

LE CARBONE

JUICHI BAINVEL-SATO, PIERRE NEHLIG

L'élément carbone occupe une place particulière en chimie, il est présent dans de nombreux phénomènes naturels et a de multiples usages pour l'homme. Il est au cœur des problématiques environnementales actuelles. L'homme rejette massivement du dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre. La compréhension du cycle du carbone est nécessaire pour comprendre quel est le devenir de ces apports de CO_2 . Le cycle du carbone explique également la formation du pétrole, dont sont extraits les hydrocarbures, source majeure d'énergie pour l'homme. Les hydrocarbures peuvent aussi être synthétisés par Fischer Tropsch. Ce procédé revient à la mode et les recherches pour son optimisation se multiplient. Le carbone est également connu indirectement par la métallurgie. Le diagramme d'Ellingham peut à lui seul expliquer toute l'histoire de la métallurgie. Une application essentielle du carbone pour les historiens est la datation au carbone 14. Outre les isotopes, le carbone a différentes formes : ses variétés allotropiques. Elles ont des propriétés différentes qui leur confèrent de multiples applications pour l'homme. De nouvelles applications apparaissent également avec les nouveaux allotropes du carbone récemment synthétisés : nanotubes, fullerène, points de carbone...

1. INTRODUCTION

Le carbone est l'élément central sur lequel se base la vie sur Terre. Bien qu'il ne soit présent qu'à 0,048% dans la croûte terrestre, ses propriétés en font un élément essentiel à la vie [1]. Ses propriétés lui confèrent également une variété impressionnante d'utilisations pour l'Homme, mais aussi dans la nature. Notre connaissance du carbone commence dès la préhistoire sous forme de charbon et de suie. Cependant, c'est Lavoisier qui l'identifiera le premier comme un élément en 1772 et le nomme carbone, dont l'étymologie provient de charbon [2]. L'Homme l'utilise sans cesse au cours de son histoire de nombreuses manières : charbon et pétrole pour l'énergie, graphite pour les crayons, et ses formes aux degrés d'oxydation différents expliquent l'histoire de la métallurgie... Aujourd'hui encore, des formes du carbone récemment découvertes promettent une large diversité d'application. Ainsi, la chimie du carbone est indissociable des avancées historiques de l'Homme, mais elle s'ancre également dans le présent et l'avenir. Si toutefois on devait s'intéresser à une chimie plus ancienne, il faudrait remonter plus loin dans le temps que l'histoire de l'Homme et étudier un phénomène immuable : le cycle du carbone. Dans cet article, nous résumons les connaissances autour de grands thèmes dont le carbone à l'état inorganique est au cœur.

2. LE CARBONE ET LA NATURE

De la même manière qu'il existe un cycle de l'eau, un cycle du carbone décrit les différents flux et réservoirs de

carbone sur Terre. Ce cycle est essentiel pour comprendre les enjeux énergétiques des hydrocarbures ainsi que les enjeux environnementaux actuels. En effet, la compréhension de ce système constitué d'innombrables mécanismes pourrait permettre de prédire les conséquences à long termes de nos émissions de dioxyde de carbone [3].

2.1. Les réservoirs

On peut décompter 4 réservoirs principaux stockant le carbone terrestre. L'atmosphère contient 750 Gt de carbone (Figure (1)) (Gt correspond à 10^9 tonnes). La biosphère est constituée de l'ensemble des êtres vivants terrestres, elle stocke 2000 Gt de carbone (Figure (1)). L'hydrosphère est constituée par les océans et les organismes vivant qu'ils contiennent, représentant 39000 Gt de carbone (Figure (1)). Enfin, la lithosphère, qui est constituée de la croûte terrestre ainsi que d'une partie du manteau, contient l'écrasante majorité du carbone : 80000 Gt de carbone (Figure (1)). Cette quantité a son importance dans les effets à long terme des émissions humaines, car nous allons voir que la lithosphère échange peu avec les autres réservoirs.

2.2. Les flux de carbone

Le cycle du carbone est constitué de réservoirs mais surtout de flux entre ces différents réservoirs. Ce sont ces flux faisant intervenir de nombreux et complexes mécanismes chimiques qui permettent de comprendre le fonctionnement du cycle du carbone.

Cycle du carbone

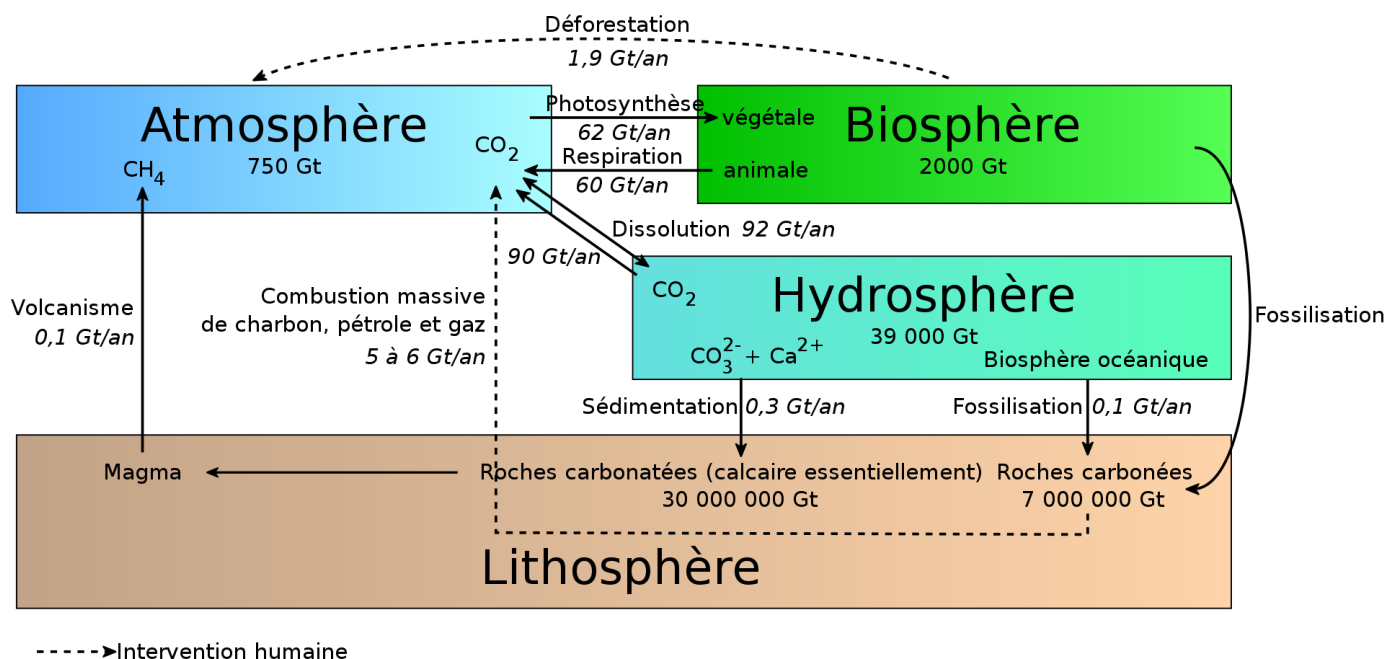


Fig. 1 Schéma général du cycle du carbone [4].

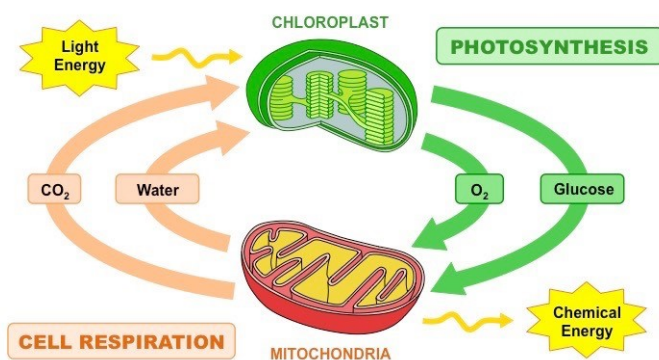
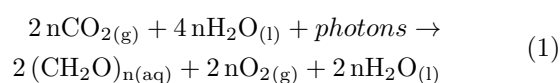


Fig. 2 Echanges atmosphère biosphère : photosynthèse et respiration cellulaire [8].

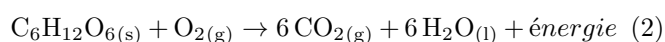
2.2.1. Flux de carbone entre l'atmosphère et la biosphère

La respiration cellulaire est le principal flux de carbone de la biosphère vers l'atmosphère. Inversement, la photosynthèse transporte le carbone de l'atmosphère à la biosphère. Elle capte le CO₂ de l'atmosphère et de l'eau pour le convertir en glucide (principalement du glucose) (voir glossaire) et O₂ (Équation (1)) [5]. La photosynthèse est composée de nombreuses réactions qui utilisent l'énergie solaire (Figure (2)). En effet, le CO₂ est extrêmement stable, les réactions se produisant sont donc endothermiques et ont besoin d'un apport d'énergie pour se produire. La photosynthèse se déroule en deux étapes, la photolyse de l'eau, c'est-à-dire sa décomposition en oxygène et hydrogène, et le cycle de Calvin englobant plusieurs réactions menant au glucose [6]. La photosynthèse peut être résumé par le bilan global de l'équation (1).



Les organismes réalisant la photosynthèse sont appelés des producteurs primaires, car ils convertissent des molécules inorganiques en molécules organiques. Ces molécules organiques seront utilisées par les producteurs secondaires, tels que nous, ne pouvant produire eux-mêmes les molécules organiques à partir de molécules inorganiques [7]. Ce terme de producteur primaire illustre l'importance du mécanisme de la photosynthèse pour la vie animale.

