
JOURNAL DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE DES ÉTUDIANTS

NUMÉRO 6 - 01 AVRIL 2023

H

Li

Be

Na

Mg

K

Ca

Sc

Ti

V

Cr

Mn

Fe

Co

Ni

Cu

Zn

Rb

Sr

Y

Zr

Nb

Mo

Tc

Ru

Rh

Pd

Ag

Cd

Cs

Ba

Lu

Hf

Ta

W

Re

Os

Ir

Pt

Au

Hg

Fr

Ra

Lr

Rf

Db

Sg

Bh

Hs

Mt

Ds

Rg

Cn

La

Ce

Pr

Nd

Pm

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Ac

Th

Pa

U

Np

Pu

Am

Cm

Bk

Cf

Es

Journal de Physique et de Chimie des Étudiants de l'ENS de Lyon



LE STRONTIUM : UN FEU D'ARTIFICE DE PROPRIÉTÉS

D. MOSTACCHI, T. VAILLANT, R. WIDEMANN

Le strontium est un élément présentant de nombreuses propriétés et un large panel d'applications : des feux d'artifices à l'électronique en passant par les céramiques. Le strontium se distingue également par ses nombreux isotopes : certains sont des produits radioactifs issus de la fission de l'uranium et permettent donc de tracer les catastrophes ou essais nucléaires, d'autres sont stables et permettent la datation de roches, os, ... vieux de millions d'années. Ainsi, la richesse des domaines explorables avec le strontium justifie les nombreux travaux à propos de cet élément et ses composés.

1. INTRODUCTION

Le strontium, n°38 du tableau périodique, est un élément dont les applications sont de plus en plus nombreuses et prometteuses. Il est largement présent sur Terre, notamment dans la croûte terrestre, sous la forme de sels. Il n'est pas particulièrement rare : le taux de strontium dans la croûte terrestre est de 370 ppm (massique) [1]. Il est donc beaucoup plus commun que le cuivre (50 ppm) par exemple. La figure 1 montre que le strontium y est bien plus abondamment présent que de nombreux éléments largement exploités (cuivre, étain, plomb, ...).

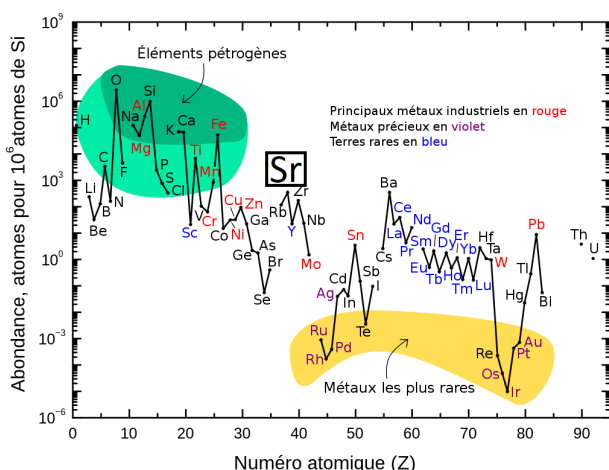


Fig. 1 Abondance (en fraction atomique) d'éléments chimiques dans la croûte terrestre supérieure [2].

Il peut alors sembler étonnant que le strontium soit peu utilisé malgré sa forte présence. Les différentes applications de cet élément sont présentées par la suite.

2. LA DÉCOUVERTE DU STRONTIUM

2.1. Les premiers travaux : la strontianite questionne (1790)

En 1790 [3], les chimistes écossais Adair Crawford et William Cruickshank découvrent et caractérisent la strontianite, minéral contenant un sel de strontium (le carbonate de strontium). Cette roche a été récoltée au sein de la mine de plomb du village écossais Strontian, et est dans un premier temps identifiée comme un minéral de baryum. Cependant, Crawford fait le constat suivant dans son article 'On the Medicinal Properties of the Muriated Barytes' publié dans *Medical Communications* en 1790 :

"It appears, however, from the following facts, which have been verified by the experiments of my assistant, Mr. Cruickshank, as well as my own, that this mineral really possesses different properties from the terra ponderosa of Scheele and Bergman... although at the same time it must be admitted that in many particulars they have a very near resemblance to each other... It is probable indeed, that the Scitch mineral is a new species of earth which has not hitherto been sufficiently examined."

Ils ont donc identifié que ce minéral possède des propriétés suffisamment différentes des composés de baryum et évoquent alors la possibilité qu'il s'agisse d'un nouvel élément (évoqué comme *"new species of earth"*). Ils comparent la strontianite avec du chlorure de baryum BaCl_2 et remarquent :

- Une solubilité importante à froid dans l'eau seulement pour BaCl_2 .
- Des différences de solubilité à une température donnée.

- Une enthalpie de solubilisation différente selon le minéral étudié.
- Des cristaux de formes différentes.

Ces constats expérimentaux, bien que très simples, suffisent à se convaincre d'une nature chimique différente.

2.2. La découverte des propriétés physico-chimiques

Lors des années suivantes, de nombreux chercheurs [3] (Klaproth, Sulzer, ...) travaillent en parallèle sur les composés de strontium. On commence à connaître et caractériser le carbonate des strontium SrCO_3 et d'autres sels de strontium à travers les expériences suivantes :

- Caractérisation et quantification du relargage de CO_2 lors du chauffage.
- Synthèse d'autres sels de strontium par dissolution dans différentes solutions puis cristallisation.
- Caractérisation de la couleur de flamme (effectuée par Schmeisser en 1794 sur le nitrate de strontium $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, ou encore par Hope sur le chlorure de strontium SrCl_2). Ce test permet d'identifier facilement un dérivé du strontium grâce à la couleur rouge caractéristique. Il s'agit également d'un indice très convainquant pour justifier l'existence d'un nouvel élément : les composés du baryum donnent une flamme verte.

Cependant, la nature de cet élément reste encore floue. On ne l'étudie qu'à travers ses sels, on ne l'isole pas.

2.3. Les travaux de Humphry Davy : le strontium est isolé (1808)

Le strontium est isolé en 1808 [4] par Humphry Davy par électrolyse. Il nomme alors l'élément en hommage au village écossais où a été extrait la strontianite. Il effectue une électrolyse du chlorure de strontium SrCl_2 mélangé à de l'oxyde mercurique HgO (représenté en figure 2). Il distille alors l'alliage récupéré.

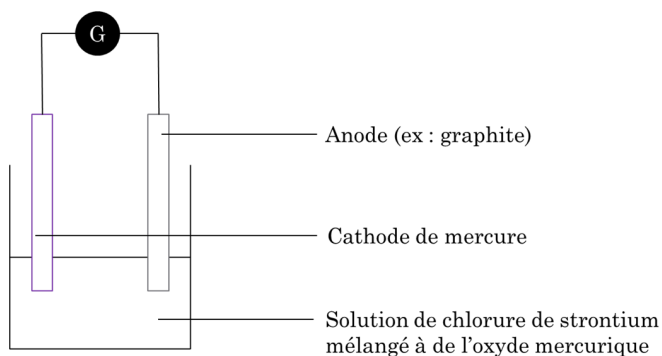
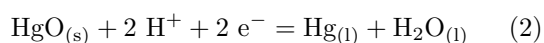
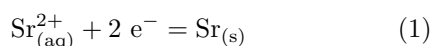


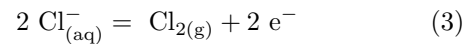
Fig. 2 Isolement du strontium par électrolyse.

Les demi-équations 1, 2 et 3 sont mises en jeu lors de ce procédé :

- A la cathode (réduction) :



- A l'anode (oxydation) :



C'est la première fois que l'on isole le strontium. Par la suite, des travaux semblables permettent d'obtenir des solides plus purs et de déterminer ses propriétés physico-chimiques précisément.

3. PROPRIÉTÉS PRINCIPALES DU STRONTIUM

3.1. Propriétés physico-chimiques élémentaires

Le strontium fait partie des alcalino-terreux et appartient à la cinquième période du tableau périodique. Il est situé sur la figure 3.

Fig. 3 Tableau périodique : la colonne colorée correspond aux alcalino-terreux, le strontium est en rouge.

Quelques propriétés générales [5] de l'élément sont présentées sur le tableau 1.

Numéro atomique	38
Configuration électronique	[Kr] 5s ²
Masse molaire atomique	87,62 g·mol ⁻¹
États d'oxydation usuels	0, +II
Rayon atomique	219 pm
Rayon ionique (Sr^{2+})	249 pm
Electronégativité de Pauling	0,95

Tab. 1 Quelques propriétés de l'élément strontium [5].

Le strontium pur (à l'état d'oxydation (0)) est conservé sous atmosphère d'argon, comme représenté sur la figure 4, et s'obtient par électrolyse de solutions de sels de strontium.

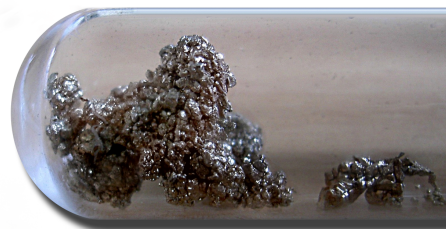
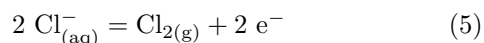
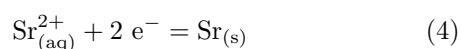


Fig. 4 Strontium conservé sous argon.

Il est usuellement préparé par électrolyse d'une solution de chlorure de strontium SrCl_2 mélangé à du chlorure de

potassium KCl. Cette méthode de préparation met en jeu les demi-équations 4 et 5.



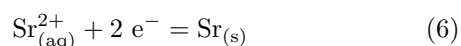
Une autre méthode de préparation consiste à réduire l'oxyde de strontium SrO en présence d'aluminium à des températures et pressions permettant la distillation du strontium formé. Quelques propriétés [6] de ce solide sont décrites dans la tableau 2.

Couleur	Blanc argenté, métallique
Masse volumique	2,64 g·cm ⁻³
Dureté (échelle de Mohs)	1,5 (rayable avec l'ongle)
Système cristallin à T/P ambiants	Cubique à faces centrées
Température de fusion	777 °C
Température d'ébullition	1382 °C
Conductivité électrique	7,62 × 10 ⁶ S·m ⁻¹
Conductivité thermique	35,3 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

Tab. 2 Quelques propriétés du strontium (0) [6].

3.2. Propriétés chimiques : un réducteur puissant

Le strontium est un très fort réducteur. Le couple Sr^{2+}/Sr , de demi-équation 6, possède un potentiel standard d'oxydoréduction de $-2,89 \text{ V}$.



Ce caractère réducteur, quantifié par le potentiel d'oxydoréduction, ainsi que l'électronégativité sont comparés aux autres alcalino-terreux dans la figure 5.

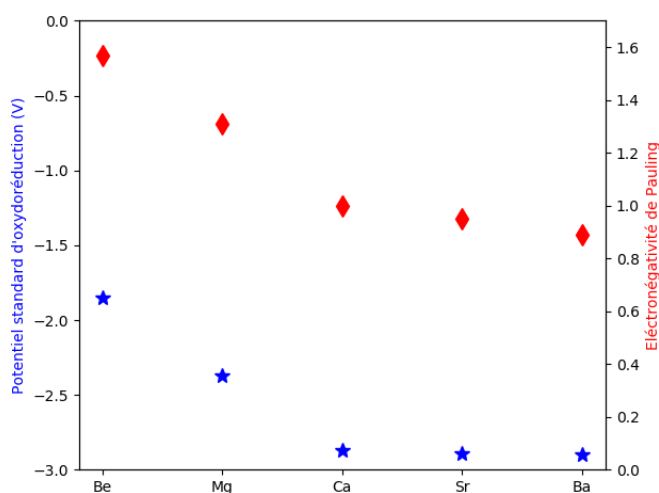


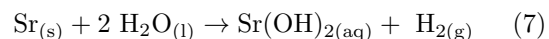
Fig. 5 Évolution du potentiel standard d'oxydoréduction (étoiles bleues) et de l'électronégativité (losanges rouges) au sein des alcalino-terreux.

Le caractère réducteur augmente le long de la colonne, bien qu'il stagne dès le calcium. Le fort caractère réducteur correspond à une faible électronégativité. En effet l'atome

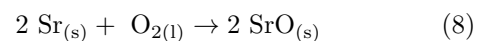
peu électronégatif aura une faible attraction pour ses électrons donc les cède facilement par oxydation. On retrouve cette tendance ici.

Ce fort caractère réducteur induit une forte réactivité [7] pour le strontium (0). Nous pouvons citer comme réactions principales :

- Réaction avec l'eau (équation 7) : cette réaction, bien que plutôt "lente" est très favorisée thermodynamiquement. On forme de l'hydroxyde de strontium et du dihydrogène.



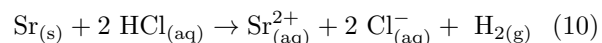
- Réaction avec le dioxygène (équation 8) : cela conduit à la formation d'une couche d'oxyde jaune, ce qui passive le métal. Cette réaction justifie la conservation du métal dans l'argon. Notons que le diazote forme en présence de strontium du nitrure de strontium Sr_3N_2 : une conservation dans le diazote n'est pas possible.



- Réaction avec les halogènes (réaction 9).



- Réaction avec l'acide chlorhydrique (réaction 10).



3.3. Quelques sels de strontium et leurs applications

Dans la croûte terrestre, le strontium est présent principalement au sein de deux minéraux : la strontianite et la célestine. Nous allons ici présenter ces deux minéraux ainsi que certaines de leurs applications.

3.3.1. La strontianite

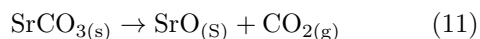
La strontianite [8], représentée en figure 6 est une solution solide de carbonate de strontium SrCO_3 et de carbonate de calcium CaCO_3 . C'est d'ailleurs avec cette roche que le strontium a été découvert (plus de précisions dans la partie 2.1).



Fig. 6 Strontianite extraite dans l'Illinois (USA) [9].

La carbonate de strontium [8] est présent sous la forme d'une poudre blanche. Citons quelques applications de ce sel :

- En pyrotechnie : ce sel est peu cher et permet la production de feux d'artifices rouges. Il peut également servir dans des fusées de détresse.
- En chimie inorganique : de nombreux sels de strontium peuvent être produits à partir du carbonate de strontium.
- En chimie organique : le carbonate de strontium a pu être utilisé dans la cadre de réduction sélective [10] de doubles liaisons carbone-carbone (utilisation très limitée en réalité).
- En céramiques : il sert de substitut au carbonate de baryum BaCO_3 . A haute température (au dessus de $1200\text{ }^\circ\text{C}$), il se dégrade en oxyde de strontium selon l'équation 11. Ce dernier est alors qualifié de "fondant" : il permet d'abaisser la température de fusion du matériau.



Le diagramme binaire isobare (à 1 bar) $\text{SrO} - \text{SiO}_2$ est présent en figure 7. Supposons que l'on souhaite abaisser le point de fusion d'une céramique en silice, dont la température de fusion (pure) est $1713\text{ }^\circ\text{C}$. On peut alors ajouter de l'oxyde de strontium dans des proportions (molaires) de l'ordre de 50 à 80% (en silice). Le mélange obtenu fondra à la température de l'eutectique associé, c'est à dire autour de $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Cette baisse de température est recherchée pour des raisons techniques.

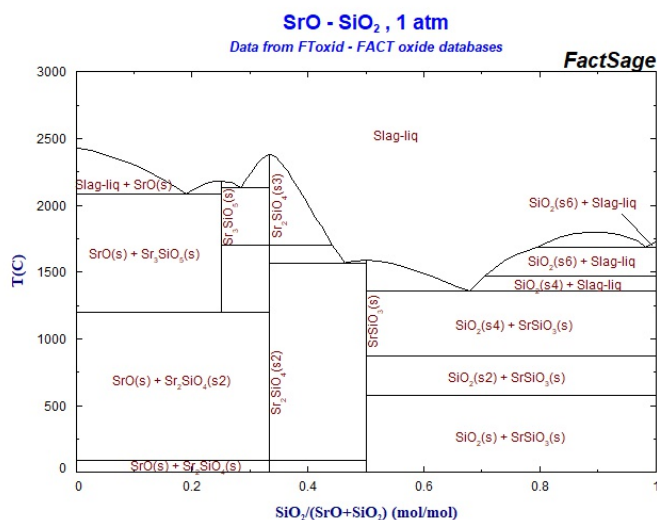


Fig. 7 Diagramme binaire isobare (à 1 bar) $\text{SrO} - \text{SiO}_2$. Issu de la banque FACT oxide data par FToxid [11].

Le carbonate de strontium est aussi utile pour les émaux. L'email, aussi appelé glaçure, est l'enduit appliqué sur la céramique pour la durcir, la décorer, la rendre brillante mais également imperméable. Les sels de plomb peuvent alors être remplacés par le carbonate de strontium car le plomb n'est pas adapté pour un usage alimentaire.

3.3.2. La célestine

La célestine, représentée en figure 8, est composée de sulfate de strontium SrSO_4 avec des traces de baryum et

calcium. Elle forme des cristaux blancs qui tendent vers le bleu selon une forme de maille orthorhombique.



Fig. 8 Célestine (Madagascar) [12].

On peut citer comme applications [13] la fabrication de colorants ou bien une utilisation au sein d'émaux et de céramiques.

3.4. Propriétés spectroscopiques et pyrotechnie

Le strontium est particulièrement connu pour son utilisation courante en pyrotechnie. Il produit une couleur rouge remarquable comme le montre la figure 9.



Fig. 9 Les sels de strontium permettent de créer des feux d'artifices rouges.

Le chlorure de strontium peut être utilisé lors des feux d'artifices. Une proposition du mécanisme [14] de décomposition du chlorure de strontium est présentée en figure 10.

A très haute température, le sel est vaporisé. Le fort apport de chaleur peut conduire à la rupture homolytique de liaisons covalentes (formant le radical $\text{Sr}^\bullet$), à l'ionisation du strontium, à la formation de strontium (0), ... Le radical strontium peut également se lier à $\text{O}^\bullet$ (formé par rupture de dioxygène sous haute température) pour former SrO . L'ensemble de ces intermédiaires peuvent être excités par l'énergie thermique issue de la combustion puis émettre spontanément de la lumière. L'ensemble des raies d'émission donne une couleur rouge intense caractéristique de l'élément (qui peut tendre un peu vers le rose selon le sel utilisé).

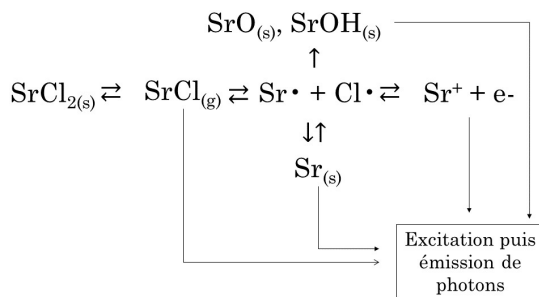


Fig. 10 Proposition de mécanisme pour la décomposition du chlorure de strontium [14].

4. LES ISOTOPES DU STRONTIUM ET LEURS APPLICATIONS

4.1. Présentation des isotopes du strontium

On dénombre pas moins de 35 isotopes du strontium [15], dont quatre sont stables. Parmi les isotopes stables présentés sur la figure 11, le strontium 88 est le plus abondant dans la nature, suivi par le strontium 86.

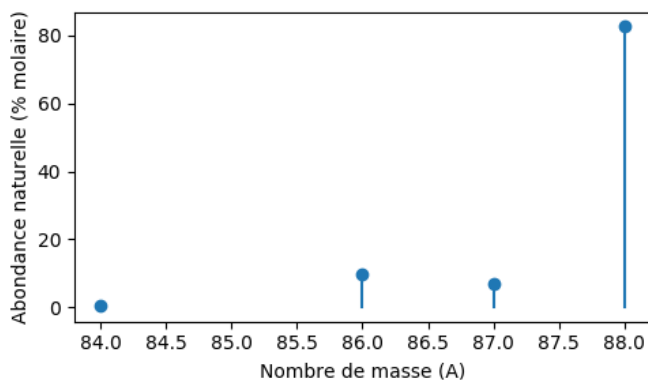


Fig. 11 Abondance naturelle des différents isotopes stables du strontium [15].

Les isotopes radioactifs se décomposent en rubidium (radioactivité β^+) ou yttrium (radioactivité β^-). Le radioisotope le plus stable est le strontium 90 avec une demi-vie de 28,9 ans. La grande majorité de ces isotopes sont de durée de vie inférieure à la seconde. Les demi-vies des isotopes radioactifs les plus stables [15] (demi-vie supérieure à la minute) sont représentées sur la figure 12.

Selon la demi-vie (si l'isotope est radioactif) ou bien le mode de production pour les isotopes stables, plusieurs applications des différents isotopes sont particulièrement notables [15] :

- Les strontium 86 et 87 permettent la datation de roches (présentation de la méthode dans la partie 4.3).
- Le strontium 89 est utilisé pour le traitement de cancers osseux. En effet, il permet un apport d'électrons (grâce à la radioactivité β^-) dans des zones à problèmes sur une durée intéressante dans le cadre du traitement (l'isotope possède une demi-vie d'une cinquantaine de jours). L'utilisation de strontium radioactif dans le cadre de maladies osseuses (cancer osseux au niveau de la prostate) est particulièrement

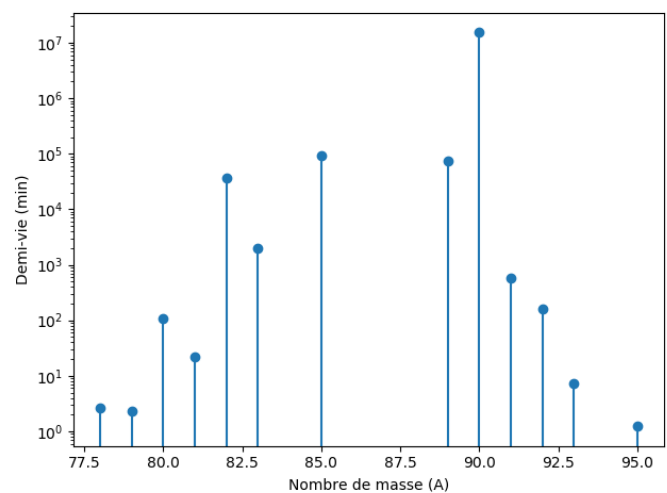


Fig. 12 Demi-vie des isotopes radioactifs du strontium [15].

pertinent puisque du fait de sa similarité, il substitue aisément le calcium contenu dans les os. Un autre exemple d'utilisation du strontium en médecine est proposée dans la partie 5.2.

- Le strontium 90 est un sous-produit de retombées radioactives particulièrement stable (demi-vie de 30 ans) mais toxique.

4.2. Contamination de l'environnement par le strontium

Le strontium est un des produits majeurs de la fission de l'uranium : 5,8 % des fissions de l'uranium 235 produisent ce noyau [16]. Cela représente tout de même 15,7 tonnes de strontium 90 formées chaque année ! Ce sont les explosions nucléaires (essais nucléaires ou catastrophes nucléaires) qui sont responsables de la majorité du strontium 90 dans l'environnement.

4.2.1. L'exemple de Tchernobyl

L'Ukraine a été contaminée par du strontium, et notamment par le strontium 90, à la suite de l'explosion d'un réacteur à Tchernobyl (1986) [16]. Sa longue demi-vie fait de lui un élément peu dangereux à court terme après un accident nucléaire, contrairement par exemple à l'iode 131 de durée de vie de 8 jours, le rendant très actif après la contamination. Cependant, cette longue durée de vie est un inconvénient à long terme puisque l'isotope est très long à disparaître.

La pollution au strontium 90 a été évaluée quelques années après la catastrophe et est représentée en figure 13 [16].

On utilise ici l'activité, c'est-à-dire le nombre de noyaux qui, par unité de temps, se désintègrent spontanément, pour quantifier l'impact du strontium 90. Un becquerel désigne alors une désintégration par seconde. A proximité immédiate du site, la densité d'activité de dépôt était après l'explosion de l'ordre de $1 \text{ MBq} \cdot \text{m}^{-2}$. La présence de strontium étant beaucoup plus difficile à détecter que d'autres isotopes tel que le césium 137, rendant sa cartographie compliquée. La contamination des sols au strontium est nettement plus faible que celle au césium 137 et

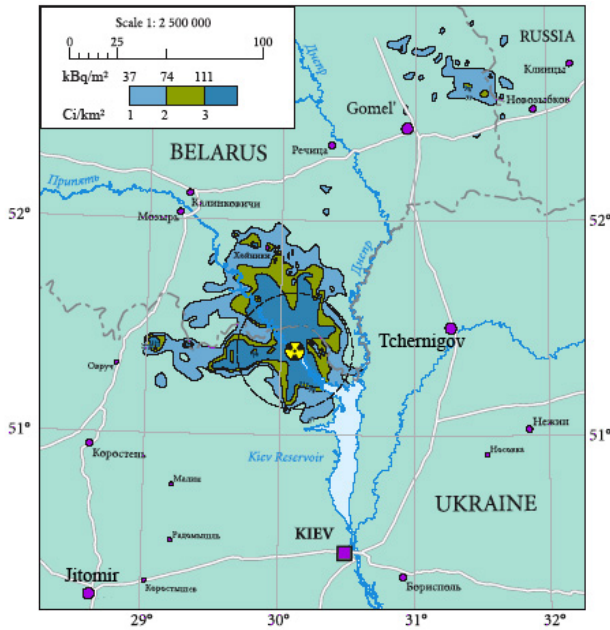


Fig. 13 Dépôts de strontium 90 après l'accident de Tchernobyl (décembre 1989) [16].

est concentrée autour de l'accident (cela est lié à la faible volatilité de l'élément).

