

Chimie

Les nouvelles variétés des jardins chimiques confinés

Des chercheurs obtiennent, de manière reproductible et contrôlée, de magnifiques concrétions minérales aux motifs variés, futures candidates pour de nouveaux matériaux.

Florence Haudin, Fabian Brau, Julyan Cartwright, physiciens, **et Anne De Wit**, physico-chimiste

Sculpture, fleur génétiquement modifiée, corail atypique, champignon? Non! Ces structures minérales colorées aux formes fascinantes sont le fruit d'une réaction chimique courante: une réaction de précipitation, une réaction chimique dont le produit, peu soluble dans le solvant, apparaît sous forme solide. Avec une pointe de poésie, on appelle cela un « jardin chimique ». Depuis que le chimiste allemand Johann Rudolf Glauber les a observées pour la première fois en 1646 (1), ces concrétions minérales n'ont cessé de captiver les scientifiques. Au début du XX^e siècle, le biologiste et chimiste français Stéphane Leduc, inspiré par leur grande diversité de formes, pensait même avoir identifié les mécanismes physico-chimiques à l'origine des différentes morphologies des organismes vivants (2). Des résultats rapidement contestés.

Depuis une vingtaine d'années, c'est sur le lien entre les jardins chimiques et la genèse de la vie que se concentre l'intérêt des chercheurs. Éton-

nante coïncidence: les jardins chimiques partagent en effet les mêmes mécanismes physiques de formation que les cheminées hydrothermales, ces cheminées de plusieurs dizaines de mètres que l'on trouve au fond des océans et que l'on soupçonne être à l'origine de l'apparition de la vie sur Terre sous sa forme la plus rudimentaire. Des chercheurs utilisent ainsi les jardins chimiques tels des laboratoires miniatures, afin de reproduire les conditions observées dans les cheminées hydrothermales et tenter de comprendre l'émergence de la vie, du point de vue physico-chimique.

Les jardins chimiques pourraient par ailleurs aider à expliquer bien d'autres phénomènes, puisque l'on retrouve les mêmes mécanismes de formation de structures dans la nature, à de nombreuses échelles, par exemple celle des tubes nanométriques (un nanomètre vaut un milliardième de mètre) qui apparaissent lors de l'hydratation du ciment ou celle des *brinicles*, nom anglophone donné aux colonnes d'eau fortement salées qui se forment en mer sous la glace. Ils présentent aussi des avantages beaucoup plus concrets: ce sont des candidats prometteurs ●●

Repères

- Les jardins chimiques sont des structures minérales produites par une réaction de précipitation.
- Ils permettent de produire des matériaux de composition et de forme variables.
- Une croissance en milieu confiné permet de contrôler leur formation et de la modéliser.

◀ Ces grands filaments annelés qui donnent une impression de relief (alors que tout est confiné entre deux plaques distantes de 0,5 millimètre) apparaissent lorsqu'on injecte la solution alcaline (ici, du silicate de sodium) dans la solution de sel métallique (ici, du chlorure de cobalt).

••• pour créer des structures auto-organisées de différentes compositions chimiques, ainsi que pour synthétiser de nouveaux matériaux. Ils sont, dans ce cadre, l'objet de nombreuses recherches en chimie, en physique et en science des matériaux. Par exemple, en tirant parti de la différence de composition chimique entre les parois interne et externe des tubes créés durant la croissance de jardins chimiques, on peut imaginer produire des dispositifs microfluidiques ayant des propriétés physico-chimiques particulières. Pour cela, il faudrait néanmoins parvenir à contrôler la croissance des tubes, ce qui est loin encore d'être le cas. De fait, presque quatre siècles après leur découverte, la compréhension des mécanismes de formation et des propriétés physico-chimiques des jardins chimiques reste lacunaire.