La respiration cellulaire utilise le glucose et l'O₂ produit par photosynthèse pour synthétiser de l'ATP. L'ATP est une molécule extrêmement importante pour l'organisme, car l'hydrolyse de cette molécule produit l'énergie chimique permettant le transport de molécules, la biosynthèse... La respiration cellulaire est elle aussi constituée de nombreuses réactions. On peut les décomposer en trois parties : la glycolyse convertissant le glucose en pyruvate, l'oxydation du pyruvate en acétyl CoA et NADH, et le cycle de Krebs qui permet l'oxydation de l'acétyl CoA en ATP [9]. Du dioxyde de carbone et de l'eau sont également rejetés dans l'atmosphère, ce qui ferme le cycle. Le bilan global après hydrolyse de l'ATP donne alors l'équation (2) [9] :



2.2.2. Flux de carbone entre l'atmosphère et les océans

Pour comprendre les flux de carbone entre l'atmosphère et l'océan, il faut s'intéresser aux différentes formes

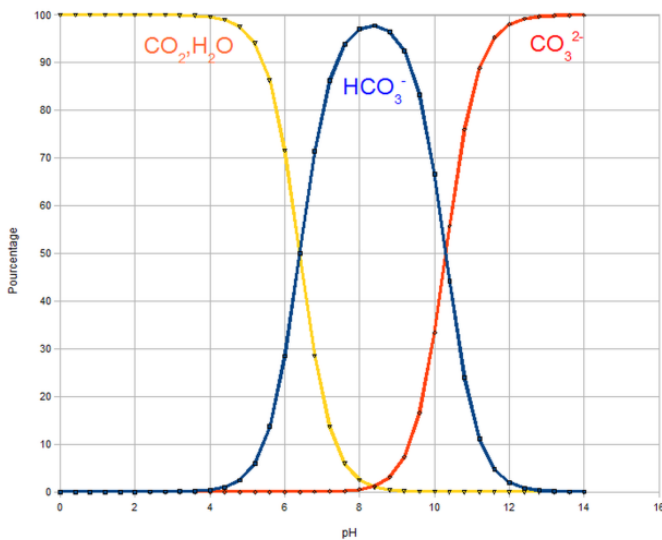


Fig. 3 Diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basique provenant du CO₂ dissout [10].

du carbone se trouvant dans l'océan. Le pH de l'océan étant actuellement d'environ 8.1, l'ion hydrogénocarbonate HCO₃⁻ représente plus de 90% du carbone dans l'océan (Figure (3)). Il est en équilibre acido basique avec les formes H₂CO₃ acide carbonique et CO₃²⁻ ion carbonate. L'apport en carbone de l'atmosphère à l'océan se fait par dissolution du CO₂ atmosphérique dans l'eau. La réaction inverse est l'évaporation du carbone dissout dans l'eau [3]. Avec l'augmentation en CO₂ dans l'atmosphère, l'équilibre entre CO₂ dans l'atmosphère et CO₂ dissout est déplacé vers la dissolution du CO₂. Ce CO₂ dissout s'hydrate en acide carbonique, et l'augmentation de la concentration en acide carbonique fait diminuer le pH [1]. C'est ce qu'on appelle l'acidification des océans. Cette acidification a des conséquences sur la faune marine. La concentration en HCO₃⁻ diminue, or les organismes créent une coquille selon la réaction équation (3), réaction acidifiant légèrement l'océan. Les coraux et les organismes à coquille sont impactés, dérégulant ainsi l'ensemble de l'écosystème [11].



2.2.3. Flux de carbone entre les océans et la lithosphère

L'hydrosphère échange du carbone en moindre quantité avec la lithosphère. Le volcanisme renvoie une partie du carbone de la lithosphère dans l'atmosphère et le carbone est apporté à la lithosphère par sédimentation et fossilisation [3]. Après leur mort, les organismes possédant des parties dures, majoritairement en carbonate de calcium, s'accumulent au fond de l'océan et le carbonate de calcium forme du calcaire [5]. Ce phénomène est appelé sédimentation, c'est-à-dire l'accumulation du carbone inorganique au fond de l'océan. La fossilisation correspond quant à elle aux dépôts du carbone organique au fond de l'océan. Ces dépôts sont causés par les organismes vivants marins s'accumulant après leur mort au fond de l'océan [12]. Leur matière organique subit de nombreuses transformations que nous détaillerons dans la partie suivante. Ce processus est très lent à notre échelle, seulement 0.4 Gt par an

(Figure (1)), mais à des échelles de temps géologiques crée des réserves de carbone importantes : 80000 Gt stockées depuis la naissance de la Terre (Figure (1)). Ainsi l'utilisation des ressources fossiles déséquilibre le cycle en retirant une quantité importante de carbone d'un réservoir stable.

2.3. Un cycle qui s'autorégule

Il faut voir ce cycle comme un ensemble de vases communicants qui s'autorégulent. Ainsi même en ajoutant du CO₂ dans l'atmosphère, il devrait être possible de revenir à l'état initial précédant l'ajout en CO₂, en termes de température et de pH de l'océan. De nombreux mécanismes permettent cette auto-régulation.

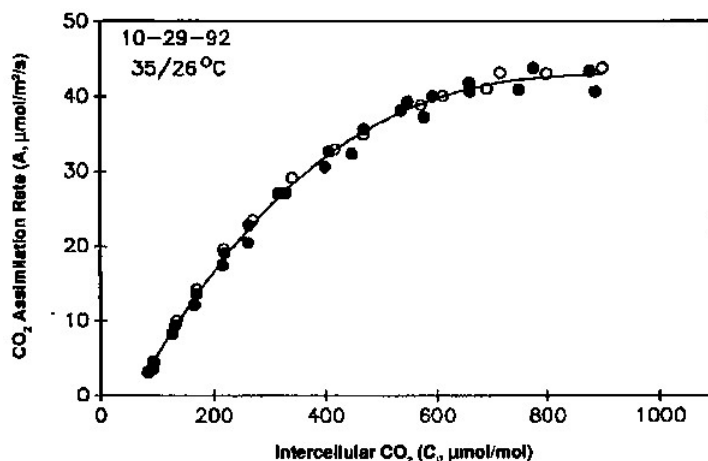


Fig. 4 Effet de fertilisation du CO₂, taux d'assimilation du CO₂ par photosynthèse en fonction du CO₂ intercellulaire [13].

L'effet fertilisant du CO₂ explique que plus la concentration en CO₂ dans l'atmosphère est importante, plus le mécanisme de photosynthèse est favorisé comme le montre la (Figure (4)).

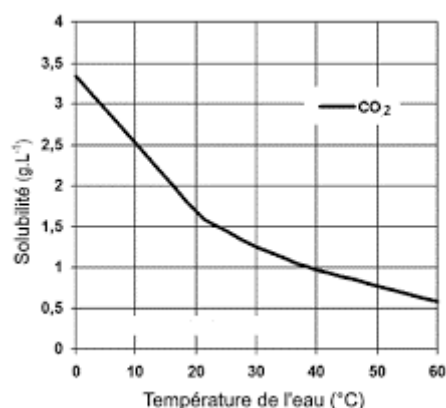
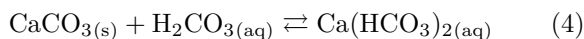


Fig. 5 Solubilité du CO₂ en fonction de la température [14].

La solubilité dans l'eau décroît avec la température (Figure (5)). Cette propriété particulière du CO₂ peut être vue comme une rétroaction contrant l'acidification des océans : plus la température augmente, moins le CO₂ est

dissout dans l'océan donc on peut supposer que l'acidification des océans est un phénomène qui va être limité par le réchauffement climatique.



La réaction donnée par l'équation (4) permet une autre réaction intéressante. La consommation d'acide carbonique basifie l'océan [15]. Le CO_2 est alors plus facilement dissout. En effet la diminution en acide carbonique dans l'océan déplace l'équilibre entre le CO_2 atmosphérique et le CO_2 dissout vers la dissolution. Toutefois cette réaction consomme du carbonate de calcium, indispensable à de nombreux organismes vivants comme indiqué par l'équation (3). Tous les mécanismes de réaction n'ont pas été décrits, on ne connaît pas non plus toutes leurs subtilités. Toutefois, les effets de ces mécanismes ne se perçoivent que pour des échelles de temps géologiques. Les rejets humains de CO_2 sont bien trop rapides pour pouvoir observer aujourd'hui un contre effet de cette régulation [3].

3. LE CARBONE SOURCE D'ÉNERGIE

Les hydrocarbures jouent un rôle majeur dans le besoin des ressources énergétiques de l'homme, il satisfait 30% des besoins énergétiques de l'homme [16]. Nos véhicules fonctionnent grâce à eux, tout comme le chauffage, mais aussi les matières plastiques pour ne citer que ces applications.

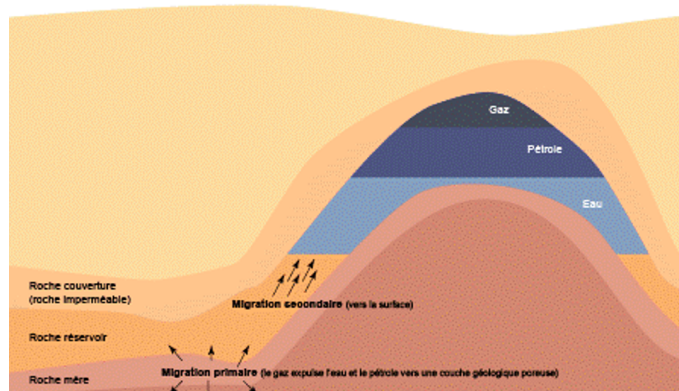


Fig. 6 Formation du pétrole brut [17].

Pour comprendre la formation du pétrole, il faut regarder ce qui arrive après la mort des organismes vivants : le phénomène de fossilisation. D'abord des bactéries consomment en partie l'azote et l'oxygène, le mélange obtenu est appelé kérogène [18]. Ensuite, avec l'enfouissement impliquant des pressions croissantes, la matière inorganique forme des roches. Le kérogène se retrouve alors emprisonné dans ces roches, qu'on appelle roches mères (Figure (6)). L'enfouissement de cette roche expose le kérogène à des pressions et températures croissantes, causant des réactions de pyrolyse. Il s'agit de la cassure de liaisons covalentes, créant des hydrocarbures avec un plus petit nombre d'atomes et éliminant encore des résidus d'oxygène pour former de l'eau et du CO_2 . Le pétrole brut est le nom donné à ce mélange d'hydrocarbures [12]. À une

certaine profondeur, la roche mère se fissure sous les pressions importantes et le pétrole s'éparpille autour, c'est la migration primaire [19]. Mais il est aussi possible que le pétrole, de plus faible densité que l'eau, puisse migrer et remonter à la surface : c'est la migration secondaire. Lorsqu'il est bloqué par une roche imperméable, le pétrole reste dans une roche réservoir qui va pouvoir être exploitée par les exploitations pétrolières [19].

