



La découverte de la matière radioactive par Marie Curie

par Robert Guillaumont, membre de l'Académie des sciences

Ce document fait référence à deux notes aux *Comptes Rendus de l'Académie des sciences* :

- "Sur une substance nouvelle radio-active, contenue dans la pechblende" - Note de P. et M. Curie. C.R. T.127 (1898) 175-178

http://www.academie-sciences.fr/pdf/hse/CR1898_p175_178.pdf

- "Sur une nouvelle substance fortement radio-active contenue dans la pechblende" - Note de P. et M. Curie et G. Bémont. C.R. T.127 (1898) 1215-1217

http://www.academie-sciences.fr/pdf/hse/CR1898_p1215_1217.pdf

En 1898, à cinq mois d'intervalle, Pierre Curie et Marie Slodowska-Curie puis Pierre et Marie Curie et Gustave Bémont publient deux notes aux *Comptes Rendus de l'Académie des sciences* annonçant respectivement les découvertes de deux éléments radioactifs, le polonium (Po) et le radium (Ra). Ces notes ont été présentées par Henri Becquerel, qui avait découvert la radioactivité naturelle en 1896. Les découvertes de Po et Ra ouvrent le monde à la « Matière radioactive » dont l'étude et l'utilisation allaient conduire à d'autres découvertes majeures, familles radioactives, isotopie, noyau de l'atome, radioactivité artificielle, fission de l'uranium et éléments transuraniens dont le plutonium (Pu) et de nombreuses applications, radiothérapie, énergie nucléaire. Comment ? En utilisant la méthodologie de Marie Curie qui permet de rendre visible la matière invisible c'est à dire de passer de l'impondérable au pondérable : la coprécipitation.

Cette méthodologie n'est que rapidement évoquée dans les notes de 1898. Marie Curie indique que des précipités de bismuth entraînent le Po et que les précipités de chlorure de baryum entraînent le Ra. Marie Curie indique de plus que la remise en solution des précipités, suivie de nouvelles précipitations correctement conduites, donne des précipités de plus en plus riches en Po ou Ra. C'est là la clé des protocoles, précipitation – dissolution – précipitations successives, qui vont permettre à Marie Curie (et d'autres scientifiques) de préparer d'intenses sources de Po et de Ra. Ces sources de particules alpha (notamment celles de Po n'émettant que des alphas) seront utilisées entre 1900 et 1940 pour sonder la matière (découverte du noyau constitué de protons et de neutrons) et pour irradier des cibles afin de créer de nouveaux radionucléides (isotopes radioactifs).

C'est également là la clé utilisée par Marie Curie d'abord, puis par l'industrie du radium ensuite, pour séparer des grammes de Ra des minerais d'uranium où il est présent à la teneur de 340 milligrammes par tonne d'uranium (74 microgrammes de Po/tonne d'uranium).

La méthodologie de Marie Curie peut être généralisée ainsi.

L'entraînement d'un élément invisible (microcomposant radioactif par exemple Po ou Ra) par un autre élément visible (macrocomposant par exemple bismuth ou baryum) est tel que la proportion microcomposant/macrocomposant dans le précipité est plus élevée que la proportion microcomposant/macrocomposant dans la solution. En précipitant tout le macrocomposant on entraîne le maximum de microcomposant. Pour enrichir le précipité en microcomposant il faut répéter judicieusement les entraînements par précipitations successives d'une fraction du macrocomposant (précipitations fractionnées). Évidemment si le microcomposant et macrocomposant sont des isotopes il est possible de les précipiter mais impossible de les séparer par cette méthode. Ces phénomènes peuvent être traduits par une formule mathématique qui exprime en fait une loi très générale : dans un système biphasé (multiphasé) tout élément, même extrêmement dilué se partage entre les phases avec ses propres caractéristiques dans des conditions données*. Pierre et Marie Curie indiquent d'ailleurs dans la première note aux *Comptes Rendus* qu'ils ont séparé les sulfures de Po et de bismuth par sublimation sous vide, exemple du partage de deux éléments entre la paroi d'un tube de verre et une phase gazeuse. Le dépôt de chaque sulfure à un endroit du tube (en fait à une température donnée inférieure à celle de sublimation) résulte d'une infinité de partages successifs caractéristiques, chacun accentuant les très légères différences de comportement des éléments.

