

Filière Sciences de la Matière Chimie

Module de Chimie Descriptive I et Diagrammes de phases

Cours de Chimie Descriptive I

Avant-propos

Ce polycopié, destiné aux étudiants du troisième semestre (S_3) du premier cycle de chimie, traite neuf chapitres du cours de chimie descriptive : les propriétés des blocs s, p, d et f du tableau périodique, l'hydrogène, l'oxygène et les oxydes, le phosphore et les phosphates, l'azote, le chlore, l'eau, le silicium et le titane, le carbone, le soufre, les alcalins et les halogènes. Le premier chapitre traite les propriétés des blocs s, p, d et f du tableau périodique. Le second chapitre renferme la constitution, la préparation, les propriétés physiques et chimiques de l'hydrogène (sa réactivité et ses composés hydrogénés). Dans le troisième chapitre, nous avons décrit la réactivité chimique de l'oxygène, les oxydes et leur classification, les peroxydes et superoxydes, les méthodes de préparation des oxydes et la structure cristalline des oxydes ioniques. Le quatrième chapitre est réservé aux propriétés et oxydes de phosphore, oxyacides, étude de l'acide phosphorique et les phosphates et leur classification. Le cinquième chapitre contient les degrés d'oxydation d'azote, l'acide nitrique, quelques généralités de l'élément chlore et le dichlore gazeux. Le sixième est consacré aux propriétés physiques et chimiques de l'eau. Le septième chapitre contient le silicium et le titane. Le huitième chapitre traite le carbone. Le neuvième contient le soufre, les alcalins et les halogènes. L'avant dernière partie est un annexe contenant l'hydrogène et la fusion nucléaire. Enfin, des exercices avec leurs solutions.

Une bonne connaissance de ce cours est nécessaire pour les prochains semestres et aussi pour l'examen de l'écrit où de nombreux problèmes comportent des questions de cours déguisées et posées de manière assez systématique.

Je souhaite que ce polycopié serve à de nombreux élèves à parfaire leurs connaissances en chimie, leur permettant ainsi d'obtenir des résultats conformes à leurs ambitions.

SOMMAIRE

Chapitre I	
PROPRIETES DES BLOCS s, p, d et f.....	1
HISTORIQUE DES ELEMENTS H, O, P, N et Cl.....	6
Chapitre II	
L'HYDROGENE.....	10
Chapitre III	
L'OXYGENE ET LES OXYDES.....	17
Chapitre IV	
LE PHOSPHORE ET LES PHOSPHATES.....	22
Chapitre V	
L'AZOTE ET LE CHLORE.....	30
Chapitre VI	
L'EAU.....	34
Chapitre VII	
LE SILICIUM ET LE TITANE.....	46
Chapitre VIII	
LE CARBONE.....	51
Chapitre IX	
LES ALCALINS, LES HALOGENES ET LE SOUFRE.....	63
Annexe	
L'HYDROGENE ET LA FUSION NUCLEAIRE.....	73
Exercices	
EXERCICES ET LEURS SOLUTIONS.....	78

Propriétés des blocs s, p, d et f

I- Historique

La notion de classification périodique des éléments date des années 1855-70. Les premières classifications furent celles de Newland, puis celle de Meyer.

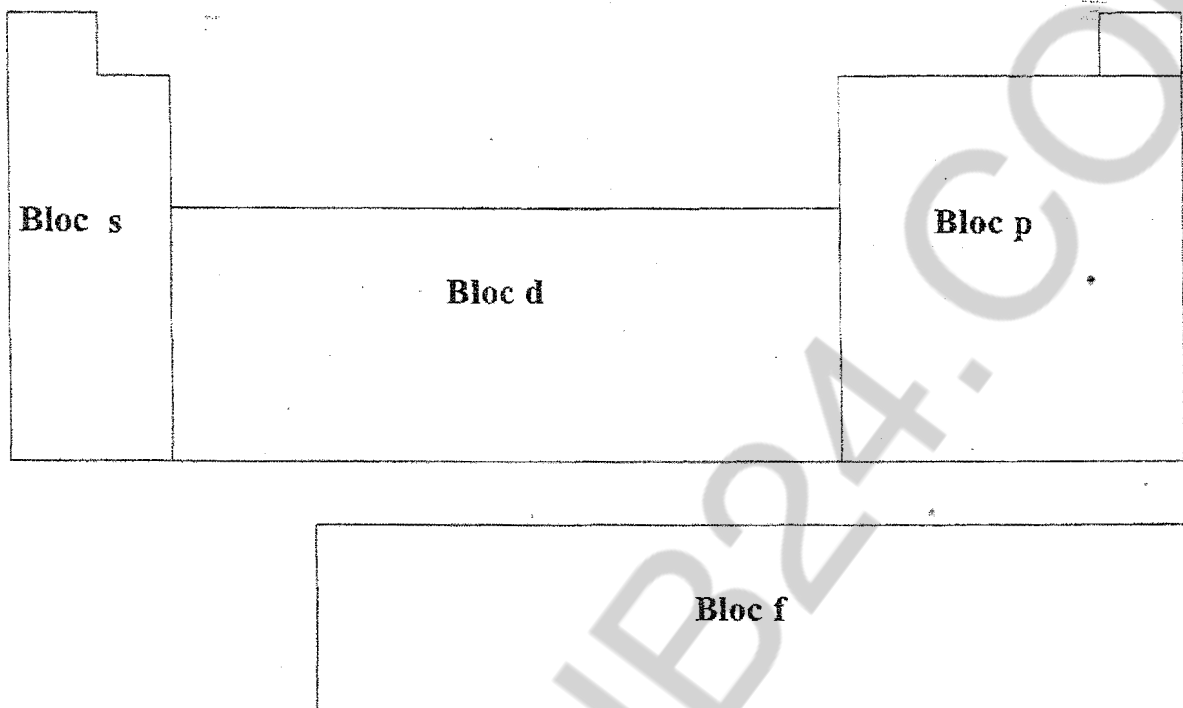
La **classification de Mendeleïev**, professeur de chimie minérale à l'Université de Saint-petersbourg de l'ex URSS, date de 1860. Etablie par ordre croissant des masses atomiques, elle rend compte de la périodicité des propriétés chimiques. **Mendeleïev** eut l'idée de modifier certaines masses atomiques pour faire correspondre les propriétés de corps n'appartenant pas, dans son schéma initial, à la même colonne. Ayant présumé l'existence d'éléments encore inconnus, il laissa certaines places vacantes. La découverte postérieure des gaz rares ne modifia le tableau initial de **Mendeleïev** que par l'ajout d'une 8^{ème} colonne aux sept qu'il avait proposées.

En 1955, l'élément n°101, découvert par les physiciens américains de Berkeley (Seaberg et collaborateurs), reçut symboliquement le nom de **Mendélévium**.

Actuellement, on connaît tous les éléments correspondants à la suite complète des valeurs de Z, de 1 à 118. 90 de ces éléments (de Z = 1 à 92, sauf Z = 43 et Z = 61) existent dans la nature. Les autres de Z = 93 à 118 ont été préparés artificiellement par des réactions nucléaires.

II- Classification périodique moderne

Elle ne diffère, en fait, que peu de la classification selon l'ordre croissant de masse atomique. Elle se présente sous la forme d'un tableau à 18 colonnes ou groupes et 7 lignes ou périodes et les éléments y sont classés par numéro atomique (Z) croissant. La représentation la plus courante est celle où les éléments sont répartis en **quatre blocs s, p, d et f**.



1- **Première période** : l'hydrogène (H) et l'hélium (He) sont en position à part. L'hydrogène (H, $Z = 1$) n'est pas un alcalin. Il a été placé, au **bloc s**, avec les alcalins juste pour que le tableau périodique ait une vue esthétique.

2- **Bloc s** : ce bloc comporte deux colonnes. La colonne I_A des éléments alcalins de configuration **[gaz rare] ns^1** et la colonne II_A des éléments alcalino-terreux de configuration **[gaz rare] ns^2** . Donc tous les éléments du **bloc s** ont pour configuration **[Gaz rare] ns^x** avec ($x = 1, 2$). Le césium (Cs, $Z = 55$) et le francium (Fr, $Z = 87$) sont des alcalins liquides du **bloc s**.

3- **Bloc p** : ce bloc renferme 6 colonnes $III_B, IV_B, V_B, VI_B, VII_B$ et la colonne **O** (famille des gaz rares ou nobles) qui sont les suivantes :

- Les éléments de la colonne III_B forment la famille du bore, ils sont appelés les terreux et leur configuration est **[Gaz rare] $ns^2 np^1$** .
- Les éléments de la colonne IV_B forment la famille du carbone, ils sont

appelés les carbonyles et leur configuration est $[\text{Gaz rare}] ns^2 np^2$.

- Les éléments de la colonne V_B forment la famille d'azote et leur configuration est $[\text{Gaz rare}] ns^2 np^3$.

- Les éléments de la colonne VI_B forment la famille de l'oxygène, ils sont appelés les chalcogènes et leur configuration est $[\text{Gaz rare}] ns^2 np^4$.

- Les éléments de la colonne VII_B forment la famille du fluor, ils sont appelés les halogènes et leur configuration est $[\text{Gaz rare}] ns^2 np^5$.

- Les éléments de la colonne O forment la famille des gaz rares ou nobles et leur configuration est $[\text{Gaz rare}] ns^2 np^6$.

Donc tous les éléments du **bloc p** ont pour configuration $[\text{Gaz rare}] ns^2 np^x$ ($1 \leq x \leq 6$).

Il y a 6 gaz rares dans le **bloc p**: helium (He, $Z = 2$), neon (Ne, $Z = 10$), argon (Ar, $Z = 18$), krypton (Kr, $Z = 36$), xenon (Xe, $Z = 54$) et le radon (Rn, $Z = 86$). Il y a aussi 4 autres gaz dans ce même **bloc p**: l'azote (N, $Z = 7$), l'oxygène (O, $Z = 8$), le fluor (F, $Z = 9$) et le chlore (Cl, $Z = 17$).

Dans le **bloc p**, il y a deux liquides : le brome (Br, $Z = 35$) et le gallium (Ga, $Z = 31$).

4- Bloc d : ce bloc contient les métaux de transition **d**. Il s'agit des éléments appartenant aux colonnes III_A , IV_A , V_A , VI_A , VII_A , $VIII$ (trois colonnes contenant 9 éléments appelés **ductiles**) et I_B . Tous les métaux de **transition d** ont la configuration suivante $[\text{Gaz rare}] (n-1)d^x ns^2$ ($1 \leq x \leq 10$).

(rappel : un métal est tout élément qui a tendance à perdre facilement un ou plusieurs électrons pour donner un cation, Métal \longrightarrow Métal $^{n+}$ + ne^-).

Le **bloc d** contient 3 séries : la série **3d**, la série **4d** et la série **5d** :

- **série 3d** : du scandium (Sc, $Z = 21$) au cuivre (Cu, $Z = 29$). La configuration des éléments de la série **3d** est $[\text{Argon}]_{18} 3d^x 4s^2$ ($1 \leq x \leq 10$).

- **série 4d** : de l'yttrium (Y, $Z = 39$) à l'argent (Ag, $Z = 47$). La configuration

des éléments de la série 4d est [Krypton]₃₆ 4d^x 5s² (1 ≤ x ≤ 10).

- **série 5d** : du lanthane (La, Z = 57) à l'or (Au, Z = 79). La configuration des éléments de la série 5d est [Xenon]₅₄ 5d^x 6s² (1 ≤ x ≤ 10).

Remarques :

1- Dans les trois séries, 3d, 4d et 5d, sont groupés trois colonnes notées VIII ; on les appelle les ductiles ou les triades (éléments ayant des propriétés physiques et chimiques semblables. Ces éléments sont :

Fe,	Co,	Ni
Ru,	Rh,	Pd
Os,	Ir,	Pt

2- Le groupe II_B s'apparente plutôt au groupe II_A des alcalino-terreux qu'aux métaux de transition d. La configuration électronique externe des éléments du groupe II_B est la même que celle des alcalino-terreux : ns². Les trois éléments du groupe II_B (Zinc (Zn, Z = 30), Cadmium (Cd, Z = 48), mercure (Hg, Z = 80, liquide)) ont des points de fusion bas par rapport à ceux des métaux de transition d.

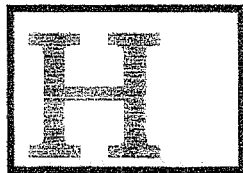
5- **Bloc f** : ce bloc contient deux séries. Il s'agit des lanthanides et des actinides.

- **La série des lanthanides** : du lanthane (La, Z = 57) au lutétium (Lu, Z = 71). Leur configuration électronique théorique selon KLECHKOWSKY est [Xe]₅₄ 4f^x 5d^{0 ou 1} 6s² (0 ≤ x ≤ 14). La configuration électronique idéale est [Xe]₅₄ 4f^x 5d¹ 6s² (0 ≤ x ≤ 14).

- **La série des actinides** : de l'actinium (Ac, Z = 89) au laurencium (Lr, Z = 103). Leur configuration électronique théorique selon KLECHKOWSKY est [Rn]₈₆ 5f^x 6d^{0 ou 1 ou 2} 7s² (0 ≤ x ≤ 14). La configuration électronique idéale est [Rn]₈₆ 5f^x 6d¹ 7s² (0 ≤ x ≤ 14).

Le degré d'oxydation le plus fréquent des lanthanides et des actinides est + III, d'après leur configuration électronique idéale.

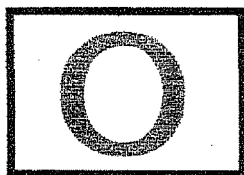
Historique des éléments H, O, P, N et Cl



Le plus léger des éléments chimiques est un gaz inodore et incolore, déjà connu des alchimistes qui le préparaient par action des acides sur les métaux. Cavendish fut le premier à le recueillir dans une cloche à mercure, et c'est Lavoisier qui lui donna son nom.

Très utilisé dans l'industrie, on peut le fabriquer selon quatre procédés: par conversion catalytique des hydrocarbures, par extraction du "gaz à l'eau", au cours du vapocraquage du gaz naturel ou du naphta, enfin, par électrolyse de solution aqueuse (méthode permettant d'obtenir l'hydrogène le plus pur et... le plus coûteux).

Deux autres isotopes de l'hydrogène sont connus: le deutérium (symbole D) et le tritium (symbole T) qui sont plus lourds d'un et deux neutrons respectivement. Ces deux éléments sont les principaux constituants des réactions de fusion au sein de la bombe H.



L'oxygène est un élément fondamental de la chimie et de la biochimie, notamment par le rôle qu'il joue dans la respiration. Il fut découvert en 1772 par Schule et Priestley, par décomposition thermique d'oxyde de mercure et de nitrate de potassium. C'est ensuite Lavoisier qui l'identifia comme un nouvel élément, en démontrant qu'il se combinait à la majorité des corps, et qui vérifia son rôle dans la respiration et la combustion (1775).

L'oxygène se trouve dans l'atmosphère ainsi que dans la croûte terrestre (sous forme d'oxydes et de silicates). Industriellement, on l'obtient par distillation fractionnée de l'air. Il est utilisé dans certaines grandes synthèses chimiques, en sidérurgie, comme comburant dans l'industrie spatiale, etc.

Il existe une variété allotropique stable de l'oxygène : l'ozone (O₃) dont la présence dans la haute atmosphère, nous protège d'une grande partie des rayonnements ultraviolets solaires nocifs.