4.2.2. L'impact de la catastrophe sur l'environnement a été amplement étudié

Végétaux : De par sa ressemblance avec le calcium et le magnésium, le strontium est facilement assimilé par les plantes et les champignons [16]. De plus, le strontium forme des complexes solubles dans l'eau, facilitant l'assimilation. Il est absorbé par les racines des plantes qui vont l'incorporer dans leur organisme, notamment au sein des feuilles et les pétioles, et alors le remonter à la surface. Une étude [16] analysant la contamination au strontium 90 de différentes récoltes dans les environs de la centrale de Tchernobyl (hors de la zone d'exclusion) entre 2011 et 2019 montre que 45% des récoltes possèdent un taux de strontium (mais aussi de césium 137) supérieur au niveau acceptable pour la consommation par l'homme. De même, 82% du bois serait inutilisable pour le chauffage à cause de cette contamination.

Sols et atmosphère : On estime qu'environ 8000 TBq [16] de strontium 90 ont été rejetés dans l'atmosphère. Pour se rendre compte de l'importance de cette valeur, on peut évaluer l'activité moyenne de l'organisme humain : de l'ordre de 8000 Bq. Elle est due à l'ingestion d'aliments qui contiennent des radionucléides naturellement. La quantification de la contamination de l'atmosphère par le strontium est très dure à mettre en œuvre. Par conséquent, il y a un manque de suivi. En France, la contamination au strontium 90 est négligeable. L'IRSN (Institut de Radioprotection et de sûreté nucléaire) réalise des mesures sur sol de l'ordre de 1 Bq·kg⁻¹ de sol sec.

4.2.3. Impact sur la santé

De fait de sa similarité au calcium, le strontium peut se fixer aux os. Son rayonnement β^- est particulièrement no-

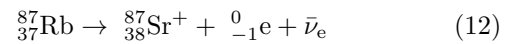
cif lorsqu'il y a ingestion. Il est source de cancers et leucémies. Le lait et les fromages (riches en calcium) véhiculent le strontium. Du fait de la faible portée des rayonnements β^- et de sa demi-vie importante, le strontium 90 n'est pas si dangereux à "distance raisonnable" : il y a peu de risques à marcher sur un sol contaminé par le strontium.

4.3. Utilisation du strontium en datation

Deux isotopes stables du strontium, le 86 et le 87, permettent la datation de roches, sols, os... sur des millions d'années [17].

4.3.1. Principe de la méthode

La méthode de datation se base sur le couple rubidium 87/strontium 87. Le strontium 87, qui est stable, est entièrement formé par désintégration β^- du rubidium 87 selon l'équation 12.



Afin de calculer la date de cristallisation de la roche, on part des hypothèses suivantes :

- Tous les minéraux ont cristallisés à partir du même magma, en même temps.
- La roche n'a pas été contaminée ou n'a pas perdu de strontium ou rubidium depuis la cristallisation (si la roche est située dans une rivière, cette hypothèse peut être fausse).

Dans ce système clos, la quantité de strontium 87 présent (au moment de la datation) peut s'écrire comme (équation 13) :

$$^{87}\text{Sr}_t = ^{87}\text{Sr}_{t=0} + ^{87}\text{Sr}^* \quad (13)$$

avec $^{87}\text{Sr}_t$: la quantité de strontium 87 à l'instant t .

$^{87}\text{Sr}_{t=0}$: la quantité de strontium 87 à l'instant 0 (cristallisation).

$^{87}\text{Sr}^*$: la quantité de strontium 87 formé entre $t=0$ et t par désintégration de rubidium 87.

Les désintégrations radioactives spontanées suivent une loi cinétique dite d'ordre 1 :

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\lambda N(t) \quad (14)$$

$N(t)$ désigne la quantité (dans un volume donné fermé) de l'isotope radioactif à l'instant t et λ est appelée constante de désintégration du couple étudié. Cette équation différentielle se résout simplement, et on obtient pour le rubidium 87 l'équation 15 :

$$^{87}\text{Rb}_t = ^{87}\text{Rb}_0 e^{-\lambda t} \quad (15)$$

La quantité de strontium 87 formé par désintégration de rubidium entre $t=0$ et t peut s'exprimer comme la différence entre les quantités de rubidium 87 à l'instant initial et l'instant t . Ainsi, on obtient :

$$^{87}\text{Sr}_t = ^{87}\text{Sr}_{t=0} + ^{87}\text{Rb}_t (e^{\lambda t} - 1) \quad (16)$$

Cependant, il y a deux inconnues dans l'équation 16 : la quantité initiale de strontium 87 ainsi que le temps nous séparant de la cristallisation. On divise alors l'équation 16

par la quantité de strontium 86 (notée ^{86}Sr). Il s'agit d'un isotope stable dont la quantité au cours du temps ne varie pas : pour tout t , $^{86}\text{Sr}_t = ^{86}\text{Sr}_0$. Ainsi, on obtient :

$$\frac{^{87}\text{Sr}_t}{^{86}\text{Sr}} = \frac{^{87}\text{Sr}_{t=0}}{^{86}\text{Sr}} + \frac{^{87}\text{Rb}_t}{^{86}\text{Sr}}(e^{\lambda t} - 1) \quad (17)$$

Lors de la cristallisation, chaque minéral contient des proportions strontium/rubidium différentes selon leur nature. Cependant, il n'y a pas de discrimination entre les isotopes : les rapports $\frac{^{87}\text{Sr}_{t=0}}{^{86}\text{Sr}}$ sont les mêmes pour tous les minéraux de la roche. Ainsi, l'équation 17 peut se mettre sous la forme :

$$\frac{^{87}\text{Sr}_t}{^{86}\text{Sr}} = b + \frac{^{87}\text{Rb}_t}{^{86}\text{Sr}} \times a \quad (18)$$

avec $a = e^{\lambda t} - 1$ et $b = \frac{^{87}\text{Sr}_{t=0}}{^{86}\text{Sr}} = \text{cst.}$

Ainsi, pour évaluer l'âge de la roche, il faut mesurer les quantités de strontium 86, strontium 87 et rubidium 87 pour différents minéraux d'une même roche. On utilise plusieurs minéraux pour obtenir le plus précision sur l'âge possible. On trace alors $\frac{^{87}\text{Sr}_t}{^{86}\text{Sr}}$ en fonction de $\frac{^{87}\text{Rb}_t}{^{86}\text{Sr}}$. On modélise l'ensemble de points par une droite dont on relève la pente a . Un exemple graphique de mise en application de la datation est proposé en figure 14.

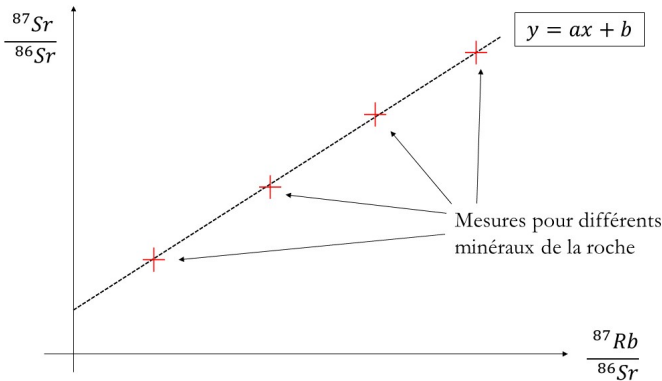


Fig. 14 Exemple de datation par le couple strontium 87 / rubidium 87.

Finalement, la date de cristallisation est donnée par l'équation 19.

$$t = \frac{\ln(a + 1)}{\lambda} \quad (19)$$

avec ici $\lambda = 1,397 \times 10^{-11} \text{an}^{-1}$.

4.3.2. Aspect expérimental

Au sein des roches, ces deux éléments sont présents en traces généralement [18]. Il faut donc les isoler du reste des éléments présents dans la roche. De plus, le strontium 87 et le rubidium 87 sont des isobares, c'est-à-dire qu'il ont le même nombre de nucléons. Par conséquent, ils ont des masses très proches. La différence de masse entre un atome de strontium 87 et un atome de rubidium 87 est calculée à l'équation 22.

$$\Delta m = m_{\text{neutron}} - m_{\text{proton}} \quad (20)$$

$$= 1.6749 \times 10^{-27} - 1.6726 \times 10^{-27} \quad (21)$$

$$= 2.3 \times 10^{-30} \text{ kg} \quad (22)$$

Cette différence de masse est trop faible pour que les noyaux de strontium 87 et de rubidium 87 soient distingués par un spectromètre de masse. Il faut donc également séparer ces deux isotopes avant l'analyse.

L'échantillon est tout d'abord dissous à l'aide d'acide forts concentrés pour faire passer les éléments d'intérêt en solution [18]. La matière organique est lavée à l'aide de solvants et de chauffages forts (plusieurs centaines de degrés). On utilise ensuite une colonne de chromatographie dans laquelle a été coulée une résine échangeuse d'ions. Cette résine a la propriété de ne retenir que certains ions. En jouant sur les solvants (nature et concentration), on peut éliminer certains ions non recherchés. Ainsi, on réussit à isoler les ions strontium et rubidium séparément. Les solutions sont concentrées par évaporation des solvants puis analysées par spectrométrie de masse. Les différents ions sont discriminés selon leur rapport masse/charge $\frac{m}{z}$. En mesurant l'intensité des signaux, qui sera proportionnelle à la quantité des isotopes, on mesure les variables de l'équation 17.

5. RÔLE DU STRONTIUM EN BIOLOGIE ET EN MÉDECINE

5.1. Rôle biologique du strontium chez l'homme

5.1.1. Quantification du strontium dans le corps humain

Les alcalino-terreux jouent un rôle majeur dans le fonctionnement du corps humain. Le rôle et les propriétés du magnésium et du calcium sont largement étudiés. Le strontium est moins étudié mais également moins présent dans le corps humain : une comparaison de quelques données [19] pour ces trois éléments est donnée dans le tableau 3.

Élément	Mg	Ca	Sr
Numéro atomique	12	20	38
Rayon ionique (pm)	173	197,3	249
Quantité pour un homme de 70 kg (en g)	19	1000	0.32
Pourcentage massique dans le corps	0,027	1,4	0,00044

Tab. 3 Distribution du magnésium, calcium et strontium dans le corps humain et propriétés physiques [19].

Dans un régime alimentaire classique, un homme absorbe entre 2 et 4 mg de strontium [19] par jour. Le strontium stable ne semble avoir aucune conséquence sur la santé, dans des doses raisonnables. Il provient des végétaux, des fromages mais aussi de l'eau. Le taux de strontium dans les aliments varie énormément en fonction de la provenance. En effet, le rapport Ca/Sr dans une plante sera le même que celui de la terre où elle pousse. Un rapport Ca/Sr "classique" est évalué à environ 8 mg de strontium pour 1000 mg de calcium.

5.1.2. Accumulation du strontium et du calcium dans les os

On estime que le rapport strontium/calcium dans les os du corps humain est de 0,035 [19]. Le strontium ab-

sorbé par le corps humain est principalement stocké dans le squelette, comme le calcium. Les mécanismes d'absorption du calcium et du strontium par les os, mais aussi l'intestin, sont similaires mais la différence principale provient de la taille du strontium. Son rayon ionique est en effet plus élevé que celui de calcium (valeurs présentées dans le tableau 3).

L'équipe de Morohashi [20], a réalisé une série d'expériences sur des rats pour comprendre l'impact de la quantité de strontium dans le régime alimentaire. Une faible dose de strontium permet une meilleure absorption du calcium dans les os. Cependant, une dose supérieure (d'un facteur dix) montre au contraire une diminution de l'absorption du calcium et même une hypocalcémie (taux de calcium anormalement bas dans le sang). Ainsi le strontium semble avoir un rôle dans l'absorption du calcium par les os, mais les recherches à ce sujet sont trop récentes pour conclure.

Différents organes ont été étudiés de façon semblable, comme les muscles, les intestins ou encore les reins. Le constat principal est que le strontium a un comportement similaire au calcium, même si ce dernier est plus "efficace" dans les fonctions impliquées. Par exemple, l'intestin absorbe du calcium et donc aussi le strontium. Mais le rapport entre les taux d'absorption de strontium et de calcium est mesuré entre 0,6 et 0,7, et non de 1. Le strontium est ainsi plus difficilement absorbé. L'hypothèse principale justifiant cette différence de comportements est encore une fois la taille des ions : le calcium est légèrement plus petit que le strontium.

5.2. Utilisation du strontium contre l'ostéoporose

L'ostéoporose est une maladie caractérisée par une diminution rapide de la masse osseuse et une fragilité importante des os [21], résultant en des fractures. La structure interne de l'os est altérée : une comparaison entre la structure d'un os sain et celui d'un individu atteint d'ostéoporose est proposé en figure 15.



Fig. 15 Structure d'un os sain (à gauche) et d'un os d'un patient atteint d'ostéoporose (à droite).

Les os sont formés par calcification d'une matrice extracellulaire, l'osséine, riche en collagène. La calcification est due à la formation de cristaux de sels minéraux, notamment le phosphate de calcium, le phosphate de magnésium et le carbonate de calcium. Cette formation osseuse est réalisée par l'action d'ostéoblastes [22] (il s'agit d'un type de cellules), situées à la surface des os. Il existe un mécanisme opposé, assurant la destruction des tissus osseux, et permettant ainsi son renouvellement. Il est réalisé par les

ostéoclastes. L'ostéoporose résulte d'un déséquilibre entre formation et destruction osseuse, la balance penchant vers une destruction plus importante que le renouvellement, il en résulte une faible densité osseuse ainsi que des os creux et fragiles, augmentant ainsi le risque de fracture. Parmi les différents traitements existants, le ranélate de strontium [23], représenté en figure 16, est utilisé.

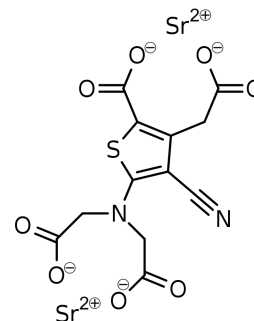


Fig. 16 Ranélate de strontium.

Il active la réplication des cellules pré-ostéoblastiques, et stimule donc la production de tissus osseux. De plus, il y a aussi une inhibition de la différenciation des ostéoclastes souches, ce qui vient donc rééquilibrer la balance, voire même de l'inverser. Ce médicament possède des effets secondaires notables, notamment un risque de thrombo-embolique veineux, qui consiste en la formation de caillots sanguins. Il y a un risque de réaction cutanée, ainsi qu'un risque cardio-vasculaire. À cause de ces effets, le ranélate de strontium est toujours utilisé aujourd'hui mais seulement pour les patients ne supportant pas les autres traitements.

6. LE TITANATE DE STRONTIUM : UN MATÉRIAU PROMETTEUR EN HAUTES TECHNOLOGIES

6.1. Présentation du titanate de strontium

Le titanate de strontium SrTiO_3 est un composé prometteur pour de nombreuses applications en hautes-technologies.

Ce composé est très peu présent dans la nature. En 1982, l'association internationale de minéralogie identifie en Sibérie quelques très petits cristaux de tausonite, minéral contenant du titanate de strontium. Une photographie de ces cristaux est proposée en figure 17. Les cristaux naturels sont bruns, alors que les cristaux synthétisés sont transparents (ils peuvent cependant devenir colorés lorsqu'ils sont dopés à l'aide de terres rares). Dans les deux cas, le titanate de strontium pur possède un éclat adamantin remarquable.

Quelques caractéristiques [25] du titanate de strontium sont présentées dans le tableau 4.

La structure cristallographique (à pression-température ambiantes) est de type pérovskite cubique. Le paramètre de maille vaut $a = 390,5 \text{ pm}$. Une représentation est donnée en figure 19.

Cette structure cristalline permet l'utilisation de cristaux de titanate de strontium en tant que substrat pour



Fig. 17 Cristaux de taoussite (Musée de minéralogie de St. Petersbourg, Russie) [24].

Formule brute	SrTiO_3
Masse molaire	$183,49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Température de fusion	2060°C
Masse volumique	$4,88\text{-}5,13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Structure cristalline	Pérovskite cubique
Indice de réfraction	2,410
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 (cristaux synthétiques) 6-6,5 (cristaux naturels)

Tab. 4 Quelques caractéristiques du titanate de strontium [25].

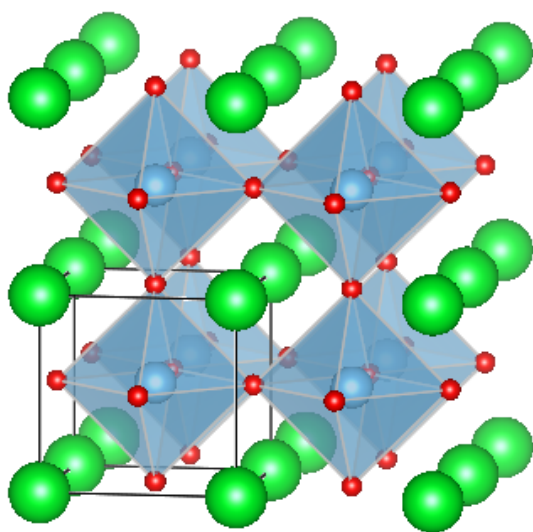


Fig. 18 Structure cristalline du titanate de strontium. En bleu : Ti^{4+} , en vert : Sr^{2+} , en rouge : O^{2-} [26].

la croissance contrôlée d'autres matériaux ayant une structure similaire. C'est le cas pour de nombreux oxydes tel que l'aluminate de lanthane LaAlO_3 .

6.2. Richesse des propriétés du titanate de strontium, utilisation en micro-électronique

La richesse des propriétés du titanate de strontium [25] font l'objet de travaux, théoriques ou expérimentaux, très riches. Citons notamment :

- Ferroélectricité : le matériau possède une polarisation électrique spontanée. Cette propriété est une conséquence de la structure cristalline pérovskite cubique. Du fait de leur rayon ionique important, les ions strontium ne peuvent pas se placer exactement aux barycentres des charges créés par les ions voisins. A la place, ils sont légèrement décalés des barycentres créant un dipôle électrique permanent. Afin de minimiser l'énergie de la structure, les ions strontium se placent de façon à aligner tous les dipôles électriques. Il en résulte une polarisation électrique spontanée au sein du matériau.
- Semi-conductivité : il possède un gap (bande de conduction - bande de valence) indirect de 3.25 eV, et un gap direct de 3.75 eV [25]. Ce sont des valeurs classiques de semi-conducteurs.

Une expérience réalisée au synchrotron SOLEIL, dont les résultats ont été publiés en 2011 dans Nature [27], a révélé un comportement très riche pour le titanate de strontium. En effet, l'équipe a réussi à créer une couche conductrice de gaz à sa surface. Il s'agit d'une couche bi-dimensionnelle de 2 nm constituée d'un gaz d'électrons.

Les applications envisageables sont importantes, notamment en électronique. Usuellement, les composants électroniques sont construits à partir de semi-conducteurs déposés sur un substrat de silicium. L'électronique à base d'oxydes de métaux de transition, tel que le titanate de strontium, permettrait la création de dispositifs électroniques aux propriétés riches (supraconductivité, thermoélectricité, ...).

La richesse des travaux réalisés au synchrotron SOLEIL est simple : créer une couche nanométrique conductrice entre deux interfaces d'oxydes est extrêmement complexe. Cependant, le gaz d'électrons formé à la surface du titanate de strontium s'obtient facilement : il "suffit" de briser un morceau de titanate de strontium sous vide pour obtenir cette couche. Cette méthode de préparation est simple et peu coûteuse, et le titanate de strontium n'est ni trop cher, ni toxique [27].

Ces travaux ouvrent la voie à de nombreuses avancées technologiques : on peut combiner différents oxydes à la couche d'électrons pour obtenir des propriétés modulables et complexes.

6.3. Utilisation en optique

Le titanate de strontium est connu en joaillerie sous le nom de fabulite et fut utilisé en tant que faux diamant, notamment entre les années 1955 et 1970. En effet, il possède un indice de réfraction très proche du diamant, ce qui est très remarquable (2.417 pour le titanate de strontium

contre 2.417 à 2.419 pour le diamant). De plus, sa dispersion (ce qui donne le "feu" d'une gemme, c'est-à-dire sa capacité à agir comme un prisme et séparer les couleurs de la lumière blanche) est 4.3 fois plus importante que celle du diamant. Son principal inconvénient est sa fragilité, il est rayable à la lime, au contraire du diamant, référence en terme de dureté. Depuis, d'autres bijoux plus résistants tel que le zircon sont utilisés comme imitation de diamant.

CONCLUSION

Le strontium est un élément dont les applications sont riches et encore en développement. Toutes ses propriétés, quelles soient biologiques ou physiques, ne sont pas encore pleinement comprises. Le strontium semble prometteur dans de nombreux domaines. Le strontium pourrait même être utilisé pour redéfinir la seconde [28] (grâce à des transitions optiques). Cela permettrait une précision de 10^{-20} à 10^{-21} s, contre une précision de "seulement" 10^{-16} s pour la référence actuelle, qui se base sur la transition entre deux niveaux hyperfins de l'état fondamental du césium 133. Le strontium n'a donc pas fini de nous surprendre !

REMERCIEMENTS

Merci beaucoup à Belén Albela et Laurent Bonneviot pour leurs conseils, anecdotes et réconfort lors de nos recherches. Merci à Martin Vérot pour sa formation en L^AT_EX. Merci à Antonin, Ange et Romain pour leur relecture et leurs précieux conseils.

RÉFÉRENCES

- (1) The Parts of the Periodic Table, https://www.angelo.edu/faculty/kboudrea/periodic/physical_abundances.htm (visité le 15/03/2022).
- (2) RHADAMANTE Abondance (en fraction atomique) des éléments chimiques dans la croûte terrestre externe en fonction de leur numéro atomique. 2012, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Elemental_abundances_-_fr.svg (visité le 01/03/2022).
- (3) PARTINGTON, J. in *Handbook of Stable Strontium*, SKORYNA, S. C., éd.; Springer US : 1981, p. 1-9.
- (4) CARTON, B. Strontium, <http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/strontium/> (visité le 01/03/2022).
- (5) NEDOBUKH, T.; SEMENISHCHEV, V. The Handbook of Environmental Chemistry, <https://www.springer.com/series/698> (visité le 01/03/2022).
- (6) WebElements Periodic Table "Strontium" : the essentials, <https://www.webelements.com/strontium/> (visité le 01/03/2022).
- (7) Reactions : Strontium, <https://dirkncl.github.io/Ptable/data/reactions/38.htm> (visité le 01/03/2022).
- (8) Strontianite, 2021, <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Strontianite&oldid=182608235> (visité le 15/03/2022).
- (9) LAVINSKY, R. M. Strontianite, 2010, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Strontianite-217428.jpg> (visité le 01/03/2022).
- (10) SMITH, M. B., *Organic Synthesis*, 2011, p. 431.
- (11) FToxid - FACT Oxide Phase Diagrams, https://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FToxid/FToxid_Figs.htm (visité le 01/03/2022).
- (12) LAVINSKY, R. M. Celestine, 2010, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Celestine-235622.jpg> (visité le 01/03/2022).
- (13) Célestine, 2022, <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=C%C3%A9lestine&oldid=190677572> (visité le 15/03/2022).
- (14) DOUDA, B. Theory of Colored Flame Production – Journal of Pyrotechnics Archive, <http://www.jpyro.co.uk/?p=791> (visité le 01/03/2022).
- (15) SEMENISHCHEV, V. S.; VORONINA, A. V. in *Strontium Contamination in the Environment*, PATHAK, P., GUPTA, D. K., éd.; The Handbook of Environmental Chemistry; Springer International Publishing : Cham, 2020, p. 25-42.
- (16) Radioactivité : Datation au carbone-14, https://www.laradioactivite.com/site/pages/datation_carbone14.htm (visité le 18/02/2022).
- (17) BOWEN, R. in *Isotopes in the Earth Sciences*; Springer Netherlands : 1994, p. 162-200.
- (18) Datation par le rubidium-strontium, 2020, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Datation_par_le_rubidium-strontium&oldid=168252072 (visité le 01/03/2022).
- (19) PORS NIELSEN, S. *Bone* **2004**, *35*, 583-588.
- (20) MOROHASHI, T.; SANO, T.; YAMADA, S. *The Japanese Journal of Pharmacology* **1994**, *64* (3), 155-162.
- (21) MARIE, P. J. *Current Opinion in Pharmacology* **2005**, *5* (6), 633-636.
- (22) Ostéoblaste et ostéoclaste : formation et destruction des os, <http://osteoporose.ooreka.fr/comprendre/osteoblaste-osteoclaste> (visité le 15/03/2022).
- (23) Ranélate de strontium, 2021, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Ran%C3%A9late_de_strontium&oldid=184044760 (visité le 15/03/2022).
- (24) MATERIALSCIENTIST Tausonite mineral, Mineralogy museum, St. Petersburg, Russia, 2009, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tausonite.jpg> (visité le 15/03/2022).
- (25) Titanate de strontium, fr, Page Version ID : 191839056, 2022, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Titanate_de_strontium&oldid=191839056 (visité le 15/03/2022).

-
- (26) TIZEFF Structure cristalline de SrTiO₃ dans sa phase cubique (groupe d'espace Pm-3m). 2014, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic_SrTiO3.png (visité le 15/03/2022).
- (27) SANTANDER-SYRO, A. F. *et al.* *Nature* **2011**, *469* (7329) , Number : 7329 Publisher : Nature Publishing Group, 189-193.
- (28) *Nature Photonics* **2022**, *16* (1) , DOI : 10.1038/s41566-021-00941-5.



Fig. 2 Spectre d'émission du césium [2]. Les raies bleues sont caractéristiques de l'élément.

2.2. Forme naturelle et production du césium

Le césium est très peu présent sur Terre. On le trouve seulement en petites quantités dans quelques minerais tels que le beryl à hauteur de 9% molaire ou la rhodizite à hauteur de 3%. Le plus connu d'entre eux pour son abondance en césium est la pollucite $(\text{Cs,Na})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pouvant contenir jusqu'à 43% de césium [3].

La production mondiale de césium est estimée à 5 à 10t/an. La principale mine est celle de Bernic Lake dans la province de Manitoba au Canada. Elle représente à elle seule près de la moitié de la production. Deux autres mines dans le désert de Karibib en Namibie et à Bikita au Zimbabwe produisent presque l'autre moitié de la production. Toutes ces mines sont en réalité des mines de lithium, dans lesquelles on extrait en plus quelques tonnes de césium [4].

