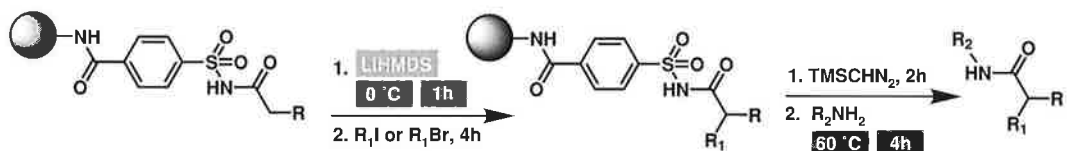


- **Les procédés sol-gel**
- **Les xylènes : sources et débouchés**
- **Les XIV^e JIREC : compte rendu**
- **La polymérisation assistée par ordinateur (II)**

PHASE 1 - CHEMISTRY OPTIMIZATION



PHASE 2 - FOCUSED LIBRARY PREPARATION



Run 24 Different Temperatures

Increase your production with the ability to use different trial temperatures in the same run.

Run Different Reaction Times

Optimize results quickly by testing chemistries at several different reaction times.

Argon Pressurized System

Use air or moisture sensitive reagents & solvents, including Pd(PPh₃)₄, alkylolithiums and Grignards.

Monitor your Reactions

Large, visible reaction vessels make it easy to monitor your chemistries.

How to Create FOCUSED LIBRARIES Using the Nautilus™ 2400 Organic Synthesizer

If you have ever used the Nautilus 2400 Organic Synthesizer in your lab, you've probably realized that it dramatically cuts down the time it takes to perform chemistry development and reaction optimization experiments. Nautilus users can simultaneously optimize their choice of reagents, solvents, temperatures and reaction times.

What you may not know is that the Nautilus 2400 is also being used to create successful, *focused libraries*. Illustrated above is a tandem chemistry optimization and trial library study performed by chemists at Argonaut Technologies. Compared to manual methods this study was completed in 1/3 the time.



Are you looking to save time on chemistry development? Or planning to synthesize a focused library? Call our product and application specialists today to learn how the Nautilus 2400 can increase your productivity.



Accelerating Drug Discovery

ARGONAUT TECHNOLOGIES

San Carlos, CA • 887 Industrial Rd., Suite G, San Carlos, CA 94070 • (415) 598-1350 • (888) 598-1350 (Toll Free U.S.A.)
 Muttenz, Switzerland • St. Jakob-Strasse 148, P.O. Box 43, 4132 Muttenz 2, Switzerland • (41) 61 465 98 98
 In Japan: Sumitomo/Biott Corp. • 03 3260 0415 • Fax 03 3260 0407 • <http://www.argotech.com>

SOMMAIRE

l'actualité chimique Mensuel Octobre 1997 n° 10
recherche - industrie - enseignement



- Les procédés sol-gel
- Les xylènes : sources et débouchés
- Les XIV^e JIREC : compte rendu
- La polymérisation assistée par ordinateur (II)

Miroir multidialectrique préparé par procédé sol-gel, destiné à équiper la cavité amplificatrice de la nouvelle génération de lasers de puissance du CEA/DAM (Ligne d'Intégration Laser et projet Laser Mégajoule). Le procédé de traitement à température ambiante mis au point au Laboratoire sol-gel du CEA/Limeil-Valenton utilise la technique de dépôt par trempage-retrait (dip-coating). Voir notre article p. 3.



L'Actualité Chimique
Revue de la Société Française de Chimie
250, rue St-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01.40.46.71.60 - Fax : 01.40.46.71.61
E.mail : sfc@sfc.fr

ÉDITORIAL

- Après SFC 97, par M. Julia, J.-Cl. Brunie..... 2

RECHERCHE

- Les procédés sol-gel. De l'art du feu à la chimie douce, par J. Livage 4
- Piles à combustible à carbonates fondus : état de l'art et problématique des plaques d'interconnexion, par M. Cassir, V. Chauvaut, J. Devynck, V. Blanchot-Courtois..... 11

INDUSTRIE

- Les xylènes : des sources communes, des débouchés différents, par M. Baraqué 18

ENSEIGNEMENT

- Les XIV^e JIREC : les Journées de l'innovation et de la recherche dans l'enseignement de la chimie (Louvain-la-Neuve, 28-30 mai 1997), par A.-M. Huynen, M. van de Wiel, R. Lissilour..... 22
- La polymérisation assistée par ordinateur : un nouvel outil pédagogique. II : Simulation des polymérisations en chaîne par la méthode de Monte Carlo, par T. Hamaide 26
- Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie. Chapitre IX : Chimie industrielle (1^{re} partie)..... 32

EN BREF

LIVRES

FICHE CATALYSE

- N° 41 : La boucle aromatique. Production d'ortho-xylène et de paraxylène pour la pétrochimie. 39

Rédaction

Rédacteur en chef : Gérard Montel

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page : Évelyne Girard

Comité de rédaction : J. Buendia (Roussel Uclaf), P. Caro (Cité des Sciences), M. Carréga (div. Matér. polym.), J.-C. Depezoy (com. inter. Ens.), J.-B. Donnet (SIM et ancien président de la SFC), D. Duprez (div. Cata.), N. El Murr (div. Chim. anal.), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), J.-P. Guetté (CNAM), B. Jacquet (SFC), C. Jeanmart (SFC), J.-M. Lefour (Polytechnique), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), P. Millié (div. Chimie physique), Th. Ortega (clubs de jeunes), R. Ouliac (Rhône-Poulenc), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picat (Prévention des risques chimiques), M. Quarton (div. Chim. solide), E. Samuel (div. Chim. coord.), G. Schorsch (SFC), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire)

Publication analysée ou indexée par : Chemical Abstracts, la base de données PASCAL.

Édition

Société Française de Chimie.
Directeur de la publication : Marc Julia, président de la Société Française de Chimie.

Imprimerie : SPEI - 54425 Pulnoy

ISSN 0151 9093

Commission paritaire n°0402 G 75884

Publicité : EDF, Le Clémenceau, 102, avenue Georges Clémenceau, 94700 Maisons-Alfort.
Tél. : 01.43.53.64.00. Fax : 01.43.53.48.00.

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droits, ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

Tarifs 1997

L'Actualité Chimique
(11 numéros par an)

• Particuliers/Institutions

France 1 050 FF
Étranger 1 260 FF

• Étudiants*

France 420 FF
Étranger 630 FF

* Sur présentation de la carte d'étudiant

• Membres de la SFC

Tarif préférentiel (voir 3^e de couverture)

Abonnement :

Société Française de Chimie, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61

Prix de vente au numéro : 100 FF

© SFC, 1997 - Tous droits réservés - Dépôt légal : octobre 1997

Index des annonceurs

Argonaut 2e couv
ENSIC p. 21

L'Actualité Chimique 3e couv
Wiley-VCH 4e couv

Après SFC 97

Le congrès triennal de notre Société, organisé par la section régionale Aquitaine, s'est tenu du 7 au 12 septembre 1997 à Bordeaux. Alors que la plupart des réunions scientifiques organisées par nos divisions et nos sections régionales sont assez ou très spécialisées, les congrès triennaux sont l'occasion pour tous les membres de notre Société de se rencontrer et de dialoguer. L'intention explicite dans le programme scientifique de privilégier les approches pluridisciplinaires a été pleinement confirmée dans les faits puisqu'un grand nombre des colloques étaient organisés par plusieurs divisions.

Ainsi, les divisions Catalyse, Chimie de coordination et Chimie organique ont présenté un colloque sur « les empreintes moléculaires énanti- et régiosélectives » placé sous le patronage et en l'honneur de Joseph Achille Le Bel : l'année 1997 marque en effet le 150^e anniversaire de sa naissance. Un autre a réuni la chimie analytique et la chimie physique pour étudier des « progrès récents de la chimie aux interfaces » ; la chimie du solide et la catalyse ont présenté, de leur côté, « l'élaboration chimique de nanomatériaux ». Le record a été cependant détenu par le colloque sur les « dérivés des métaux de transition et la polymérisation : aspects industriels et catalyse », présenté conjointement par les quatre divisions Catalyse, Chimie de coordination, Chimie organique et Chimie physique. De telles rencontres illustrent bien la variété des angles d'approche et d'étude, et les dialogues furent très fructueux.

Bien sûr, d'autres colloques ont été traditionnellement spécialisés dans divers domaines de notre discipline : le programme avait été publié dans le numéro de janvier 1997 de *SFC Info*.

Dans son éditorial du numéro d'août-septembre 1997 de *L'Actualité Chimique*, notre ami Gérard Montel avait attiré l'attention sur trois colloques consacrés aux « affaires professionnelles ».

La journée sur l'emploi des jeunes et leur entrée dans la vie dite active a attiré, comme on devait s'y attendre, une très nombreuse assistance. Des collègues ayant l'expérience de ces problèmes ont apporté des informations sérieuses et détaillées. Ils ont été bien sûr assaillis de questions. L'importance de facteurs « discriminants » permettant de se différencier des autres candidats a été soulignée : elle justifie l'intérêt d'une « double formation » (propriété industrielle, notions juridiques, maîtrise d'une langue difficile...) venant conforter - et non se substituer à - la composante scientifique et technique que les futurs employeurs supposent systématiquement maîtrisée.

Le colloque sur l'enseignement a étudié l'influence des programmes de l'enseignement secondaire et de leur récente modification sur les premiers cycles d'université et sur les classes préparatoires ; la formation pédagogique des professeurs de l'enseignement supérieur ; l'adaptation des enseignements aux besoins changeants des futurs employeurs, etc. L'accent a été mis sur le rôle du cours magistral qui doit aider l'étudiant à faire ce qu'il ne peut faire seul, l'effort devant porter sur le travail personnel qui devrait se substituer à une passivité collective. Un aspect très encourageant a été la présentation de documents audiovisuels réalisés à l'université de Bordeaux I dont la diffusion et l'extension sont très souhaitables. Les organismes, écoles et universités qui ont déjà réalisé de tels documents sont cordialement invités à se mettre en rapport avec Gérard Montel. La SFC aidera les rapprochements et la diffusion de ces documents.

Les « relations université-industrie », enfin, ont été analysées aussi bien « avant la définition des programmes de recherche » - par la comparaison des préoccupations et les efforts des quatre groupes de travail réunis à l'initiative de l'UIC et de la SFC (voir *L'Actualité Chimique* de mars-avril 1996) - qu'après, le point ayant été fait sur les « heurs et les malheurs » de la valorisation des résultats de la recherche publique.

Ces trois colloques « horizontaux » ont suscité également un intérêt considérable, et donné l'occasion d'échanges d'informations très importantes.

Il est utile de rappeler à ce propos que l'un des rôles essentiels de la SFC est de favoriser les relations et les échanges interdisciplinaires dans le domaine de la recherche scientifique et, sur un plan plus général, entre l'université, l'enseignement secondaire et l'industrie.

Le ministère de l'Éducation nationale, représenté par M. Bernard Bigot, directeur général de la Recherche et de la Technologie, et plusieurs de ses collaborateurs, a souligné le rôle central que les associations comme la SFC sont appelées de plus en plus à tenir en tant qu'interlocuteurs reconnus des services publics, et a insisté sur la nécessité qu'elles parviennent à la représentativité et à l'influence qu'ont acquis leurs homologues étrangères. Elles peuvent en effet favoriser et entretenir des relations durables avec les très nombreux acteurs dans un cadre élargi dépassant celui de la simple expertise, et prendre l'initiative de rencontres régulières entre de multiples parties prenantes.

Nous remercions M. Bernard Bigot, et M. Jean-Claude Bernier, directeur du département des Sciences chimiques du CNRS, qui se sont déplacés à Bordeaux, pour l'intérêt qu'ils portent à la Société et pour leur aide. Nous remercions également le professeur Stuart L. Schreiber (Harvard) pour sa conférence inaugurale sur la recherche de « ligands pour la génétique chimique », et le professeur J.-M. Lehn pour sa conférence de clôture sur les « perspectives en chimie moléculaire ».

Enfin, l'université de Bordeaux I et son président M. Combarous, ainsi que l'université de Bordeaux IV, ont rendu possible cette manifestation. Le comité animé inlassablement par E.J. Dufourc et C. Sourisseau, E. Papon, T. Roulet et leurs collègues bordelais a fait un travail remarquable et remarqué pour l'organisation matérielle de ces journées qui nous laisseront un souvenir très fort et très agréable.

Nous voudrions leur exprimer à tous, au nom de la Société, nos plus sincères remerciements.

Jean-Claude Brunie
Secrétaire général de la SFC

Marc Julia
Président de la SFC

Les procédés sol-gel

De l'art du feu à la chimie douce

Jacques Livage* professeur

Summary : *The sol-gel processes*

Sol-gel processes allow the synthesis of inorganic materials from solutions of molecular precursors. These precursors are mainly metal alkoxides. They lead to oxide materials such as glasses and ceramics.

Sol-gel processes have been extensively studied during the past fifteen years. Based on inorganic polymerization reactions they allow the fabrication of materials at temperatures much lower than usual glass and ceramic processes. Moreover, chemical syntheses and shaping can be performed in a single step directly from the solution leading to the powderless processing of films or fibres. Hybrid organic-inorganic materials have been synthesized via these chimie douce reactions, even biomolecules can be encapsulated within sol-gel matrices. A whole range of novel hybrid compounds is emerging, opening a land of opportunity for materials science and technology.

Mots clés : *Matériaux, chimie douce, composés hybrides, optique sol-gel, films.*

Key-words : *Materials, chimie douce, hybrid compounds, sol-gel optics, films.*

Depuis des millénaires, les verres et les céramiques sont fabriqués à partir de poudres que l'on fait réagir à haute température, au-dessus de 1 000 °C, puis que l'on met en forme par fusion ou frittage. De nouvelles méthodes de synthèse et d'élaboration se sont développées depuis quelques années. Connues sous le nom de « procédé sol-gel », elles mettent en jeu des réactions de chimie douce et ouvrent la voie à des applications originales et à des matériaux inédits.

Des réactions de polymérisation minérale

Le principe du procédé sol-gel est a priori très simple. Il s'apparente à la synthèse des polymères organiques et consiste à former un réseau d'oxyde par polymérisation de précurseurs moléculaires. On sait, par exemple, que la silice SiO₂ est constituée de tétraèdres [SiO₄] qui partagent des sommets communs. Il devrait donc être possible de construire progressivement un tel réseau en assemblant chimiquement des entités monomères tétraédriques en solution. On forme ainsi des espèces de plus en plus condensées qui conduisent à un réseau de silice. Selon la régularité de cet assemblage, on obtient de la silice cristallisée (quartz) ou amorphe (verre). Entre la solution et le solide, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom du procédé « sol-gel » [1].

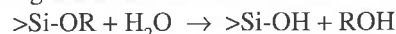
L'ensemble des ces réactions s'effectue en solution à température ambiante. Il suffit ensuite d'un traitement ther-

mique à température modérée pour réaliser le séchage et la densification. Le passage par un état « sol » ou « gel » dont la viscosité peut être contrôlée, permet des opérations de mise en forme particulièrement intéressantes pour la réalisation de films ou de fibres [2].

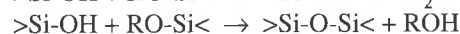
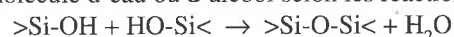
Les précurseurs moléculaires utilisés dans les procédés sol-gel sont essentiellement des composés métallo-organiques, les alcoxydes M(OR)_z, où M est un métal et R un groupement alkyl (R = CH₃, C₂H₅...). Certains d'entre eux, tels que le tétraméthoxysilane, Si(OCH₃)₄, ou le tétraéthoxysilane, Si(OC₂H₅)₄, sont déjà couramment utilisés dans l'industrie.

Les réactions de polymérisation se font en deux étapes [3] (encadré 1) :

- Une étape d'initiation, l'hydrolyse, qui a pour but d'engendrer une fonction réactive M-OH.

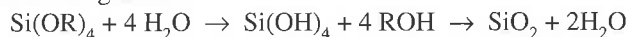


- Une étape de propagation, la condensation, qui conduit à la formation d'oxygènes pontants avec élimination d'une molécule d'eau ou d'alcool selon les réactions :



* Université Pierre et Marie Curie, Matériaux inorganiques, URA 1466, Tour 54, 5e étage, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.33.65. Fax : 01.44.27.47.69. E-mail : livage@ccr.jussieu.fr

A la fin de l'opération, tous les atomes d'oxygène deviennent pontants et l'on a formé un réseau d'oxyde SiO_2 selon la réaction globale :

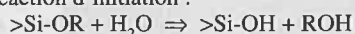


Les alcoxydes et l'eau n'étant pas miscibles, ces réactions se font dans un solvant commun qui est en général l'alcool correspondant ROH [3].

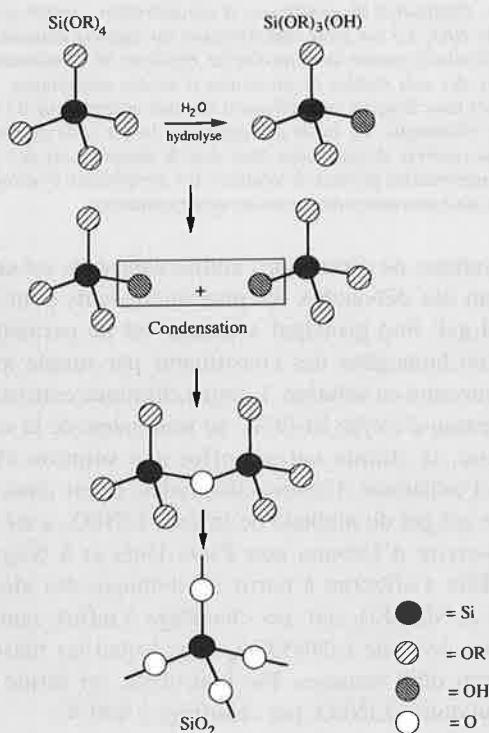
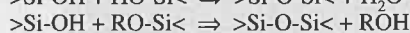
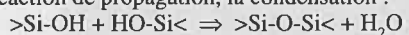
Encadré 1 - Formation d'un réseau d'oxyde par hydrolyse et condensation de précurseurs moléculaires

Le procédé sol-gel met en jeu la polymérisation de précurseurs moléculaires tels que les alcoxydes. Cette polymérisation inorganique fait intervenir deux types de réactions chimiques :

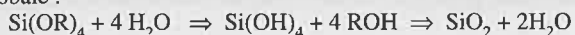
• Une réaction d'initiation :



• Une réaction de propagation, la condensation :



A la fin de l'opération, tous les atomes d'oxygène deviennent pontants et l'on obtient un réseau d'oxyde SiO_2 selon la réaction globale :



Une nouvelle ingénierie moléculaire

L'élaboration d'un solide à partir de précurseurs moléculaires permet de contrôler chimiquement chacune des étapes de la synthèse et donc de l'orienter en fonction de l'objectif choisi. On a pu ainsi développer une véritable ingénierie moléculaire permettant de fabriquer des matériaux sur

mesure particulièrement bien adaptés aux besoins de la technologie moderne [4].

Dans un alcoxyde $\text{M}(\text{OR})_z$, le nombre de ligands OR est égal au degré d'oxydation z du cation métallique. Par contre, dans l'oxyde, la coordinence N du cation est généralement supérieure à son degré d'oxydation. De ce fait, au cours des réactions d'hydrolyse-condensation, le précurseur cherche à augmenter sa coordinence pour atteindre celle de l'oxyde et sa réactivité dépendra essentiellement de cette aptitude à augmenter sa coordinence N [4]. C'est ainsi que les alcoxydes de Si^{IV} dont la coordinence est limitée à quatre sont très peu réactifs. Ils peuvent être manipulés sans précaution particulière mais par contre, la formation d'un gel de silice par hydrolyse-condensation peut prendre plusieurs jours, voire plusieurs semaines. Il faut donc accélérer les réactions par catalyse, ce qui se fait très facilement en jouant sur le pH de l'eau d'hydrolyse. En pH acide, on accélère plutôt l'hydrolyse tandis qu'en pH basique, c'est la condensation qui est favorisée.

Le point remarquable est que la catalyse acide ou basique ne joue pas uniquement sur la cinétique des réactions d'hydrolyse-condensation. Elle modifie aussi de façon importante la morphologie des produits obtenus. En milieu acide, on forme des espèces peu ramifiées qui conduisent à des polymères linéaires, tandis qu'en milieu basique on forme des espèces très ramifiées qui conduisent à des particules colloïdales denses. C'est le principe même du procédé « Stöber » qui permet de fabriquer industriellement des billes de silice parfaitement calibrées et monodisperses (0,05 à 2 μm).

La plupart des alcoxydes autres que $\text{Si}(\text{OR})_4$ sont très réactifs vis-à-vis de l'hydrolyse. Ils doivent être manipulés avec précaution afin d'éviter la précipitation rapide de l'oxyde. Il faut alors ralentir ces réactions en complexant le cation métallique avant d'initier les réactions d'hydrolyse-condensation. On obtient ainsi de nouveaux précurseurs moléculaires dont la structure, la réactivité et surtout la fonctionnalité sont complètement différentes. L'acétylacétone ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$), par exemple, joue le rôle d'un ligand chélatant qui bloque les réactions de condensation et diminue les possibilités de polymérisation (agent de terminaison). On réalise ainsi un véritable contrôle chimique des réactions de condensation qui permet d'optimiser la structure et la morphologie du matériau final (figure 1). En jouant sur les taux respectifs de complexation et d'hydrolyse, on peut contrôler la taille des objets que l'on forme et obtenir des clusters moléculaires ou des particules colloïdales (figure 2). Ce procédé a été développé récemment au Laboratoire de chimie de la matière condensée à Paris pour la synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane ou de zirconium de quelques nanomètres de diamètre [5]. Ces dispersions colloïdales stables ont été ensuite utilisées à Montpellier, au Laboratoire des procédés membranaires, pour la réalisation de membranes céramiques destinées à l'ultrafiltration [6] (figure 3).

La fabrication de poudres fines, de taille et de morphologie contrôlées, est l'un des enjeux majeurs de nombreuses industries (céramiques, catalyseurs, pigments). Il serait très important de pouvoir produire directement des poudres

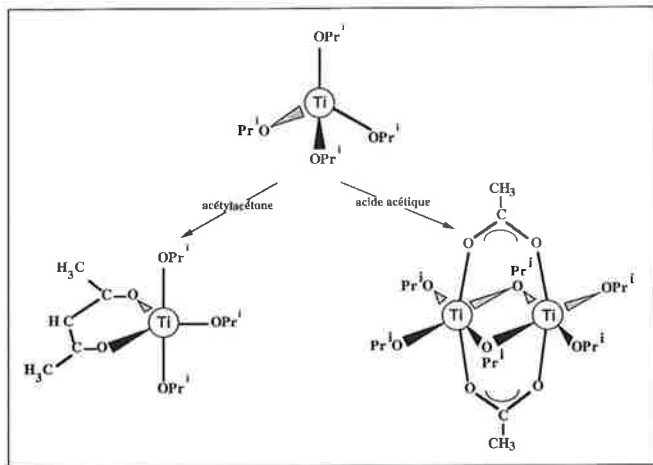


Figure 1 - Ingénierie moléculaire et procédé sol-gel. La réactivité des alcoxydes métalliques peut être contrôlée en complexant le cation métallique avant d'initier les réactions d'hydrolyse-condensation. L'acétylacétone ($CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$) est un ligand chélatant tandis que les acétates (CH_3COO^-) jouent le rôle de ligands pontants.

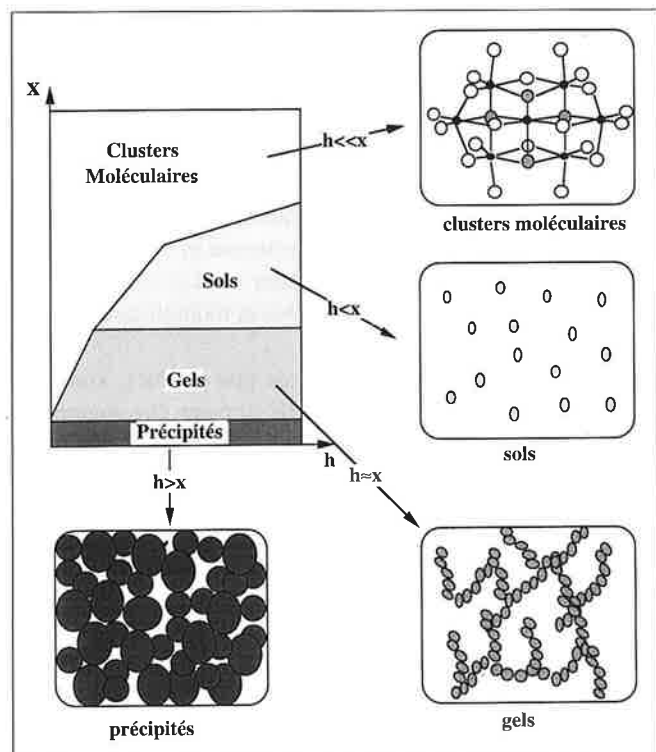


Figure 2 - Contrôle chimique de la condensation. Par complexation des précurseurs alcoxydes, on bloque les réactions de condensation et on diminue les possibilités de polymérisation (agent de terminaison). Par contre, l'addition d'eau conduit à la formation de groupements M-OH qui favorisent les réactions de condensation. On réalise ainsi un véritable contrôle chimique des réactions de condensation qui permet d'optimiser la structure et la morphologie du matériau final. En jouant sur les taux respectifs de complexation et d'hydrolyse, on peut contrôler la taille des objets que l'on forme et obtenir des clusters moléculaires, des particules colloïdales ou des précipités.

finies, sans passer par les étapes de broyage qui sont longues et coûteuses. Les exemples qui viennent d'être décrits montrent les possibilités qu'offrent les procédés sol-gel. Le premier succès dans ce domaine a été la synthèse, au MIT en 1982, de particules monodisperses de TiO_2 de quelques dixièmes de microns. L'opération ne durait que quelques minutes et les poudres obtenues pouvaient être frittées à 99 % de la densité théorique par chauffage à 800 °C.