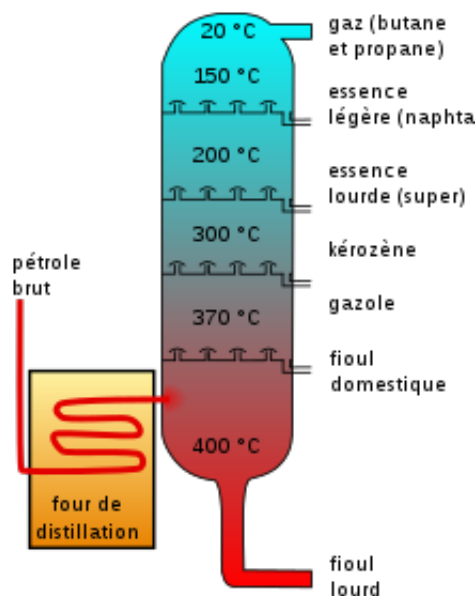


Fig. 7 Les différents mélanges d'hydrocarbure après leur passage dans la colonne à distiller [20].

Pour obtenir ces hydrocarbures, on extrait le pétrole brut des roches réservoirs. Le pétrole brut étant un mélange de différents hydrocarbures avec des impuretés résiduelles (des atomes de soufre et d'azote principalement), ils sont alors envoyés à une raffinerie, où ils vont être séparés par distillation et ainsi purifiés des impuretés [20]. Le raffinage permet d'obtenir 5 mélanges d'hydrocarbures (Figure (7)). Sortent d'abord de la colonne les hydrocarbures avec un plus faible point d'ébullition, soit les molécules avec un nombre de carbone plus faible. Un mélange gazeux à température ambiante est d'abord extrait, allant de 1 à 4 atomes de carbone. Le propane et le butane sont notamment utilisés comme combustibles à usage domestique. Ensuite, jusqu'à 145°C, sont récupérées des molécules ayant entre 5 et 10 atomes de carbone, appelées les naphtas. L'essence de nos voitures provient du naphta. Entre 145 et 230°C, on extrait le kérosène : des molécules avec entre 11 et 15 atomes de carbone, utilisées comme carburant. Entre 230 et 360°C, les gazoles qui ont entre 15 et 20 atomes de carbone, sortent de la colonne, ils sont aussi utilisés comme carburant. Enfin ce qui reste est trop lourd pour être volatilisé sans craquage thermique. On appelle cela le résidu atmosphérique. Il va être distillé à pression réduite afin de baisser la température d'ébullition. Cette méthode permet d'obtenir du naphta et du gazole, ce qui reste au fond de la colonne est utilisé comme bitume et fuel [21].

Cependant, avec l'augmentation du coût du pétrole, il devient de plus en plus intéressant d'en obtenir par une autre voie. La synthèse de Fischer Tropsch se présente

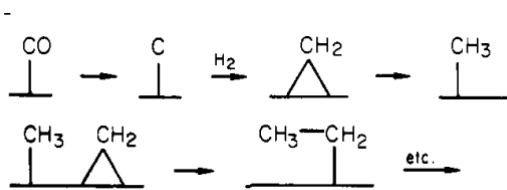
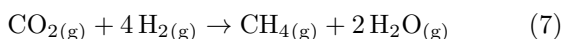
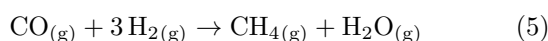
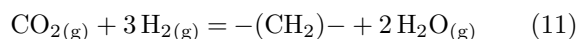
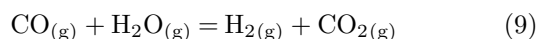
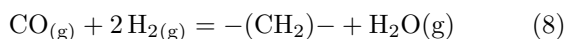


Fig. 8 Mécanisme Fischer Tropsch, les liaisons C-C du produit sont produites par polymérisation de fragments de CH₂ sur la surface métallique [27].

alors comme une alternative intéressante. Historiquement, ce procédé n'a été utilisé principalement que par les forces de l'axe lors de la Seconde guerre mondiale, à cause de leur pénurie de pétrole; et par l'Afrique du Sud durant l'apartheid, de par leur isolement et leur importante réserve de charbon [22]. Cette faible utilisation s'explique par le coût élevé des installations, rendant la synthèse d'hydrocarbures par le procédé Fischer Tropsch moins rentable que l'extraction du pétrole brut [23]. Cette synthèse produit un mélange d'hydrocarbures à partir d'un mélange de CO et H₂ qu'on appelle syngas. Ce mélange peut être obtenu à partir de différents produits initiaux contenant du carbone. Il peut s'agir de charbon, mais aussi de biomasse ou de matières plastiques donnant une dimension plus verte à la synthèse. La matière carbonée est gazéifiée, c'est-à-dire qu'elle est chauffée dans une atmosphère pauvre en dioxygène. Des réactions de pyrolyse et de combustion ont lieu, et en adoptant les bonnes conditions de température, le syngas est obtenu [24]. Lors de la synthèse de Fischer Tropsch, plusieurs réactions se déroulent suivant les équations (7) et (11), le mécanisme rendant compte de la formation des hydrocarbures a été élucidé (Figure (8)). Le produit thermodynamique est le méthane, il est produit suivant les équations (5) et (6).



Cependant, le méthane produit dans l'équation (7) n'est pas ce que souhaite l'industrie, par conséquent la réaction est catalysée. Sous contrôle cinétique, des mécanismes similaires à une polymérisation se produisent suivant les équations (??), [23].



Ici $-(\text{CH}_2)-$ désigne le carbone lié au catalyseur (Figure (8)). L'enthalpie globale de l'ensemble des réactions est de -150 kJ/mol, la réaction est donc exothermique [23]. Globalement, le nombre de moles de gaz est réduit. Les réactions seront donc favorisées à haute pression d'après la loi de Le Chatelier et à basse température.

Ainsi, cinétiquement la formation de longues chaînes carbonées est favorisée. La synthèse de Fischer Tropsch

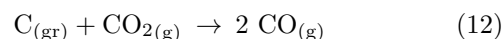
utilise donc un catalyseur métallique, généralement du fer ou du cobalt qui permettent l'accrochage de CH₂ et la polymérisation. Les proportions en différents hydrocarbures en sortie dépendent du catalyseur, des conditions de réaction et du réacteur [25]. C'est pourquoi de nombreuses études sont menées pour optimiser le procédé [26]. Toutefois outre le coût d'installation important, l'empreinte CO₂ de la synthèse est importante, comme on peut le voir dans ces équations. Et elle n'est égale ou moins importante à celle de l'extraction du pétrole que lorsque le syngas est synthétisé à partir de biomasse ou de matières plastiques [23].

4. L'OXYDORÉDUCTION DU CARBONE

Les métaux ont joué un rôle clé dans le progrès technologique humain. Des premières fontes d'or près de 6000 ans avant J.C. jusqu'au supraconducteur à la pointe de la technologie actuelle, la capacité de l'Homme à exploiter les métaux a grandement évolué.

4.1. Extraction des métaux

En 1905, le chimiste français Octave Boudouard a été le premier à identifier la réaction de réduction de dioxyde de carbone par le carbone en monoxyde de carbone à haute température suivant l'équation (12) [2].



Il remarque que l'équilibre chimique qui s'établit entre ces composés est dépendant de la température et de la pression. Par les relations de la thermochimie, ainsi que par des approximations concernant l'indépendance par rapport à la température de l'entropie de réaction ainsi que de l'enthalpie de réaction, Ellingham établit au XIX^e siècle [1], la relation (13) :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ \quad (13)$$

Or pour la réaction (12), l'enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^\circ$ est positive. Elle est donc favorisée à haute température comme le montre la figure (Figure (9)).

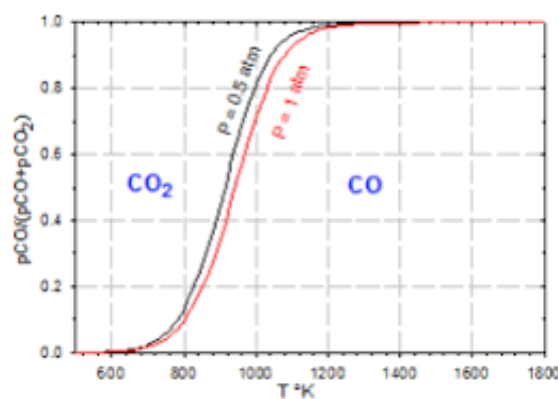


Fig. 9 Équilibre chimique entre le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone en fonction de la température [28].

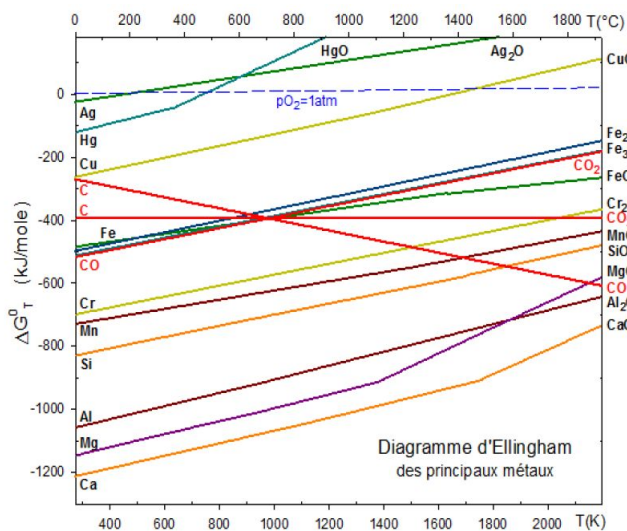


Fig. 11 Diagramme d'Ellingham [28].

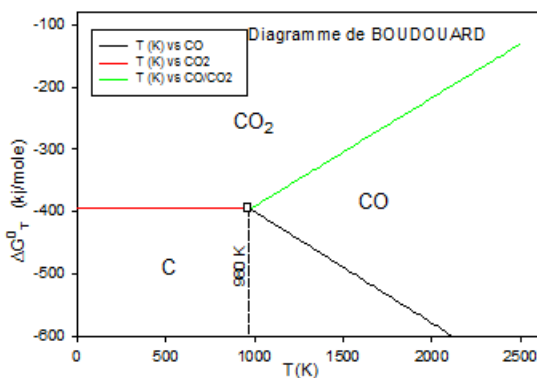
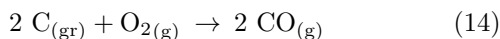


Fig. 10 Domaine de prédominance des oxydes du carbone [28].

Ainsi, grâce à l'équation (13), il est possible de construire le diagramme de prédominance du carbone et de ses oxydes comme indiqué par la figure (Figure (10)).

On note que l'enthalpie standard de la réaction (14) est négative. C'est cette propriété qui permet d'expliquer les raisons de l'utilisation du carbone pour l'extraction des métaux et notamment la purification à partir de leurs oxydes respectifs.