Le protocole pour les obtenir est pourtant simple. Il suffit de se procurer une solution aqueuse alcaline, de type silicate ou carbonate de sodium, et un sel métallique sous la forme de cristaux. Lorsqu'on sème ces cristaux tels des « graines chimiques » de taille variable dans la solution de silicate, un parterre de plantes minérales germe et croît avec des tiges solides plus ou moins tortueuses. Le type de métal utilisé permet de faire varier la couleur des structures émergentes : du fer pour une teinte rouge, du cuivre pour du bleu, du nickel pour du vert, etc.

Lorsqu'on sème ces cristaux dans la solution de silicate, des plantes minérales poussent avec des tiges solides plus ou moins tortueuses

Fondamentalement, la formation des jardins chimiques implique une réaction de précipitation : comme lors de la formation du calcaire. Lorsque le cristal de sel métallique se dissout dans la solution alcaline, la réaction de précipitation entre les deux réactifs conduit à la formation d'une membrane semi-perméable autour du cristal, qui va laisser passer le solvant mais pas la substance dissoute. L'eau de la solution est alors pompée à l'intérieur de la membrane sous l'effet de la pression osmotique induite par la différence de concentration en sel métallique de part et d'autre de la membrane. Grâce à cet

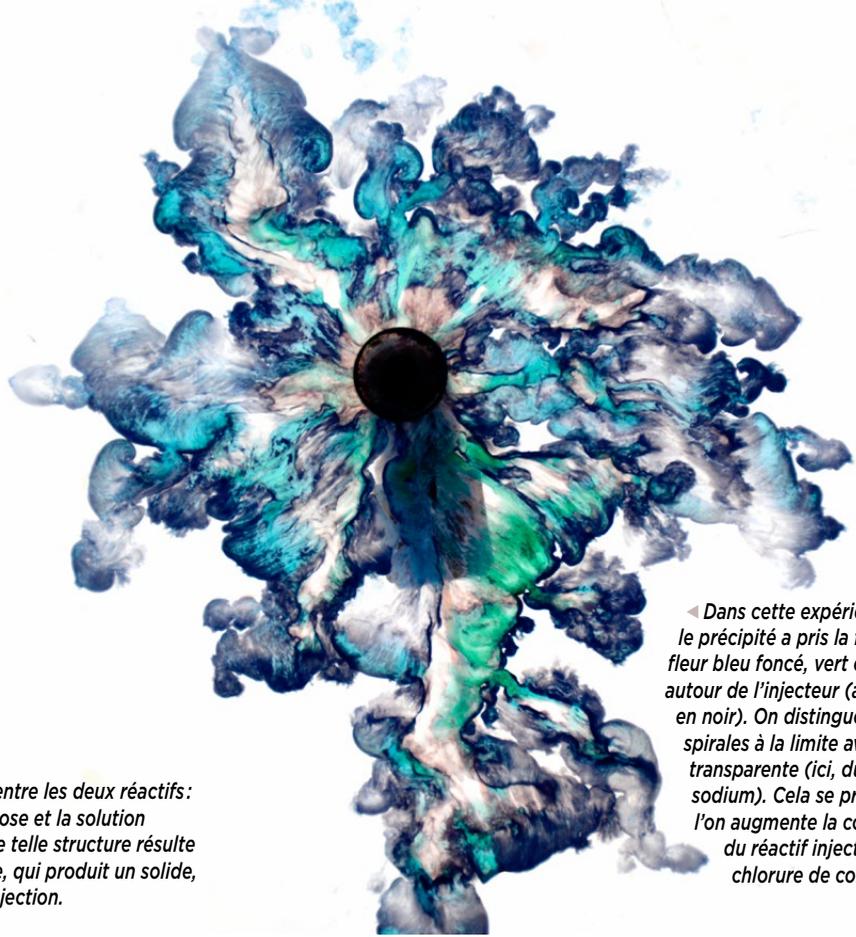
apport d'eau, la dissolution du sel métallique peut se poursuivre à l'intérieur même de la membrane, ce qui conduit à une augmentation de la pression. Au-delà d'une certaine pression, la membrane rompt localement et un jet de solution de sel métallique, généralement moins dense, monte alors dans la solution alcaline : la précipitation se poursuit, générant des concrétions solides et des tubes de taille variable.