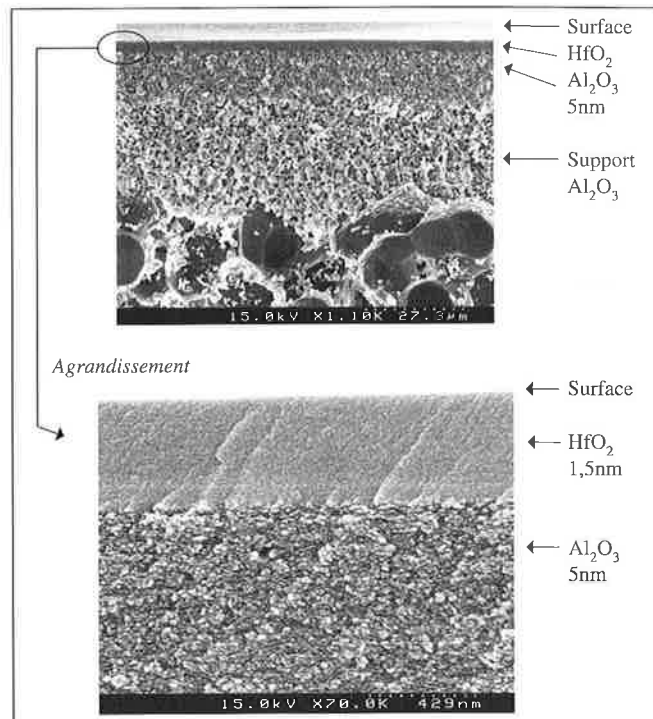


Figure 3 - Réalisation de membranes d'ultrafiltration : membrane microporeuse de HfO_2 1,5 nm pour nanofiltration sur support alumine. L'ingénierie moléculaire permet de contrôler les réactions de condensation et de synthétiser des sols stables de particules d'oxydes métalliques. Ces sols sont utilisés pour déposer un revêtement d'oxyde microporeux à l'intérieur d'un tube céramique. La taille des pores est liée à celle des particules solides. La synthèse de particules fines dont le diamètre est de l'ordre de quelques nanomètres permet de réaliser des membranes d'ultrafiltration (document du Laboratoire des procédés membranaires).

La synthèse de céramiques multicomposants est certainement l'un des débouchés les plus intéressants pour le procédé sol-gel. Son principal avantage est de permettre une répartition homogène des constituants par simple mélange des précurseurs en solution. L'enjeu chimique consiste à former le réseau d'oxyde M-O-M' au sein même de la solution. Là encore, la chimie sol-gel offre une solution élégante grâce à l'existence d'hétéro-alcoxydes. C'est ainsi que la synthèse sol-gel du niobiate de lithium $LiNbO_3$ a été décrite à l'université d'Urbana aux États-Unis et à Nagoya au Japon. Elle s'effectue à partir du mélange des alcoxydes $Li(OEt)$ et $Nb(OEt)_5$ qui, par chauffage à reflux, conduisent à l'hétéro-alcoxyde $LiNb(OEt)_6$ dans lequel les liaisons Li-O-Nb sont déjà formées. Par hydrolyse, on forme un gel mixte qui donne $LiNbO_3$ par chauffage à 450 °C.

Des méthodes d'élaboration originales

Les procédés sol-gel font actuellement l'objet d'un grand nombre de recherches fondamentales. Cependant le problème des applications se pose à tous car ces procédés nouveaux ne trouveront une réelle crédibilité que lorsqu'ils auront fait la preuve de leur intérêt pratique. Pour cela, il faut qu'ils permettent soit d'élaborer des matériaux déjà connus dans de meilleures conditions, soit de mettre sur le marché de nouveaux matériaux plus performants que leurs concurrents.

Le handicap majeur vient cependant du prix des précurseurs alcoxydes et des problèmes liés à la manipulation de grandes quantités de solvants organiques auxquels l'industrie des verres et des céramiques n'est guère habituée. Les procédés sol-gel ne seront évidemment pas compétitifs pour la production de forts tonnages. Un kilogramme de verre « sol-gel » revient cent fois plus cher que le même verre fait par « fusion-coulée ». Par contre, ils peuvent trouver des créneaux intéressants pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée. Le meilleur exemple est sans aucun doute le dépôt de revêtements sur les vitrages pour le bâtiment.

Dépôt de films et de revêtements

C'est incontestablement dans ce domaine que les procédés sol-gel ont trouvé leurs principales applications. Le premier brevet « sol-gel » a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs. Ces rétroviseurs, commercialisés depuis 1959, ont été suivis de beaucoup d'autres produits tels que les revêtements antireflets en 1964 et des revêtements réfléchissants en 1969. Des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques sont maintenant produits par plusieurs fabricants de téléviseurs.

Le procédé de dépôt le plus utilisé est sans conteste le trempage (dip-coating). Il consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans un bain d'alcoxyde. L'hydrolyse-condensation se fait ensuite spontanément à l'air. Cette technique permet de réaliser en une seule opération des dépôts sur les deux faces d'un vitrage de 12 m² de surface.

Une autre application particulièrement originale a été développée en France par une équipe du CEA au Centre d'Études de Limeil-Valenton [7]. Elle entre dans le cadre du projet Phébus de fusion contrôlée qui servira à la simulation des tirs nucléaires. Le problème consiste à déposer des couches antireflets à la surface des optiques destinées au guidage des faisceaux lasers de très forte puissance (figure 4). Ces couches sont déposées par trempage sur des



Figure 4 - Élaboration de films et de revêtements.

Les procédés sol-gel permettent de déposer des revêtements de grande surface directement à partir de la solution de précurseurs. Cette installation est utilisée pour le traitement antireflet sol-gel d'un cristal convertisseur de fréquence. Le dépôt, réalisé par enduction centrifuge, est obtenu en versant la solution sur la surface du cristal. Le film se forme par rotation du support (cliché CEA/Limeil-Valenton).

lentilles dont le diamètre peut atteindre 80 cm ou par centrifugation sur des miroirs qui peuvent atteindre 110 cm de diamètre. Fort de ce succès, le CEA, vient de développer, en partenariat avec un industriel allemand, une nouvelle technique de dépôt par enduction laminaire qui permet de revêtir uniformément des substrats plans de formes variées.

Le procédé sol-gel est particulièrement simple à mettre en œuvre. Il permet aussi de réaliser des dépôts sur des supports très variés : verres, céramiques, métaux, polymères, ou plaquettes de silicium. Il ouvre, de ce fait, la porte à des applications très variées. Compte tenu du très grand nombre de réalisations dans ce domaine, nous ne pouvons pas détailler tous les travaux. Nous nous limiterons donc à quelques exemples particulièrement significatifs.

Les principales applications des revêtements sol-gel ont pour objet de modifier les propriétés optiques des vitrages. Ce sont parfois de véritables nano-composites. C'est ainsi que les films réfléchissants produits par Schott Glaswerke (TiO₂-Pd) ou Asahi Glass (TiO₂-Au) sont formés d'une matrice de TiO₂ qui contrôle la réflectivité, dans laquelle sont dispersées des petites particules métalliques qui confèrent les propriétés d'absorption souhaitées. Parmi les développements récents, citons le HUD (head up display) produit au Japon par Central Glass pour l'industrie automobile. On applique un film TiO₂-SiO₂ d'environ 0,2 µm d'épaisseur en haut du pare-brise. Ce dépôt sert d'écran pour visualiser les informations (vitesse, heure, kilométrie...) émises par un tube fluorescent. 150 000 dispositifs HUD ont été installés sur les voitures de la marque Nissan depuis leur commercialisation en 1988.

L'électronique offre elle aussi un débouché important pour les films sol-gel. Le procédé est compatible avec les technologies modernes et les dépôts sol-gel peuvent être réalisés sur des plaquettes de silicium. Il n'y a pas encore de réelle application industrielle, mais de nombreuses recherches se poursuivent actuellement dans le monde. Elles portent essentiellement sur les dépôts céramiques tels que BaTiO₃ (diélectrique), LiNbO₃ (optique non linéaire), PZT (mémoire ferroélectrique), PMN (relaxors)... Citons une application tout à fait originale, développée en France par Kodak dans son usine de Châlons. Il s'agit de dorsales anti-statiques pour films photographiques déposées à partir de solutions colloïdales d'oxyde de vanadium.

Les revêtements protecteurs constituent eux aussi un marché potentiel important pour les procédés sol-gel. Des revêtements anticorrosion (SiO₂-ZrO₂) peuvent être déposés sur les aciers, voire même sur les matériaux composites à base de fibres de carbone ou de SiC (alumine, cordiérite...). Des revêtements hydrophobes à base de produits fluorés sont déposés sur des pare-brise. Des barrières de protection contre la diffusion des alcalins ont été réalisées à partir de butylates de Sb, B, Ti et Al déposés à l'intérieur d'ampoules électriques. Des revêtements anti-rayure à base de silice peuvent aussi protéger les optiques en matériau polymère.

Fibres minérales

En jouant sur les paramètres physico-chimiques, on peut synthétiser des gels dont la viscosité, à température ambiante, est adaptée à l'élaboration de fibres. Ces fibres, obtenues

nues par étirage ou extrusion, sont ensuite densifiées par chauffage à quelques centaines de degrés. Le procédé sol-gel permet d'élaborer à basse température, des fibres de matériaux réfractaires ce qui serait pratiquement impossible en passant par la fusion. C'est ainsi qu'Asahi Glass fabrique des fibres de silice pure à des températures inférieures à 1 000 °C alors que la silice fond au-dessus de 1 700 °C.

La fabrication industrielle de fibres minérales s'appuie souvent sur des procédés étroitement liés au sol-gel. Plusieurs firmes telles que 3M, Sumitomo, ICI et Asahi Glass fabriquent actuellement des fibres de silice et d'alumine par de tels procédés. Les possibilités ne s'arrêtent pas là, on trouve dans la littérature scientifique des fibres supraconductrices ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$) qui présentent une température critique pouvant atteindre 85 K. Plusieurs firmes étudient aussi la possibilité de fabriquer par sol-gel des préformes en silice de grande pureté, destinées à l'élaboration de fibres optiques.

Des matériaux nouveaux

Les aérogels

Historiquement, les premières recherches dans le domaine sol-gel concernaient surtout l'élaboration de verres de silice. Cela permettait de réaliser directement, sans fusion ni polissage, la pièce désirée en effectuant la gélification dans un moule. Des pièces aux formes variées ont ainsi pu être réalisées : verres plats, lentilles optiques, miroirs et même des cylindres creux en utilisant un moule rotatif. Cependant, il est difficile d'éviter la formation de fissures lors du séchage du matériau et le procédé sol-gel n'est pas adapté à la fabrication de pièces massives de grandes dimensions.

Il est par contre beaucoup plus intéressant d'essayer de conserver le squelette très ouvert du gel en retirant le solvant par séchage hypercritique, au-dessus du « point triple » du diagramme pression/température. Les matériaux obtenus de cette façon sont appelés aérogels. Ils présentent une porosité très importante qui peut atteindre 98 % [8].

Pour les scientifiques, les aérogels constituent un matériau « fractal » idéal qui présente des propriétés tout à fait originales. Les physiciens du Laboratoire des matériaux vitreux de Montpellier ont, en particulier, constaté que, dans un aérogel de silice, le son se propageait à une vitesse beaucoup plus faible que dans le verre ou dans l'air. Une couche d'aérogel pourrait ainsi multiplier par cent l'énergie ultrasonore émise par un système piézo-électrique.

Les aérogels ont déjà trouvé une application dans la production de compteurs Cerenkov pour la détection de particules de haute énergie. Ils sont utilisés au synchrotron DESY à Hambourg et au CERN à Genève. Aujourd'hui, les applications visent plutôt l'isolation thermique et les capteurs solaires passifs. Les aérogels possèdent des propriétés isolantes remarquables. Un aérogel est cent fois moins conducteur de la chaleur qu'un verre classique et surtout cinq fois moins que l'air. Le pouvoir d'isolation thermique, associé à la transparence dans le visible et à l'opacité dans l'infrarouge, font des aérogels d'excellents boucliers thermiques. Des plaques d'aérogel, en sandwich entre deux

vitrages, permettraient de réduire considérablement les pertes thermiques dans le bâtiment. Elles pourraient aussi éviter les pertes par rayonnement infrarouge d'un mur noir recouvert d'aérogel pour produire un effet de serre. Des habitations solaires ont ainsi été réalisées à Ardon en Suisse et à Tingen en Allemagne [8].

Les hybrides organo-minéraux

La chimie douce mise en jeu dans les procédés sol-gel est compatible avec les réactions de la chimie organique. Il devient ainsi possible d'associer, au sein d'un même matériau, des espèces minérales et organiques [9]. Le développement de ces matériaux hybrides a été initié, il y a une quinzaine d'années, au Fraunhofer Institut de Würzburg en Allemagne. Ils connaissent aujourd'hui un développement important et portent des noms variés tels que Ormosil (ORganically MODified SILicate), ORMOCER (ORganically MODified CERamic), Ceramer (CERAmic polyMER) ou Polyceram (POLYmer CERAMic). En France, de nombreux groupes tels que le Laboratoire de chimie de la matière condensée à Paris et le Laboratoire des composés organiques du silicium de Montpellier ont développé de tels matériaux hybrides.

Ces matériaux peuvent être obtenus à partir de précurseurs mixtes tels que les organo-alcooxysilanes $\text{R}'_{4-x}\text{Si}(\text{OR})_x$ qui comportent simultanément des fonctions hydrolysables (Si-OR) et des fonctions organiques (Si-R'). On forme ainsi de véritables hybrides à l'échelle moléculaire. Les groupements organiques R' restent fixés sur le squelette de silice qui se forme au cours des réactions d'hydrolyse-condensation. De nombreux précurseurs $\text{R}'_{4-x}\text{Si}(\text{OR})_x$ sont aujourd'hui disponibles sur le marché.

- Les précurseurs trifonctionnels ($x = 3$) tels que $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ conduisent, par simple hydrolyse des trois fonctions Si-OR, à des gels puis des matériaux hybrides. Ils permettent d'introduire un groupement organique R' (alcoyl, aryl) qui modifie les propriétés du silicate (solubilité, plasticité, dureté) et peut même conférer au gel de nouvelles fonctions (hydrophobe, optique, chimique...).

- Les précurseurs difonctionnels ($x = 2$), tels que le diéthoxydiméthylsilane [DEDMS, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$], ne forment que des cycles ou des chaînes courtes. Associés à des alcoxydes $\text{M}(\text{OR})_z$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Zr}...$) qui assurent la réticulation, ils conduisent à une gamme de matériaux qui va d'un liquide huileux à un verre.

- On peut encore associer un groupement organique polymérisable (vinyl, époxy, méthacrylate). On a alors une double réticulation, organique et minérale, qui conduit à de véritables copolymères organo-minéraux.

La plupart des matériaux hybrides mettent en jeu des composés à base de silicium car la liaison covalente Si-C résiste bien à l'hydrolyse. Des travaux récents ont montré qu'il était aussi possible de réaliser des hybrides contenant d'autres éléments métalliques tels que le zirconium ou le titane [11].

Ces matériaux hybrides offrent toute une gamme de possibilités nouvelles. Ils se situent entre les verres et les polymères organiques. Ils présentent la souplesse des polymères associée à la résistance des verres vis-à-vis des rayonne-

ments UV, de la corrosion chimique ou de la chaleur. Les lentilles cornéennes constituent un excellent exemple pour illustrer les possibilités qu'offrent les hybrides organo-minéraux. De telles lentilles ont été fabriquées par voie sol-gel. Pour cela, on moule une pièce cylindrique de 10 cm de long et 2,5 cm de diamètre obtenue à partir d'un mélange d'alcoxyde de silicium et de MMA (méthylmétacrylate). La polymérisation du précurseur organique est assurée par irradiation UV. Lorsque la pièce est durcie, on la découpe en disques que l'on usine ensuite à la forme désirée. De telles lentilles cornéennes associent les avantages des polymères minéraux et des polymères organiques. Les silicones présentent de bonnes propriétés mécaniques et une excellente perméabilité à l'oxygène. Cependant, elles sont très hydrophobes, d'où l'idée d'introduire un groupement hydrophile qui ne fixe pas les protéines des larmes de façon à éviter le développement microbien. Le choix s'est porté sur un époxy silane commercial. Le groupe époxy est hydrolysé en fin de gélification de façon à libérer un groupement glycol. Le matériau obtenu présente encore une mauvaise résistance à la déchirure. Pour l'améliorer, on introduit un groupement organique susceptible de polymériser. Pour cela, on réalise une copolymérisation entre un méthacryoxysilane et un méthacrylate. Cet exemple montre bien toutes les possibilités qu'offrent les hybrides pour l'élaboration d'un matériau sur mesure en vue d'une application donnée.

Encapsulation de chromophores organiques

Les matériaux hybrides peuvent aussi être obtenus très simplement en mélangeant, dans un même solvant, un composé organique et un alcoxyde. On ajoute ensuite de l'eau qui provoque l'hydrolyse et la condensation de l'alcoxyde. La molécule organique reste piégée dans le réseau d'oxyde qui se forme autour d'elle. Dans ce domaine, la plupart des travaux consistent à encapsuler des chromophores organiques afin de réaliser des matériaux pour applications optiques. On utilise pour cela des matrices elles mêmes hybrides qui peuvent être travaillées et polies de façon à présenter une parfaite transparence optique. Selon la nature du chromophore organique, on obtient des propriétés de luminescence laser (coumarines, rhodamines), de photochromisme (spiropyranes) et même d'optique non linéaire [12].

Des résultats très intéressants ont été obtenus dans le domaine des matériaux laser par l'équipe de chimie du solide de l'École polytechnique avec le Laboratoire d'optique d'Orsay. En quelques années, les performances des lasers sol-gel à colorants se sont considérablement améliorées. Les rendements de pompage atteignent pratiquement leur valeur théorique. Les énergies de pompe atteignent les 10 mJ et les durées de vie dépassent le million d'impulsions dans le domaine du millijoule [13].

Le domaine de l'optique non linéaire a lui aussi vu se développer de nouveaux matériaux sol-gel. Là encore des progrès rapides ont été réalisés au cours des dernières années en ce qui concerne les effets quadratiques. Des coefficients de second harmonique d_{33} de 150 pm/V ont été récemment obtenus au Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris. Ils rendent les matériaux sol-gel très compétitifs par rapport à leurs concurrents minéraux ou polymères [9].

Les interactions colorant-matrice jouent un rôle important dans tous ces matériaux hybrides. Elles peuvent être mises à profit pour optimiser les propriétés recherchées. C'est ainsi que des réponses très rapides, de l'ordre de la seconde au lieu de l'heure, ont été obtenues en incluant des molécules photochromes (spiro oxazine) au sein de matrice fortement hydrophobes [14].

L'inclusion de molécules organiques au sein de matrices sol-gel poreuses conduit à la réalisation de capteurs chimiques. Le colorant organique piégé dans les pores de la matrice peut réagir avec de petites molécules présentes dans le milieu extérieur qui elles peuvent diffuser à travers la porosité ouverte de la matrice. On peut réaliser ainsi des capteurs chimiques ou biochimiques dont la coloration est sensible à la composition du milieu extérieur. La faisabilité du procédé a été démontrée pour des mesures de pH en utilisant la fluorescéine. Les chercheurs de l'université de Dublin en Irlande réalisent des capteurs performants en déposant un film sol-gel à la surface d'une fibre optique [15].

Bioencapsulation au sein de matrices sol-gel.

Au cours des dernières années, on a vu les procédés sol-gel s'ouvrir à la biologie. En 1990, une équipe de Jérusalem a en effet montré qu'il était possible d'encapsuler des enzymes au sein d'une matrice de silice. Non seulement l'enzyme n'était pas dénaturée, mais elle conservait son activité catalytique. Il apparaît même parfois que la matrice sol-gel joue un rôle protecteur en augmentant la durée de vie de l'enzyme [16]. Depuis, la bioencapsulation par voie sol-gel s'est beaucoup développée en vue de réaliser des bio-réacteurs ou des bio-capteurs [17].

Le système le plus étudié est sans conteste la glucose oxydase. Cette enzyme qui catalyse l'oxydation du glucose par l'oxygène joue un rôle important dans le domaine alimentaire et biomédical (diabète). Plusieurs bio-capteurs ont été réalisés dans lesquels la présence de glucose est détectée par voie électrochimique en dosant l'oxygène consommé, l'eau oxygénée produite ou même la réaction redox au niveau du site actif à l'aide d'un médiateur tel que le ferrocène [18].

Des essais menés avec des levures *Saccharomyce cerevisiae* ont montré que la voie sol-gel permettait d'encapsuler des espèces biologiques encore plus complexes. Non seulement la levure conserve son activité vis-à-vis de la dégradation du sucrose pendant plusieurs mois, mais elle continue à se reproduire par bourgeonnement.

De la même façon, la voie sol-gel a permis d'encapsuler des cellules végétales et même des organisme unicellulaires. La faisabilité du procédé a été mise en évidence avec des *Leishmanies*, protozoaires responsables d'une maladie, la leishmaniose, qui affecte de nombreuses régions du globe. L'intégrité cellulaire n'est pas affectée par l'encapsulation et les cellules conservent même leur activité antigénique. Elles ont pu être utilisées pour la réalisation de tests immunologiques. Les anticorps, issus du sérum d'un patient, diffusent à l'intérieur du gel où ils se fixent spécifiquement sur les déterminants antigéniques qui se trouvent sur la membrane des cellules [19]. Des essais analogues ont été réalisés depuis afin de détecter la présence de cryptosporidies dans le traitement des eaux.

Tout récemment, on a encapsulé des îlots de Langerhans, issus du pancréas de souris afin de les greffer sur une souris diabétique. Des expériences effectuées *in vitro* et *in vivo* ont montré que ces cellules conservaient leur aptitude à produire de l'insuline. Il s'avère même que, grâce à la faible porosité du gel, les cellules sont protégées de l'agression des anticorps produits par la souris greffée [20].

Conclusion et perspectives

Les procédés sol-gel remettent en évidence l'importance de la chimie dans le domaine de l'élaboration des matériaux. Ils ont connu un grand développement au cours des dix dernières années. En fait, la première synthèse sol-gel a été publiée il y a 150 ans par un chimiste français, J.J. Ebelmen, qui avait déjà deviné l'importance que pourrait avoir ce procédé dans le domaine de l'optique. Dès 1930, les alcoxydes avaient été utilisés pour la préservation des pierres anciennes, mais il fallut attendre les années 60 pour que le développement industriel commence vraiment avec les revêtements produits par Schott en Allemagne. L'intérêt scientifique a été encore plus tardif, le premier congrès international ne s'est tenu qu'au début des années 1980.

Au début, l'essor des procédés sol-gel semblait lié essentiellement à la possibilité d'élaborer des matériaux déjà connus (verres, céramiques, fibres ou revêtements) directement à partir du sol ou du gel sans passer par la poudre. L'optique a changé au cours des dernières années avec l'apparition des hybrides organo-minéraux ou bio-inorganiques. La chimie sol-gel offre maintenant la possibilité de synthétiser des matériaux totalement originaux qui sortent complètement des sentiers battus.

Références

- [1] Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, États-Unis, **1990**.
- [2] *Sol-Gel Technology*, Ed. L. Klein, Noyes Pub., Park Ridge, États-Unis, **1988**.
- [3] Bradley D.C., Mehrotra R.C., Gaur D.P., *Metal Alkoxides*, Academic press, London, **1978**.
- [4] Livage J., Henry M., Sanchez C., *Progress in Solid State Chemistry*, **1988**, 18, p. 259.
- [5] Chatry M., Henry M., In M., Sanchez C., Livage J., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1994**, 1, p. 233.
- [6] Guizard C., Julbe A., Larbot A., Cot L., dans *Chemical Processing of Ceramics*, B.I. Lee et E.J.A. Pope, Ed. Marcel Dekker Pub. New York, **1994**, p. 501.
- [7] Floch H.G., Belleville P., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1994**, 1, p. 695.
- [8] Fricke J., Emmerling A., Aerogels, Preparation, Properties, Applications, dans *Structure and Bonding*, **1992**, 77, p. 37.
- [9] *Matériaux Hybrides Arago 17*, OFTA, Masson, **1996**.
- [10] Sanchez C., Ribot F., *Nouveau Journal de Chimie*, **1994**, 18.
- [11] In M., Gérardin C., Lambard J., Sanchez C., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1995**, 5, p. 101.
- [12] *Sol-Gel Optics : Processing and Applications*, Ed. L. Klein, Kluwer Academic Pub., Boston, **1993**.
- [13] Boilot J.P., Chaput F., Gacoin T., Malier L., Canva M., Brun A., Lévy Y., Galaup J.P., *CR Acad. Sci. Paris*, **1996**, 322, p. 27.
- [14] Schaudel B., Guermeur C., Sanchez C., Nakatani K., Delaire J.A., *J. Materials Chemistry*, **1997**, 7, p. 61.
- [15] MacCraith B.D., McDonagh C., O'keefe G., Butler T., O'Kelly B., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1994**, 2, p. 661.
- [16] Braun S., Avnir D., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1996**, 7, p. 5.
- [17] Livage J., *CR Acad. Sci. Paris*, **1996**, 322, p. 417.
- [18] Audebert P., Sanchez C., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1994**, 2, p. 809.
- [19] Livage J., Roux C., da Costa J.M., Desportes I., Quinson J.F., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1996**, 7, p. 45.
- [20] Pope E., Braun K., Van Hirtum M., Peterson C.M., Tresco P., Andrade J.D., *Ceramic Trans.*, **1995**, 55, p. 33.

