

Un exemple pour illustrer une approche multidisciplinaire de l'enseignement de la chimie :

LE PLOMB TETRAETHYLE

par M. L. BOUGUERRA,
Faculté des Sciences de Tunis.

L'expérience montre que les étudiants sont très intéressés par les manifestations de la chimie dans la vie quotidienne. A cet égard, le plomb tétraéthyle (PTE) — outre l'intérêt intrinsèque des problèmes de chimie qu'il soulève — est un bon exemple par la multiplicité des questions qu'il évoque dans des domaines aussi divers que les économies d'énergie, l'environnement ou l'industrie automobile.

Pour l'enseignant, le plomb tétraéthyle fournit l'occasion d'ouvrir, devant les étudiants, de larges perspectives et de leur montrer les implications parfois inattendues de l'utilisation d'un produit chimique.

Il permet enfin de montrer à l'étudiant — qui peut parfois avoir tendance à considérer la chimie uniquement comme une « matière d'examen » (en Tunisie tout au moins) — la puissance économique et le rôle central que joue notre discipline dans l'activité industrielle et dans la vie contemporaine.

I. UN PROBLEME, UN HOMME ET UN PRODUIT.

1) En 1919, lors de l'assemblée générale de la S.A.E. (Society of Automotive Engineers), C.-F. KETTERING de la « General Motors » lance un appel aux ingénieurs pour résoudre le problème de cliquetis qui empêchait la mise au point des moteurs à fort taux de compression, donc plus efficaces.

Devant le peu d'écho suscité par son appel, il forme sa propre équipe à la tête de laquelle il place Thomas MIDGLEY Jr. Le cliquetis dans les moteurs de voiture est dû à un allumage précoce ou à une combustion trop rapide [1] [2]. Une compression élevée conduit à une économie d'essence car l'efficacité, du point de vue thermodynamique, est plus importante. Mais, plus la compression est élevée, plus important est le cliquetis. Les agents antidétonants comme le PTE sont en mesure de supprimer le cliquetis et

donc d'améliorer le rendement. Ce sont des inhibiteurs de la réaction en chaîne ayant lieu dans le cylindre. Le mécanisme de leur action est encore discuté [3].

La valeur antidétonante d'un carburant est mesurée par son indice d'octane, notion introduite en 1926 par Graham-Edgar d'ETHYL CORP. L'indice d'octane (I.O.) d'un carburant est mesuré au moyen d'un moteur conventionnel qui permet la comparaison du carburant testé au comportement, dans le même moteur, d'un mélange de *n*-heptane et d'isooctane (triméthyl-2,2,4 pentane). Par convention, l'indice d'octane de l'isooctane est 100 et celui du *n*-heptane zéro. Ainsi, lorsqu'une essence testée est comparable à un mélange de 90 % d'isooctane et de 10 % de *n*-heptane, on dira que l'essence en question a un I.O. de 90. Les spécialistes définissent en réalité quatre indices d'octane différents pour décrire les qualités d'une essence (RON, MON, RdON et R + N₂) [4].

2) Dans la pratique, la raffinerie ne livre pas l'essence ayant l'indice d'octane exigé par la loi. Il faut donc avoir recours aux additifs au plomb.

Le plomb tétraéthyle n'a pratiquement qu'un seul et unique débouché : c'est un additif antidétonant de l'essence (*). En fait, la famille des alkylplombs compte encore le tétraméthylplomb introduit seulement en 1960 par ETHYL CORP. et E.-I. DU PONT DE NEMOURS. L'un et l'autre sont couramment utilisés en mélange [5].

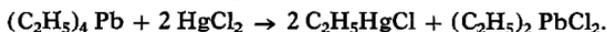
Le PTE a été découvert le 9 décembre 1921 par Thomas MIDGLEY Jr (1889-1944) et commercialisé le 2 février 1923 par General Motors.

L'histoire de cette découverte mérite d'être contée d'abord pour sa valeur comme exemple méthodologique en recherche scientifique et ensuite pour la personnalité de MIDGLEY.

