

La combustion apprivoisée

Un composé inattendu d'hydrogène et d'oxygène apparaît à haute pression.

Il y a un peu plus de 200 ans, Lavoisier synthétisait de l'eau par combustion de l'hydrogène dans l'oxygène.

Il découvrait là une réaction chimique fondamentale, utilisée aujourd'hui dans les moteurs cryogéniques des fusées et considérée comme le vecteur d'énergie du xx^e siècle : la réaction dégage, par unité de masse, une énergie plus importante qu'aucune autre réaction de combustion, de plus, sans pollution. À des pressions de plusieurs dizaines de milliers d'atmosphères, les mélanges d'hydrogène et d'oxygène ont toutefois des propriétés inattendues : en particulier, la réaction de formation de l'eau n'a pas lieu et, au-dessus de 76 000 atmosphères, les molécules forment un alliage solide dans la proportion de trois molécules d'oxygène pour quatre d'hydrogène.

Nous avons comprimé, à température ambiante, des mélanges d'oxygène et d'hydrogène en diverses proportions, dans une presse à enclumes de diamant. Les faibles volumes utilisés limitent les risques liés à d'éventuelles explosions.

La presse à enclumes de diamant, mise au point il y a une quinzaine d'années, est un instrument inégalé de recherche sur les hautes pressions. Le diamant est transparent aux rayonnements électromagnétiques : en analysant la lumière infrarouge d'un laser qui traverse l'échantillon, nous avons mesuré les énergies de vibration intramoléculaires, caractéristiques de chaque molécule.

Jusqu'à plus de 80 000 atmosphères, seules des molécules d'oxygène et d'hydrogène ont été détectées, mais pas d'eau ni de peroxyde d'hydrogène, les deux produits possibles d'une réaction chimique. En outre, on observe les mêmes transitions de phase à la montée et à la descente en pression, même après un mois de stabilisation. La vitesse de combustion de l'hydrogène devient très lente sous pression. Contrairement à ce qui était couramment admis, la réactivité des mélanges d'hydrogène et d'oxygène diminue avec l'augmentation de la pression.

Lorsque la pression augmente, on observe des transitions de phase du

mélange (il ne s'agit pas de réactions chimiques). Trois solides peuvent se former, pour des compositions différentes du mélange : l'oxygène, l'hydrogène et un composé de ces deux molécules. Les valeurs de la pression lors des passages entre les différents états (fluide homogène, équilibre entre un solide et le fluide, et équilibre entre deux solides), pour différentes concentrations, et la mesure du rapport des volumes des phases en équilibre nous ont permis de construire le diagramme de phases.

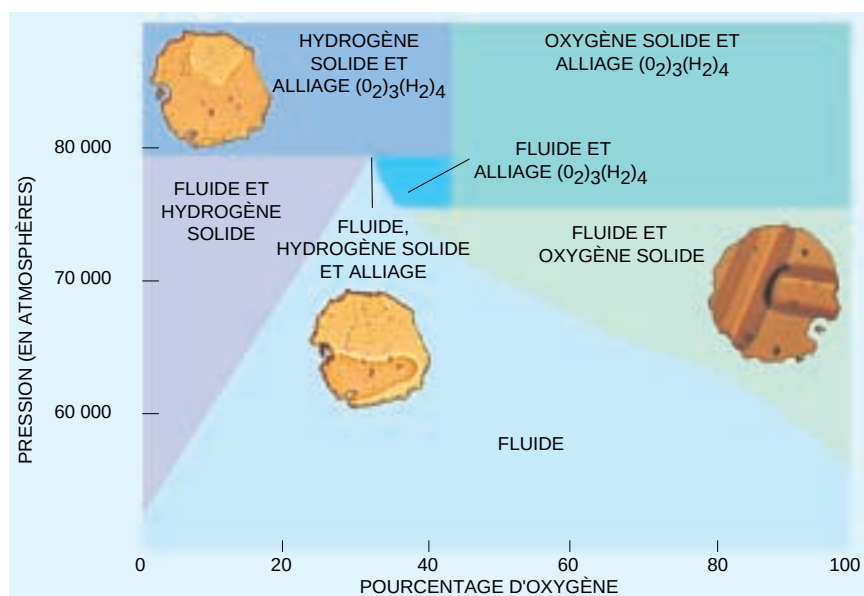
UN SOLIDE DE VAN DER WAALS

Nous avons aussi déterminé la concentration en oxygène du solide composé : environ 42 pour cent. Ce solide n'est pas un composé chimique, au sens classique du terme : sa cohésion n'est pas assurée par des liaisons covalentes, ioniques ni métalliques, mais par les forces à courte distance de van der Waals. Nous n'avons pas encore déterminé sa structure cristalline : les expériences de diffraction des rayons X, sous le fort flux d'un rayonnement synchrotron, ont entraîné sa transformation en eau. À haute pression l'alliage est donc une forme métastable des mélanges d'oxygène et d'hydrogène : l'eau reste la forme thermodynamiquement la plus stable, comme le graphite est la forme la plus stable du carbone malgré la formation de diamant à haute pression. La métastabilité de l'alliage proviendrait de la difficulté de la réaction en chaîne, qui régit la combustion à basse pression, à se propager lorsque les distances intermoléculaires sont proches du diamètre des molécules.