Le numéro 7 de décembre 1996 de *L'Actualité Chimique* « **Chimie de coordination aux frontières de la réactivité, des matériaux et de la biologie** » peut faire l'objet d'une commande au numéro.

Prix : membres de la SFC (n° de sociétaire :) 50 F
non-membres de la SFC 100 F

NOM : Prénom :

Adresse d'expédition :

Code postal : Ville :

Nombre d'exemplaires souhaités :

Ci - joint :

- bon de commande
- chèque postal
- chèque bancaire

Ce bulletin est à adresser, accompagné du règlement ou d'un bon de commande, à la Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Piles à combustible à carbonates fondus : état de l'art et problématique des plaques d'interconnexion

Michel Cassir* maître de conférences, **Valentine Chauvaut*** doctorant, **Jacques Devynck*** directeur de recherche, directeur du Laboratoire, **Valérie Blanchot-Courtois**** ingénieur, chef de la division

Summary : *Molten carbonate fuel cells : state-of-the-art and problematic of separator plates*

Molten carbonate fuel cells MCFC have reached the state of demonstration prototypes at a large scale. Their introduction in the energy market could occur before the end of the century. But at the present time, one of the principal parameters preventing the construction of perfectly operational systems and limiting their lifetime is the corrosion of interconnection plates separating unity cells.

The interest of these cells, their operation principle as well as a brief overall idea of their present development are reviewed. The state-of-the-art relative to their constitution, assembly and the materials used is presented. Afterwards, the problematic of separator plates and the selection of new materials are explored.

This paper is the first review in french on this thematic.

Mots clés : *Piles à combustibles, carbonates fondus, plaques d'interconnexion, acier inox.*

Key-words : *Fuel cells, molten carbonates, interconnection plates, stainless steel.*

Une pile à combustible est un générateur électrochimique d'énergie électrique fonctionnant en continu. A l'inverse d'un accumulateur, elle n'a pas besoin d'être rechargée mais produit de l'électricité aussi longtemps qu'elle est alimentée en combustible. La pile à combustible présente la particularité de générer l'électricité avec un excellent rendement et quasiment sans polluants (pas de NO_x , très peu de CO). De ce fait, dans le contexte d'utilisation rationnelle de l'énergie et de protection de l'environnement qui est celui des pays industrialisés aujourd'hui, la pile à combustible est considérée comme l'alternative propre et efficace pour la production décentralisée d'électricité et/ou la cogénération.

Le combustible de choix d'une pile est l'hydrogène et, à partir de là, tout combustible pouvant être transformé via un procédé en hydrogène peut prétendre être utilisé dans une pile. Le charbon, le méthanol, le gaz naturel font ainsi partie des combustibles candidats, sans que cette liste soit exhaustive.

* École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire d'électrochimie et de chimie analytique (URA 216 du CNRS), 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.43.54.53.84. Fax : 01.44.27.67.50.
E-mail : cassir@ext.jussieu.fr

** Gaz de France, CERSTA, division Combustion et piles à combustibles, 361, av. du Président Wilson, BP 33, 93211 La Plaine-Saint-Denis Cedex. Tél. : 01.49.22.50.00. Fax : 01.42.43.43.84.

Il existe principalement cinq filières de piles à combustible, se distinguant par la nature des matériaux utilisés comme électrolyte et par la température de fonctionnement (piles à combustible alcalines « alkaline fuel cells », à membrane polymère « polymer membrane fuel cells », à acide phosphorique « phosphoric acid fuel cells », à carbonates fondus « molten carbonate fuel cells » et à oxyde solide « solid oxide fuel cells ». La description de ces piles est donnée dans des articles de revue [1, 2]. Nous nous intéressons exclusivement, dans la suite, à la filière des piles à carbonates fondus plus connues par leur acronyme en langue anglaise à savoir MCFC. La température de fonctionnement des MCFC, à savoir 650 °C, se prête bien à de multiples usages. En effet, cette température est suffisamment élevée

pour pouvoir réaliser un reformage interne des différents combustibles envisageables, ce qui conduit à une simplification du système, ainsi que pour pouvoir récupérer de la chaleur valorisable dans des procédés chimiques. Cette température est suffisamment basse pour pouvoir utiliser des métaux inoxydables classiques comme éléments constitutifs.

Bien que le concept des piles à combustible à carbonates fondus ait environ 75 ans [3], il a surtout été développé à partir des travaux de Broers en 1958 aux Pays-Bas [4]. L'idée de base est d'utiliser la haute conductivité électrique de mélanges de carbonates alcalins fondus autour de 650 °C. Aujourd'hui, cette filière de piles a atteint le stade des prototypes de démonstration à grande échelle. D'ambitieux projets de démonstration à grande échelle et au budget de plusieurs centaines de MF voient le jour aux États-Unis, tel le projet d'installation d'une pile de 2 MWe fonctionnant au gaz naturel à Santa Clara en Californie (cette mini-centrale électrique devrait commencer à produire de l'électricité cette année), ou au Japon avec le projet d'une centrale de 1 MWe utilisant le gaz naturel liquéfié comme combustible.

Neuf industriels se partagent aujourd'hui les activités dans ce domaine dans le monde :

- M-C Power, ERC et IFC aux États-Unis,
- ECN/BCN, MTU et Ansaldo en Europe,
- Hitachi, IHI et Mitsubishi au Japon.

ERC conçoit son marché dans les puissances de l'ordre de 1 MWe et indique vouloir entrer sur le marché avec un module de 2,85 MWe. Cette gamme de puissance est bien adaptée à la production décentralisée d'électricité et aux besoins des sociétés productrices d'électricité américaines.

M-C Power a formé un consortium américain rassemblant des compétences complémentaires nécessaires à l'entrée sur le marché de son concept de MCFC ; outre M-C Power qui fabrique les cœurs de pile, ce consortium associe Bechtel pour l'ingénierie, l'IGT pour la R & D et Stewart & Stevenson pour les aspects « marketing » et services.

L'allemand MTU, qui fait partie du « holding » Daimler-Benz, s'est également organisé en consortium depuis 1991. ARGE MCFC réunit Haldor Topsoe (ingénierie du système), Elkraft (savoir-faire dans le domaine de l'électricité), Ruhrgas (tests d'unités de démonstration), RWE (promotion du produit) autour de MTU, qui est bien sûr chargé du développement du cœur de pile (préproduction en série). Une unité de démonstration de 600 kWe est programmée pour 1997 et un produit commercial en 2000-2001.

Il est important d'insister sur le fait que de nombreux problèmes restent à résoudre pour cette filière de piles à combustible, la plupart étant liés à la nature corrosive des carbonates fondus vis-à-vis des électrodes et des matériaux utilisés lors de l'assemblage des cellules unités. De gros efforts doivent également être réalisés dans le but d'obtenir des systèmes beaucoup moins complexes, à la gestion simplifiée et ayant un coût de revient singulièrement réduit de façon à pouvoir être compétitifs par rapport aux technologies traditionnelles (turbines à gaz).

Cet article s'intéresse plus particulièrement à un composant des piles à carbonates fondus, la plaque d'interconnexion, qui joue un rôle fondamental dans les processus de production d'électricité et dont la durée de vie devra être

allongée avant de pouvoir prétendre construire des systèmes opérationnels.

Les piles à combustible à carbonates fondus

Problématique

Dans l'état actuel des matériaux utilisés, le facteur primordial empêchant l'utilisation à grande échelle des piles à combustible à carbonates fondus est leur durée de vie relativement limitée. Il est généralement admis qu'une durée de vie au moins égale à 40 000 heures est nécessaire pour les rentabiliser. Plusieurs problèmes, essentiellement liés à l'agressivité du milieu carbonate fondu, doivent être résolus pour atteindre cet objectif. D'une part, il s'agit d'empêcher la dégradation des électrodes au contact avec les carbonates. La dissolution de la cathode, constituée de nickel recouvert de NiO, est de loin l'aspect le plus délicat. En effet, la formation de Ni²⁺, et sa réduction en Ni (notamment dans les zones riches en hydrogène), dans l'électrolyte peut provoquer un court-circuit entre la cathode et l'anode. D'autre part, il faut également éviter la corrosion des aciers et revêtements constituant l'assemblage de plusieurs cellules unités : les plaques d'interconnexion et les collecteurs de courant. Cette corrosion est due à la pénétration des carbonates à travers des fissures créées dans les électrodes ou au contact direct avec l'électrolyte dans les joints d'étanchéité entre plaques d'interconnexion.

La constitution d'une plaque d'interconnexion, appelée aussi plaque bipolaire, est un des aspects névralgiques du fonctionnement d'une pile à combustible. En effet, elle est au contact de l'atmosphère réductrice de l'anode d'un côté et de l'atmosphère oxydante de la cathode de l'autre. Elle est de même en contact avec des joints constitués par l'électrolyte supporté par de l'aluminate de lithium et assurant l'étanchéité de l'assemblage. Il est donc impératif de choisir les matériaux de base constituant l'ensemble plaque d'interconnexion/collecteur de courant pouvant résister de façon spécifique à des conditions corrosives très différentes selon la zone considérée. Le développement de ces piles est donc intimement lié au comportement de ces plaques.

Après une brève présentation des principales caractéristiques et de l'assemblage des piles à combustible à carbonates fondus, nous explorerons la problématique particulière de la corrosion des plaques d'interconnexion et des collecteurs de courant et les perspectives d'amélioration.

Principe de fonctionnement

Dans une pile à combustible à carbonates alcalins fondus, représentée schématiquement sur la *figure 1*, les électrons sont transférés de l'anode à la cathode à travers un circuit extérieur. Le transport du courant est assuré dans l'électrolyte par les ions carbonates d'une part (de la cathode vers l'anode) et les cations alcalins d'autre part (de l'anode vers la cathode). A l'anode, les électrons sont produits par l'oxydation du combustible, par exemple l'hydrogène, ou le mélange hydrogène, monoxyde de carbone. A la cathode, les

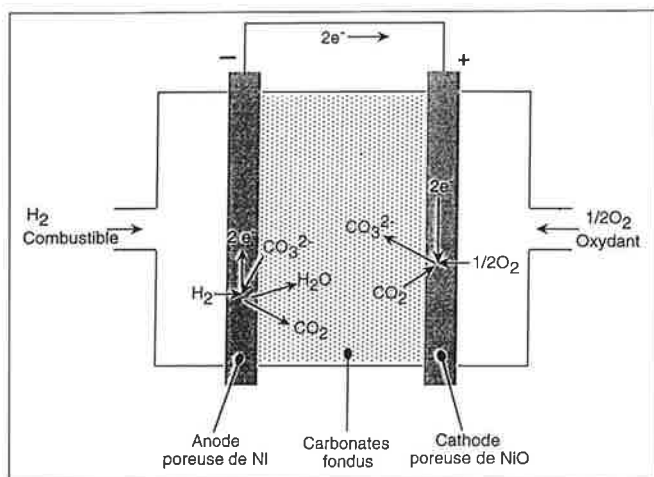
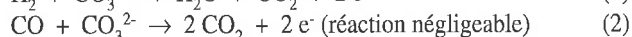


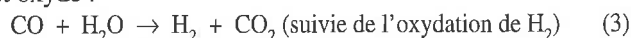
Figure 1 - Représentation schématique du principe de fonctionnement d'une pile à combustible à carbonates fondus.

électrons permettent la réduction de l'oxydant (oxygène de l'air). Les demi-réactions électrochimiques peuvent être représentées schématiquement, par :

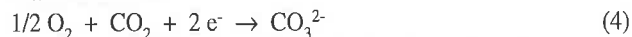
- à l'anode :



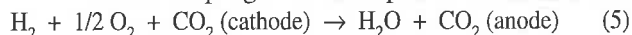
En fait, CO n'est pratiquement pas oxydé à l'anode, mais réagit sur l'eau pour produire de l'hydrogène additionnel qui est oxydé :



- à la cathode :



La réaction chimique globale de la pile est la suivante :



Le dioxyde de carbone formé à l'anode est recyclé à la cathode pour y être consommé. Il existe plusieurs procédés de recyclage, dont essentiellement :

- transfert de CO_2 à partir du gaz de sortie de l'anode vers le gaz d'entrée de la cathode,
- production externe de CO_2 et injection dans le gaz d'entrée de la cathode.

Constitution et assemblage des piles à combustible à carbonates fondus

Une pile à combustible à carbonates fondus est représentée schématiquement sur la figure 2 ; elle est constituée de plusieurs composants dont nous donnerons les principales caractéristiques :

Description générale d'une pile

a) Électrolyte

L'électrolyte est formé d'un mélange de carbonates alcalins fondus. $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (62-38 mole %) est l'eutectique communément utilisé, cependant $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mole %) devrait être retenu pour la deuxième génération de ces piles (il permettrait notamment de diminuer la dissolution de l'oxyde de nickel constituant la cathode). Par ailleurs, une certaine proportion de carbonates alcalino-ter-

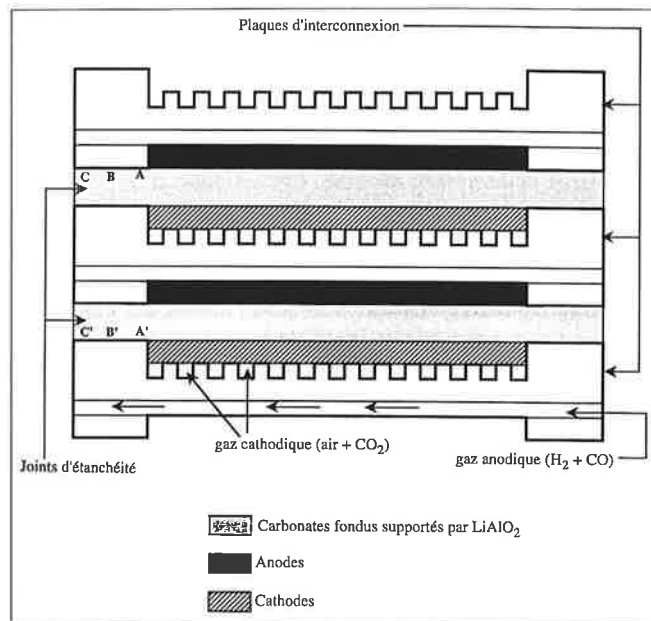


Figure 2 - Schéma représentant un empilement de piles à combustible à carbonates fondus. La répartition des gaz dissous dans les zones A, B, C et A', B' et C' est décrite dans le tableau I.

reux devrait en améliorer le fonctionnement [5-7]. L'eutectique est immobilisé sur un support poreux (fines particules de l'ordre de 0,1 μm), isolant et insoluble dans le mélange fondu, $\gamma\text{-LiAlO}_2$ (forme cristalline la plus stable de ce composé). Afin d'en améliorer les performances mécaniques et la résistance lors de cyclages thermiques répétés, LiAlO_2 est souvent mélangé à des particules plus épaisses de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de fibres de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans les proportions suivantes : 55 %-30 %-15 % [8-10]. La matrice renfermant l'électrolyte, contenant habituellement 55 % (en poids) de carbonates fondus et 45 % (en poids) de LiAlO_2 [11], se présente sous la forme de plaque (technique du coulage en bandes). Cette matrice étant responsable à près de 70 % de la résistance ohmique de la pile [12], il est impératif d'en limiter l'épaisseur (0,25 à 0,5 mm).

b) Cathode

Les matériaux utilisés comme cathode doivent avoir une conductivité électrique convenable, une bonne résistance mécanique et une faible solubilité dans les carbonates fondus pour éviter la formation d'espèces métalliques dans la matrice contenant l'électrolyte. Après avoir été en argent ou en cuivre, la cathode est constituée, depuis la fin des années soixante, par du nickel poreux¹ protégé par une couche de NiO plus inerte chimiquement, qui augmente la résistance de l'électrode des ions Li^+ (ou éventuellement Na^+ ou K^+ [13]) provenant de l'électrolyte s'y insèrent permettant une augmentation significative de la conduction électronique. Durant le processus d'oxydation et de lithiation *in situ*, la structure de la cathode se transforme : des pores de diamètre inférieur au micromètre (surface active du catalyseur) se forment à côté des pores de 7 à 15 μm de la structure initiale (permettant l'accès du gaz oxydant à l'intérieur de la cathode). En effet, la porosité de la cathode évolue de 70-80 % initialement à 60-65 % après lithiation et oxydation.

L'épaisseur de la couche de NiO lithié est de 0,50 à 0,75 mm et sa surface spécifique de $0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La solubilité de l'oxyde de nickel dépend de la composition de l'électrolyte. Des travaux récents montrent que l'augmentation de la basicité de l'électrolyte par ajout de MgO , CaCO_3 ou SrCO_3 diminuent cette solubilité [14]. Par ailleurs, d'autres matériaux d'électrodes ont été testés, notamment LiFeO_2 , très stable et insoluble, mais diminuant le rendement électrique de la pile et LiCoO_2 , moins soluble que NiO lithié et présentant un rendement électrique similaire [15-17]. Le gaz cathodique est constitué par le comburant et le dioxyde de carbone, communément : air : $0,7 \text{ atm}$ + CO_2 : $0,3 \text{ atm}$. Le milieu est considéré acide d'après la notion d'oxoacidité, les carbonates se dissociant selon $\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{O}^{2-} + \text{CO}_2$, où CO_2 est l'espèce acide [18-20]. Le mécanisme de réduction de l'oxygène à la cathode, faisant intervenir des espèces réduites de l'oxygène, est très complexe et a fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature [20-31].

c) Anode

L'anode utilisée depuis plus de vingt-cinq ans est en nickel poreux de 0,5 à 0,8 mm d'épaisseur, de surface spécifique de $0,1$ à $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (porosité 55-70 %, pores de 3 à $5 \mu\text{m}$ de diamètre) contenant 2 à 10 % de chrome permettant de la stabiliser lors de l'opération de frittage en évitant la croissance des pores et une perte de surface spécifique. Une couche de LiCrO_2 se forme à la surface du nickel et en diminue la mouillabilité par les carbonates fondus. Parmi d'autres additifs prometteurs, on peut citer l'alumine qui permet une bonne protection de l'anode [32, 33]. Outre sa fonction électrocatalytique (l'oxydation du combustible usuel, l'hydrogène, y est rapide), l'anode joue le rôle de réservoir d'électrolyte et de barrière gazeuse. Contrairement à la cathode, le processus électrolytique à l'anode ne dépend pratiquement pas de son degré de remplissage par l'électrolyte, ce qui peut lui permettre de compenser les pertes d'électrolyte dans la matrice lors du fonctionnement de la pile. Afin d'éviter un flux trop rapide d'électrolyte de l'anode vers la matrice, une couche mince de Ni-LiAlO_2 (pores uniformes de très faible diamètre) est formée à la surface de l'anode. Cette barrière évite aussi le passage des différents gaz réactionnels. De nombreux travaux ont été réalisés sur la cinétique d'oxydation de l'hydrogène qui s'avère être rapide mais dont le mécanisme précis ne fait pas l'unanimité des auteurs [34-38]. L'atmosphère gazeuse à l'anode est constituée du combustible (mélangé à CO et H_2O), généralement H_2 , ou $\text{CO} + \text{H}_2$ (gaz de synthèse) qui résulte de la gazéification de la houille, ou de la conversion du méthane par craquage thermique. L'oxydation directe du méthane, qui n'est pas encore à l'ordre du jour, pourrait être une alternative de grand intérêt du point de vue économique. Différents modes de reformage du méthane sont à l'étude : reformage externe, reformage interne direct et reformage interne indirect [2].

d) Plaques d'interconnexion

Les plaques d'interconnexion ou plaques bipolaires, associées aux collecteurs de courant, en contact direct avec une anode sur l'une de leur face et avec une cathode sur leur

autre face, permettent d'assembler plusieurs piles entre elles. En effet, elles séparent une anode et une cathode adjacentes en assurant le contact électrique et la distribution des gaz. Les parties anodique et cathodique des plaques sont généralement en acier inoxydable de différentes compositions (cet aspect sera traité plus loin). La partie de la plaque d'interconnexion au contact du collecteur de courant (pouvant être constitué par un revêtement de part et d'autre de la plaque assurant le contact électrique avec l'anode ou la cathode) est appelée surface active.

Plaques d'interconnexion et collecteurs de courant

Afin de mieux visualiser le rôle des plaques d'interconnexion, nous en avons fait une représentation schématisée sur la figure 3. Dans un assemblage de plusieurs unités, l'ensemble des plaques d'interconnexion nervurées (canaux pour passage des gaz) constitue le réseau de distribution des gaz, permettant la séparation des gaz anodiques et cathodiques. L'étanchéité est assurée par un joint d'étanchéité (wet seal) constitué par le prolongement de la matrice contenant l'eutectique de carbonates alcalins pressé entre deux plaques d'interconnexion. Ces joints peuvent être observés sur la figure 2.

Les matériaux constituant les plaques d'interconnexion, associées aux collecteurs de courant, sont soumis à des attaques par corrosion provenant de trois régions distinctes :

1 - corrosion du collecteur de courant et de la surface active de la plaque à partir de l'anode et dans les conditions réductrices, en présence de H_2 , H_2O , CO , CO_2 et dans une moindre mesure O_2 (concentration de l'ordre du ppm),

2 - même type de corrosion dans les conditions oxydantes de la cathode, en présence de O_2 , CO_2 , N_2 (éventuellement) et des traces de H_2 , H_2O , CO ,

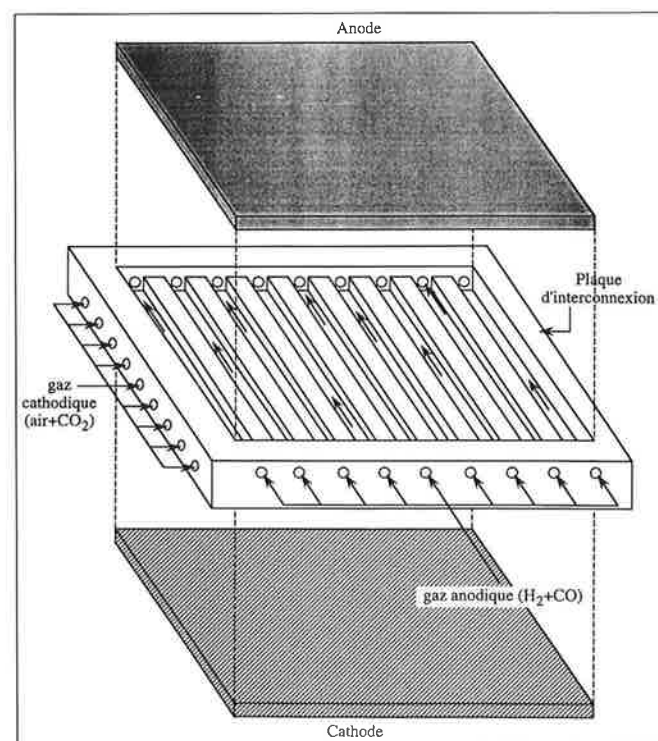


Figure 3 - Schéma d'une plaque d'interconnexion nervurée avec ses canaux permettant la distribution des gaz à l'anode et à la cathode.

3 - corrosion à partir des joints d'étanchéité en contact direct avec les plaques tant au niveau cathodique qu'anodique.

Dans les installations actuelles, on a pu constater que la corrosion dans les régions 1 et 2 était uniforme, alors que dans les régions 3 elle était beaucoup plus sévère et pouvait varier selon la localisation précise qui dépend de la concentration locale des différentes espèces gazeuses. Donado *et al* ont donné, à partir d'une analyse des flux de matière, une représentation schématique de la répartition des gaz dissous selon la zone considérée [39, 40].

Les zones A et A' (figure 2 et tableau I) présentent une composition gazeuse proche de celle du combustible et du comburant respectivement au contact de l'anode et de la cathode. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne des zones A et A' des deux électrodes, la composition des gaz peut varier énormément suite à la diffusion des différentes espèces et à des réactions chimiques. Par exemple en B : l'oxygène diffusant surtout depuis les régions cathodiques vers les régions anodiques réagit avec l'hydrogène pour produire de l'eau. La concentration de l'oxygène est élevée dans les zones extrêmes d'un joint d'étanchéité C et C', directement au contact de l'air (en plus de la diffusion d'oxygène provenant du comburant). On peut ainsi prévoir les domaines de corrosion des différents métaux faisant partie de la composition de plaques d'interconnexion. Nous donnerons donc un aperçu des matériaux utilisés en précisant la nature des produits de corrosion.

Comportement des matériaux utilisés pour les plaques d'interconnexion et les collecteurs de courant

Les critères de conception des plaques d'interconnexion associées aux collecteurs de courant PI/CC sont particulièrement sévères.

Selon Shores et Pischke, ces plaques doivent obéir aux conditions suivantes [41] :

- résistantes à la corrosion dans les environnements oxydant et réducteur respectivement dans un domaine de température allant de 550 à 700 °C,
- résistantes à la carburation en atmosphère anodique,
- de bonne conductivité électrique,
- protégées par un film à la fois passivant et conducteur,
- faciles à façonner selon des formes bien précises,
- capables de supporter le poids de l'ensemble des cellules situées au-dessus,
- et de coûts raisonnables.

Il est évident qu'à l'heure actuelle un tel matériau n'existe pas et qu'il faut se contenter des matériaux existants avec des perspectives d'amélioration que nous énumérerons plus loin.

Le matériau de base est fabriqué à partir d'un acier inox ferritique à base de chrome et de nickel par moulage sous pression et emboutissage. On utilise généralement les aciers 316L et 310S [42, 43], dont la composition est donnée dans le tableau II.

Surface active de PI/CC en contact avec la cathode

On utilise un acier inoxydable à base de Fe/Ni/Cr sans revêtement. Les produits de corrosion forment une couche dense sur la surface active de la plaque ; cette couche a une bonne conductivité électrique (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$ S.cm⁻¹ pour NiO) et forme une barrière de diffusion assez efficace. L'attaque des aciers 316 et 316L, bien qu'étant relativement modérée en atmosphère oxydante, ne permet pas d'atteindre 40 000 heures d'utilisation en continu [41].