En effet, comme pour la majorité des oxydes de métaux, la réduction de ceux-ci en métaux se fait avec une réaction possédant une entropie standard de réaction positive. Ainsi par l'équation (13), on assiste à haute température à un changement de signe de $\Delta_r G^\circ(T)$. Cette température est une température d'équilibre telle que si on augmente encore la température, on favorise la réduction de l'oxyde de métal en son corps pur associé. Au point d'intersection entre les droites correspondant à l'équilibre carbone graphite/monoxyde de carbone et oxyde de métal/métal indiqué sur la figure (Figure (10)), l'enthalpie libre standard de réaction est nulle. La réaction est à l'équilibre, et correspond à la réduction de l'oxyde en métal et à l'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone.

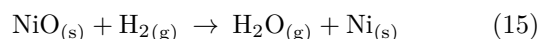
Au-delà de ce croisement, la réduction du métal est favorisée. Ce phénomène est ce qu'on appelle la carboréduction. Ainsi, grâce au diagramme (Figure (11)), on comprend que tous les métaux ne sont pas accessibles aux mêmes températures. Ceci explique que l'Homme ait eu besoin de moins de temps pour des métaux comme le nickel qui est accessible dès 300°C plutôt que pour d'autres comme l'aluminium qui nécessite une température de près de 2000°C Celsius. En effet, durant l'Antiquité, les températures élevées étaient difficilement atteignables à l'aide de simples feux.

C'est pourquoi le développement de la métallurgie a nécessité certaines techniques particulières permettant d'attiser des feux plus intenses et donc d'atteindre des températures plus élevées. Cela a été rendu possible tout d'abord grâce aux bas-fourneaux qui atteignent des températures de 1200 degrés Celsius puis grâce aux hauts-fourneaux. Existants dès le I^{er} siècle en Chine, ils ne se démocratisent en Europe qu'à partir du XIII^e siècle. Cependant, disposer de feux intenses n'est pas l'unique critère permettant de séparer le métal de l'oxyde. En effet, l'Homme a également besoin du carbone pour exploiter le phénomène de carboréduction. Cet apport de carbone se fera, de manière astucieuse, lors de la révolution industrielle, durant laquelle, on utilise du coke dans ces hauts-fourneaux. Le coke (obtenu par pyrolyse de houille : charbon contenant 80 à 90% de carbone) présente l'avantage d'être à la fois un combustible et un agent réducteur, ainsi il est possible de diminuer le nombre d'étapes de purification et donc d'augmenter le rendement global de l'extraction et de la purification du métal en question. La première mention de l'usage de coke dans les hauts-fourneaux date du XVIII^e en Angleterre. On notera l'antériorité de cette méthode à la création des diagrammes d'Ellingham. Actuellement, malgré les normes existantes, les hauts-fourneaux sont toujours hautement polluant, notamment car ils rejettent des gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone. Bien que le développement de nouvelles méthodes moins polluantes comme l'aciérie électrique ou la réduction directe [1] permettent aussi d'extraire le métal du minerai, les hauts-fourneaux restent des outils de choix pour l'industrie.

Si toutefois, les hauts-fourneaux venaient à disparaître, la métallurgie moderne offre d'autres possibilités d'utilisation au carbone.

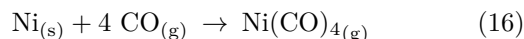
4.2. Le carbone dans la métallurgie moderne

Le développement de la chimie des ligands permet au carbone de fournir des alternatives pour l'extraction des métaux, à l'aide notamment des ligands carbonyles. En effet, il est possible pour le ligand de former des complexes avec le métal qui, s'ils sont isolés, permettent la purification du métal. Cette alternative est notamment exploitée par le procédé Mond, mis au point par le chimiste germano-anglais Ludwig Mond en 1890, il s'agit d'un procédé de purification du nickel dont les étapes [29] sont (15), (16) :

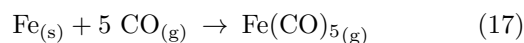


La réaction (15) se fait en présence de dihydrogène et permet de réduire l'oxyde de nickel en nickel impur sous forme

solide [29]. Cependant, il faut toujours purifier le nickel des traces d'autres métaux qui peuvent être présents. C'est là qu'intervient le carbone sous la forme monoxyde de carbone dans l'équation (16).



La réaction (Figure (16)) se fait à environ 50°C et sous pression atmosphérique or dans ces conditions, seul le nickel est réactif vis-à-vis des ligands carbonyles [29]. A titre de comparaison, la réaction (Figure (17)) nécessite une température de 200°C et une pression de 100 bars. La volatilité du nickel est un avantage car elle permet de facilement le séparer du milieu. Cette volatilité provient notamment du fait que le complexe est formé uniquement d'un atome de nickel et de quatre ligands carbonyles qui donnent au complexe une masse molaire relativement faible et donc une masse moléculaire faible. Contrairement à un autre complexe formé à partir de monoxyde de carbone (17) qui lui n'est pas volatil à température ambiante et pression atmosphérique notamment du fait de ces 5 ligands carbonyles.



Ainsi, on vaporise le nickel en un complexe. On dissocie ensuite le complexe en chauffant à près de 250°C le milieu, le nickel que l'on récupère est alors pur. Il s'agit d'une réaction de transport chimique, on transforme un composé qui n'est pas volatil, le nickel, en un dérivé volatil, ici le tétracarbonyle de nickel. L'inconvénient majeur de ce procédé est l'extrême toxicité de $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$. En effet, le complexe peut se décomposer dans les poumons, le monoxyde de carbone peut se lier à l'hémoglobine et empêcher la liaison entre le fer de l'hémoglobine et l'oxygène, ce qui conduit à une intoxication de la personne [29]. De plus, le nickel est difficilement éjecté hors des poumons. Malgré cette toxicité avérée, son emploi à l'échelle industrielle est non négligeable puisqu'il représente 300000 des 1500000 tonnes de nickel qui sont produites chaque année par l'industrie, soit 1/5 de la production. Ce procédé peut permettre de déposer une couche



Fig. 12 Sphères de nickel purifié par le procédé Mond [30].

de nickel sur une surface métallique quelconque ou de déposer couche par couche le nickel jusqu'à en obtenir des agrégats de nickel pur. La carbonylation du nickel se fait dans des conditions douces c'est pourquoi le procédé Mond est industrialisé. Cependant, pour les autres métaux, la réaction de carbonylation nécessite des conditions plus dures comme vu précédemment avec l'exemple du fer. Cela complique la mise en place à l'échelle industrielle de cette voie de purification pour d'autres éléments que le nickel [1].

4.3. Le carbone en tant qu'électrode

Le carbone est également utilisé en électrochimie sous sa forme de graphite : en effet, comme le montre la figure (Figure (13)), la structure du graphite est faite de feuillets de graphène. Ces différents feuillets sont liés entre eux par des interactions de Van der Waals qui sont d'intensité relativement faible. Ainsi, un atome suffisamment petit peut se glisser entre deux feuillets et échanger un électron avec l'un des feuillets, en utilisant la propriété du carbone d'être amphotère et de pouvoir se charger positivement ou négativement. La taille de l'atome est un facteur particulièrement important pour pouvoir utiliser cette électrode. Les feuillets sont distants entre eux de 0,335 nm [31]. Ceci implique que seuls des atomes de petites tailles peuvent se glisser entre les feuillets. Le tableau Tab (1) souligne que plusieurs composés pourraient être éligibles pour venir se loger entre les feuillets au vue de leur rayon ionique. Cependant, sous forme atomique, ils déforment de manière importante les feuillets de graphite, ce qui nuit à l'efficacité de la batterie comme nous le verrons par la suite.

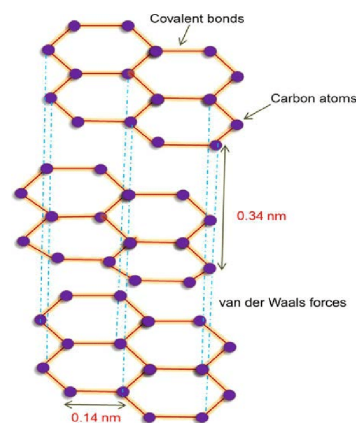
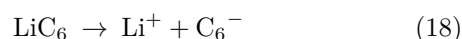


Fig. 13 Distance entre deux feuillets de graphène dans le graphite [32].

Élément	Lithium	Sodium	Potassium
Rayon atomique (pm)	145	180	220
Rayon ionique (pm)	76	45	138

Tab. 1 Rayon atomique et ionique de différents alcalins [2]

En considérant un ion de petite taille tel que le lithium, pour lequel il est possible de s'insérer entre les feuillets, la demie-équation ayant lieu à l'électrode de graphite dans une batterie lithium-ion est (18) :



L'avantage que présente l'électrode en graphite est la délocalisation possible de la charge sur l'ensemble du feuillet comme montré dans la partie 6.1. Toutefois, le fait d'intercaler un atome de lithium fait passer la distance entre deux feuillets de 0,335nm à 0,370nm [33]. On comprend donc aisément pourquoi des batteries utilisant d'autres ions plus

gros ne sont qu'au stade du développement. Ils déforment de manière très importante les feuillets de graphène. Il faut donc être prudent car plus la surface d'un feuillet est courbée et moins la délocalisation de charge est possible et efficace. Ainsi, une quantité de lithium trop importante nuit à l'efficacité de la batterie car l'excès de lithium déforme la surface du feuillet. Le mouvement des ions lithium

ductrices, pour sa capacité à former des ligands permettant la purification du nickel ou encore pour les propriétés conductrices des feuillets du graphite.

5. LE CARBONE 14

Le carbone 14 est l'un des 15 isotopes du carbone. Cependant, seul trois d'entre eux sont naturellement présents en abondance non négligeable comme le montre le tableau Tab (2).

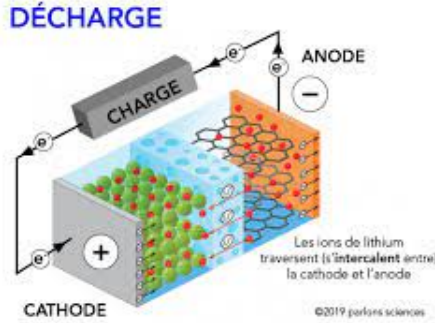
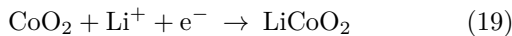


Fig. 14 Décharge d'une batterie lithium-ion [34].

vers la cathode au cours de la décharge permet d'assurer le débit de la pile comme souligné sur la figure (Figure (14)). La réaction ayant lieu à la cathode implique souvent le dioxyde de cobalt comme le montre l'équation (19) ou le dioxyde de manganèse.