3) MIDGLEY est un ingénieur mécanicien diplômé en 1911 de l'Université Cornell. Il entre en 1916 chez Delco dans l'équipe fondée par KETTERING pour étudier le cliquetis dans le moteur à combustion interne.

MIDGLEY mettra au point un indicateur optique lui permettant, d'une part, d'apprécier quantitativement le phénomène et, d'autre part, de se rendre compte que celui-ci est dû à la détonation plutôt qu'à la combustion du carburant [6]. La littérature rapporte que MIDGLEY essaya 33 000 composés avant de découvrir le PTE.

(*) Le PTE sert cependant aussi dans la préparation des fongicides mercuriques utilisés pour la préservation des semences :



En vérité, MIDGLEY est un fin observateur : il note tout d'abord que le cliquetis diminue quand l'essence est colorée en rouge. Il y ajoutera alors de l'iode et constatera qu'il y a amélioration. Il en déduira que la couleur, absorbant la chaleur, augmente la volatilité du carburant. Las ! Cette théorie s'effondre vite car l'iodure d'éthyle — bien qu'incolore — donne de bien meilleurs résultats que l'iode ! MIDGLEY attribuera alors ces propriétés anti-détonantes de l'iode non plus à la couleur mais à la structure atomique de l'halogène. Bien qu'ayant découvert aussi que l'aniline et divers composés azotés diminuent le cliquetis, MIDGLEY se met à étudier la chimie et finit par obtenir, pour ses recherches, quatre prix dont la prestigieuse Priestley Medal (1941) décernée par l'American Chemical Society dont il sera d'ailleurs président. Bientôt, MIDGLEY découvre un bon antidétonant : l'oxychlorure de sélénium [7] mais le diéthyltellure se révélera de loin meilleur.

Il planifiera alors une approche systématique du problème, basée sur le tableau périodique et tracera une courbe de l'effet antidétonant en fonction du numéro atomique, et en fait, après avoir étudié le dérivé éthylé de l'étain, il sera en mesure de prévoir que le plombtétraéthyle est la clef du problème. Le PTE sera salué comme une très grande découverte et le « New York Times » du 9 janvier 1937 écrira : « Le PTE dans les carburants apportera 50 fois plus de chevaux-vapeur annuellement à la civilisation américaine que le barrage de Boulder ». Depuis, l'argumentation n'a pas varié. Ainsi, au nom de l'économie d'énergie, la firme britannique Octel par exemple, qui fabrique le PTE et le PTM (***) affirme qu'une tonne de plomb (*sic*) permet d'économiser 125 tonnes de pétrole, et elle prédit qu'un passage de 0,4 g/l à 0,15 g/l conduirait la Grande-Bretagne à l'importation de 500 000 tonnes supplémentaires de pétrole brut [11]. Le PTE augmente en effet de 6 % l'efficacité d'un carburant [30] mais son utilisation ne se fait pas sans problème : en 1922 déjà, il a fallu, avant sa mise en vente, une autorisation des autorités sanitaires ; d'autre part, il entraîne des dépôts de plomb dans le moteur et des teneurs élevées en PTE augmentent le risque de destruction des soupapes et des bougies. Il a fallu ajouter au produit du dibromo-1,2-éthane (et de nos jours en plus du dichloro-1,2-éthane) pour permettre son évacuation dans les gaz d'échappement. En outre, le PTE perd de son efficacité si le carburant contient du soufre [2]. En France, le supercarburant contient 0,5 ‰ de PTE soit 0,4 g/l [8]. La CEE recommande 0,15 g/l, valeur en usage en Allemagne Fédérale et que compte adopter la Grande-Bretagne en 1985 mais il n'y a pas d'accord pour une interdiction totale [29].

4) MIDGLEY est un chercheur très productif qui déposera une centaine de brevets durant sa vie. Non content d'avoir découvert

(**) Plomb tétraméthyl.

le PTE, il annoncera en 1930 la découverte du fréon 12 (dichlorodifluorométhane) qui va remplacer comme réfrigérant non toxique, ininflammable, le dioxyde de soufre et l'ammoniac, et dont il fera la découverte en trois jours, guidé aussi par le tableau périodique... et la bonne fortune [6]!