L'acier 310S, contenant une proportion plus importante de nickel et de chrome, résiste mieux à la corrosion. Des tests ont été réalisés à petite échelle sur le comportement de cet acier [44].

Tableau I - Répartition en % des gaz dissous selon différentes zones correspondant aux joints d'étanchéité du côté anodique et du côté cathodique [39].

Zone	H ₂ + CO	H ₂ O	CO ₂	O ₂	N ₂
A	70	21,6	8,4	0	0
B	0*	92*	8*	0*	0
C	0	0,1	0,1	19	80,8**
A'	0	2,8	29,2	14,3	57,3**
B'	0	1*	10*	17*	72**
C'	0	0,1	0,1	19	80,8**

* Estimations grossières données à titre d'exemple.

** Proportions d'azote permettant de compléter le mélange à 100 %.

Tableau II - Composition des aciers inox 316L et 310S (% en poids).

Acier	C	P	S	Si	Mn	Mo	Ni	Cr	Fe
316L [38]	≤0,03	≤0,045	≤0,03	≤1,0	≤2,0	2	10	16	reste
310S [44]	0,046	0,0012	0,0012	0,74	1,26		19,01	24,91	reste

Au bout de 500 heures à 650 °C sous $\text{CO}_2/\text{O}_2 = 2/1$ dans deux eutectiques de carbonates fondus Li-K et Li-K-Ca, les produits de corrosion principaux formés dans trois couches successives, de la plus externe à la plus interne, sont les suivants :

- LiFeO_2 ou LiFe_5O_8 ,
- LiCrO_2 ,
- couche interne enrichie en fer et nickel par rapport au chrome. On ne note pas de différence notable entre les deux eutectiques.

De façon générale, les paramètres affectant la corrosion du côté cathodique, et dont une analyse précise devrait permettre un choix judicieux de la nature de l'acier inox sont les suivants [41] :

- présence d'un film d'électrolyte,
- composition du gaz, O_2 et CO_2 ,
- composition de l'acier,
- température,
- cyclage thermique,
- potentiel cathodique,
- présence de H_2 et H_2O de l'autre côté de la plaque, etc.

Surface active de PI/CC en contact avec l'anode

Le même type d'acier inox est utilisé mais avec un revêtement de nickel pur. En effet, la couche d'oxyde formée sur l'acier inox est poreuse et ne protège donc pas les métaux de base, alors que le nickel est stable sous atmosphère réductrice. Cependant, la protection de la couche de nickel est limitée dans le temps parce que les éléments de l'acier inox diffusent vers le nickel.

Lorsqu'ils atteignent l'interface Ni/gaz où l'oxydation a lieu, il y a accélération de la vitesse de corrosion et, par conséquent, abaissement de la conductivité électrique.

La diffusion de ces éléments ayant lieu à travers les défauts de structure, il est nécessaire de produire des revêtements de nickel sans défauts, agissant comme une barrière de diffusion. De plus, l'hydrogène peut se dissoudre dans le nickel et diffuser vers l'acier inox.

De même, certains éléments de l'acier inox (C, N, O) diffusent vers l'interface et peuvent réagir avec l'hydrogène, ceci peut provoquer la formation de bulles entraînant des pertes de contact, des fissures et des éclatements. A ECN (Pays Bas), la durée de vie d'un acier inox 310S revêtu de 100 μm de nickel a été estimée à 20 000 heures [38]. La durée de vie du même matériau a été estimée à 40 000 heures au Japon [45].

PI/CC au contact de la matrice électrolyte/ LiAlO_2 (joint d'étanchéité) en atmosphère oxydante ou réductrice

La corrosion des plaques dans la partie jointive au contact direct des carbonates fondus est la plus agressive. L'acier inox utilisé est de la même nature que précédemment, mais il est recouvert d'une couche d'aluminium qui par recuit permet l'obtention d'alliages de fer et d'aluminium.

Au contact des carbonates, ces alliages forment des mélanges de ferrite ou d'aluminate de lithium qui permettent

de passiver la surface de l'acier. L'estimation de la durée de vie des aciers recouverts d'aluminium varie selon les sources entre 20 000 heures [38] et 40 000 heures [45].

Choix de nouveaux matériaux PI/CC

L'enjeu général est d'obtenir des matériaux répondant aux exigences générales des plaques d'interconnexion et leurs collecteurs de courant, compatibles entre eux et dont la durée de vie excède 40 000 heures.

Des tests préliminaires réalisés à ECN aux Pays Bas tendent à montrer que des aciers à haute teneur en chrome devraient convenir en atmosphère oxydante du côté de la cathode [46].

En effet, la présence de chrome tend à réduire l'attaque corrosive du métal de base. La surface active de la plaque d'interconnexion est elle-même collecteur de courant. L'estimation actuelle de leur durée de vie varie entre 25 000 et 40 000 heures.

Par contre, le choix de la surface active du côté anodique est beaucoup plus délicat. Il faut trouver des matériaux plus résistants et moins poreux ayant une conductivité électrique suffisante.

Une alternative aux procédés de revêtement par de l'aluminium est offerte par les aciers inox à haute teneur en aluminium avec des contacts électriques appropriés.

Ces matériaux permettent la formation *in situ* de couches superficielles d'aluminate de lithium pouvant résister 40 000 heures. Il s'agit ensuite de pouvoir lier cet acier à un matériau conducteur, thématique faisant l'objet de travaux en cours.

Le procédé de revêtement par de l'aluminium des plaques d'interconnexion des parties jointives tant du côté oxydant que réducteur ne semble pas pour le moment remis en question.

Conclusion

L'importante activité à laquelle on assiste dans le domaine des piles à combustible à carbonates fondus semble préfigurer leur prochaine entrée sur le marché commercial.

Dans cette optique, la corrosion des plaques d'interconnexion demeure un des problèmes majeurs à résoudre pour améliorer le fonctionnement de ces piles et en augmenter la durée de vie.

Des solutions pratiques sont déjà envisagées, stimulées par une meilleure connaissance des propriétés et du comportement de matériaux alternatifs.

Remerciements

Nous tenons à remercier les Dr. L. Plomp et R.C. Makkus de ECN (Netherlands Energy Research Foundation) pour nous avoir permis de visiter leurs installations et pour toutes les informations qu'ils nous ont aimablement fournies au sujet des piles à combustible à carbonates fondus dans leur institution.

Note

- 1 La porosité des électrodes doit être suffisante pour permettre l'accès aux gaz et optimiser le contact à trois phases : gaz, électrolyte et électrodes.

Références

- [1] Fauvarque J.F., *L'Actualité Chimique*, janv.-fév. **1992**, p. 87.
- [2] Kordesch K., Simader G., *Fuel Cells and Their Applications*, VCH, Federal Republic of Germany, **1996**.
- [3] Baur E., Treadwell W.D., Trumpler G., *Z. Elektrochem.*, **1921**, 27, p. 285.
- [4] Broers G.H.J., thèse de doctorat, Université d'Amsterdam, Pays-Bas, **1958**.
- [5] Tanimoto K., Miyazaki Y., Yanagida M., Kojima T., Ohtori N., Kodama T., *Denki Kagaku*, **1995**, 63, p.316.
- [6] Tanimoto K., Miyazaki Y., Yanagida M., Tanase S., Kojima T., Ohtori N., Okuyama H., Kodama T., *J. of Power Sources*, **1992**, 39, p. 285.
- [7] Tanimoto K., Miyazaki Y., Yanagida M., Tanase S., Kojima T., Ohtori N., Okuyama H., Kodama T., *Denki Kagaku*, **1991**, 59, p. 619.
- [8] Bushnell C.L., US Patent 4,322,482, **1982**.
- [9] Yamamasu Y., Kakihara T., Kasai E., Morita T., *Proceedings of the First International Fuel Cell Conference*, NEDO/MITI, Tokyo, Japan, **1992**, p. 161.
- [10] Paetsch L.M., Doyon J., Farooque M., *Proceedings of the Third International Symposium of Carbonate Fuel Cell Technology*, 93-3, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, États-Unis, **1993**, p. 89.
- [11] Glugla P.G., Decarlo V.J., *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, 129, p. 1745.
- [12] Yuh C., Farooque M., Johnsen R., ERC, dans *Proceedings of the Fourth Annual Fuel Cells Contractors Review Meeting*, U.S. DOE/METC, **1992**, p. 53.
- [13] Malinowska B., Cassir M., Devynck J., *J. Power Sources*, **1996**, 63, p. 27.
- [14] Miyazaki Y. *et al*, Fuel Cell Seminar, San Diego (CA), **1994**, 120.
- [15] Chiodelli G., Fuel Cell Seminar, San Diego (CA), **1994**, 176
- [16] Giogi L. *et al*, Fuel Cell Seminar, San Diego (CA), **1994**, 172.
- [17] Makkus R.C., Hemmes K., Wit de J.H.W., *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, p. 3429.
- [18] Flood H., Forland T., *Acta Chem. Scand.*, **1947**, 10, p. 592.
- [19] Trémillon B., *Électrochimie analytique et réactions en solution*, tome 1, Masson, Paris, **1993**.
- [20] Cassir M., Moutiers G., Devynck J., *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, p. 3114.
- [21] Appleby A.J., Nicholson S., *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, 83, p. 309.
- [22] Dave B.B., White R.E., Srinivasan S., Appleby A.J., *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, p. 2139.
- [23] Lu S.H., Selman J.R., *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 333, p. 257.
- [24] Uchida I., Nishina T., Mugikura Y., Itaya K., *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 209, p. 125.
- [25] Nishina T., Uchida I., Selman J.R., *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, p. 1191.
- [26] White S.H., Twardoch U.M., *J. Appl. Electrochem.*, **1989**, 19, p. 901.
- [27] Makkus R. Ch., PhD dissertation, *Electrochemical Studies on the Oxygen Reduction and NiO(Li) Dissolution in Molten Carbonate Fuel Cells*, Technische Universiteit Delft, **1991**.
- [28] Moutiers G., thèse doctorale, *Propriétés électrochimiques dans les carbonates alcalins fondus à 500-850 °C*, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, **1992**.
- [29] Tomczyk P., *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 379, p. 353.
- [30] Reeve R.W., Tseung A.C.C., *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 403, p. 69.
- [31] Bychin V.P., Chupakhin E.O., *Electrochimica Acta*, **1992**, 37, p. 1935.
- [32] Plomp L., Veldhuis J., Sitters E., Van Berkel F., Van der Molen S., *Proc. First International Fuel Cell Conference*, Makahuri, Japan, **1992**, p. 157.
- [33] Vossen J.P.T., Plomp L., *Proceedings of the Third International Symposium of Carbonate Fuel cell Technology*, **1993**, 93-3, p. 278 ; Ang P.G.P., Sammels A.F., *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, 127, p. 1279.
- [34] Lu S.H., Selman J.R., *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, 131, p. 2827.
- [35] Bieniasz L., Suski L., *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 249, p.155.
- [36] Uchida I., Ohuchi S., Nishina T., *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 369, p. 161.
- [37] Weever R., Ph.D. Thesis, *Study of Electrochemical Processes and Wetting Phenomena at the Molten Carbonate Fuel Cell Anode*, Delft University of Technology, Delft, Pays-Bas, **1991**.
- [38] Vossen J., Ph.D. Thesis, *Corrosion of Separator Plate Constituents in Molten carbonate*, Netherlands Energy Research Foundation ECN, Pays-Bas, **1994**.
- [39] Donado R., Marianowski L.G., Maru H.C., Selman J.R., *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, 131, p. 2541.
- [40] Donado R., Marianowski L.G., Maru H.C., Selman J.R., *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, 131, p. 2535.
- [41] Shores D.A., Pischke M.J., dans *Proceedings of the Third International Symposium on Carbonate Fuel Cell technology*, Shores D., Maru H., Uchida I., Selman J.R., Editeurs, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, **1993**, 93-3, p. 214.
- [42] Mitsui T., *Fuel Cell : Research and Development in Japan*, Ed. Fuel Cell Development Information Center, **1991**.
- [43] Wendt H., Böhme O., Leidich F.U., Brenscheidt Th., dans *Proceedings of the Third International Symposium on Carbonate Fuel Cell technology*, Shores D., Maru H., Uchida I., Selman J.R., Editeurs, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, **1993**, 93-3, p. 485.
- [44] Yanagida M., Miyazaki Y., Tanase S., Tanimoto K., Kojima T., Ohtori N., Kodama T., dans *Proceedings of the Third International Symposium on Carbonate Fuel Cell technology*, Shores D., Maru H., Uchida I., Selman J.R., Editeurs, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, **1993**, 93-3, p. 230.
- [45] Yuh C., Johnsen R., Farooque M., Maru H., dans *Proceedings of the Third International Symposium on Carbonate Fuel Cell technology*, Shores D., Maru H., Uchida I., Selman J.R., Editeurs, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, **1993**, 93-3, p. 158.
- [46] Vossen J.P.T., Plomp L., de Wit J.H.W., Rietveld G., *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, p. 3327.

Les xylènes : des sources communes, des débouchés différents

Michel Barraqué* ingénieur expert

Summary : Xylenes : same sources, different outlets

Even though the productions of xylenes, coming from the same raw materials and coproduced in the same facilities are still connected, the development of their respective outlets concerns different sectors and accordingly are quite contrasted.

The ortho- and metaxylene consumptions increase much slower than the market of paraxylene which remains one of the basic petrochemicals enjoying the fastest growth.

Such a situation should extend if not become more pronounced in the next future and drives a constant technological evolution.

As producers did not anticipate a so quick development of the market, they have projected several important new investments, mainly concerning paraxylene road and in South East Asia.

Mots clés : *Pétrochimie, chaîne des aromatiques, plastifiants, PET, technologie.*

Key-words : *Petrochemicals, chain of aromatics, plastificants, PET, technology.*

Provenant des mêmes matières premières, essences de pyrolyse et surtout reformats, et coproduits dans les mêmes installations, les xylènes ont des applications qui se situent dans des domaines très différents.

Les xylènes sont les produits pétrochimiques de base dont la progression a été la plus rapide au cours des 5 dernières années (tableau I). Leur marché, qui s'appuie sur des débouchés tradi-

Tableau I - Évolution de la consommation mondiale de produits pétrochimiques de base. Période 1990-1995.

Produit	Taux de croissance % par an
Éthylène	4,9
Propylène	6,3
Butadiène	2,1
Benzène	4,0
Toluène	2,0
Xylènes	6,7

tionnels bien établis, fibres polyester et plastifiants dont la croissance au niveau mondial est toujours soutenue, bénéficie également de la dynamique de nouveaux secteurs en plein développement, en particulier les résines polyéthylène téréphtalate pour bouteilles et les composites résines polyester insaturé-fibre de verre.

Marchés : des perspectives contrastées

Les débouchés des xylènes se situent dans des secteurs différents qui

n'évoluent pas au même rythme. On assiste actuellement à des développements très contrastés. Les taux de croissance de l'ortho- et du métaxylène restent relativement modérés par rapport à celui du paraxylène qui continue sa forte expansion et demeure à moyen terme le produit pétrochimique de base au marché le plus prometteur (tableau II). Une part de la production de xylènes est consommée sous la forme de mélange d'isomères dans le secteur des solvants. Ce marché relativement stable est de l'ordre de 1 500 000 tonnes/an.

Tableau II - Consommation mondiale d'aromatiques en C₈ (x 10³ tonnes).

Année	Orthoxylène		Métaxylène		Paraxylène	
	1995	2000	1995	2000	1995	2000
Consommation	2 600	3 150	140	165	10 500	13 400

* Institut Français du Pétrole, DSEP, 1 et 4, av. de Bois-Préau, 92852 Reuil Malmaison Cedex. Tél. : 01.47.52.60.00. Fax : 01.47.52.70.00.

L'orthoxyène

L'orthoxyène séparé par superfractionnement des mélanges d'aromatiques en C₈ est uniquement utilisé pour la synthèse de l'anhydride phtalique, domaine où il déplace de plus en plus le naphthalène. Le principal débouché de l'anhydride phtalique reste la production de plastifiants pour PVC qui représente encore plus de 60 % du marché. Les autres utilisations qui se développent plus rapidement sont la fabrication de résines polyester insaturées employées sous forme de composites dans le domaine maritime et la construction et celle de résines alkydes servant de revêtement de surface.

Dans les régions les plus industrialisées, ces marchés sont relativement murs et au plan mondial la progression de l'anhydride phtalique continuera à se situer autour de 4 % par an.

Le métaoxyène

Une très faible partie du métaoxyène contenu dans les mélanges d'aromatiques en C₈ est récupéré sous forme de produit de haute pureté ; la quasi-totalité de la demande, que l'on peut estimer à 140 000 tonnes par an, est représentée par la production d'acide isophtalique. Cet acide est utilisé comme base de résines alkydes conduisant à des revêtements de surface relativement chers, mais séchant très rapidement et restant stables en milieu humide. On l'emploie également pour la synthèse de résines polyester insaturées ayant une bonne résistance à la température et aux produits chimiques, et comme comonomère dans la production de résines polyéthylènetéréphtalate pour améliorer leur mise en œuvre, ce dernier débouché étant le plus prometteur. L'ensemble du marché devrait croître à un rythme de 4 à 5 % par an au cours des prochaines années. De même que celle du métaoxyène, la production d'acide isophtalique est très concentrée ; 3 sociétés se partagent le marché mondial : Amoco Corporation, Societa Italiana Serie Acetica Sintetica et AG International Chemical Company, filiale à 50 % d'Amoco et à 50 % de Mitsubishi Gas Chemical Company.

Le paraxyène

Mis à part de faibles quantités utilisées comme solvant et dans l'industrie

des herbicides, le seul débouché du paraxyène reste la production d'acide téréphtalique purifié (TPA) ou de son ester le diméthyltéréphtalate (DMT). Le marché de ces produits a été longtemps lié à la consommation de fibres polyester. A partir de 1980, d'autres applications ont vu le jour, en particulier la production de polyéthylènetéréphtalate (PET) pour bouteilles, résines techniques, et films qui se développent très rapidement dans les régions les plus industrialisées.

En raison de leurs qualités, les fibres polyester sont les fibres synthétiques les plus consommées dans le monde. Elles sont peu froissables, douces au toucher et peuvent être facilement teintées. Elles offrent également une excellente résistance aux détergents, aux solvants organiques et aux rayons ultraviolets. En mélange avec le coton et la laine, elles donnent des vêtements pratiques et confortables. L'industrie, en particulier la production de pneus et les garnitures de véhicules, consomme une part notable de la production de fibres polyester.

Les films de PET se caractérisent par une forte résistance à la traction, une bonne stabilité dimensionnelle, un faible taux d'absorption d'humidité et surtout d'excellentes performances optiques et électriques. C'est le matériau de choix pour les films photographiques et les bandes magnétiques.

Dans le domaine des récipients, en particulier de la bouteille, le PET surpasse le verre pour sa résistance aux chocs et sa légèreté ; il possède sur le PVC les avantages d'être adapté aux boissons carbonatées et aux alcools et d'avoir un aspect plus proche de celui du verre.

Les plastiques techniques PET haute performance, obtenus par copolymérisation,

mélange et addition d'agents renforçants sont en compétition avec le polybutylènetéréphtalate également produit à partir de DMT sur les secteurs en plein développement de la construction automobile et de l'électronique. La concurrence est rude entre un petit nombre de sociétés qui se partagent ce marché, dominé par Allied Signal, Du Pont, Hoechst Celanese et General Electric.

La progression des résines PET est spectaculaire. La consommation, pour l'instant limitée aux régions les plus industrialisées, augmente de plus de 12 % par an. Le marché des fibres polyester, relativement stable aux États-Unis, en Europe occidentale et au Japon, continue de se développer fortement dans les autres régions et en particulier en Asie de Sud-Est. Sans aller jusqu'à partager l'optimisme de certains experts qui prévoient pour le paraxyène des taux de croissance analogues à ceux des dix dernières années, soit plus de 8,5 % par an, on peut penser que la progression annuelle à court terme dépassera 6 % et qu'il restera le produit pétrochimique de base au plus fort développement.

Les capacités de production

Le paraxyène. De très nombreux projets

Les producteurs n'ont pas anticipé, au cours des dernières années, le fort développement du marché. En 1995, les unités ont ainsi fonctionné à plus de 85 % de leur capacité nominale (tableau III) et on a constaté, parallèlement, une envolée des prix.

Tableau III - Capacités de production d'ortho-, méta- et paraxyène en 1995.

Région	Orthoxyène tonnes/an	Métaoxyène tonnes/an	Paraxyène tonnes/an
États-Unis/Canada	460 000	110 000	3 215 000
Amérique latine	300 000		570 000
Europe occidentale	792 000		1 540 000
Europe de l'Est	600 000		820 000
Moyen-Orient/Afrique	44 000		175 000
Japon	302 000	55 000	2 200 000
Reste de l'Asie-Pacifique	600 000		3 200 000
Total	3 098 000	165 000	11 720 000

Actuellement les fabricants font état de nombreux et importants projets. Cette année, la capacité mondiale augmentera de plus de 800 000 tonnes/an. Amoco Mobil et Phillips mettent en service de nouvelles unités, les installations de Coastal au Canada, sous cocon depuis 1991, sont de nouveau opérationnelles, Petrogal et PCK envisagent des dégouillages dans leurs usines de Porto et de Schwedt.

A moyen terme, l'ensemble des projets annoncés (tableau IV) représente une offre additionnelle de 5 400 000 tonnes/an soit plus de 50 % de la capacité en opération fin 1995. La très grande majorité de ces projets se situe en Asie du Sud-Est, région où le marché se développe le plus rapidement. Il est très probable qu'une bonne part de ces projets ne verra jamais le jour ; cependant, après quelques années fastes de marché très tendu, un risque de surcapacité n'est pas à exclure.

L'orthoxyène. Des installations très souples

Les unités de production sont concentrées en Europe et en Amérique du Nord qui abritent 62 % de la capacité mondiale. La grande majorité des producteurs de paraxylène possède des colonnes de superfractionnement pour séparer l'orthoxyène haute pureté (tableau III).

Les installations sont très souples et les taux de récupération variables. Parmi les grands producteurs de paraxylène ne produisant pas d'orthoxyène, on peut citer Amoco et Chevron aux États-Unis, ICI au Royaume-Uni, Honam Oil en Corée du Sud et les sociétés japonaises General Petrochemical Co, Idemitsu Petrochemical et Nikko Petrochemical.

Le métaxyène. Une offre très concentrée

Depuis la fermeture de l'unité italienne de Praoïl en 1991, la capacité mondiale de métaxyène 165 000 t/an est partagée entre deux producteurs : Amoco aux États-Unis et Mitsubishi Gas Chemical au Japon.

Ces deux sociétés contrôlent également la production du seul débouché, l'acide isophtalique. Aucun projet de production n'a été annoncé.

Tableau IV - Expansions de capacités de production de paraxylène (projets annoncés).

Région	Producteur	Pays	Capacité tonnes/an	Année de démarrage
Amérique du Nord	Amoco	États-Unis	350 000	1996
	Phillips	États-Unis	100 000	1996
	Mobil	États-Unis	90 000	1996
	Mobil	États-Unis	270 000	1997
	Pemex	Mexique	130 000	1997
	Coastal	Canada	200 000	1996
Europe de l'Ouest	Petrogal	Portugal	25 000	1996
	PCK	Allemagne	40 000	1996
	Amoco-Total	?	350 000	?
Moyen-Orient	Sabic	Arabie Séoudite	250 000	1997
Asie-Pacifique	Idemitsu	Japon	30 000	1997
	Nikko Petrochemical	Japon	40 000	1997
	Mitsubishi Oil	Japon	70 000	1997
	Tonen	Japon	30 000	1997
	Nippon Petrochemicals	Japon	30 000	1997
	Reste de l'Asie-Pacifique	Honam Oil	Corée	300 000
Hyundai		Corée	400 000	1999
SSamyong		Corée	500 000	2000
Samsung		Corée	400 000	?
National Aromatical Petrochemicals Corp		Inde	170 000	?
Reliance		Inde	400 000	?
SVC		Inde	130 000	?
Sinopec		Chine	160 000	1999
Aromatics Thailand Co		Thaïlande	320 000	1997
Formosa Chemicals & Fiber Corp.		Taiwan	400 000	2000
PT Humpuss		Indonésie	370 000	2000

Une technologie en évolution constante

Les coupes utilisées comme matière première des xylènes proviennent du vapocraquage et surtout du reformage catalytique. Ces essences aromatiques donnent, après extraction et distillation, une coupe C₈ aromatique contenant de l'ortho-, du méta- et du paraxylène ainsi que de l'éthylbenzène (tableau V).

La répartition des xylènes dans ces coupes ne correspondant pas à celle du marché, les schémas de production de

xylènes purs comportent une unité d'isomérisation permettant d'augmenter la production de para- et parfois d'orthoxyène, au détriment du métaxyène en excès (figure 1).

L'orthoxyène est séparé du mélange par superfractionnement. Le paraxylène par cristallisation ou par adsorption sélective. Le raffinat, riche en métaxyène est traité par isomérisation catalytique qui redonne un mélange d'aromatiques en C₈ d'où il faut à nouveau séparer les produits recherchés. On réalise de cette manière une véritable

Tableau V - Compositions moyennes de coupes aromatiques riches en C₈.