Au cours de la charge, il est nécessaire d'imposer un cou-

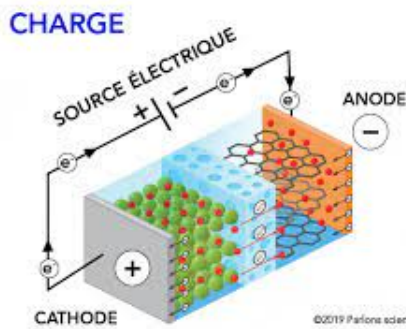


Fig. 15 Charge d'une batterie lithium-ion [34].

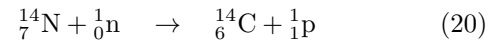
rant électrique pour que les ions lithium retournent sous forme d'atomes de lithium s'intercaler entre les feuillets de graphène comme le montre la figure (Figure (15)). L'avantage principal que présente la batterie lithium-ion sur les autres batteries est la haute densité d'énergie qu'elle peut stocker, c'est environ 3 à 4 fois plus élevée que pour une batterie classique. Cela est en partie rendu possible par la capacité de stockage du graphite des ions lithium. Les autres avantages des électrodes en graphite sont notamment l'uniformité du matériau, l'abondance de la ressource, l'usinabilité permettant une production importante, ainsi que la résistance importante du matériau [33].

Ainsi, le carbone est un élément qui est prisé par de nombreux industriels, que ce soit pour ses propriétés ré-

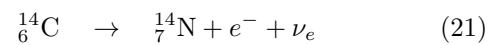
Isotope	12	13	14
Abondance (en %)	98,9	1,1	1×10^{-10}

Tab. 2 Abondance isotopique du carbone [2].

Le carbone 14 se forme par réaction dans les hautes couches de l'atmosphère suivant la réaction (20). Cela montre que la connaissance des vents solaires présente son importance dans le but de connaître la quantité de carbone 14 formée au cours du temps, quantité dont nous allons voir l'importance par la suite.



Le carbone 14 est principalement connu pour son utilisation en datation d'objets provenant d'un passé proche (de quelques centaines d'années à plusieurs dizaines de milliers d'années). En effet, il s'agit d'un élément radioactif, 1 g de carbone 14 a une activité de 164,9 GBq et a un temps de demie-vie de $t_{1/2} = 5730 \pm 40$ ans [2]. Cette demie vie relativement courte en comparaison avec les isotopes du strontium permet des datations précises jusqu'à environ 55000 ans [35]. Au-delà, il est difficile d'exploiter cette méthode de datation comme le montre la figure (Figure (17)), les quantités mesurées deviennent suffisamment faibles pour que les incertitudes sur les mesures engendrent des incertitudes temporelles suffisamment importantes pour faire perdre son intérêt à cette méthode. Il se désintègre par émission d'une particule beta d'énergie $E = 156$ keV [1] suivant la réaction (21) :



La datation repose sur le calcul d'un rapport isotopique défini par l'égalité (22) :

$$R = \frac{{}^{14}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \quad (22)$$

Mais comme la décomposition du carbone 14 suit une loi classique de désintégration radioactive [1], on obtient par l'équation (21) une expression du rapport isotopique au cours du temps (23) :

$$N_{C14}(t) = N_{C14,0} \times \exp(-\lambda \times t) \quad \text{avec } \lambda = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \quad (23)$$

$$\text{Soit } R(t) = R_0 \times \exp(-\lambda \times t) \quad (24)$$

Comme la méthode de datation utilise le rapport isotopique, il est nécessaire de disposer d'une courbe d'étalonnage. Cependant, comme la concentration en carbone 14

dans l'atmosphère n'est pas une constante pour les échelles de temps étudiées ici, Il est nécessaire de procéder en comparant avec des objets dont nous connaissons l'âge. Pour cela, on utilise les arbres dont les cernes permettent de connaître son âge mais aussi la concentration en carbone 14 dans ce cerne. Ainsi, on peut étalonner de manière précise les 2000 dernières années. En comparant ces arbres à des arbres fossiles, il est même possible de remonter jusqu'à 10000 ans. Pour remonter encore plus loin dans l'échelonnement on peut étudier le déséquilibre thorium/uranium dans le milieu pour des datations précises allant jusqu'à 20000 ans [36]. Au-delà, on utilise un étalonnage géomagnétique. En effet les rayonnements cosmiques ont été plus intenses à certaines périodes de l'histoire, ce qui par l'équation (20) induit une formation de plus de carbone 14. Cette méthode d'étalonnage a donc permis d'obtenir une méthode précise permettant de réaliser la datation au carbone 14 [36]. En mesurant simplement l'activité de l'échantillon, grâce à la courbe d'étalonnage, on détermine l'âge de celui-ci.

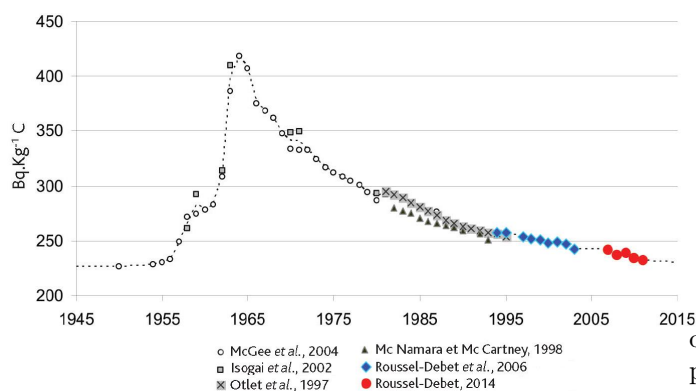


Fig. 16 Evolution de l'activité spécifique moyenne en carbone 14 (bruit de fond, Bq.kg-1 de C) des compartiments biologiques échantillonnés en milieu terrestre (d'après Roussel-Debet, 2014) © IRSN [37].

Comme le montre la figure (Figure (16)), au cours du dernier siècle, la quantité de carbone 14 présente dans l'atmosphère a varié de façon importante, du fait, notamment, des essais nucléaires atmosphériques [37]. Cela pourra présenter une difficulté pour nos descendants pour dater des échantillons au carbone 14 datant de cette période s'ils ne tiennent pas compte de ces essais atomiques.

Ainsi, en comparant la référence établie avec la mesure effectuée sur l'échantillon, on obtient une valeur de temps dépendant du rapport isotopique ainsi que de la période de demie-vie du carbone 14 :

Soit en utilisant (17)

$$t = -\frac{\ln\left(\frac{R}{R_0}\right)}{\ln(2)} \times t_{1/2} \quad (25)$$

Au-delà de son utilité pour la datation précise d'objets, le carbone 14 peut aussi être utilisé comme marqueur moléculaire [38]. En effet, malgré le spin $S = 0$ de l'atome de carbone 14, qui le rend inutile en RMN, il est radioactif ce qui permet de déterminer sa présence à l'aide d'un simple compteur Geiger. Un marqueur moléculaire est un isotope

radioactif d'un atome que l'on place sur une molécule qui sert simplement à indiquer sa présence sur la molécule et que l'on va chercher à la fin de la réaction. En mesurant la radioactivité du produit final après purification, on peut obtenir une information partielle sur le mécanisme grâce à la présence de carbone 14 [39].

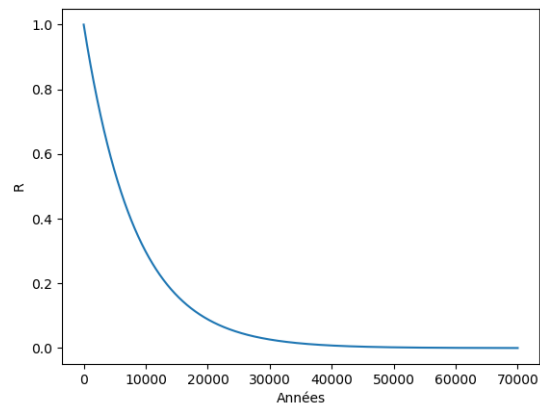


Fig. 17 Tracé à l'aide du logiciel Python du rapport R/R0 en fonction du temps permettant d'effectuer une datation précise au carbone 14 pour des dates inférieures à 55000 ans.

6. LE CARBONE SOUS TOUTES SES FORMES

Le carbone existe sous différentes variétés allotropiques dont certaines sont emblématiques de l'élément. L'allotropie est définie comme la capacité d'un corps à exister sous différentes formes que ce soit à l'état cristallin ou à l'état moléculaire. Un enjeu actuel autour du carbone est de parvenir à exploiter ses différentes variétés allotropiques et à les mettre à profil notamment dans les nouvelles technologies ou dans des matériaux innovants.

6.1. Les variétés allotropiques

6.1.1. Le graphite et le diamant

Le graphite et le diamant sont deux variétés allotropiques du carbone. Cependant, bien que toutes deux constituées uniquement de carbone, ces variétés possèdent des propriétés physico-chimiques notablement différentes. Cela s'explique par les conditions de formation de ces deux entités que montre la figure (Figure (18)). Ainsi, le carbone graphite se forme à basse pression et faible température tandis que le diamant se forme à très haute pression d'après la figure (Figure (18)). Cela se retrouve à l'échelle microscopique. Le diamant est organisé sous la forme d'une maille cubique face centrée avec un site tétraédrique sur deux occupé, qui est une structure extrêmement dense, synonyme de conditions de formation dures. Le graphite est constitué d'un empilement de feuillets de carbone organisés suivant une géométrie hexagonale, que l'on nomme graphène (le graphite est un empilement de feuillets de graphène), maintenus entre eux par des forces de Van der Waals [2] comme le montre la figure (Figure (19)), ce qui est une structure assez fragile témoin de

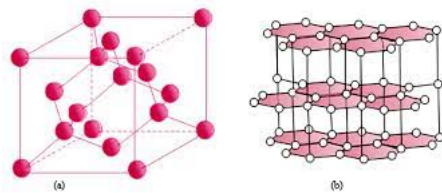


Fig. 19 Structure microscopique du graphite et maille de diamant [41].

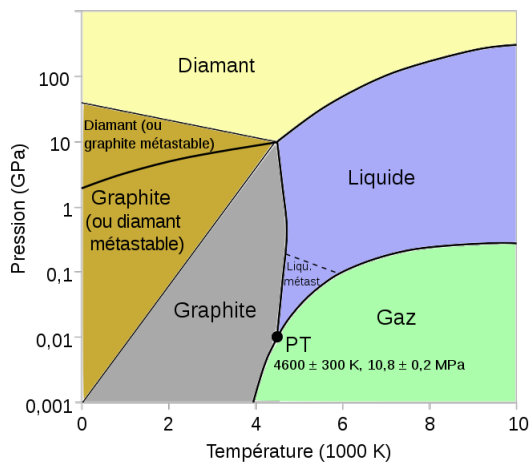


Fig. 18 Diagramme de phase du carbone [40].

conditions de formation douces. Ce sont à travers ces différences microscopiques que l'on peut comprendre les propriétés de ces deux variétés [2] présentées dans le tableau Tab (3).

