

Maria Skłodowska Curie

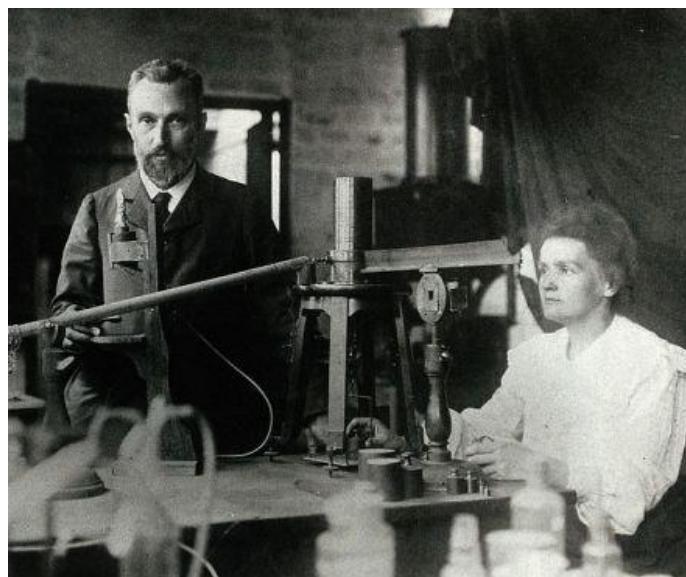
Des rayons uraniques au Radium



Maria Salomea Skłodowska (1867-1934)

Le 10 décembre 1903, Marie Skłodowska Curie reçoit avec son mari Pierre Curie et Henri Becquerel, le prix Nobel de physique « en reconnaissance de leurs services rendus, par leur recherche commune sur le phénomène des radiations découvert par le professeur Henri Becquerel ». Elle est la première femme à recevoir un prix Nobel.

Le 10 décembre 1911, elle reçoit son second Prix Nobel « en reconnaissance des services pour l'avancement de la chimie par la découverte de nouveaux éléments : le radium et le polonium, par l'étude de leur nature et de leurs composés ».