Ironie du sort : les deux familles de produits découvertes par MIDGLEY — alkylplombs et halogénométhanés — sont maintenant au centre de plusieurs chaudes controverses. On reproche aux halogénométhanés de provoquer, par une série de réactions complexes, un appauvrissement de la couche d'ozone qui protège la terre des rayons ultraviolets du soleil [9] [10].

Comme l'utilisation du PTE prenait un essor considérable, MIDGLEY mit au point une méthode d'extraction du brome à partir de l'eau de mer pour répondre à la demande en dibromo-1,2-éthane.

Ainsi, aux U.S.A., on a utilisé 225 000 tonnes de PTE et 8 000 tonnes de PTM en 1962. En 1970, la production y est passée à 566 000 tonnes d'alkylplomb [12].

II. EVOLUTION DES METHODES DE PREPARATION DU PTE.

Le PTE offre à l'enseignant un excellent exemple pour montrer comment, sous l'effet de la demande et du progrès des connaissances en chimie, un procédé chimique évolue comme cela a été montré pour d'autres produits par BROCARD dans le B.U.P. [26] :

A. C'est LÖWIG qui prépare le premier en 1853 le PTE par action de l'alliage Na-Pb sur l'iodure d'éthyle. Le chimiste français CAHOURS améliore ce procédé.

B. Bien évidemment, on peut utiliser la réaction de GRIGNARD : $4 C_2H_5MgBr + 2 PbCl_2 \rightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 4 MgClBr + Pb$.

C. Lorsqu'en 1923 le PTE a été adopté comme anti-détonant, KRAUS et CALLIS adaptèrent la réaction de LÖWIG et CAHOURS pour une production commerciale à grande échelle [13] qui peut être schématisée par la réaction :



En réalité, la réaction est beaucoup moins simple que ne le laisse penser cette équation.

a) Le procédé « marche » en discontinu. Ce n'est qu'en 1957 que DU PONT arrivera à mettre au point le procédé en continu, beaucoup plus intéressant pour l'industriel.

b) L'industrie utilisait pour la première fois, à grande échelle, un organométallique (nécessité d'éviter l'air, l'humidité, etc.).

c) On voit que moins de 25 % du plomb de l'alliage passe dans l'organométallique d'où la nécessité du recyclage.

d) La réaction serait radicalaire, les radicaux éthyles attaquant le plomb peuvent aussi conduire au butane, à l'éthane et à l'éthylène.

e) Le PTE est thermiquement instable et la réaction doit être très soigneusement contrôlée.

f) Les fuites doivent être rigoureusement évitées étant donné la haute toxicité du produit (limite maximum tolérable dans l'air : 0,075 mg/m³) et sa facile absorption par la peau [14].

D. Mais, en 1965, va se produire une innovation radicale : la société américaine NALCO utilise un procédé électrochimique. Ce procédé est un exemple de l'utilisation industrielle de l'électrochimie organique en milieu non aqueux [15] [16], et il va consacrer, avec le procédé Baizer d'obtention de l'adiponitrile, l'entrée en force de l'électrochimie organique dans l'industrie. On électrolyse un organomagnésien sur anode de plomb qui sert comme électrode et comme réactif [17]. ZIEGLER avait déjà décrit en 1955 [18] une méthode électrochimique d'obtention du PTE : il électrolysait sur anode de plomb le produit liquide Na (Et₃AlF), Et₃Al.

III. LE PLOMBTETRAETHYLE ET L'ENVIRONNEMENT.

A. Il est maintenant établi que 90 % du plomb existant dans l'environnement provient des alkylplombs contenus dans l'essence. Une étude approfondie [19] conduite sur les Grands Lacs américains a montré que le plomb contenu dans le lac Ontario provenait à 98,7 % de sources mobiles (essentiellement les voitures), de même, une étude des eaux de pluie de la ville de Portland a montré que les eaux des quartiers commerciaux, où la circulation automobile est la plus importante, étaient plus chargées en plomb que celles des quartiers résidentiels.