EFFETS D'OSMOSE

Voilà pour la description simplifiée. La modélisation de cette dynamique de formation de jardins chimiques se heurte pourtant à d'énormes défis. La prédiction de leurs formes tridimensionnelles et de leurs propriétés n'est pas triviale non plus. En effet, la croissance de ces structures est erratique, incontrôlable, car elle implique plusieurs processus agissant simultanément : la diffusion moléculaire (c'est-à-dire la migration des molécules induite par l'agitation thermique), la précipitation de produits dont la concentration n'est pas maîtrisée, l'osmose (le passage du solvant – ici l'eau – de la solution la moins concentrée vers la solution de concentration plus importante, au travers de la membrane de précipité) et la poussée d'Archimède induisant des mouvements de fluide.

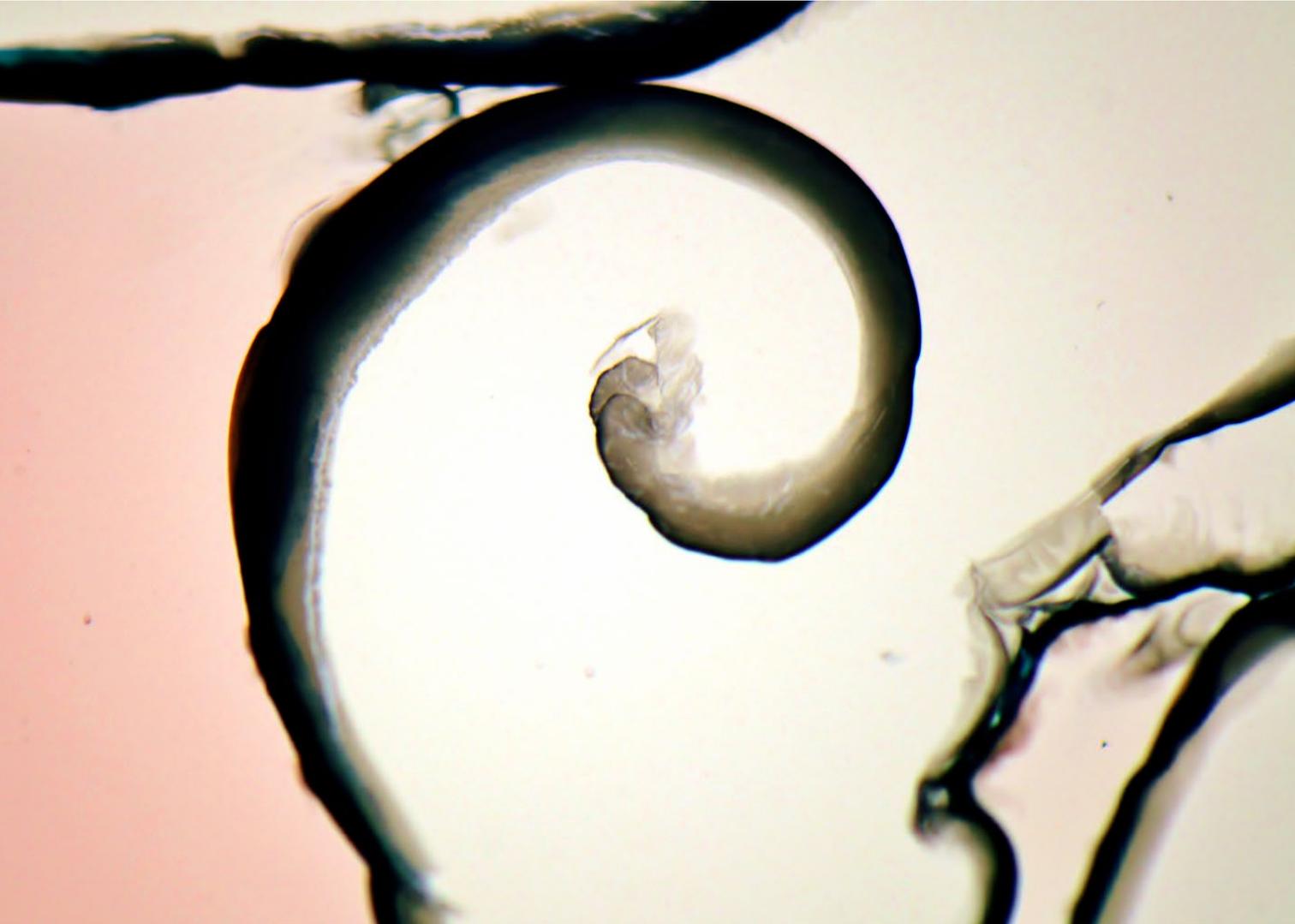
Plusieurs tentatives ont été réalisées pour séparer ces effets et mieux contrôler la croissance de ces structures. Des expériences en microgravité ont, par exemple, abouti à une croissance de tubes plus lente et dans des directions aléatoires. D'autres chercheurs ont essayé de dominer les effets d'osmose en injectant la solution de sel métallique dissous directement dans la solution alcaline de silicate. Ils sont ainsi parvenus à contrôler le débit d'injection et les concentrations des deux solutions, un premier pas pour maîtriser la croissance des tubes. D'autres études ont également montré qu'il est possible de guider la croissance des tubes à l'aide d'une bulle de gaz ou avec des faisceaux lasers. Tous ces systèmes restent néanmoins tridimensionnels et l'analyse de ces structures et leur modélisation sont particulièrement compliquées.