Le phosphore doit son nom à la lumière qu'il émet par oxydation lente à température ordinaire (la "phosphorescence"). C'est en 1669 que l'alchimiste allemand Brand, le découvrit en cherchant à extraire la pierre philosophale de l'urine humaine (!), mais ce n'est qu'en 1838 qu'il commença à être préparé industriellement.

Il se trouve à l'état combiné dans un grand nombre de phosphates minéraux comme les fluorapatites Ca₂(PO₄)₃F. Trois formes allotropiques (de structures différentes), existent pour le phosphore: le phosphore blanc réactif et toxique; le phosphore rouge, faiblement réactif et non toxique; le phosphore noir, pratiquement inerte.

Il joue un rôle important dans le développement des végétaux qui en contiennent toujours des proportions élevées, d'où la présence des phosphates dans les engrais. Enfin, l'organisme humain contient environ 650 g de phosphore, principalement combiné au calcium dans le cristal osseux.

N

C'est Lavoisier en 1786, qui donne son nom à l'azote, gaz incolore, inodore et sans saveur, qui constitue les trois-quarts de l'atmosphère terrestre. Par des méthodes spectroscopiques on a pu également le mettre en évidence dans le Soleil et de nombreuses autres étoiles.

Industriellement, l'azote est produit par extraction de l'air préalablement liquéfié. Pratiquement inerte à température ambiante, il réagit à température plus élevée ou sous l'action d'un catalyseur sur les métaux (pour donner des nitrures), sur l'oxygène (NO), et bien sûr avec l'hydrogène pour former l'ammoniac NH_3 .

Comme autres composés de l'azote on peut citer l'hydrazine N_2H_4 ou la diméthylhydrazine $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ utilisés comme propergols, en association avec l'eau oxygénée et l'acide nitrique respectivement. Enfin, chez les êtres vivants, les composés de l'azote occupent une place prédominante comme constituants des protéines, acides nucléiques, etc.

Cl

Le chlore est le plus abondant des halogènes. Le suédois Scheele le découvre en 1774, mais ce n'est qu'en 1810, que Gay-Lussac, Thenard et Davy, le définirent comme un élément. C'est un gaz verdâtre plus lourd que l'air, irritant et suffocant (il fut employé comme gaz de combat pendant la première guerre mondiale).

Industriellement, il est produit par électrolyse de solution aqueuse du chlorure de sodium issu de l'eau de mer. On emploie principalement le chlore dans les

produits organiques: solvants chlorés (tétrachlorure de carbone CCl_4 , chloroforme CHCl_3 , chlorure de méthylène CH_2Cl_2 , etc.); dans l'élaboration de caoutchoucs (néoprène), puis des chlorures de polyvinyle (PVC) et de vinylidène; dans les insecticides (dichlorodiphényltrichloroéthane ou DDT dont la production est désormais interdite pour cause de non biodégradabilité); dans le phosgène COCl_2 qui intervient notamment comme réactif dans l'élaboration des polyuréthanes, etc.

CHIMIE DESCRIPTIVE

L'HYDROGENE

I- Constitution et propriétés physiques

I-1- Structure et propriétés de l'atome

L'hydrogène est l'élément le plus simple, sa configuration électronique est $1s^1$. Il formera souvent des liaisons à caractère covalent. L'hydrogène en captant un électron prend la configuration d'un gaz rare (l'hélium). L'hydrogène a deux ions : le cation H^+ et l'anion H^- .

Pour former H^+ , il faut ioniser l'hydrogène selon l'équation suivante :

$H(\text{gaz}) \longrightarrow H^+(\text{gaz}) + 1e^-$. L'énergie d'ionisation première de l'hydrogène est de l'ordre de 13.6 eV (= 313 kcal / mol). L'énergie nécessaire pour arracher un e^- à l'hydrogène est très élevée. Ceci explique pourquoi seul le fluor peut arracher l'électron de l'hydrogène.

Le proton H^+ peut se former facilement dans les solvants polaires. L'énergie d'hydratation de H^+ compense largement l'énergie d'ionisation.

Exemple : L'eau H_2O comme solvant

$H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+$ (H^+ hydrate). $\Delta H^\circ_{\text{hydratation}}(H^+) = -260$ kcal/mol.

$H(\text{gaz}) \longrightarrow H^+(\text{gaz}) + 1e^-$. Energie d'ionisation (H) = 313 kcal/mol.

$H + H_2O \longrightarrow H_3O^+(H^+ \text{ hydrate}) + 1e^-$. $\Delta H^\circ_{\text{hydratation}}(H) = 53$ kcal/mol.

Pour former H^- , l'hydrogène doit capter un e^- selon l'équation suivante :

$H(\text{gaz}) + 1e^- \longrightarrow H^-(\text{gaz})$ (ion hydrure). $\Delta H^\circ_{\text{hydruration}}(H) = -17$ kcal/mol.

Cette énergie représente l'affinité électronique ou l'attachement électronique de l'hydrogène. L'ion hydrure présente la configuration électronique du gaz rare hélium He. On retrouve l'ion hydrure H^- dans les hydrures salins ($Li^+ H^-$) par exemple.

L'électronégativité de l'hydrogène est 2,1 et celle du carbone est 2,0.

L'hydrogène existe sous trois isotopes.

^1_1H (1 proton + 0 neutrons) dans la nature on le trouve avec une proportion de 99.98%.

^2_1H : ^2_1D (1 proton + 1 neutron) (Deutérium) dans la nature on le trouve avec une proportion de 0.02%.

^3_1H : ^3_1T (1 proton + 2 neutrons) (Tritium). C'est un élément radioactif artificiel.

I-2- Structure et propriétés de la molécule

L'hydrogène forme des molécules diatomiques (H_2). La Liaison est covalente pure et très stable. Energie de liaison = -103 kcal/mole.

$\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}$ ($\Delta H^\circ = 103$ kcal/mole). La dissociation est très difficile.

La molécule d'hydrogène, H_2 , est très difficile à dissocier. A 400°C on arrive à dissocier uniquement 40 à 50%. La réaction inverse peut être utilisée pour la production d'énergie.

La recombinaison de l'hydrogène atomique ne peut se faire qu'au contact d'un corps qui absorbe la chaleur.

La molécule d'hydrogène existe sous deux formes allotropiques :

L'hydrogène ortho : les spins nucléaires sont anti parallèles (75%) ;

L'hydrogène para : les spins nucléaires sont parallèles (25%).

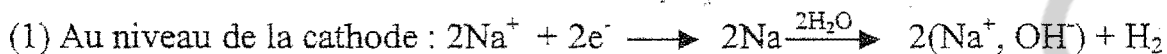
II- préparation de l'hydrogène

L'hydrogène est utilisé en pétrochimie pour la synthèse de l'ammoniac et de l'azote. Il est utilisé aussi comme propergol pour les fusées.

La matière première pour produire de l'hydrogène est : l'eau ou les hydrocarbures.

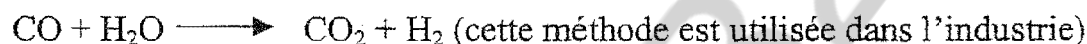
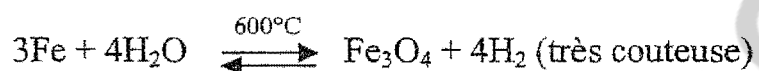
a) A partir de l'eau :

- Electrolyte ($\text{H}_2\text{O} + 20\% \text{NaOH}$)



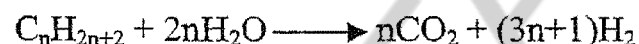
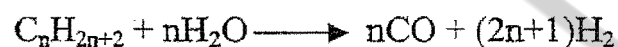
L'hydrogène formé est très pur, c'est la raison pour laquelle cette méthode est trop chère (coûteuse).

- Réduction de H_2O :



b) A partir des hydrocarbures :

C'est le craking des produits pétroliers en présence de la vapeur d'eau



III- Propriétés chimiques de l'hydrogène

III-1- Réactivité de l'hydrogène

Les composés hydrogénés se répartissent en trois types suivant la nature de l'élément avec lequel il est combiné.

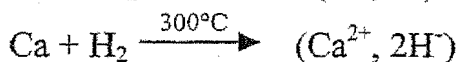
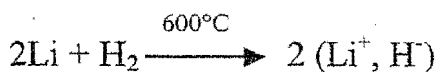
a) Réaction avec les éléments du bloc S

Les alcalins (éléments de la colonne I_A de configuration externe ns^1) et les alcalino-terreux (éléments de la colonne II_A de configuration externe ns^2) se combinent avec l'hydrogène pour donner des solides ioniques, et cela est dû à la différence d'électronégativité de l'hydrogène et celles de ces éléments. On appelle ces composés des hydrures salins.

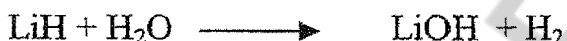
Avec les alcalins $M + H \longrightarrow MH (M^+, H^-)$

Avec les alcalino-terreux $M + 2H \longrightarrow MH_2 (M^{2+}, 2H^-)$

Les hydrures salins MH et MH_2 sont des solides ioniques blancs. La structure des hydrures salins MH est de type $NaCl$. Leurs points de fusion sont élevés. (exemple : la température de fusion de LiH est égale à $680^\circ C$). La préparation se fait à des températures entre 300 et $600^\circ C$.



Les hydrures salins se décomposent dans l'eau selon l'équation de la réaction chimique suivante :



Les hydrures sont des réducteurs très puissants.

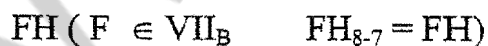
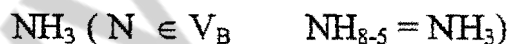
Les hydrures salins réduisent facilement l'alumine (Al_2O_3) en l'état d'aluminium (Al), ce qui n'est pas possible avec l'hydrogène moléculaire.

LiH et NaH sont utilisés pour la préparation des réducteurs, encore plus puissants $LiAlH_4$ et $LiBH_4$.

↳ Réaction avec les éléments du bloc P

Les composés obtenus avec les éléments du bloc P sont les plus importants, leur formule est simple (exemple NH_3), d'une manière générale : AH_{8-n} ;

n : numéro du groupe auquel $\in A$.



Les hydrures interstitiels présentent pratiquement les mêmes propriétés que les métaux correspondants.

Le tableau suivant renferme les énergies de formation en kcal/mol des composés MH_{8-n} du bloc P (colonnes III_B , IV_B , V_B , VI_B et VII_B).

n = 2	B ₂ H ₆ (g) +7.5 kcal/mol	CH ₄ -18 kcal/mol	NH ₃ -12 kcal/mol	H ₂ O -58 kcal/mol	HF -64 kcal/mol
n = 3		SiH ₄ (g) -15 kcal/mol	PH ₃ (g) +2 kcal/mol	H ₂ S(g) -5 kcal/mol	HCl(g) -22 kcal/mol
n = 4			AsH ₃ (g) +41 kcal/mol	H ₂ Se(g) +19 kcal/mol	HBr(g) -12 kcal/mol
n = 5				H ₂ Te(g) +34 kcal/mol	HI(g) -1.2 kcal/mol

Chacun connaît l'exemple des hydrures de la deuxième ligne du tableau de MENDELEIEV ou tableau périodique (HF, H₂O, NH₃) qui présentent des propriétés physiques anormales, en particulier pour la fusion et l'ébullition, lorsqu'on compare ces corps à ceux des séries homologues (voir figure). Ces propriétés ne peuvent s'expliquer autrement que par formation de liaisons hydrogènes.

La liaison hydrogène est une liaison (attraction) entre deux groupements électro-négatifs par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène d'où son nom. Une telle liaison s'établit entre un groupement A porteur d'un hydrogène soit AH (la liaison AH présentant un moment dipolaire) et un atome B du deuxième groupement situé dans une région de haute densité électronique. Le plus couramment, A est un atome d'oxygène ou d'azote et B un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou un halogène.

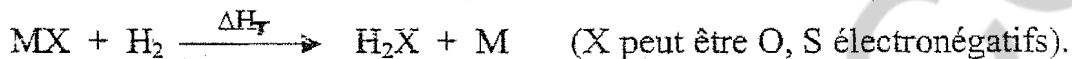
Enfin, dans le classement couramment rencontré des différents types de liaisons, l'énergie de cette liaison H est généralement comprise entre 2 et 10 kcal/mol, ce qui la situe en dessous des énergies des liaisons covalentes (50 à 100 kcal/mol) mais au-dessus des forces de VAN DER WAALS.

La liaison H peut être mise en évidence par deux méthodes les plus couramment utilisées : Les méthodes spectroscopiques et les méthodes thermodynamiques.

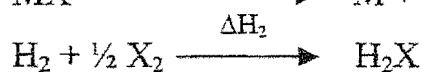
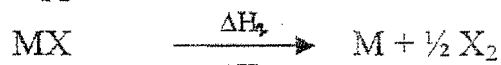
III-2- Réactivité de l'hydrogène avec les composés chimiques

- Réactions de substitution et d'addition (chimie organique).

- Réactions de réduction : l'hydrogène (H_2) peut agir comme réducteur sur un certain nombre de dérivés métalliques (oxydes, sulfures, chlorures.....).



En 1^{ère} approximation, cette réaction est équivalente à deux réactions :



$$\Delta H_1 = - \Delta H_{\text{(formation)}}(MX) \quad \text{et} \quad \Delta H_2 = \Delta H_{\text{(formation)}}(H_2X)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_{\text{(formation)}}(H_2X) - \Delta H_{\text{(formation)}}(MX)$$

Exemple : X = O (oxygène)

$$\Delta H_T = \Delta H_{\text{(formation)}}(H_2O) - \Delta H_{\text{(formation)}}(MO) = -59 - \Delta H_{\text{(formation)}}(MO)$$

On aura trois cas :

1^{er} cas : $\Delta H_T \ll 0$; Ag_2O $\Delta H_{\text{(formation)}}(Ag_2O) = -7 \text{ kcal / mole}$

$\Delta H_T = -59 + 7 = -52 \text{ kcal / mole}$ (la réduction est spontanée, la température est peu élevée).

2^{ème} cas : $\Delta H_T \approx 0$; FeO $\Delta H_{\text{(formation)}}(FeO) = -59 \text{ kcal / mole}$

$\Delta H_T = -59 + 59 = 0 \text{ kcal / mole}$ (la réduction peut se faire mais à des températures élevées).

3^{ème} cas : $\Delta H_T > 0$; CaO $\Delta H_{\text{(formation)}}(CaO) = -152 \text{ kcal / mole}$

$\Delta H_T = -59 + 152 = 93 \text{ kcal / mole}$ (la réduction est impossible).

Exemple : X = O (oxygène) et M = Al (aluminium) donc $MX = M_2X_3 = Al_2O_3$

$$\Delta H_{\text{(formation)}}(Al_2O_3) = -300 \text{ kcal / mole} \quad \text{et}$$

$\Delta H_T = -59 + 300 = 241 \text{ kcal / mole}$ (la réduction est impossible).

L'hydrogène est un réducteur industriel qui est très coûteux, on préfère le remplacer (dans le cas du possible) par CO.

L'Oxygène et les Oxydes

I- L'oxygène

I-1- L'élément oxygène

Sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^4$.

Il présente trois isotopes : $^{16}_8\text{O}$ (99.75%), $^{17}_8\text{O}$ et $^{18}_8\text{O}$.*

L'électronégativité de l'oxygène vaut 3,5.

Pour O^{2-} (configuration du néon) : $\text{O} + 2 e^- \longrightarrow \text{O}^{2-}$

Cette réaction est très endothermique , $\Delta H = 170 \text{ kcal/mole}$

I-2- La molécule d'oxygène

L'oxygène peut donner deux types de molécules.