%	Extrait d'essence de pyrolyse	Extrait de reformat	Coupe de cœur de distillation de reformat
Non aromatiques	—	trace	10
Toluène	trace	trace	trace
Éthylbenzène (EB)	50	19	16
Métaxyène (mX)	25	44	42
Paraxylène (pX)	10	17	17
Orthoxyène (oX)	15	20	16
Aromatiques C ₉ +	—	trace	—

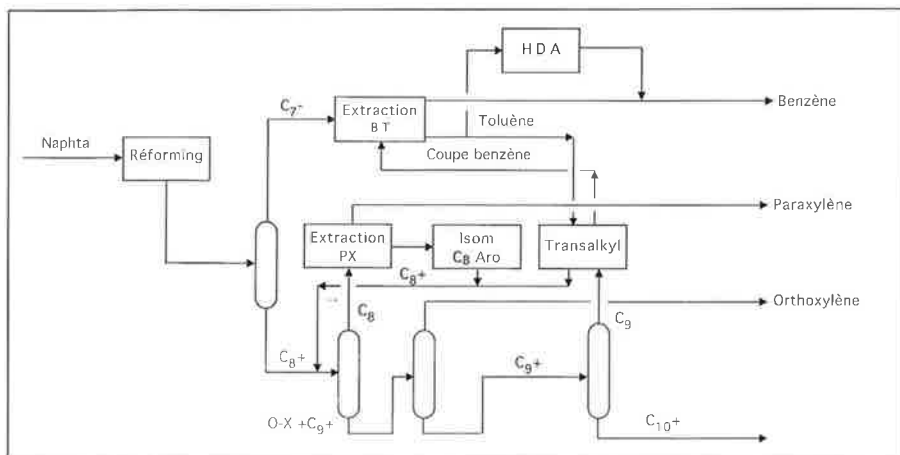


Figure 1 - Production d'aromatiques (IFP/direction Stratégie-Économie-Programme).

boucle aromatique permettant en définitive d'épuiser la totalité du méta-xylène ou, le cas échéant, d'effectuer un soutirage de C_8 en mélange utilisé comme solvant.

Les deux unités produisant du méta-xylène haute pureté utilisent un procédé mis au point par Mitsubishi Gas Chemical, passant par la formation et la décomposition d'un complexe HF/BF_3 méta-xylène.

De nombreuses améliorations ont été développées ces dernières années au

niveau du complexe aromatique. Elles concernent les points suivants :

– les reformages régénératifs à haute sévérité (basse pression) aux rendements en aromatiques accrus avec la possibilité de séparer et de purifier plus aisément les coupes aromatiques ;

– la séparation du paraxylène par adsorption sur tamis moléculaire qui a permis d'accroître le taux de récupération et de diminuer notablement les débits dans la boucle aromatique ;

– conjointement à l'isomérisation catalytique des xylènes, la transformation de l'éthylbenzène des coupes aromatiques en xylènes par isomérisation et en benzène par désalkylation ;

– la dismutation et la transalkylation qui, à partir de toluène ou de toluène plus aromatiques en C_9 , permettent, avec une matière première en excès, une production accrue de benzène et surtout de xylène. Cette source de xylènes va prendre dans l'avenir une importance de plus en plus grande.

Conclusion

Au cours des dernières années, les producteurs de xylènes ont bénéficié d'une croissance soutenue, mais ils ont dû en même temps faire face à un marché de plus en plus déséquilibré en raisons des importantes disparités des taux de progression de la consommation des divers isomères. Cette situation devrait se prolonger, sinon s'accroître et les principaux efforts tendront essentiellement à augmenter la part du paraxylène dans la production.

ENSIC NANCY

Une formation unique :

- En Génie chimique, Chimie, Génie des procédés.
- Ouverte sur l'international (stages à l'étranger).
- Reconnue et s'appuyant sur les compétences de 5 laboratoires de réputation internationale.
- Au sein du 1^{er} Pôle français de compétences en Génie des Procédés

Des ingénieurs :

- Présents dans tous les secteurs.
- Rémunération moyenne à l'embauche 192 000 F/an.

NOUVEAU

Depuis le 1^{er} septembre 1997, nouvelle filière de formation des Ingénieurs des Techniques de l'Industrie, spécialité "Génie Chimique".

Renseignez-vous...

Renseignements : ENSIC - NANCY

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

1, rue Grandville - BP 451 - 54001 Nancy cedex

Tél. 03 83 17 50 02 - Fax 03 83 35 08 11

e-mail : ensic@ensic.u.nancy.fr - Adresse internet : <http://www.ensic.u-nancy.fr/>

Créons
ensemble
votre
Avenir



Les XIV^e JIREC : Journées de l'innovation et de la recherche dans l'enseignement de la chimie

Louvain-la-Neuve, 28-30 mai 1997

Anne-Marie Huynen*, Marianne van de Wiel**, Roland Lissillour***

Summary : XIV^e JIREC

The paper is a short proceeding of XIV^e JIREC (SFC Meeting on Innovation and Research in Chemical Education), held at Louvain-la-Neuve University (Belgium) on May 28-30, 1997.

« Chemistry, the cross-roads of scientific matters » was the central thema of three lectures. Three workshops were concerned with : 1) Integrated laboratory works for teaching organic chemistry and analytical chemistry ; 2) Use of basic concepts in coordination chemistry for teaching design of inorganic materials at University ; 3) Corrosion, a chapter of electrochemistry.

Mots clés : Enseignement de la chimie, innovation.

Key-words : Chemical education, innovation.

Sous l'égide de la Société Française de Chimie et en co-organisation avec la Société Royale de Chimie de Belgique, les XIV^e Journées de l'innovation et de la recherche dans l'enseignement de la chimie (JIREC) se sont tenues à la faculté des sciences de l'université catholique de Louvain (UCL).

Le thème « La chimie à la croisée des disciplines » a réuni 110 participants tant français que belges. Une occasion pour les organisatrices Anne-Marie Huynen (Laboratoire de pédagogie des sciences, UCL) et Marianne van de Wiel (département de chimie, UCL) de permettre à leurs collègues belges de rencontrer des collègues français, préoccupés comme eux du « comment enseigner la chimie ».

Malgré l'éloignement, 52 Français s'étaient rendus à Louvain-la-Neuve et il est important de remarquer que la présence de jeunes collègues a renouvelé le public. D'autre

part, ce fut l'occasion de faire connaître les JIREC aux enseignants belges francophones.

Les conférences

Chaque journée a débuté par une conférence plénière où le thème « la chimie à la croisée des disciplines » a été traité, du « big bang » à la chimie des nouveaux matériaux en passant par les extensions médicinales de la synthèse organique.

Trois conférences ont été présentées :

– *Chimie de synthèse et santé : les grands défis*, par le Prof. L. Ghosez (UCL),

– *Conception de nouveaux matériaux, une approche orbitale*, par le Prof. M. Verdager (université Pierre et Marie Curie, Paris),

– *De l'origine des éléments chimiques*, par le Prof. J.-M. Gérard (UCL).

La qualité intrinsèque des exposés a été sous-tendue par un souci de communication très pédagogique qui s'est exprimé par la présentation de quelques manipulations en séance plénière et par la projection sur écran d'images captées en direct du télescope porté par Hubble.

* Université catholique de Louvain, Département de chimie, unité CICO, bâtiment Lavoisier, place L. Pasteur, 1, B - 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique. Tél. : +32 (10) 47.26.62/29.42.
E-mail : huynen@bani.ucl.ac.be

** Université catholique de Louvain,
Tél. : +32 (10) 47 29 42. E-mail : vandewiel@cico.ucl.ac.be

*** Université de Rennes I, Ura 1495 CNRS, Laboratoire de chimie du solide inorganique moléculaire, av. du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex. Tél. : 02.99.28.62.69.
Fax : 02.99.63.57.04.

Chimie de synthèse et santé : les grands défis

L'objectif de cet exposé a été de montrer le rôle essentiel qu'a joué et que continuera à jouer la chimie de synthèse dans la conception, la mise au point et la préparation des médicaments de demain.

Il a débuté par un examen de l'évolution du processus de « découverte » de nouvelles substances actives sur des cibles définies par les biologistes et les médecins.

L'importance de la stratégie combinatoire a été décrite en détail et l'impact de cette stratégie sur les lignes de recherche en chimie de synthèse a été illustré.

Une discussion des nouvelles directions de la recherche dans le domaine des antibactériens a été présentée, en soulignant le rôle essentiel de la chimie de synthèse dans la conception de nouveaux antibiotiques.

Conception de nouveaux matériaux : une approche orbitale

L'objet de la présentation a été :

1 - de montrer comment il est possible à un chimiste de répondre, dans une très large mesure, aux besoins de la société en matière de nouveaux matériaux ;

2 - de montrer comment il est possible à un enseignant, dans une certaine mesure, d'illustrer la démarche du chimiste pour des étudiants du premier ou du deuxième cycle, à partir de notions élémentaires.

Partant de la définition du matériau (objet qui remplit une fonction dans un produit, pouvant être constitué de dispositifs ou de composants, parce qu'il possède des propriétés qui résultent de sa structure électronique et de sa structure), la démarche a été illustrée à partir de deux exemples, pris en chimie moléculaire des éléments de transition :

- l'obtention de matériaux conducteurs et/ou supraconducteurs,

- l'obtention de matériaux magnétiques à température de Curie variable.

Dans l'un et l'autre cas,

(i) on est parti d'un « cahier des charges » concernant les propriétés,

(ii) on a identifié au niveau de la structure et de la structure électronique ce qui permet de remplir ces conditions,

(iii) on est ensuite passé à l'acte en montrant comment on choisit les précurseurs, la méthode de synthèse et comment on étudie des propriétés dans les cas :

- du tétracyanoplatinate de potassium (conducteur unidimensionnel) et des trisoxalatoferates (III) de potassium et de tétrathiafulvalénium (supraconducteurs) ;

- des hexacyanochromates (III) bimétalliques, dérivés du bleu de Prusse, aimants à température de Curie variable de Tc: 5,5 K jusqu'à la température ambiante ;

(iv) et comment, à partir des résultats obtenus, on peut repartir vers de nouvelles aventures.

Il s'agissait d'une démarche très en amont de l'élaboration et de la mise en forme du matériau, qui sont souvent décisives pour ses propriétés comme pour ses applications. Mais c'est une étape indispensable dans l'obtention de la propriété recherchée.

L'ensemble de l'exposé n'a fait appel qu'à des notions élémentaires relatives à la liaison chimique et au champ des ligands.

Il a été illustré d'expériences de cours.

Une démonstration de la « faisabilité » d'un tel enseignement peut être trouvée dans les articles de vulgarisation et dans les corrigés des épreuves A de l'agrégation de chimie (Interaction métal-ligand, 1988 ; Matériaux conducteurs, 1989).

De l'origine des éléments chimiques

Quelle est l'origine des éléments du tableau proposé par Mendeleev ?

Ces éléments peuvent s'être, en principe, formés progressivement au cœur des étoiles chaudes, par fusions nucléaires successives, pour se disséminer ensuite dans le cosmos. Si la masse de l'étoile mourante est suffisamment grande, l'éjection finale de la matière stellaire est littéralement explosive (supernova). Des éléments vitaux tels que le carbone, l'azote ou l'oxygène résultent de cette nucléosynthèse stellaire et sont observés dans des proportions conformes à la théorie.

Cependant, les étoiles ne rejettent pas assez d'hélium. En fait, l'abondance extrêmement élevée d'éléments légers dans les galaxies ne peut s'expliquer que dans le cadre de la théorie cosmologique du big bang selon laquelle l'univers en expansion se refroidit. En effet, durant ses premières secondes d'existence, l'univers était environ mille fois plus chaud que le centre du soleil. Il pouvait donc déclencher une nucléosynthèse primordiale de l'hydrogène en hélium grâce à la grande quantité de neutrons encore disponibles alors. Mais, contrairement à ce qui se produit dans le cœur d'une étoile en lutte continue contre la pression gravitationnelle, la température de l'univers en expansion chute rapidement. Par conséquent, la fusion de l'hélium en éléments plus lourds n'a pas le temps de se produire. Pratiquement, tous les neutrons sont dès lors piégés dans l'hélium, à l'exception d'une fraction infime abandonnée essentiellement sous la forme de deutérium. L'univers primordial constitue donc clairement un milieu beaucoup plus propice à la formation des éléments légers que celui des étoiles.

Les mesures actuelles de l'abondance relative en hélium ainsi qu'en deutérium très fragile sont de plus en plus précises. Confrontées à la théorie, elles nous informent sur la nature même de la matière sombre présente au voisinage des galaxies et, en particulier, de notre voie lactée. De plus, ces mesures impliquent une limite très sévère sur le nombre de « familles » pour les constituants ultimes de la matière. Paradoxalement, l'électron apparaît aujourd'hui comme le premier mais aussi le plus mystérieux de ces éléments d'un nouveau tableau magique complété en 1994. Le fait que l'électron de Thomson soit si important dans la vie ordinaire et en chimie n'est finalement que le reflet de sa très petite masse qui le rend stable.

Les ateliers

Trois ateliers en parallèle ont permis une discussion sur les sujets suivants : « Travaux pratiques intégrés en synthèse organique et en chimie analytique », « Utilisation de

concepts de base en chimie de coordination pour la conception de matériaux inorganiques, dans un enseignement de premier et de second cycle » et « La corrosion : physique, chimie, métallurgie ? Non, électrochimie ».

L'animation des ateliers a été assurée par Jacqueline Marchand et Jean-Yves Tilquin (UCL) pour le premier tandis que deux duos franco-belges, Michel Verdaguer (Paris) et Michel Devillers (UCL) ainsi que André Tallec (Rennes) et Luc Lamberts (Namur) menaient les deux autres.

Il avait été proposé aux participants de présenter une expérience personnelle se greffant sur le thème de l'atelier. Celle-ci avait été transmise au comité scientifique qui en avait évalué la pertinence.

La préoccupation pédagogique de ces ateliers était soulignée.

La participation fut maximale. En effet les trois ateliers se répétaient deux fois et virent, chacun, des groupes de 40 personnes. Le niveau des contenus abordés était élevé. Il en est résulté d'excellents échanges de compétences sur chaque question mais il est peut-être à regretter qu'il soit toujours assez difficile de déboucher sur des questions concrètes d'enseignement.

La technique de l'atelier reste à améliorer. Concrètement, une période de deux heures d'atelier s'est révélée fort courte. D'aucuns ont qualifié la forme des ateliers de « mini-conférences » auxquelles les participants assistaient comme à une représentation de haut niveau.

Les rapporteurs ont présenté les compte rendus suivants de chaque atelier à l'ensemble des participants.

Atelier A : Travaux pratiques intégrés en synthèse organique et en chimie analytique

Animateurs : Jacqueline Marchand et Jean-Yves Tilquin

L'atelier A a montré en quoi l'enseignement des travaux pratiques pouvait jouer un rôle majeur dans la formation des jeunes chimistes et était un outil de choix pour lutter contre le cloisonnement de l'information reçue par les étudiants.

La première partie a consisté en la présentation par les animateurs d'une séduisante expérience pédagogique de travaux pratiques intégrés de chimie organique et de chimie analytique. La pluridisciplinarité de la démarche donne à l'étudiant l'occasion de vivre une véritable démarche de recherche d'un chimiste organicien de synthèse tant au niveau du contenu du travail que de la présentation des résultats.

A cette démarche est associée la notion d'équipe tant au niveau de l'encadrement pédagogique que de celui du travail des étudiants eux mêmes : un tel projet se réalise en groupe et ne peut fonctionner que grâce à une excellente synergie entre un travail de groupe bien organisé et un travail personnel de l'étudiant.

Cette expérience d'équipe a pu fonctionner grâce à une intégration totale des différents paramètres.

– Le temps : réalisation du projet en une semaine.

– L'espace : un seul et même laboratoire pour réaliser la synthèse organique et les analyses physico-chimiques.

Notons que le contenu proposé aux étudiants est d'un excellent niveau scientifique et répond à des préoccupations scientifiques du moment.

En chimie organique, il s'agit de la synthèse de molécules chirales possédant ou non une activité optique. Ce type d'objet moléculaire concerne au plus près le chimiste organicien de synthèse qui recherche des molécules ayant une activité biologique (agrochimie, santé...). De plus en plus la chimie organique moderne a besoin de molécules possédant une information chirale. Au niveau de la synthèse proprement dite, l'étudiant vit au plus près la démarche classique de la synthèse multi-étapes telle qu'elle se pratique dans un laboratoire de recherche et on a noté que les transformations chimiques réalisées soulèvent beaucoup de réflexion et de problèmes mécanistiques.

En chimie analytique, un large « panel » de techniques analytiques est à la disposition des étudiants. Les moins sophistiquées sont utilisées en routine, les plus sophistiquées sont utilisées à bon escient en fonction des informations qu'elles peuvent apporter. L'appel à la CLHP sur colonnes chirales destinées seulement à l'analyse des énantiomères est exploité non seulement comme outil analytique, mais aussi comme première approche de la notion de reconnaissance moléculaire. Pour un développement de molécules utiles pour l'agrochimie ou la santé la démarche paraît majeure !

La présentation des résultats par les étudiants à une sorte de journée de congrès poursuit cette formation non seulement d'étudiants mais de chercheurs...

A l'occasion de cet enseignement, l'étudiant vit en grandeur nature une expérience de recherche tant au niveau des préoccupations de la chimie de demain que de la démarche à mettre en œuvre pour résoudre les problèmes qu'elle pose.

Trois témoignages de participants se sont greffés sur l'expérience des animateurs.

– R. Barlet (Grenoble) a développé un objectif d'autonomie de l'étudiant face à l'activité de TP en chimie organique, en l'invitant à faire preuve d'une attitude critique et d'esprit d'initiative.

– C. Sirlin (Strasbourg) a proposé aux étudiants de maîtrise en biochimie de réaliser les manipulations avec un esprit de recherche. Très peu d'indications sont données sur une synthèse originale à réaliser. Il faut consulter la littérature, adapter au cas précis. L'obtention d'une base de Schiff organominérale leur permet, par ailleurs, d'appréhender un peu de chimie des métaux de transition.

– B. Monfort (Besançon) prend la CCM, outil expérimental quotidien du chimiste organicien pour développer chez l'étudiant (bac + 2) un savoir-faire pratique et rigoureux qui lui ouvre la voie ensuite à des analyses plus complexes (CLHP) et l'introduit aux concepts de pureté, de détection.

Le « nez » des étudiants est mis à l'épreuve pour leur apprendre la rigueur des gestes et les initier aux conditions de sécurité.

Atelier B : Utilisation de concepts de base en chimie de coordination pour la conception de matériaux inorganiques, dans un enseignement de premier et second cycle

Animateurs : Michel Devillers et Michel Verdaguer

Les objectifs visés dans cet atelier ont été les suivants :

- la compréhension des propriétés magnétiques des oxydes de métaux de transition (ferrites, grenats) ;
- l'étude de l'effet « template » dans la synthèse de ligands macrocycliques de types sarcophagine et sépulcrate ;
- l'évolution dans la conception de nouveaux médicaments inorganiques anti-tumoraux à base de platine.

Le témoignage apporté par C. Chaumont a montré comment il est possible d'appliquer les notions de chimie inorganique en travaux pratiques en procédant à la synthèse de composés divers tels que les spinelles, les supraconducteurs, les céramiques ou encore les verres.

Diverses techniques de préparation ont été présentées. Les composés synthétisés sont soumis à l'analyse structurale et aux mesures physiques adéquates.

Les discussions qui suivirent peuvent se répartir en quatre thèmes :

1 - **Types d'interactions** entre les sites tétraédriques et octaédriques qui sont responsables des propriétés ferrimagnétiques dans les ferrites à structure spinelle :

- délocalisation des électrons des métaux de transition sur les atomes d'oxygène adjacents,
- angle des liaisons métal-oxygène-métal.

2 - **Utilité de ces molécules** :

- sensibilisation des étudiants au fait qu'elles existent déjà dans les nouvelles technologies (par exemple, les ferrites sont les matériaux de base des bandes vidéo),
- comprendre ce qui existe,
- préparer de nouveaux matériaux plurifonctionnels (propriétés ferromagnétique et optique).

3 - **Caractère appliqué des recherches** :

- caractère appliqué modéré : l'obstacle étant de convaincre les industriels de l'intérêt que peut susciter cette chimie (exemple : l'intérêt des supraconducteurs a été lent à s'affirmer),
- la planification d'une recherche est difficile à prévoir, à suivre (exemple : on mentionne ici le hasard dans la découverte de propriétés anti-tumorales des complexes du platine par le physicien Rosenberg).

4 - **Enseignement** :

- 1^{er} cycle ou 2^e cycle ?,
- prérequis : théorie des groupes dans le cadre d'un cours de cristallographie (par exemple : utilisation ou construction par les étudiants eux-mêmes des tables de caractères), spectroscopie moléculaire,
- adaptation au public (auditoire),
- jusqu'où peut aller la vulgarisation dans le but de sensibiliser le « grand » public à la chimie ?

Atelier C : La corrosion : physique, chimie, métallurgie ? Non, électrochimie

Animateurs : Luc Lamberts et André Tallec

Le but de l'atelier était de présenter les différents aspects de la corrosion ; ce phénomène, auquel chacun est confronté dans sa vie quotidienne, intéresse particulièrement les élèves. A partir de leurs observations, il est possible de les motiver et de les amener « à vouloir en savoir plus ».

Des faits d'observation courante peuvent servir d'introduction :

- possibilité de corrosion de pièces en fer au contact de cuivre,
 - corrosion de rails de tramway par des courants vagabonds,
 - protection d'ouvrages en fer par revêtement de peinture.
- « En corrosion, la thermodynamique propose et la cinétique dispose » :

La thermodynamique, par la formation de piles, permet de rendre compte de la corrosion localisée (anode et cathode séparées) ou généralisée.

La cinétique fait intervenir les phénomènes de surtension qui peuvent ralentir les oxydations de métaux. En corrosion, ce sont surtout les surtensions anodiques qui sont à prendre en compte :

- élevées quel que soit le métal pour la réduction de l'oxygène,
- concernant la réduction du proton, faible sur Pt ou Pd, moyenne sur les métaux usuels (Fe, Cu, Ni...), élevée sur les métaux mous (Zn, Cd, Sn, Hg).

L'utilisation des courbes de polarisation : intensité = f(potentiel), permet alors, même au plan qualitatif d'expliquer pourquoi un métal se corrode plus ou moins rapidement, quel rôle jouent les impuretés, quels procédés (galvanique ou électrolytique) peuvent être mis en œuvre pour protéger un métal comme le fer.

La discussion a permis de répondre à quelques questions d'intervenants confrontés à des demandes d'élèves : utilisation d'amalgames, corrosion de canalisations...

Des descriptions de manipulations, illustrant la corrosion ou les méthodes de protection, ont été présentées.

L'atelier s'est terminé par deux témoignages :

- le premier, provenant du Palais de la Découverte, cherche à mettre au point des expériences rapides et démonstratives,
- le second, émanant de l'IUT de Besançon, présentait les résultats d'une étude, menée en collaboration avec le milieu industriel, sur le comportement de différents aciers, en milieu corrodant, en fonction de leur composition mais aussi de leur passé métallurgique.

Quelques fascicules des résumés des conférences et communications de ces XIVE JIREC sont encore disponibles. Il est possible aux personnes qui n'ont pas participé à la rencontre de se les procurer auprès de Anne-Marie Huynen, Marianne van de Wiel.

La polymérisation assistée par ordinateur : un nouvel outil pédagogique

II - Simulation des polymérisations en chaîne par la méthode de Monte Carlo

Thierry Hamaide* chargé de recherche

Summary : *The computer-assisted polymerization : a new teaching aid
II - Polymerization simulation by the Monte Carlo method*

The Monte Carlo method is a well-suited tool for solving problems that may become rather hard to achieve by analytic methods, such as the integration of differential equations coming from some more complicated kinetic schemes. In the polymerization field, it allows to build a macromolecule step by step and provides an estimate of some statistical parameters of the polymer sample, such as the molecular weight distribution and the composition drift if any. This paper proposes first an application of this method for modelling the anionic polymerization as well as the perturbation of the related molecular weight distribution when adding a transfer agent. The second part describes the use of this method to the copolymerization in order to derive the sequence distribution. Results are then compared with those obtained from the numerical integration of the copolymer equation. Therefore, the Monte Carlo approach appears to be a convenient technique in order to understand some concepts of the polymerization processes and would constitute a meaningful addition in a Polymer Synthesis course.

Mots clés : *Méthode de Monte Carlo, algorithme de simulation de polymérisation, distribution des séquences.*

Key-words : *Monte Carlo method, polymerization simulation algorithm, sequence distribution.*

La description des procédés de polymérisation fait souvent appel à des équations différentielles dont la résolution analytique peut s'avérer parfois délicate. À côté des méthodes numériques d'intégration de ces équations différentielles, la méthode de Monte Carlo constitue un outil d'autant plus performant que la puissance des micro-ordinateurs et leur mémoire disponible ne cesse d'augmenter.

Pour illustrer le premier point, un algorithme de calcul avait été proposé dans un article précédent pour l'intégration numérique de l'équation de copolymérisation de façon à suivre l'évolution de la composition du milieu réactionnel et du copolymère en tenant compte de la dérive de composition [1]. Une autre approche consiste à modéliser les actes chimiques élémentaires, à savoir les additions successives des monomères sur les centres actifs par la méthode de Monte Carlo.

Le but de cet exposé est de montrer qu'il est possible de mettre en œuvre facilement une telle approche dans le

domaine de la chimie de polymérisation. On retrouve ainsi les résultats obtenus par intégration numérique de l'équation de copolymérisation. Plus intéressante et pédagogique à notre sens sera l'utilisation de cette méthode pour modéliser une polymérisation anionique vivante et calculer la distribution des masses molaires. On montrera comment évolue cette distribution lorsque d'autres processus chimiques viennent perturber le schéma réactionnel de base.