Dans la plupart des pays industrialisés, des actions vigoureuses sont entreprises pour faire baisser la teneur du plomb dans l'essence, donc dans l'environnement. Ainsi, aux Etats-Unis, une réduction graduelle a été décidée en 1973 devant conduire à une teneur de 0,5 g/gallon (0,11 g/l) au 1-1-1979. C'est là une décision lourde de conséquences. En voici quelques-unes :

1° En vue d'améliorer la qualité de l'air (Clean Air Act), un grand nombre de voitures sont à présent dotées de convertisseurs catalytiques permettant d'abaisser la nocivité des gaz

d'échappement. Ces voitures ne peuvent utiliser d'essence au plomb, celui-ci ayant la propriété d'inactiver les catalyseurs au platine. Il faut donc procurer à ces voitures de l'essence sans plomb et donc en approvisionner les stations-services. DU PONT, le premier producteur de PTE aux U.S.A., ainsi qu'ETHYL CORP., avaient bien essayé pourtant de mettre au point, mais sans succès, un catalyseur au Pt-Pd du type perovskite non désactivé par le plomb [4].

2° La plupart des voitures actuellement en service ne peuvent utiliser que des essences à haut indice d'octane. Mais on peut améliorer l'indice d'octane par l'addition de composés aromatiques à l'essence. Or, ajouter des aromatiques à l'essence nécessite, de la part de l'industrie de raffinage et de l'industrie pétrochimique, des changements importants dans la conduite des opérations de raffinage de brut et amène des modifications significatives dans la structure des marchés d'un grand nombre des produits chimiques industriels de base.

3° Une bataille juridique suivit la décision de réduire la teneur en plomb du carburant auto. On prétendait qu'il n'y avait pas de preuve de la nocivité du plomb. Après maintes péripéties, la Cour Suprême américaine trancha en juin 1976 par une décision historique en disant que, dans le cas d'espèce, il n'était pas nécessaire d'établir rigoureusement la preuve de la cause à l'effet. Cependant, devant l'incapacité de l'industrie à fournir les composés aromatiques en quantité suffisante pour remplacer le plomb-tétraéthyle dans l'essence, un délai de grâce a été accordé aux raffineurs.

4° Cette décision a amené un regain d'intérêt pour le moteur Diesel, le moteur rotatif et surtout le moteur Honda (1975) qui demande un mélange très riche près de l'étincelle pour faciliter l'allumage et un mélange pauvre dans le reste du cylindre. A plus long terme, on s'intéressera sûrement aux turbines à gaz et aux moteurs du type Rankine, Sterling,... Tous ces moteurs sont nettement moins polluants que le moteur à explosion.

5° Partout, on accorde à présent un intérêt soutenu aux transports en commun aux dépens du transport individuel plus polluant, plus cher et plus gourmand en carburant. On voit, par ce rapide panorama, ce que cette diminution du plomb dans l'essence pose comme problèmes graves à l'industrie automobile et à la pétrochimie. Ces problèmes mettent en jeu de formidables intérêts et constituent d'impressionnants défis économiques.

B. Le plomb dans le sang : Dans les années soixante, aux Etats-Unis, un certain nombre de cas d'empoisonnement par le

plomb chez des enfants habitant, en particulier, des quartiers déshérités, a été décrit. Un programme fédéral fut mis sur pied et s'attaqua surtout aux peintures au plomb que l'on croyait responsables des taux élevés de plomb dans le sang des enfants âgés de 2 à 14 ans.

Entre 1971 et 1977, 1,8 million d'enfants américains furent suivis dans le cadre de ce programme et 7 % d'entre eux accusèrent un taux élevé de plomb dans le sang (un taux de 30 à 40 microgrammes pour 100 cm³ de sang est considéré comme élevé). Pour l'année 1970, à New York, on a montré la variation de ce taux en fonction de la quantité d'essence au plomb vendue. Ainsi, tout au moins pour la ville de New York, il apparaîtrait que le taux de plomb dans le sang des enfants serait en relation avec la quantité d'essence au plomb utilisée dans l'enceinte de la ville.

C. EHRlich [20] estime qu'aux alentours des années 70, les émissions de PTE dans l'atmosphère étaient de l'ordre de 400 000 t/an, ces émissions ayant crû de 415 % pour la période allant de 1946 à 1968. Le même auteur affirme que la concentration en plomb des océans a été multipliée par 3 ou 5 depuis l'introduction des additifs au plomb et que ceux-ci, polluant l'atmosphère, finissent par contaminer les eaux de l'écosystème tout entier.