* O_2 : molécule d'oxygène

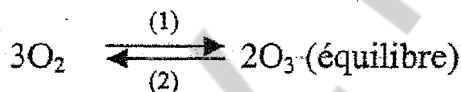
O_3 : ozone

O_2 : très stable $\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{O} : \Delta H = 118 \text{ Kcal/mole}$.

$T_{\text{éb}}(\text{O}_2) = -183^\circ\text{C}$, légèrement $>$ de celle de N_2 ($T_{\text{éb}} = -196^\circ\text{C}$).

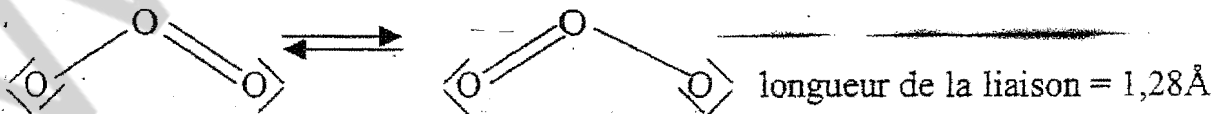
On peut avoir de l' O_2 très facilement à partir de l'air (O_2, N_2) par des distillations fractionnées de l'air liquide.

* O_3 : la molécule est instable



Pour la réaction (1) : $\Delta H^\circ = 68 \text{ kcal/mol}$. L'apport énergétique pour la réaction (1) peut être sous deux formes : thermique (température) ou par radiation (ultraviolet). La réaction par radiation (U. V.) se passe à 25 Km de la terre, ce qui permet l'absorption des radiations U.V. qui arrivent vers la terre.

La couleur de l'ozone est bleu : ce qui correspond à la couleur du ciel.





longueur de la liaison (O-O) = 1,48Å et l'angle OOO = 117°.

II- Réactivité chimique

L'oxygène est un oxydant puissant, puisqu'il est électronégatif. Il réagit sur un grand nombre de corps simples et aussi sur certains composés. Il présente le plus souvent le degré d'oxydation (-II), dans les peroxydes (ion (O-O)²⁻ dans Na₂O₂ et H₂O₂) et pour les superoxydes (-I) (ion (O-O)⁻ dans VO₂ et KO₂).

L'ozone est un oxydant plus puissant, il conduit à des réactions spontanées.

III- Oxydes et leur classification

Le dioxygène se combine à température élevée avec la plupart des corps simples, métaux ou non métaux. Les réactions sont en général fortement exothermiques et les composés obtenus sont des oxydes.

III-1- Oxydes normaux (-II, 0)

Les oxydes normaux peuvent se diviser en quatre classes suivant leurs comportements chimiques.

III-1-a- Oxydes basiques

Les métaux très électropositifs (alcalins, alcalino-terreux : éléments du bloc S dans le tableau périodique) conduisent à des oxydes basiques : Na₂O, MgO..... Ainsi, les oxydes basiques sont généralement des oxydes des métaux alcalins (A₂O) et des oxydes des métaux alcalino-terreux (AO).

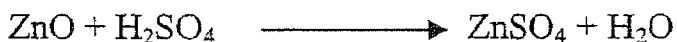
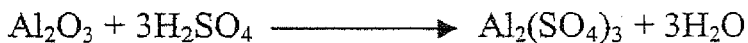
Les oxydes ioniques, en solution dans l'eau, donnent des solutions basiques et lorsqu'ils ne sont pas dissous dans l'eau, ils réagissent avec les acides.



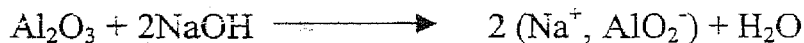
chaux vive chaux éteinte



Comportement basique



Comportement acide



II _A	III _B	IV _B
BeO	B ₂ O ₃	
	Al ₂ O ₃	SiO ₂
	Ga ₂ O ₃	GeO ₂
	In ₂ O ₃	SnO ₂
	Tl ₂ O ₃	PbO ₂

III-1-d- Oxydes neutres

Comprenant l'eau et les gaz relativement insolubles CO et NO₂.

IV- Peroxydes et superoxydes

IV-1 Peroxydes

Ce sont des oxydes qui contiennent l'ion (O-O)²⁻, qui par action d'acide, donnent H₂O₂.

Exemples : Li₂O₂, Na₂O₂, K₂O₂, Rb₂O₂, Cs₂O₂.
MgO₂, CaO₂, SrO₂, BaO₂



IV-2 Superoxydes

Ce sont des oxydes qui contiennent l'ion (O-O)⁻, qui par action d'acide, donnent H₂O₂ et O₂.

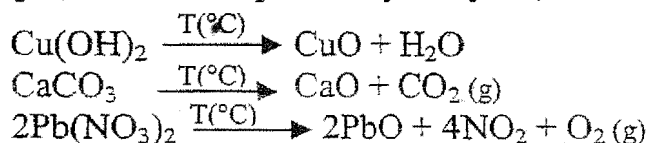


V- Méthodes de préparation des oxydes

Beaucoup d'oxydes normaux sont obtenus en brulant le corps simple dans l'air ou l'oxygène. Ceci est valable non seulement pour les non-métaux tels que le bore, le carbone, le soufre et le phosphore, mais aussi pour les métaux volatils comme le cadmium, l'indium et le thallium, pour les métaux

de transition comme le cobalt et le fer lorsqu'ils sont finement divisés. Avec quelques éléments, on obtient, en limitant l'apport d'oxygène, l'oxyde de plus bas degré, par exemple P_4O_6 au lieu de P_4O_{10} .

Industriellement, les oxydes métalliques sont fréquemment préparés par décomposition thermique des hydroxydes, des carbonates ou des nitrates :



D'autres agents oxydants, particulièrement l'acide nitrique et les oxydes d'azote, agissent sur quelques corps simples pour donner l'oxyde. L'acide nitrique oxyde par exemple le soufre en SO_2 et SO_3 , le germanium en GeO_2 et l'étain en SnO_2 .

Remarque

La préparation des oxydes purs, en phase unique, réellement stoechiométriques est souvent difficile, parfois impossible. C'est le cas par exemple de FeO et MnO_2 le premier est toujours déficient en métal et le second est toujours déficient en oxygène.

VI- Structure cristalline des oxydes ioniques

La structure cristalline des oxydes ioniques est variable, dépendant du rayon ionique du cation métallique ($r(\text{O}^{2-}) = 1.40\text{\AA}$).

Les oxydes de formule MO dont le rayon ionique est compris entre 0.5\AA et 1.6\AA ont une coordinence 6 et une structure cubique à faces centrées type NaCl . C'est le cas de MgO , CaO , CdO , VO

Les autres ont une coordinence 4 et cristallisent dans le réseau cubique type blende ZnS (BeO , ZnO ,.....).

Les oxydes de formule MO_2 peuvent cristalliser dans le réseau cubique type fluorine (UO_2) ou dans une structure quadratique type rutile (TiO_2 , PbO_2).

Les oxydes M_2O ont une structure cubique antifuorine (Na_2O).

LE PHOSPHORE ET LES PHOSPHATES

I - Propriétés :

On trouve le phosphore surtout dans les phosphates. Ces phosphates peuvent être simples ou complexes.

Simple : $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ phosphate tricalcique

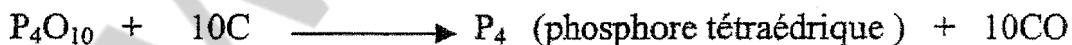
Complexe : $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2)$ Fluoroapatite

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ hydroxyapatite

90% sert pour la fabrication d'engrais (engrais binaires NP, KP et engrais ternaires NPK). La teneur d'un engrais est donnée, par convention, par un groupe de 3 nombres qui représentent, dans l'ordre : pourcentage d'azote, pourcentage de P_2O_5 que donnerait le phosphore présent, pourcentage de K_2O que donnerait le potassium présent.

10% sert pour la fabrication du phosphore ou ses composés.

Industriellement, on prépare le phosphore par réduction à 1500°C des phosphates tricalciques :



I-1- Le phosphore solide

Le phosphore solide existe sous 3 formes allotropiques : le phosphore blanc, le phosphore rouge et le phosphore noir.

a) Le phosphore blanc : $\text{P}_4 \longrightarrow$ phosphate tétraédrique, toxique et instable. Il se transforme lentement sous la lumière, ou par la chaleur ($T=250^\circ\text{C}$ sous courant d'azote) en phosphore rouge. P_4

s'enflamme spontanément à 44°C .

b) Le **phosphore rouge** qui est plus stable et ne s'enflamme qu'à 250°C; $T_{\text{fusion}} = 590^{\circ}\text{C}$.

c) Le **phosphore noir** existe sous deux formes : la variété cristalline de masse volumique élevée (2.69 g/cm^3) et une variété amorphe intermédiaire (2.25 g/cm^3). La transformation du phosphore blanc en phosphore noir est pratiquement instantanée à haute température et haute pression. Du point de vue thermodynamique, le phosphore noir cristallisé est la forme la plus stable de cet élément.

I-2- Le phosphore liquide

Le phosphore liquide s'obtient par fusion de l'une des trois formes du phosphore solide (blanc, rouge et noir). Le phosphore liquide a fait l'objet de plusieurs études. Le phosphore liquide reste à l'état surfondu et recristallise très rapidement. Des études par diffraction des rayons X montrent clairement que dans l'état liquide, chaque atome de phosphore a trois voisins à une distance (P-P) de 2.25 \AA . Ces résultats suggèrent l'existence de tétraèdres P_4 comme dans l'état vapeur.

I-3- La vapeur phosphore

Les trois formes de phosphore chauffées sous des conditions normales de pression conduisent à une vapeur (la vapeur phosphore) faite de molécules P_4 . Les 4 atomes de phosphore dans les molécules P_4 forment un tétraèdre régulier avec une distance P-P de 2.21 \AA . Chaque atome de phosphore a trois voisins et les angles P-P-P sont évidemment de 60° . A des températures supérieures à 800°C , une dissociation a eu lieu avec la formation de molécules P_2 . Le pourcentage des molécules diatomiques P_2 augmente avec la température et il est proche de 50% à environ 1727°C . Dans cette molécule,

la distance P-P diminue vers 1.875Å. D'autres molécules polyatomiques de phosphore, P₃, P₆ et P₈, ont été observées sous des conditions spéciales.

Le phosphore est utilisé pour la préparation des oxydes et par action de H₂O, il donne des oxyacides (H₃PO₄).

Le phosphore est beaucoup moins stable que l'azote, puisqu'il présente une molécule tétraédrique, il présente des hybridations sp³d dans PCl₅ et sp³d² dans PCl₆ que l'azote ne présente pas.

Le phosphore présente deux degrés d'oxydation : -III (PH₃) et + V (H₃PO₄).

Notes très importantes concernant le phosphore

1- Rôle bénéfique : notre corps contient 700g de phosphore, dans les os, les muscles et les tissus. Il est très important pour le squelette et pour la production d'énergie, il est aussi très utile au bon fonctionnement du cerveau (le phosphore est nécessaire à la formation des neurones du cerveau). Il intervient dans le métabolisme des êtres vivants, l'acide adénosinetriphosphorique étant l'agent transportant l'énergie au niveau des cellules.

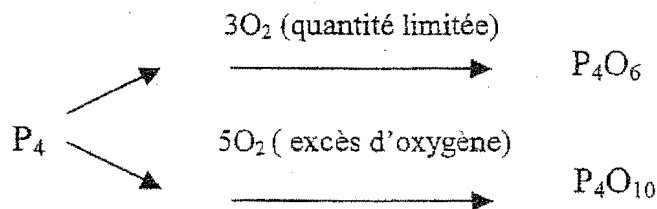
2- Effets d'une carence : anxiété, angoisse, insomnie, caries, fatigue. Surtout en période de surmenage intellectuel, croissance, grossesse, allaitement.

3- Où le trouver : fromages (gruyère), cacao, jaune d'œuf, légumes secs, crabe, flocons d'avoine, cervelle, foie, tous les poissons.

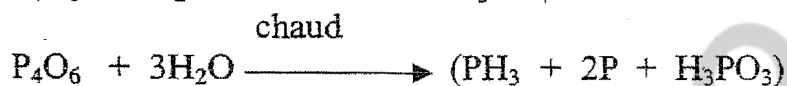
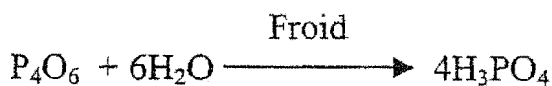
4- Conseil : le verbe "phosphorer " vient de là : c'est parce que le phosphore est réellement utile au bon fonctionnement de la matière grise. Avis au étudiants et aux intellectuels !.

II- Oxydes de phosphore

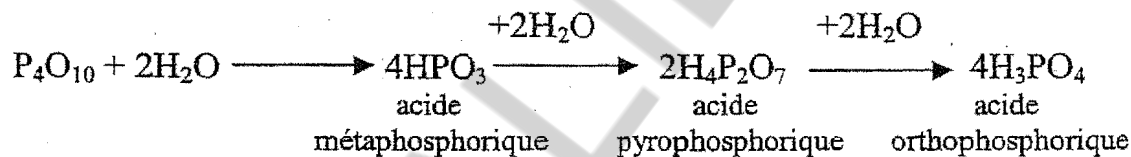
Il y en a 2 : P₄O₆ et P₄O₁₀ (P₂O₅)



* P_4O_6 \longrightarrow préparation des oxydes



* P_4O_{10} : Il sert pour la préparation de l'acide orthophosphorique en passant par des intermédiaires.



III- Oxyacides

Il y en a 2 séries (acides phosphoriques et acides phosphoreux).

III-a- Acides phosphoriques

H_3PO_4 acide phosphorique $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ acide pyrophosphorique

HPO_3 acide métaphosphorique $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ acide hypophosphorique

III-b- acides phosphoreux

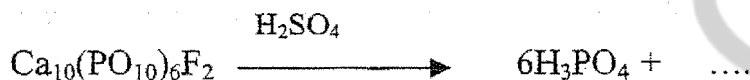
H_3PO_2 acide phosphoreux HPO_2 acide métaphosphoreux

H_3PO_3 acide orthophosphoreux $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ acide pyrophosphoreux

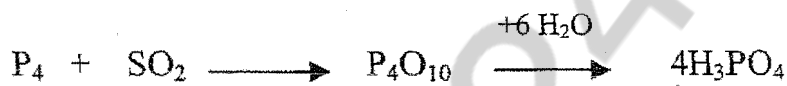
IV- Etude de H_3PO_4

L'acide orthophosphorique est préparé dans l'industrie de 2 manières :

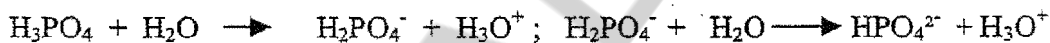
* Par attaque acide des apatites :



* A partir du phosphore P_4 :



H_3PO_4 est un solide pur, $T_{\text{fusion}} = 42^\circ\text{C}$. En solution aqueuse, H_3PO_4 conduit à une solution acide. En solution concentrée, il est très visqueux, cela est due aux liaisons hydrogène entre les groupements (PO_4) . H_3PO_4 est un triacide.