Ces simulations sont très faciles à mettre en œuvre en pratique et demandent des moyens informatiques relativement limités. Pour l'étudiant, elles constituent un outil inégalable pour montrer que les macromolécules constituent avant tout un ensemble statistique dont on peut calculer certaines valeurs moyennes. Il est possible de construire pas à pas les chaînes polymères et de visualiser ainsi leur microstructure. De façon plus générale, cet exposé peut constituer

* Laboratoire de chimie et procédés de polymérisation - CNRS, ESCPE Lyon, bât. 308F2, 43, bd du 11 Novembre, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.43.17.82. Fax : 04.72.43.17.68. E-mail : hamaide@lcpp.cpe.fr

une première approche de la méthode de Monte Carlo [2] sans pour autant avoir à développer ses fondements mathématiques [3].

Principe de la méthode de Monte Carlo. Premières applications

Principe

On considère deux événements A et B pouvant avoir lieu avec les probabilités respectives P_A et P_B . Si ces deux événements sont incompatibles, les deux probabilités sont complémentaires ($P_A + P_B = 1$). La méthode de Monte Carlo permet de choisir lequel des deux événements aura lieu en comparant la valeur d'une variable aléatoire distribuée uniformément sur l'intervalle [0,1] avec celle des deux probabilités : si la valeur de la variable aléatoire est inférieure à celle de P_A , alors l'événement A aura lieu ; dans le cas contraire, l'événement B se produira (figure 1). Une suite d'événements sera simulée par une série de tirages de nombres aléatoires, d'où l'appellation « méthode de Monte Carlo » par analogie avec les séries de nombres obtenues par le jeu de la roulette.

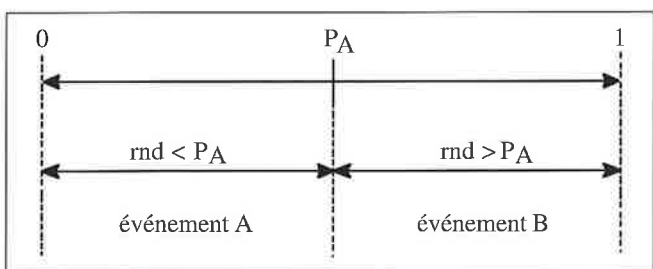


Figure 1 - Principe de la méthode de Monte Carlo.

Polymérisation anionique vivante

Une première application particulièrement représentative de l'intérêt de cette méthode dans le domaine de la polymérisation consiste à simuler une polymérisation anionique de type vivant dont l'une des caractéristiques est l'absence de réactions de terminaison. Le nombre de chaînes reste constant, égal au nombre de centres actifs mis en jeu initialement et les monomères se distribuent statistiquement sur ceux-ci (équation 1) de telle sorte que le degré de polymérisation augmente linéairement avec la conversion. Il est alors intéressant de comparer la distribution obtenue avec la distribution théorique de type Poisson [4].



Équation 1 - Schéma de principe de la polymérisation anionique vivante.

La méthode de Monte Carlo simule l'assemblage des unités monomères pour former les macromolécules. Il faut donc utiliser un nombre fini suffisamment élevé pour que l'échantillon ainsi obtenu soit représentatif d'un échantillon réel (10 mL d'une solution 0,001 M représente 10^{-5} mole de

monomère, soit $\approx 6,02 \cdot 10^{18}$ molécules). Un nombre de monomères de l'ordre de 10^5 ou 10^6 molécules peut suffire pour traiter le problème. Selon le nombre de résultats à garder en mémoire et la précision demandée, on peut effectuer plusieurs boucles sur un nombre plus restreint, mais cependant significatif, de monomères.

Les probabilités à considérer sont très simples à établir dans ce cas puisqu'il s'agit de définir un nombre de centres actifs sur lesquels viendront s'additionner les monomères. Le rapport du nombre de monomères au nombre de centres actifs donnera le degré de polymérisation moyen en nombre \overline{DP}_n . Soit N le nombre de centres actifs. La probabilité pour un monomère de s'additionner sur l'un des N centres actifs est égale à $1/N$ si l'on suppose l'équitractivité des sites. On partage l'intervalle [0,1] en N segments correspondant à chacun des centres actifs et l'ordinateur tire un nombre aléatoire sur cet intervalle [5]. La position de ce nombre sur l'intervalle [0,1] désignera le centre actif devant donner lieu à une réaction de propagation (figure 2). Plus simplement, on tirera un nombre aléatoire dans l'intervalle [1,N] qui indiquera directement le centre actif à considérer.

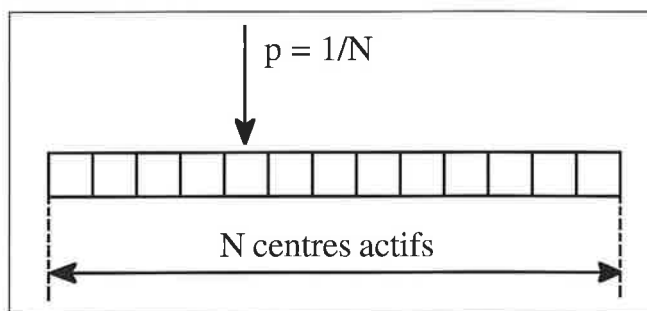


Figure 2 - L'équitractivité des centres actifs conduit à l'équiprobabilité des réactions d'addition.

La figure 3 permet de mettre en évidence le bon accord entre la distribution des longueurs des chaînes obtenues par simulation et la distribution de Poisson correspondante [6] centrée sur le degré moyen de polymérisation en nombre m :

$$C_k = \frac{m^k}{k!} e^{-m} = \frac{m}{k} C_{k-1}$$

On peut aussi calculer les degrés de polymérisation moyen en nombre et en poids des chaînes ainsi obtenues par simulation. On établit les correspondances entre les formules classiques et l'échantillon polymère, $L[i]$ étant le degré de polymérisation en nombre de la chaîne i.

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \rightarrow \frac{\sum_{i=1}^N L[i]}{N} \quad \overline{DP}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i^2 n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} i n_i} \rightarrow \frac{\sum_{i=1}^N L[i] \cdot L[i]}{\sum_{i=1}^N L[i]}$$

Polymérisation anionique avec transfert

La méthode de Monte Carlo permet de rendre compte facilement de l'effet de l'addition d'un agent de transfert (équation 2) et de calculer aisément la distribution des masses molaires alors que la résolution analytique des

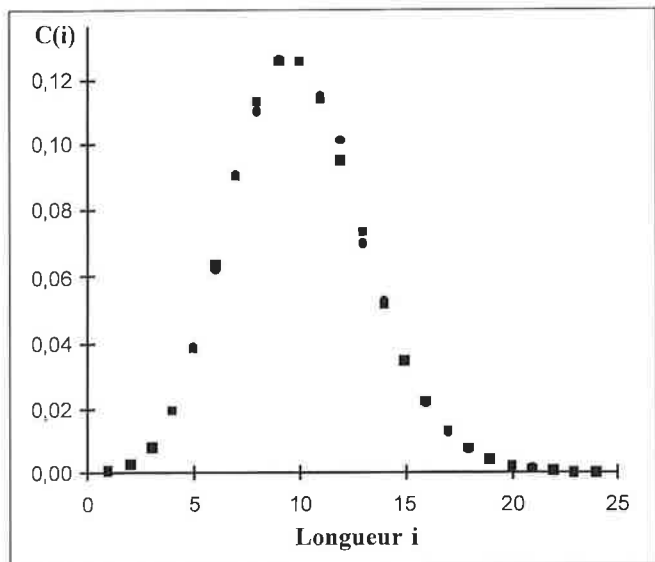
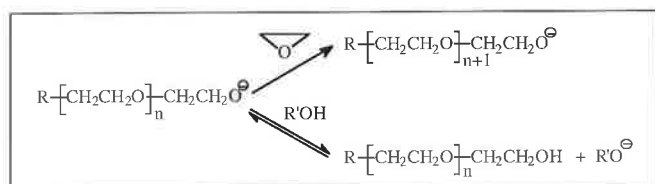


Figure 3 - Distribution de la longueur des chaînes en polymérisation anionique obtenue par simulation (rapport [monomères]/[centres actifs] = 10 ; résultats obtenus avec 5 boucles successives mettant chacune en œuvre 3 000 centres actifs ●) et distribution de Poisson centrée sur 10 (■). C(i) : concentration molaire normalisée.



Equation 2 - Exemple de polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène avec transfert. Le centre actif est un alcoolate qui peut donner lieu soit à une nouvelle réaction de propagation avec une molécule d'oxyde d'éthylène, soit à une réaction de transfert avec un composé à fonction alcool (on notera que toute chaîne polymère ayant subi une réaction de transfert devient une macromolécule fonctionnalisée par un groupe alcool et devient donc elle-même un agent de transfert).

équations différentielles dérivées du schéma cinétique est plus délicate. Le nombre de chaînes polymères est alors égal à la somme des centres actifs et des agents de transfert. Le degré de polymérisation moyen en nombre s'écrit donc :

$$\overline{DP}_n = \frac{[\text{Monomère}]}{[\text{Centres actifs}] + [\text{Alcool}]} \cdot \text{Conversion}$$

Il suffit alors d'insérer une deuxième procédure à la procédure de base décrite ci-dessus qui tiendra compte de la probabilité d'échange p : une fois la chaîne choisie, on tire un nombre aléatoire dans l'intervalle [0,1] à comparer à la probabilité d'échange. La figure 4 montre l'évolution de la distribution des degrés de polymérisation moyens avec la probabilité d'échange. Chaque chaîne a d'autant plus de chances de passer la même fraction de temps sous forme

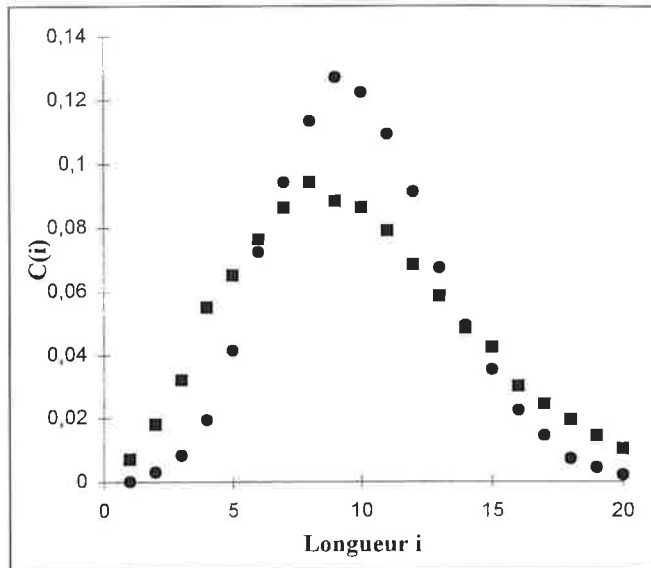


Figure 4 - Influence de la probabilité d'échange sur la largeur de la distribution. p = 0,05 ; I = 1,1 (●) et 0,60 ; I = 1,24 (■). C(i) : concentration molaire normalisée.

d'alcoolate, et donc de subir une réaction de propagation, que cette probabilité est faible. On note alors un rétrécissement de la distribution.

Application à la copolymérisation

L'application à la copolymérisation est immédiate. Dans le cas du modèle terminal de Lewis et Mayo, les probabilités pertinentes sont les probabilités conditionnelles d'addition des monomères sur les centres actifs :



Un centre actif donné, par exemple de type A*, peut réagir avec un monomère A ou un monomère B avec les probabilités conditionnelles respectives P_{aa} et P_{ab}. Le tableau I rapporte les expressions de ces probabilités conditionnelles qui s'écrivent simplement en fonction des rapports molaires x = [A]/[B] et des rapports de réactivité r_i = k_{ii}/k_{ij}.

Copolymérisation anionique

L'algorithme du calcul est une extension de l'algorithme précédent qui utilisera les diverses probabilités conditionnelles P_{ij} au lieu de la seule probabilité d'échange. On utilisera un nombre fini de centres actifs et chaque chaîne sera construite pas à pas. Pour cela, on choisira d'abord la chaîne sur laquelle sera additionnée la nouvelle unité monomère. Pour chaque chaîne en croissance, il est nécessaire de connaître la dernière unité monomère insérée, laquelle déci-

Tableau I - Réactions chimiques et probabilités conditionnelles (noter que ces probabilités sont complémentaires deux à deux : P_{ii} + P_{ij} = 1).

$-A^* + B \longrightarrow -AB^*$	$-A^* + A \longrightarrow -AA^*$	$-B^* + B \longrightarrow -BB^*$	$-B^* + A \longrightarrow -BA^*$
$P_{ab} = \frac{1}{1 + r_a x}$	$P_{aa} = \frac{r_a x}{1 + r_a x}$	$P_{bb} = \frac{r_b / x}{1 + r_b / x}$	$P_{ba} = \frac{1}{1 + r_b / x}$

dera du couple de probabilités conditionnelles à considérer (P_{aa} , P_{ab}) ou (P_{bb} , P_{ba}) ainsi que la nature des trois dernières unités insérées pour connaître la distribution des séquences en termes de triades. La nature de la première unité insérée dans chaque chaîne est obtenue à partir de l'équation de Skeist. La figure 5 montre le principe de ce choix lorsque le centre actif est de type A^* . L'organigramme est détaillé dans la figure 6.

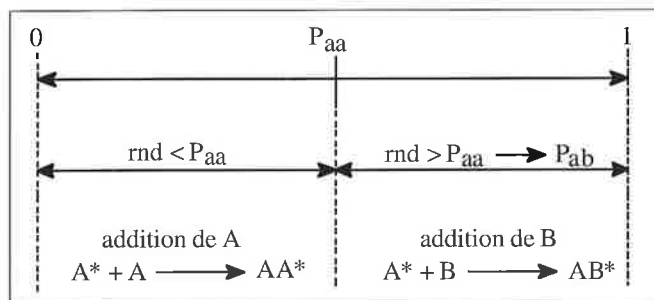


Figure 5 - Principe de la méthode de Monte Carlo appliquée à la copolymérisation. Le centre actif, ici A^* , détermine le couple de probabilités conditionnelles à considérer (P_{aa} et P_{ab}).

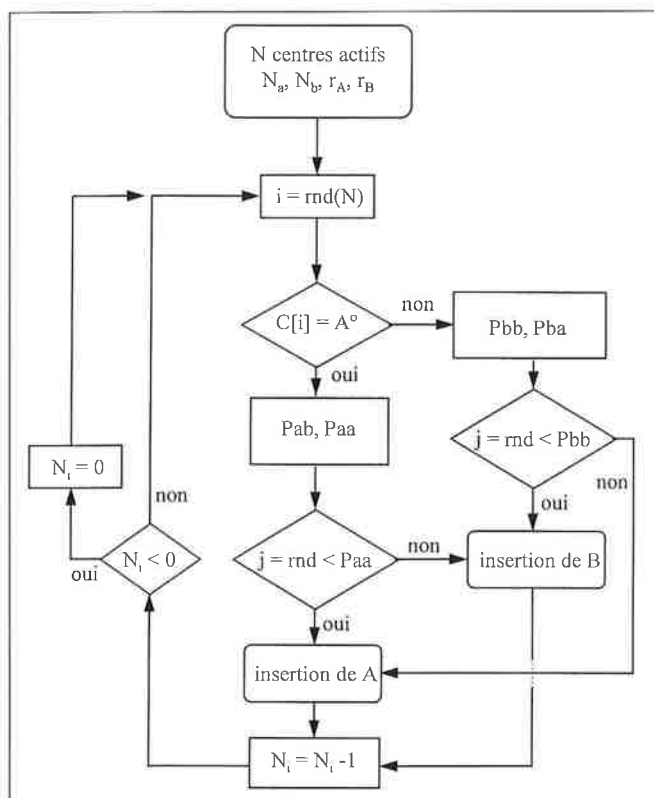


Figure 6 - Organigramme de la simulation d'une copolymérisation par la méthode de Monte Carlo. Les données initiales sont le nombre de centres actifs, la quantité en monomères et les rapports de réactivité.

Cette méthode permet donc de suivre pas à pas la construction des chaînes polymères. On observe ainsi la dérive de composition le long de chacune des chaînes polymères et on comptabilise les événements au fur et à mesure de leur apparition. La distribution des séquences et leur longueur moyenne se fait donc naturellement en cours de calcul. Il ne faut pas oublier de recalculer les valeurs des probabilités conditionnelles avant chaque nouveau tirage puisque leurs expressions dépendent du rapport molaire x qui est une

valeur instantanée (x varie au cours de la polymérisation puisque les monomères ne se consomment pas à la même vitesse).

Distribution des séquences

Le problème du stockage des informations

L'analyse de la distribution des séquences permet d'illustrer le problème du stockage des informations résultant de la simulation. Même si les capacités de mémoire des microordinateurs augmentent de jour en jour, il est bon de prendre l'habitude de ne garder en mémoire que les informations pertinentes et nécessaires.

Puisque le principe de la méthode consiste à construire les macromolécules par additions successives d'unités monomères, chaque nouvelle addition étant gouvernée par les probabilités conditionnelles d'addition, deux solutions sont envisageables pour déterminer la distribution des séquences. La première consiste à stocker en mémoire la microstructure de la chaîne entière, c'est-à-dire l'enchaînement de toutes les unités monomères, au fur et à mesure de sa construction, puis de comptabiliser dans autant de compteurs que nécessaire les diverses séquences en « lisant » les unités insérées le long de la chaîne. Cette solution occupe en mémoire autant d'octets que la chaîne comprend de caractères [7], soit finalement autant d'octets que le nombre d'unités monomères initial. Une méthode plus élégante consiste à examiner les nouvelles séquences formées de façon dynamique, c'est-à-dire au fur et à mesure de leur construction, et d'incrémenter le compteur concerné. Dans le cas du comptage des triades, cette méthode demande de ne garder en mémoire que les trois dernières unités insérées, soit 3 octets.

Le calcul des séquences

Une façon pratique de comptabiliser rapidement les séquences est d'effectuer les calculs en base n pour une copolymérisation de n monomères et d'affecter un nombre entier à chaque monomère. Ainsi, la copolymérisation de deux monomères utilisera un calcul en base 2, le premier monomère étant référencé 0 et le deuxième 1.

Chacune des quatre diades sera repérée par un indice s tel que $s = 2i + j + 1$ ($i, j = 0, 1$) et leur nombre respectif sera stocké dans un tableau $D[s]$. De même, chaque triade sera repérée par un indice $s = 4i + 2j + k + 1$ ($i, j, k = 0, 1$) et leur nombre respectif stocké dans un tableau $T[s]$. Par exemple, le nombre de triades de type 110 sera placé dans l'élément $T[7]$ du tableau.

Le tableau II visualise les chaînes polymères obtenues à partir d'un échantillon de 200 unités monomères réparties sur 10 centres actifs pour une conversion de 95 % (soit 190 unités polymérisées). La distribution des diades et triades est rapportée dans le tableau III. Les rapports de réactivité sont $r_A = 3,0$; $r_B = 0,25$. Le faible nombre d'unités monomères impliquées dans ce calcul exclut toute comparaison avec un résultat expérimental tel que la RMN, mais

Tableau II - Visualisation des chaînes obtenues par copolymérisation à 95 % de conversion. Les deux monomères A et B, introduits en quantité équimolaire, sont représentés par les chiffres 0 et 1, l'amorceur par le chiffre 2. $r_A = 3,0$; $r_B = 0,25$. La deuxième colonne indique la longueur de chaque chaîne (amorceur non-compris).

211111111110111010010000	23
2010110110110001101001	21
201000110000111101	17
201011110100010	14
201011110111010110000000	23
20011110110011000	17
21111100101011000100	19
21110110101111010110	19
210110110100001000	17
211111101000101000000	20
Total	190

Tableau III - Distribution des séquences dans les chaînes polymères du tableau II. Comptabilisation des diades et triades (les séquences terminales sont indiquées entre parenthèses).

Séquence		Total
Diades	00 01 10 11	
Nombre	34(6) 10(2) 43(2) 53(0)	170(10)
Triades	000 001 010 011 100 101 110 111	
Nombre	17(5) 11(1) 19(1) 20(0) 16(1) 25(1) 23(1) 29(0)	160(10)

permet de vérifier « à la main » la justesse du programme de simulation. On peut en particulier constater que les équations de base suivantes sont vérifiées :

Nombre de diades = nombre de monomères - nombre de chaînes

Nombre de triades = nombre de monomères - 2.nombre de chaînes.

La représentativité de la simulation sera augmentée (et donc éventuellement comparable avec l'expérience) en effectuant plusieurs fois d'affilée cette procédure en sommant les résultats obtenus à chaque tour. Ce programme devient aussi intéressant car il permet de comptabiliser les séquences terminales, souvent observables en RMN du ¹³C car donnant lieu à des raies supplémentaires dans le cas des oligomères de faible degré de polymérisation. Enfin, cette méthode est particulièrement utile pour modéliser des chaînes polymères de faible degré de polymérisation : dans ce cas, la longueur moyenne des séquences n'est plus égale

à $(P_{ij})^{-1}$ puisque les sommations de type $\sum_{i=0}^{\infty} p^i = \frac{1}{1-p}$ avec $p < 1$ ne sont plus valables.

Application à la copolymérisation radicalaire

Le fait de garder le même nombre fini de centres actifs pendant toute la réaction peut donner à penser que cette méthode est inadéquate pour modéliser une copolymérisation radicalaire. En fait, le traitement cinétique de la copolymérisation qui repose sur le modèle de Lewis et Mayo ne tient pas compte du nombre de chaînes mises en œuvre et fait abstraction des réactions de terminaison de chaîne. La notion de longueur de chaîne n'est donc pas à prendre en compte dans ce cas. Il y aura toujours une distribution des monomères sur une certaine quantité de centres actifs, que ceux-ci soient tous présents en début de réaction (cas de l'amorçage instantané en polymérisation anionique) ou apparaissent en cours de réaction (par exemple par décomposition thermique d'un amorceur radicalaire). En polymérisation anionique, la dérive de composition sera observée le long de chaque macromolécule. Un système radicalaire donnera des chaînes de même composition chimique pendant un petit intervalle (par exemple de l'ordre de la durée de vie d'un radical). Les chaînes obtenues l'instant suivant auront aussi toutes la même composition globale, mais différente de celle des chaînes synthétisées pendant l'intervalle de temps précédent.

Les tableaux IV et V montrent les résultats obtenus par simulation en reprenant l'exemple de la copolymérisation sty-

Tableau IV - Calcul de la distribution des diades pour le système styrène (A) - méthacrylate de méthyle (B) avec 20 % de styrène initialement. $r_S = 0,53$, $r_{MMA} = 0,45$. $\langle F_S \rangle$ est la fraction molaire moyenne en styrène dans le copolymère.

Q	$\langle F_S \rangle$	BB	BA	AB	AA
		00 D[1]	01 D[2]	10 D[3]	11 D[4]
10	0,281	0,471	0,249	0,249	0,031
30	0,272	0,485	0,243	0,243	0,029
50	0,259	0,505	0,235	0,235	0,026
70	0,243	0,535	0,221	0,221	0,023
90	0,218	0,582	0,200	0,200	0,018

Tableau V - Calcul de la distribution des triades pour le système styrène (A) - méthacrylate de méthyle (B) avec 20 % de styrène initialement. $r_S = 0,53$, $r_{MMA} = 0,45$ *. Les deux dernières lignes permettent de comparer avec les résultats obtenus par intégration numérique**.

Q	Triades							
	BBB 000 T[1]	BBA 001 T[2]	BAB 010 T[3]	BAA 011 T[4]	ABB 100 T[5]	ABA 101 T[6]	AAB 110 T[7]	AAA 111 T[8]
10	0,305	0,163	0,219	0,030	0,163	0,086	0,030	0,004
30	0,322	0,162	0,216	0,026	0,162	0,080	0,026	0,004
50	0,346	0,160	0,210	0,023	0,160	0,073	0,023	0,003
70	0,381	0,155	0,200	0,021	0,155	0,065	0,021	0,002
90	0,438	0,144	0,182	0,017	0,144	0,055	0,017	0,002
10	0,302	0,163	0,223	0,029	0,163	0,088	0,029	0,004
90	0,439	0,144	0,182	0,017	0,144	0,055	0,017	0,018

*La distribution des séquences correspondant à ce cas avait été traitée par intégration numérique dans l'article précédent.

**La distribution des triades est ici normalisée : la somme des triades est égale à 1 et non pas à la conversion (résultat brut du calcul) comme dans l'article précédent.

rène-méthacrylate de méthyle traitée dans l'article précédent, ce qui permet de mettre en évidence la parfaite corrélation entre les deux méthodes. Enfin, on vérifie bien la réversibilité des diades ($AB = BA$) et triades ($BBA = ABB$ ainsi que $BAA = AAB$) qui avait été déduite du calcul des probabilités.

Conclusion

Les étudiants ont ainsi en main un outil performant pour construire des chaînes polymères et « toucher du doigt » les objets qu'ils ont eux-mêmes créés. Ils peuvent ainsi constater qu'une réaction de polymérisation est par nature statistique, avec pour conséquence le fait que les chaînes n'ont pas toutes la même longueur, et donc la même masse molaire, contrairement aux « petites » molécules parfaitement bien définies de la chimie organique, d'où la notion de distribution des masses molaires. L'application de cette méthode à la polymérisation anionique, qui met en évidence la distribution des masses molaires et le bon accord avec le modèle théorique, illustre bien ce concept fondamental. L'extension à la copolymérisation tant ionique que radicalaire se fait facilement et permet d'obtenir facilement la distribution des séquences.