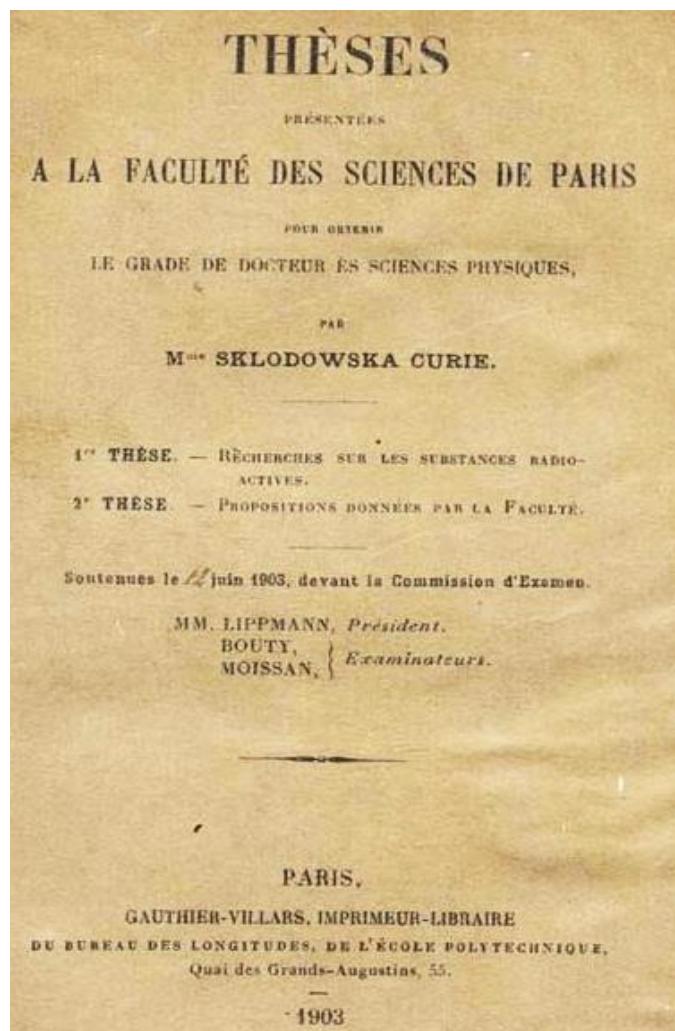
Maria Skłodowska et Pierre Curie

1) Les rayons uraniques et thoriques

En 1896 Henri Becquerel découvre accidentellement le phénomène de la radioactivité au cours de ses recherches sur la fluorescence des cristaux. Il découvre la propriété des sels d'uranium d'émettre spontanément un rayonnement pénétrant, auquel il donne le nom de **rayons uraniques**.

En décembre 1897, Marie Curie commence à l'École supérieure de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris des travaux de thèse sur l'étude des rayonnements produits par l'uranium. Elle analyse les rayonnements d'un minéral riche en uranium, la **pechblende**.

Les textes encadrés sont extraits de la thèse de Marie Skłodowska Curie « recherche sur les substances radioactives » (1903).



Rayons de Becquerel. — Les *rayons uraniques*, découverts par M. Becquerel, impressionnent les plaques photographiques à l'abri de la lumière ; ils peuvent traverser toutes les substances solides, liquides et gazeuses, à condition que l'épaisseur en soit suffisamment faible ; en traversant les gaz, ils les rendent faiblement conducteurs de l'électricité (¹). [...]

Nous dirons que l'uranium, le thorium et leurs composés émettent des *rayons de Becquerel*. J'ai appelé *radioactives* les substances qui donnent lieu à une émission de ce genre (²). Ce nom a été depuis généralement adopté.

Dans les travaux qui vont suivre vous allez utiliser vos connaissances actuelles sur la radioactivité. Ces connaissances n'existaient pas à l'époque.

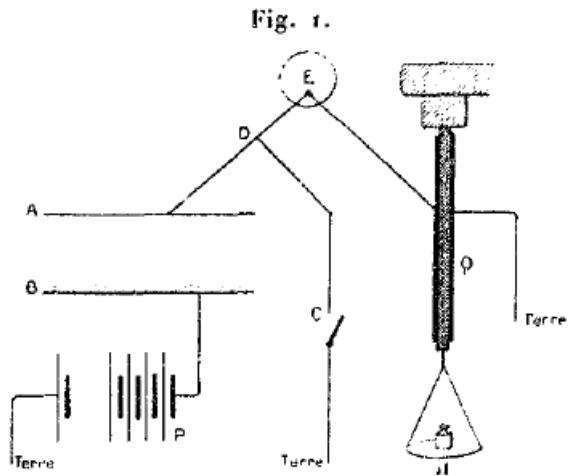
Marie Skłodowska Curie a contribué à leur élaboration.

a) mesure de l'intensité du rayonnement

Mesure de l'intensité du rayonnement. — La méthode employée consiste à mesurer la conductibilité acquise par l'air sous l'action des substances radioactives; cette méthode a l'avantage d'être rapide et de fournir des nombres que l'on peut comparer entre eux. L'appareil que j'ai employé à cet effet se compose essentiellement d'un condensateur à plateaux AB (fig. 1). La substance active finement pulvérisée est étalée sur le plateau B; elle rend conducteur l'air entre les plateaux. Pour mesurer cette conductibilité, on porte le plateau B à un potentiel élevé, en le reliant à l'un des pôles d'une batterie de petits accumulateurs P, dont l'autre pôle est à la terre. [...]

[On mesure la]

quantité d'électricité qui traverse le condensateur pendant un temps donné, c'est-à-dire *l'intensité du courant*. [...]