Variété allotropique	Graphite	Diamant
Dureté	Mou	Dur
Optique	Opaque	Transparent
Conductivité thermique	Mauvaise	Bonne
Conductivité électrique	Excellente	Mauvaise

Tab. 3 Principales propriétés physiques des variétés allotropiques principales du carbone.

La définition de la dureté provient de l'échelle de Mohs. Mohs est un minéralogiste allemand du XIX^e siècle qui réalise cette échelle en se basant uniquement sur la phénoménologie. En effet, on doit procéder par comparaison entre deux systèmes pour déterminer la dureté. On prend l'un des deux systèmes que l'on souhaite tester et on essaie de rayer l'autre avec. C'est ce qu'on appelle une échelle ordinale. Ainsi sur cette échelle graduée de 1 à 10, le diamant est noté à 10, il faut un autre diamant pour pouvoir le rayer alors que le graphite peut être noté à environ 3 car on peut rayer le graphite avec une pièce de cuivre [1]. Cela explique pourquoi on utilise le diamant comme pointe sur des foreuses, alors que le graphite est utilisé notamment comme lubrifiant. La fragilité du graphite s'explique par le fait que les différents feuillets sont maintenus par des interactions de Van der Waals qui sont relativement faibles. Ainsi, les feuillets se séparent facilement en glissant les uns sur les autres, donnant au graphite ces propriétés lu-

brifiantes. Le diamant tient quant à lui sa dureté de son organisation en maille cubique face centrée avec la moitié des sites tétraédriques occupés. Il s'agit d'un réseau dense où toutes les liaisons sont de même longueur, ce qui explique l'extrême dureté du diamant. En ce qui concerne les propriétés optiques des deux variétés, le graphite est opaque. En effet, les photons entrant en contact avec le graphite interagissent avec les électrons de conduction du graphite et sont ainsi absorbés. Il en résulte l'opacité du graphite. A contrario, le diamant n'étant pas un conducteur, il ne possède pas d'électrons conducteurs, de plus les énergies de vibrations des liaisons carbone-carbone du diamant ne correspondent pas non plus à l'énergie des rayonnements du domaine du visible. Ainsi, les photons n'ont que très peu d'interactions avec le diamant et le traversent donc, ce qui explique sa transparence.

Les propriétés de conduction électrique des variétés allotropiques s'expliquent par la structure de celles-ci. Le diamant n'est pas un bon conducteur électrique, car chacun des atomes de carbone qui le constituent a une valence de quatre et fait quatre liaisons carbone-carbone simples avec les atomes de carbone voisins. Ainsi, il ne reste aucun électron disponible pour être délocalisé et donc permettre le transport de charge, le diamant ne va donc pas être un bon conducteur électrique. La conductivité électrique du graphite vient justement de cette possibilité de délocaliser la charge sur l'ensemble du feuillet de graphène par des mouvements d'électrons rendus possible par la conjugaison des doubles liaisons carbone-carbone. Ainsi, le graphite est un bon conducteur, car il permet le transport de charge par délocalisation électronique de par sa structure [2].

Les propriétés de conductivité thermique s'expliquent dans le cas du diamant à partir de la longueur des liaisons carbone-carbone dans le solide qui sont toutes les mêmes. Ainsi, les vibrations se couplent de manière très efficace, cela permet de transmettre rapidement l'agitation dans le solide et donc d'assurer une bonne conductivité thermique. Les propriétés de conduction thermique des solides sont dues, d'une part, au couplage des vibrations d'un atome à son voisin, et d'autre part, aux électrons libres [1]. Ainsi les conductivités thermiques et électriques sont souvent assez proches. Toutefois, cette propriété n'est pas absolue comme le montre le cas du diamant qui ne possède pas d'électrons délocalisés mais est un très bon conducteur thermique. Pour le graphite, chaque feuillet de graphène est un excellent conducteur thermique de part la délocalisation des électrons mais aussi par la possibilité de couplage des vibrations le long des liaisons. Cependant, d'un feuillet à l'autre, les interactions sont de type Van der Waals, ce qui ne permet pas la conduction thermique d'un feuillet à un autre et explique la propriété isolante du graphite [1].

Par ces propriétés, on peut comprendre les utilisations radicalement différentes de ces deux variétés. Le diamant est utilisé, au delà de la joaillerie, pour les foreuses du fait de sa dureté. Sa conductivité thermique est difficilement exploitée du fait du coût du matériau de même que son caractère d'isolant électrique. Le graphite est utilisé quant à lui comme mine de crayon du fait de sa faible dureté et de sa couleur qui lui permettent de laisser une trace sur les feuilles. Il est également utilisé pour faire des

électrodes comme mentionné précédemment, notamment du fait de la production facile de graphite à l'échelle industrielle [42], de son abondance naturelle [43] et de son coût relativement peu élevé, bien que des enjeux importants liés à la production de graphite apparaissent [44]. Sa bonne isolation thermique peut également être exploitée notamment dans des éléments réfractant tels que des polystyrènes graphités qui permettent d'isoler les bâtiments [45].

6.1.2. La lonsdaléite



Fig. 20 Lonsdaléite [46].

La dernière variété allotropique du carbone est bien moins connue, il s'agit de la lonsdaléite. Il s'agit de l'allotrope hexagonal du diamant [1]. Il s'agit d'une forme qui est assez rare à l'état naturel. En effet, il a été identifié seulement dans les années 1960 [47].

La différence avec le diamant est sa structure cristalline qui est de la forme hexagonale contrairement au diamant qui est une structure de maille cubique face centrée. Cependant, dans cette structure hexagonale, tous les atomes de carbone sont reliés à quatre autres atomes de carbone ce qui induit qu'il a quasiment les mêmes propriétés optiques que le diamant, d'où la couleur de sa poudre qui est blanche, comme celle du diamant.

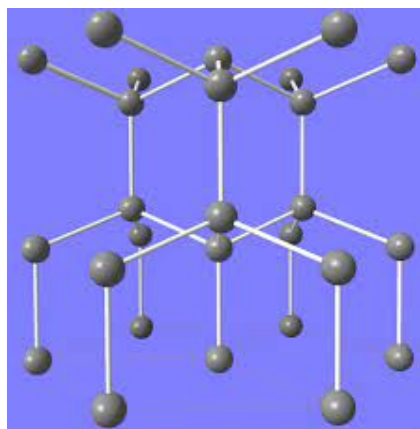


Fig. 21 Structure cristalline de la lonsdaléite [48].

La lonsdaléite peut être synthétisée de manière fastidieuse en laboratoire et présenterait des propriétés intéressantes, notamment une résistance à la pression supérieure à celle du diamant [47]. Cependant, les exploitations ac-

tuelles de la lonsdaléite sont pour le moment inexistantes. En effet, les échantillons naturels présentent une dureté de 7 sur l'échelle de Mohs [1], ce qui est inférieur au diamant. Cela est probablement dû à la présence d'impuretés dans la lonsdaléite et surtout à des défauts du cristal.

6.2. Les allotropes prometteurs synthétisés par l'Homme

6.2.1. Le graphène

Le graphène a été identifié pour la première fois en 2004 par Geim et Novoselov qui ont été récompensés par le prix Nobel de physique en 2010 pour leur travaux sur le graphène. Le graphène est donc comme montré précédemment l'un des feuillets du graphite. Ainsi, on ne peut pas considérer qu'il est synthétisé par l'Homme. Cependant, on ne trouve que rarement du graphène feuillet unique dans l'environnement mais plutôt sous forme de graphite, à l'exception des suies de cheminée, desquelles on ne peut que difficilement l'extraire. Pour le synthétiser, il existe différentes méthodes. La plus simple est de coller un morceau de scotch parallèlement aux feuillets et de le décoller. Ainsi plusieurs feuillets de graphène vont se décoller car les interactions dans le sens longitudinal sont des interactions de Van der Waals qui peuvent facilement être rompues. En répétant cette opération, on peut parvenir à des couches extrêmement fines voire jusqu'au graphène indiqué sur la figure (Figure (22)). Parmi les autres méthodes, on compte notamment la décomposition de gaz carbonés sur du métal à haute température. Il existe également des voies chimiques consistant à oxyder du graphite en milieu acide puis le purifier avec un solvant réducteur. Cette méthode produit du graphène de mauvaise qualité [1]. Le graphène est un matériau qui est au centre des

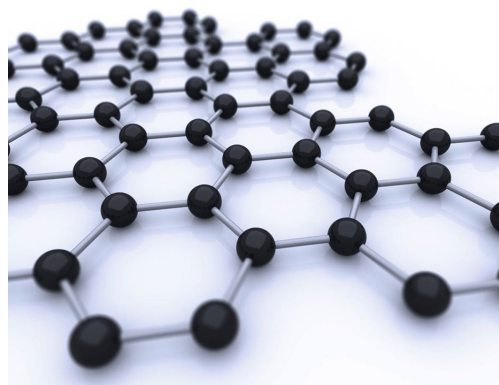


Fig. 22 Structure du graphène [49].

espoirs de nombreux scientifiques, grâce à ses propriétés de semi-conducteurs [50]. Il était également prédit par la physique théorique comme devant être l'un des meilleurs semi-conducteurs grâce notamment à un gap nul [51]. Expérimentalement, cette propriété est bien observée, toutefois la moindre déformation à la surface du graphène fait chuter cette propriété [51]. Cependant, dans un graphène parfait, les propriétés d'excellent conducteur thermique et électrique sont bien présentes. Cela permet de faire circuler un courant important dedans tout en s'assurant que la chaleur produite par effet Joule soit facilement évacuée.

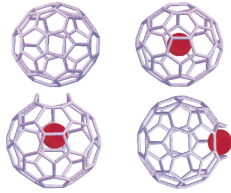


Fig. 24 Application C_{60} en tant que cage de transport pour ion métallique [55].

Cela pourrait être employé dans le domaine des batteries, la charge pourrait être effectuée bien plus rapidement qu'actuellement, rendant les véhicules électriques plus attractifs [51]. Le graphène présente également la propriété d'être plus résistant que l'acier tout en étant plus léger.

6.2.2. Les fullerènes



Fig. 23 Structure de C_{60} [52].