Les radiochimistes ont utilisé la méthode d'entraînement (la coprécipitation) pour isoler, tout au moins caractériser, tous les radioéléments naturels, ce qui a demandé 40 ans d'efforts. Quand les sources de neutrons constituées de mélanges de sels de Po ou Ra et de béryllium ont été disponibles après 1932 on a pu facilement créer de nouveaux radionucléides par irradiation de tous les éléments stables, mais en quantités extrêmement faibles. On les a identifiés par entraînement avec de nombreux macrocomposants et on a vérifié la loi de partage. L'irradiation de l'aluminium monoisotopique par une source de Po a conduit Frédéric Joliot et Irène Curie à la découverte en 1934 de la radioactivité artificielle de ^{30}P , émetteur bêta plus. C'est en « entraînant » 250 000 atomes de ^{30}P à l'état de phosphine ou de phosphate à partir d'une solution où sa concentration était 10^{-16} M, et diminuait rapidement en quelques minutes, qu'ils ont donné la première preuve chimique de l'existence du phosphore radioactif. L'irradiation de l'uranium pur par des neutrons a conduit Otto Hahn et Fritz Strassmann en 1938 à la découverte de la fission. Ils ont montré que l'entraînement d'une « activité supposée être du radium » avec le baryum n'était pas du Ra, mais bien du baryum radioactif. En effet il était impossible d'enrichir le précipité de chlorure ou de bromure en ce « supposé radium », ce qui pourtant était le dogme depuis Marie Curie. Il fallait donc admettre que l'activité entraînée par ces précipités était bien du baryum radioactif (quelques millions d'atomes de ^{140}Ba) évidemment impossible à concentrer dans le baryum inactif puisqu'il en était un isotope. Le noyau d'uranium pouvait se casser sous l'effet des neutrons et libérer une énergie colossale. Dans les expériences « de fission » on produisait aussi des radionucléides d'éléments trans-uraniens, neptunium (Np) et plutonium (Pu), mais en quantités indécélables. En plaçant l'uranium dans des flux de deutons et de neutrons obtenus auprès d'accélérateurs on a augmenté leur production. Edwin McMillan et Philip Abelson ont entraîné 30 millions d'atomes ^{239}Np par divers composés stables donnant ainsi la première évidence chimique de l'existence d'une nouvelle famille d'éléments à la chimie très compliquée, les actinides (1940). Glen Seaborg, Arthur Wahl et Joseph Kennedy ont également, dans la foulée, identifié ^{238}Pu et ^{239}Pu (dixième de microgrammes) en utilisant plusieurs entraîneurs. C'est sur 0,5 microgramme de ^{239}Pu que G.T. Seaborg a montré que la fission de ^{239}Pu avait un rendement 50 fois meilleur que celui de ^{235}U .

L'ère de la radioactivité et de la radiochimie a été ouverte de 1896 à 1898 notamment avec les découvertes du Po et du Ra. L'ère du nucléaire a été ouverte entre 1938 et 1940. Elle a été initiée en 1934 par la découverte de la radioactivité artificielle. Les conséquences des découvertes successives ont lentement mais profondément marqué la chimie. La structure de l'atome a été comprise comme un système organisé d'un noyau et d'électrons et les propriétés des éléments et de leurs composés ont été examinées sur la base des structures électroniques des atomes, des molécules et des composés. Puis les chimistes ont utilisé les propriétés des radionucléides pour faire de la chimie dans tous ses domaines ce qui les a conduits à considérer les réactions chimiques avec un nouveau regard. Quelques domaines sont plus spécialement marqués par l'utilisation ou la mise à profit des rayonnements. En retour les connaissances en chimie ont permis d'étudier les éléments transuraniens comme tous les autres éléments et d'utiliser l'énergie de fission en préparant par exemple du plutonium pur et des combustibles nucléaires. Aujourd'hui la « matière radioactive » dont les premiers lots ont été ceux de composés de Ra est une matière particulière que l'on a à gérer dans plusieurs domaines et en particulier dans le domaine de l'énergie nucléaire.

* Un peu de pédagogie : la loi de coprécipitation

Chaque élément M se partage entre une solution et un précipité selon un coefficient de distribution $D_M = (C_M)_s / (C_M)_p$, C_M étant les concentrations de M dans les phases respectives. On peut aussi caractériser ce comportement comme le rapport des quantités de M dans la solution et le précipité. On définit le coefficient de fractionnement F entre deux éléments par $F = D_{M1}/D_{M2}$. Si M_1 et M_2 sont isotopes $F = 1$ et il n'y a pas de fractionnement. Tous les mécanismes de formation des précipités sont possibles.