A partir de la pollucite, deux principales voies de synthèse permettent la production industrielle du césium. La première consiste à chauffer la pollucite dissoute dans l'acide chlorhydrique. Cela forme une solution de chlorure de césium (CsCl) impure, purifiée sous forme de sel double, puis d'hydrolyse. La seconde consiste à former un alun de césium à partir d'acide sulfurique à 35 à 45%. L'alun est torréfié avec du charbon pour donner le sulfate de césium (Cs_2SO_4), converti ensuite en chlorure. Le césium métallique est ensuite produit à partir de ces deux sources de chlorure de césium par réduction au calcium ou baryum à 700 à 800 °C [3].

2.3. Quelques propriétés intéressantes

Le césium est un métal plutôt mou et ductile, de couleur argentée virant au doré. Sa température d'ébullition est de 28,4°C, elle avoisine donc celle de la température ambiante d'où son aspect liquide à température ambiante (Figure 3).



Fig. 3 Césium métallique [5].

Ses propriétés physico-chimiques (Table 1, Figure 4) sont assez intéressantes pour ses applications dans de nombreux domaines. Sa densité de 1,87 lui confère une utilité en biologie par exemple (voir partie 3.3.1). Plus en-

core, il s'agit de l'élément le moins électronégatif que l'on connaisse à ce jour, ce qui fait du césium un excellent candidat pour l'étude de l'effet photoélectrique [6] (voir partie 3.4).

Symbole	Cs
Numéro atomique	55
Configuration électronique	[Xe] 6s ¹
Masse atomique	132,905 g·mol ⁻¹
Famille	métaux alcalin
Densité	1,87
Rayon atomique	260 pm
Électronégativité de Pauling	0,79
État d'oxydation	+I
Énergies d'ionisation	1 ^{er} : 3,893905 eV 2 nd : 23,15744 eV

Tab. 1 Résumé des propriétés du césium [6]

Le césium possède une configuration électronique [Xe] 6s¹, il peut atteindre un seul niveau d'oxydation (+I) en adoptant la structure du gaz noble [Xe] 6s⁰. Le césium forme notamment un composé basique avec CO_3^{2-} grâce à son oxydation en Cs^+ , donnant Cs_2CO_3 (Figure 4).

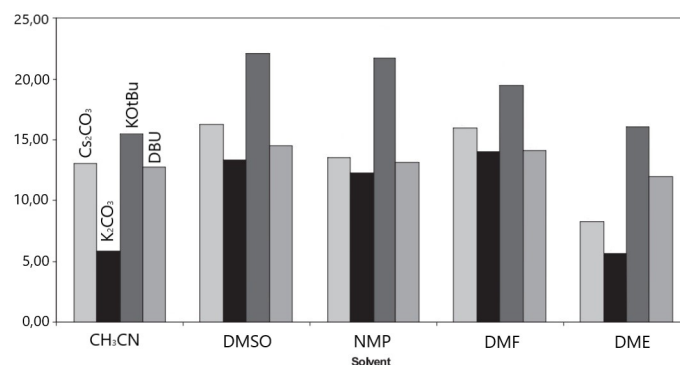


Fig. 4 Comparaison de l'acidité de Cs_2CO_3 à d'autres bases dans différents solvants [7].

Comme tous les alcalins, le césium réagit fortement avec de nombreuses espèces, notamment l'eau et l'air. Ceci est dû à son très fort pouvoir réducteur (Équation 1). Le couple Cs^+/Cs possède en effet un potentiel standard de -2,92 V/ESH.



La réaction avec l'eau est une oxydoréduction : le césium solide libère un électron qui va être capté par l'eau afin de former du dihydrogène gazeux (Équation 2). Cette réaction est exothermique et surtout très favorisée thermodynamiquement en raison de l'écart des potentiels standards des deux couples (constante thermodynamique $K^\circ \sim 10^{97}$). Pour ces deux raisons, la réaction est violente.



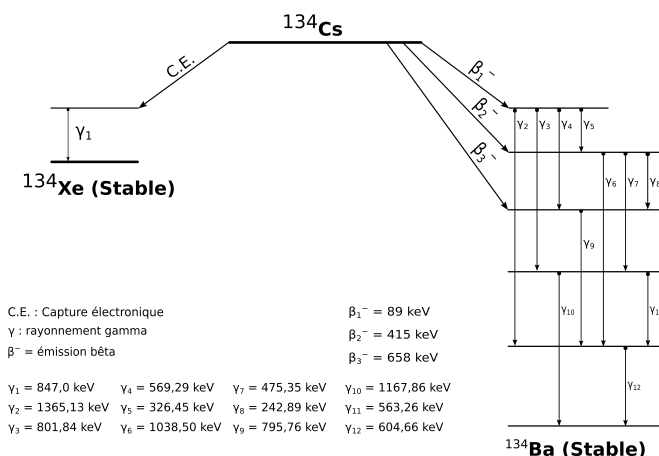
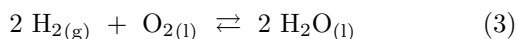


Fig. 6 Schéma de décomposition du césium 134 [9].

De plus, le dihydrogène formé va spontanément réagir avec le dioxygène : il va s'enflammer au contact du dioxygène de l'air et va réagir violemment avec le dioxygène dissout dans l'eau (Équation 3). Il y a explosion.



De manière générale, les alcalins cèdent leur électron facilement de manière à adopter la structure du gaz noble. Plus l'alcalin est gros, plus il cède un électron facilement. Ainsi le césium est le plus électropositif des éléments et la réaction d'oxydoréduction est d'autant plus violente et rapide.

2.4. L'élément aux mille isotopes

Le césium est l'élément possédant le plus d'isotopes. Il existe à ce jour 40 isotopes connus du césium mais seul le césium 133 (^{133}Cs) est stable. La majorité des radio-isotopes du césium se décompose via désintégration β^- en isotope du baryum pour les plus lourds, et via désintégration β^+ en isotope du xénon. Les principaux radio-isotopes du césium ayant une demi-vie supérieure à 2 semaines sont le césium 134 (^{134}Cs), le césium 135 (^{135}Cs) et le césium 137 (^{137}Cs) [8].

2.4.1. Le Césium 134

Le césium 134 est un radio-isotope de spin $S=4$ ayant une demi-vie de 2,0652 ans et se désintègre ensuite en baryum 137 (Figure 5 et 6) en émettant $47,9 \times 10^{12} \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ (Un Becquerel noté Bq correspond à une désintégration par seconde). Ce radio-isotope est à la fois un produit de la fission de l'uranium mais également issu de la capture d'un neutron par les atomes de césium 133 [8].

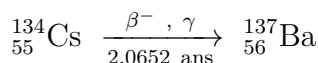


Fig. 5 Voie de désintégration simplifiée du césium 134.

2.4.2. Le Césium 135

Ce radio-isotope du césium de spin $S=7/2$ constitué de 55 protons et 80 neutrons est le plus stable avec une demi-vie de 2,3 million d'années. Il est l'un des déchets faiblement radioactif de la fission nucléaire et fait partie des sept produits de fission à vie longue (Avec le technétium 99, l'étain 126, le sélénium 79, le zirconium 93, le palladium 107 et l'iode 129). Cet élément est donc entreposé car son retraitement par transmutation nucléaire est difficile [8].

2.4.3. Le Césium 137

Ce radio-isotope du césium de spin $S=7/2$ constitué de 55 protons et 82 neutrons est un déchet nucléaire à forte activité avec une demi vie de 949232333,2840123 s soit environ 30,1671 ans. Sa désintégration en baryum 137 stable conduit dans 94,6% des cas à l'expulsion d'une particule β^- d'énergie de désintégration de 512 keV et à l'émission d'un rayonnement gamma de 661,7 keV (Figure 7). On mesure que 1g de césium 137 émet $3,2 \times 10^{12} \text{ Bq}$ [10].

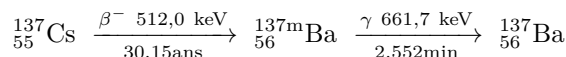


Fig. 7 Voie de désintégration majoritaire du césium 137 [10].

Dans 5,4% des cas, le césium 137 se désintègre directement en baryum 137 stable (Figure 8)

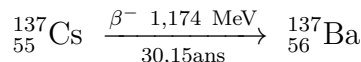


Fig. 8 Voie de désintégration minoritaire du césium 137 [10].

Ces désintégrations de grandes énergies combinées à la faible demi-vie sont à l'origine de la forte toxicité du césium 137 dans les zones contaminées suite aux explosions nucléaires issues des bombes atomiques ($9,6 \times 10^{17} \text{ Bq}$), aux rejets des centrales nucléaires en fonctionnement ($1,3 \times 10^{12} \text{ Bq}$) et aux incidents nucléaires, notamment à Tchernobyl ($4 \times 10^{16} \text{ Bq}$) où il est la principale source de contamination encore aujourd'hui et à Fukushima (Incident de Fukushima : 11 mars 2011; centrale nucléaire de Fukushima Daiichi) [11].

On peut mesurer la contamination au césium 137 (voir partie 4) via la mesure des rayonnements gamma émis par son fils, radio-isomère du baryum, $^{137\text{m}}_{56}\text{Ba}$, issue de la voie de désintégration principale (Figure 7) et ainsi suivre l'évolution de la contamination du territoire [10].

3. LE CÉSIUM DANS TOUS LES DOMAINES

3.1. Horloge atomique

En 1967, la Conférence Générale des Poids et des Mesures (CGPM) approuve une nouvelle définition de l'étalon de la mesure de l'unité de temps. La CGPM

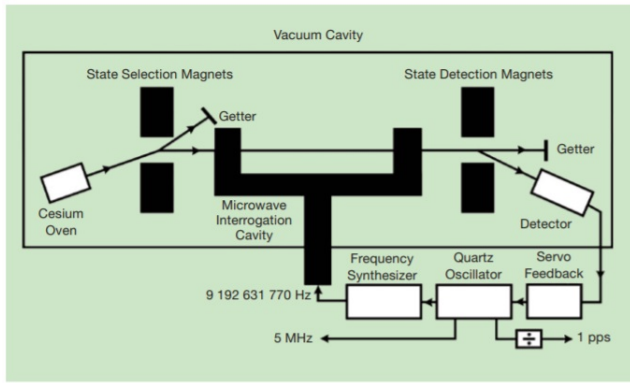


Fig. 10 Schéma de fonctionnement d'une horloge à jets atomiques [14].

souhaitait qu'elle soit définie par la transition entre deux niveaux d'énergie d'un atome, un événement assez ponctuel pour créer un étalon fixe. Précédemment, la seconde était définie comme 1/31 556 925,9747 de l'année solaire et avant ça 1/86 400 du jour solaire moyen. Ces deux définitions s'appuient sur des phénomènes fluctuants et non pas des événements fixes et égaux à tout temps. C'est pour cela qu'en 1967 la CGPM reconnaît la nouvelle définition de l'étalon de la seconde : 1/9 192 631 770 période de transition entre les niveaux hyperfins $F=3$ et $F=4$ de l'atome de césium dans son état fondamental $[Xe]6s^2S_{1/2}$ (Figure 9). Cette nouvelle définition permet non seulement d'avoir un étalon défini par un événement physique fixe, mais aussi d'avoir une définition de la seconde avec une incertitude minimale de $10^{-16} s.s^{-1}$, soit une erreur d'une seconde toutes les 316 880 878 années [12].

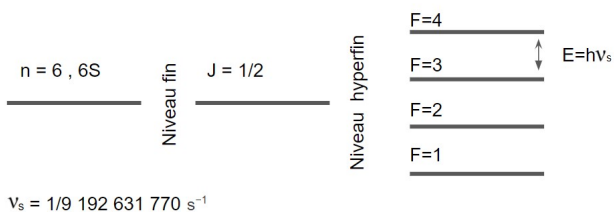


Fig. 9 Niveau hyperfin du niveau 6S du césium.

3.1.1. Horloge à jet de césium

La seconde est désormais décomptée par des horloges atomiques à jet de césium. Leur fonctionnement consiste à générer une oscillation d'une fréquence de 9 192 631 770 Hz correspondant aux transitions des niveaux $F=4$ de l'état fondamental $6s^2S_{1/2}$ au niveau $F=3$, et de rester toujours le plus précisément possible autour de cette fréquence grâce à une boucle de rétroaction (Figure 10).

Pour ce faire, un jet d'atomes de césium très directif est envoyé sur un aimant qui va rediriger les atomes qui ne sont pas dans le niveau $F=3$ vers une surface absorbante en graphite. Les atomes de césium dans le bon niveau sont envoyés dans une cavité résonante de Ramsey où un oscillateur à quartz suivi d'un multiplicateur de fréquence émettent un signal à une fréquence de 9 192 631 770 Hz

qui pourra permettre d'exciter le césium de l'état $F=3$ à $F=4$.

Suite à cela les atomes qui sont restés dans l'état $F=3$ sont déviés une fois de plus par un aimant et absorbés par une cavité en graphite afin de les séparer des atomes dans l'état $F=4$. Ceux de l'état $F=4$ seront détectés afin de compter le nombre d'atomes qui seront passés dans cet état. Le signal de sortie est donc maximal quand la fréquence est exactement celle voulue. Par une boucle de rétroaction, le système agit sur l'oscillateur pour rapprocher sa fréquence de la fréquence cible par asservissement. La fréquence obtenue est divisée par 9 192 631 770 donnant un Hertz que l'on convertit en une seconde [13].

3.1.2. Horloge à fontaine de césium

Un deuxième modèle d'horloge plus récent dit "Horloge à fontaine atomique" a été développé avec un fonctionnement différent pour une meilleure précision.

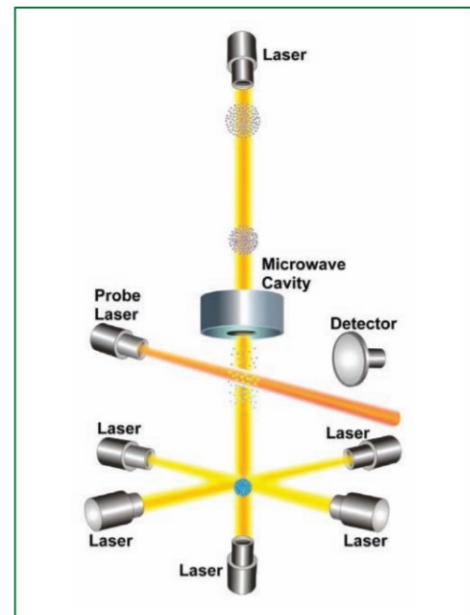


Fig. 11 Schéma de fonctionnement d'une horloge à fontaine atomique [14]. À l'intersection des six faisceaux LASER se trouve en bleu l'atome de césium.

Dans ce modèle, la mesure n'est pas continue contrairement à l'horloge à jet de césium mais séquentielle. Les atomes sont refroidis à quelques μK par 6 LASERS puis envoyés vers le haut ("en l'air") par un léger changement de fréquence des faisceaux verticaux. Ils sont tous préparés dans l'état $F=3$ à l'aide d'une impulsion micro-onde. Après avoir atteint leur altitude maximale, les atomes redescendent par gravité. Alors une autre impulsion faite par une cavité micro-onde réglée à 9 192 630 770 Hz fait passer les atomes de l'état $F=3$ à l'état $F=4$. Les atomes retombent dans une partie sous les 6 LASERS, éteints pour éviter toutes interactions parasites, où sera détecté par fluorescence le nombre d'atomes dans l'état $F=4$. On obtient ainsi la probabilité de transition d'état dans l'horloge. Par une boucle de rétroaction, ceci règle l'oscillateur

qui est d'autant plus proche de 9 192 630 770 Hz que la probabilité de transition est proche de 1. Comme pour l'horloge à jets de césium, la fréquence est ensuite divisée et convertie pour décompter une seconde (Figure 11).

Cette deuxième méthode a deux avantages : avoir un jet non continu d'atomes de césium, ce qui permet une meilleure économie d'atomes, et atteindre la meilleure précision possible à ce jour, de $10^{-16} \text{ s.s}^{-1}$ [15].

3.2. Forage

L'une des utilisations les plus courantes du césium est la fabrication de boues dans les forages pétroliers ou de gaz. Le césium est alors utilisé sous forme de formate de césium ou d'acétate de césium.

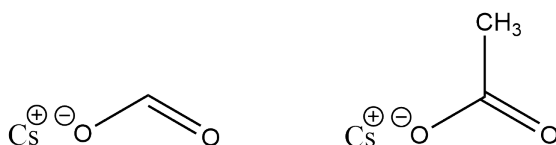


Fig. 12 Formule développée du formate de césium (gauche) et de l'acétate de césium (droite).

Les boues de forage ont des intérêts multiples. Le formate de césium est utile pour le transport des déblais de forage ainsi que pour maintenir une pression correcte sur les parois du forage afin de stabiliser la structure [16].

Les boues de forage à base de césium sont utilisées pour maintenir une pression et une cohérence dans le forage pour éviter les effondrements dans les milieux où les sols sont les plus denses. Les boues servant cet objectif sont créées à partir d'un mélange pouvant contenir de l'eau et des dérivés de formate ou d'acétate de sodium, potassium ou césium, en faisant varier les concentrations pour obtenir une densité allant de 1 à 2.4 g/cm³ pour les sols les plus denses [17] (Figure 13). Le formate de césium est particulièrement efficace pour des puits à pression et densité très élevée, en raison de sa plus grande densité que ses analogues [18] (Figure 13).

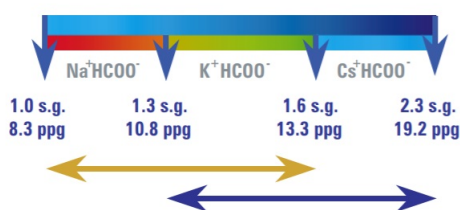


Fig. 13 Densité obtenue via mélange de formate de césium/sodium/potassium [17].

Les boues de forage à base de césium ont également un impact environnemental moindre comparé aux autres types de boues utilisées, à base de zinc notamment. Ces boues nécessitent l'ajout de biocides [18]. Cependant le formate de césium n'est pas biodégradable dans des conditions neutres d'utilisation. Seule son utilisation dans les forages marins est très peu impactante : le formate de césium éjecté dans l'océan utilise les bactéries marines pour se séparer en ions et ainsi détruire la boue. Le cation du césium repose dans les fonds marins [18].

3.3. Le césium au service de la biologie

3.3.1. La séparation des acides nucléiques

Il est très courant en biologie de vouloir séparer différents constituants d'une cellule afin de pouvoir les étudier. Pour cela la centrifugation est une technique largement utilisée. Un gradient de densité est préparé avec une molécule adaptée à l'échantillon que l'on souhaite centrifuger. Afin d'obtenir une bonne séparation des composés, il est nécessaire d'avoir un gradient de densité qui encadre celles des composants (Figure 14).

Or rappelons que le césium est l'alcalin le plus dense à l'exception du Francium, avec une densité de 1,87, très proche de celle des acides nucléiques. Des sels de césium tels que le CsCl sont alors largement utilisés en biologie pour la centrifugation et l'ultracentrifugation des acides nucléiques comme l'ADN et l'ARN [19].

composants à séparer	densité	macromolécule utilisée	densité
protéines	1,3 ~ 1,5	saccharose	1,56
acides nucléiques	1,6 ~ 1,85	CsCl	1,87
virus, organelles		Percoll	1,13

Fig. 14 Espèces utilisées pour former un gradient en fonction des composants à séparer.

Deux méthodes sont alors utilisées pour séparer les composants : la centrifugation continue et la centrifugation sur coussins. Lors de la première, la solution de CsCl est soumise préalablement à une force gravitationnelle qui "étale" la densité le long du tube de centrifugation, créant un gradient continu. Les composants à séparer, préalablement déposés en haut du tube, vont se placer au niveau de densité qui est identique à la leur (Figure 15).

La centrifugation sur coussin consiste à préparer dans le tube des dépôts successifs de CsCl de différentes densités. Lors de la centrifugation, les composants à séparer vont traverser chaque niveau de densité plus faible que la leur jusqu'à s'arrêter au niveau du coussin de densité supérieure. On récupère alors chaque composant entre deux coussins. On peut utiliser cette technique pour purifier une préparation de plasmides et de phages, en les séparant des protéines, de l'ARN et l'ADN qui les accompagnent [19].

La centrifugation continue est une technique assez complexe à mettre en place mais très séparatrice. La centrifugation sur coussin quant à elle est moins séparatrice mais est plus facile à mettre en œuvre. On l'utilise pour la préparation de phages ou de virus de densité connue [19].

3.3.2. Traitement contre le cancer

Le césium 137 est un émetteur de rayonnement gamma, particulièrement nocif pour l'environnement et les êtres vivants (voir partie 2.4.3). Pourtant, il est utilisé en médecine pour le traitement de nombreux cancers par curiethérapie. La curiethérapie est une branche de la radiothérapie

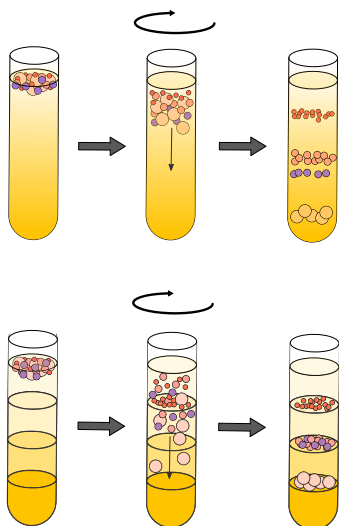


Fig. 15 Migration des composants lors d'une centrifugation. En haut, centrifugation sur gradient continu : les espèces sont bien séparées. En bas, centrifugation sur coussins : les composants roses foncés et violets sont sur la même couche, tous deux ayant une densité comprise entre la couche précédente et celle d'après.

durant laquelle le composé radioactif est directement mis en contact avec la tumeur cancéreuse. Celle-ci est détruite par l'émission de rayons gamma émanant du composé radioactif. Cette technique a l'avantage, contrairement à une thérapie externe, d'être plus efficace et moins nocive : elle cible uniquement et à très forte dose les zones tumorales en épargnant les organes sains autour. Cependant, la contrainte de devoir implanter une source de rayons gamma à proximité d'une zone cancéreuse fait de la curiethérapie une technique utilisée que pour des cancers très spécifiques [20]. On traite donc grâce à la curiethérapie des cancers de la prostate, de l'utérus ou de la thyroïde.

De fait, cette méthode implique de nombreux diagnostics, notamment des radiographies de la zone à traiter sont fait au par-avant de manière à cibler précisément la zone à irradier. Il est également déterminé la quantité de composé radioactif à utiliser ainsi que le temps d'irradiation précis pour détruire la tumeur.

De nos jours, l'utilisation du césium 137 n'est pas automatique pour cette technique. Afin de détruire une tumeur mais ne pas avoir d'effets trop importants à long terme, il est nécessaire d'utiliser un composé radioactif de demi-vie appropriée : certains patients auront besoin d'une dose d'irradiation sur quelques semaines ou plusieurs mois, et parfois à vie [21]. Le césium 137 est utilisé dans les cas les plus longs car sa demi vie biologique est d'environ 100 jours (ne pas confondre avec la demi-vie nucléaire, voir partie 4.2.2). Autrement, on utilise l'iode-131 d'une demi-vie de 8 jours pour les cancers de la thyroïde notamment ou encore l'iode-125 d'une demi-vie de 59 jours pour les cancers de la prostate.

Quelques précautions sont à prendre post-implantation, mais globalement les effets secondaires de la curiethérapie sont rares et peu importants [21].

3.4. L'effet photoélectrique

Une des propriétés intéressantes du césium est qu'il est le moins électronégatif du tableau périodique (voir partie 2.3). En d'autres termes, il attire très peu les électrons et les perd donc facilement pour devenir un cation. Les alcalins en général partagent cette caractéristique.

Lors de l'action de la lumière sur le métal, les photons apportent une énergie $h\nu$ qui peut être suffisante à l'émission d'un électron, c'est ce qu'on appelle l'effet photoélectrique (Figure 16). Moins le métal est électronégatif, plus l'énergie nécessaire à l'émission d'un photon doit être faible. Ainsi, le césium est un élément de choix pour observer cet effet.

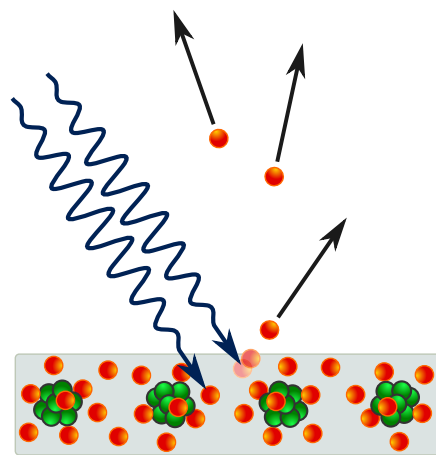


Fig. 16 Effet photoélectrique. Les électrons sont en rouge et les protons en vert. Une émission de photon, en bleu, arrivant sur le métal apporte une énergie $h\nu$ [22].

Les applications à cet effet sont de deux types :

- effet photoélectrique externe : c'est ce qu'on observe sur le schéma (Figure 16). Les photons vont induire l'émission d'électrons du matériau. On utilisera cet effet dans les photo-multiplicateurs.
- effet photoélectrique interne : c'est l'effet le plus généralement utilisé. L'action de la lumière sur le matériau modifie sa conductivité grâce à l'excitation d'un électron, le faisant passer de la bande de valence à la bande de conductivité. Un courant se crée, qui peut être utilisé ensuite. C'est le principe des cellules photovoltaïques [23] et des photodiodes.