D. A l'occasion du naufrage d'un navire transportant 325 t de PTE dans l'Adriatique en 1974, un meeting scientifique organisé par l'O.T.A.N. à Venise en 1976 révéla le manque flagrant de connaissances concernant les effets à long terme des alkyl-plombs [21].

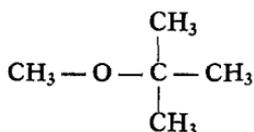
E. En Grande-Bretagne, le problème du plomb dans l'environnement a donné lieu à un rapport émanant d'une commission royale (Lawther report) qui, en 1980, s'est penchée en particulier sur ses effets sur la santé. On a même attribué à des teneurs anormales de plomb dans le sang le Q.I. abaissé de certains élèves. Inutile de dire que ce type de résultats est très controversé.

F. Y a-t-il des substituts au PTE ?

1° Depuis 1958, on a essayé de substituer au PTE le méthylcyclopentadiénylmanganèse tricarbonyl ou MMT. Mais le MMT conduirait à des dépôts dans les cylindres ; il augmente les émissions d'hydrocarbures et les particules dans les gaz d'échappement.

2° On s'est intéressé à un certain nombre de composés oxygénés pour améliorer l'indice d'octane d'un carburant sans

passer par le PTE, notamment des alcools et des éthers. L'éther méthyltertiobutylique (MTBE en anglais) semble prometteur [22]



non seulement en augmentant l'I.O. mais en permettant d'utiliser des mélanges méthanol-essence. L'Italie, l'Allemagne Fédérale et les U.S.A. ont commencé à utiliser le produit. Aux U.S.A., SunCo a procédé à des tests couronnés de succès sur l'Oxinol-50, mélange 50-50 de méthanol et d'une essence au MTBE [23]. Cependant, un fabricant de PTE anglais affirme que la disparition des alkyl-plombs en Grande-Bretagne nécessiterait 3,6 millions de tonnes de MTBE et que la valeur de cette production serait dix fois plus élevée que celle du PTE [11] et devrait être payée par les automobilistes. Une approche avantageuse a cependant été décrite [31].

IV. EXERCICES ET MANIPULATIONS SUR LE PTE.

* En relation avec le problème du PTE, nous présentons aux étudiants un certain nombre de manipulations [24] et d'exercices [20] [25].

Signalons ici que la belle expérience des miroirs de PANETH est réalisable avec le PTM.

* Nos étudiants ont procédé à la détection qualitative du plomb dans les gaz d'échappement [24 a] et dans la poussière d'une route nationale et de divers garages. Ils ont aussi déterminé par titrimétrie (avec l'EDTA en présence de xylénol orange comme indicateur) [24 b] la concentration du plomb dans les essences tunisiennes et ont trouvé des résultats en accord, dans l'ensemble, avec ceux des raffineurs.

* Pour rester avec l'œuvre de MIDGLEY, nos étudiants ont eu à réfléchir sur l'exercice proposé par CAMPBELL sur les halo-méthanés [27] et ont injecté en chromatographie en phase gazeuse le propellant d'une bombe de détachant [28].

** Le texte en français des exercices et de leurs solutions ainsi que celui des manipulations peut être fourni sur demande à tout collègue intéressé.

V. CONCLUSION.

Nous avons vérifié, une fois de plus, l'intérêt des étudiants pour cette approche de la chimie au moyen de problèmes « réels » qui évoquent des questions d'économie, de fabrication, de réglementation et d'écologie.