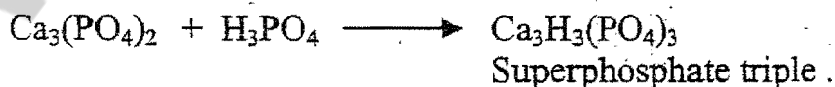
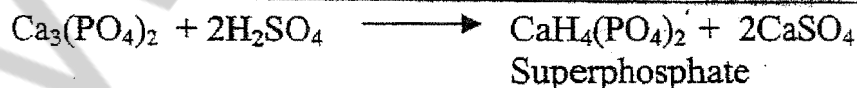


$$\text{pK}_{a1} = 2,2 \quad ; \quad \text{pK}_{a2} = 7,2 \quad ; \quad \text{pK}_{a3} = 12$$

H_3PO_4 conduit à 3 types de sels

- H_2NaPO_4 : dihydrogénomonophosphate de sodium ;
- HNa_2PO_4 : monohydrogénomonophosphate de disodium ;
- Na_3PO_4 : phosphate trisodique.

Le traitement des phosphates par l'acide conduit aux superphosphates.



V- Les phosphates et leur classification

V-1- Rappels sur la nomenclature et la classification des phosphates

La classification des phosphates a été faite en se basant sur le rapport atomique O / P dans l'anion phosphate concerné. On y distingue : les phosphates basiques ($O / P > 4$), les monophosphates ($O / P = 4$) et les phosphates condensés ($O / P < 4$).

V-1-a- Les phosphates basiques ou oxyphosphates

Les phosphates basiques ou oxyphosphates sont les phosphates les plus riches en oxygène. Leur arrangement atomique est tel que certains atomes d'oxygène ne sont pas liés au phosphore. A l'exception de l'oxyapatite : $Ca_{10}(PO_4)_6O$ (où la formule est parfois donnée comme suit : $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$, on ne rencontre aucun autre exemple dans la nature. Tous les autres oxyphosphates sont synthétiques. Citons l'exemple de $KTiO(PO_4)$ qui est produit à l'échelle industrielle. Cependant, des travaux portant sur un oxyphosphate à deux anions condensés, $NbCaO(P_2O_7)(P_4O_{13})$ où le rapport $O / P < 4$, semblent remettre en cause cette classification.

V-1-b- Les monophosphates

Connus sous le nom d'orthophosphates, les monophosphates sont les seuls phosphates connus à l'état naturel à cause de l'hydrolyse des phosphates condensés. Ils sont les plus stables et les plus étudiés. Leur structure de base est constitué essentiellement par l'anion $(PO_4)^{3-}$ isolé.

V-2- Les phosphates condensés

V-2- a- Les oligophosphates

Dans ce type de phosphates, les tétraèdres PO_4 mettent en commun des sommets en formant des chaînes courtes. La formule générale de l'anion

phosphate est $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$ avec $2 \leq n \leq 6$.

V-2-b- Les polyphosphates

Ils renferment des anions phosphates de formule générale $(PO_3)_n$. Ils sont constitués de chaînes infinies de tétraèdres PO_4 . Ces chaînes résultent de la répétition périodique d'une unité de tétraèdres appelée période de la chaîne. Des chaînes de périodes 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 14 et 16 ont été mises en évidence. On peut citer comme exemple, le polyphosphate d'uranium forme β , β - $U(PO_3)_4$.

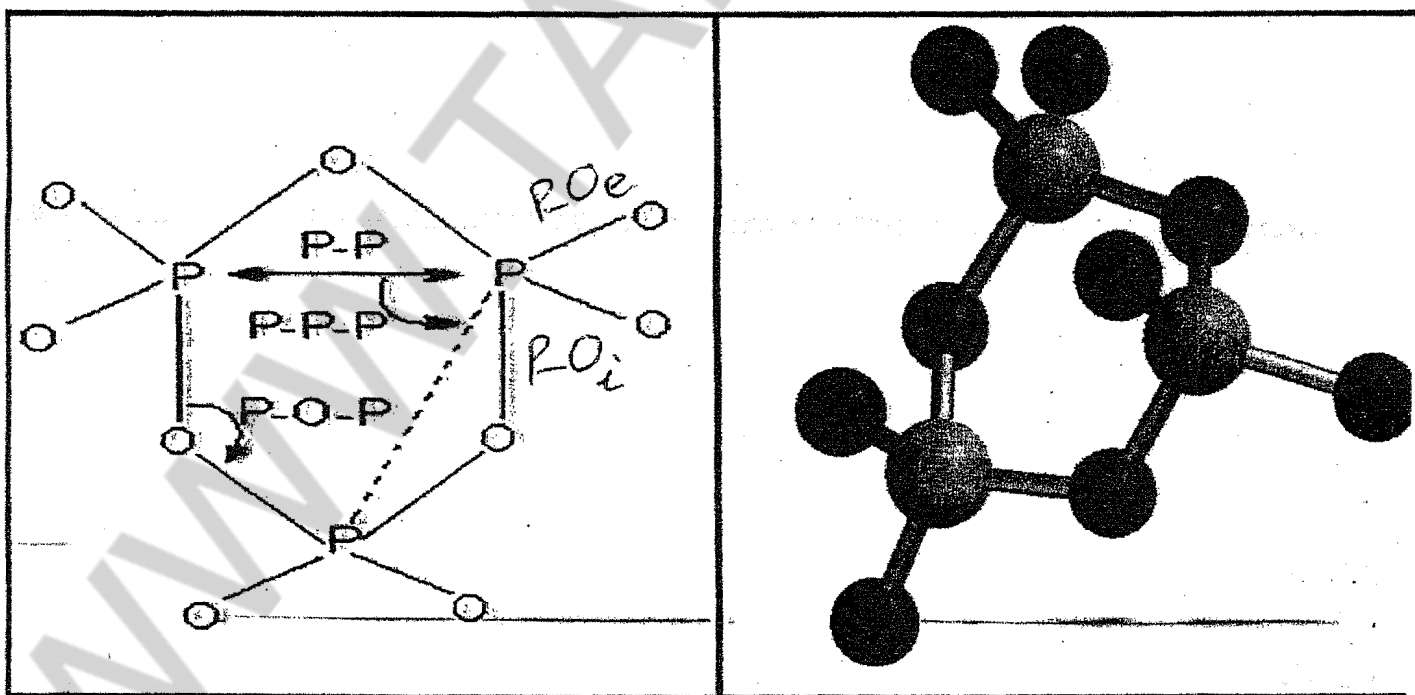
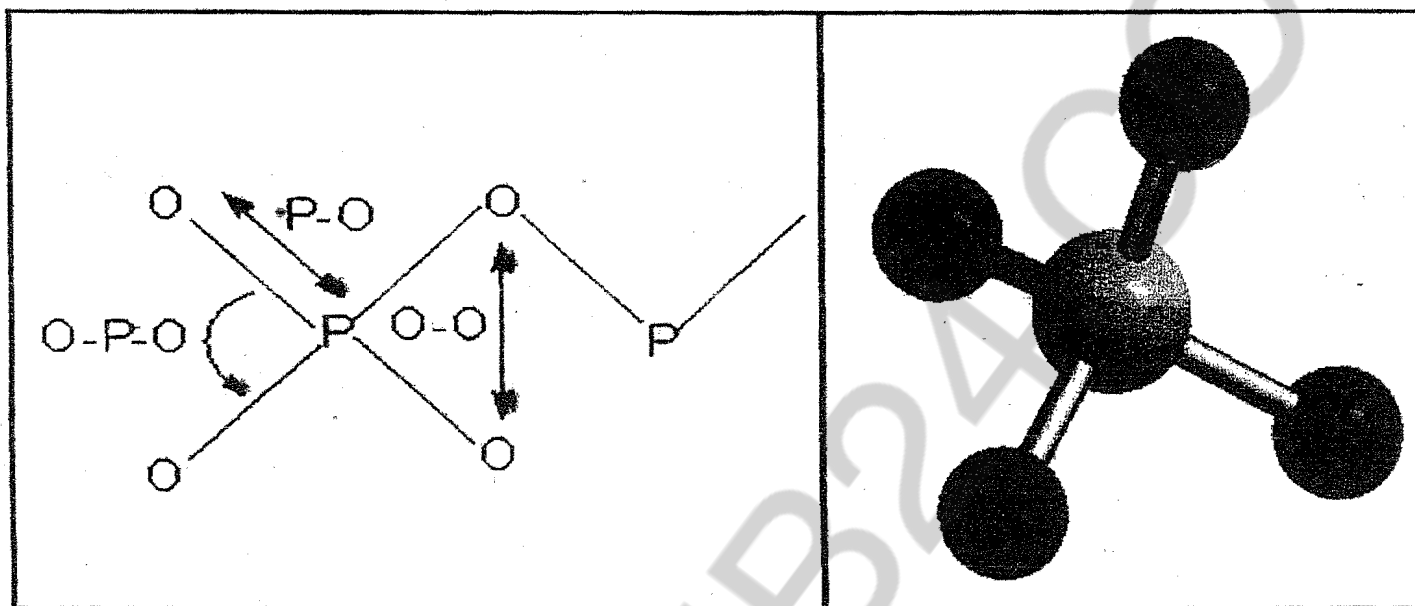
V-2-c- Les cyclophosphates

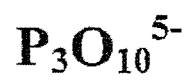
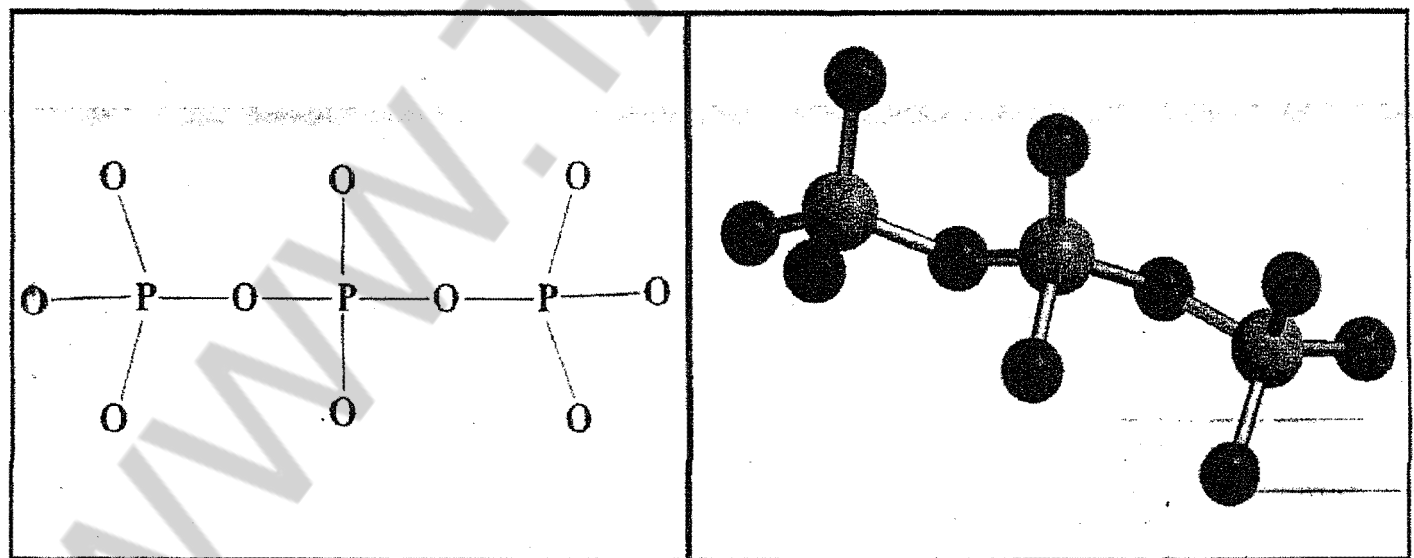
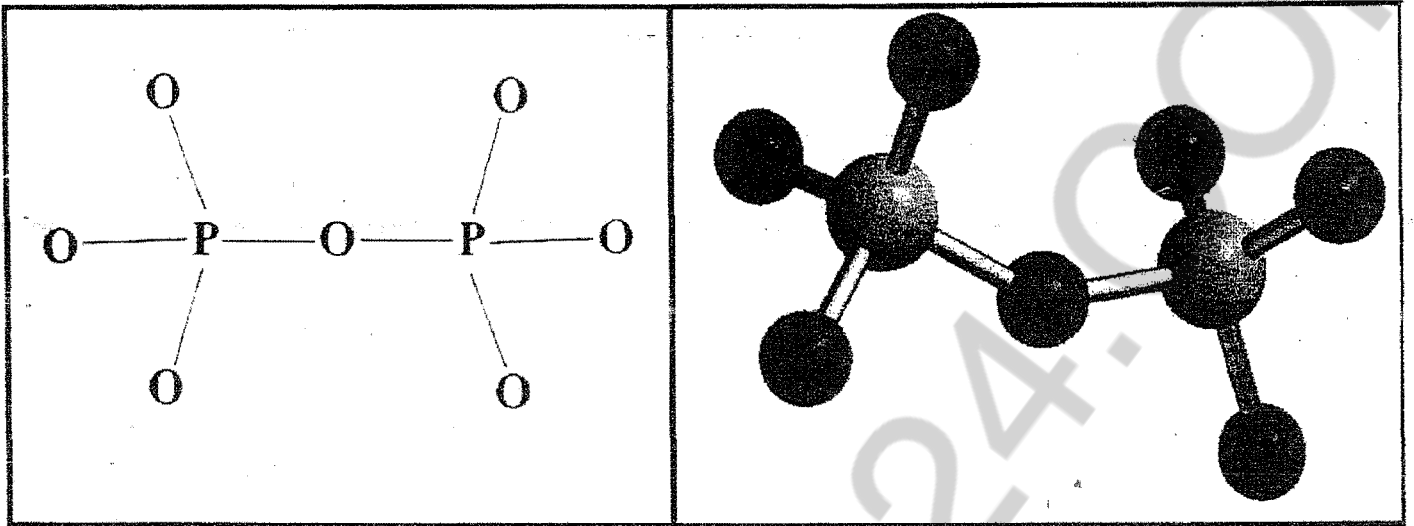
Dans ces phosphates les chaînes de tétraèdres se referment sur elles mêmes pour former des cycles. La formule générale de l'anion cyclique est $(P_nO_{3n})^{n-}$ avec $n = 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10$ et 12 . On peut citer quelques exemples : $BiNa_3(P_3O_9)_2 \cdot 9H_2O$, $(1-4, HOC_6H_4NH_3)_4P_4O_{12} \cdot 6H_2O$, $Mn_4K_2P_{10}O_{30} \cdot 18H_2O$ et $V_3Cs_3P_{12}O_{36}$.