3.5. Le césium, un grand œnologue

Bien que les incidents et accidents nucléaires de notre ère ont été désastreux en raison notamment de la présence de césium 137 dans l'atmosphère, certains y ont tiré un bénéfice. La présence de l'isotope 137 dans l'atmosphère permet en effet aujourd'hui une datation des vins avec une bonne précision sans avoir besoin d'ouvrir la bouteille. En récoltant un échantillon de l'atmosphère présent dans la bouteille à l'aide de fins détecteurs, il est possible d'obtenir la proportion en césium 137 par analyse des émission de rayon gamma. On peut alors remonter à l'âge de la bouteille (Figure 17).

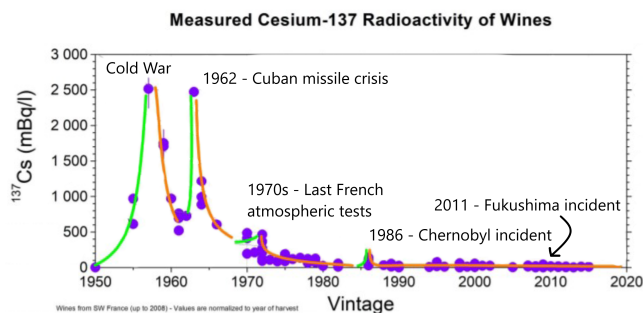


Fig. 17 Rayonnement due au césium 137 dans les bouteille de vin en fonction de leur date de mise en bouchon [24].

Une méthode de datation du vin était nécessaire face à la croissance de faux vins millésimés. Le césium 137 est un choix adapté à cette application car sa demi-vie d'environ 30 ans (voir partie 2.4.3) est une période courte mais cohérente avec la datation des vins. Cette méthode a pour limite évidente que les vins doivent dater d'avant les incidents nucléaires à l'origine de la présence de césium dans l'atmosphère [24].

4. L'IMPACT DU CÉSIUM 137 SUR L'ENVIRONNEMENT

4.1. Étude des zones irradiées au césium 137

À la suite d'incidents nucléaires, d'explosions de bombes atomiques ou via des rejets de centrales nucléaires, de plus en plus grandes quantités de césium 137 et de césium 134 sont libérées dans l'atmosphère et dans l'eau. La contamination des sols va s'effectuer par la retombée atmosphérique et via les cours d'eau. Cependant, le césium ne migre que très peu à travers le sol (Tableau 2) et ne va donc pas pénétrer au-delà des 40 cm, se concentrant sur les premiers 20 cm du sol [25].

Type de sol	Géologie	Taux de migration (cm/an)
Chromic Cambisol	mo	0.725
Chromic Cambisol	mu	0.7125
Stagno-gleyic Cambisol	mo	0.750
Stagno-gleyic Cambisol	mu	0.325
Stagno-gleyic Cambisol	sm	0.250
Stagno-gleyic Cambisol	ru	0.375
Dystric Cambisol	sm	0.4375
Dystric Cambisol	ru	0.608
Orthic Luvisol	mo	0.700
Gleyic Luvisol	mu	0.625
Luvic Arenosol	sm	0.500

Tab. 2 Taux de migration du césium 137 selon le type de sol dans les forêts de la Sarre [25]. (mo : Muschelkalk supérieur ; mu : Muschelkalk inférieur ; sm : Buntsandstein moyen ; ru : couches rouges du Permien)

Concernant les émissions atmosphériques dues aux explosions, la dispersion du césium dépend essentiellement de la taille des particules formées. Ainsi dans le cas de

l'accident nucléaire de Tchernobyl, les particules de césium libérées dans l'air avaient une taille allant de 0,1 μm à 10 μm . Ces particules ont donc une très grande volatilité et ont pu se disperser dans l'atmosphère eurasien. De plus, le césium pur en contact avec l'air va réagir et former des oxydes comme Cs_2O , Cs_2O_2 ou encore Cs_2O_3 .

La contamination des eaux est également sujet à des variations dues aux conditions météorologiques, environnementales et chimiques (teneur en sel, en potassium, etc.). De manière générale, le césium va réagir avec l'eau pour former des ions Cs^+ (voir partie 2.3) qui vont alors se complexer avec les sédiments en suspension dans l'eau [26].

En prenant en compte l'ensemble des paramètres météorologiques et environnementaux, il est possible de simuler les retombées en césium 137 après les accidents nucléaires de Tchernobyl (Figure 18). Des retombées radioactives se retrouvent dans toute l'Europe si bien que l'on retrouve des champignons contaminés au césium 137 jusqu'en Pologne.

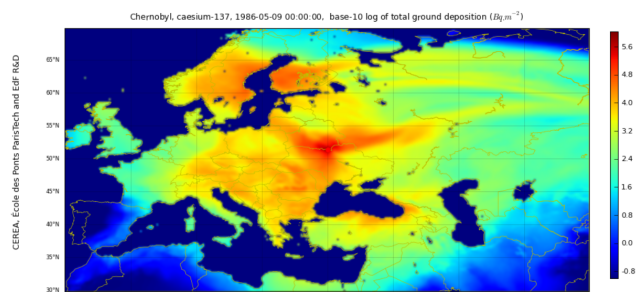


Fig. 18 Simulation des dépôts de césium 137 en Europe à la suite de l'accident nucléaire de Tchernobyl [27].

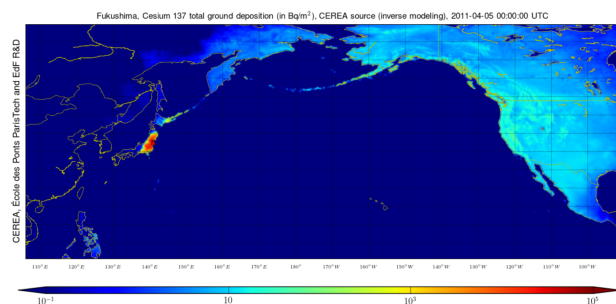


Fig. 19 Simulation des dépôts de césium 137 à la suite de l'accident nucléaire de Fukushima [27].

Ces simulations peuvent être confrontées aux observations effectuées à la suite de ces accidents. On retrouve bien des répartitions similaires en Europe (Figure 20).

De même à la suite de l'accident nucléaire de Fukushima, de nombreuses simulations ont été effectuées afin de déterminer l'étendue de la contamination. On remarque alors une forte contamination des sols japonais à la suite de cet accident, le reste des dépôts se répartissant dans l'océan pacifique (Figure 19).

Ces simulations correspondent bien aux données relevées sur le terrain à la suite de l'accident (Figure 21). On remarque là aussi une très forte contamination du sol japonais bien que les mesures restent difficiles à effectuer.

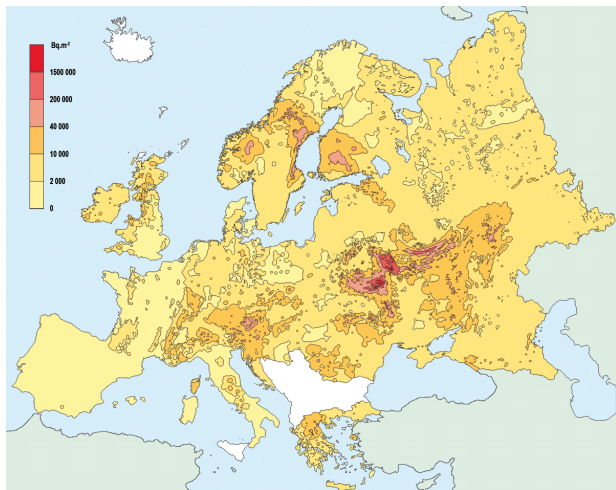


Fig. 20 Répartition des dépôts de ^{137}Cs en Europe dû à Tchernobyl [28].

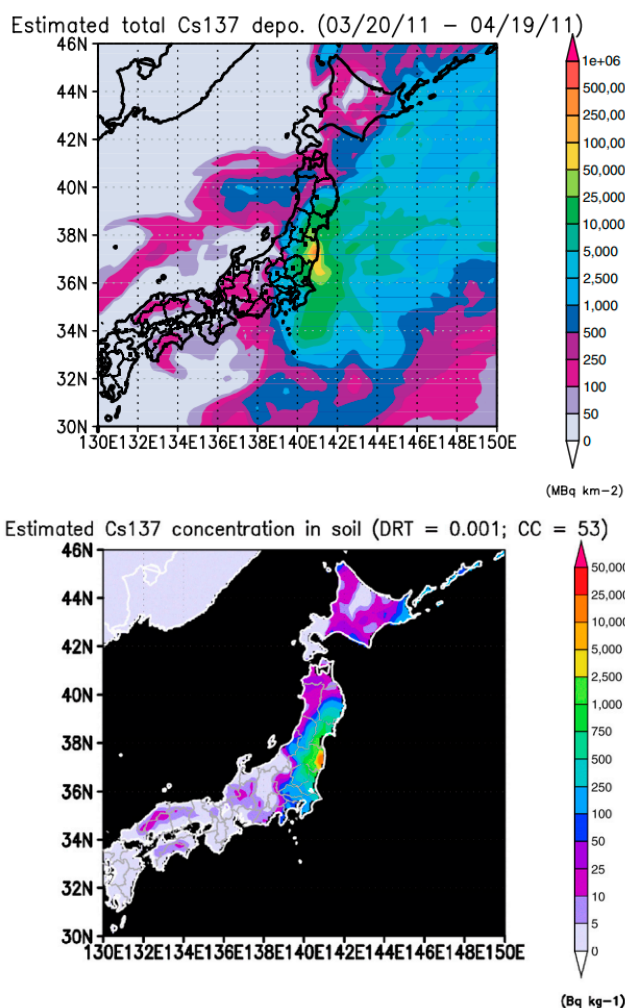


Fig. 21 En bas, concentration de césium 137 suite à l'accident de Fukushima-Daiichi entre le 20 mars et le 19 avril. En haut, dépôts de césium 137 issue de l'accident de Fukushima-Daiichi entre le 20 mars et le 19 avril [29].

4.2. Impact biologique du césium 137

4.2.1. Impact environnemental de la contamination au césium 137

La contamination de l'environnement au césium 137 est l'une des principales sources de son absorption par l'organisme humain, notamment via l'alimentation. En effet, le césium va être absorbé par les végétaux et de manière bien plus significative au sein des champignons. Les espèces végétales et les champignons absorbent le césium par le sol et de manière très importante via le système foliaire. Cette assimilation est due à l'analogie du potassium avec le césium. Le reste de la plante va alors être contaminée. On retrouve des concentrations de césium relativement élevées au sein de l'ensemble des aliments des zones contaminées par l'accident de Tchernobyl. Les populations vont alors être contaminées, en particulier via des champignons (à l'origine de 96% de la contamination humaine) et du lait (à l'origine de 3% de la contamination) [11].

Le bois de chauffage est également contaminé par le césium, qui se retrouve libéré dans l'atmosphère lorsqu'il est brûlé [30]. Cette contamination est corroborée par des modèles numériques de simulation et de prédiction de l'absorption du césium 137 par une forêt [31] menées à Fukushima.

Il est noté que dans la contamination de l'eau se répercute sur les poissons de manière inégale : les poissons d'eau douce sont plus contaminés que ceux d'eau de mer en raison de la plus faible teneur en potassium de l'eau douce que de l'eau salé [26].

Composé	DL 50 (en mg/kg)	Indice de toxicité
Trioxyde de chrome [32]	52 à 175	3 = modérément toxique
Arsenic [33]	763	4 = légèrement toxique
Composés minéraux mercuriques [34]	10 à 40	2 = hautement toxique
Composés minéraux mercureux [34]	150 à 200	3 = modérément toxique
Plomb [35]	450	3 = modérément toxique
Césium 133 [11]	800 à 2000	4 = légèrement toxique

Tab. 3 DL₅₀ pour différents composés connus pour leur toxicité

4.2.2. Impact sur la santé et potentiel traitement à l'intoxication au césium 137

La forte similarité des propriétés chimiques entre le césium et le potassium conduit à des comportements biochimiques très similaires.

Le césium est assimilé par le corps au sein du réseau sanguin de manière analogue au potassium, notamment via une rapide absorption au niveau du système gastro-intestinal. L'inhalation de césium conduit elle aussi à une forte assimilation de ce dernier. Une fois absorbé, le césium se répartit dans l'ensemble des tissus de l'organisme se concentre au niveau de la rate, l'aorte, les glandes surrénales et le foie. En cas de grossesse, il se retrouve également dans le placenta et peut contaminer le fœtus [11].

Cependant le césium stable reste assez peu toxique chimiquement, avec une dose létale médiane chez l'animal allant de 800 à 2000 mg·kg⁻¹ (Table 3), variant selon les sels considérés. Ces valeurs correspondent à une toxicité de 4 sur l'échelle de Hodge et Sterner, soit un composé légèrement toxique [11].

Le césium 137 quant à lui présente un réel danger pour la santé, même à faible dose. Une fois ingéré, il va être éliminé en majorité par l'urine (86% du césium ingéré) et par les selles (14% du césium ingéré). Cette élimination n'est cependant pas linéaire : 6% de la charge corporelle est éliminé le premier jour et le reste l'est de manière bien plus lente [11]. La demi-vie biologique correspond au temps au bout duquel la moitié d'une substance absorbée par un organisme vivant est éliminée. On l'estime pour le césium 137 aux alentours de 100 jours, légèrement plus courte chez la femme et l'enfant [36].

Il est alors source d'irradiations β et γ qui détériorent profondément le métabolisme. A forte dose il provoque une chute de la fertilité, un endommagement du foie et du système digestif, des lésions cérébrales, des troubles de la minéralisation osseuse (pouvant être à l'origine d'ostéoporose) ou encore des insuffisances médullaires, qui se caractérisent par une insuffisance de la moelle osseuse à produire suffisamment de cellules sanguines pour compenser les pertes. A faible dose il reste également nocif, pouvant provoquer une insuffisance immunitaire, des complications au niveau de la grossesse, des cancers du rein, des

cystites chroniques ou encore des troubles neurologiques ou de l'hypertension [11].

L'un des seuls traitements actuellement utilisés face à une contamination au césium est le bleu de Prusse [11], notamment dans le Radiogardase®, si bien que le bleu de Prusse fait parti de la liste des médicaments essentiels de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS).

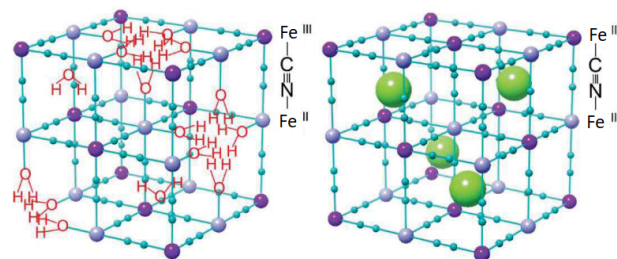


Fig. 22 Maille cristalline du bleu de Prusse insoluble à gauche et soluble à droite - les ligands cyanure sont représentés au niveau des liaisons (atome bleu) et le contre ion potassium en vert [37].

Le bleu de Prusse (BP) est un composé chimique ayant pour formules chimiques $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (composé qui est dit insoluble) et $\text{KFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$. Le mode d'action du BP se base sur son réseau cristallin. Il a une maille cubique à face centrée de paramètre de maille $a = 10,17 \text{ \AA}$ (composé qui est dit soluble) avec une alternance d'atomes de fer et de ligands cyanure [37] (Figure 22).

La décorporation (traitement permettant de diminuer la concentration en radionucléides dans le corps) s'effectue dans le cas du composé soluble via un phénomène de physisorption, les ions Cs^+ prenant la place des ions K^+ . Pour le cas du composé insoluble, on assiste à une absorption chimique du cation Cs^+ via les molécules d'eau qui vont alors libérer un proton (Figure 23).

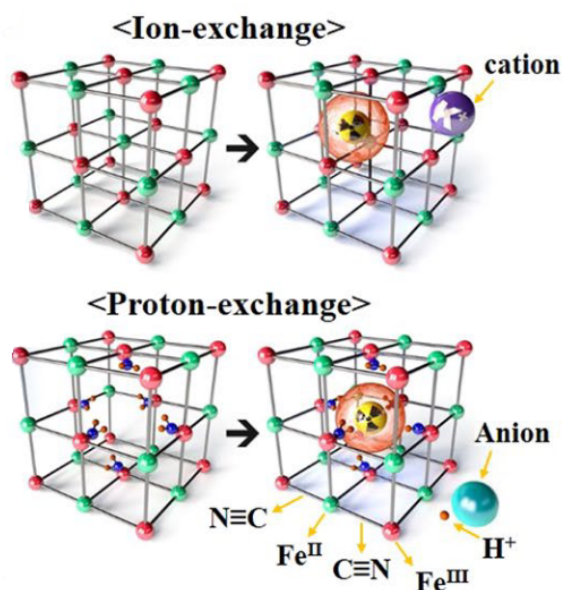


Fig. 23 Méthode d'absorption du césium (sous forme ionique) par le bleu de Prusse soluble en haut et insoluble en bas - l'ion Cs^+ est symbolisé via le pictogramme danger nucléaire, l'ion K^+ est en violet [37].

On remarque cependant que le mode par échange de proton est celui qui prédomine dans l'organisme. On mesure également que dans le cas de la physisorption, le pH influence grandement l'absorption en césium : plus le pH est haut, plus le BP absorbe de césium. De même, l'humidité influence aussi l'absorption : plus le BP contient de l'eau, plus celui-ci absorbe de césium [38].

Un autre traitement utilisé est la pectine (ce fut le cas notamment à Tchernobyl) mais son efficacité est bien moindre et les études sur son sujet ne font pas consensus. Ainsi à ce jour seul le bleu de Prusse est utilisé afin de décorporer le césium 137 mais plusieurs recherches portent sur l'utilisation de nanomatériaux potentiellement organiques [11].

5. CONCLUSION

Le césium est un élément aux multiples applications dans divers domaines sans pour autant avoir un rôle majeur. L'exploitation du césium est alors très peu développée à travers le monde et les réserves suffisent aujourd'hui pour encore des milliers d'années. La pluralité des isotopes du césium, notamment le césium 137, élargissent les domaines d'application malgré leur dangerosité. Le lien du césium avec la définition de la seconde comme unité fixe en fait cependant un élément important et incontournable. De même que son utilisation dans de nombreux gisements de forages pour l'ingénierie des sols et des boues, et ses applications en biologie et en médecine. Sa compatibilité avec l'effet photoélectrique le rend intéressant pour les énergies de l'avenir, ouvrant de nombreux champs de recherche.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui nous ont permis d'écrire cet article scientifique. En premier lieu toute l'équipe d'enseignement de l'UE "Chimie Inorganique" : Mme. Albela Belen et M. Bonneviot Laurent pour nous avoir suivi tout au long de ce semestre pour l'écriture de l'article, la mise en forme d'un poster scientifique et d'une présentation pédagogique auprès d'un public plus jeune. Nous remercions également M. Secordel Bruno pour ses cours théoriques sur la chimie des matériaux et les couleurs, et M. Vérot Martin pour son cours sur le tableau périodique des éléments.

Enfin, nous voulons remercier l'équipe du JPCE qui a été attentive à toutes nos questions sur la mise en forme d'un article scientifique dans leur journal.

RÉFÉRENCES

- (1) KIRCHHOFF, M. G.; BUNSEN, R. *1861 et 1862* **1858**, 62 et 64, 452-486 et 257-311.
- (2) Cesium. 2014, <https://www.chemicool.com/elements/cesium.html> (visité le 17/03/2022).
- (3) BUTTERMAN, W. C.; BROOKS, W. E.; REESE, R. G. *Cesium*; Open-File Report 2004-1432, Series : Open-File Report ; United States Geological Survey, 2005.
- (4) GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A., *Chemistry of the Elements*, 2nd, 1997.
- (5) Faits intéressants sur les éléments de césium, fr, 2019, <https://www.greelane.com/fr/science-technologie-math%C3%A9matiques/science/cesium-element-facts-606517> (visité le 01/04/2022).
- (6) Césium, fr, Page Version ID : 188200892, 2021, <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=C%C3%A9sium&oldid=188200892> (visité le 18/03/2022).
- (7) ANJA STEINMETZ *Catalysts Cesium*; rapp. tech.; Chemetall GmbH.
- (8) Isotopes du césium, fr, Page Version ID : 178813762, 2021, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Isotopes_du_c%C3%A9sium&oldid=178813762 (visité le 18/03/2022).
- (9) HENRY, E. A. **1975**, 203-256.
- (10) Césium 137, fr, Page Version ID : 191989272, 2022, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=C%C3%A9sium_137&oldid=191989272 (visité le 18/03/2022).
- (11) LESTAEVEL, P.; RACINE, R.; BENSOUSSAN, H.; ROUAS, C.; GUEGUEN, Y.; DUBLINEAU, I.; BERTHO, J. -.; GOURMELON, P.; JOURDAIN, J. -.; SOUIDI, M. *Médecine Nucléaire* **2010**, 34 (2), 108-118.
- (12) *TREIZIÈME CONFERENCE GENERALE DES POIDS ET DES MESURES*; rapp. tech. 13; Bureau international des poids et des mesures, 1968, p. 103.
- (13) CONSEIL NATIONAL DE RECHERCHES CANADA Qu'est-ce qu'une horloge à césium?, fra, Last Modified : 2020-01-09, 2020, <https://nrc.canada.ca/fr/certifications-evaluations-normes/heure-officielle-canada/quest-ce-quune-horloge-cesium> (visité le 11/02/2022).
- (14) LOMBARDI, M.; HEAVNER, T.; JEFFERTS, S. *NCSLI Measure: The Journal of Measurement Science* **2007**, 2, 74-89.
- (15) JEFFERTS, S.; MEEKHOF, D.; SHIRLEY, J.; PARKER, T.; LEVI, F. in 1999; t. 1, 12-15 vol.1.
- (16) À quoi servent les boues de forage?, en, <http://www.plastechplus.ca/nouvelles/a-quoi-servent-les-boues-de-forage.aspx> (visité le 03/03/2022).
- (17) BENTON, W.; TURNER, J. *Drilling Contractor* **2000**, 38-41.
- (18) SINOMINE SPECIALTY FLUIDS.
- (19) Les centrifugations, 2001, <http://acces.ens-lyon.fr/biotic/biomol/techgen/html/centrifug.htm#schema1> (visité le 21/03/2022).

- (20) Curiethérapie - Autorité de Sureté Nucléaire (ASN), fr-FR, <https://www.asn.fr/espace-professionnels/activites-medicales/curietherapie> (visité le 12/03/2022).
- (21) Curiethérapie : principe et déroulement - Ooreka, <https://cancer.ooreka.fr/comprendre/curietherapie> (visité le 12/03/2022).
- (22) PONOR Photoelectric effect in a solid : ultra-violet light ejects electrons from a crystal. 2020, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Photoelectric_effect_in_a_solid_-_diagram.svg (visité le 12/02/2022).
- (23) Cellule photoélectrique, fr, Page Version ID : 193749847, 2022, https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Cellule_photo%C3%A9lectrique&oldid=193749847 (visité le 20/05/2022).
- (24) PRAVIKOFF, M. S.; HUBERT, P. *arXiv:1807.04340 [physics]* **2018**, arXiv : 1807.04340.
- (25) KASTENHOLZ, U.; KUBINIOK, J.; KUNKEL, R. **2001**, 8 (3), 189-201.
- (26) WILLIAMS, M.; D. WOHLERS, D.; CITRA, M.; L. DIAMOND, G.; G. SWARTS, S. *Toxicological profile for Cesium*; rapp. tech.; Atlanta : U.S. Department of Health et Human Services, Public Health Service, 2004.
- (27) Fukushima | Centre d'Enseignement et de Recherche en Environnement Atmosphérique, <https://www.cerea-lab.fr/outils/fukushima> (visité le 18/03/2022).
- (28) Impacts de l'accident de Tchernobyl en France et en Europe, https://www.irs.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les_accidents_nucleaires/accident-tchernobyl-1986/2016-Tchernobyl-30ans-apres/Pages/5-Tchernobyl-2016-30ans-apres-accident-France-Europe-impacts.aspx?dId=ada576fc-1ec2-49b1-b334-97849bd77933&dwId=03246cb4-dd5d-45d9-b328-dc12f9086a4f#.YjReDHpKhPY (visité le 18/03/2022).
- (29) YASUNARI, T. J.; STOHL, A.; HAYANO, R. S.; BURKHART, J. F.; ECKHARDT, S.; YASUNARI, T. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, 108 (49), Publisher : Proceedings of the National Academy of Sciences, 19530-19534.
- (30) HASHIMOTO, S.; IMAMURA, N.; KAWANISHI, A.; KOMATSU, M.; OHASHI, S.; NISHINA, K.; KANEKO, S.; SHAW, G.; THIRY, Y. *Scientific Data* **2020**, 7 (1), Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group, 431.
- (31) SHURYAK, I. *Journal of Environmental Radioactivity* **2022**, 241, 106772.
- (32) BAVOUX, C.; CARABIN, N.; JARGOT, D.; LAFON, D.; MARC, F.; MIRAVAL, F.; PILLIÈRE, F.; ROBERT, S. *Trioxyde de chrome*; Fiche 1; INRS, p. 10.
- (33) Arsenic, fr, Page Version ID : 192765238, 2022, <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Arsenic&oldid=192765238> (visité le 01/06/2022).
- (34) FALCY, M.; JARGOT, D.; LA ROCCA, B.; PILLIÈRE, F.; ROBERT, S.; SERRE, P.; SIMONNARD, A. *Mercure et composés minéraux*; Fiche 55; INRS, p. 16.
- (35) *Masse d'équilibrage en plomb*; Fiche; Plombco Inc., 2018.
- (36) ADLER, D. Le césium dans le monde vivant, <https://www.unige.ch/fapse/SSE/teachers/giordan/gerirad/didactics/cesium1.html> (visité le 18/03/2022).
- (37) LEE, I.; KIM, S.-H.; RETHINASABAPATHY, M.; HALDORAI, Y.; LEE, G.-W.; CHOE, S. R.; JANG, S.-C.; KANG, S.-M.; HAN, Y.-K.; ROH, C.; CHO, W.-S.; HUH, Y. S. *Scientific Reports* **2018**, 8 (1), 4540.
- (38) FAUSTINO, P. J. *et al.* *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2008**, 47 (1), 114-125.