Cette approche a l'avantage de donner une image globale de notre discipline plus proche de la pratique quotidienne et de nature à mieux armer l'étudiant dans la vie professionnelle.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. RIECHE. — *Outline of industrial organic chemistry*, Butterworth London, 1964.
- [2] P. WUITHIER. — *Le pétrole : raffinage et génie chimique*, tome 1, Technip Paris, 1972.
- [3] K.-W. WINNACKER et L. KUCHLER. — *Chimie industrielle et appliquée*, éditions Eyrolles Paris, 1966.
- [4] *Chemical and Engineering News* du 6 février 1978, p. 12.
- [5] Réf. 2, p. 26.
- [6] a) *Chemical and Engineering News* du 14 septembre 1981, p. 76.
b) M.-C. NAGEL. — *J. of Chem., Educ.* 58, 6, juin 1981, p. 496.
- [7] A.-B. GARRETT. — *J. of Chem. Educ.* 39, 8, août 1962, p. 414.
- [8] *Le Monde*, du 9 juillet 1983.
- [9] W. SINN. — *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 47 p. 93-118, 1980, et p. 1-23, 1981.
- [10] a) J.-W. BINKO et T.-J. LECK. — *Nature*, 260, 4 mars 1976, p. 8.
b) M.-J. MOLINA et F.-S. ROWLAND. — *Nature*, 249, 28 juin 1974, p. 810.
c) A.-L. HAMMOND et T.-H. MAUGH II. — *Science* 335, 250, octobre 1974.
- [11] *Do you know enough about the lead controversy?* The associated Octel Cy Ltd London, march 1982.
- [12] A. TURK, J. TURK et J.-T. WITTES. — *Ecology, pollution and environment*, W.-B. Saunders Cy Ed Philadelphia, 1972.
- [13] KIRK OTHMER. — *Encyclopedia of chemical Technology*, vol. 12, p. 282-294, Interscience Publishers New York, 1973.

- [14] MERCK INDEX. — 9th edition Article 8921, Merck and Co, Rahway NJ U.S.A., 1976.
- [15] G. CAUQUIS. — *Bul. Soc. Chim. France*, février 1966, p. 469.
- [16] E. LAVIRON. — *L'Actualité chimique*, juin 1974, p. 11.
- [17] a) E. BAIZER. — *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker Ed. New York, 1973.
b) J.-H. WAGNENKNECHT. — *J. of Chem. Ed.* 60, 4, avril 1983, p. 271.
- [18] K. ZIEGLER, H. GELLERT, K. ZOSEL, W. LEJMKUHL et W. PFOHL. — *Angew. Chemie*, 1955, 67, 424.
- [19] *The 10th Annual Report of the Council of Environment quality*, december 1973, U.S. Gvt Printing Office Washington DC.
- [20] P. EHRlich, A. EHRlich et J. HOLDEN. — *Ecoscience*, Freeman ed., San Francisco, 1977.
- [21] *Environmental Science and Technology*, 13, n° 7, july 1979, p. 849.
- [22] B. TANIGUCHI et R.-T. JOHNSON. — *Chemtech*, august 1979, p. 502.
- [23] *Chemical and Engineering News*, november 22, 1982, p. 28.
- [24] a) K.-N. CARTER. — *J. of Chem. Ed.*, 1978, p. 64.
b) S.-L. WATT, T.-M. MARTINS, M.-A. CHAMBERLIN et P. MLASWICH. — *J. of Chem. Ed.* 54, 4, avril 1977, p. 262.
c) J.-M. BILLS, K.-S. BRIER, L.-G. DANKS, F.-J. KRISTINE, S.-J. TURCO, K.-S. TIMMERMEN, S.-M. DIVERLBISS et S.-L. TACKETT. — *J. of Chem. Ed.* 49, n° 10, octobre 1972, p. 715.
- [25] J.-A. CAMPBELL. — *J. of Chem. Ed.*, 54, n° 10, octobre 1977, p. 622.
- [26] M. BROCARD. — *Bull. Union des Physiciens*, 1972, p. 397-419.
- [27] J.-A. CAMPBELL. — *J. of Chem. Ed.*, 54, 11, novembre 1977, p. 678.
- [28] J.-M. MILLER. — *J. of Chem. Ed.* 54, 12, décembre 1977, p. 735.
- [29] *New Scientist.*, 23 juin 1983, p. 840.
- [30] H.-M. STONE. — *J. of Chem. Ed.*, 58, 9, septembre 1981, p. 722.
- [31] *Chemical and Engineering News*, 14 juillet 1980, p. 26.
-