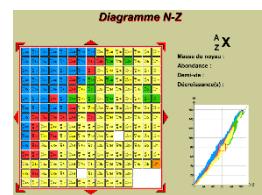
En utilisant vos connaissances relatives aux rayonnements radioactifs, expliquez pourquoi ils provoquent l'ionisation de l'air.

b) Comparaison des rayonnements de l'Uranium et du Thorium

Les expériences que j'ai faites sur l'absorption des rayons uraniques et thoriques ont montré que les rayons thoriques sont plus pénétrants que les rayons uraniques et que les rayons émis par l'oxyde de thorium en couche épaisse sont plus pénétrants que ceux qu'il émet en couche mince. Voici, par exemple, les nombres qui indiquent la fraction du rayonnement que transmet une lame d'aluminium dont l'épaisseur est 0^{mm}, où :

| Substance rayonnante. | Fraction du rayonnement transmise par la lame. |
|---|--|
| Uranium..... | 0,18 |
| Oxyde d'urane U ² O ₅ | 0,20 |
| Uranate d'ammonium | 0,20 |
| Phosphate d'urane et de cuivre | 0,21 |
| Oxyde de thorium sous épaisseur. 0 ^{mm} | 0,38 |
| » » 0,5 | 0,47 |
| » » 3,0 | 0,70 |
| » » 6,0 | 0,70 |
| Sulfate de thorium..... | 0,25 |
| | 0,38 |

Comment expliquez-vous la différence de comportement des rayons « uraniques » et « thoriques » ?



La partie qui suit suppose l'utilisation d'un appareil de comptage, comme par exemple le CRAB, mais les sources radioactives ont normalement été supprimées dans les établissements scolaires :



On pourra utiliser uniquement la simulation geiger.swf (en lien ci-dessous) pour comparer avec la méthode de Marie.

c) Observations : le CRAB

L'appareil permet d'effectuer un comptage proportionnel au nombre de particules émises par une source radioactive, à l'aide d'un compteur Geiger-Müller. La source est constituée de Césium (55, 137) radioactif β^- (noyau fils : Baryum Ba).

- Influence des écrans

Testez l'influence des écrans d'aluminium, puis de plomb, sur l'activité mesurée.

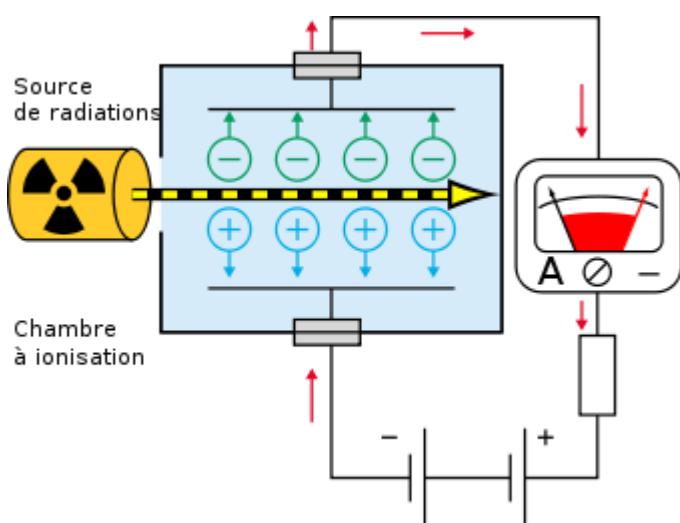


- Radioactivité d'une roche

Vous disposez d'un échantillon de roche contenant de la chalcolite (phosphate de cuivre et d'uranium).



- Le compteur Geiger-Müller



Quel est le point commun avec l'appareil de mesure de Marie ?

2) La découverte de nouveaux éléments chimiques.

Dans un laboratoire de fortune où Marie et pierre Curie étudient la pechblende, ils découvrent deux nouveaux éléments. Le 18 juillet 1898, Marie Curie annonce la découverte du **polonium**, nommé ainsi en référence à son pays d'origine. Le 26 décembre, avec Gustave Bémont, elle annonce la découverte du **radium** ; il aura fallu traiter **plusieurs tonnes de résidu de pechblende** pour obtenir **moins d'un gramme** de cet élément.