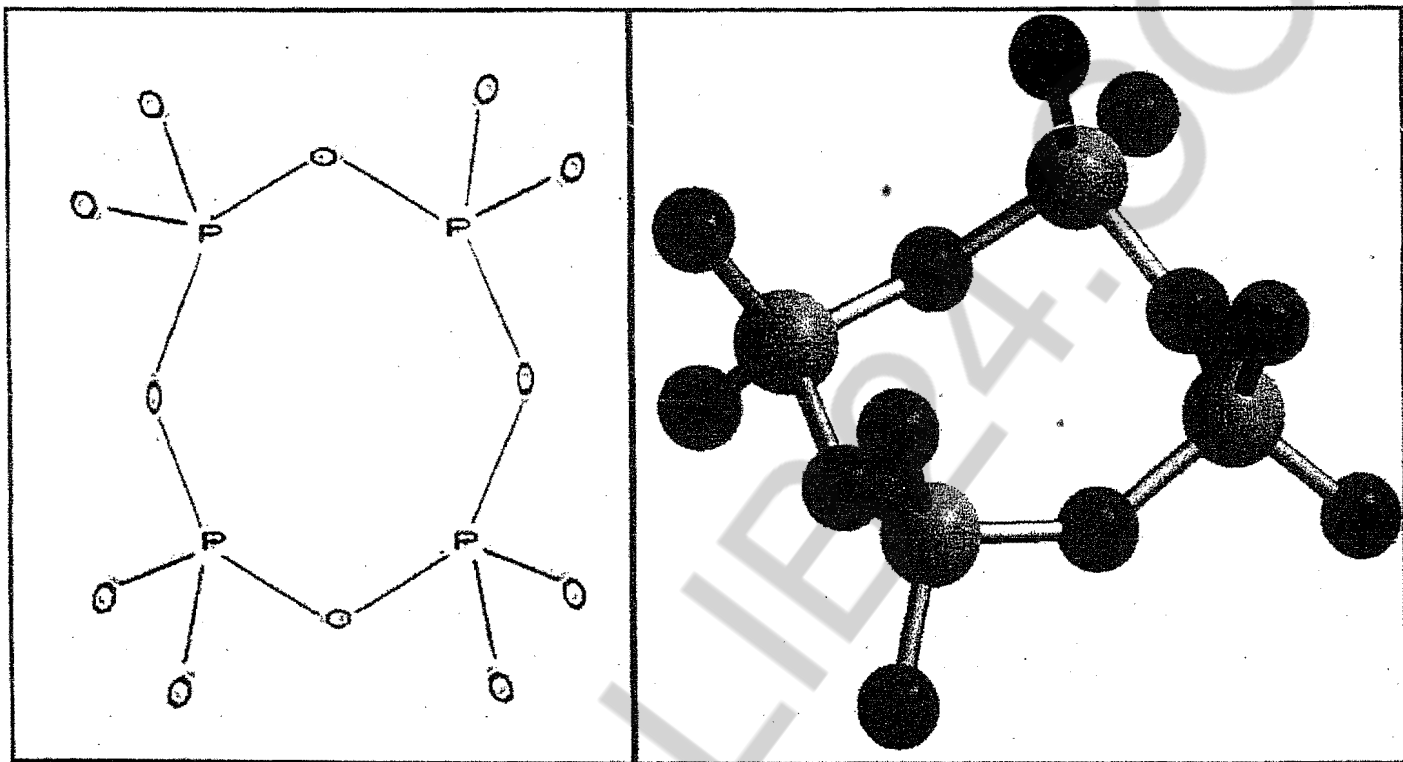
V-2-d- Les ultraphosphates

Ce sont les phosphates les plus riches en phosphore ($5/2 < O / P < 3$). La formule générale de l'anion ultraphosphate est $[P_{(2m+n)}O_{(5m+3n)}]^{n-}$, m et n étant des entiers. Seuls sont connus jusqu'à présent les anions pour les quels $m = 1$ et $n = 2, 3, 4$ et 6 . Nous donnons à titre d'exemple le composé : $Na_3FeP_8O_{23}$.

Exemples de quelques anions phosphates condensés







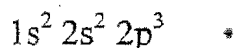
Usage des phosphates

I - Secteur agro-alimentaire		II - Secteur industriel			
Domaines d'application	Phosphates utilisés	Domaines d'application	Phosphates utilisés	Domaines d'application	
1) Engrais	Superphosphates	Phosphates naturels + H_2SO_4 et H_3PO_4	1) Détergents	$Na_5P_3O_{10}$	1) Télé microscopie électroscopie balayage
	Polyphosphates ammoniques				
	Engrais ternaires (N-P-K)	$NH_3 + H_3PO_4 + KCl$	Dureté complexation Dispersion	Polyphosphates	2) Laser stoechiométrie ou auto
2) Alimentation animale		Phosphates de calcium			
Alimentation humaine	Poudres levantes	Pyrophosphates acides de sodium	Rouille Décapage acier Polissage	3) Optique linéaire	
	Lait en poudre	Phosphate disodique			4) Industrie du verre
	Lait concentré	Ortho et polyphosphates	5) Energie solaire	Phosphate disodique dodécahydraté $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	
	Pommes de terre	pyrophosphates acides de sodium			
	Huile et graisse	Orthophosphates			
Boissons	H_3PO_4				

L'azote

I- Les degrés d'oxydation de l'azote

L'azote ($Z = 7$) a pour structure électronique



Tous les degrés d'oxydation sont possibles entre -III et +V.

- III NH_3 (ammoniac), NH_4^+ (ion ammonium), NH_2^- (ion amidure), NH^{2-} (ion imidure), N^{3-} (ion niture).
- II NH_2NH_2 (hydrazine)
- I NH_2OH (hydroxylamine)
- 0 N_2 (diazote)
- +I N_2O (hémioxyde d'azote ou oxyde de diazote)
- +II NO (oxyde d'azote)
- +III HNO_2 (acide nitreux), NO_2^- (ion nitrite), N_2O_3 (trioxyde de diazote)
- +IV NO_2 (dioxyde d'azote), N_2O_4 (tétoxyde de diazote)
- +V HNO_3 (acide nitrique), NO_3^- (ion nitrate), N_2O_5 (pentoxyde de diazote)

II- Engrais et acide nitrique

L'azote rentre dans la constitution des engrais (engrais binaires NP, NK et engrais ternaires NPK). La teneur d'un engrais est donnée, par convention, par un groupe de 3 nombres qui représentent, dans l'ordre : pourcentage d'azote, pourcentage de P_2O_5 que donnerait le phosphore présent, pourcentage de K_2O que donnerait le potassium présent.

L'azote rentre aussi dans la constitution des acides. Citons par exemple l'acide nitrique HNO_3 très utilisé en industrie (surtout en chimie organique, on utilise l'acide nitrique très concentré et fumant de titre massique 98%).

L'acide nitrique est utilisé :

- dans l'industrie des engrais (70%), pour la fabrication des nitrates et des ammonitrates ;
- dans l'industrie des poudres et des explosifs (15%), soit par estérification des polyols (nitroglycérine, nitrocellulose), soit par nitration des composés aromatiques (nitrotoluène) ;
- en chimie organique, pour la préparation de dérivés nitrés (industrie des colorants, obtention de solvants) ;
- pour la préparation de nitrates métalliques (nitrate d'argent).

Le chlore

Le chlore est un élément assez répandu à la surface de la terre, essentiellement sous forme de chlorures. Il appartient à la famille des halogènes (fluor, chlore, brome, iode, astate) et à la troisième ligne de la classification périodique.

I- Généralités de l'élément chlore

a) Structure électronique

Le numéro atomique du chlore est $Z = 17$, sa structure électronique est donc : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

La structure électronique externe $ns^2 np^5$ est caractéristique des halogènes.

b) Isotopie

Il existe deux isotopes naturels du chlore ^{35}Cl (75.4%) et ^{37}Cl (24.6%). La masse atomique du chlore sera donc $M = 35.49 \text{ g. mol}^{-1}$.

c) Degrés d'oxydation du chlore

Tous les degrés d'oxydation sont possibles entre -I et +VII.

- I HCl (chlorure d'hydrogène), Cl^- (ion chlorure), A-Cl_x (chlorures covalents organiques ou minéraux)
- 0 Cl_2 (dichlore)
- +I HClO (acide hypochloreux), ClO^- (ion hypochlorite); Cl_2O (hémioxyde de chlore)
- +II ClO (oxyde de chlore)
- +III HClO₂ (acide chloreux), ClO_2^- (ion chlorite)
- +IV ClO₂ (dioxyde de chlore)
- +V ClO₃⁻ (ion chlorate)

+VI ClO_3 (trioxyde de chlore)

+VII HClO_4 (acide perchlorique), ClO_4^- (ion perchlorate), Cl_2O_7 (heptaoxyde de chlore)

II- Le dichlore gazeux

a) La molécule de dichlore

C'est une molécule covalente, dans laquelle la liaison Cl-Cl a pour longueur $d_{\text{Cl-Cl}} = 1.99\text{\AA}$ et chaque atome de chlore a trois doublets non liants. C'est une molécule relativement stable puisque l'énergie de la liaison est $E_{\text{Cl-Cl}} = 242 \text{ kJ. mol}^{-1}$.

La molécule étant symétrique, elle n'a pas de moment dipolaire.

b) Propriétés physiques

Le dichlore est un gaz jaune-verdâtre (d'où son nom) à odeur suffocante. Il est toxique. Il est utilisé pour la stérilisation de l'eau potable ainsi que pour le blanchiment des tissus et du papier.

Ses températures d'ébullition et de fusion sont sous la pression de 1 bar : $T_{\text{ébullition}} = -32^\circ\text{C}$; $T_{\text{fusion}} : -103^\circ\text{C}$.

Il est donc facilement liquéfiable par simple compression à température ordinaire.

Le dichlore est un gaz légèrement soluble dans l'eau.

Remarques : Notre corps contient relativement peu de chlore, mais ne saurait s'en passer. La carence en chlore provoque la fatigue générale. Nul besoin de chercher le chlore. Nos besoins sont couverts par notre alimentation.

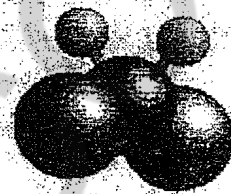
L'eau - H₂O

I - La molécule H₂O

En utilisant la méthode VSEPR on trouve que cette molécule est tétraédrique avec 2 doublets non liants (type AX₂E₂, les doublets sont en rouge)

Les études spectroscopiques ont montré que la distance $d_{O-H} = 0.96 \text{ \AA}$ ($\sum_{lc} 1.19 \text{ \AA}$) avec $\alpha = 104.5^\circ$

La méthode VSEPR a été décrite dans la partie dédiée à la Liaison Chimique. (en S₂)



II - Etat physique - Constantes physiques.

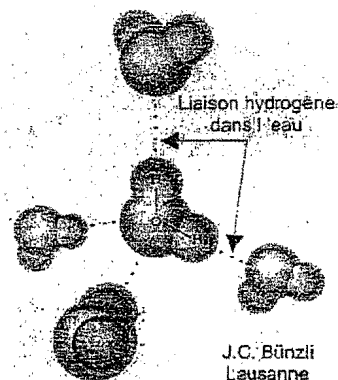
1. Eau vapeur : les propriétés de la molécule H₂O sont essentiellement celles de l'eau vapeur.

La vapeur d'eau surchauffée (200-800°C) est un réactif industriel (cracking du pétrole) et un vecteur d'énergie (machines à vapeur, turbines des centrales électriques).

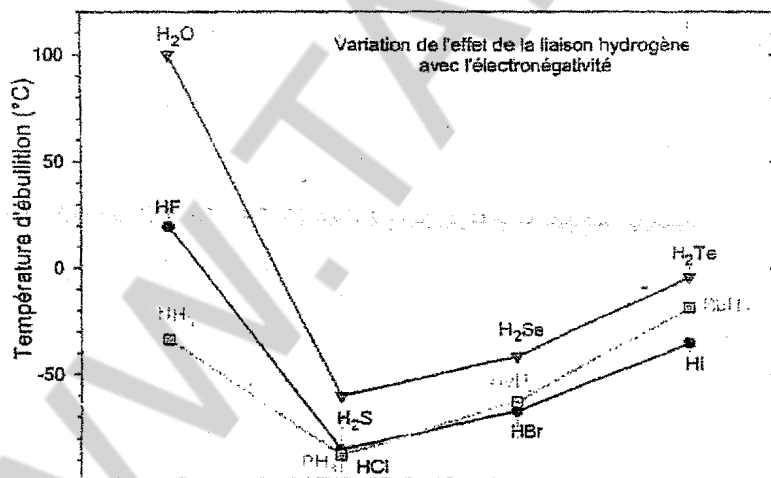
2. Eau liquide - Importance de la liaison hydrogène

Les températures de changement d'état de l'eau caractérisent l'importance des associations intermoléculaires dues à la liaison hydrogène. On rappelle que dans la série des dérivés hydrogénés des non-métaux, les températures d'ébullition (fusion aussi) ainsi que les énergies de liaison des molécules rendent bien compte des conséquences de la variation de la structure électronique des non-métaux (l'électronégativité décroît quand Z augmente).

	HF	H ₂ O	NH ₃
Electronégativité (Pauling)	4	3.5	3.0
Energie de liaison kJ mol ⁻¹	42	29	8



L'eau est donc un milieu dans lequel les molécules d'eau sont très associées ce qui relève notamment les températures de changement d'état.

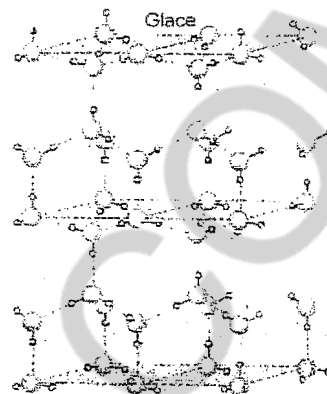


Dans les dessins ci-contre des liaisons hydrogène, les doublets non-liants ne sont pas représentés, mais il est bien entendu que la liaison hydrogène s'établit entre un hydrogène et le doublet non-liant d'un oxygène de la molécule voisine.

La masse volumique de l'eau varie avec la température ($\rho = 0.999 \text{ g.cm}^{-3}$ à 0°C, maximale à 4°C).

3. Eau solide (glace) : la densité diminue $d = 0.916$.

On connaît de nombreuses structures cristallines (le motif cristallographique moyen dérive cependant de la molécule tétraédrique associée à ses voisines par 2 liaisons hydrogène de 1.8 Å à 2.0 Å). Là encore, l'activité des doublets non liants se manifeste en renforçant la cohésion.

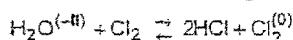
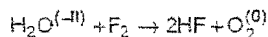


J.C. Bünzli - Lausanne

III - Propriétés chimiques.

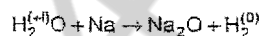
1. Réactions d'oxydo-réduction

- Oxydation de l'eau : c'est l'oxygène qui se fait oxyder



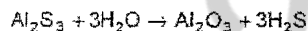
réaction catalytique à 400°C (procédé Deacon-Shell)

- Réduction de l'eau : c'est l'hydrogène qui se fait réduire



2. Réactions d'hydrolyse : c'est l'action des espèces dissociées de l'eau

- Hydrolyse d'un sel



- Estérification en milieu acide



3. Réactions d'hydratation : formation de composés définis que l'on peut normalement cristalliser.

Exemple : CoCl_2 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (en fait $(\text{Co}[\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Les hydrates sont des composés définis peu stables thermiquement dont la couleur et les propriétés physiques vont dépendre des complexes réellement formés.

IV - L'eau, molécule polaire.

1. Activité des doublets non-liants

- Rôle de la constante diélectrique ($\epsilon/\epsilon_0=87$) sur l'énergie de liaison électrostatique ($E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qq'}{r^2}$), l'énergie de liaison électrostatique d'un composé ionique plongé dans l'eau est divisée par 87, les forces de répulsion électrostatiques deviennent prédominantes et les ions se dispersent dans l'eau. C'est la dissolution.

- Solvatation des cations après destruction des liaisons hydrogène, formation de complexes (éléments de transition)

Cet aspect a déjà été étudié en Atomistique.