ÉTUDE DYNAMIQUE DE FLUIDES COMPLEXES : ÉCOULEMENT D'UN FLUIDE VISCO-ÉLASTIQUE

PIERRE PAJUELO

Depuis le 19^e siècle, une partie de la recherche en mécanique des fluides s'est tournée à la fois vers la description du comportement des fluides mais aussi vers l'étude de l'origine du comportement des fluides, et plus particulièrement sur la classification de ceux-ci. Les chercheurs ont alors distingué deux classes de fluides : les fluides newtoniens et les fluides complexes. Même si les fluides newtoniens restent encore bien mystérieux, certains chercheurs s'interrogent sur la nature des fluides complexes. Les fluides complexes sont omniprésents dans de nombreux domaines : alimentaire (crèmes, mousses,...), cosmétique (shampoings, gels,...), produits industriels (peintures, aérosols,...), fluides biologiques (sang, mucus,...). Au sein de la large gamme de fluides complexes, nous nous intéresserons aux fluides visco-élastiques, et plus particulièrement à l'écoulement de fluides viscoélastiques au travers d'études tirées de la littérature.

1. INTRODUCTION

Afin de mieux caractériser le comportement des fluides [1, 2] complexes, on peut distinguer, tout d'abord, les deux classes de fluides précédemment introduites :

- Les fluides newtoniens [3] visqueux, comme l'eau, l'huile, le miel, qui résistent à un écoulement en cisaillement, avec une viscosité indépendante du taux de cisaillement, et présentent une déformation qui augmente linéairement avec le temps lorsqu'une contrainte est appliquée. Leur étude peut réserver encore aujourd'hui de nombreux mystères [4, 5] ;
- Les fluides complexes [6, 7] qui sont généralement des mélanges binaires : solide-liquide (suspensions ou solutions contenant des macromolécules telles que des polymères ou des micelles géantes), solide-gaz (milieux granulaires), liquide-gaz (mousses) et liquide-liquide (émulsions) ; dont la viscosité peut varier avec le taux de cisaillement ou la contrainte, varier dans le temps (thixotropie) par des mécanismes de structuration ou d'agrégation internes et peuvent également développer des contraintes élastiques (viscoélasticité).

Dans la classe des fluides complexes se trouvent donc des fluides visco-élastiques qui présentent un comportement intermédiaire entre celui d'un solide élastique idéal et celui d'un liquide visqueux newtonien, sous certains régimes et sous certaines conditions appliquées.

Dans la suite, nous allons décrire les relations fondamentales que l'on retrouve en élasticité et en viscosité (Hooke, Newton) puis nous allons nous placer dans le cas d'un régime linéaire pour décrire le module de cisaillement complexe caractéristique d'un fluide visco-élastique.

1.1. Viscosité & Élasticité

On définit la grandeur reliée aux forces appliquées au système étudié, à savoir le tenseur des contraintes $[\sigma]$ tel qu'il vérifie la relation :

$$d\mathbf{F} = [\sigma] \cdot d\mathbf{S}, \quad (1)$$

avec $d\mathbf{F}$ les forces appliquées sur la surface de normale $d\mathbf{S}$.

On cherche à caractériser la déformation induite par une contrainte σ . Pour cela, on introduit le tenseur des déformations $[\gamma]$, noté aussi $[e]$ dans la littérature, déduit à partir de la partie symétrique du gradient de déplacement $[F]$. Pour cela on part de :

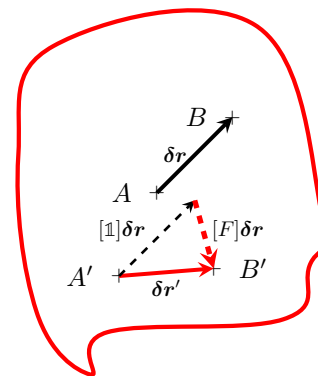


Fig. 1 Définition du vecteur $\delta \mathbf{r}' = (AB)_{\text{après}} = \mathbf{r}'_B - \mathbf{r}'_A$. Le solide considéré S est représenté par le contour rouge.

$$\delta \mathbf{r}' = ([1] + [F]) \delta \mathbf{r}, \quad (2)$$

avec

$$[F]_{i,j} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}, \quad (3)$$

tel qu'on puisse décomposer le tenseur gradient de déplacement en sa partie symétrique $[\gamma]$ et sa partie anti-symétrique $[\omega]$ (le tenseur des rotations), avec $[F] = [\gamma] + [\omega]$ où

$$[\gamma]_{i,j} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right], \quad (4)$$

avec $\mathbf{u}$ le champ de déplacement.

On introduira également le gradient de vitesse $[\dot{\gamma}]$, souvent appelé dans la littérature taux de cisaillement, tel que :

$$[\dot{\gamma}]_{i,j} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right], \quad (5)$$

avec $\mathbf{v}$ le **champ de vitesse**.

Pour un solide élastique parfait on introduira la loi de Hooke, telle que la contrainte est liée à la déformation :

$$[\sigma] = G \cdot [\gamma], \quad (6)$$

avec G le module élastique. Pour la suite on notera aussi qu'un processus de déformation d'un solide est réversible et que l'annulation de la contrainte permet au solide de reprendre sa forme initiale. Cette propriété suppose que le matériau répond instantanément.

Pour un fluide purement visqueux, on introduira la loi de Newton, telle que la contrainte est liée au taux de cisaillement :

$$[\sigma] = \eta \cdot [\dot{\gamma}], \quad (7)$$

avec η la viscosité dynamique. Pour la suite on notera aussi qu'une déformation d'un fluide simple, dit newtonien, est irréversible et permanente. Le fluide est appelé sans mémoire et la réponse est instantanée. De plus, si le fluide est isotrope, la viscosité η est constante.

1.2. Régimes linéaire & non-linéaire

Dans ce paragraphe on va dissocier la notion de régime linéaire et non-linéaire dans l'étude de la déformation de fluides et solides visco-élastiques et isotropes.

On définit d'abord le temps de relaxation visco-élastique τ qui correspond au temps typique de recouvrement de la configuration d'équilibre après arrêt de la déformation. C'est ce temps qui va permettre notamment de fixer des limites entre les différents régimes.

On distingue alors deux situations :

- Si les objets structuraux se déforment proportionnellement à la contrainte appliquée : il s'agit du régime linéaire ;
- Si les objets structuraux ne se déforment plus proportionnellement à la contrainte appliquée, mais que leurs déformations saturent, traduisant l'apparition de termes non-linéaires : il s'agit du régime non-linéaire.

En rhéologie on est souvent amené à considérer deux expériences types :

- Le cisaillement permanent, permettant de sonder le régime stationnaire de la déformation induite ;

- La déformation oscillante, permettant d'étudier la réponse fréquentielle du système mécanique.

Dans ces deux expériences, il est donc utile de déterminer des régimes de linéarité ou de non-linéarité :

- Dans le cas d'un mouvement oscillatoire, on sera en régime linéaire si la déformation imposée γ est inférieure à une certaine valeur limite γ_c . On notera aussi que γ_c tend à diminuer lorsque la fréquence augmente [8], puisque les constituants sont plus susceptibles de ne pas se réarranger à haute fréquence ;
- Dans le cas d'un mouvement de cisaillement continu, on introduit le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ qui fixe la fréquence de collision entre les objets. Dans le cas où $\dot{\gamma} < (\gamma_c/\tau)$ avec τ le temps de relaxation, on se trouve en régime linéaire. Dans ce cas on étudiera un comportement newtonien, avec des contraintes normales modérées. D'autre part, dans le régime non-linéaire, la viscosité de cisaillement dépendra de $\dot{\gamma}$.

De manière générale, il y a une dépendance possible des coefficients $G(\gamma)$, $\eta(\gamma)$, qui disparaît en régime linéaire, de manière à rendre ces coefficients constants. De plus, en régime linéaire, les relations entre σ et $\dot{\gamma}$ ou γ sont linéaires.

Dans la suite on supposera que l'on se place en régime linéaire, tel que la déformation respecte $\gamma \ll 1$, et que la contrainte reste proportionnelle à γ ou $\dot{\gamma}$.

On ne s'intéresse qu'à ce régime, puisqu'il faut comprendre ses spécificités avant d'étudier le régime non-linéaire.

1.3. Module de cisaillement complexe

Un échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale d'amplitude γ_0 et de pulsation ω :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \exp(i\omega t). \quad (8)$$

Si γ_0 reste suffisamment petit ($\gamma_0 \ll 1$), les contraintes restent proportionnelles à γ_0 (régime de viscoélasticité linéaire).

Pour résoudre analytiquement l'expression de différentes grandeurs (σ , $\dot{\gamma}$, ...), on peut utiliser des modèles microscopiques simples, permettant de décrire à l'échelle macroscopique le comportement mécanique des fluides complexes, comme celui de Maxwell [9] ou Jeffrey [10]. Dans le cas d'un modèle de Maxwell, on peut relier la contrainte au taux de cisaillement par une relation du type :

$$\dot{\sigma} + \frac{G}{\eta} \sigma = G \dot{\gamma}. \quad (9)$$

En utilisant la solution de l'équation 9 lorsque $\dot{\gamma}$ n'est pas constant, on obtient :

$$\sigma(t) = i\omega\gamma_0 \int_{-\infty}^t G(t-t') \exp(i\omega t') dt' \quad (10)$$

$$\stackrel{u=t-t'}{=} \gamma_0 \exp(i\omega t) i\omega \int_0^{+\infty} G(u) \exp(-i\omega u) du, \quad (11)$$

avec $G(t)$ le module de relaxation sous cisaillement.

On reconnaît alors :

$$\sigma(t) = \gamma(t)G^*(\omega), \quad (12)$$

avec G^* le module de cisaillement complexe.

On pose habituellement :

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{+\infty} G(u) \exp(-i\omega u) du. \quad (13)$$

On peut décomposer G^* de l'équation 13 en sa partie réelle :

$$G' = \omega \int_0^{+\infty} G(u) \sin(\omega u) du, \quad (14)$$

et sa partie imaginaire :

$$G'' = \omega \int_0^{+\infty} G(u) \cos(\omega u) du, \quad (15)$$

tel que $G^* = G' + iG''$. Avec G' le module élastique (ou module de conservation) et G'' le module de perte.

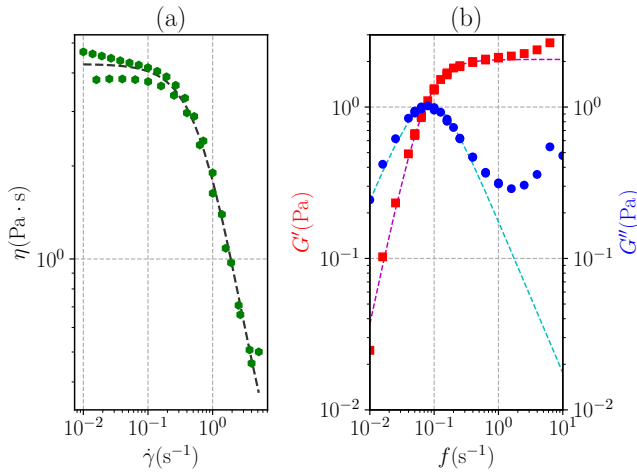


Fig. 2 (a) Valeur de la viscosité dynamique η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour un rapport de concentration $C_b = \frac{C(\text{NaSal})}{C(\text{CTAB})} = 2$, la courbe tracée en pointillés correspond au modèle de Cross [11], les points correspondent aux valeurs expérimentales; (b) Valeurs de G' (■) et G'' (●) en fonction de la fréquence f pour un mélange associé à $C_b = 2$, la courbe tracée en pointillés correspond au modèle de Maxwell pour chacun des modules. Les données sont obtenues [12] pour un mélange CTAB/NaSal.

L'un des intérêts de l'introduction du modèle de Jeffrey est qu'il permet de prédire de manière analytique le comportement du module élastique (14) et du module de perte (15) à haute fréquence (Figure 2 (b)) en faisant apparaître la viscosité liée aux particules en suspension dans le solvant, tandis que le modèle de Maxwell ajuste le mieux les données expérimentales aux fréquences basses et intermédiaires (Figure 2 (b)) étant donné que le module G^* est dominé par le terme lié à la viscosité du solvant aux basses fréquences. Une autre observation expérimentale consiste à tracer l'évolution de la viscosité dynamique η en fonction de $\dot{\gamma}$ (Figure 2 (a)) pour visualiser la fréquence caractéristique à laquelle le caractère visqueux ($\eta \approx \text{Cte}$) laisse place à un caractère élastique ($\eta = f(\dot{\gamma})$), ce qui correspond également à un changement de prédominance dans les modules (Figure 2 (b)).

D'autre part, la mesure expérimentale de ces deux modules permet d'expliquer les comportements particuliers

des fluides dans certains régimes (forte dépendance en ω) développés dans la suite [13].

Ces modèles restent cependant à affiner suivant la structure des fluides complexes [14, 15] car ils ne permettent pas, d'une part, de reproduire l'allure des modules suivant les différentes gammes de fréquences, mais aussi de modéliser correctement à l'échelle microscopique les différentes interactions (particules-solvant, particules-particules, ...). Cela peut être corrigé, par exemple, par une mise en parallèle d'éléments de Maxwell, menant au modèle de Maxwell généralisé [16].

1.4. Définitions

Pour mieux comprendre certaines notions évoquées par la suite, on donne aussi quelques définitions utiles.

Solution semi-diluée de polymères ou de micelles géantes : Solutions constituées d'un additif dispersé dans un solvant de concentration en polymères ou en micelles telle que la distance entre le centre de masse de 2 polymères/micelles est inférieure à leur rayon de giration, *i.e.* les polymères/micelles sont enchevêtrés [17].

Micelle géante : Aggrégation de tensioactif (sous forme de cylindre pour assurer la viscoélasticité), *i.e.* une molécule amphiphile, dans une phase aqueuse, telle que sa concentration soit supérieure à une concentration micellaire critique (CMC) [18] (Figure 3).

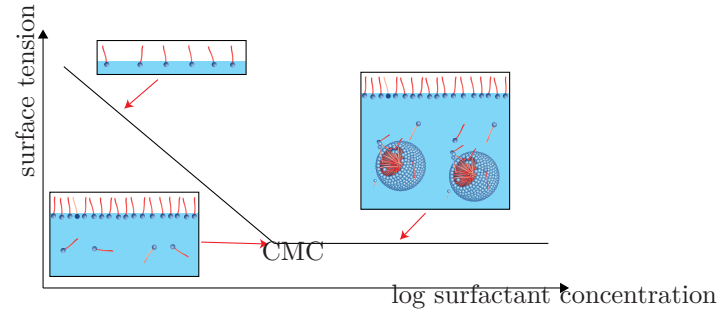


Fig. 3 Apparition d'aggrégats de tensioactifs suivant leurs concentrations [19].

Dans la suite de cet article, nous discuterons de plusieurs types d'écoulement suivant des modèles simples, permettant une première approche, avant de considérer des écoulements plus complexes, à savoir :

- Ecoulements autour d'un obstacle (sphère, cylindre);
- Ecoulements à travers un orifice.

2. ÉCOULEMENTS AUTOUR D'UN OBSTACLE

2.1. Ecoulement autour d'une sphère

Avant d'étudier un exemple d'écoulement complexe autour d'une sphère, nous allons rappeler les principaux résultats obtenus avec un fluide newtonien.

On considère donc le mouvement d'une particule à travers un liquide macroscopiquement au repos comme présenté dans la Figure 4. Même si le liquide reste globalement au repos dans le récipient, le déplacement de la particule induit des déformations du liquide autour de cet objet : le

liquide exerce une résistance visqueuse qui tend à ralentir le mouvement de l'objet. Cette force est fonction de la viscosité du liquide, de la forme et de la taille de la particule, et de la vitesse du mouvement relatif.

On suppose que la particule reste très loin des parois du récipient, si bien que la présence de ces parois ne joue aucun rôle sur l'écoulement autour de la particule. Les mouvements induits au sein du liquide par ce mouvement sont plus complexes que ceux résultant d'un cisaillement simple. Considérons une particule se déplaçant à travers le liquide sous l'action d'une force $\mathbf{F}$ constante. Le mouvement résultant du liquide peut être décrit par sa distribution (ou champ) des vitesses, c'est-à-dire la valeur de la vitesse en tout point de l'espace.

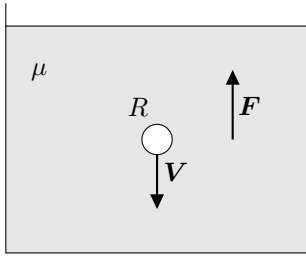


Fig. 4 Déplacement d'une sphère à la vitesse $\mathbf{V}$ à travers un liquide macroscopiquement au repos.

Après un développement mathématique [20] on peut montrer que la force résistant au mouvement de la particule s'écrit :

$$F_D = k \mu V d, \quad (16)$$

où $k = 6\pi$ et $d = R$ pour une sphère de rayon R dans un fluide newtonien, V la vitesse du fluide et μ la viscosité du fluide newtonien. Dans la suite on s'intéressera au cas d'une sphère en écoulement dans un fluide non-newtonien.

Le groupe de recherche dirigé par Rothstein, J.P. a publié une revue dans *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* sur des études du comportement, durant l'écoulement, d'un fluide complexe contenant des micelles géantes, notamment autour d'obstacles [13]. Ce groupe de recherche s'est aussi intéressé aux interactions entre des fluides (du même type) et des obstacles [21-24].

Il sera développé dans la suite l'écoulement de fluide complexe autour d'une sphère. Historiquement, Jayaraman et Belmonte [25] ont utilisé une solution de CTAB/-NaSal (9 mM/9 mM)^a possédant les propriétés désirées [26]. On introduit le nombre sans dimension de Weissenberg Wi , qui évalue le rapport entre les forces élastiques et visqueuses [27] (souvent associé au nombre de Deborah De , qui compare le temps de relaxation caractérisant la fluidité intrinsèque d'un matériau, comme définit auparavant, et l'échelle de temps caractéristique d'une expérience testant la réponse du matériau), tel que :

$$Wi = \lambda \dot{\gamma} \approx \lambda \frac{U}{d}, \quad (17)$$

avec U la vitesse de sédimentation moyenne de la sphère ; d le diamètre de la sphère ; λ un temps caractéristique du

^a. mM = mmol · L⁻¹

phénomène physique.

Sous un cisaillement critique tel que $Wi > 45$, les auteurs observent l'instabilité décrite dans la Figure 5, pour une sphère de rayon R avec une longueur caractéristique de l'écoulement d .

Les auteurs constatent des fluctuations soudaines de la vitesse de sédimentation de la sphère, caractéristiques d'un régime intermittent (oscillations entre un module élastique prépondérant et un module de perte prépondérant). L'hypothèse alors soulevée est celle d'un cisaillement par bande, c'est à dire un cisaillement qui s'effectuerait sous certaines conditions de vitesse de la sphère, sur une partie de l'écoulement.

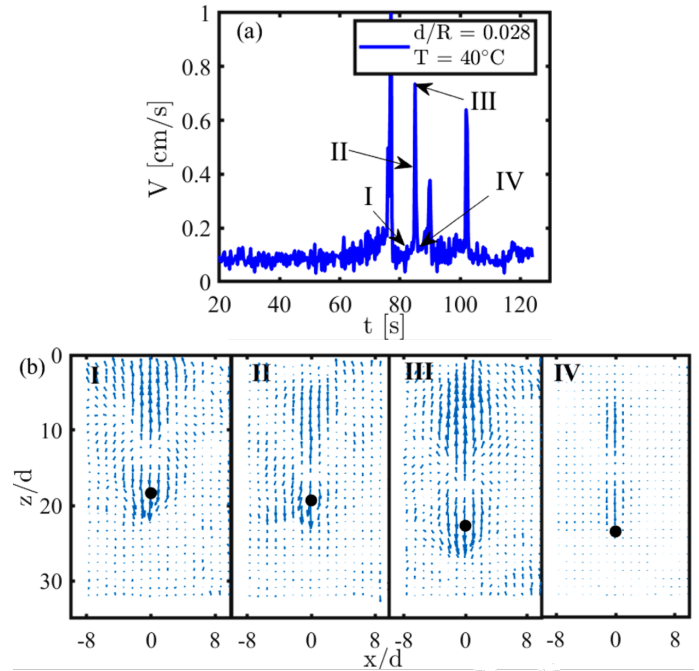


Fig. 5 (a) Évolution temporelle de la vitesse de la sphère obtenue par acquisition temporelle du mouvement de la sphère dans le fluide. On dénote plusieurs régions intéressantes dont l'écoulement sera étudié en particulier ; (b) Champs de vitesse autour de la sphère suivant la région temporelle de l'écoulement (accélération ou décélération de la sphère). [28, 29]

L'interprétation des figures 5 réside dans le fait que la sphère (représentée en noir au centre de la photo) atteint une vitesse telle que le fluide environnant a désormais un comportement élastique prédominant au regard de celle-ci, ce qui ralentit brutalement le mouvement de la sphère comme observé dans la région III (Figure 5 (a)). De même, une fois que le ralentissement est important, le fluide perd son comportement élastique pour retrouver un comportement visqueux comme illustré dans la région IV (Figure 5 (a)). C'est cette alternance rapide entre accélération et décélération de la sphère qui fait apparaître des pics d'intensité dans le relevé de la vitesse au cours du temps (Figure 5 (a)).

Dans le même temps, Chen et Rothstein [30] ont rapporté l'existence d'une instabilité semblable pour $Wi \geq 4$ dans une solution semi-diluée de micelles géantes

CTAB/NaSal de concentration (50 mM/50 mM), différente de celle précédemment introduite. Ils en ont conclu que l'instabilité du sillage est directement liée à la scission de la chaîne micellaire induite par l'écoulement, puisque sous certaines conditions d'écoulement, les filaments micellaires se sont cassés.

Il sera développé dans la suite l'écoulement de fluide complexe contenant des micelles géantes autour d'un cylindre circulaire.

2.2. Écoulement autour d'un cylindre

Le groupe de recherche dirigé par Haward, S.J. a publié un article dans la revue Royal Society of Chemistry sur des études du comportement, durant l'écoulement, d'un fluide complexe contenant des micelles géantes autour d'un cylindre microfluidique [31].

Avant d'étudier le cas du fluide viscoélastique, les auteurs s'intéressent aux résultats obtenus avec un fluide newtonien en écoulement dans un canal microfluidique, autour d'un cylindre.

Pour un fluide newtonien, les auteurs constatent la présence d'un point de stationnarité proche du cylindre, avec une symétrie axiale de l'écoulement autour du cylindre (Figure 6).

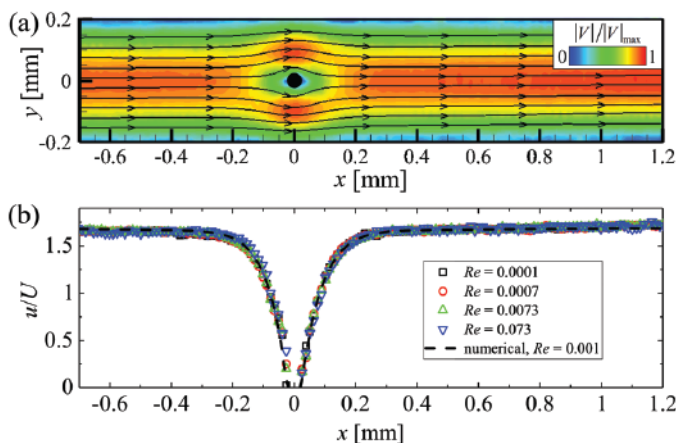


Fig. 6 (a) Carte de vitesse de l'écoulement du fluide newtonien autour du cylindre; (b) Évolution de la vitesse adimensionnée $\frac{u}{U}$ suivant l'axe x d'écoulement du fluide dans la conduite microfluidique. [31]

Par la suite, les auteurs étudient le comportement d'une solution de CPyCl/NaSal de concentration (100 mM/60 mM) dont les propriétés viscoélastiques (Figure 7) ont été démontrées par le passé [32].

En faisant s'écouler ledit fluide dans la conduite, les auteurs aperçoivent alors une nette asymétrie de l'écoulement pour $Wi > 60$ (Figure 8), ce qui peut être démontré par une approche de type Landau, et confère au nombre de Weissenberg l'information sur la symétrie de l'écoulement. De même, les auteurs mettent en évidence l'existence d'une dépendance temporelle de l'écoulement, pouvant être vu comme une zone de régime instable, pour $Wi > 130$, ce qui peut être aperçu dans la carte des retards moyens du champ de vitesse (Figure 8).

Enfin, l'écoulement adopte une nouvelle symétrie pour des valeurs de $Wi > 1000$, ce qui est observé dans la figure 8 pour $Wi = 1875$.

On peut s'intéresser également au profil de vitesse suivant la direction y sur une section de la conduite (Figure 9) pour comparer les comportements d'un fluide newtonien et viscoélastique. On observe l'apparition de bandes de cisaillement apparaissent sous certaines conditions de cisaillement au niveau de la paroi de la conduite (noté $\dot{\gamma}_W$).

Le groupe de recherche de Rothstein, J.P. a de même étudié la différence avec un cylindre flexible [23]. Ils observent un résultat similaire avec une instabilité pour $Wi = 390$ (Figure 10).

Ainsi on a pu voir que les écoulements de fluide viscoélastique autour d'un obstacle dépendent essentiellement du régime d'écoulement dans lequel on se place. Ce type d'étude est assez récurrent et peut se retrouver dans l'étude d'autres phénomènes physiques [33].

3. ÉCOULEMENT AU TRAVERS D'UN ORIFICE

Afin de comprendre aussi les enjeux de la modélisation dans l'étude de phénomène physique, nous allons commencer par l'étude de la diffusion de micelles au travers d'un pore.