La pechblende étant un mineraïc coûteux, nous avons renoncé à en traiter de grandes quantités. En Europe, l'extraction de ce mineraïc se fait dans la mine de Joachimsthal, en Bohême. Le mineraïc broyé est grillé avec du carbonate de soude, et la matière résultant de ce traitement est lessivée d'abord à l'eau chaude, puis à l'acide sulfurique étendu. La solution contient l'uranium qui donne à la pechblende sa valeur. Le résidu insoluble est rejeté.

Ce résidu contient des substances radioactives ; son activité est 4 fois et demie plus grande que celle de l'uranium métallique. Le gouvernement autrichien, auquel appartient la mine, nous a gracieusement donné une tonne de ce résidu pour nos recherches, et a autorisé la mine à nous fournir plusieurs autres tonnes de cette matière.



Uraninite (Pechblende)
(dioxyde d'uranium UO_2)



Chalcolite ou torbernite
(phosphate de cuivre et d'uranium)

Le traitement de la pechblende par l'industrie minière pour extraire l'uranium donne un résidu qui contient des sulfates de plomb et de calcium, des oxydes de fer, de l'alumine, de la silice et une grande diversité de métaux. Tous ces constituants sont éliminés par divers traitements chimiques. On obtient finalement, pour une tonne de résidu traité, **8 kg de chlorure de baryum « radifère » qui contient le RADIUM.**

a) Extraction du RADIUM.

Le *radium* est une substance qui accompagne le baryum retiré de la *pechblende*; il suit le baryum dans ses réactions et s'en sépare par différence de solubilité des chlorures dans l'eau, l'eau alcoolisée ou l'eau additionnée d'acide chlorhydrique. Nous effectuons la séparation des chlorures de baryum et de radium, en soumettant leur mélange à une cristallisation fractionnée, le chlorure de radium étant moins soluble que celui de baryum.

Au début du fractionnement on emploie l'eau pure distillée. On dissout le chlorure et l'on amène la dissolution à être saturée à la température de l'ébullition, puis on laisse cristalliser par refroidissement dans une capsule couverte. Il se forme alors au fond de l'eau cristaux adhérents, et la dissolution saturée, surnageante, peut être facilement décantée. Si l'on évapore à sec un échantillon de cette dissolution, on trouve que le chlorure obtenu est environ cinq fois moins actif que celui qui a cristallisé. On a ainsi partagé le chlorure en deux portions : A et B, la portion A étant beaucoup plus active que la portion B. On recommence sur chacun des chlorures A et B la même opération, et l'on obtient, avec chacun d'eux, deux portions nouvelles. Quand la cristallisation est terminée, on réunit ensemble la fraction la moins active du chlorure A et la fraction la plus active du chlorure B, ces deux matières ayant sensiblement la même activité. On se trouve alors avoir trois portions que l'on soumet à nouveau au même traitement.



Pourquoi le radium accompagne-t-il chimiquement le baryum ?

| | H | He | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Zn |
| Rb | Sr | V | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag |
| Cs | Ba | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg |
| Fr | Ra | Rf | Dm | Sg | Bk | Hs | Mt | Uus | Uuu | Uub |
| | | | | | | | | | | |



Schématiser, en simplifiant, le procédé de cristallisation fractionnée.



Pourquoi ce procédé permet-il de purifier le chlorure de radium ?



EXPERIENCE :



b) Spectre du RADIUM : confirmation de la découverte d'un nouvel élément chimique.

Spectre du radium. — Il était de première importance de contrôler, par tous les moyens possibles, l'hypothèse, faite dans ce travail, de l'existence d'éléments nouveaux radioactifs. L'analyse spectrale est venue, dans le cas du radium, confirmer d'une façon complète cette hypothèse.

Les premiers échantillons de chlorure de baryum radisère médiocrement actif, examinés par Demarçay, lui montrèrent, en même temps que les raies du baryum, une raie nouvelle d'intensité notable et de longueur d'onde $\lambda = 381\mu\mu,47$ dans le spectre ultra-violet. Avec des produits plus actifs, préparés ensuite, Demarçay vit la raie $381\mu\mu,47$ se renforcer; en même temps d'autres raies nouvelles apparurent, et dans le spectre les raies nouvelles et les raies du baryum avaient des intensités comparables.

