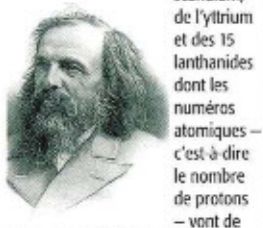




Les terres rares

QU'EST-CE QU'UNE « TERRE RARE » ?

Par cette désignation quelque peu étrange – forgée par les anciens chimistes – on entendait « minéral rare » ou « oxyde rare ». En effet, les premiers chimistes appelaient terres toute substance insoluble dans l'eau, capable de résister à de fortes températures. Ainsi, on parlait de terres alcalines pour désigner les oxydes de calcium ou de magnésium par exemple. Aujourd'hui, on désigne sous le nom de « terres rares » le groupe des 17 éléments de la classification périodique de Mendeleïev constitués de



scandium, de l'yttrium et des 15 lanthanides dont les numéros atomiques – c'est-à-dire le nombre de protons – vont de 57 (lanthane) à 71 (lutétium), ceux du scandium et de l'yttrium étant respectivement 21 et 39. Ces 17 éléments sont tous des métaux et leur abondance dans la croûte terrestre dépasse celle de l'argent ou de l'or, ceux dont le numéro atomique est pair étant les plus abondants. La terre rare la moins abondante est le thulium, pourtant plus répandu que l'argent ou le mercure. Bien que leurs propriétés physiques soient assez différentes, les propriétés chimiques des terres rares sont très voisines. Aussi, dans la nature, ces éléments sont souvent bien mélangés : leur séparation est

difficile et coûteuse. Ce problème a d'ailleurs constitué pendant longtemps un obstacle majeur à leur étude avant la mise au point de nouvelles techniques de séparation, en particulier celles issues de l'industrie nucléaire au cours de la deuxième moitié du ^{xx} siècle.

LES TERRES RARES DANS LE TABLEAU PÉRIODIQUE

Dans le tableau périodique de Mendeleïev, les éléments sont rangés de gauche à droite et de haut en bas par ordre croissant de leur nombre de protons dans le noyau, nombre que l'on appelle aussi numéro atomique. Pour l'atome neutre – non ionisé – ce nombre correspond également à celui des électrons périphériques. Comme les réactions chimiques mettent en jeu les électrons, ce sont ces derniers qui déterminent les propriétés chimiques des éléments, propriétés sur lesquelles s'appuie justement la classification. Cette classification ainsi que le « tableau de Mendeleïev » sont dits périodiques, car à mesure que le nombre d'électrons croît, on retrouve périodiquement des propriétés chimiques très similaires entre atomes pourtant très éloignés par leur numéro atomique. Cette récurrence se traduit astucieusement dans la classification par le fait que les éléments chimiquement similaires sont situés dans une même colonne, comme on peut le vérifier avec le scandium (21), l'yttrium (39) et le lanthane (57). On peut d'ailleurs remarquer une périodicité de 18, correspondant au

nombre de colonnes dans le tableau : 18 numéros atomiques séparent le scandium de l'yttrium, et ce dernier du lanthane. La proximité des propriétés chimiques des éléments situés dans une même colonne s'explique par la structure similaire de leurs nuages électroniques.

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DU SCANDIUM, DE L'YTRIUM ET DU LANTHANE

Les électrons se rangent dans différentes couches et sous couches autour du noyau et forment une structure en pelure d'oignon. Les propriétés chimiques des éléments dépendent fortement du nombre d'électrons dans les couches les plus externes. Même si le scandium, l'yttrium et le lanthane ne



possèdent pas le même nombre total d'électrons, ils ont tous trois 9 électrons sur leur avant-dernière couche et 2 électrons sur leur dernière couche électronique, c'est-à-dire la couche la plus externe ; pour le scandium, ces deux dernières couches sont la troisième et la quatrième, pour l'yttrium la quatrième et la cinquième et pour le lanthane la cinquième et la sixième.