2. Auto-dissociation de l'eau :

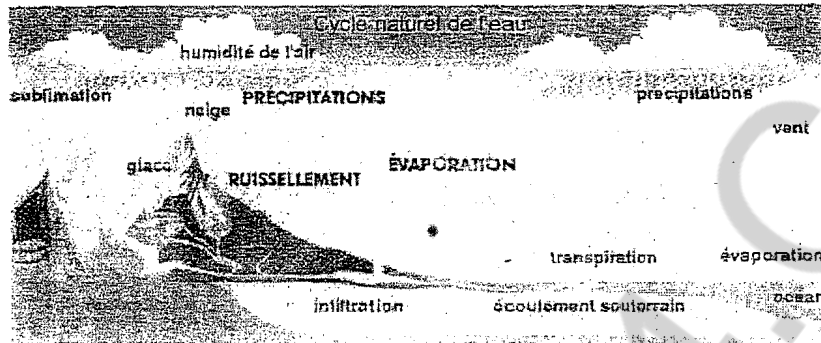
Milieu aqueux, solvant protonique essentiel (milieu minéral et biologique) $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$,

le proton H^+ se fixe sur un des doublets non-liants d'une molécule d'eau qui le transporte sous forme de l'ion hydroxonium tétraédrique H_3O^+ .

Les propriétés du milieu aqueux (acidimétrie, complexes, systèmes redox) ont déjà été largement détaillées en cours

V - L'eau milieu naturel

Constituant essentiel de la matière vivante (>70% du corps humain, >90% des plantes).



1. Différents types d'eau

- eau de pluie : contient des gaz dissous (CO_2 , SO_2 , NH_3 , ...)
 pluies acides (CO_2 , SO_2 d'origine industrielle et automobile)
- eau de ruissellement, elle contient : des sels minéraux et des gaz dissous
 des suspensions colloïdales (hydroxydes...),
 des particules (sable, déchets organiques, microbes etc..).

2. Potabilité de l'eau

- les critères: goût, stérilité, aspect, salinité (dureté)
- Titre Hydrotimétrique (dureté de l'eau) en °TH: $1^\circ \text{TH} \equiv 10 \text{mg.l}^{-1} \text{CaCO}_3$

10°TH	20°TH	30°TH	Le Mans et sa région
Eau douce		Eau dure	$\geq 30^\circ \text{TH}$

Localement, l'eau est donc très "dure". (en France)

- Sels fréquents :

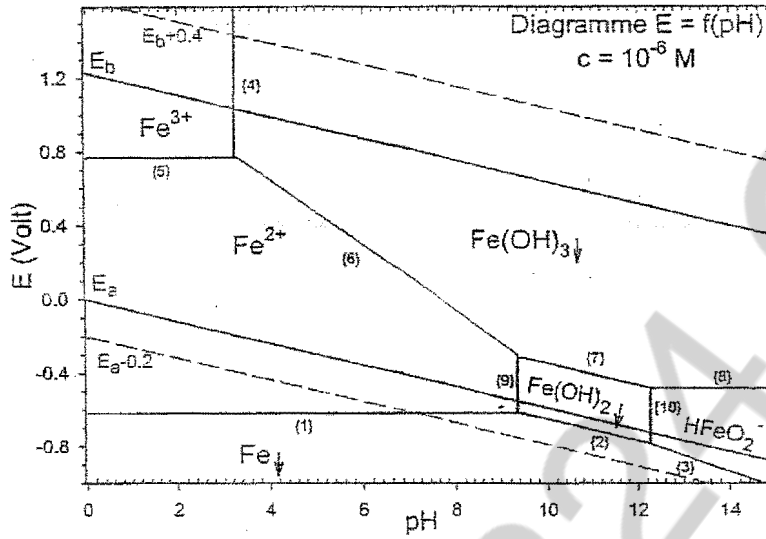
CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Fe^{3+}

 attention aux anions oxydants comme les nitrates provenant des activités agricoles et des élevages intensifs.
- Stérilisation par oxydation avec Cl_2 ou NaOCl (goût d'eau de javel), ozone ou par irradiation UV
- Goût, aspect : importance de la décantation et de la filtration.

3. L'eau et la corrosion

- Dépôts calcaire :
 - ◊ Calcaire CaCO_3 déposé par décomposition de l'hydrogencarbonate de calcium $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$,
 Voir le cours sur la précipitation et la solubilité des sels
 (dissolution par des solutions acides faibles comme l'acide acétique ou l'acide citrique).
 - ◊ tartre CaSO_4 (très dur et isolant thermique formé dans les circuits de chauffage, difficile à décomposer).
- Corrosion métallique :
 un métal M est corrodé dès que sa concentration dissous dans l'eau dépasse $10^{-6} \text{mole.l}^{-1}$.
 Par exemple, dans le cas de la formation de la rouille, les équilibres qui conduisent à la corrosion du fer sont les suivants:
 - ◊ Le fer est oxydé en milieu acide par H^+ : $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$
 - ◊ Puis l'oxygène dissous dans l'eau oxyde le fer (+II) en fer (+III): $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$

Diagramme de corrosion du fer en milieu aqueux



Le diagramme de corrosion du fer ($c=10^{-6} \text{ M}$) montre ainsi que le fer se corrode à l'air en milieu humide : si $4 \leq \text{pH} \leq 12$.

La corrosion cesse si le résultat est adhérent et oxydé, c'est pour cela que l'on réalise des oxydations chimiques par phosphatation ou par chromatisation .

Structures de la glace (eau H₂O solide)

I- Structure de la glace – III (cubique)

Dans le diagramme d'état pression – température de l'eau, 11 structures stables sont connues pour l'eau à l'état de glace. Seule, l'une d'entre elles, désignée sous le nom de glace – III, présente une symétrie cubique. Cette variété se forme, à $T \cong 0^\circ\text{C}$, pour des pressions de l'ordre de 3 kbar (3000 atm). Cette structure dérive de celle de la blende ZnS. Le réseau des atomes d'oxygène est de type carbone diamant ou silicium (cubique à faces centrées + occupation de la moitié des sites tétraédriques, c'est-à-dire que l'oxygène prend la place du zinc et du soufre de la blende ZnS). Donc $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot 1 = 8$ atomes d'oxygène par maille, les atomes d'hydrogène se placent entre deux atomes d'oxygène directement liés, soit 16 atomes d'hydrogène par maille. Le nombre de motifs H₂O est donc $Z = 8$ H₂O par maille. H₂O (glace –III) est considéré comme un composé anticristoballite SiO₂. Si est remplacé par O, O de SiO₂ est remplacé par H et on obtient la maille de H₂O (glace –III) cubique.

$$\text{coord (O/H)} = 4 \text{ et coord (H/O)} = 2.$$

$$V = a^3$$

$$d(\text{O-O}) \text{ H}_2\text{O glace – III} = d(\text{Zn-S}) \text{ blende} = d(\text{Si-Si}) = d(\text{C-C}) \text{ diamant}$$

$$= \frac{a\sqrt{3}}{4} = 2,604\text{\AA} = 2 d(\text{O-H}) = 2 [R(\text{O}) + R(\text{H})], \text{ donc}$$

$$a (\text{H}_2\text{O glace – III}) = \frac{8\sqrt{3}[R(\text{O}) + R(\text{H})]}{3} = 6,013\text{\AA}.$$

$$\rho_{\text{III}} = \frac{ZM}{NV} = 1,1\text{g.cm}^{-3}$$

II- Structure de la glace - I (hexagonale)

Comme pour ZnS, la glace possède une variété hexagonale, la glace - I. Celle - ci s'avère la forme stable dans les conditions normales de température et de pression ($T = 0^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ bar} = 1 \text{ atm}$). Comme la glace - III dérive de la blende, la glace - I dérive de la würtzite par occupation, ici encore, des positions du zinc et du soufre par des atomes d'oxygène (empilement hexagonal compact + occupation de la moitié des sites tétraédriques). Par conséquent, la pseudo-maille (le $1/3$ de la maille hexagonale compacte) de la glace - I possède $12/3 = 4$ atomes d'oxygène, les atomes d'hydrogène se placent toujours entre deux atomes d'oxygène directement liés, ce qui conduit à un total de $7 \cdot 1 + 4 \cdot \frac{1}{4} = 8$ atomes d'hydrogène. Le nombre de motifs H_2O est donc $Z = 4 \text{ H}_2\text{O}$ par pseudo-maille.

coord (O/H) = 4 et coord (H/O) = 2.

$$V_{\text{pseudo-maille}} = \frac{V_{\text{maille}}}{3} = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$d(\text{O-O})_{\text{H}_2\text{O}} \text{ glace - I} = 3c/8 = 2 d(\text{O-H}) = 2 [R(\text{O}) + R(\text{H})] = 2,77\text{\AA}.$$

$$\Rightarrow c(\text{glace - I}) = \frac{16[R(\text{O}) + R(\text{H})]}{3} = 7,386\text{\AA}.$$

$$\text{or } \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \Rightarrow a(\text{glace - I}) = c \sqrt{\frac{3}{8}} = 4,523\text{\AA}.$$

$$\rho_I = \frac{ZM}{NV} = 0,914\text{g.cm}^{-3}$$

$d(\text{O-O})_{\text{glace - III}} = 2,604\text{\AA} < d(\text{O-O})_{\text{glace - I}} = 2,77\text{\AA}$, donc

$d(\text{O-O})$ glace - III est la plus courte : glace - III est stable sous haute pression ($P = 3 \text{ kbar} = 3000 \text{ atm}$) à 0°C .

Calcul de l'énergie de la liaison hydrogène dans H_2O glace - III = $E_{\text{liai}}(\text{O}\dots\text{H})$.

Chaque oxygène donne deux liaisons hydrogène $\text{O}\dots\text{H}$, donc

$$E_{\text{liai}}(\text{O}\dots\text{H}) = -\frac{1}{2} \Delta H^\circ_{\text{sublimation}}(\text{glace - III}) = -\frac{51}{2} = -25,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

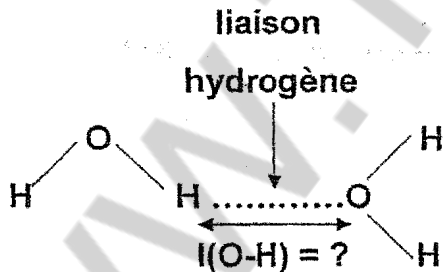
Compacité (glace I ou III) $\neq 74\%$: la maille de la glace I ou III est non compacte. *(et aussi à cause de la liaison hydrogène)*

$x(\text{O}) = 3,44$ et $x(\text{H}) = 2,2$ (relation de Pauling) :

$$I(\text{O-H}) = 100 \left(1 - e^{-\frac{|x_{\text{O}} - x_{\text{H}}|^2}{4}} \right) = \text{ionicté} = 31,92\% : \text{donc } 68,08\% \text{ de la liaison O-H est covalent (31,92\% est ionique).}$$

- Calcul de la longueur de la liaison hydrogène = $I(\text{O-H})$

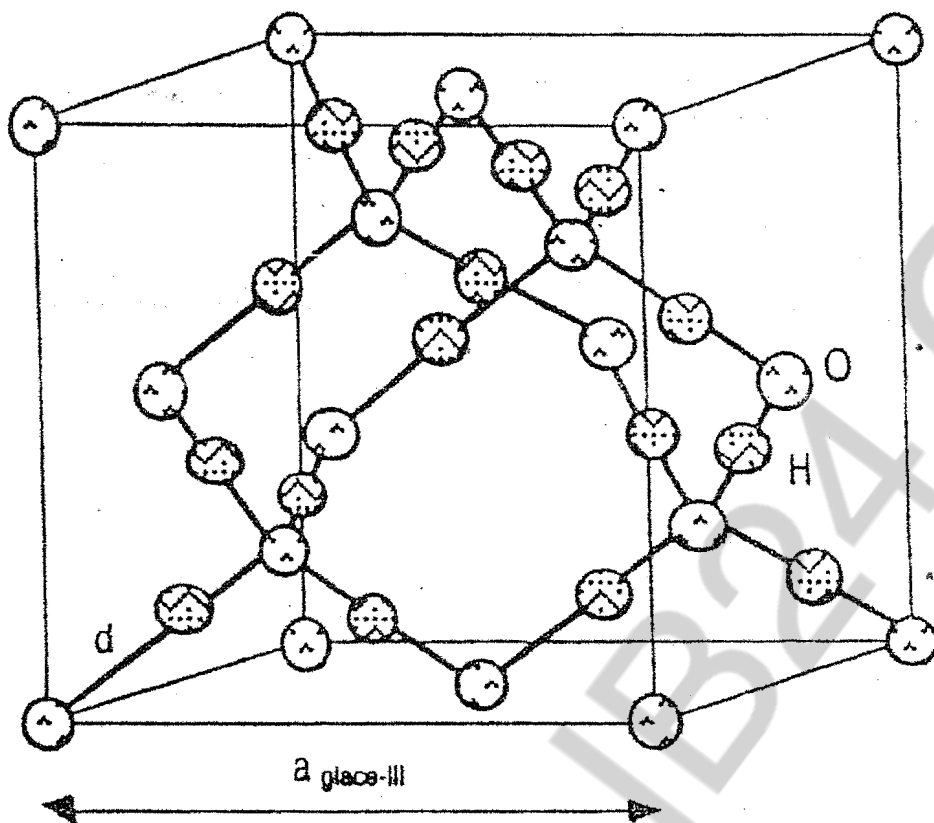
$d(\text{O-O}) \text{ H}_2\text{O} \text{ glace - I} = 2,77 \text{ \AA}$. $d(\text{O-H}) \text{ H}_2\text{O} = 0,97 \text{ \AA}$ (donnée).



$$[d(\text{O-O}) \text{ H}_2\text{O} \text{ glace - I}] = [d(\text{O-H}) \text{ H}_2\text{O}] + I(\text{O-H})$$

$$I(\text{O-H}) = [d(\text{O-O}) \text{ H}_2\text{O} \text{ glace - I}] - [d(\text{O-H}) \text{ H}_2\text{O}] = (2,77 - 0,97) \text{ \AA}$$

$$I(\text{O-H}) = 1,8 \text{ \AA} = \underline{\text{longueur de la liaison hydrogène.}}$$



Maille glace-III.

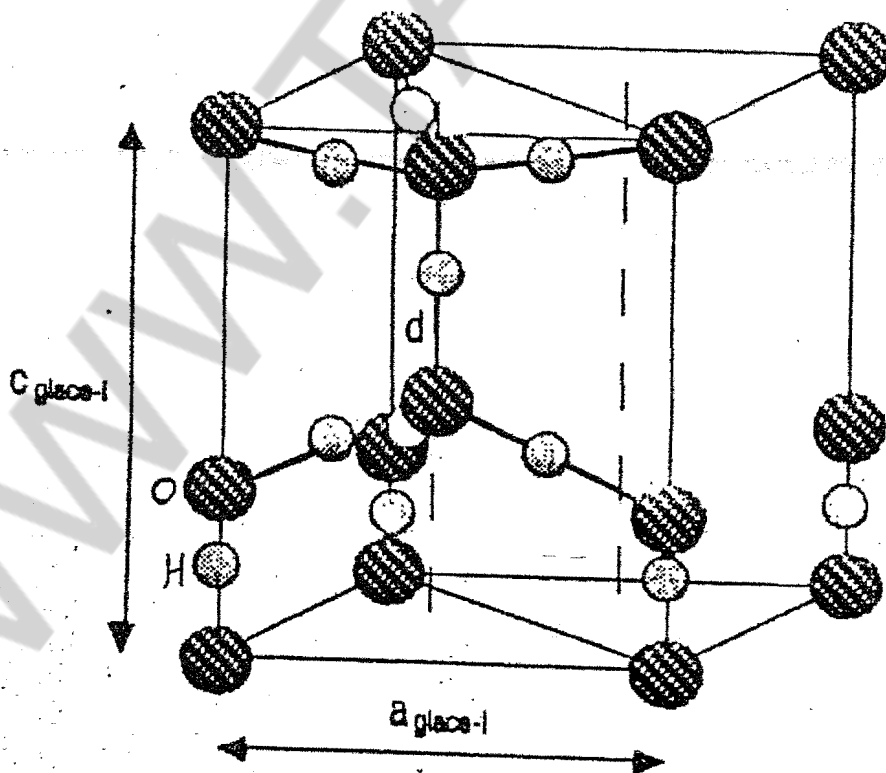


Diagramme d'état de l'eau

L'eau de l'atmosphère

En étudiant le cycle de l'eau on constate que le cycle complet suit l'évolution suivante :

- Origine de la vapeur d'eau : celle-ci provient de l'évaporation des océans, des lacs, des rivières, etc; de la sublimation des glaces et de la neige; de l'évaporation des précipitations et de l'évapo-transpiration des animaux et des végétaux
- Diffusion de la vapeur d'eau dans l'atmosphère
- Condensation de la vapeur d'eau (formation des nuages)
- Formation des précipitations, Répartition des précipitations (pluviométrie)
- Ecoulement des eaux et des glaces vers la mer (hydrologie)

Tous ces modes de transfert ne sont pas étudiés par la météorologie, aussi nous nous limiterons aux phénomènes se rattachant à ce dossier, à savoir les différents changements d'état, tandis que les précipitations seront abordées dans un chapitre séparé.