Le fullerène est un allotrope du carbone. Le fullerène forme un polyèdre avec 12 pentagones et $\frac{n}{2} - 10$ hexagones avec n un entier. Le premier fullerène stable est C_{60} indiqué sur la figure (Figure (23)) et il s'agit du premier synthétisé en 1985 par Croto, Smalley et leurs collaborateurs [2]. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il faut au minimum 60 atomes de carbone pour avoir un polyèdre avec chaque pentagone isolé. Deux pentagones adjacents créeraient des tensions de cycle ainsi qu'un cycle antiaromatique. Il s'agit de la règle du pentagone isolé [53]. Le second plus petit fullerène stable est ensuite C_{70} . La chimie des fullerènes a été longuement étudiés, on peut les fonctionnaliser de nombreuses façons : alcools, époxyde, chloration, hydrogénation... [2]. Le fullerène a suscité un engouement de la communauté scientifique lors de sa découverte, car de nombreuses applications potentielles ont été entrevues. La plus logique de part sa géométrie est celle d'une cage pouvant transporter des métaux dans le corps humain [54]. A basse température le fullerène ou le fulleride (fullerène avec charges négative) pourraient être utilisés comme supraconducteur : par exemple Rb_3C_{60} a une température de supraconductivité de 28K [2]. Des fullerènes fonctionnalisés peuvent aussi être utilisés comme plastique de haute résistance. Mais comment réussit-on à créer une sphère de carbone ? C_{60} et C_{70} sont synthétisés

par électrolyse entre 2 électrodes de graphite sous atmosphère inerte. Ils sont ensuite séparés par chromatographie à phase liquide à haute performance[53]. On peut ensuite obtenir des fullerènes plus gros tels que C_{120} ou C_{140} par vaporisation avec un laser à partir de C_{60} et C_{70} . [2]

6.2.3. Les nanotubes

Les nanotubes sont des feuillets de graphène que l'on replie sur eux-mêmes dans le but de faire des tubes comme le montre la figure (Figure (25)). C'est pourquoi, ils présentent des propriétés similaires à celle du graphène telle que des conductivités électrique et thermique élevées [56]. La première observation de ces nanotubes remonte à 1952 par deux scientifiques soviétiques : Radushkevitch et Lukyanovitch. Cependant, à cause de la guerre froide, le bloc ouest n'a découvert les nanotubes qu'en 1976 par Endo et Koyama. Les nanotubes peuvent être mono-feuille ou multi-feuillets comme le montre la figure (Figure (25)). Les na-

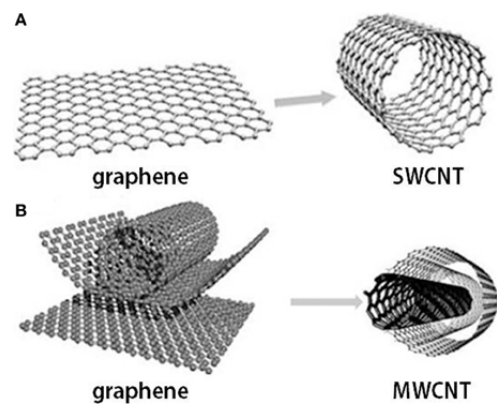


Fig. 25 Représentation des différents types de nanotubes existant [57].

notubes présentent également des propriétés mécaniques intéressantes comme leur rigidité importante qui est comparable à celle de l'acier, associée à la déformabilité du matériau et à sa légèreté permettent d'envisager d'en faire des gilets pare-balles. En outre, un nanotube pouvant être enroulé de différentes manières, cela lui permet de présenter des propriétés soit métallique soit de semi-conducteur. La géométrie du nanotube fait également apparaître une charge nette à l'extrémité ce qui engendre un effet de pointe [56]. Toutefois, les nanotubes sont rarement utilisés purs mais ils sont plutôt ajoutés dans le milieu ce qui fait varier les propriétés dudit milieu. Un autre intérêt, cette fois-ci chimique, tient dans la structure creuse de la molécule. Ils peuvent donc être utilisés comme des récipient à l'échelle moléculaire. On peut envisager alors de les exploiter comme réservoir d'hydrogène [58]. Les nanotubes sont généralement synthétisés à haute température [58].

6.2.4. Les quantum dots

Les quantum dots ont été découverts en 1980 et présentent une grande variété d'applications. Il s'agit d'un empilement de différentes couches d'atome formant un nanomatériau en forme de "monolithe". Cette structure modifie le comportement des électrons, elle agit comme un puits quantique piégeant les électrons [59]. Ce phénomène confère des propriétés intéressantes aux quantum

dots dont découlent de nombreuses applications. Les carbon dots ne sont que des quantum dots constitués de carbones, ils ont été découverts par Xu en 2004. Les carbon dots possèdent de nombreux avantages. Ils sont assez simples à synthétiser et possèdent toutes les propriétés physico-chimiques intéressantes des quantum dots : stabilité chimique, solubilité en milieu aqueux, biocompatibilité, photoluminescence, résistance au photoblanchiment, toxicité faible. Ces propriétés leur donnent des applications dans des domaines variés : en optoélectronique, en catalyse, en chimie analytique (détection d'ions ou de molécules diverses) et en médecine, notamment en imagerie, mais également en tant que nano-vecteurs pour des biomolécules ou des agents thérapeutiques. [60] Différentes structures sont possibles pour les carbon dots (Figure (26)). Les graphene quantum dots sont constitués d'un disque de graphène. Les carbon quantum dots sont des empilements de disques de graphène. Les carbon nano dots sont des structures amorphes [61].

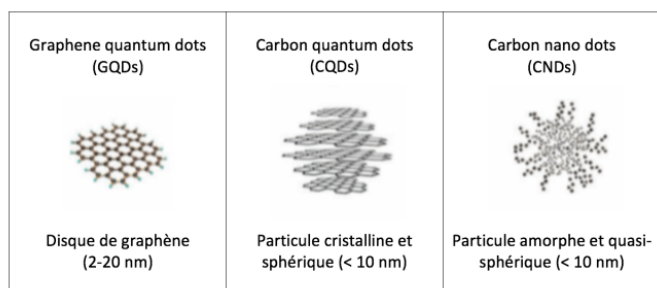


Fig. 26 Différentes structures des carbon dots [60].

7. CONCLUSION

Les utilisations du carbone par l'Homme sont extrêmement riches. Celles-ci s'expliquent notamment par la grande diversité des structures adoptées par le carbone, dont certaines ont été récemment découvertes comme le fullerène ou les nanotubes de carbone. L'étude des propriétés chimiques et physiques de ces structures menée au cours de l'article explique leurs utilisations actuelles, mais aussi potentielles. Celles-ci sont nombreuses et prometteuses, nous avons vu des applications dans les industries pharmaceutiques, l'énergie, les nouvelles technologies... Il fallait également parler de la datation au carbone 14 ainsi que l'oxydo-réduction du carbone expliquant la métallurgie. Les différentes formes de degré d'oxydation se retrouvent aussi dans le cycle du carbone. Revenir à ce cycle nous a permis de prendre un peu de recul. On en retient sa complexité lui permettant son auto-régulation. Cependant le rythme des émissions de CO₂ de l'Homme reste bien trop rapide pour être compensé. Au final, le carbone a des formes et propriétés extrêmement diverses, qui font qu'on le retrouve dans de nombreux aspects de la nature et utilisations de l'Homme. C'est pourquoi, nous n'avons pu traiter l'ensemble de la chimie du carbone, notamment la chimie organique ou organo-métallique.

8. GLOSSAIRE

Glucose : C₆H₁₂O₆
 ATP : adénosine triphosphate C₁₀H₁₆N₅O₁₃P₃
 Pyruvate : CH₃COCOOH
 Acétyl CoA : acétyl-coenzyme A C₂₃H₃₈N₇O₁₇P₃S
 NaDH : nicotinamide adénine dinucléotide C₂₁H₂₇N₇O₁₄P₂

REMERCIEMENTS

Nous souhaitons remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'article. Un grand merci à Belen, son thé et ses conseils avisés sur le fond et la forme de l'article nous ont été très précieux. Laurent, ta connaissance impressionnante sur des domaines extrêmement variés, tes idées fulgurantes pour notre article ainsi que tes petits gâteaux nous ont donné un nouveau souffle maintes fois.

RÉFÉRENCES

- (1) WULFSBERG, G., *Inorganic chemistry*; University Science Books : Sausalito, Calif, 2000.
- (2) GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A., *Chemistry of the Elements*, 2nd, 1997.
- (3) FRIEDLINGSTEIN, P. et al. *Earth System Science Data* **2019**, *11* (4), Publisher : Copernicus GmbH, 1783-1838.
- (4) BENDECK File :Cycle du carbone2.svg - Wikimedia Commons, 2013, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cycle_du_carbone2.svg (visité le 20/03/2022).
- (5) CIAIS, P.; CHRIS, S.; GOVINDASAMY, B.; BOPP, L.; BROVKIN, V.; CANADELL, J.; CHHABRA, A.; DEFRIES, R.; GALLOWAY, J.; HEIMANN, M. *Climate Change 2013 : The Physical Science Basis* **2013**, 465-570.
- (6) BLANKENSHIP, R. E., *Molecular mechanisms of photosynthesis*, OCLC : 665611009; Blackwell Science : Oxford, 2008.
- (7) WOODWARD, F. I. *Current Biology* **2007**, *17* (8), Publisher : Elsevier, R269-R273.
- (8) Photosynthesis vs Respiration | BioNinja, <https://ib.bioninja.com.au/higher-level/topic-8-metabolism-cell/untitled-2/photosynthesis-vs-respirati.html> (visité le 22/03/2022).
- (9) SCHMIDT-ROHR, K. *ACS Omega* **2020**, *5* (5), Publisher : American Chemical Society, 2221-2233.
- (10) L'eau et l'environnement - Solubilité et pH, http://www.ac-grenoble.fr/loubet.valence/userfiles/file/Disciplines/Sciences/SPC/TS/Eau/eau_environnement/co/solubilite_ph.html (visité le 22/03/2022).