LE PARADOXE DES LANTHANIDES

D'après ce que nous venons d'exposer, l'yttrium et le lanthane étant dans la même colonne,

l'élément qui suit le lanthane (57) devrait avoir des propriétés similaires à l'élément qui suit l'yttrium (39). Autrement dit, les éléments de numéro atomique 58 et 40 devraient être dans la même colonne : le cérium (58) devrait être chimiquement très proche du zirconium (40). Il n'en est rien ! L'élément 58 ressemble encore à l'yttrium (39) et au lanthane (57). Cela est également le cas de l'élément 59, du 60, du 61, du 62... jusqu'au 71 : ils ressemblent tous à l'yttrium et au lanthane. Ainsi, à partir du lanthane (57) et jusqu'au lutétium (71), le nombre d'électrons croît progressivement mais les propriétés demeurant inchangées, il n'est pas possible de changer de colonne : tout se passe comme si ces 15 éléments se « tassaient » tous dans la même case, la 71. Ne pouvant classer tous ces éléments dans la même case, les chimistes ont décidé de leur dédier une ligne spéciale et à part : celle des lanthanides, souvent représentés par le symbole générique Ln.

LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES LANTHANIDES

Comment expliquer cette identité des propriétés chimiques alors que le nombre d'électrons croît progressivement de 57 à 71 ? Comme indiqué plus haut, les propriétés chimiques dépendent fortement du nombre d'électrons dans les couches les plus externes. Entre les numéros atomiques 57 et 71, le nombre d'électrons des couches externes reste toujours le même (à peu de chose près) malgré le nombre croissant des électrons. En effet, grossièrement, le 58^e, puis le 59^e, le 60^e... jusqu'au 71^e électron s'ajoutent non aux couches externes 5 et 6 mais se logent dans la couche 4, plus précisément dans la sous couche dite f de la couche 4, sous couche que l'on note 4f. C'est la raison pour laquelle on désigne parfois les lanthanides par éléments 4f.

Ainsi, on retrouve chez le lutétium (71) – pourtant dernier des lanthanides – la structure électronique du lanthane (57) : 9 électrons sur la cinquième couche et 2 sur la sixième ; les 14 électrons supplémentaires du lutétium sont situés sur la couche « interne », la quatrième, laquelle comporte 18 électrons chez le lanthane, 32 chez le lutétium. Précisons toutefois que entre le lanthane et le lutétium, seul le gadolinium (64) possède cette même structure électronique, 9 en cinquième, 2 en sixième ; tous les autres possèdent 8 électrons sur la cinquième et 2 sur la sixième, l'électron « manquant » de la cinquième étant transféré sur la

quatrième couche. Les lanthanides sont subdivisés en deux sous groupes : un premier, appelé groupe cérique, débutant avec le lanthane (57) et s'achevant avec le gadolinium (64), comportant 8 éléments (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhium, samarium, europium, gadolinium) ; un second, appelé groupe yttrique, composé des 7 éléments suivants (terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutétium).

LA CONTRACTION LANTHANIDIQUE

En raison de la structure électronique très particulière des lanthanides, leur rayon ionique diminue à mesure que leur numéro atomique augmente. C'est la contraction lanthanidique. Ainsi, le rayon du Lu³⁺ (lutétium) est de 20 % inférieur à celui du La³⁺ (lanthane). Cette contraction s'explique par une attraction plus forte du noyau lorsque le numéro atomique augmente, d'autant que l'électron supplémentaire va se loger dans la couche interne 4f, sans occuper d'espace supplémentaire.

HISTOIRE

L'histoire de la découverte de la famille des terres rares débute à la fin du ^{xviii} siècle et s'étend sur 160 ans. Pendant longtemps, la cristallisation et la précipitation ont été les deux seules méthodes disponibles aux chimistes pour la séparation des mélanges en leurs éléments. Dans la mesure où les lanthanides ont des propriétés chimiques très voisines, leurs séparations par ces méthodes étaient particulièrement fastidieuses et demandaient une très grande patience et une extrême persévérance. À titre d'exemple signalons que pour isoler le lutétium en 1907, le Français Georges Urbain (1872-1938) a dû effectuer près de 15 000 opérations de cristallisation ! Sachant que chaque opération implique une dizaine de manipulations (dissolution, chauffage, précipitation, filtration...) on prend conscience de l'importance du travail titanesque des chimistes... Tout commence en 1787 lorsque le Suédois Karl Axel Arrhenius (1757-1824) découvre un nouveau minéral à Ytterby, un petit village près de Stockholm. Sept ans plus tard, le chimiste finlandais Johan Gadolin (1760-1852) isole du minéral ce qu'il croit être un élément, une « terre » que l'on nommera yttrium. Vers 1803, l'Allemand Martin Klaproth (1743-1817) montre qu'il s'agit en fait d'un mélange formé de deux éléments : l'yttrium et un nouvel

Pas si rares

1794
Découverte de la première terre rare (yttrium)

1947
Découverte de la dernière terre rare (prométhium).

100 millions de tonnes
Réserve planétaire des terres rares.