L'atmosphère contient de l'eau sous trois formes bien connues :

- Gazeuse : la vapeur d'eau qui, aux pressions ordinaires peut-être considérée comme un gaz parfait
- Liquide : dans les nuages et les précipitations
- Solide : les cristaux de glace et les précipitations solides (neige, grêle)

Changements d'état de l'eau

Au cours de physique nous avons tous appris que l'eau existait sous différentes formes caractérisées par des états physiques différents : solide, liquide ou gazeux en fonction de la température et de la pression. Il existe un quatrième état, celui de plasma que nous n'aborderons pas ici (mais plutôt en physique quantique et en cosmologie).

Ces états n'altèrent que superficiellement les propriétés de l'eau. Liquide, gazeuse ou solide, si vous la mettez en bouche elle présente toujours le même goût et conservera ses propriétés. En aucun cas ces différents états altèrent la structure physique de la molécule d'eau; seule l'agencement de sa structure atomique est modifiée en fonction de la température et de la pression ambiante.

1. La fusion

Il s'agit du passage de l'état solide à l'état liquide. La fusion s'effectue à température constante et nécessite une certaine quantité de chaleur appelée "chaleur latente de fusion". Cette chaleur latente de fusion se définit comme la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer un gramme d'un corps de l'état solide à l'état liquide sans variation de température. La valeur latente de fusion de la glace est de 80 calories/g.

2. La congélation

Il s'agit du passage de l'état liquide à l'état solide. Ce phénomène, inverse du précédent, s'effectue avec libération d'une quantité de chaleur égale à la chaleur latente de fusion.

Ce phénomène a des conséquences importantes : il est la cause, lors des hivers rigoureux, de l'éclatement des roches poreuses (d'où l'expression "geler à pierre fendre").

Lorsqu'on refroidit l'eau jusqu'à une température inférieure à sa température de solidification, elle peut encore rester liquide. Dans ce cas on dit qu'il y a surfusion. Ce phénomène est très fréquent dans l'atmosphère. L'état de surfusion cesse parfois par simple agitation et toujours par introduction d'un cristal dans le liquide surfondu ou par choc avec un corps étranger.

3. La vaporisation

Il s'agit du passage de l'état liquide à l'état gazeux. La vaporisation d'un liquide nécessite une certaine quantité de chaleur appelée "chaleur latente de vaporisation". La chaleur latente de vaporisation est la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer un gramme d'un corps de l'état liquide à l'état gazeux sans variation de température. La chaleur latente de vaporisation de l'eau est de 537 calories/g. Cela correspond à peu près à la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un demi-litre d'eau de 1°C.

Lorsqu'on provoque la vaporisation d'un liquide dans un milieu clos, on remarque qu'à un moment donné le cycle de vaporisation s'interrompt. Il se manifeste lorsque l'espace clos renferme la quantité maximale de vapeur qu'il peut contenir en fonction de la température et de la pression. La vapeur en contact avec ces excès de liquide est appelée valeur saturante. La pression exercée par cette vapeur saturante est dénommée "pression maxima de vapeur" ou encore "tension de vapeur saturante".

La tension de vapeur saturante :

- est indépendante du volume offert au système
- augmente avec la température
- est indépendante de la présence d'un autre gaz.

L'évaporation est une vaporisation lente. Elle se produit à toute température et uniquement à la surface libre du liquide.

La vitesse d'évaporation d'un liquide donné est proportionnelle à la surface du liquide et à la différence entre la tension de vapeur saturante et la tension actuelle de la vapeur au-dessus du liquide.

Enfin, l'évaporation cesse lorsque la tension actuelle de la vapeur devient égale à la tension de vapeur saturante.

4. La condensation

Il s'agit du passage de l'état gazeux à l'état liquide. Ce phénomène, inverse du précédent, s'effectue avec libération d'une quantité de chaleur égale à la chaleur latente de vaporisation.

La condensation peut intervenir par diminution de température, par augmentation de la tension de vapeur ou les deux simultanément.

Dans l'atmosphère, la transformation de la vapeur en eau liquide ne peut s'effectuer qu'en présence de noyaux de condensations, des impuretés qui permettent de précipiter la réaction. Expliquons ce phénomène.

Une gouttelette d'eau élémentaire est composée d'un nombre considérable de molécules (plusieurs centaines). Il est nécessaire que le milieu air-vapeur contienne un individu capable de fixer les molécules rapidement et en grand nombre; c'est le noyau de condensation.

En produisant en laboratoire des détente adiabatiques successives, on peut observer un brouillard de moins en moins dense. En filtrant au préalable l'air à travers un coton, on obtient de fortes sursaturations sans aucune condensation. On démontre ainsi que le noyau de condensation est nécessaire comme support de la goutte d'eau.

On est en revanche encore mal renseigné sur sa nature. Nous savons qu'il existe plusieurs facteurs capables de produire ce type de noyaux :

- Ceux ayant une origine terrestre :
 - le sol et le sous-sol (origine continentale)
 - la surface de la mer (sels marins)
 - les incendies et les foyers de combustion industriels
 - l'activité volcanique
- Ceux ayant une origine extra-terrestre :
 - le bombardement cosmique et le rayonnement solaire

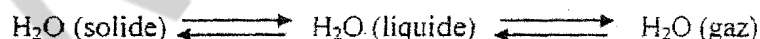
On pense que les noyaux peuvent être soit des corpuscules solides (sels et autres poussières), éventuellement électrisées, soit des ions atmosphériques. Cette deuxième explication a l'avantage de justifier l'absence de fortes sursaturations dans la haute troposphère où les noyaux de condensation d'origine terrestre pénètrent difficilement.

5. La sublimation

Il s'agit du passage de l'état gazeux à l'état solide et inversement. Ce phénomène s'observe aux températures négatives pour de très faibles tensions de vapeur. Il s'effectue sans passage par l'état liquide.

En météorologie, le passage de l'état solide à l'état gazeux est souvent appelé l'évaporation.

En résumé, en fonction de la température et de la pression, on peut tracer les courbes obtenues expérimentalement et séparer les différents états de l'eau dans la phase pure; c'est le diagramme ou courbe d'état. Le point d'intersection des trois courbes est dénommé le "point triple".



Variance = 3 - 2 + 2 - 3 = 0. Le système est invariant (point triple) : la pression, la température et la composition sont parfaitement définies.

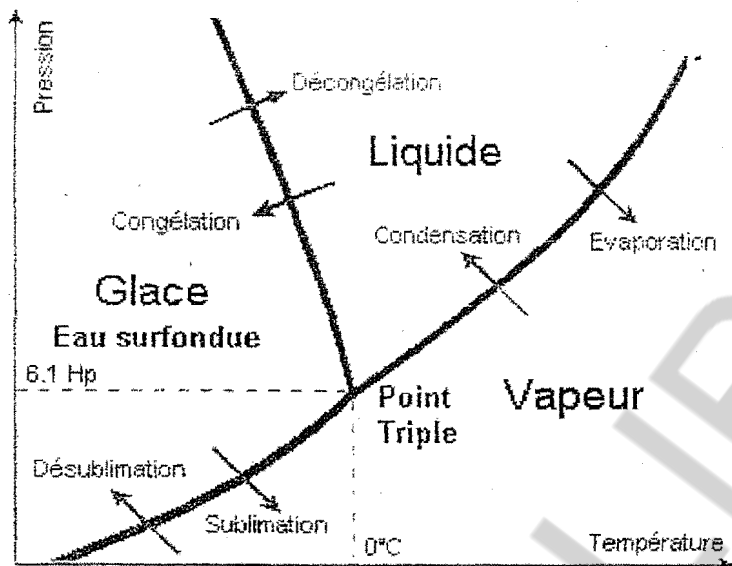


Diagramme des différents changements d'état. En pratique, si nous analysons le bilan énergétique de la Terre, on découvre que chaque année à peu près 400000 km^3 de l'eau des océans passent dans l'atmosphère sous forme de vapeur. A l'altitude et au lieu où les nuages se condensent, chaque gramme de cette vapeur libère 537 calories. On comprend mieux ainsi comment l'immense réservoir thermodynamique de l'atmosphère commande le climat.

Diagramme d'état de l'eau.

Préparation du Silicium

I- Généralités

1. L'élément silicium

Le silicium appartient à la même famille que le carbone (colonne IVb de la classification périodique).

C'est un élément, qui comme le germanium est intermédiaire entre les non-métaux (B, C, N, P, As) et les métaux (Al, Ga, Sn, Sb).

Le silicium a pour numéro atomique $Z = 14$. Sa structure électronique est donc $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

Il possède trois isotopes naturels de nombre de masse 28 (92.3%), 29 (4.7 %) et 30 (3%).

Sa masse atomique est donc $M = 28.09 \text{ g. mol}^{-1}$.

2. Le corps pur silicium

Le silicium, de même structure électronique externe que le carbone, a une structure cristalline analogue à celle du diamant. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées, avec occupation d'un site tétraédrique sur deux..

La distance entre deux atomes de silicium est $d(\text{Si-Si}) = 2.34 \text{ \AA}$.

La masse volumique du silicium est égale à 2.330 g. cm^{-3} .

Les températures de fusion et d'ébullition sont respectivement $T(\text{fusion}) = 1410^\circ\text{C}$ et $T(\text{ébullition}) = 2355^\circ\text{C}$, sous la pression de 1 bar.

Intermédiaire entre métaux et non métaux, le silicium a un aspect métallique.

Sa conductivité électrique à l'état pur (conductivité intrinsèque) n'est pas négligeable.

	Conductivité en S. m^{-1} ($\text{S} = \text{Siemens}$)
silicium	$3,8 \cdot 10^{-4}$ à 300 K
diamant	de l'ordre de 10^{-15}
cuivre	$6 \cdot 10^6$

Cette conductivité intrinsèque varie rapidement avec la température (0.078 S. m^{-1} à 400 K).

3. Etat naturel

Le silicium est, après l'oxygène, l'élément le plus abondant en masse dans la croûte terrestre : 26% environ.

Tableau : Abondance relative des principaux éléments (% en masse) dans la croûte terrestre (lithosphère, hydrosphère, atmosphère).

O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	H	Ti	Cl	C
49.6	26.0	7.4	4.4	3.3	2.5	2.4	1.9	0.9	0.6	0.2	0.2

Il est présent sous les formes suivantes :

- Silice SiO_2 (quartz, calcédoine...),
- Silicates et aluminosilicates, principaux constituants des argiles et des roches magmatiques (granite) ou volcaniques (basalte).

4. Utilisation du silicium et de ses dérivés

Le quartz est utilisé en optique (lames cristallines), en électricité (quartz piézoélectrique). La silice amorphe (verre de silice) sert à fabriquer des revêtements réfractaires, des optiques spéciales (transparentes dans l'ultra-violet).

Les silicates sont les constituants des ciments, des verres, de la céramique; certains sont utilisés comme lubrifiants (talc), comme isolants (amiante), comme échangeurs d'ions (zéolithes). Certaines pierres semi-précieuses, utilisées en joaillerie, sont soit de la silice (améthyste), soit des silicates ou des aluminosilicates (béryl, émeraude, aigue-marine, grenat, topaze...).

Le silicium est utilisé en métallurgie sous forme d'alliages (ferro-silicium, alliages avec l'aluminium), en chimie organique (préparation des silicones), en électronique (obtention de semi-conducteurs).

Selon les utilisateurs, la pureté exigée pour le silicium varie énormément :

- 1 à 2 % d'impuretés en métallurgie.
- 0.01 à 10^{-4} % en chimie organique,
- 10^{-9} à 10^{-11} % en électronique.

Il sera donc nécessaire de procéder à une purification très poussée pour la fabrication du silicium destiné à l'électronique.

II- Obtention du silicium

La matière première utilisée est la silice SiO_2 . La formation de silice par la réaction : $\text{Si} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2$ est une réaction très exothermique.

Par suite, la réduction de la silice sera très difficile et nécessitera l'emploi de réducteurs énergiques.

1. Obtention du ferro-silicium

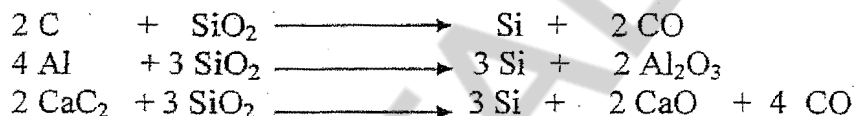
L'industrie prépare des ferro-siliciums contenant de 10 à 95% de silicium. Pour cela, on traite la silice au four électrique, en présence de carbone et de l'oxyde de fer.

Il est possible, à partir des ferro-siliciums, d'obtenir du silicium. On chauffe l'alliage à 95% avec 20 à 30 fois sa masse de zinc ou d'aluminium ; le silicium cristallise par refroidissement. Une attaque par HCl donnera du silicium impur (97 à 98%).

2. Obtention directe du silicium impur

Pour les utilisateurs en électronique, il est souhaitable d'avoir du silicium exempt de fer.

On utilisera donc comme réducteurs le carbone, l'aluminium, le carbure de calcium.



La réduction de la silice par le carbone exige que $T > 1896 \text{ K}$ (soit 1625°C environ). C'est une température très élevée qu'on peut abaisser en travaillant sous pression réduite.

Avec le carbure de calcium, la réaction ne sera possible que si $T > 1720 \text{ K}$ (soit 1450°C environ); là encore, on peut travailler sous pression réduite.

L'aluminium réduit la silice à toute température. Mais il faut travailler à haute température pour avoir une phase liquide, permettant de bons contacts entre aluminium et silice et pour éviter la protection de l'aluminium par l'oxyde formé.

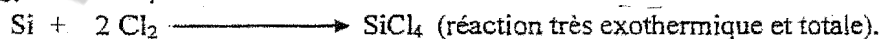
Remarquons que les réactions de réduction doivent se faire en l'absence de dioxygène pour éviter les réoxydations.

On obtient du silicium à 98% utilisable en métallurgie mais qu'il faudra purifier pour les applications chimiques ou électroniques.