La loi de fractionnement du microcomposant $M_1 = m$ (radioactif) et du macrocomposant $M_2 = M$ peut être présentée de différentes façons. La plus commode est celle faisant appel aux quantités de m et M. Soit x la quantité de m dans le précipité, y la quantité de M dans le précipité, a la quantité totale de m, b la quantité totale de M, alors :

$$x/y = F (a-x)/(b-y)$$

$$x = aFy/[b+y(F-1)]$$

F est une constante (loi de Berthelot-Nernst) si tous les paramètres du système restent constants, c'est à dire si les fractionnements successifs se font dans les mêmes conditions. x est une fonction croissante de y ainsi que l'activité massique x/y. La valeur de x est déjà proche de sa valeur maximale dès que 50 % de M ($y = b/2$) sont précipités. La valeur maximum de y n'est jamais $y = b$ car tout précipité est en équilibre avec une solution saturée en élément M (et pas en élément m).

Si du système considéré on précipite 50 % de M ($y = b/2$) le précipité contient $x_1 = aF/1 + F$ et la solution $a/(1+F)$. Si on dissout le précipité, la nouvelle solution contient $y = b/2$ de M et $x = aF/(1 + F)$ de m. Si de cette solution on précipite 50 % de M, soit $y = b/4$ le précipité contient $x_2 = aF^2/(1+F)^2$ et la solution $a(1 - F^2/(1+F)^2)$. Après n précipitations le précipité contient $y_n = b/2^n$ de M et $x_n = a [F/(1+F)]^n$ de m. Si $F > 1$ on concentre m dans le précipité de M.

Par exemple dans le système $\text{Cl}_2\text{Ra}/\text{Cl}_2\text{Ba}$, $F = 4$ à 25°C , si $b = 1000$ g et $a = 1$ mg, on a $x_1 = 0,8$ mg de Ra dans 500 g de Ba, $x_2 = 0,64$ mg de Ra dans 250 g de Ba et après 10 opérations, $x_{10} = 0,1$ mg de Ra dans 1 g de Ba.

Évidemment on a perdu du Ra (et du Ba) si on ne traite pas les solutions de précipitation. En fait on précipite M et m de ces solutions puis on réunit à certains stades du traitement précipités ou solutions qui contiennent les mêmes quantités de m .

Pour précipiter une quantité donnée de M il faut introduire convenablement le réactif de précipitation ou jouer simplement sur la température en dissolvant à chaud (80°C) et en précipitant à froid (25°C). Pour calculer la quantité de réactif à ajouter au volume V de la solution renfermant b de M on écrit l'équilibre de solubilité, les bilans en masse du réactif et de M et la stœchiométrie du précipité. On peut alors calculer la quantité de réactif à introduire pour précipiter y de M .

Par exemple pour le système $\text{Cl}_2\text{Ra}/\text{Cl}_2\text{Ba}$ à une solution sulfurique de volume V on ajoute des ions Cl^- . La quantité de Cl^- à ajouter, c , est calculée d'après :

$$\begin{aligned} K &= [\text{Ba}] [\text{Cl}]^2 \\ c &= [\text{Cl}] V + z \\ b &= [\text{Ba}] V + y \\ z/y &= 2 \times 35/140 = 1/2 \end{aligned}$$

z étant la quantité de Cl dans le précipité. On établit la relation

$$V^3 K = (c - y/2)^2 (b - y)$$

qui permet d'obtenir c en fonction de K , y , b et des conditions expérimentales.

Par exemple pour BaCl_2 , $K(\text{BaCl}_2) = 10^{2,3}$ et si on veut précipiter 500 g de Ba ($y = b/2$) de 2 litres de solution contenant $b = 1000$ g de Ba il faut ajouter 251,6 g de Cl^- . Pour la même solution de Ra avec $b = 5 \cdot 10^{-9}$ g, pour précipiter 99 % de Ra ($y = 4,95 \cdot 10^{-9}$ g) il faudrait ajouter $9 \cdot 10^3$ g de Cl^- ! ce qui est impossible (K pour le Ra est proche de K pour le Ba). Le Ra ne peut pas précipiter à de telles concentrations.

Enfin si on généralise à la précipitation de P % (au lieu de 50 %) il vient

$$\begin{aligned} x_n &= a [\text{PF}/(1-P) + \text{PF}]^n \text{ et} \\ y_n &= b P^n \end{aligned}$$

Ces relations permettent d'exprimer le pourcentage de m dans le précipité en fonction du pourcentage de M dans le précipité pour F donné.

Sources :

JP. Adloff, R. Guillaumont, Fundamental of Radiochemistry, CRC Press, 1993, p 262

R. Guillaumont, Marie Slodowska Curie, le polonium, le radium et la radiochimie, Actualité chimique, mai 2011, n°352, p V-XI