Notes et références

- [1] La polymérisation assistée par ordinateur : un nouvel outil pédagogique. Application à la simulation de la dérive de composition et de distribution des séquences dans les copolymères, *L'Actualité Chimique*, **1997**, 5, p. 29-33.
- [2] On trouvera une bonne introduction générale de la méthode de Monte Carlo et de ses applications dans *l'Encyclopaedia Universalis*, **1989**, 21, p. 31.
- [3] On pourra trouver des justifications mathématiques dans plusieurs ouvrages, par exemple G.G. Lowry, *Markov chains and Monte Carlo calculations in polymer science*, M. Dekker, New York, **1970**.
- [4] On pourra trouver l'établissement de la loi de Poisson à partir des équations cinétiques dans, par exemple, *Polymer Synthesis*. P. Rempp, E.W. Merrill, Hüthig & Wepf, Bâle, **1991**. La distribution des monomères sur un nombre constant de centres actifs est analogue à celle de p objets dans n cases et suit une loi binômiale. Quand le nombre de variables tend vers l'infini tout en conservant une valeur finie de la moyenne, la loi binômiale tend vers la loi de Poisson.
- [5] Pour cela, on utilise la fonction *Rnd* (Basic et Turbo Pascal). Pour éviter la répétition de la même combinaison de nombres aléatoires, il faut initialiser le générateur interne de nombres aléatoires (*Randomize*).
- [6] Noter la formule de récurrence qui permet de calculer facilement chacun des termes de la distribution sans avoir à calculer la factorielle.
- [7] Chaque unité monomère est ici stockée sous la forme d'un caractère ou d'une variable de type Byte occupant un octet en mémoire.

Erratum

Dans l'article « La polymérisation assistée par ordinateur : un nouvel outil pédagogique. Application à la simulation de la dérive de composition et de la distribution des séquences dans les copolymères » de Th. Hamaide (mai 1997), les formules (4) et (5) sont erronées.

Il faut lire :

$$P_{ab} = \frac{1}{1 + r_a x} \quad (4)$$

$$P_{aa} = \frac{k_{aa} [A]}{k_{aa} [A] + k_{ab} [B]} \quad (5)$$

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

Chapitre 9 : Chimie industrielle* (1^{re} partie)

Pétrole – Énergie

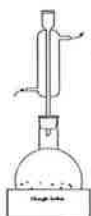
1- Protocole : dosage du plomb dans une essence

1.1- Extraction du plomb

Dans un ballon on met 50 cm³ d'essence et 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On adapte un réfrigérant à reflux et on fait bouillir pendant 30 minutes.

1.1.1 - Dessinez le montage

R :



1.1.2 - Vous disposez de ballons de capacités suivantes : 50, 100, 250, 500 et 1 000 cm³. Lequel choisissez-vous pour réaliser la manipulation ?

R : Celui de 250 cm³.

1.1.3 - Citez les deux sources principales de danger de cette manipulation.

R : Inflammation des vapeurs d'essence et explosion.
Projections d'acide concentré chaud.

Il s'est formé des composés chlorés du plomb insolubles en milieu organique et qui passent dans la phase aqueuse. On transvase le mélange dans une ampoule à décanter.

1.1.4 - Le plomb se trouve-t-il dans la couche supérieure ou dans la couche inférieure ?

R : Dans la couche inférieure.

On recueille la phase aqueuse dans un erlenmeyer.

1.1.5 - Que fait-on de la phase organique devenue inutile ?

R : On la verse dans un récipient pour déchets organiques inflammables.

Ensuite on évapore la phase aqueuse presque à sec dans l'erlenmeyer. Vers la fin, on ajoute avec précaution quelques cm³ d'acide nitrique concentré, pour éviter que les traces de produits organiques, inévitables, ne fassent un dépôt charbonneux.

1.1.6 - Expliquez en deux lignes, mais de façon précise, comment vous procédez pour évaporer la solution et ajouter l'acide nitrique.

R : Sous une hotte, piéger HCl à la sortie de l'erlenmeyer lors de l'évaporation, refroidir, puis verser l'acide goutte à goutte avec une pipette ordinaire.

Lorsque les premiers cristaux apparaissent (ils sont blancs), on arrête le chauffage et on laisse refroidir. Le produit blanc cristallise en totalité.

1.2 - Dosage du plomb

On dose les ions Pb²⁺ à l'aide d'une solution aqueuse d'EDTA, en présence d'orangé de xylénol comme indicateur coloré de fin de réaction. L'équation de la réaction peut s'écrire



1 mole d'EDTA fixe 1 mole de plomb ; Pb = 207 g.mol⁻¹

On dissout les cristaux blancs dans de l'eau et on ajuste le volume à 100 cm³ dans une fiole jaugée. On prélève 10 cm³ de cette solution dans un bécher.

1.2.1 - Avec quel instrument effectue-t-on ce prélèvement ?

R : Avec une pipette jaugée pour avoir la précision nécessaire.

On ajoute 2 gouttes d'orangé de xylénol et quelques cm³ d'une solution tampon pH = 4,7 qui stabilise le pH du milieu réactionnel dans une zone où la fixation du plomb par l'EDTA est complète. Le contenu du bécher est alors violet (couleur de l'indicateur complexé à Pb²⁺). A l'aide d'une burette, on verse une solution d'EDTA à 10⁻³ mol.L⁻¹, jusqu'au virage au jaune (couleur de l'indicateur non complexé). On a versé ainsi 9,7 cm³ d'EDTA.

1.2.2 - Quelle est la quantité de plomb contenue dans la prise d'essai de 10 cm³ ?

* Extrait du 2^e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5^e, 6^e et 7^e Olympiades). Début de la publication : n° 6 d'octobre-novembre 1995 de L'Actualité Chimique, p. 41-49.

R : $9,7 \times 10^{-6}$ mole \rightarrow 2,00 mg

1.2.3 - Quelle est la quantité de plomb extraite de 50 cm³ d'essence ?

R : 20 mg.

1.2.4 - Quelle quantité de plomb contenait 1 litre d'essence ?

R : 0,4 g.

1.3 - Teneur en plomb des essences dans divers pays

La teneur maximale en plomb des essences dans la CEE est de 0,4 g/L. Un laboratoire a effectué dans des conditions strictement identiques les analyses d'essences de divers pays et a trouvé les volumes suivants d'EDTA. En déduire les teneurs en plomb de ces essences.

Provenance de l'essence	cm ³ d'EDTA	R : teneur en plomb (g/L)
RFA	3,6	0,15
Suède	3,6	0,15
Suisse	3,6	0,15
États-Unis	7,0	0,29
Japon	7,5	0,31
France	9,7	0,40
Italie	9,7	0,40
Canada	18,6	0,77
Afrique du Sud	20,3	0,84

Versailles, 1990

2 - Pots catalytiques

2.1 - Quels gaz, contenus dans le mélange sortant des moteurs à explosion, cherche-t-on à éliminer grâce à l'emploi des pots catalytiques ?

R : CO, hydrocarbures, oxydes d'azote NO_x.

2.2 - Quels types de réactions sont mises en jeu dans le pot catalytique ?

R : Oxydation en CO₂ et H₂O des gaz cités ci-dessus.

Réduction des oxydes d'azote en N₂.

2.3 - Sous quelle forme l'élément plomb est-il présent dans certaines essences ?

R : Plomb tétraéthyle ou tétraméthyle PbR₄.

2.4 - Pourquoi l'utilisation d'essences au plomb est-elle incompatible avec l'utilisation des pots catalytiques ?

R : Le plomb est un poison du catalyseur.

Aix-Marseille, 1989 - Amiens, 1989

3 - Combustibles

Par temps de brouillard, EDF brûle du fioul désulfuré dans ses centrales thermiques classiques.

3.1 - Que veut-on éviter ?

R : La formation de brouillard acide ne se dispersant pas dans l'atmosphère.

3.2 - L'usage d'un catalyseur pour avoir une oxydation maximale résout-il le problème ?

R : Non, car le SO₃ formé est encore plus agressif que le SO₂.

L'amenuisement des ressources naturelles a conduit à envisager le développement du dihydrogène comme combustible.

3.3 - Dans quels dispositifs est-il déjà largement utilisé ?

R : Combustible (propergol) de fusées.

3.4 - Comment peut-on le produire ?

R : Craquage ou conversion du gaz naturel.

Craquage catalytique de l'eau à haute température.

Électrolyse de l'eau.

3.5 - Quels avantages présente-t-il ?

R : Combustion «propre» sans résidu polluant.

3.6 - Quels inconvénients présente son usage ?

R : - Non liquéfiable économiquement il doit être comprimé (volume et poids importants des réservoirs).

- Danger d'explosion d'autant plus grands que ce gaz diffuse très facilement à travers les moindres porosités des réservoirs.

Bordeaux, 1989

4 - Essence

4.1 - La qualité d'une essence est caractérisée par son indice d'octane. Classer les 3 types d'hydrocarbures suivants par ordre d'indice décroissant :

- 1) aromatiques
- 2) alcanes linéaires
- 3) alcanes ramifiés.

R : 1), 3), 2).

Clermont-Ferrand, 1989

4.2 - Si l'indice d'octane d'une essence est égal à 80, celle-ci produit le même phénomène de cognement, à taux de compression identique, qu'un mélange contenant :

- | | |
|---------------------------------------|--|
| a) 80 % d'isooctane et 20 % d'heptane | } isooctane =
2,2,4-triméthyl-
pentane |
| b) 20 % d'isooctane et 80 % d'heptane | |
| c) 20 % d'isooctane et 80 % d'octane. | |

R : a).

4.3 - La majeure partie de l'essence provient du craquage catalytique. Quels types d'hydrocarbures sont obtenus par ce craquage, et pourquoi sont-ils utiles dans l'essence ?

R : Le craquage catalytique produit des alcanes ramifiés et un peu d'aromatiques, donc des essences à indice d'octane élevé.

4.4 - Citer 3 composés oxygénés pouvant être utilisés pour augmenter l'indice d'octane.

R : Méthanol, éthanol, MTBE (méthyltertiobutyléther).

Dijon, 1989

4.5 - Indiquer le sens de variation (\uparrow , \downarrow , \equiv) des propriétés d'un hydrocarbure quand on lui ajoute les additifs suivants :

Additif	Méthanol	Éthanol	MTBE
Indice d'octane	\uparrow	\uparrow	\uparrow
Pouvoir calorifique	\downarrow	\downarrow	\equiv
Prix de revient du carburant (hors taxes)	\uparrow	\uparrow	\uparrow

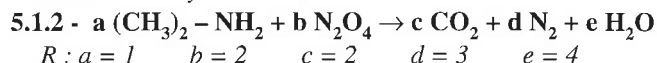
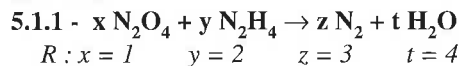
Lyon 1989

5 - Propergols

Les propergols sont destinés à la propulsion de fusées de très grande masse. Ils sont le résultat d'un mélange en proportions très précises d'un combustible et d'un oxydant (le comburant). Le module lunaire Apollo II a été propulsé par « l'aérozine 50 » : mélange 50/50 en masse d'hydrazine $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ($M = 32 \text{ g.mol}^{-1}$) et de 1,1-diméthylhydrazine $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$ ($M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$) comme combustible d'une part, de tétraoxyde de diazote N_2O_4

($M = 92 \text{ g.mol}^{-1}$) comme comburant liquide d'autre part.

5.1 - Donner les coefficients des équations de réaction suivantes :



5.2 - Si 2 200 kg d'aérozine 50 sont nécessaires pour décoller de la lune, quelle masse de N_2O_4 faut-il utiliser ?

$R : 4 \text{ 955 kg.}$

Rouen, 1989

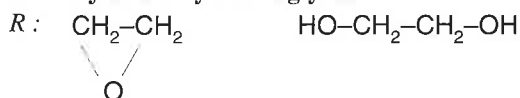
Chimie organique

1 - Chimie de l'éthylène

1.1 - Dérivés industriels de l'éthylène

A partir de l'éthylène on fabrique de nombreux produits, dont les suivants. Donner leurs formules.

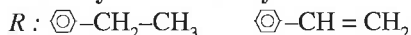
1.1.1 - Oxyde d'éthylène et glycol.



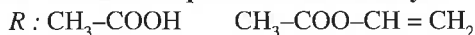
1.1.2 - 1,2-dichloroéthane et chlorure de vinyle.



1.1.3 - Éthylbenzène et styrène.



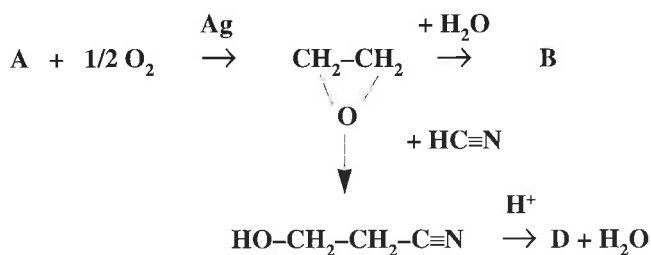
1.1.4 - Acide acétique et acétate de vinyle.



Nancy, 1990

1.2 - Oxyde d'éthylène

On considère l'enchaînement réactionnel suivant :



1.2.1 - Donner le nom et la formule chimique des composés A, B, D.

$R : A = \text{CH}_2=\text{CH}_2 = \text{éthène (éthylène)}$

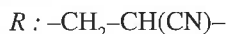
$B = \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} = \text{éthane -1,2-diol (éthylène-glycol)}$

$D = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N} = \text{propènitrile (acrylonitrile)}$

1.2.2 - B est le constituant essentiel d'un produit chimique qu'on trouve dans le commerce en tant que : détergent - antigel - médicament - engrais ?

$R : \text{antigel.}$

1.2.3 - A partir de D on fabrique une macromolécule connue sous forme de fibre textile. Donner son motif chimique, son nom chimique et un de ses noms commerciaux.



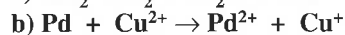
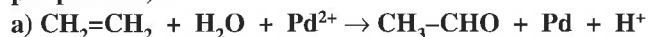
Polyacrylonitrile.

Fibre acrylique, Crylor, Orlon.

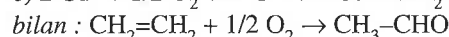
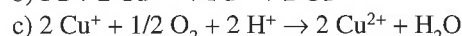
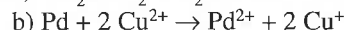
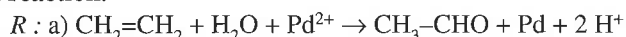
Toulouse, 1989

1.3 - Éthanal

Le procédé Wacker permet de fabriquer l'éthanal par oxydation de l'éthylène par l'oxygène en présence de PdCl_2 et de CuCl_2 . Il met en jeu les réactions suivantes (dans lesquelles les coefficients stoechiométriques ne sont pas précisés) :



Équilibrer ces 3 réactions, écrire l'équation-bilan et montrer que les ions Pd^{2+} et Cu^{2+} sont des catalyseurs de la réaction.



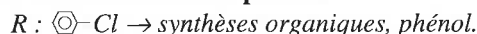
Les ions Cu^{2+} et Pd^{2+} sont régénérés et sont bien des catalyseurs.

Nancy, 1990

2 - Benzène

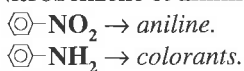
Le benzène est le premier terme de la série des cycles aromatiques. Il est le 3^e produit organique de gros tonnage derrière l'éthylène et le propylène. A partir du benzène on peut préparer notamment les produits suivants dont on donnera la formule et citera des applications.

2.1 - Chlorobenzène et phénol.

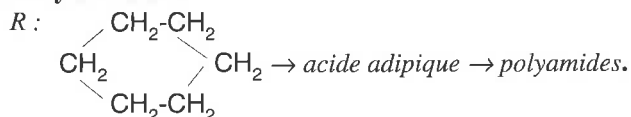


$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH} \rightarrow \text{produits pharmaceutiques, plastiques (phéno-plastes)}$

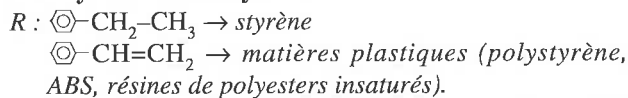
2.2 - Nitrobenzène et aniline.



2.3 - Cyclohexane.



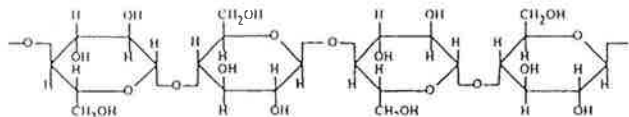
2.4 - Éthylbenzène et styrène.



Nancy-Metz, 1991

3 - Bois et papiers

Cette feuille de papier est constituée par un enchevêtrement de fibres obtenues par destructuration du bois. Ces fibres sont constituées de cellulose qui représente 50 % du bois. C'est un polymère de formule $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$



(3 500 < n < 10 000).

3.1.1 - A quelle famille appartient le monomère qui le constitue ?

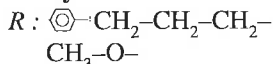
R : sucres (glucides, oses, osides).

3.1.2 - Comment appelle-t-on « n » ? Donner sa définition.

R : Degré ou indice de polymérisation (moyen).
 Nombre de motifs d'une molécule de polymère.

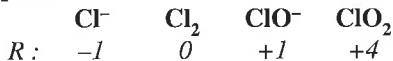
Le second constituant du bois est la lignine. C'est un polymère complexe contenant notamment des unités de type phénylpropyle et des groupes méthoxyles.

3.2 - Écrire les formules des groupes phénylpropyle et méthoxyle.



La pâte de cellulose obtenue par voie chimique est de couleur écrue. Pour de nombreuses utilisations il est nécessaire de la blanchir. Les premiers agents de blanchiment étaient le dichlore et l'hypochlorite de sodium.

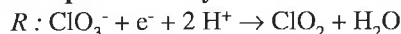
3.3 - Quel est le nombre d'oxydation du chlore dans les espèces



3.4 - L'utilisation du dichlore lors du blanchiment a été récemment mise en cause, car il semble que le dichlore soit responsable de la formation de composés toxiques. Les papetiers sont donc amenés à modifier leur séquence

de blanchiment et utilisent d'autres agents blanchissants tels le dioxygène ou le dioxyde de chlore ClO_2 .

3.4.1 - Le dioxyde de chlore est obtenu par réduction du chlorate de sodium $\text{Na}^+\text{ClO}_3^-$ en milieu acide. Écrire la demi-équation d'oxydo-réduction correspondante.



3.4.2 - Citer une autre utilisation courante des chlorates

R : Désherbant, explosif.

3.5 - Dans nos sociétés de consommation, le problème des déchets solides prend de l'importance. Le papier sous toutes ses formes (journaux, emballages, etc.) représente une part notable de ces déchets et de nouvelles réglementations visant à le réutiliser font leur apparition. Pour utiliser les fibres contenues dans ces déchets, il faut, dans un premier temps, décrocher les particules d'encre à l'aide de tensio-actifs. Les fibres désencrées peuvent ensuite être blanchies avec, par exemple, du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

3.5.1 - Quel est le nom de la solution aqueuse de H_2O_2 ?

R : Eau oxygénée.

3.5.2 - Quel est le caractère commun à tous ces agents de blanchiment de la pâte à papier ?

R : Ce sont des oxydants.

Concours national, 1991

4 - Fabrications diverses

Voici une liste de matières premières :

- a) acide salicylique
- b) corps gras (huiles, suifs)
- c) formol
- d) butan-1-ol
- e) saccharose
- f) latex d'hévéa
- g) anhydride acétique
- h) soude
- i) soufre
- j) urée
- k) huile de ricin (donnant l'acide 11-aminoundécanoïque)

Pour chacune des fabrications suivantes indiquer le ou les matières premières à utiliser.

R : Savon	b, h
Dissolvant (éthanoate de butyle)	d, g
Polyamide	k
Aspirine	a
Ébonite	f, i
Aminoplastes	c, j
Caramel	e

Toulouse, 1989

Recherche

UNE « SCIE ATOMIQUE »
POUR LA DÉCOUPE DE
NANO-OBJETS

Le développement des nano-systèmes, d'une dimension de l'ordre du milliardième de mètre (10^{-9} m) dépend d'une bonne maîtrise des nanotechnologies. En effet, à cette échelle, le moindre défaut provoque une dégradation des propriétés physiques. Jean-Pierre Peyrade et son équipe, au Laboratoire de physique de la matière condensée (Toulouse) viennent d'expérimenter une nouvelle méthode de création de nanomatériaux en exploitant le glissement des dislocations dans les monocristaux.

Signalée par *CNRS Info* n° 342 (15 mai 1997), cette nouvelle technique dite de la « scie atomique dislocation », consiste, en une première phase, à disposer la (ou les) couche(s) sur un substrat monocristallin suivant la technologie de croissance cristalline des couches. Ensuite, il suffit de plier ou comprimer le système couche-substrat suivant des orientations

particulières du substrat.

Ont ainsi été obtenues plusieurs nanostructures dont, notamment : 1) des fils quantiques d'arséniure de gallium (GaAs) de section $5 \times 20 \text{ nm}^2$; 2) des bandes magnétiques de fer (de 2 à 5 nm d'épaisseur et de 100 nm de large) et des boîtes magnétiques de fer (de 1 nm^2 de surface) qui pourraient servir à la conception de mémoires pour les ordinateurs du futur.

- **Jean-Pierre Peyrade, Laboratoire de physique de la matière condensée, CNRS-INSA-UPS, Toulouse. Tél. : 05.61.55.96.55. Fax : 05.62.17.18.50. E-mail : peyrade@insatle.insa-tlse.fr**

A LA CONQUÊTE
DES TEMPS COURTS
EN CINÉTIQUE CHIMIQUE

La fabrication de produits chimiques nécessite très souvent la mise en œuvre d'un catalyseur dont le choix est déterminé par la compréhension exacte du mécanisme de la réaction catalysée. Destiné à l'étude combinée du

mécanisme, des cinétiques et du génie catalytique des réactions chimiques en catalyse, un micro-réacteur pulsé ultra-rapide TAP-2, appareillage d'analyse cinétique aux temps courts, a été développé par la société Mithra Technologie (Saint Louis, États-Unis) et son premier appareil commercialisé dans le monde installé à l'Institut de Recherches sur la Catalyse (IRC), CNRS, Lyon. Le TAP-2 est une version largement améliorée du réacteur d'origine et Yves Schuurman, de l'équipe de l'IRC, a directement participé à son invention et à son installation au laboratoire.

Des recherches récentes de cette équipe (signalées par *CNRS Info* du 15 juin 1997, n° 344) ont montré le potentiel de cette nouvelle technologie dans le domaine de la valorisation du gaz naturel. Cette étude a révélé les étapes élémentaires, selon les matériaux catalytiques choisis, qui permettent au méthane (constituant principal du gaz naturel) de réagir avec le dioxyde de carbone pour fournir un mélange riche en hydrogène (après recyclage du

dioxyde de carbone). L'hydrogène étant considéré comme le carburant du futur, l'enjeu est de taille dans la recherche de techniques de production « propre » d'électricité (centrales et véhicules automobiles de demain). D'autres domaines d'application du réacteur TAP-2 sont en cours d'étude comme la simulation d'une nouvelle génération de réacteurs à temps court et à haute température (plus de 1000°C).

Ces nouveaux réacteurs, du fait d'une efficacité très élevée et d'un encombrement très réduit par comparaison avec les procédés industriels classiques, devraient permettre de traiter le gaz naturel dans tout lieu qui nécessite une miniaturisation des installations (sites éloignés « off shore », centrales électriques, véhicules automobiles...).

- **Claude Mirodatos et Yves Schuurman, Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS, Villeurbanne. Tél. : 04.72.44.53.66. Fax : 04.72.44.53.99. E-mail : mirodatos@catalyse.univ-lyon1.fr**

Industrie

EUREKA :
BILAN 1996-1997

Le secrétariat français Eurêka a présenté le bilan de l'initiative européenne Eurêka pour la période 1996-1997, sous présidence britannique.

Le 19 juin 1997 à Londres, la XV^e conférence ministérielle Eurêka a officialisé l'adhésion de la Roumanie, ce qui porte à 26 le nombre de membres (25 pays et la Commission européenne). Elle a également annoncé la labellisation de 164 nouveaux projets d'innovation technologique, dont 39 impliquent des entreprises françaises. Ces travaux de recherche appliquée menés en

partenariat européen représentent un investissement total de plus de 4 milliards de francs, dont 2,2 milliards pour ceux à participation française. Parmi les 708 participants, 45 % sont des PME, 25 % des groupes industriels et 26 % des laboratoires de recherche.

Les entreprises et instituts de recherche de quatre pays (Pays-Bas, France, Royaume-Uni et Espagne) sont à l'origine de près de la moitié des projets. La France se situe au premier rang en montants investis et arrive en troisième position en nombre de projets labellisés, après l'Allemagne (48) et les Pays-Bas (41).

Les technologies de l'information regroupent les investissements les plus élevés. Le projet

ADTT 2 (secteur communication) représente un budget prévisionnel de 864 millions de francs sur deux ans pour le développement d'applications audiovisuelles numériques professionnelles.

Le projet Deposa, mené par une PME alsacienne (avec un groupe de l'industrie pétrolière et un laboratoire de recherche vétérinaire), a obtenu le Prix de Lillehammer pour la qualité de ses résultats (nontissés biodégradables) et sa contribution à la protection de l'environnement.

Parmi les nouveaux projets à participation française et dont le maître d'œuvre est français :
– Biodump : Valoriser le minerai de cuivre par la bio-lixiviation en tas (BRGM).

– VUV Beamline : De nouvelles lignes de lumière VUV pour les synchrotrons de 3^e génération (Jobin Yvon).

– Emos : Pollution et dépollution des sites sous haute surveillance (Charbonnages de France).

– Genetex : Un nouveau système rapide et prédictif de toxicologie moléculaire (Genolife).

– Solinox : Des piles solaires sur acier inox (Solems).

– Zincondis : Le raffinage du zinc par distillation (Metal Europe Recherche).

Depuis la création d'Eurêka en 1985, 1 414 projets ont été labellisés pour un montant total de 115 milliards de francs : 668 sont en cours,

511 ont été achevés et 235 ont été retirés. Le bilan du secrétariat français Eurêka présente les résultats de 15 projets à participation française : voiture électrique, traitement des déchets d'emballage, commerce électronique... Le Portugal assurera la présidence d'Eurêka jusqu'à la conférence ministérielle qui se tiendra à Lisbonne le 30 juin 1998.