Le groupe de recherche dirigé par Stukan, M.R. a publié un article dans Soft Matter à propos d'une étude basée sur une simulation de l'écoulement d'un fluide de type VES (ViscoElastic Surfactants) au travers d'un milieu poreux [37]. Cette étude est souvent réalisée dans le but d'optimiser, par exemple, l'extraction d'hydrocarbures au travers de roches poreuses [38]. Ici on ne considérera qu'un seul pore dans une géométrie spatiale contenant deux canaux de largeur caractéristique Δy (Figure 11).

On considère dans cette simulation des polymères décrits de manière microscopique, modélisés sous forme de chaînes de monomères, avec des interactions entre les micelles. Cette modélisation met en exergue des propriétés macroscopiques (élasticité, ...) qui dépendront directement des paramètres de la modélisation microscopique.

Dans la suite on présente les différentes caractéristiques microscopiques des micelles choisies.

On choisira un potentiel d'interaction entre les micelles de la forme :

$$U_{\text{bond}}(r_{\text{mm}}) = -E_{\text{sc}} + \frac{1}{2}(E_{\text{sc}} + E_a) \times \left(1 - \cos \left[\sqrt{\frac{2K}{(E_{\text{sc}} + E_a)l_p}} (r_{\text{mm}} - l_p) \right] \right), \quad (18)$$

avec E_{sc} la profondeur ajustable du potentiel attractif en joules (J); r_{mm} la distance séparant deux points médians dans chaque micelle en mètres (m); l_p la longueur de persistance en mètres (m) ou longueur des cylindres dans une approche grossière en mètres (m); E_a l'énergie d'activation d'interaction répulsive en joules (J); K le module élastique en pascals (Pa).

Dans cette simulation, les interactions électrostatiques

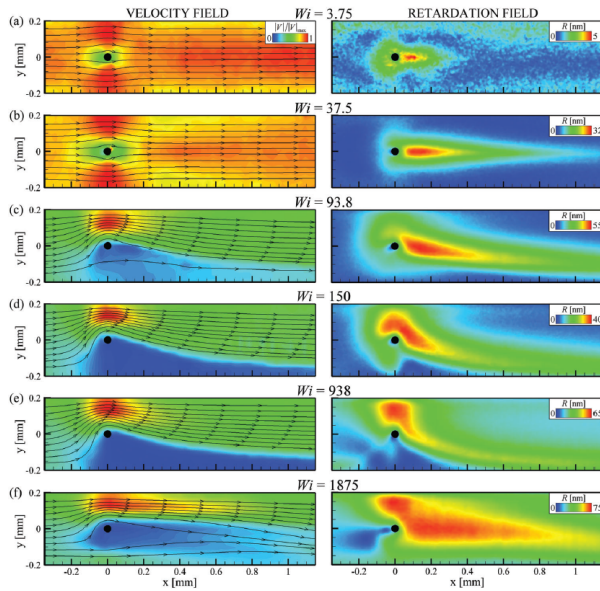


Fig. 8 (Côté gauche) Carte de vitesse moyenne le long de l'écoulement pour différents nombres de Weissenberg; **(Côté droit)** Carte des retards moyens du champ de vitesse sur le plan $x - y$ pour la solution s'écoulant autour du cylindre (FIB Imaging), avec R relié à la différence d'indice optique du milieu par $R = \Delta n \cdot l$ où l est le chemin optique au travers du matériau biréfringent) [35].

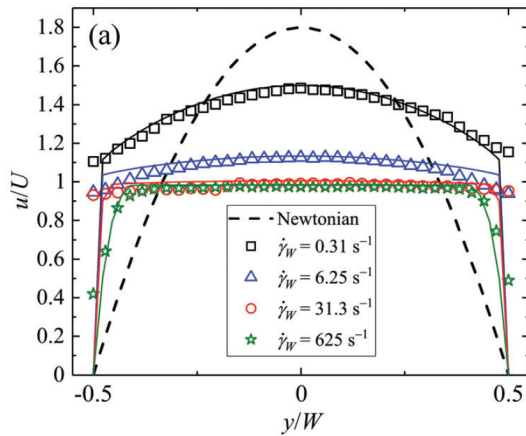


Fig. 9 Profils de vitesse obtenus sur une section de conduite. Les données expérimentales sont obtenues pour la solution précédemment décrite (souvent noté WLM pour WormLike Micelle) à différentes valeurs du taux de cisaillement nominal $\dot{\gamma}_w$. Le taux de cisaillement nominal de la paroi $\dot{\gamma}_w$ est moyenné sur une section de 1 mm du canal ($-5 < x < -4$ mm). Les lignes pleines sont des prédictions numériques calculées en supposant une condition limite sans glissement et une rhéologie décrite par le modèle GNF de Carreau-Yasuda. Les lignes pointillées indiquent la solution analytique pour un écoulement newtonien entièrement développé. [35]

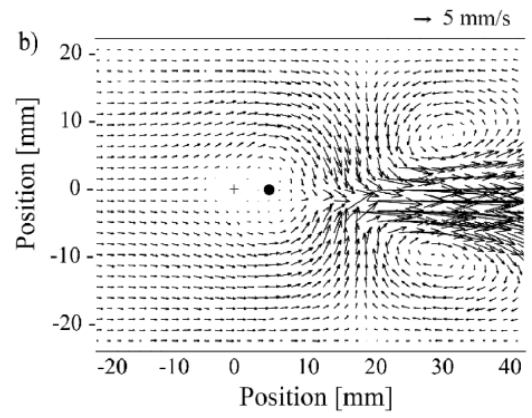


Fig. 10 Champ de vitesse (PIV [36]) pour une solution micellaire à $Wi = 280$. [23]

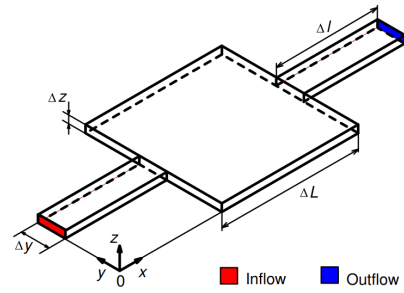


Fig. 11 Configuration spatiale de la simulation. Le fluide viscoélastique est introduit au travers d'une section d'entrée ("inflow") puis on analyse l'écoulement au travers de la section de sortie ("outflow"). [37]

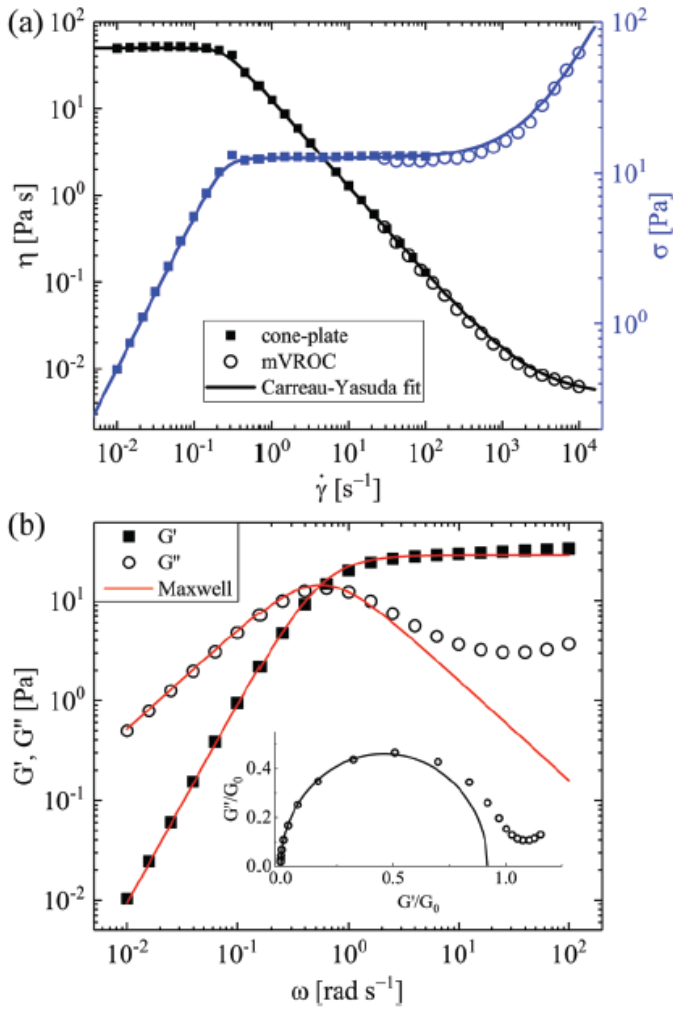


Fig. 7 Courbes rhéologiques associées à la solution de CPy-Cl/NaSal (100 mM/60 mM). Les auteurs incluent un modèle de Carreau-Yasuda [34] pour l'étude de la contrainte σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Les auteurs étudient également la réponse du fluide pour différentes géométries du rhéomètre [31]. On remarque que le modèle de Maxwell, dans ce cas, ne permet pas non plus de reproduire le comportement aux hautes fréquences.

sont ignorées et on fonde la dynamique sur celle du **mouvement Brownien**. On assimilera les objets à des barres rigides, de dimensions $l_p \times d$, plongées dans un solvant, considéré newtonien, de viscosité μ (Figure 12).

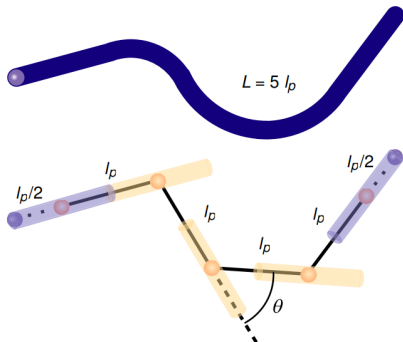


Fig. 12 Procédure de granulométrie grossière. On assimile les micelles à des barres rigides reliées les unes aux autres, orientées avec des angles différents pour reproduire la courbure. [37]

On considérera aussi que les micelles n'ont aucune influence sur la vitesse de l'écoulement, de sorte que le profil de celui-ci reste constant. Dans la simulation réalisée, on discrétise la vitesse telle que :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \boldsymbol{\Theta}_i^{-1} \cdot \mathbf{F}_i \Delta t + \mathbf{v}_{\text{flow}}(\mathbf{r}_i(t)) \Delta t + \Delta \mathbf{r}_i^R, \quad (19)$$

$$\langle \Delta \mathbf{r}_i^R \Delta \mathbf{r}_i^R \rangle = 2k_B T \boldsymbol{\Theta}_i^{-1} \Delta t, \quad (20)$$

avec Δt le pas de temps d'intégration ; $\mathbf{F}_i$ la force conservative totale ; $\mathbf{v}_{\text{flow}}$ la vitesse de l'écoulement imposée, évaluée au point $\mathbf{r}_i$; $\Delta \mathbf{r}_i^R$ le déplacement aléatoire - d'où le R en exposant pour "random" (assimilé à la force aléatoire $\mathbf{F}_\xi$) ; $\boldsymbol{\Theta}_i^{-1}$ le tenseur inverse des frottements, lié à la viscosité du fluide.

Ces équations sont obtenues dans le cadre de la simulation et représente une généralisation des équations de Langevin pour une sphère [39]. En effet, en se plaçant dans un régime visqueux et en négligeant le terme inertiel (régime sur-amorti), les équations décrivant la dynamique sont :

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}_i - 6\pi\mu R \mathbf{v} + \mathbf{F}_\xi, \quad (21)$$

où $\mathbf{F}_\xi$ est une force aléatoire modélisée par un bruit blanc tel que la moyenne et l'autocorrélation sont donnés par :

$$\langle \mathbf{F}_\xi \rangle = 0, \quad (22)$$

$$\langle \mathbf{F}_\xi(t) \mathbf{F}_\xi(t + \tau) \rangle = \delta(\tau) (2k_B T \gamma). \quad (23)$$

L'équation (21) est appelée équation de Langevin et décrit le mouvement d'une particule brownienne dans un fluide de viscosité μ , à la vitesse $\mathbf{v}$ sous l'effet d'une force aléatoire $\mathbf{F}_\xi$ et de coefficient de friction phénoménologique γ . L'équation (23) résulte du théorème de fluctuation-dissipation à l'équilibre, donnant la fonction de corrélation de la force $\mathbf{F}_\xi$ [40].

Dans un premier temps, les auteurs étudient le phénomène de diffusion pure au travers de l'orifice, *i.e.* en imposant $\mathbf{v}_{\text{flow}} = \mathbf{0}$. Pour cela on réalise un mélange de micelles que l'on porte à l'équilibre et que l'on autorise à s'écouler dans les pores (Figure 13).

Les auteurs s'intéressent ici à l'influence de la taille du pore et de la longueur des polymères sur le nombre d'objets traversant le pore. Pour ce faire, ils font varier la taille du pore $\Delta y \in \{30, 50, 100, 150\}$ nm et ils distinguent deux types de micelles : celles constituées de monomères individuels ($E_{\text{sc}} = 0$ attoJ) et celles sous forme de polymères ($E_{\text{sc}} = 0.050$ attoJ). On s'intéresse donc ici aux propriétés visco-élastiques de chaque type de polymères suivant leurs structures microscopiques.

La figure 14 présente le nombre de polymères ayant traversé la section interne du pore en fonction du temps.

Les auteurs constatent ainsi que plus le pore est grand, plus le nombre de micelles s'écoulant à l'intérieur est

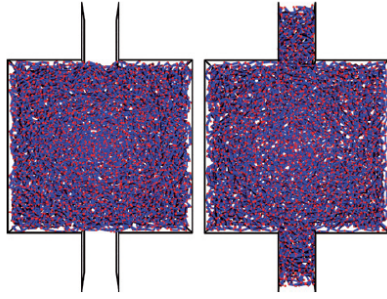


Fig. 13 Configuration du système avant et après diffusion. Les noeuds des chaînes sont représentés en rouge et les monomères en bleu. On observe que les monomères se mettent globalement à travers la paroi de sortie avec un certain flux qui sera étudié par la suite.[37]

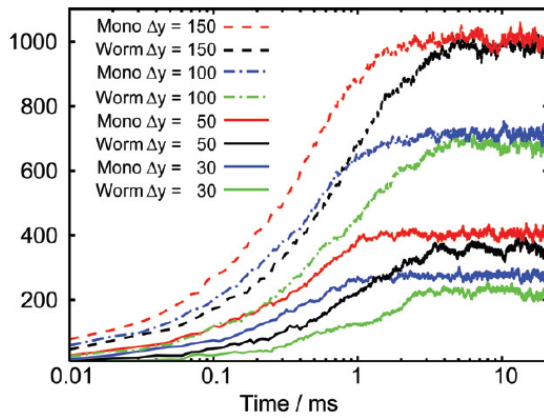


Fig. 14 Nombre de méso-particules diffusant dans les canaux en fonction du temps. Les auteurs font varier à la fois la structure des micelles (un seul monomère "Mono" ou plusieurs associés "Worm"). Ils font également varier la taille du pore de sortie Δy . [37]

grand. D'autre part, plus les micelles sont petites, plus elles rentrent facilement dans le pore ($N_{\text{Mono}} > N_{\text{Worm}}$). Il faut aussi constater que le nombre de micelles, au bout d'un temps caractéristique $\tau \approx 1$ ms, reste constant, ce qui semble caractériser le phénomène de diffusion.

Dans une géométrie similaire, l'équipe de recherche dirigée par Ushida, A. a publié un article dans *Experimental Thermal and Fluid Science* [41] à propos d'une étude basée sur l'écoulement de plusieurs fluides : mélange 50/50 eau-glycérol, solutions diluées de micelles sphériques formées à partir de différents tensioactifs : AE, BC, SDS, et des solutions de polymères PEG et PAA. Toutes les solutions utilisées sont des fluides newtoniens sauf la solution de PAA qui est rhéofluidifiante (sa viscosité varie en loi de puissance avec le cisaillement). Les solutions de tensioactifs et de PEG ont des viscosités proches de celles de l'eau. L'écoulement s'effectue au travers d'un orifice de taille réglable, sous certaines conditions de pression assurant un régime à faible nombre de Reynolds Re . Cette même équipe s'est aussi intéressée à l'écoulement de fluides aux propriétés visco-élastiques au travers d'une fente [42]. Pour cela les auteurs ont réalisé un montage constitué d'un canal et d'un micro-orifice et ont mesuré la différence de pression entre la sortie et l'entrée du canal ΔP (Figure 15).

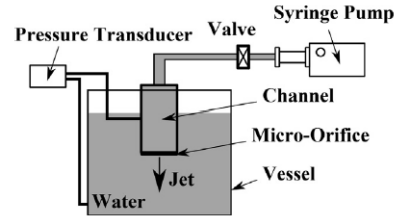


Fig. 15 Montage expérimental. [41]

Les auteurs réalisent une première expérience en fixant le diamètre de l'orifice à $D = 50 \mu\text{m}$ et mesurent ΔP en fonction du taux de cisaillement apparent $SR_{\text{orifice}} = (V/D)$ où V est la vitesse d'écoulement du fluide.

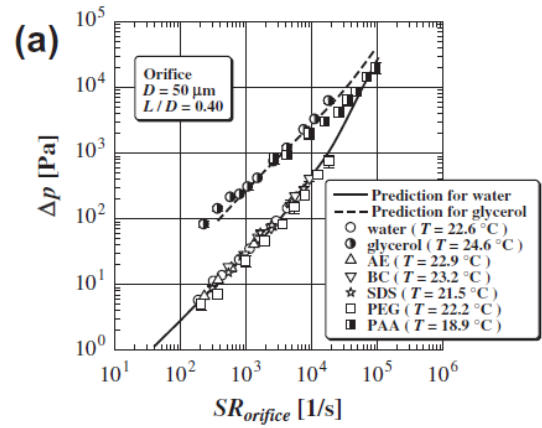


Fig. 16 Valeur de ΔP pour $D = 50 \mu\text{m}$ en fonction de SR_{orifice} . Les points correspondent aux différents fluides étudiés avec leurs températures d'étude associée. Les lignes tracées correspondent aux prédictions attendues. [41]

Dans la figure 16, les auteurs remarquent que les données expérimentales pour ΔP correspondent à celles attendues, à savoir celles calculées par les équations de Navier-Stokes dans la symétrie considérée [41].

Ils réalisent le même type d'expériences en fixant le diamètre de l'orifice à $D = 200 \mu\text{m}$ (Figure 17).

Dans la figure 17, les auteurs remarquent alors que pour l'eau et le glycérol, notamment, la différence de pression constatée est plus grande que celle attendue. Cette tendance s'observe (dans un sens comme dans l'autre) aussi pour les autres fluides, indépendamment de leurs viscosités. Néanmoins, sous certaines conditions d'écoulement on observe des similitudes avec le modèle prédit pour l'eau ($SR_{\text{orifice}} \approx 10^2 \text{ s}^{-1}$).

Il s'avère que cette différence pour des tailles d'orifices "grandes" s'explique par un diamètre apparent différent de celui réellement présent (Figure 18).

Le liquide s'écoulerait comme à travers un orifice de diamètre plus petit. Par exemple, pour un orifice de diamètre $200 \mu\text{m}$, on a un rapport $D_{\text{app}}/D = 0.47$ pour l'eau et un rapport $D_{\text{app}}/D = 0.41$ pour le glycérol. Ces anomalies sont principalement observées pour une gamme de $SR_{\text{orifice}} < 10^3 \text{ s}^{-1}$.

En corrigeant la taille du diamètre dans les prédictions, les auteurs obtiennent les courbes de la figure 19.

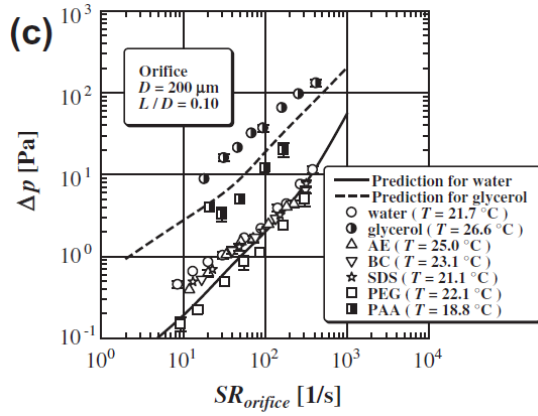


Fig. 17 Valeur de ΔP pour $D = 200 \mu\text{m}$ en fonction de SR_{orifice} . Les points correspondent aux différents fluides étudiés avec leurs températures d'étude associée. Les lignes tracées correspondent aux prédictions attendues. [41]

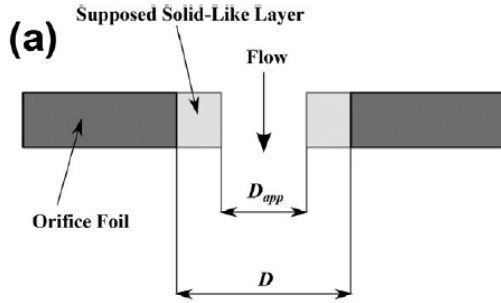


Fig. 18 Diamètre apparent comparé au diamètre réel. [41]

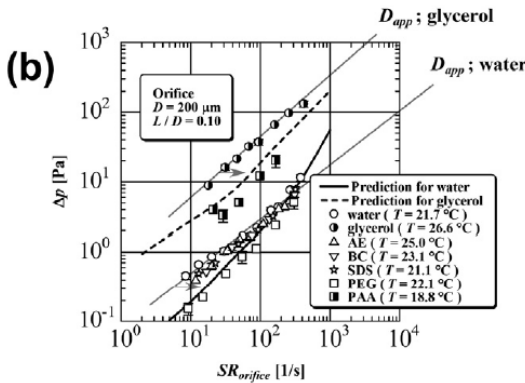


Fig. 19 Valeur de ΔP pour $D = 200 \mu\text{m}$ en fonction de SR_{orifice} après correction de la courbe théorique. Les points correspondent aux différents fluides étudiés avec leur température d'étude associée. Les lignes tracées correspondent aux prédictions attendues puis corrigées. [41]

Les auteurs observent alors que les données sont désormais prédites par le nouveau modèle. Ainsi dans une certaine gamme de taille d'orifice, le comportement des fluides, sous certaines conditions expérimentales, change de manière considérable à cause de l'interface entre la surface solide et le liquide.

En général, la formation d'une double couche électrique entre les surfaces solides et les liquides est bien connue [43]. Dans notre cas, la différence de pression a été causée par un effet de micro-ouverture, effet observé à l'intérieur de l'orifice.

Les phénomènes observés se produisent à différentes gammes d'échelle : pour le diamètre apparent $D_{\text{app}} \sim 100 \mu\text{m}$, l'épaisseur de la couche électrique est de l'ordre de $10^{-1} - 10^0 \mu\text{m}$ [44-46], pour une géométrie de conduite comportant un diamètre de l'ordre de 25.0 mm.

4. CONCLUSION

Au travers de l'étude de ces articles, on perçoit plusieurs aspects de la rhéologie :

- Le développement de simulations numériques est un art délicat car il s'agit de choisir correctement les paramètres de numérisation (échantillon, durée de la simulation,...), le modèle choisi ou encore les paramètres associés (Vasquez-Cook-McKinley [VCM] [47] (Non traité ici) ; VES [37]) ;
- La description des écoulements peut s'avérer difficile lorsque les propriétés viscoélastiques du fluide modifient son comportement suivant les conditions d'écoulement appliquées (dépendance en Wi , Re ,...).

Ce rapport a ainsi permis, entre autre, de mettre en avant je l'espère, ces difficultés afin de montrer l'importance et la complexité des études actuelles en rhéologie.

REMERCIEMENTS

Je souhaite avant tout remercier Éric FREYSSINGEAS et Sylvain JOUBAUD pour leur soutien et leur accompagnement tout au long de ce projet, pour toutes les heures de travail qu'ils m'ont consacré durant des mercredis après-midi bien chargés. Je souhaite également remercier Stéphane SANTUCCI et Catherine BARENTIN pour leurs retours respectifs sur le rapport bibliographique initial, qui m'ont permis de faire de nombreux progrès en terme de clarté mais aussi sur l'apport de contenu scientifique. Je souhaite aussi et surtout remercier l'équipe du JPCE pour avoir accepté de participer à la finalisation de ce projet par cet article.