Dans notre laboratoire, pour tenter de contrôler la croissance des jardins chimiques et, à terme, de la modéliser, nous avons choisi une autre voie, inédite : étudier des réactions de précipitation dans un milieu confiné quasi bidimensionnel (3). Pour y parvenir, nous utilisons une cellule •••

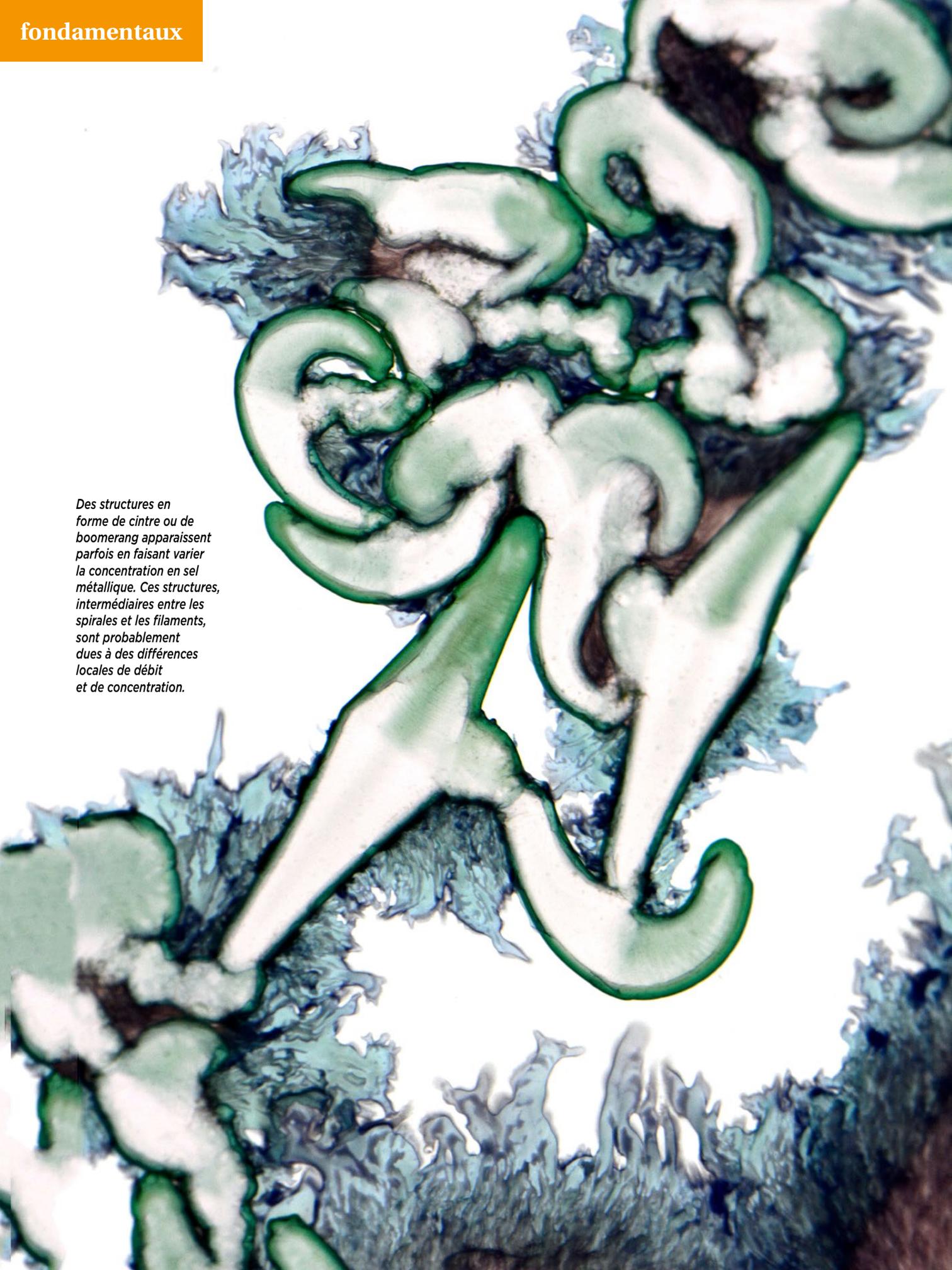


▼ Cette spirale s'est formée à l'interface entre les deux réactifs: le sel métallique (chlorure de cobalt) en rose et la solution alcaline (silicate de sodium) en blanc. Une telle structure résulte de l'interaction entre la réaction chimique, qui produit un solide, et l'écoulement hydrodynamique dû à l'injection.

◀ Dans cette expérience, le précipité a pris la forme d'une fleur bleu foncé, vert et turquoise autour de l'injecteur (au centre, en noir). On distingue aussi des spirales à la limite avec la solution transparente (ici, du silicate de sodium). Cela se produit lorsque l'on augmente la concentration du réactif injecté (ici, du chlorure de cobalt).



Des structures en forme de cintre ou de boomerang apparaissent parfois en faisant varier la concentration en sel métallique. Ces structures, intermédiaires entre les spirales et les filaments, sont probablement dues à des différences locales de débit et de concentration.