Le prométhium n'existe pas sur Terre.

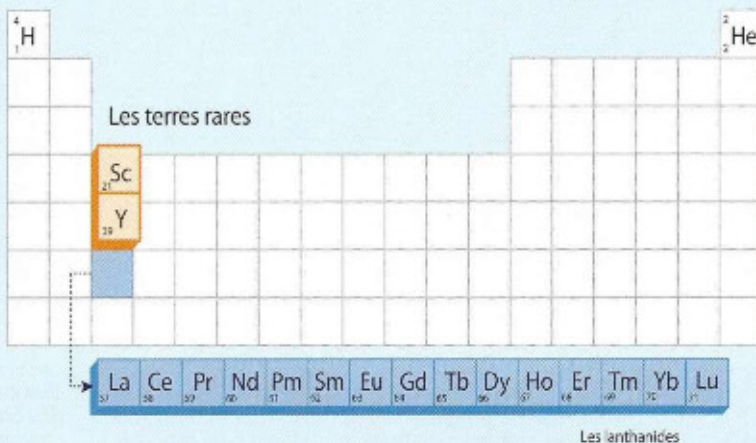
Le prométhium existe dans la galaxie d'Andromède.



Le gadolinium est l'un des métaux les plus mauvais conducteurs de l'électricité.

200
On trouve les terres rares dans plus de 200 minerais.

Classification périodique des éléments - Terres rares



Le cérium

Ce
58

La terre rare la plus abondante

élément que l'on décide d'appeler cérium, du nom de l'astéroïde Cérés que l'on venait de découvrir. Puis, en 1826, le Suédois Carl Mosander (1797-1858) commence à se demander s'il n'y aurait pas un troisième élément mêlé aux deux autres : près de douze ans plus tard, il réussit à isoler un nouvel élément qu'il appelle lanthane (du grec *lanthanein*, « se tenir caché »). En fait, le lanthane se révèle être lui-même un mélange... Ainsi débute la longue quête de la mise en évidence des lanthanides, quête qui s'achève en 1947, lorsque l'on isole l'élément 61, le prométhium. Cette aventure a été pleine de surprises, notamment parce que plus d'une centaine de fois, les chimistes ont cru avoir affaire à un corps pur, lequel s'est plus tard révélé être un mélange.

LE SCANDIUM ET L'YTTRIUM

LE SCANDIUM (Sc 21)

Le nom vient de Scandinavie, cet élément ayant été découvert en 1879 par le Norvégien Lars Nilson (1840-1899). Le scandium fond vers 1 550 °C mais possède une densité à peine supérieure à 3, soit la résistance thermique du fer avec la densité de l'aluminium ! Comme le poids est l'ennemi numéro un pour une fusée, le

scandium a trouvé des applications en astronautique. L'iodure de scandium est employée dans certaines lampes pour produire une lumière très blanche, proche de celle du Soleil. L'*aigüe-marine* doit sa couleur bleue au scandium.



L'YTTRIUM (Y 39)

L'histoire de l'yttrium est marquée par deux dates importantes relatives à son utilisation dans des applications : 1965 et 1987. Au cours des années 1960, les électroniciens cherchaient désespérément des conducteurs capables de conduire les courants haute fréquence. En effet, lorsque la fréquence atteint les milliards de hertz, il devient difficile d'acheminer le courant. En 1965, on découvre que le YAG, un grenat d'aluminium et d'yttrium remplit bien cette fonction. Il équipe les circuits électroniques haute fréquence comme ceux des radars. Aujourd'hui, il est également employé dans certains lasers, les **lasers YAG**,



utilisés pour la gravure, la chirurgie ophtalmique, les lasers très forte puissance... La deuxième percée de l'yttrium dans l'industrie a eu lieu en 1987 avec la mise au point des supraconducteurs « haute température » ou YBaCuO qui conduisent l'électricité sans aucune résistance électrique lorsqu'ils sont refroidis à -180 °C. Avant les YBaCuO,

cette température de transition vers l'état supraconducteur était d'environ -250 °C.