RÉFÉRENCES

- (1) EULER, L. *Mémoires* **1757**, *11* .
- (2) STOKES, G. G. *Cambr. Philo. Soc.* **1845**, *8*, 287-305.
- (3) NEWTON, I. *CUP* **1687**.
- (4) MANNEVILLE, S., thèse de doct., 2000, <http://www.theses.fr/2000PA077147>.
- (5) ALTAZIN, T., Theses, 2017, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02025511>.
- (6) YOON, K.; JUNG, H. W.; CHUN, M.-S. *Rheol Acta* **2017**, *56* (11), 915-926.
- (7) DIVOUX, T.; BARENTIN, C.; MANNEVILLE, S. *Soft Matter* **2011**, *7* (19), 9335-9349.
- (8) OSWALD, P.; Échelles; Belin : Paris, 2005.
- (9) RENAUD, F.; DION, J.-L.; CHEVALLIER, G.; TAWFIQ, I.; LEMAIRE, R. *Mechanical Systems and Signal Processing* **2011**, *25*, 991-1010.
- (10) RUDERMAN, M., 2020, <https://arxiv.org/abs/2004.12370>.
- (11) HAUSWIRTH, S. C.; BOWERS, C. A.; FOWLER, C. P.; SCHULTZ, P. B.; HAUSWIRTH, A. D.; WEIGAND, T.; MILLER, C. T. *J. of Cont. Hydro.* **2020**, *235*, 103708.
- (12) FAVREAU, L., thèse de doct., 2020, <http://www.theses.fr/2020LYSEN023/document>.
- (13) ROTHSTEIN, J. P.; MOHAMMADIGOUSHKI, H. *J. of Non-Newt. Fluid Mech.* **2020**, *285*, 104382.
- (14) KAWASAKI, Y.; WATANABE, H.; UNEYAMA, T. *Nihon Reoraji Gakkaishi* **2011**, *39* (3), 127-131.
- (15) ZHOU, L.; MCKINLEY, G. H.; COOK, L. P. *MIT* **2014** .
- (16) LIN, C.-Y. *Front. in Mat.* **2020**, *7*, 11.
- (17) NGHE, P., Theses, 2009, <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00005605>.
- (18) PINAUD, L., Theses, 2019, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02191430>.
- (19) Surfactants & critical micelle concentration (CMC) - DataPhysics Instruments, <https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge/understanding-interfaces/surfactants-cmc/>#! (visité le 27/11/2022).
- (20) COUSSOT, P. ; Savoirs actuels; EDP Sciences : 2012, 338 p.
- (21) DEY, A. A.; MODARRES-SADEGHI, Y.; ROTHSTEIN, J. P. *J. of Non-Newt. Fluid Mech.* **2020**, *286*.
- (22) DEY, A. A.; MODARRES-SADEGHI, Y.; ROTHSTEIN, J. P. *J. Of Fluids and Struct.* **2020**, *96*.
- (23) DEY, A. A.; MODARRES-SADEGHI, Y.; ROTHSTEIN, J. P. *Phys. Rev. Flu.* **2018**, *3* (6) .
- (24) DEY, A. A.; MODARRES-SADEGHI, Y.; ROTHSTEIN, J. P. *J. of Fluid Mech.* **2017**, *813* .
- (25) JAYARAMAN, A.; BELMONTE, A. *Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 065301.
- (26) ROTHSTEIN, J. *J. of Rheo.* **2003**, *47* .
- (27) POOLE, R. *The Brit. Soc. of Rheo.* **2012**, *53*, 32-39.
- (28) MOHAMMADIGOUSHKI, H.; MULLER, S. J. *J. of Rheo.* **2016**, *60* (4), 587-601.
- (29) ZHANG, Y.; MULLER, S. J. *Phys. Rev. Fluids* **2018**, *3*, 043301.
- (30) CHEN, S.; ROTHSTEIN, J. P. *J. of Non-Newt. Fluid Mech.* **2004**, *116* (2), 205-234.
- (31) HAWARD, S. J.; KITAJIMA, N.; TODA-PETERS, K.; TAKAHASHI, T.; SHEN, A. Q. *Soft Matter* **2019**, *15*, 1927-1941.
- (32) ROTHSTEIN, J. *Rheo. Rev.* **2008**, 1-46.
- (33) PORYLES, R.; VIDAL, V. *J. of Non-Newt. Fluid Mech.* **2017**, *241*, 26-33.
- (34) DE, S.; P.KRISHNAN; SCHAAF, J.; KUIPERS, H.; PETERS, E.; PADDING, J. *J. of Coll. and Inter. Sci.* **2017**, *510*.
- (35) PRESTON, J.; TOIVAKKA, M.; HEARD, P.; CHINGA CARRASCO, G. *PaperCon Conf.* **2009**.
- (36) BROSSARD, C.; MONNIER, J.; BARRICAU, P.; VANDERNOOT, F.; LE SANT, Y.; CHAMPAGNAT, F.; LE BESNERAIS, G. *Aerospace Lab* **2009**, (1), p. 1-11.
- (37) STUKAN, M. R.; BOEK, E. S.; PADDING, J. T.; BRIELS, W. J.; CRAWSHAW, J. P. *Soft Matter* **2008**, *4*, 870-879.
- (38) STUKAN, M. R.; LIGNEUL, P.; BOEK, E. S. *Oil & gas sci. and tech.* **2012**, *67* (5), 737-742.
- (39) POMEAU, Y. *Compt. Rend. Phy.* **2017** .
- (40) JOUBAUD, S., thèse de doct., 2008, 1 vol. (154 p.) <http://www.theses.fr/2008ENSL0463/document>.
- (41) USHIDA, A.; HASEGAWA, T.; NARUMI, T. *Exp. Th. and Fluid Sci.* **2014**, *52*, 191-196.
- (42) USHIDA, A.; SATO, T.; NARUMI, T.; TAKAHASHI, T.; ONUMA, T.; ITO, M.; HASEGAWA, T. *J. of Non-Newt. Fluid Mech.* **2020**, *280*, 104296.
- (43) FRANK, H. S.; WEN, W.-Y. *Disc. Faraday Soc.* **1957**, *24*, 133-140.
- (44) MASLIYAH, J.; BHATTACHARJEE, S. , *Elec. and Coll. Transport Phen.* 2006.
- (45) HU, G.; LI, D. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62* (13), 3443-3454.
- (46) LI, D. , *Elect. in Microfluidics*; Interface Science and Technology, t. 2; Elsevier : 2004, p. 1-643.
- (47) SASMAL, C. *Phy. of Fluids* **2020**, *32* (1) .

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'écasante 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

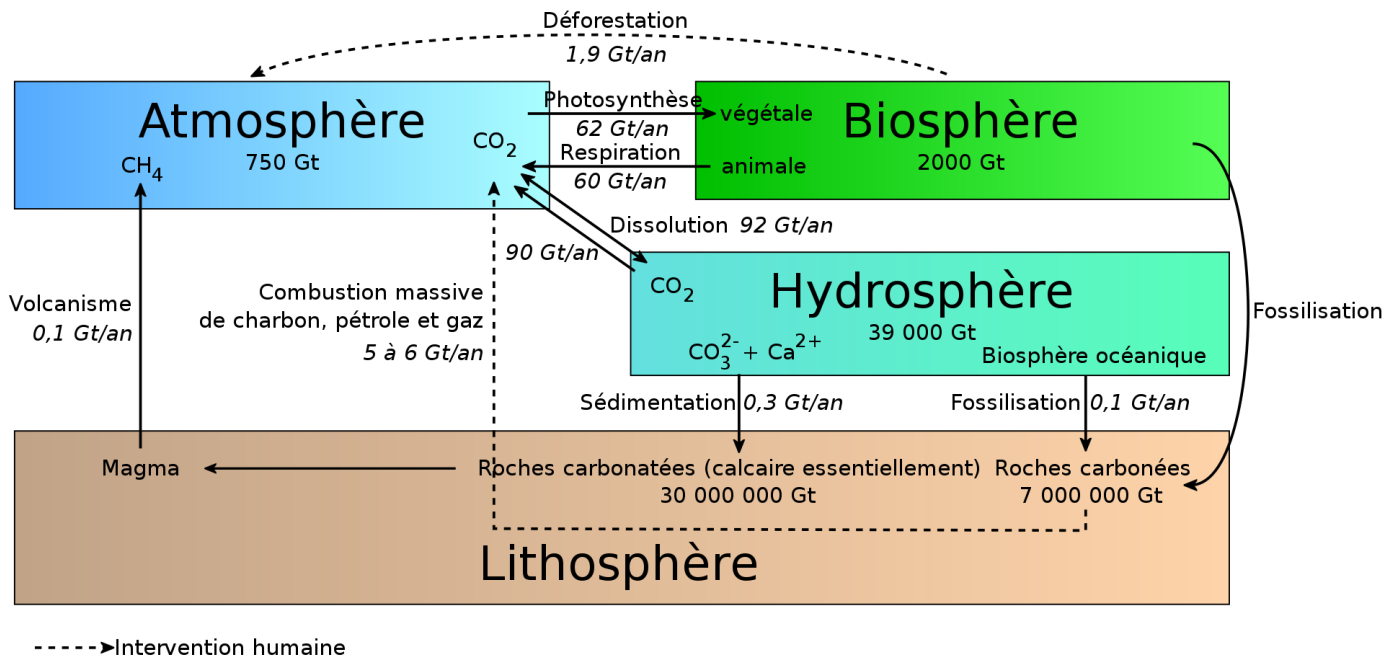


Fig. 1 Schéma général du cycle du carbone [4].

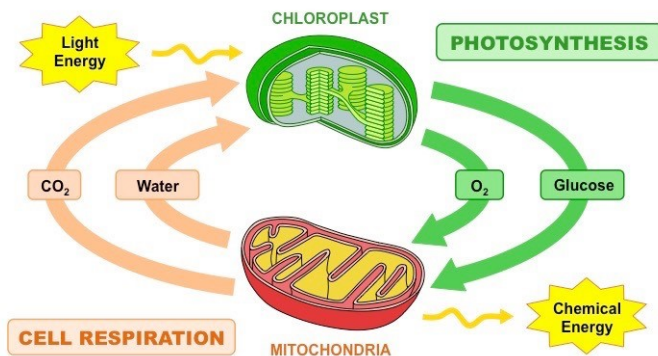
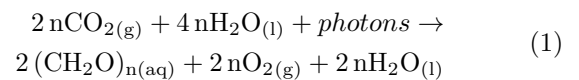


Fig. 2 Echanges atmosphère biosphère : photosynthèse et respiration cellulaire [8].

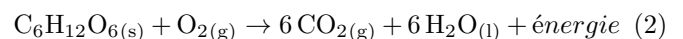
2.2.1. Flux de carbone entre l'atmosphère et la biosphère

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

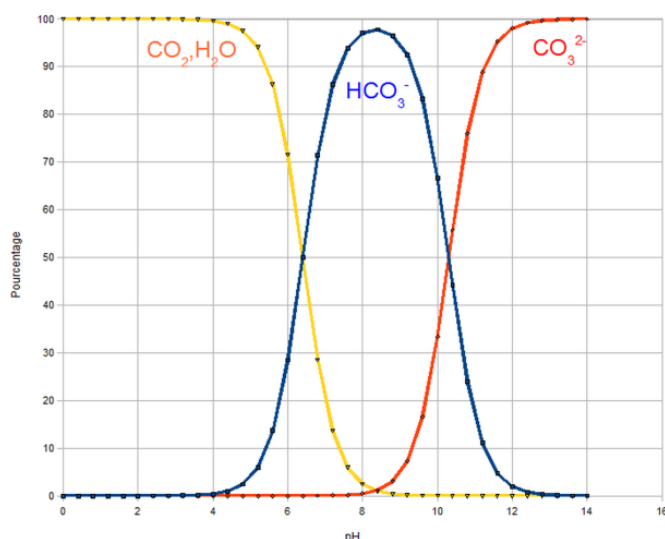


Fig. 3 Diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques provenant du CO_2 dissout [10].

du carbone se trouvant dans l'océan. Le pH de l'océan étant actuellement d'environ 8.1, l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- représente plus de 90% du carbone dans l'océan (Figure (3)). Il est en équilibre acido basique avec les formes H_2CO_3 acide carbonique et CO_3^{2-} ion carbonate. L'apport en carbone de l'atmosphère à l'océan se fait par dissolution du CO_2 atmosphérique dans l'eau. La réaction inverse est l'évaporation du carbone dissout dans l'eau [3]. Avec l'augmentation en CO_2 dans l'atmosphère, l'équilibre entre CO_2 dans l'atmosphère et CO_2 dissout est déplacé vers la dissolution du CO_2 . Ce CO_2 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 HCO_3^- 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 CO_2 dans l'atmosphère, il devrait être possible de revenir à l'état initial précédant l'ajout en CO_2 , en termes de température et de pH de l'océan. De nombreux mécanismes permettent cette auto-régulation.

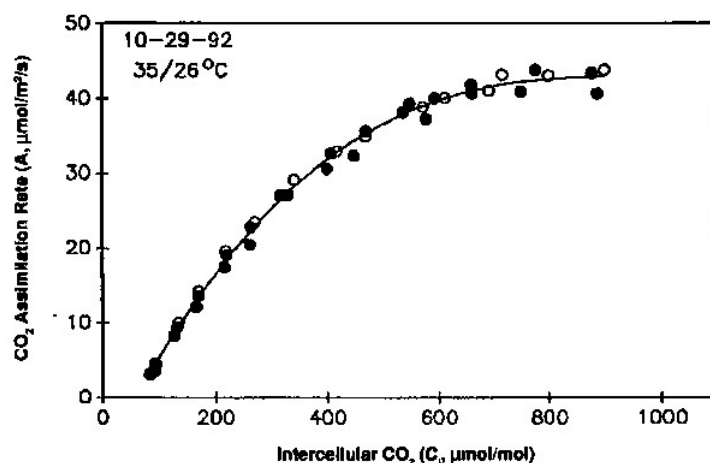


Fig. 4 Effet de fertilisation du CO_2 , taux d'assimilation du CO_2 par photosynthèse en fonction du CO_2 intercellulaire [13].

L'effet fertilisant du CO_2 explique que plus la concentration en CO_2 dans l'atmosphère est importante, plus le mécanisme de photosynthèse est favorisé comme le montre la (Figure (4)).

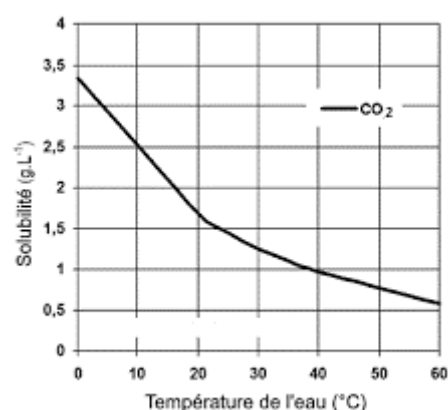
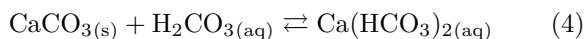


Fig. 5 Solubilité du CO_2 en fonction de la température [14].

La solubilité dans l'eau décroît avec la température (Figure (5)). Cette propriété particulière du CO_2 peut être vue comme une rétroaction contrant l'acidification des océans : plus la température augmente, moins le CO_2 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.

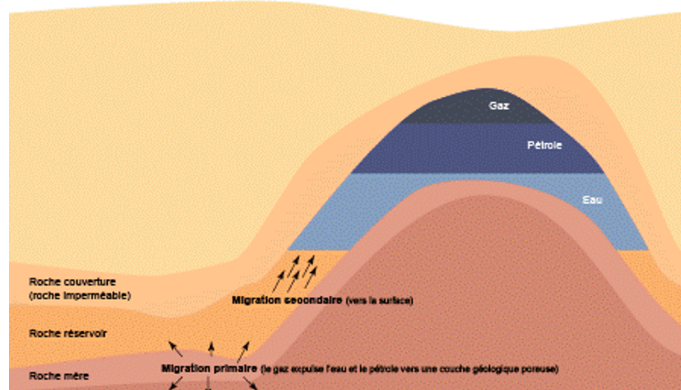


Fig. 6 Formation du pétrole brut [17].

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 exploité par les exploitations pétrolières [19].

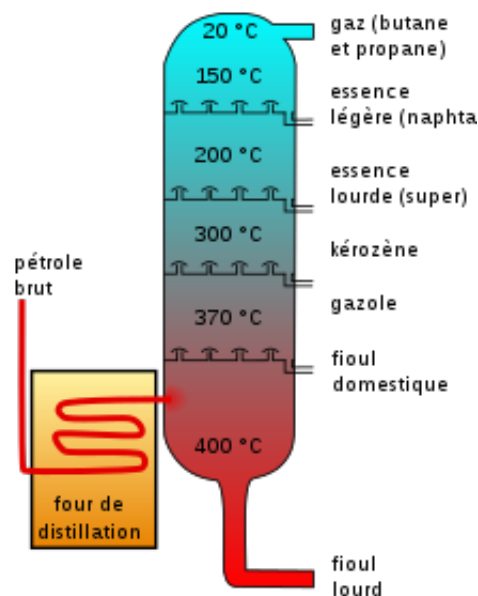


Fig. 7 Les différents mélanges d'hydrocarbure après leur passage dans la colonne à distiller [20].

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

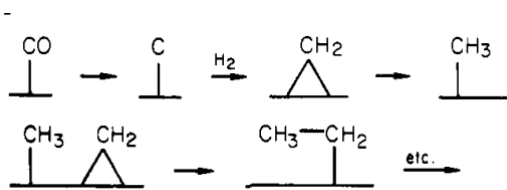
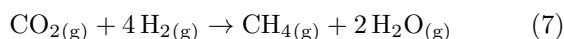
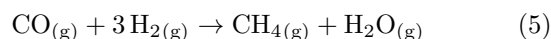
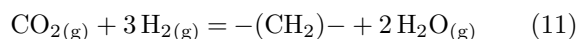
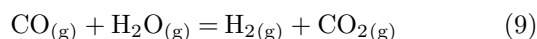
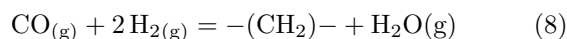


Fig. 8 Mécanisme Fischer Tropsch, les liaisons C-C du produit sont produites par polymérisation de fragments de CH_2 sur la surface métallique [27].

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 H_2 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

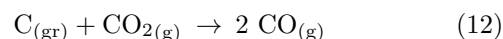
utilise donc un catalyseur métallique, généralement du fer ou du cobalt qui permettent l'accrochage de CH_2 et la polymérisation. Les proportions en différents hydrocarbures en sortie dépendent du catalyseur, des conditions de réaction et du réacteur [25]. C'est pourquoi de nombreuses études sont menées pour optimiser le procédé [26]. Toutefois outre le coût d'installation important, l'empreinte CO_2 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)).

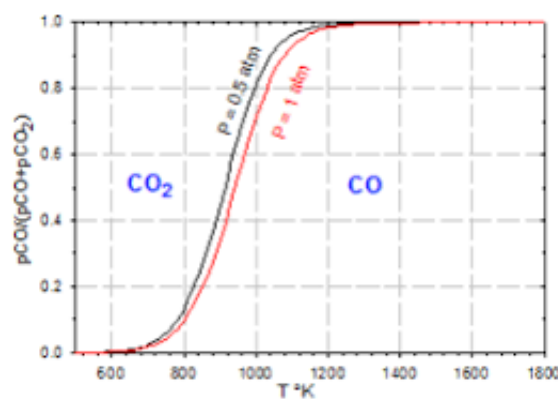


Fig. 9 Équilibre chimique entre le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone en fonction de la température [28].

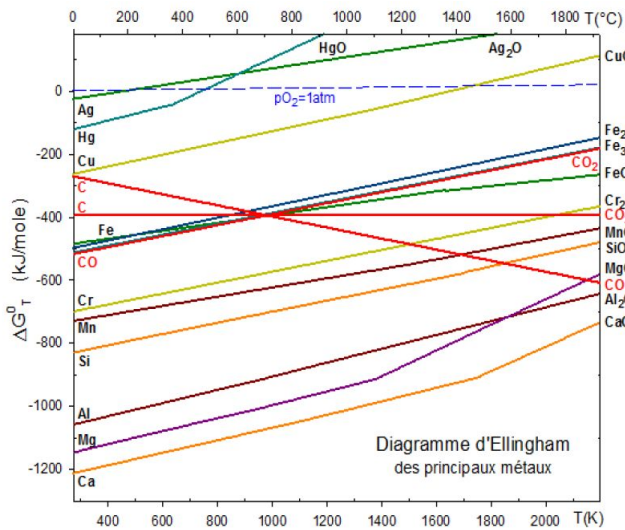


Fig. 11 Diagramme d'Ellingham [28].

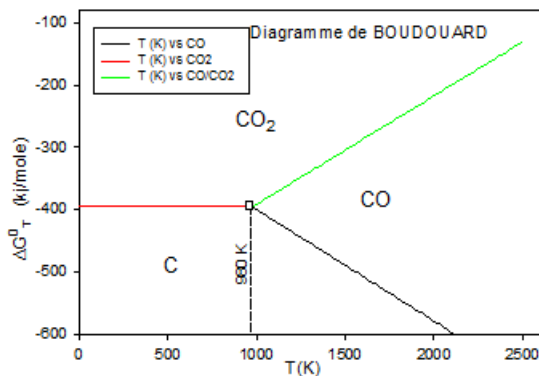
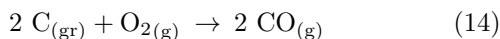


Fig. 10 Domaine de prédominance des oxydes du carbone [28].

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.

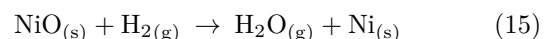
Au-delà de ce croisement, la réduction du métal est favorisée. Ce phénomène est ce qu'on appelle la carboréduction. Ainsi, grâce au diagramme (Figure (11)), on comprend que tous les métaux ne sont pas accessibles aux mêmes températures. Ceci explique que l'Homme ait eu besoin de moins de temps pour des 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.

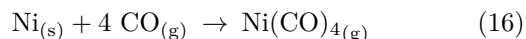
4.2. Le carbone dans la métallurgie moderne

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) :

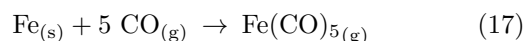


La réaction (15) se fait en présence de dihydrogène et permet de réduire l'oxyde de nickel en nickel impur sous forme

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 carbonyle (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 carbonyle 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 $\frac{1}{5}$ 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.

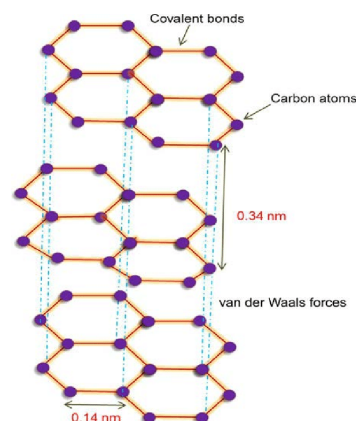
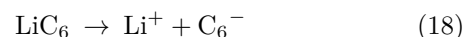


Fig. 13 Distance entre deux feuillets de graphène dans le graphite [32].

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

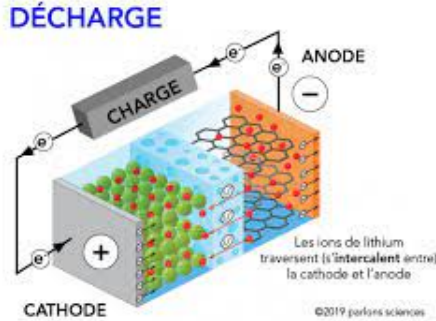
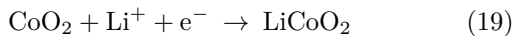


Fig. 14 Décharge d'une batterie lithium-ion [34].

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-

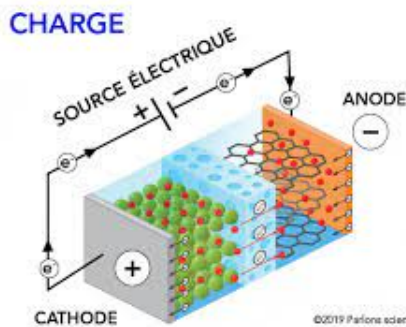


Fig. 15 Charge d'une batterie lithium-ion [34].

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-

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

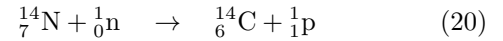
5. LE CARBONE 14

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).

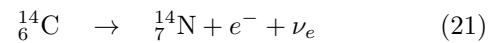
Isotope	12	13	14
Abondance (en %)	98,9	1,1	1×10^{-10}

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) :

$$N_{^{14}\text{C}}(t) = N_{^{14}\text{C},0} \times \exp(-\lambda \times t) \quad \text{avec } \lambda = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \quad (23)$$

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

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.

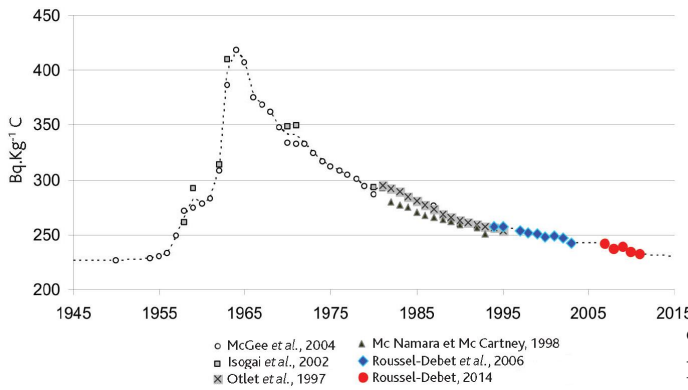


Fig. 16 Evolution de l'activité spécifique moyenne en carbone 14 (bruit de fond, Bq.kg-1 de C) des compartiments biologiques échantillonnés en milieu terrestre (d'après Roussel-Debet, 2014) © IRSN [37].

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].

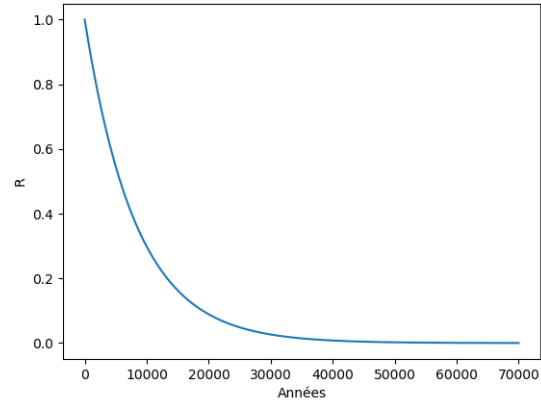


Fig. 17 Tracé à l'aide du logiciel Python du rapport R/R_0 en fonction du temps permettant d'effectuer une datation précise au carbone 14 pour des dates inférieures à 55000 ans.

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

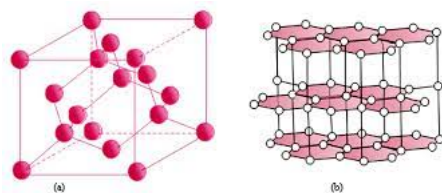


Fig. 19 Structure microscopique du graphite et maille de diamant [41].

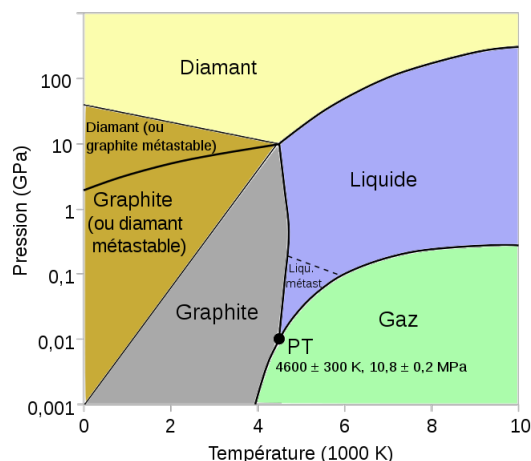


Fig. 18 Diagramme de phase du carbone [40].

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.