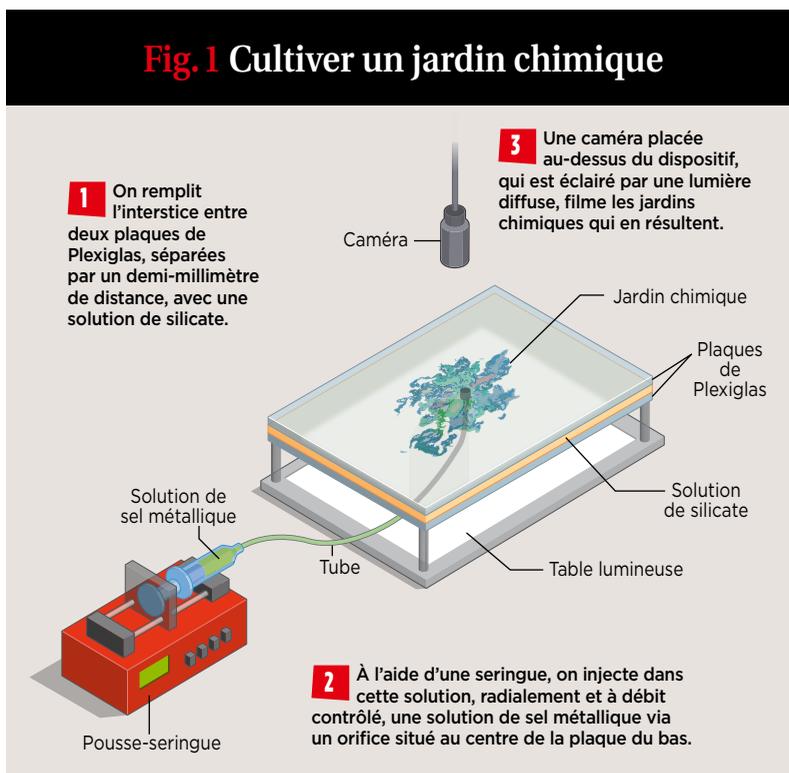


••• de Hele-Shaw, un dispositif couramment mis à profit pour étudier diverses instabilités hydrodynamiques, comme par exemple la digitation visqueuse obtenue quand un fluide déplace un autre fluide plus visqueux. La cellule de Hele-Shaw est composée de deux plaques transparentes en plexiglas séparées par un mince interstice (environ 0,5 millimètre) contenant un fluide. À l'aide d'un pousse-seringue, on y injecte un autre fluide par un petit orifice, situé au centre de la plaque du dessous. La cellule est placée au-dessus d'une table lumineuse et la dynamique est filmée. Pour contrôler les concentrations initiales des réactifs, au lieu d'initier la réaction en utilisant un cristal de sel métallique, nous utilisons les réactifs en solution. De plus, l'injection d'une solution dans l'autre réduit les effets de pression osmotique et de diffusion moléculaire alors que l'horizontalité du système diminue les effets induits par la gravité (Fig. 1).

Grâce à cette simplification expérimentale, nous avons observé et recensé un large éventail de motifs suivant la valeur des concentrations initiales des réactifs. Nos structures prennent la forme de protubérances que nous avons appelées lobes, de mèches hirsutes ressemblant à des cheveux, de petits filaments sinueux se frayant un chemin tortueux dans la solution de silicate et devenant verts au cours du temps, de motifs en forme de fleur et dans une large plage de conditions, de structures directionnelles et annelées, rappelant des vers, ou de précipités formés d'arcs de spirales. Pour divers types de sels, nous sommes capables de reproduire les mêmes formes de ces structures pour des domaines de concentrations similaires (4). Il reste cependant à comprendre en détail leur mécanisme de formation.

SPIRALES DE TYPE LOGARITHMIQUE