LES LANTHANIDES (NUMÉROS ATOMIQUES 57 À 71)

LE LANTHANE (La 57)

Le lanthane, premier de la série des lanthanides, est un métal blanc brillant qui fond à 920 °C. On l'emploie comme additif pour améliorer les propriétés mécaniques des fontes et des aciers spéciaux. L'alliage composé de 30 % de fer, 35 % de cérium, 20 % de lanthane, et 15 % d'autres lanthanides constitue ce que l'on appelle le « mischmetal » employé comme « pierre » dans les briquets.

LE CÉRIUM (Ce 58)

Le cérium est le plus abondant des terres rares. Combiné à l'aluminium et au magnésium, il forme des alliages employés en aéronautique et dans le domaine spatial. L'oxyde de cérium CeO₂ est employé dans les manchons des lampes de camping-gaz dont il augmente la luminosité. On l'utilise également comme abrasif pour le polissage du verre. L'oxalate de cérium Ce₂(OCOCOO)₃ est un antiémétique.

LE PRASÉODYME (Pr 59)

Le praséodyme est un métal gris argent qui fond à 930 °C. Il a été découvert en 1885 par Carl Auer von Welsbach (1858-1929). Les verres au praséodyme absorbent le rayonnement infrarouge et constituent d'excellents filtres IR employés dans les verres de soudeur.

LE NÉODYME (Nd 60)

Le néodyme a été également découvert par Welsbach, d'ailleurs en même temps que le praséodyme. En effet, en 1885, Welsbach annonce avoir découvert deux éléments dans le didyme, un mélange que l'on avait pris à tort pour un élément. On nomme les deux éléments de ce mélange praséodyme et néodyme. Aujourd'hui, ce dernier est employé dans certains lasers YAG. Depuis une quinzaine d'années, il entre dans la composition des aimants les plus puissants, les aimants dits au néodyme (qui contiennent également du fer et du bore) que l'on utilise dans certains écouteurs et surtout dans les têtes de lecture des disques durs des ordinateurs (Nd₂Fe₁₄B).

LE PROMÉTHIUM (Pm 61)

Le prométhium n'existe pas dans la nature : aucun noyau à 61 protons n'est stable. Il s'agit d'un noyau radioactif à demi-vie courte. En 1947, on détecte le prométhium dans les produits de fission de l'uranium, certains noyaux d'uranium (92) se fissionnant en deux fragments possédant 31 et 61 protons. On a identifié le prométhium dans la galaxie d'Andromède.

LE SAMARIUM (Sm 62)

C'est Paul Émile Lecoq de Boisbaudran (1838-1912) qui isole le samarium en 1879. Jusqu'aux années 1970, les aimants Ticonal étaient les meilleurs aimants sur le marché. À partir de 1972, on voit apparaître les aimants au samarium cobalt ou SmCo₂ dont les performances sont bien meilleures. On

emploie le samarium dans les barres de contrôle dans les cœurs des centrales nucléaires, car le samarium est un bon absorbeur de neutrons. Les verres au samarium sont opaques aux IR.

L'EUROPIUM (Eu 63)

L'europlum a été découvert par le Français Auguste Demarçay (1852-1904) qui nomme l'élément en hommage à l'Europe. Il s'agit d'un des lanthanides les plus rares de la croûte terrestre : son abondance est de 2 grammes par tonne. L'europlum a été pendant longtemps employé dans les téléviseurs couleur à tube cathodique en remplacement du phosphore dont la qualité était médiocre. C'est aux États-Unis, en Californie à Mountain Pass que l'on trouve la mine d'europlum la plus importante de la planète. La production d'europlum est ainsi quasiment un monopole américain.

LE GADOLINIUM (Gd 64)

En 1880 le Suisse Jean Charles Güssard de Marignac (1817-1894) soupçonne que ses échantillons de samarium ne sont pas purs et contiennent un autre élément. En 1886 Lecoq de Boisbaudran isole cette impureté qui sera nommée gadolinium en souvenir du chimiste finlandais Gadolin qui avait consacré sa vie à étudier les terres rares. Le gadolinium est le meilleur absorbeur de neutron que l'on connaisse. Il est également employé pour ses propriétés magnétiques dans certaines mémoires magnétiques dites « à bulles ».