- Eurêka, 43, rue de Caumartin, 75436 Paris Cedex 09. Tél. : 01.40.17.83.00. Fax : 01.47.42.32.40. Serveur : <http://www.eureka.be>

LA PRODUCTION DE CHLORE EN 1996

Le Syndicat des Halogènes et Dérivés a présenté les résultats de l'industrie du chlore pour 1996.

Rappelons que le chlore et ses produits dérivés représentent plus de 50 % des produits et 40 % du chiffre d'affaires de la chimie européenne, soit 150 milliards sur 350 milliards d'Écus. Pour l'Europe, les grands débouchés du chlore sont le PVC (40 % du chlore), les solvants chlorés (environ 10 %) et des produits à forte valeur ajoutée.

La production française de chlore s'était élevée, en 1995, à 1 420 000 tonnes et a atteint 1 458 000 tonnes en 1996, soit une hausse de 2,7 % par rapport à 1995.

Au niveau européen, la production est de 8,9 Mt en baisse de 1 % par rapport à celle de 1995, confirmant une légère tendance à la baisse sur plusieurs années, due notamment au déficit de compétitivité de l'Europe par rapport aux États-Unis.

Au niveau des États-Unis, la production de chlore a par contre augmenté de 1,4 % dans une tendance régulière à la hausse supérieure à 2 % par an depuis 10 ans (dans ce

pays, le marché de la pâte à papier et du PVC sont des marchés porteurs).

Sur 10 ans, les évolutions des productions de chlore ont été inverses en Europe et aux États-Unis, la France étant pratiquement stable (*tableau I*).

Seule la production de chlore des États-Unis a été, sur 10 ans, en ligne avec le PIB.

Dans la perspective d'une reconversion des électrolyses mercure, l'industrie chlorière américaine est en meilleure position. En effet, sur le parc des installations, la technologie mercure ne représente que 13 % des capacités aux États-Unis, alors qu'elle est de 64 % en Europe et de 52 % en France.

Cette répartition très différente du parc s'explique par le fait que l'industrie chlorière européenne est plus ancienne et date d'une époque où la technique du diaphragme était moins répandue (avant la 1^{re} guerre mondiale). Les États-Unis ont pu mettre en place très tôt une technique diversifiée (mercure-diaphragme) et ont donc déjà amorti le parc des installations dans une configuration répondant aux exigences de la politique d'environnement.

La fédération Euro Chlor (Bruxelles) indique pour 1995 une production mondiale de produits chlorés, en volume, de 9,093 millions de tonnes. Pour cette année, l'utilisation du chlore dans le blanchiment de la pâte à papier ne représentait plus que 0,2 % de la production de chlore.

Toujours pour 1995, la tendance à la baisse des ventes signalée par Euro Chlor, s'est poursuivie pour les solvants chlorés (-3,4 % à comparer à -7 % en 1994). La chute de 9 % de la consommation du perchloroéthylène (71 000 tonnes), principalement pour le nettoyage à sec, est liée à l'introduction d'équipements à circuits fermés réduisant les émissions dans l'environnement

et dans les locaux professionnels. L'augmentation de 10 % de la consommation de trichloroéthylène, utilisé surtout dans le nettoyage industriel des surfaces, est due au remplacement d'une partie du 1,1,1-trichloroéthane dont l'utilisation comme solvant est arrêtée conformément au protocole de Montréal. La stabilité de la consommation du chlorure de méthylène (140 000 tonnes) est le reflet de sa polyvalence et de l'éventail de ses applications.

Les exportations des dérivés chlorés ont consommé en 1995 l'équivalent de 744 000 tonnes de chlore (946 000 tonnes en 1994), soit presque le niveau des exportations de 1991 où l'on observait un résultat de récession exceptionnellement bas (736 000 tonnes). Les polymères chlorés et non chlorés ont utilisé respectivement 36 % et 24 % de la production du chlore brut.

- Syndicat des Halogènes et Dérivés, immeuble Diamant A, Cedex 99, 92909 Paris La Défense. Tél. : 01.46.53.10.41. Fax : 01.46.53.10.48.
- Euro Chlor, Av. E. van Nieuwenhuysse 4, boîte 2, B-1160 Bruxelles, Belgique. Tél. : +32 (2) 676 72 11. Fax : +32 (2) 676 72 41. E-mail : eurochlor@cefic.be

L'INDUSTRIE CHIMIQUE FOURNIT 10 % DU COMMERCE MONDIAL

L'*Annual Bulletin of Trade in Chemical Products*, publié par la Commission économique des Nations Unies pour l'Europe (UN/ECE) a indiqué que le commerce mondial de l'industrie chimique s'est élevé à 450 milliards de dollars, soit 10 % du montant de tous les produits. Cette valeur a doublé en 10 ans (230 milliards de dollars en 1989).

L'Europe de l'Ouest pèse pour plus de la moitié des importations de produits chimiques et près des deux tiers des exportations. La chimie contribue à près de 30 milliards de dollars à la balance commerciale de l'Europe de

l'Ouest tandis qu'elle génère un déficit de 46 milliards de dollars en Asie. L'Amérique du Nord absorbe la moitié des importations de l'Asie mais exporte autant qu'elle.

- Programme Coordinator for the Chemical Industry, United Nations Economic Commission for Europe, Palais des Nations, office 429-3, CH-1211 Genève 10, Suisse. Tél. : +41 (22) 917 3254. Fax : +41 (22) 917 0178. E-mail : howard.hornfeld@unece.org

SIGNATURE D'UNE CONVENTION DE PROGRÈS ENTRE LES PRODUCTEURS DE SOLVANTS CHLORÉS ET LES RÉGÉNÉRATEURS

Secursol (Association pour la Sécurité dans l'Emploi des Solvants chlorés) et le Syres (Syndicat des Régénérateurs de Solvants, Syndicat membre de Federec) ont signé, le 3 septembre 1997 à Paris, une Convention sur des objectifs de progrès en ce qui concerne la prise en charge des solvants chlorés, après utilisation.

Aux termes de cette Convention, les deux parties s'engagent à une amélioration de la qualité du produit traité et à une augmentation du taux de régénération de 2 % par an, ce qui permettrait d'atteindre l'objectif de 35 % en l'an 2000.

Rappelons que cette charte sur la régénération fait suite à deux autres conventions de progrès :

– Convention 33/96 (novembre 1992) signée entre la FIM (Fédération des Industries Mécaniques), et l'UIC (Union des Industries Chimiques) et Secursol.

– Convention sur la distribution (1993) signée entre la Chambre Syndicale Française du Commerce Chimique et l'ECSA (Association Européenne des Solvants Chlorés).

Les résultats obtenus par ces deux conventions démontrent l'efficacité de telles initiatives.

- Secursol, 14, rue de la République, 92800 Puteaux. Tél. : 01.46.53.10.41.
- Syres, 101, rue de Prony, 75017 Paris. Tél. : 01.40.54.01.94.

Tableau I - Évolution du PIB et de la production du chlore sur 10 ans.

Variation 1996/1986	PIB	Production
France	+ 22,2 %	+ 1,8 %
Europe	+ 24,6 %	+ 3,6 %
États-Unis	+ 27,0 %	+ 25,9 %

EFFETS DE MILIEU EN SYNTHÈSE ORGANIQUE

André Loupy, Arnaud Haudrechy
Broché, 350 p., 255 F
Masson, 1996

Le sous-titre de cet ouvrage, « des effets de solvants aux méthodes d'activation non classiques », en résume parfaitement le contenu. Ce livre aborde successivement les effets de solvant, puis tout ce que l'on regroupe généralement sous le nom d'effets de sel, de l'assistance électrophile aux modifications d'association en termes de paires d'ions. Ceci conduit tout naturellement aux catalyses par transfert de phase et, au-delà, à un véritable plaidoyer en faveur des réactions sans solvant. Enfin, un dernier chapitre introduit trois modes d'activation non conventionnels, la sonochimie, la piézochimie et l'utilisation de microondes.

Dans cette dernière partie et pour chacun des modes d'activation, le lecteur trouvera une présentation (un peu succincte) du phénomène physique, puis, comme illustration concrète des possibilités de la méthode, une suite de réactions classiques de la synthèse organique qui sont ainsi facilitées. Dans la mesure où ces méthodes ne sont pas encore bien répandues, on peut regretter une absence d'informations sur le type d'équipement ou d'appareillage nécessaire.

Dans ce qui constitue l'essentiel de l'ouvrage, c'est-à-dire le rôle du solvant, celui de tel ou tel ion ou sel sur le déroulement (aspect cinétique, sélectivité, stéréochimie) de la réaction, ce livre apporte une multitude d'exemples, de valeurs numériques, de données utiles, de références aussi. Il est clair que les auteurs ont choisi de s'adresser avant tout au chimiste de paille désireux de rendre sa réaction plus efficace, plus sélective, plus propre, et que ce choix les a conduit à privilégier les aspects pratiques au détriment des concepts et développements théoriques.

A l'ingénieur, au chercheur qui veut effectuer telle ou telle réaction, ce livre apportera des exemples, des conseils, des indications permettant de trouver les meilleures conditions. Aux étudiants chimistes des universités ou des écoles, ce livre contribuera à faire passer deux messages importants : le premier, sur la nécessité de définir des méthodes

« propres » mettant en jeu des solvants peu toxiques, ou pas de solvant du tout, de tirer profit d'autres catalyseurs, d'autres modes d'activation ; le second, sur la complexité de la réaction chimique et sur l'aspect réducteur de la vision que l'on peut en avoir à travers une équation bilan ou même un mécanisme réactionnel tel qu'il est écrit bien souvent dans les cours, tant il est vrai que l'issue de la réaction dépend aussi de tout ce qui n'est pas le ou les réactifs.

J.-N. Verpeaux

CHIMIE INORGANIQUE

J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter
traduit en français par A Pousse et J Fischer
De Boeck Université, 1996

Ce traité de chimie inorganique est la traduction en français d'un ouvrage américain qui est la substantielle révision et la mise à jour développée d'un livre écrit il y a vingt ans « *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity* ».

La présentation de la chimie faite dans cet ouvrage sort de l'ordinaire. Le choix délibéré des auteurs n'est pas universel en chimie inorganique. Certes, on le trouve toujours dans les grands traités modernes, de façon plus ou moins développée, en prélude à une étude descriptive. Les auteurs ont voulu traiter la chimie inorganique dans son ensemble par « thèmes, avec une certaine souplesse du contenu » pour reprendre une phrase de la préface.

L'ouvrage est volumineux, 964 pages réparties en 19 chapitres. Si l'on y trouve majoritairement la discussion de grands thèmes, comme par exemple « symétrie et théorie des groupes » (46 pages) ou comme « la chimie dans les solvants aqueux et non aqueux » (28 pages), on peut aussi y trouver « un peu de chimie descriptive des métaux » (46 pages) ou « la chimie des halogènes et des gaz nobles » (33 pages). Soulignons encore une fois que cet ouvrage privilégie l'étude des grands principes de préférence à la chimie descriptive. Leur présentation est faite sur une base très explicative, qualitative et raisonnée, la modélisation mathématique étant réduite au plus strict minimum sous la forme de quelques rares équations de principe.

Chaque chapitre est complété par une longue liste de questions et d'exercices

dans le style classique des universités américaines, c'est-à-dire sur la base d'une compréhension raisonnée des phénomènes.

Il faut féliciter les auteurs d'avoir fait un effort considérable de réflexion et de présentation raisonnée. Il est bien certain que la chimie inorganique, pour prendre les choses sous un angle un peu caricatural, est la chimie des 91 autres éléments si l'on considère que la chimie organique est la chimie du carbone. En conséquence, une étude thématique est la source de difficultés considérables car les différences de comportement et de propriétés d'un élément à l'autre sont notables même si des analogies ou des évolutions peuvent servir de guide à un premier niveau, chimie des halogènes, chimie des métaux de transition, chimie des agrégats... Les auteurs ont voulu concentrer leur réflexion sur cette traversée très particulière du tableau périodique, rassemblant les propriétés plutôt que de les décrire élément après élément.

Pour conclure, cet ouvrage d'une grande qualité pédagogique est à recommander très fortement aux étudiants en chimie et en chimie physique, de licence et de maîtrise, ainsi que et surtout aux candidats au Capes et à l'agrégation qui ne sauraient se passer d'une étude en profondeur de cet ouvrage.

Y. Jeannin

Liste des titres des chapitres : Qu'est-ce que la chimie inorganique ?, La structure de l'atome, Symétrie et théorie des groupes, Les modèles de liaisons en chimie inorganique : composés ioniques, Les modèles de liaison en chimie organique : la liaison covalente, La structure et la réactivité des molécules, L'état solide, Les forces chimiques, La chimie des acides et des bases, La chimie dans les solvants aqueux et non aqueux, La chimie de coordination : liaisons, spectres et magnétisme, La chimie de coordination : structures, La chimie de coordination : réactions, cinétique et mécanismes, Un peu de chimie descriptive des métaux, La chimie organométallique, Chaînes, cycles, cages et clusters inorganiques, La chimie des halogènes et des gaz rares, La périodicité, La chimie inorganique des systèmes biologiques.

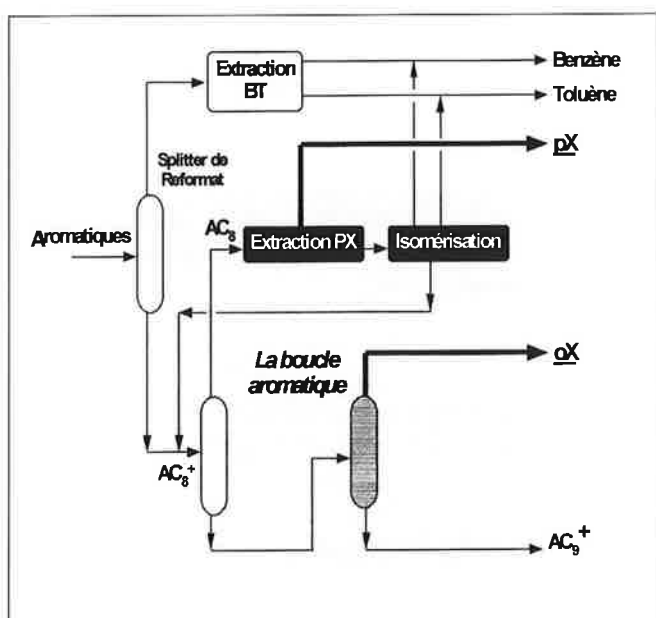
La boucle aromatique

Production d'orthoxyène et de paraxyène pour la pétrochimie

Les coupes aromatiques destinées à la production de benzène, toluène et xylènes pour la pétrochimie proviennent essentiellement du reformage catalytique et de la pyrolyse (vapocraquage) de naphthas. Le toluène est converti en benzène pour fabriquer majoritairement le polystyrène. Le paraxyène (pX), l'isomère le plus recherché parmi les xylènes, trouve sa principale application dans les polyesters et l'orthoxyène (oX) dans les plastifiants.

La boucle aromatique

Le benzène et le toluène purs sont obtenus par distillation. Si l'on désire produire de l'orthoxyène, on procède à un superfractionnement des aromatiques en C₈. Le paraxyène est séparé par cristallisation ou bien et surtout par adsorption. Le raffinat, riche en métaxyène (mX), est enfin traité par isomérisation catalytique qui permet d'obtenir un mélange d'aromatiques en C₈ dans lequel les xylènes sont dans des proportions proches de l'équilibre thermodynamique. Les produits recherchés sont à nouveau séparés. On crée ainsi la boucle aromatique schématisée sur la figure suivante :



Les températures de fusion et d'ébullition des quatre isomères en C₈ sont regroupées dans le tableau suivant :

Paramètres	EB	pX	mX	oX
T de fusion (°C)	- 95,0	13,3	- 47,9	- 25,2
T normale d'ébullition (°C)	136,2	138,3	139,1	144,4

EB: éthylbenzène

Séparation de l'orthoxyène

Sa température d'ébullition permet une séparation par distillation mais elle nécessite deux colonnes en série. La première assure un superfractionnement (80 à 150 plateaux, taux de reflux de 7 à 15), la seconde l'élimination des C₉ aromatiques en fond de colonne.

Séparation du paraxyène

Les points d'ébullition du métaxyène et du paraxyène ne diffèrent que de 0,8 °C, ces deux isomères ne peuvent pas être séparés par distillation. Industriellement, on opère par cristallisation, par adsorption ou encore par une combinaison de ces deux techniques.

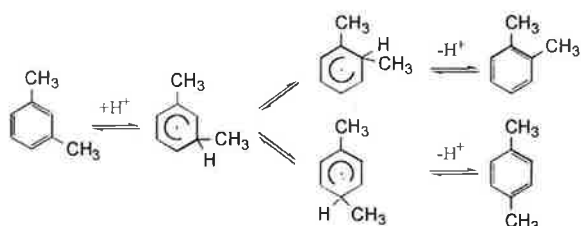
La séparation par cristallisation a été la première technique et, pendant longtemps, la seule utilisée pour séparer le paraxyène de ses isomères. On obtient des cristaux de paraxyène dont la pureté est de 99 % et plus mais l'existence d'un eutectique limite le rendement à 63 %. Les spécifications commerciales (> 99,7 %) nécessitent parfois des traitements d'appoint.

La séparation par adsorption sélective sur solide est réalisée sur tamis moléculaire (zéolithes) et conduit à des taux de récupération nettement plus élevés, supérieurs à 90 %. Les procédés industriels utilisent le principe de l'adsorption à contre-courant simulé. Trois technologies sont industrialisées : PAREX (UOP), AROMAX (Toray) et ELUXYL (IFP).

Isomérisation des aromatiques en C₈

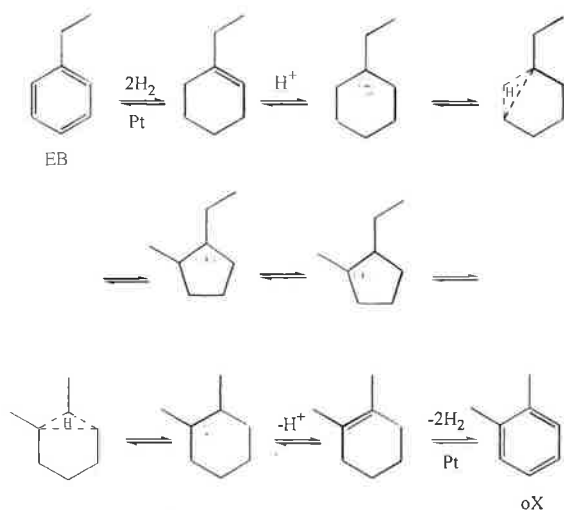
La charge contient principalement du métaxyène et de l'éthylbenzène, de l'orthoxyène en quantité importante s'il

n'est pas séparé et du paraxylène en faible quantité. L'isomérisation des trois xylènes entre eux se produit par un mécanisme monofonctionnel par l'intermédiaire de carbocations. Cette réaction nécessite donc une fonction acide qui est apportée, pratiquement dans tous les cas, par une zéolithe. Le mécanisme monomoléculaire principal proposé, avec formation d'ions benzénium, peut être schématisé de la manière suivante :



L'éthylbenzène peut être soit isomérisé en xylènes, soit désalkylé en benzène selon le catalyseur mis en œuvre.

L'isomérisation de l'éthylbenzène exige la présence simultanée d'une fonction acide et d'une fonction hydrodéshydrogénante. Dans la majorité des cas, le catalyseur est constitué d'une zéolithe et d'un métal noble (le platine). Le mécanisme décrivant cette réaction est le suivant :



La désalkylation de l'éthylbenzène s'effectue par un processus acide : le catalyseur est constitué d'une zéolithe d'ouverture poreuse plus faible que dans le cas précédent et d'un métal dont la fonction est d'hydrogéner l'éthylène, formé par désalkylation de l'éthylbenzène, en éthane pour éviter une ré-alkylation.

Procédés industriels

Ils utilisent des catalyseurs mis en œuvre en lit fixe et opérant en phase vapeur sous pression d'hydrogène. Les gammes de température et de pression sont typiquement de 380-440 °C et 10-20 bar pour les procédés isomérisant l'éthylbenzène et de 400-460 °C et 4-20 bar pour ceux désalkylant l'éthylbenzène. Les quantités relatives des quatre isomères en C₈ à l'équilibre thermodynamique à 400 °C sont données dans le tableau ci-dessous.

Isomère C ₈	% molaire à l'équilibre
EB	7,0 %
pX	23,0 %
mX	47,5 %
oX	22,5 %

Ces pourcentages varient peu avec la température. Il en résulte que la conversion par passe du méta-xylène est faible et le volume du recyclage des aromatiques en C₈ non convertis important (rapport volumique typique recyclage/charge fraîche compris entre 3 et 4).

Les procédés isomérisant l'éthylbenzène sont Octafining (ARCO-Engelhard), Isomar (UOP), Aris (VEB Leuna Werke) et Isolène II (Toray). Les catalyseurs utilisés dans ces procédés sont probablement à base de platine supporté sur un support mixte contenant une proportion non divulguée d'une zéolithe qui est très probablement la mordénite.

Les procédés désalkylant l'éthylbenzène sont Isomar (UOP), MHTI et MHAI (Mobil), Aris (VEB Leuna Werke) et Xylofining (IPCL).

Conclusion

Les unités de séparation du paraxylène et d'isomérisation des C₈ aromatiques sont les pièces maîtresses d'une boucle de production d'aromatiques.

Selon le type d'unité d'isomérisation choisie, on privilégiera soit la production de benzène et de paraxylène, soit la production de paraxylène seule.

Le complexe de production d'aromatiques pourra comporter, en plus de la boucle décrite, d'autres unités de transformations catalytiques de manière à maximiser la production de paraxylène à partir soit de toluène pur (par dismutation), soit d'un mélange de toluène et d'aromatiques en C₉(+) (par transalkylation).

Cette fiche a été préparée avec le concours de **E. Merlen et F. Alario**

Pour en savoir plus :

Alario F., Barraqué M., Marcilly C., « Traitement des essences aromatiques pour la pétrochimie », *Techniques de l'ingénieur* (à paraître) et *L'Actualité Chimique*, 1997, 10, p. 17).



Abonnement à *L'Actualité Chimique* 1997

11 numéros par an

Nom.....Prénom.....

Adresse.....

Code Postal..... Ville..... Pays.....

• **Je désire m'abonner à L'Actualité Chimique pour 1997**

Particuliers/institutions

France.....1 050 F

Étranger.....1 260 F

Étudiants*

France..... 420 F

Étranger..... 630 F

• **Je désire adhérer à la Société Française de Chimie et recevoir un bulletin d'adhésion**

• **Je désire m'abonner à L'Actualité Chimique pour 1997 en tant que membre de la Société Française de Chimie :**

Personnes physiques

Sociétaire en activité.....525 F

Autres catégories.....265 F

Personnes morales

France.....895 F

Étranger.....1 050 F

Joindre obligatoirement un chèque bancaire ou postal à l'ordre de la SFC ou bon de commande.

Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.

e.mail : sfc@sfc.fr

The new "Old Faithful"

the hot springs
of European Chemistry
a geyser of quality

In January 1998, the
chemical societies of
Belgium, Germany,
France, Italy and the
Netherlands will
have combined their
journals:

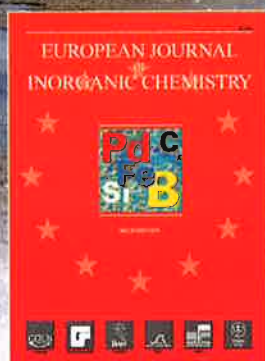
- ★ Chemische Berichte
- ★ Liebigs Annalen
- ★ Bulletin de la
Société Chimique
de France
- ★ Bulletin des
Sociétés
Chimiques Belges
- ★ Gazzetta Chimica
Italiana
- ★ Recueil des
Travaux Chimiques
des Pays-Bas

into:

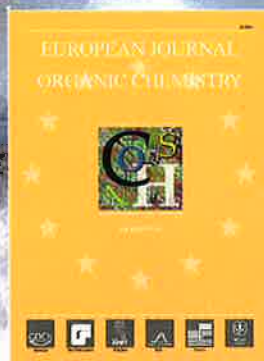
**European Journal of
Inorganic Chemistry**

and

**European Journal of
Organic Chemistry**



European Journal
of Inorganic Chemistry
WILEY-VCH
1998, 12 issues per year.
ISSN 1434-1948



European Journal
of Organic Chemistry
WILEY-VCH
1998, 12 issues per year.
ISSN 1434-193X



A source of
pleasure for
Readers, Authors,
and Librarians,
a geyser of quality
chemistry.

"As a librarian, I welcome
EurJIC and *EurJOC* with
open arms. This is what
we've been demanding for
years: a higher concentra-
tion of information which trans-
lates into less cataloging
and shelf work for us. A
most positive development.
I look forward to
accompanying the impact
these journals will continue
to make."

Prof. Dr. G. Van Hooydonk, Chemist,
Chief Librarian of the University
Library of Ghent, Belgium

"I will be publishing my
work in this quality Euro-
pean forum for full papers."
Prof. Dr. J.H. van Boom, University of
Leiden, The Netherlands

"After years of sending my
work out of the country and
off the continent, I warmly
welcome the superlative
European forum of *EurJOC*
and *EurJIC*."

Prof. Dr. A.J. Kirby, University
Chemical Laboratory, University of
Cambridge, England

Be right at the source, use
this powerful flow of
information for your work.
Ask for more information:
WILEY-VCH
P.O. Box 10 11 61
D-69451 Weinheim,
Germany
Phone: +49/6201/606-458
Fax: +49/6201/606-328
e-mail (Internet):
sales-journals@wiley-vch.de

The new
global
force in
scientific
publishing

 WILEY-VCH