L'autre avantage de taille de ce système quasi bidimensionnel est que les structures obtenues peuvent être aisément étudiées avec des outils standard d'analyse d'images. Ce qui permet in fine d'essayer de comprendre et de modéliser leur croissance. C'est ce que nous avons fait pour les spirales, le motif présentant le plus de régularité. Nous avons proposé un modèle géométrique qui permet de décrire leur croissance. Il est en très bon accord avec celles des spirales observées lors de nos expériences. Nous avons montré que cette croissance conduisait à des spi-



rales de type logarithmique, fréquemment rencontrées dans la nature. On les retrouve par exemple chez certains coquillages, chez certaines plantes ou dans la forme des cornes de certains animaux lorsque la matière est ajoutée au cours du temps à l'une des extrémités tout en préservant la forme globale de la structure (5).

Il reste de nombreuses étapes à franchir pour comprendre les mécanismes de formation de toutes les structures obtenues dans nos expériences et les caractériser tant du point de vue de leur composition chimique que de leurs propriétés physiques. Néanmoins, ces résultats ouvrent une nouvelle voie vers une production contrôlée de précipités en milieu confiné. Ils font partie des premières tentatives de modélisation de ces processus de croissance. Affiner ces modèles suppose néanmoins d'améliorer encore notre capacité à contrôler la forme des différentes structures avant de pouvoir envisager une modélisation plus globale du système. ■

(Suite page 58)

- (1) L.M. Barge *et al.*, *Chemical Reviews*, 115, 8652, 2015.
- (2) Stéphane Leduc, *La Biologie synthétique*, A. Poinat, 1912.
- (3) F. Haudin *et al.*, *PNAS*, 111, 17363, 2014.
- (4) F. Haudin *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 12804, 2015.
- (5) D'Arcy W. Thompson, *On Growth and Form*, Macmillan, 1942.