Cette découverte permettra de mieux comprendre la chimie sous pression, en particulier celle qui se produit à l'intérieur des planètes géantes gazeuses telles Jupiter, Saturne ou Neptune. Les conditions thermodynamiques y permettraient l'existence de composés de van der Waals, constitués de molécules simples telles l'oxygène, l'hydrogène ou le méthane, qui seraient les constituants de base de ces planètes, comme les silicates dans les planètes telluriques.

Utiliserons-nous l'alliage d'hydrogène et d'oxygène comme propergol ou pour stocker de l'énergie ? De telles applications dépendent de la pression au-dessus de laquelle ce composé est stable à une température donnée. Il est encourageant de constater qu'à la température de l'azote liquide, 77 kelvins, cette pression est réduite à 5 000 atmosphères.

Paul LOUBEYRE et René LE TOULLEC
Laboratoire de physique des milieux condensés, CNRS, Université Paris 6



Les mélanges d'hydrogène et d'oxygène ne réagissent pas à haute pression. On observe l'apparition de différentes phases, dont la composition dépend de la pression et de la proportion d'oxygène. Au-dessus de 76 000 atmosphères, un alliage se forme : il contient trois molécules d'oxygène pour quatre molécules d'hydrogène.

Le laçage élucidé

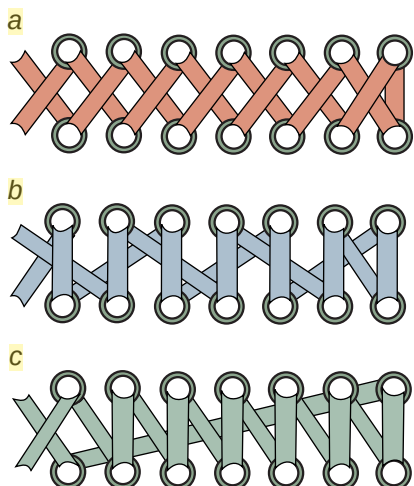
Le laçage en zigzag est le plus court.

Avant que les mathématiciens n'étudient le problème, le choix de la technique de laçage relevait des discussions de type gullivérien où les grosboutistes s'opposent aux petits-boutiens pour la manière de manger les œufs à la coque. Fallait-il utiliser la technique en zigzag (a), le laçage tous les deux trous (b) ou la technique rapide (c)?

Le problème était-il bien posé? Comment comparer les laçages? Le mathématicien John Halton, de l'Université de Californie à Berkeley, a examiné la question du point de vue de la longueur de lacet utilisée (*Mathematical Intelligencer*, automne 1995). Existait-il une réponse universelle quel que soit l'écartement des œillets et leurs nombres? Oui, répond John Halton avec force en s'appuyant résolument sur des graphiques et l'inégalité triangulaire, selon laquelle la somme des longueurs de deux côtés d'un triangle est supérieure à la longueur d'un côté.

Le laçage le plus économique quant à la longueur est le laçage en zigzag (a). Le plus mauvais le laçage rapide utilisé dans les magasins de chaussures (c). Et le problème est totalement résolu : il est prouvé que le laçage en zigzag est le moins long possible des laçages imaginables, et le seul à posséder cette propriété...

Qui a affirmé que les mathématiciens ne s'intéressaient pas au concret?



Les différents types de laçage, en zigzag (a), laçage tous les deux trous (b) et laçage rapide (c). Le laçage a est le plus court.

Un problème de cou

Le cou des sauropodes n'était ni souple ni mobile.

L'allure des dinosaures sauropodes nous est familière : ces herbivores quadrupèdes au long cou et à la longue queue, qui répondent aux doux noms de *Diplodocus* ou de *Brachiosaurus*, ont envahi les livres pour enfants. Le cou allongé de ces animaux fait toutefois l'objet de représentations fantaisistes, montrant deux sauropodes tendrement enlacés par le cou, tels les serpents d'un caducée, ou, pour répondre à une contrainte de mise en page, l'ensemble du corps inscrit dans un S esthétique. Des squelettes mal montés de ces animaux sont aussi présentés dans des expositions : les vertèbres de certains dinosaures sont désarticulées pour suivre la courbe élégante en col de cygne imposée par une armature métallique. Selon l'étude anatomique et biomécanique, les sauropodes étaient plutôt des animaux lents dont le cou, à l'horizontale, leur permettait de brouter la végétation à des hauteurs intermédiaires. Ils avaient développé des systèmes originaux de circulation sanguine et de respiration.