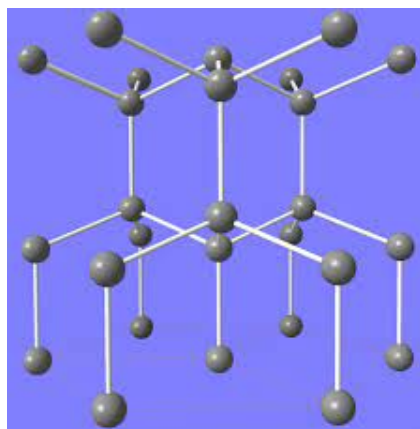


Fig. 21 Structure cristalline de la lonsdaléite [48].

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

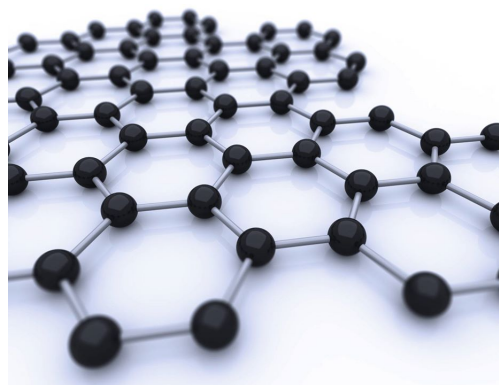


Fig. 22 Structure du graphène [49].

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.

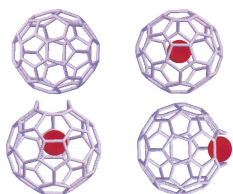


Fig. 24 Application C_{60} en tant que cage de transport pour ion métallique [55].

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 étudiée, 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 monofeuillet ou multifeuillets comme le montre la figure (Figure (25)). Les na-

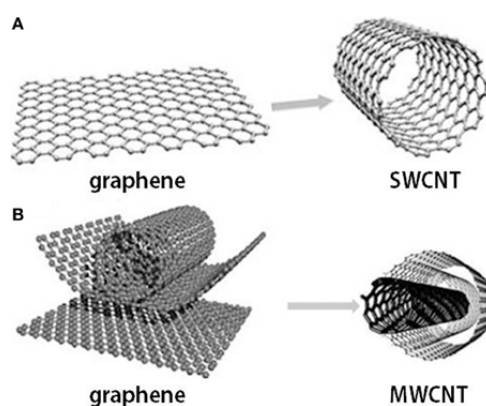


Fig. 25 Représentation des différents types de nanotubes existant [57].

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].

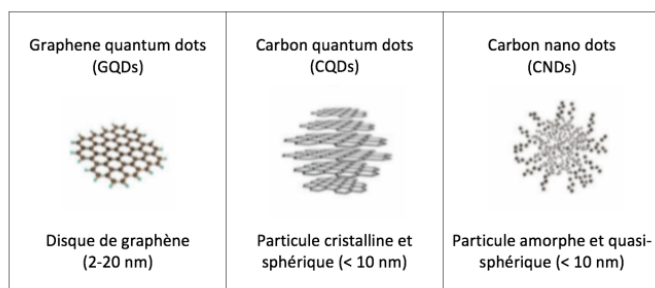


Fig. 26 Différentes structures des carbon dots [60].

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/AccesLibre/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/sciences201907la-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.irsnn.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.irsnn.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.

LE CHLORE

MARIE LUCAS ET LISE BOITARD-CREPEAU

Connu depuis l'Antiquité, mais découvert il y a à peine deux siècles, le chlore est un élément essentiel de notre vie quotidienne. Sous forme de sel NaCl en grande quantité dans l'océan, il est facilement électrolysable ce qui permet d'en obtenir une forme très pure : le dichlore gazeux. De nombreux composés chlorés aux multiples applications sont alors synthétisables : désinfectants, gaz de combat, anesthésiants, agents pour la chimiothérapie etc. Ces utilisations plus ou moins récentes, exploitent les propriétés physico-chimiques du chlore, qu'il partage avec les autres halogènes. Sa place particulière dans le tableau périodique et sa grande disponibilité font toutefois du chlore un élément qui se démarque et est indispensable au chimiste.

1. INTRODUCTION

Élément du quotidien dans le sel de table ou l'eau de Javel, le chlore est aussi un outil dans la synthèse de silicone et de gaz de combat. C'est un élément chimique abondant aux propriétés physico-chimiques très variées, donnant lieu à un grand champ d'applications exploitées par l'Homme.

Le fait qu'il soit déclinable sous tant de formes, mortelles ou médicales est fascinant car cela en fait le parfait exemple de la notion de dangerosité en chimie, qui n'est pas inhérente à un élément. Son omniprésence dans nos vies achève de justifier le choix du chlore comme sujet de notre article.

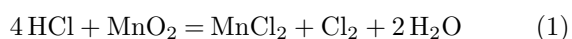
Cet article décrira dans un premier temps les propriétés principales du chlore, puis détaillera les applications majeures du chlore dans différents domaines, aussi bien historiques que récentes, ce qui démontrera le pouvoir innovateur et polyvalent de cet élément chimique.

2. UN PEU D'HISTOIRE

Dans le sel de mer, NaCl est connu depuis des milliers d'années. Déjà dans l'Antiquité, les égyptiens évaporaient de l'eau de mer pour le récupérer [1].

En 1648, une autre forme du chlore a été produite : l'acide chlorhydrique HCl, qui fut obtenu en chauffant du sel (NaCl) et du vitriol (H₂SO₄). Il était nommé *esprit de sel*, ou acide muriatique (du latin : appartenant au sel ou à l'eau de mer) [1].

Il a fallu attendre 1774 pour que Carl Wilhelm Scheele découvre le chlore sous un autre degré d'oxydation. En faisant réagir du dioxyde de manganèse avec de l'acide chlorhydrique, il produisit un gaz de couleur verte : le dichlore Cl₂ (Équation 1) [2].



En 1810, ce gaz a été reconnu comme un élément et nommé chlore, du grec *khlôros* qui signifie vert pâle [1]. Il est le premier halogène à avoir été découvert [2].

Notons que le chlore est un élément abondant sur Terre, notamment dans les océans où il représente 1,8% en masse [2], majoritairement sous forme dissoute (NaCl). Il est présent également dans la croûte terrestre à hauteur de 0,017% en masse [3] où on le retrouve majoritairement sous forme de sel gemme (NaCl) dans les mines de sel [1].

L'électrolyse du sel NaCl, qui produit du dichlore Cl_{2(g)} et de la soude NaOH selon l'Équation 2 [2] est alors au coeur d'enjeux économiques.



Le dichlore est obtenu pur et gazeux à une électrode, ce qui permet de l'isoler facilement. L'électrolyse du sel en est alors la principale voie de synthèse.

La production de dichlore s'élève à plus de 160 millions de tonnes par an dans les pays riches en sel [2] (USA, Chine, Australie, Inde, Russie, Allemagne, Pologne).

Le chlore est donc présent en grande quantité, accessible, et facile à obtenir pur. Les coûts de production sont donc moindres par rapport aux autres halogènes. C'est là son avantage principal, d'où sa prédominance dans la chimie par rapport aux autres éléments de sa colonne. Le chlore possède toutefois des propriétés comparables aux autres halogènes qui sont exploitables dans de nombreux domaines de la chimie.

3. PROPRIÉTÉS

3.1. Le Chlore, deuxième halogène de la classification....

De numéro atomique **Z=17**, le chlore est le deuxième halogène de la classification périodique. Les éléments de

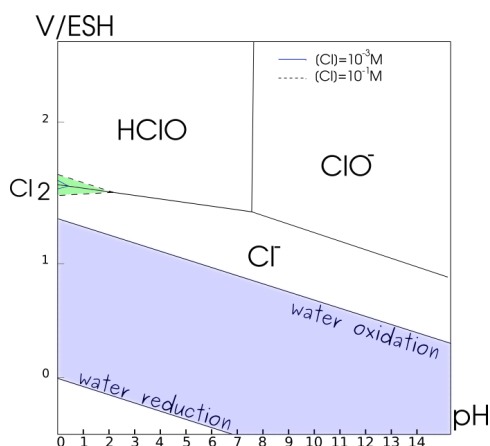


Fig. 1 Diagramme de Pourbaix du chlore à la concentration du sel de mer [4]. (ESH) désigne l'Électrode Standard à Hydrogène.

cette famille sont les plus électronégatifs de leurs périodes et forment des liaisons très polarisables. La stabilité de leur ion X^- permet la formation d'acides forts HX . Ces propriétés, quantifiées dans le Tableau 1, font des halogènes des bons groupes partants en chimie organique.

On caractérise souvent les halogènes par la couleur de leur gaz (exploitée dans les lampes à halogène). En effet, les gaz dihalogénés (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) ont des couleurs caractéristiques dues à une transition entre leurs orbitales BV (σ^*) et HO (π^*). L'écart énergétique décroît en descendant dans la classification, donc la longueur d'onde augmente, d'où le dégradé de couleur des gaz, du jaune au rouge.

	F	Cl	Br	I
Z	9	17	35	53
couleur	jaune clair	vert	rouge	rouge foncé
$pK_a(HX)$	3,20	- 6,3	- 9	-10
χ_P	3,98	3,16	2,96	2,66

Tab. 1 Propriétés des Halogènes. χ_P est l'électronégativité de Pauling.

3.2. ...mais aux propriétés remarquables

On peut observer dans le Tableau 1 que le chlore est le deuxième halogène en terme d'électronégativité après le fluor, qui est le meilleur de la classification périodique. Le fluor ne peut donc pas être oxydé, contrairement au chlore. On voit alors apparaître la place spécifique qu'il occupe dans la famille des halogènes.

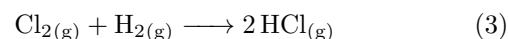
On trouve en effet le chlore sous de nombreux degrés d'oxydation, ce qui lui confère de multiples propriétés. Si l'ion chlorure Cl^- est peu réactif et non toxique, la stabilité de l'atome diminue avec l'augmentation de son degré d'oxydation. Par exemple, dans les ions perchlorates, le chlore est à son degré d'oxydation le plus élevé. Les ions explosent alors très facilement, d'où leur utilisation en pyrotechnie. Les différents degrés d'oxydation du chlore, associés à leur nomenclature, sont présentés dans le Tableau 2.

n.o.	formule	nomenclature	acide
-I	Cl^-	chlorure	chlorhydrique
0	Cl_2	dichlore	
+I	ClO^-	hypochlorite	hypochloreux
+III	ClO_2^-	chlorite	chloreux
+V	ClO_3^-	chlorate	chlorique
+VII	ClO_4^-	perchlorate	perchlorite

Tab. 2 Nomenclature des différents acides chlorés (n.o. = nombre d'oxydations).

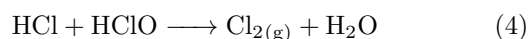
A partir des données thermodynamiques des premiers degrés d'oxydation du chlore, il est possible de tracer son diagramme de Pourbaix (Figure 1).

On retrouve sur ce diagramme l'ion chlorure Cl^- . Il peut s'associer à un proton pour former l'acide chlorhydrique HCl . Il s'agit d'un acide fort ($pK_a = -6,3$) très couramment utilisé en chimie, car facilement synthétisable (Équation 3). En effet, on peut l'obtenir pur à partir de dichlore gazeux, lui-même formé avec une grande pureté par électrolyse du sel (Équation 2).



Comme mentionné dans la section 2, l'acide chlorhydrique est connu de l'Homme depuis le Moyen Âge. Il s'agit toutefois de l'un des principaux acides gastriques de notre estomac, sécrété par les cellules pariétales. Il y maintient un pH très faible et permet d'hydrolyser l'enzyme pepsinogène en pepsine, qui transforme les protéines des aliments en acides aminés [5]. L'hydrolyse de protéines par cet acide fort est également à l'origine de brûlures de la peau à son contact ou de l'inflammation des poumons lors son inhalation.

Une autre espèce notoire de ce diagramme de Pourbaix est l'acide hypochloreux $HClO$, présent notamment dans l'eau de Javel (voir section 4.1). Ces deux acides ont des propriétés désinfectantes et sont utilisés comme produits d'entretien. Un incident domestique courant est lié à l'utilisation simultanée de ces deux produits, qui réagissent ensemble pour former du dichlore gazeux (Équation 4).



En effet, le dichlore est toxique, car il peut réagir avec l'eau pour former HCl et $HClO$. Cette réaction a lieu dans les poumons en cas d'inhalation du dichlore, ce qui a pour effet de détruire les cellules des muqueuses et donc conduit à des inflammations très graves [6].

Pendant la première guerre mondiale le dichlore était ainsi utilisé comme arme chimique. Aujourd'hui, il sert à blanchir le papier et synthétiser des molécules chlorées.

De nombreux autres composés contiennent ou sont obtenus à partir du chlore. En effet, il est électronégatif, oxydable, bon groupe partant et abondant. Ces propriétés font du chlore un élément de choix dans de nombreux domaines de la chimie.

4. APPLICATIONS HISTORIQUES

4.1. Eau de Javel

L'eau de Javel a été découverte en 1785 par Claude-Louis Berthollet. En étudiant les propriétés décolorantes

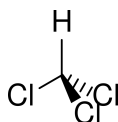
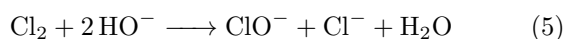


Fig. 3 Représentation de Cram du Chloroforme.

du dichlore sur les feuilles d'arbre, il a eu l'idée d'utiliser une solution de dichlore dans l'eau [7]. Or, comme illustré dans la Figure 1, le dichlore n'est pas stable thermodynamiquement dans l'eau à pH neutre et forme de l'acide hypochloreux et de l'acide chlorhydrique : on a formation d'eau de Javel.

L'eau de Javel, de formule NaClO est utilisée pour les propriétés décolorantes qui ont valu sa découverte. Elle est aussi utilisée comme désinfectant, comme produit d'entretien ou comme agent traitant pour l'eau des piscines.

Aujourd'hui, elle est synthétisée à partir de dichlore et d'hydroxyde de sodium (Équation 5). Ces deux réactifs sont eux-mêmes obtenus par hydrolyse d'une solution de chlorure de sodium (Équation 2).



L'acide hypochloreux HClO est oxydant (chlore au degré d'oxydation +I). C'est cette propriété qui est à l'origine de son pouvoir désinfectant. Il diffuse à travers la paroi des cellules qu'il oxyde au passage et soumet la cellule à un stress oxydatif responsable de sa mort [8].

Ces mécanismes ne concernent pas seulement les nettoyants ménagers mais sont aussi mis à profit par le système immunitaire. La molécule est synthétisée *in vivo* par une enzyme des globules blancs, la myeloperoxydase, afin de lutter contre les microbes [9].

On peut noter que le pH a une grande influence sur l'efficacité de l'eau de Javel. En effet, HClO , non chargé, est près de 80 fois plus efficace que l'ion hypochlorite dans son action sur *E. coli*. Cela s'explique par la capacité de cette espèce à diffuser à travers la membrane plasmique. HClO est neutre et de taille modeste comparé à l'eau et peut ainsi attaquer les cellules de l'intérieur. Tandis que l'ion hypochlorite ClO^- , chargé, diffuse moins bien et ne peut le faire que de l'extérieur [8]. Le mécanisme global de l'attaque de l'ion hypochlorite et l'acide hypochloreux sont décrits dans la Figure 2.

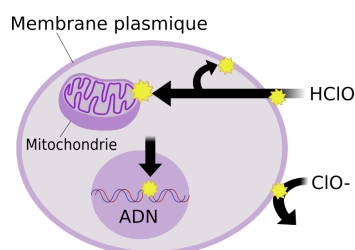
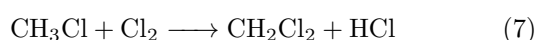
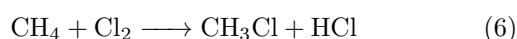


Fig. 2 Mécanisme d'attaque de l'ion hypochlorite et de l'acide hypochloreux sur une cellule. L'acide hypochloreux diffuse à travers la membrane plasmique et l'endommage, mais peut également attaquer les mitochondries et certains de ses produits de réaction dégradent l'ADN. Figure adapté de S. Fukuzaki *et al.* [8]

4.2. Chloroforme : anesthésiant mortel ?

Le chloroforme, de formule chimique CHCl_3 (Figure 3), est un anesthésique utilisé depuis 1850, notamment en chirurgie. Il réagit avec de l'albumine, protéine essentielle au transport et à la régulation d'hormones et de cations [10, 11].

Le chloroforme est produit par chlorations successives du méthane (Équations 6 à 9), et isolé par distillation [12]. Sa synthèse fut une véritable petite révolution à l'époque, car il n'existait alors pas de produit véritablement efficace pour endormir des patients lors d'une opération chirurgicale. Il suscitait toutefois la méfiance, mais son utilisation par la Reine Victoria lors d'accouchements a permis de lui donner plus de crédibilité [13].



Les risques d'arrêt cardiaque et ceux liés au mauvais stockage du chloroforme ont toutefois été démontrés depuis. Il n'est donc plus utilisé à ce jour en chirurgie. En effet, en présence de dioxygène et de lumière, le chloroforme se dégrade en acide chlorhydrique et en phosgène COCl_2 , composé hautement toxique (Équation 10) [14]. Sa valeur limite moyenne d'exposition (VME), la concentration maximale à laquelle les employés français peuvent être exposés pour éviter des effets à long terme, est de 0,02 ppm. A titre de comparaison, celle du chloroforme est de 2 ppm. [15]



La toxicité du phosgène a d'ailleurs été exploitée durant la première guerre mondiale en l'utilisant comme gaz de combat. En effet, il réagit rapidement avec l'eau pour former de l'acide chlorhydrique, ce qui irrite les yeux et les poumons (Figure 11).



La première guerre mondiale a été source de nombreuses innovations en terme de gaz de combats, et nombre d'entre eux sont des composés chlorés. C'est par exemple le cas du gaz moutarde.

4.3. Le gaz moutarde : un gaz de combat

Tristement connu par son utilisation comme arme chimique lors de la première guerre mondiale, le gaz moutarde fut synthétisé pour la première fois en 1822 par un polytechnicien français, C.M. Despretz. Il s'agit d'un thioéther portant le nom de sulfure de 2,2'-dichlorodiéthyl (Figure 4).

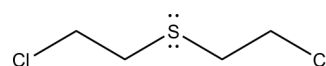


Fig. 4 Formule topologique du gaz moutarde.

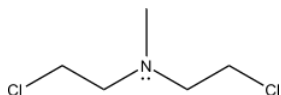


Fig. 8 Formule topologique du chlorméthine.

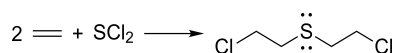


Fig. 5 Synthèse historique du gaz moutarde.

Ce gaz a été historiquement synthétisé en faisant réagir du dichlorure de soufre sur de l'éthylène [16] (Figure 5).

L'exposition au gaz moutarde provoque immédiatement une irritation des yeux et une inflammation des poumons. En effet, il réagit au contact d'eau pour former de l'acide chlorhydrique (Figure 6).

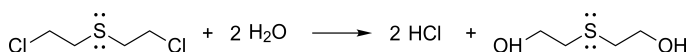


Fig. 6 Réaction du gaz moutarde avec l'eau.

Sur le plus long terme, il provoque de graves brûlures des tissus et la formation de cloques à la surface de la peau. En effet, le gaz moutarde est un vésicant qui dénature les cellules en alkylant de manière irréversible les bases azotées de leur ADN, la guanine en particulier (Figure 7). Cette alkylation rapide dérègle certains mécanismes, dont la glycolyse qui se trouve alors inhibée, ce qui est à l'origine de l'apparition de cloques [17].

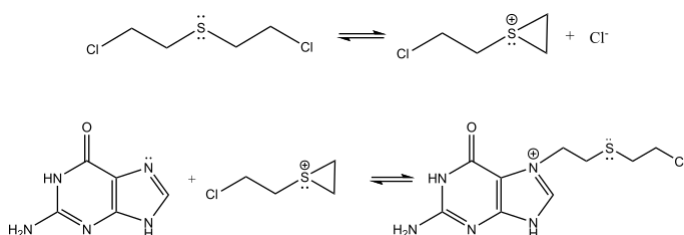


Fig. 7 Réaction d'alkylation de la guanine.

L'exposition au gaz moutarde est ainsi dangereuse dès qu'il entre en contact avec notre peau, mais a également des effets sur le long terme puisque la dénaturation de l'ADN peut conduire à l'apparition de cancers.

5. INNOVATION ET UTILISATIONS DÉRIVÉES

5.1. Des moutardes anticancérigènes

La recherche de gaz encore plus efficaces que le gaz moutarde a conduit à la synthèse d'un ensemble de composés semblables : les moutardes azotées. Leur propriétés alkylantes ont toutefois pu être exploitées pour traiter les tumeurs, en empêchant la réplication et la transcription de l'ADN. Parmi ces moutardes, le chlorméthine est utilisé depuis 1942 en chimiothérapie (Figure 8). C'est d'ailleurs le premier agent alkylant utilisé à des fins thérapeutiques et le premier composé anti-cancer à être développé [18].

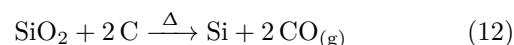
Cette action d'alkylation de la guanine n'est possible que par le départ du chlore pour former un cycle à trois carbones tendu (Figure 7). Cl^- est un bon nucléofuge :

le $\text{p}K_a$ du couple HCl/Cl^- est de -6,3, Cl^- est donc très stable. La liaison C-Cl est également polarisable. -Cl a donc des facilités à partir avec les électrons de la liaison. Ces caractéristiques facilitent l'élimination dans cette réaction, mais également les substitutions nucléophiles dans d'autres contextes. Le caractère bon groupe partant de Cl^- est donc un de ses avantages en synthèse organique.

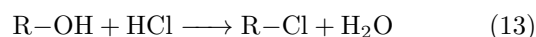
5.2. Des chlorosilanes à la synthèse de silicone

Les silicones (ou polysiloxanes) sont des polymères de formule brute $(\text{R}_2\text{SiO})_n$ très flexibles et peu réactifs. La présence de liaisons Si-O plus fortes que les liaisons Si-C font de ces polymères des matériaux très résistants aux fortes chaleurs. Ils ont donc de nombreuses applications (gels, joints, isolation, cosmétique, médical...). La synthèse industrielle des silicones a ainsi des intérêts économiques majeurs.

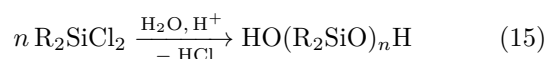
Cette synthèse se fait en plusieurs étapes [19]. Il faut tout d'abord obtenir du silicium en réduisant la silice du sable à hautes températures. Cette réaction forme en sous-produit du monoxyde de carbone gazeux, le silicium est ainsi obtenu très pur (Équation 12).



Les silanes sont ensuite obtenus par réaction d'un chlorure d'alkyle avec le silicium à hautes pressions (1-5 bars) et températures (250-350°C), catalysée par des composés cuivrés (équation 14). Ce chlorure d'alkyle est obtenu par réaction d'un alcool avec de l'acide chlorhydrique (Équation 13). Le caractère de nucléophile et de bon groupe partant du chlore, associé à la disponibilité du chlore pur font de cet halogène un élément de choix pour réaliser cette synthèse.



Une hydrolyse acide est ensuite effectuée pour polymériser les silanes (équation 15) :



La surface du silicone peut par la suite être fonctionnalisée pour lui faire acquérir de nouvelles propriétés (propriétés adhésives, antibactériennes...).

6. CONCLUSION

Le chlore est ainsi un élément polyvalent dont les propriétés permettent un grand nombre d'applications. Il représente un outil de choix pour le chimiste. Les possibilités sont très nombreuses et son abondance et disponibilité sur Terre laissent donc le champ libre pour des innovations variées.

RÉFÉRENCES

- (1) Chlorine | Uses, Properties, & Facts | Britannica <https://www.britannica.com/science/chlorine>.

- (2) EMSLEY, J., *Nature's Building Blocks : An A-Z Guide to the Elements*; Oxford University Press : 2011 ; 710 p.
- (3) DAYAH, M. Periodic Table - Ptable, 1997, <https://ptable.com>.
- (4) DEBIEMME-CHOUVY, C.; HUA, Y.; HUI, F.; DUVAL, J.-L.; CACHET, H. *Electrochim. Acta* **2014**, *121* , 461.
- (5) MATON, A., *Human Biology and Health*; Pearson Prentice Hall : 1993.
- (6) WHITE, C. W.; MARTIN, J. G. *Proc. Am. Thorac. Soc.* **2010**, *7* (4) , 257-263.
- (7) Bleach | Properties & Chemicals | Britannica <https://www.britannica.com/technology/bleach-chemistry>.
- (8) FUKUZAKI, S. *Biocontrol Sci.* **2006**, *11* (4) , 147-157.
- (9) ALBRICH, J. M.; MCCARTHY, C. A.; HURST, J. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1981**, *78* (1) , 210-214.
- (10) COFFER, M. T.; SHAW, C. F.; EIDSNESS, M. K.; WATKINS, J. W.; ELDER, R. C. *Inorg. Chem.* **1986**, *25* (3) , 333-339.
- (11) JOHANSSON, J. S. *J. Biol. Chem* **1997**, *272* (29) , 17961-17965.
- (12) ROSSBERG, M. *et al.* in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley : 2006.
- (13) Anesthesia and Queen Victoria <https://www.ph.ucla.edu/epi/snow/victoria.html>.
- (14) TURK, E. *Chem. Eng. News* **1998**, *76* (9), 6.
- (15) inrs <https://www.inrs.fr/>.
- (16) DUCHOVIC, R. J.; VILENSKY, J. A. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84* (6) , 944.
- (17) PAPIRMEISTER, B.; GROSS, C. L.; MEIER, H. L.; PETRALI, J. P.; JOHNSON, J. B. *Toxicol Sci* **1985**, *5* (6) , 134-149.
- (18) EINHORN, J. *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys* **1985**, *11* (7) , 1375-1378.
- (19) COLAS, A. *Life Sci.* **2005**.