Pour en savoir plus

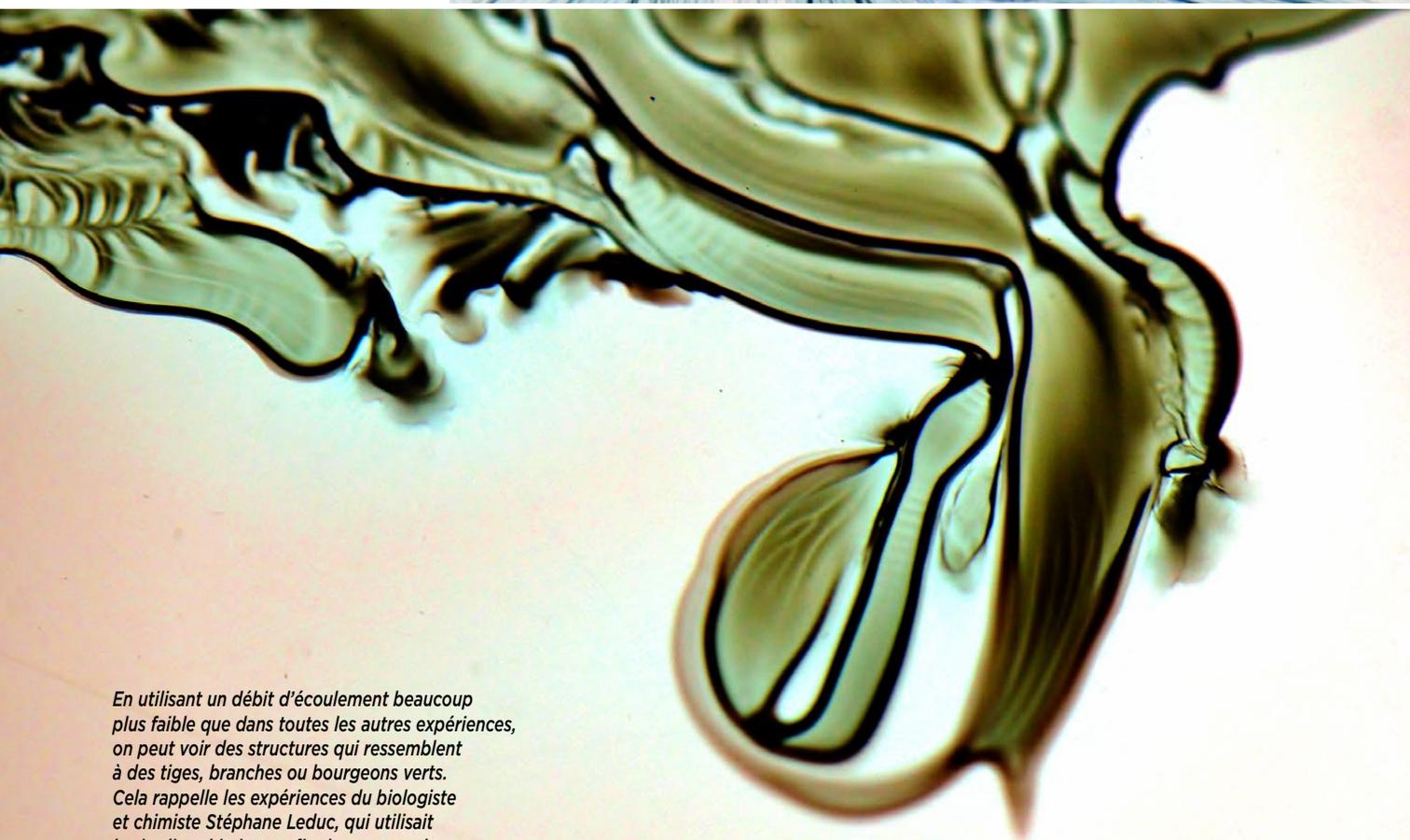
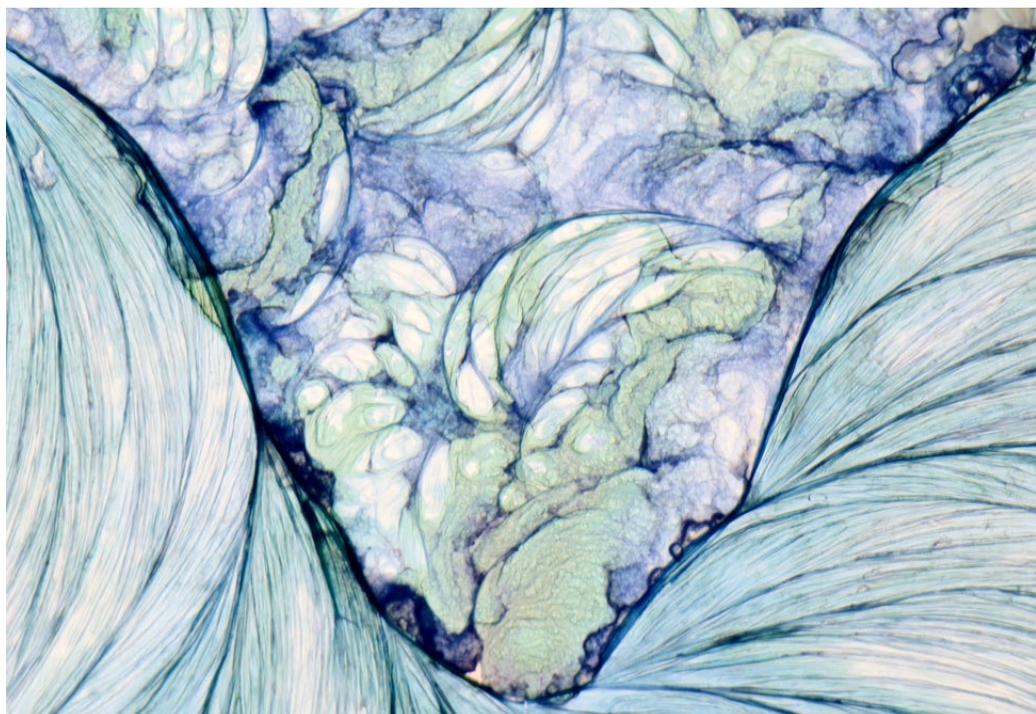
■ <http://tinyurl.com/sc-amusante-jardin-chimique>

Une page à destination des professeurs de collège et de lycée, afin qu'ils réalisent leurs propres jardins chimiques avec leurs élèves.

■ <http://tinyurl.com/paris-diderot-jardin-chimique>

L'université Paris-Diderot a mis en ligne une vidéo montrant la croissance de jardins chimiques.

► Lorsqu'un grand filament annelé fait un coude, on peut observer dans son creux des structures qui semblent tressées. Ce sont en fait des filaments de taille plus petite.



En utilisant un débit d'écoulement beaucoup plus faible que dans toutes les autres expériences, on peut voir des structures qui ressemblent à des tiges, branches ou bourgeons verts. Cela rappelle les expériences du biologiste et chimiste Stéphane Leduc, qui utilisait les jardins chimiques afin de comprendre la morphologie des végétaux.



Si la solution injectée (ici, du chlorure de cobalt et du sucrose) est plus visqueuse que la solution alcaline (ici, du silicate de sodium), il peut se former une structure qui semble stratifiée: ces couches sont dues à des fuites dans les parois des filaments (les « serpents » aux bords noirs).