Avec John Martin, du Muséum de Leicester, et Dino Frey, du Muséum de Karlsruhe, nous avons étudié l'anatomie des vertèbres cervicales des sauropodes et les propriétés biomécaniques des muscles et des ligaments du cou. Les

côtes cervicales allongées, des baguettes osseuses qui naissent à la face ventrale des vertèbres cervicales et longent le cou, en assuraient la rigidité. Dans certains cas, ces côtes se prolongent sur les deux ou trois vertèbres suivantes et se superposent à celles de ces vertèbres. Chez les genres de sauropodes à cou très long, tel *Mamenchisaurus*, où le cou mesure 11 mètres de long pour une longueur totale de 22 mètres, la mobilité devait être très réduite et le cou relativement rigide. Chez les genres au cou moins allongé, la mobilité était peut-être plus grande.

Le cou était soutenu par un système ventral faisant intervenir les côtes cervicales et le puissant réseau de ligaments qui les relie. Un tel système maintient l'ensemble du cou du crocodile actuel. Le cou des sauropodes se comportait comme une poutrelle. La structure osseuse des vertèbres cervicales allie légèreté et résistance : l'économie de matériaux permet l'allègement de la structure.

La plupart des sauropodes auraient porté le cou horizontalement ; ils accédaient à la végétation comprise entre le niveau du sol et cinq mètres de haut environ. Toutefois, *Brachiosaurus* et les autres brachiosauridés, dont les longs membres antérieurs imposent à la colonne verté-

brale une courbure proche de celle que l'on observe chez la girafe, auraient eu un port plus redressé.

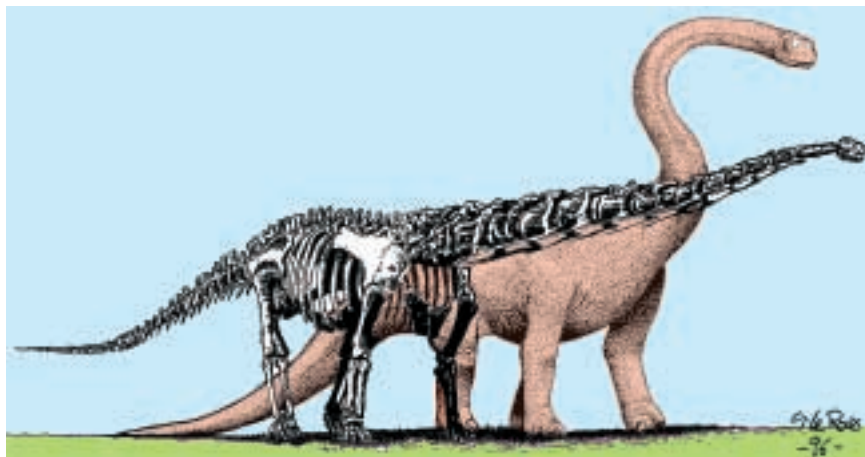
UNE AGILITÉ LIMITÉE

Nous avons évalué la locomotion des sauropodes à partir de celle de grands animaux actuels. L'observation du déplacement des éléphants donne une limite supérieure de la vitesse de cours : les sauropodes auraient marché, ou couru lentement. Étaient-ils agiles, capables de se tenir sur leurs membres postérieurs pour atteindre une végétation élevée ? La vision séduisante d'un animal d'une vingtaine de mètres de long dressé sur ses pattes postérieures est contredite par la résistance des membres : ils seraient soumis à des contraintes trop fortes. Hormis dans les cirques, les éléphants adoptent rarement une position bipède ; la bipédie ne nous semble pas non plus un comportement fréquent des sauropodes, même si elle pouvait se produire, lors de l'accouplement par exemple.

Quels systèmes circulatoire et respiratoire permettaient aux sauropodes de vivre avec un cou aussi long ? Comment le sang arrivait-il au cerveau et comment la pression sanguine était-elle adaptée aux changements de position ? Chez la girafe, une importante hypertension assure l'apport sanguin au niveau cérébral. Dans le cas des sauropodes, une telle solution aurait nécessité un système cardiaque très volumineux pour pomper un flot continu de sang. Des vaisseaux contractiles, propulsant le sang de proche en proche tout le long du cou, sont plus probables. La membrane alaire des chauves-souris contient de tels vaisseaux contractiles.

Le type de respiration que l'on rencontre chez les mammifères présenterait, pour un cou très long, un phénomène d'espace mort. Ce phénomène empêche de plonger avec un tuba de plusieurs mètres de long : l'air expiré, qui contient surtout du dioxyde de carbone, ne sort pas du tuba et est réinspiré par le plongeur qui s'asphyxie progressivement. Le système respiratoire des oiseaux, en revanche, ne subit pas l'effet d'espace mort : l'air inspiré est stocké dans des sacs aériens, d'où un flux d'air constant alimente le poumon. Une partie des sacs aériens est contenue dans les os, à structure alvéolaire. Comme de nombreux os des sauropodes ont une structure alvéolaire, leur système respiratoire ressemblait probablement à celui des oiseaux.

Valérie MARTIN-ROLLAND
Musée des dinosaures, Espéraza



Le cou des sauropodes était rendu rigide par les côtes cervicales allongées, des baguettes osseuses qui naissent sur la face ventrale des vertèbres cervicales. Les reconstitutions qui montrent de tels animaux avec un cou en col de cygne (en rose) sont purement fantaisistes.