LE TERBIUM (Tb 65)

Le terbium est découvert en 1843 par le chimiste Mosander en même temps que l'ytterbium et l'erbium. Le nom de cet élément a été forgé à partir de Ytterby, la « capitale » des terres rares. Comme le gadolinium, le terbium permet de constituer des mémoires à bulles. On l'emploie dans les écrans à rayons X et comme activateur de la luminescence verte des tubes cathodiques.

LE DYSPROSIUM (Dy 66)

C'est encore Lecoq de Boisbaudran qui découvre cet élément en 1886, mais c'est Georges Urbain qui l'isole en 1906. Et c'est seulement au cours des années

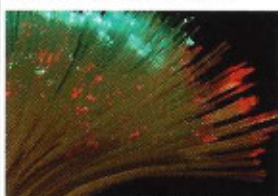
1950 que l'on parvient à produire ce métal à l'état pur. On l'emploie en aéronautique dans certains alliages, combiné au magnésium. De même, allié au fer, au cobalt au nickel... il entre dans la composition de certains aimants.

LE HOLMIUM (Ho 67)

Le nom holmium dérive de Holmia, nom latinisé de Stockholm. Cet élément a été découvert en 1879 par Per Theodor Cleve (1840-1905). De numéro atomique impair, il est peu abondant comme le terbium et l'europlum. En raison de son moment magnétique particulièrement élevé, il permet de concentrer fortement le champ magnétique et d'obtenir des valeurs extrêmement importantes. Il est également employé dans certains lasers et certains supraconducteurs.

L'ERBIUM (Er 68)

C'est Mosander qui découvre cet élément en 1843. De nos jours on



emploie cet élément dans les **fibres optiques** et dans certains lasers utilisés notamment en chirurgie et dentisterie.

LE THULIUM (Tm 69)

Le thulium est découvert par Cleve en 1879. Le nom dérive de l'île scandinave Thulé. Il s'agit de la plus rare des terres rares. Il est pourtant plus abondant que l'argent. On l'emploie dans les dispositifs générateurs d'hyperfréquences comme les magnérons des **four micro-ondes**,



et aussi comme activateur de luminescence bleue dans les tubes cathodiques.

L'YTTERBIUM (Yb 70)

L'ytterbium est découvert par Galissard de Marignac en 1878. Il s'agit d'un métal très mou qui a très peu d'applications. On l'emploie dans certains lasers et certains supraconducteurs.

LE LUTÉTIUM (Lu 71)

Le lutétium a été isolé en 1907 simultanément par Urbain et Welsbach comme impureté dans ce que l'on croyait être de l'ytterbium pur. Son nom rend hommage à l'ancien Paris, Lutèce des Gaulois. C'est le plus cher des lanthanides. On ne lui a trouvé quasiment aucune application mise à part comme catalyseur dans l'industrie pétrolière.

PRODUCTION ET CONSOMMATION MONDIALE

Avec 45 % de la consommation mondiale, le Japon est le principal consommateur de terres rares. Cela se comprend compte tenu des nombreuses applications des terres rares dans les industries de l'électronique, des écrans luminescents, des mémoires magnétiques, des aimants, des supraconducteurs... Avec 25 %, les États-Unis viennent en deuxième position, puis l'Europe et la Chine qui affichent respectivement 20 % et 10 % de la consommation mondiale. La production annuelle mondiale de lanthanides sous forme d'oxydes était de 50 000 tonnes en 2000, cette production venant principalement des États-Unis et de la Chine.

UNE APPLICATION PEU CONNUE DES TERRES RARES

À partir du milieu des années 1930, les Soviétiques démarrent des études relatives aux effets des terres rares sur les cultures de blé, de riz, de coton, de thé... Les Chinois en font de même au cours des années 1980. Sans que l'on comprenne bien pourquoi, on observe jusqu'à 20 % d'augmentation dans les rendements de ces cultures lorsque l'on pulvérise les plantes avec des nitrates de terres rares...

Abondance des terres rares sur Terre

abondance dans la croûte terrestre (en ppm)