[...]

Voici, d'après Demarçay ('), la liste des raies principales du radium pour la portion du spectre comprise entre $\lambda = 500,0$ et $\lambda = 350,0$ millièmes de micron ($\mu\mu$). L'intensité de chaque raie est indiquée par un nombre, la plus forte raie étant marquée 16.

| $\lambda.$ | Intensité. | $\lambda.$ | Intensité. |
|-------------|------------|-------------|------------|
| 482,63..... | 10 | 453,35..... | 9 |
| 472,69..... | 5 | 443,61..... | 8 |
| 469,98..... | 3 | 434,06..... | 12 |
| 469,21..... | 7 | 381,47..... | 16 |
| 468,30..... | 14 | 364,96..... | 12 |
| 464,19..... | 4 | | |

[...]



Qu'est ce qui permet à Demarçay de détecter la présence d'un nouvel élément chimique ?



Illustration expérimentale :



c) Masse atomique molaire du radium

Détermination du poids atomique du radium (¹). — Au cours de mon travail, j'ai, à plusieurs reprises, déterminé le poids atomique du métal contenu dans des échantillons de chlorure de baryum radifère. [...]

J'ai employé la méthode classique qui consiste à doser, à l'état de chlorure d'argent, le chlore contenu dans un poids connu de chlorure anhydre. Comme expérience de contrôle, j'ai déterminé le poids atomique du baryum par la même méthode, dans les mêmes conditions et avec la même quantité de matière, 0^g, 5 d'abord, 0^g, 1 seulement ensuite. Les nombres trouvés étaient toujours compris entre 137 et 138. [...]

Demarçay estime que ce chlorure purifié ne contient que « des traces minimes de baryum incapables d'influencer d'une façon appréciable le poids atomique ». J'ai fait trois déterminations avec ce chlorure de radium parfaitement pur. Voici les résultats :

| | Chlorure de radium anhydre. | Chlorure d'argent. | M. |
|---------|-----------------------------------|-----------------------|-------|
| I..... | 0,09192 | 0,08890 | 225,3 |
| II.... | 0,08936 | 0,08627 | 225,8 |
| III ... | 0,08839 | 0,08589 | 224,0 |

Ces nombres donnent une moyenne de 225. Ils ont été calculés, de même que les précédents, en considérant le radium comme un élément bivalent, dont le chlorure a la formule RaCl_2 , et en adoptant pour l'argent et le chlore les nombres $\text{Ag} = 107,8$; $\text{Cl} = 35,4$.

Il résulte de ces expériences que le poids atomique du radium est $\text{Ra} = 225$. Je considère ce nombre comme exact à une unité près.

D'après ses propriétés chimiques, le radium est un élément de la série des alcalino-terreux. Il est dans cette série l'homologue supérieur du baryum.

D'après son poids atomique, le radium vient se placer également, dans le Tableau de Mendeleeff, à la suite du baryum dans la colonne des métaux alcalino-terreux et sur la rangée qui contient déjà l'uranium et le thorium.

Marie Curie obtient environ un décigramme de chlorure de radium pur. Eugène Demarçay estime que ce produit ne contient qu'une « quantité minime de baryum, incapable d'influer d'une façon appréciable sur le poids atomique ». Marie dose alors, à l'état de chlorure d'argent, le chlore contenu dans une masse connue de chlorure de radium ; elle obtient par différence une masse atomique du radium de 225 ± 1 . Elle procédera à une détermination plus précise en 1907 et obtiendra 226,3 (la valeur admise aujourd'hui est de 226).

Les valeurs admises aujourd'hui, en g.mol^{-1} sont :

$\text{Ag} = 107,9$

$\text{Cl} = 35,5$

$\text{Ba} = 137,3$

$\text{Ra} = 226$



Vérifiez les calculs de
Marie



Expliquez
la place du radium dans
le tableau de
Mendeleïev.