- (11) DONEY, S.; RUCKELSHAUS, M.; DUFFY, J. E.; BARRY, J.; CHAN, F.; ENGLISH, C.; GALINDO, H. M.; GREBMEIER, J.; HOLLOWED, A.; KNOWLTON, N.; POLOVINA, J.; RABALAIS, N.; SYDEMAN, W.; TALLEY, L. *Annual review of marine science* **2012**, DOI : [10.1146/ANNUREV-MARINE-041911-111611](https://doi.org/10.1146/ANNUREV-MARINE-041911-111611).
- (12) F., D. La genèse des combustibles fossiles — Site des ressources d'ACCES pour enseigner les Sciences de la Vie et de la Terre, 2017, <http://accens-lyon.fr/acces/thematiques/CCCIC/ccl/petrole/comprendre/la-genese-des-combustibles-fossiles> (visité le 20/03/2022).
- (13) Chapitre 4. L'effet fertilisant du CO₂ : production et rétention accrues d'hydrates de carbone en termes de rendement en biomasse et en grain, <https://www.fao.org/3/w5183f/w5183f06.htm> (visité le 22/03/2022).
- (14) Solubility of Gases in Water vs. Temperature, https://www.engineeringtoolbox.com/gases-solubility-water-d_1148.html (visité le 22/03/2022).
- (15) SULPIS, O.; BOUDREAU, B. P.; MUCCI, A.; JENKINS, C.; TROSSMAN, D. S.; ARBIC, B. K.; KEY, R. M. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2018**, *115* (46), Publisher : Proceedings of the National Academy of Sciences, 11700-11705.
- (16) IFPEN | Tout savoir sur le pétrole, fr, <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/energies-fossiles/tout-savoir-petrole> (visité le 07/03/2022).
- (17) Formation de graphite et de nanodiamants par pyrolyse sous pression : exemples d'applications en sciences de la Terre et de l'Univers - p11 - N°295-296 - L'Actualité Chimique, le journal de la SCF, <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/formation-de-graphite-et-de-nanodiamants-par-pyrolyse-sous-pression-exemples-dapplications-en-sciences-de-la-terre-et-de-lunivers-p11-n295-296/> (visité le 11/02/2022).
- (18) Kérogène, en, <http://stringfixer.com/fr/Kerogen> (visité le 07/03/2022).
- (19) Formation, origine et classification du pétrole : les explications, fr, 2011, <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/formation-du-petrole> (visité le 07/03/2022).
- (20) Raffinage pétrolier : principe, fonctionnement, acteurs et raffinerie, fr, 2010, <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/raffinage-petrolier> (visité le 22/03/2022).
- (21) GARY, J. H.; HANDWERK, G. E., *Petroleum refining : technology and economics*, 4th ed; M. Dekker : New York, 2001.
- (22) DRY, M. E. *Catalysis Today* **2002**, *71* (3), 227-241.
- (23) GUILLOU, L. **2005**, 215.
- (24) MAZZENGA, A. **2020**, 72.
- (25) FRATALOCCHI, L.; VISCONTI, C. G.; GROPPI, G.; LIETTI, L.; TRONCONI, E. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *349*, 829-837.
- (26) Alternative pour produire des hydrocarbures : la réaction de Fischer-Tropsch - Caractérisation d'un catalyseur de Co | Centre de rayonnement synchrotron français, <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/actualites/alternative-pour-produire-des-hydrocarbures-la-reaction-de-fischer-tropsch> (visité le 07/03/2022).
- (27) BRADY, R. C.; PETTIT, R. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103* (5), 1287-1289.
- (28) La chimie descriptive : Exemples - Aspects théoriques de la réduction des oxydes par CO, Publication Title : ressources université Le Mans, http://ressources.univ-lemans.fr/AccessLibre/UM/Pedago/chimie/01/04-Chimie_descriptive/co/module_04-Chimie_descriptive_30.html (visité le 18/03/2022).
- (29) MOND, L.; LANGER, C.; QUINCKE, F. *J. Chem. Soc., Trans.* **1890**, *57* (0), 749-753.
- (30) Mond process, en, Publication Title : Wikipedia, 2021, https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Mond_process&oldid=1026848729 (visité le 18/03/2022).
- (31) GALL, F. *Journées de l'hydraulique* **1925**, *3* (2), 1199-1226.
- (32) Figure 6. Structure of graphite. en, Publication Title : ResearchGate, https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-graphite_fig6_283081312 (visité le 18/03/2022).
- (33) LAGRANGE, P.; HÉROLD, C. Les réactions d'intercalation dans le graphite : une chimie bidimensionnelle - p33 - N°295-296 - L'Actualité Chimique, le journal de la SCF, fr-FR, Publication Title : Société Chimique de France (SCF), 2006, <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/les-reactions-dintercalation-dans-le-graphite-une-chimie-bidimensionnelle-p33-n295-296/> (visité le 11/02/2022).
- (34) © 2019 Parlons sciences, à partir d'une image de ser_igor sur iStockphoto, fr, Publication Title : Parlons sciences, <https://parlonssciences.ca/ressources-pedagogiques/les-stim-en-contexte/comment-fonctionne-une-batterie-lithium-ion> (visité le 18/03/2022).
- (35) BLACKMORE, E. La datation au carbone est un outil utile... mais imparfait, fr, Publication Title : National Geographic, 2019, <https://www.nationalgeographic.fr/sciences2019071a-datation-au-carbone-est-un-outil-utile-mais-imparfait> (visité le 18/02/2022).
- (36) VIENNOT, L.; DÉCAMP, N. in *C. La composition de l'atmosphère et la datation au carbone 14*; EDP Sciences : 2021, p. 139-142.

- (37) BEAUGELLIN-SEILLER, K.; SIMON, O.; LE DIZÈS-MAUREL, S. Carbone 14 et environnement, 2015, <https://www.irsn.fr/FR/Larecherche/publications-documentation/fiches-radionucleides/environnement/Pages/carbone-14-environnement.aspx#.Yg-YV-jMK5c> (visité le 18/02/2022).
- (38) BÉRARD, P.; PERRIN L, M.; GAILLARD-LECANU, E.; CHAMBRETTE, V.; BRENOT, J.; CRABOL, B.; DESPRÈS, A. Carbone 14 et santé, 2015, <https://www.irsn.fr/FR/Larecherche/publications-documentation/fiches-radionucleides/sante/Pages/carbone-14-sante.aspx#.Yg-ZY-jMK5c> (visité le 18/02/2022).
- (39) FARINEAU, J. *Bulletin de la Société Botanique de France. Actualités Botaniques* **1983**, *130* (1), 51-69.
- (40) TRACKLER Carbon phase diagram, based on calculations from 1980s. Newer work indicates that the melting point doesn't go above about 9000 K. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbon_phase_diagram.svg (visité le 18/03/2022).
- (41) Figure 2 Structure cristalline du diamant (a) et du graphite (b), Publication Title : unf3s, http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap1/site/html/1_1.html (visité le 18/03/2022).
- (42) LAVAL, J. Y. Formation de graphite et de nanodiamants par pyrolyse sous pression : exemples d'applications en sciences de la Terre et de l'Univers - p11 - N°295-296 - L'Actualité Chimique, le journal de la SCF, fr-FR, Publication Title : Société Chimique de France (SCF), 2006, <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/formation-de-graphite-et-de-nanodiamants-par-pyrolyse-sous-pression-exemples-dapplications-en-sciences-de-la-terre-et-de-lunivers-p11-n295-296/> (visité le 11/02/2022).
- (43) WILHELM, H.-A.; L'HEUREUX, J. **2006**, Edition : L'actualité chimique numéro 295-296.
- (44) ANDERSON, C. R. Graphite-is-black-gold-of-the-21st-century-industrial-alliance-securi... <https://www.slideshare.net/goldnotes/graphiteisblackgoldofthe21stcenturyindustrialalliance-securi> (visité le 14/03/2022).
- (45) MUKHOPADHYAY, P.; GUPTA, R. K., *Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites*; CRC Press : 2012.
- (46) "Lonsdaleite Diamond" : What is All the Fuss About ?, en-US, Publication Title : Gulf Gemology, 2020, <https://gulfgemology.com/lonsdaleite-diamond-what-is-all-the-fuss-about/> (visité le 18/03/2022).
- (47) WEVER, P. D.; CORNÉE, A. in *1. Quelques notions de géologie et minéralogie*; EDP Sciences : 2021, p. 15-30.
- (48) Structure cristalline de la lonsdaléite, en, Publication Title : stringfixer, http://stringfixer.com/fr/Hexagonal_diamond (visité le 18/03/2022).
- (49) La structure bidimensionnelle alvéolaire du graphène, Publication Title : Unitec, <https://www.unitec.fr/note-de-veille-le-graphene-le-materiau-superstar/> (visité le 18/03/2022).
- (50) LALIRE, T. Le graphène ou la révolution programmée de l'électronique, fr-FR, Publication Title : l'MTech, 2021, <https://imtech.wp.imt.fr/2021/06/14/le-graphene-ou-la-revolution-programmee-de-lelectronique-cest-pour-bientot/> (visité le 05/03/2022).
- (51) POUMIROL, J.-M. Etude des propriétés électroniques du graphène et des matériaux à base de graphène sous champs magnétiques intenses, Thèse de doctorat, Toulouse, INSA, 2011, <https://www.theses.fr/2011ISAT0012> (visité le 11/03/2022).
- (52) Fullerene C60 99685-96-8 | TCI AMERICA, <https://www.tcichemicals.com/CA/fr/p/B1641> (visité le 22/03/2022).
- (53) LEE, J. D., *Concise inorganic chemistry*, 5th ed; Blackwell Science : Oxford; Malden, MA, 2008.
- (54) ZHAO, J.; MA, L.; TIAN, D.; XIE, R.-H. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **2008**, *5*, 7-22.
- (55) Fullerene Cage - an overview | ScienceDirect Topics, <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/fullerene-cage> (visité le 07/03/2022).
- (56) BERNARD, C. Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules, fr, PhD Thesis, Bordeaux 1, 2007.
- (57) Figure 2 : Graphene and carbon nanotubes as (A) single wall carbon... en, Publication Title : ResearchGate, https://www.researchgate.net/figure/Graphene-and-carbon-nanotubes-as-A-single-wall-carbon-nanotube-SWCNT-and-B_fig1_263740854 (visité le 18/03/2022).
- (58) OKSENGORN, B. *Comptes Rendus Chimie* **2010**, *13* (10), 1313-1318.
- (59) LIU, M. L.; CHEN, B. B.; LI, C. M.; HUANG, C. Z. *Green Chemistry* **2019**, *21* (3), Publisher : The Royal Society of Chemistry, 449-471.
- (60) CLAUDEL, M. Carbon dots : synthèse pour des études toxicologiques et développement d'outils thérapeutiques, Génie chimique, Université de Strasbourg, 2018, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02317746>.
- (61) KOUTSOYIANNIS, P.; THOMOU, E.; STAMATIS, H.; GOURNIS, D.; RUDOLF, P. *Advances in Physics: X* **2020**, *5*, 1758592.