3) Nature du processus radioactif.

a) Alpha, beta, gamma

Nature complexe du rayonnement. — Les travaux de divers physiciens (MM. Becquerel, Meyer et von Schweidler, Giesel, Villard, Rutherford, M. et M^{me} Curie) ont montré que le rayonnement des substances radioactives est un rayonnement très complexe. Il convient de distinguer trois espèces de rayons que je désignerai, suivant la notation adoptée par M. Rutherford, par les lettres α , β et γ .

Charge des rayons déviables. — Les rayons cathodiques sont, comme l'a montré M. Perrin, chargés d'électricité négative (¹). [...]

[...] Nous avons constaté qu'il en est de même pour les rayons déviables β du radium. *Les rayons déviables β du radium sont chargés d'électricité négative (!).*

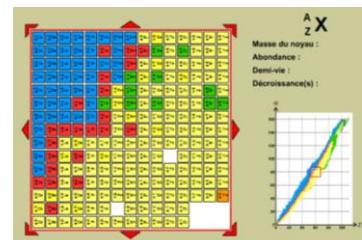
[...] Ainsi, dans le cas des rayons déviables β du radium, comme dans le cas des rayons cathodiques, les rayons transportent de l'électricité. Or, jusqu'ici on n'a jamais reconnu l'existence de charges électriques non liées à la matière. On est donc amené à se servir, dans l'étude de l'émission des rayons déviables β du radium, de la même théorie que celle actuellement en usage pour l'étude des rayons cathodiques. [...]

Action du champ magnétique sur les rayons des autres substances radioactives. — On vient de voir que le radium émet des rayons α assimilables aux rayons canaux, des rayons β assimilables aux rayons cathodiques et des rayons pénétrants et non déviables γ . Le polonium n'émet que des rayons α . [...]



Comment expliquez-vous le fait que le Radium émette aussi bien des particules α que β ?

Qu'en est-il du polonium ?



d) Interrogations sur la nature du processus

Mais si la nature du rayonnement est actuellement mieux connue, la cause de la radioactivité spontanée reste mystérieuse, et ce phénomène est toujours pour nous une énigme et un sujet d'étonnement profond.

Les corps spontanément radioactifs, en premier lieu le radium, constituent des sources d'énergie. Le débit d'énergie auquel ils donnent lieu nous est révélé par le rayonnement de Becquerel, par les effets chimiques et lumineux et par le dégagement continu de chaleur.

On s'est souvent demandé si l'énergie est créée dans les corps radioactifs eux-mêmes ou bien si elle est empruntée par ces corps à des sources extérieures. Aucune des nombreuses hypothèses, qui résultent de ces deux manières de voir, n'a encore reçu de confirmation expérimentale.

On peut supposer que l'énergie radioactive a été emmagasinée antérieurement et qu'elle s'épuise peu à peu comme cela arrive pour une phosphorescence de très longue durée. On peut imaginer que le dégagement d'énergie radioactive correspond à une transformation de la nature même de l'atome du corps radiant qui serait en voie d'évolution ; le fait que le radium dégage de la chaleur d'une manière continue plaide en faveur de cette hypothèse. On peut supposer que la transformation est accompagnée d'une perte de poids et d'une émission de particules matérielles qui constitue le rayonnement. La source d'énergie peut encore être cherchée dans l'énergie de gravitation. Enfin, on peut imaginer que l'espace est constamment traversé par des rayonnements encore inconnus qui sont arrêtés à leur passage au travers des corps radioactifs et transformés en énergie radioactive.

Bien des raisons sont à invoquer pour et contre ces diverses manières de voir, et le plus souvent les essais de vérification expérimentale des conséquences de ces hypothèses ont donné des résultats négatifs. L'énergie radioactive de l'uranium et du radium ne semble pas jusqu'ici s'épuiser ni même éprouver une variation appréciable avec le temps. [...]

 Lister les hypothèses émises.

 Marie indique que « l'énergie radioactive » du radium ne semble pas s'épuiser : comment expliquer cette observation alors que nous connaissons maintenant la décroissance radioactive ?