III- Purification du silicium

1. Purification chimique

La purification chimique est basée sur l'oxydation, vers 300°C , du silicium par le dichlore.



L'intérêt de cette méthode est que le tétrachlorure de silicium formé a un point d'ébullition relativement bas : $T(\text{ébu}) = 57.7^\circ\text{C}$ sous 1 bar.

Les impuretés présentes avec le silicium soit sont inertes vis-à-vis du dichlore (c'est le cas de Al_2O_3), soit donnent des chlorures qui passent en phase gazeuse (cas des métaux ou de certains non métaux). La distillation fractionnée, dans des appareils en silice, permet d'obtenir $SiCl_4$ gazeux, purifié. On régénère le silicium par la réduction de $SiCl_4$ par le dihydrogène



C'est une réaction difficile qui ne se fera qu'à haute température, la température d'inversion valant 1635 K. Cette méthode de purification chimique conduit à du silicium contenant de 10^{-2} à 10^{-5} % d'impuretés. Il existe d'autres techniques de purification chimique du silicium.

- * - Passage par $SiCl_4$ et décomposition thermique de ce composé,
 - Passage par $SiHCl_3$ par action de HCl sur Si à $600^\circ C$, suivie d'une réduction par le dihydrogène en présence de silice vers $300^\circ C$.
- Elles donnent des résultats semblables.

2. Purification par fusion de zone

L'industrie des semi-conducteurs demande du silicium contenant au maximum 10^{-9} % d'impuretés. Il est donc nécessaire de purifier le silicium obtenu par voie chimique ; il faut, en particulier, éliminer les éléments donneurs p (éléments à 3 électrons périphériques : B, Al, Ga, In) et donneurs n (éléments à 5 électrons périphériques : P, As, Sb).

On utilise la purification physique : la purification par fusion de zone.

a) Principe de la purification par fusion de zone

Le principe de cette méthode est que tout se passe comme si l'impureté était plus soluble dans Si liquide que dans Si solide. A une température donnée, la phase liquide contient plus d'impuretés que la phase solide en équilibre avec elle.

b) Obtention d'un monocristal de silicium

Le silicium déjà purifié par voie chimique est fondu, sous atmosphère inerte, dans un creuset en silice. On crée un germe de cristallisation par refroidissement local du liquide. Ce germe, par rotation et par lente ascension (quelques cm par heure) hors du silicium fondu, permet d'obtenir un monocristal de silicium (pouvant atteindre jusqu'à 1 m de long et 10 cm de diamètre).

c) La fusion de zone

Si en un point du barreau, on crée une zone liquide (très mince, pour éviter la rupture du barreau), et si on déplace cette zone fondue, les impuretés vont avoir tendance à se rassembler dans cette zone et suivre son mouvement. On pourra ainsi rassembler les impuretés à une extrémité du barreau

Métallurgie du titane

I- Généralités

1. L'élément titane

Le titane a pour numéro atomique $Z = 22$. Sa structure électronique est donc $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

Il possède cinq isotopes naturels

nombre de masse	46	47	48	49	50
composition isotopique %	7.95	7.75	73.45	5.51	5.34

Sa masse atomique est donc $M = 47.90 \text{ g. mol}^{-1}$.

2. Le titane métallique

C'est un métal gris, un peu plus brillant que le fer. Il existe sous deux variétés allotropiques :

- Ti (α), cristallise dans le réseau hexagonal compact et stable jusqu'à 882°C ; sa masse volumique est voisine de 4.5 g. cm^{-3} ,
- Ti (β), cristallise dans le réseau cubique centré, stable au delà de 882°C ; sa masse volumique est voisine de 4.35 g. cm^{-3} .

La température de fusion du titane est $T(\text{fus}) = 1690^\circ\text{C}$; sa température d'ébullition est $T(\text{ébu}) = 3260^\circ\text{C}$.

3. Etat naturel

Le titane est relativement abondant à la surface de la terre; il représente environ 0.6% en masse de la croûte terrestre.

Tableau : Abondance relative des principaux éléments (% en masse) dans la croûte terrestre (lithosphère, hydrosphère, atmosphère).

O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	H	Ti	Cl	C
49.6	26.0	7.4	4.4	3.3	2.5	2.4	1.9	0.9	0.6	0.2	0.2

Cependant, le titane est très disséminé dans les roches et ses minerais exploitables sont rares et bien localisés. On le rencontre essentiellement sous forme :

- de dioxyde de titane, TiO_2 , dont il existe trois variétés : le rutilé (quadratique, $d = 4.2$), la brookite (orthorhombique, $d = 4.1$) et l'anatase (quadratique, $d = 3.9$),
- de titanate de fer : c'est l'ilménite, de formule FeTiO_3 .

Les principaux producteurs sont l'Australie, la Norvège, le Canada, les U.S.A.

La production mondiale de minerai est de l'ordre de 5 millions de tonnes d'ilménite et de 0.3 millions de tonnes de rutilé.

4. Utilisation du titane

L'essentiel de la production de minerai de titane sert à l'industrie des pigments ; en effet, le dioxyde de titane est utilisé comme base colorante blanche et a remplacé comme pigment l'oxyde de zinc. Il est employé :

- dans la fabrication des peintures (50%),
- dans l'industrie du papier (20%),
- dans l'industrie des céramiques, du textile, des encres, des matières plastiques (25%).

Le reste de la production de minerai est utilisée :

- pour obtenir du titane métallique ou des alliages (4%), employés dans l'aéronautique, la construction navale, la fabrication d'électrodes utilisables en milieu corrosif,
- pour préparer du carbure de titane TiC (1%), composé dur et réfractaire.

L'intérêt du titane en métallurgie est dû :

- à une masse volumique intermédiaire entre celle de l'aluminium ($d = 2.7$) et de l'acier ($d = 7.9$),
- à des caractéristiques mécaniques comparables à celles des aciers (en particulier résistance à la rupture),

- à une très bonne résistance à la corrosion, par formation d'une couche d'oxyde TiO_2 , imperméable et insoluble.

II- Métallurgie du titane

Le minerai le plus utilisé est l'ilménite, parce que le plus abondant, mais la matière première de la métallurgie du titane est le dioxyde TiO_2 .

1. Obtention du dioxyde de titane

Il existe deux procédés permettant d'obtenir le dioxyde à partir de l'ilménite.

Dans l'un, on traite l'ilménite au four à arc, en présence de carbone ; il se forme de la fonte (FeC), Cependant que le dioxyde de titane se retrouve dans le laitier, beaucoup moins dense que la fonte; la séparation est donc facile. La réaction peut s'écrire :

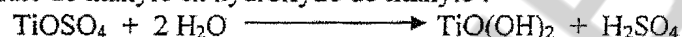


Dans ce procédé, le dioxyde se trouve mélangé aux impuretés du minerai.

Dans l'autre procédé, permettant l'obtention de TiO_2 pur, on attaque l'ilménite broyée par de l'acide sulfurique concentré et chaud ; le fer est transformé en sulfate de fer (II) ; il peut également se former du sulfate de fer (III) ; l'addition de fer métallique le transforme en sulfate de fer (II) ; le titane se retrouve sous forme de sulfate de titanyle (cation TiO^{2+}) ; le bilan de la réaction peut s'écrire :



Après filtration (élimination des insolubles) et refroidissement, on concentre la solution ; il y a précipitation de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ qu'on sépare par essorage. Un chauffage permet l'hydrolyse du sulfate de titanyle en hydroxyde de titanyle :



Après filtration, l'hydroxyde est calciné et déshydraté en dioxyde de titane.

2. Passage au tétrachlorure de titane

Le dioxyde de titane est un composé très stable. Sa réduction directe en titane métallique est impossible. Il est donc nécessaire de transformer d'abord TiO_2 . On passe alors par le tétrachlorure de titane $TiCl_4$ en réduisant le dioxyde par le carbone en présence de dichlore.



3. Réduction du tétrachlorure de titane

Il existe deux procédés de réduction du tétrachlorure de titane en titane métallique. Dans le procédé HUNTER (30% du titane préparé), on réduit $TiCl_4$ par le sodium.



Dans le procédé KROLL (70% du titane préparé), c'est le magnésium qui est utilisé comme réducteur



Le Carbone

- I- Généralités sur le carbone
- II- Le carbone graphite
- III- Le carbone diamant
- IV- Les fullerènes
- V- Structure de l'atome de carbone
- VI- Le carbone tétragonal, trigonal et diagonal
- VII- Analogies et différences entre le graphite, le diamant et le fullerène

I- Généralités sur le carbone

Le carbone de symbole atomique C est l'atome qui tient la place principale dans le monde de la structure moléculaire des organismes vivants. Fort de quatre liaisons, sa tétravalence lui confère une propriété fondamentale : être à la base d'un squelette moléculaire stable.

Le carbone comme corps pur existe dans la nature sous deux formes que sont le diamant et le graphite (charbon). Les dérivés composés de carbone sont eux très nombreux : on en dénombre aujourd'hui 15 millions. Les caractéristiques du carbone sont un numéro atomique $Z = 6$ et une masse molaire moyenne de : $M(C) = 12 \text{ g/mol}$.

Le carbone est un élément particulièrement intéressant. Deux atomes de carbone peuvent créer entre eux des liaisons variées, covalentes ou non. Les liaisons covalentes confèrent à l'atome de carbone une géométrie bien définie. Ces différentes géométries fixées expliquent l'observation des différentes formes allotropiques du carbone : graphite, diamant et fullerène C₆₀.

II- Le carbone graphite

Le carbone graphite, c'est-à-dire le charbon, est la forme la plus courante du carbone pur. Le graphite est un minéral noir et friable.

L'utilisation qui en est faite est celle de combustible. La réaction de combustion transforme le carbone en dioxyde de carbone grâce au dioxygène de l'air, avec un fort dégagement d'énergie.

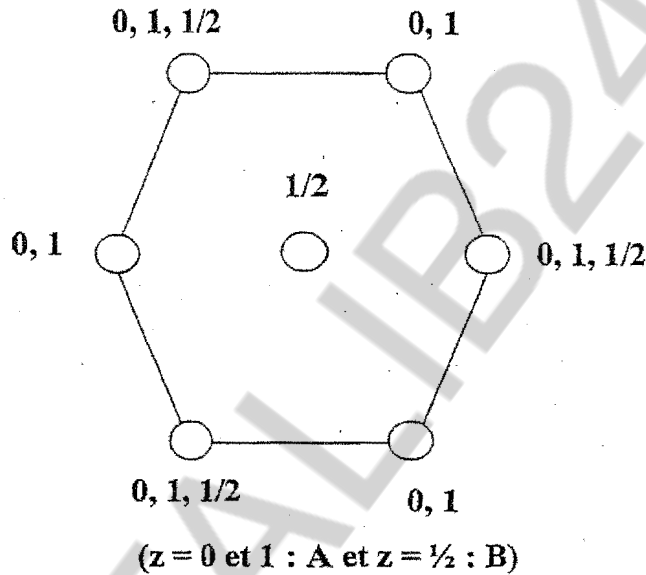
Le carbone graphite a une structure cristallographique bien connue : c'est un assemblage hexagonal. La particularité de l'assemblage est qu'il est lamellaire. La structure lamellaire du graphite est constituée par des feuillets régulièrement espacés. Il y a en effet une distance de 3,35 Å entre chaque feuillet, alors qu'à titre de comparaison, le côté de chaque hexagone mesure 1,42Å. Dans un feuillet, les atomes de carbone ont une hybridation sp^2 , identique à celle rencontrée dans les noyaux aromatiques. Ils sont disposés aux sommets d'hexagones réguliers de côté 1,42Å.

Deux feuillets consécutifs sont décalés : trois atomes d'un cycle se projettent sur des carbones du plan voisin, les trois autres atomes se projettent aux centres de trois hexagones voisins (voir figure). On obtient ainsi une

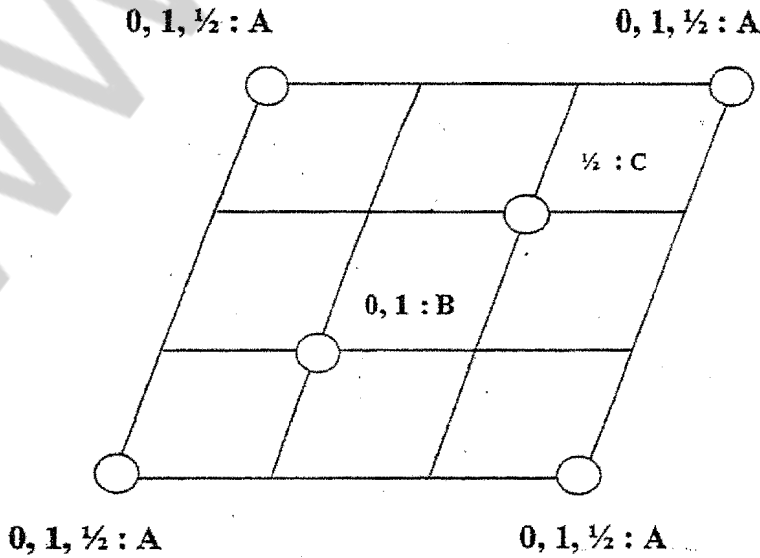
structure du type A-B-A ; il existe aussi une structure avec un double décalage A-B-C-A. La distance entre deux feuillets est $3,35\text{\AA}$. La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons de Van der Waals, c'est-à-dire que les liaisons chimiques entre deux feuillets voisins sont plus faibles.

Il est possible de décrire le carbone graphite par deux types de mailles hexagonales A-B-A et A-B-C-A.

Dans l'empilement A-B-A, le carbone graphite est hexagonal avec les paramètres : a (A-B-A) = $1,42\text{\AA}$ et $c = 6,70\text{\AA}$. Il y a quatre carbone graphite par maille ($Z = 12/6 + 3/3 + 1.1 = 4$). La projection de la structure, sur le plan xoy, est représentée ci-dessous :



Dans l'empilement A-B-C-A, le carbone graphite est hexagonal avec les paramètres : a (A-B-C-A) = $2,456\text{\AA} = a$ (A-B-A) $\cdot \sqrt{3}$ et $c = 6,70\text{\AA}$. Les coordonnées réduites des atomes sont : $(0,0,0)$; $(0,0,1/2)$; $(2/3,1/3,0)$; $(1/3,2/3,1/2)$. Il y a quatre carbone graphite par pseudo-maille ($Z' = 8/8 + 2/2 + 4/4 + 1.1 = 4$). La projection de la structure, sur le plan xoy, est la suivante :



Les électrons non hybridés forment une orbitale moléculaire délocalisée sur l'ensemble du feuillet. Elle donne au graphite une conduction électrique importante dans le plan du feuillet; par contre, dans une direction perpendiculaire aux feuillets, la conduction est très faible.

La structure lamellaire explique la faible masse volumique du graphite ($2,22 \text{ g.cm}^{-3}$), sa faible dureté, son clivage facile ainsi que ses propriétés lubrifiantes.

Rappelons que le graphite est la variété allotropique stable du carbone dans les conditions standards à 298K. Mais par chauffage et forte élévation de pression, il est possible de transformer le graphite en diamant. La réaction se fait vers 2000K, sous 15000 bar. Elle fournit les diamants industriels.

Une structure analogue à celle du graphite se rencontre dans le nitrure de bore BN (avec alternance de plans composés d'atomes de bore et de plans composés d'atomes d'azote).

Il existe d'autres composés minéraux à structure lamellaire, c'est le cas de nombreux halogénures comme $(\text{CdCl}_2)_n$, $(\text{CdI}_2)_n$, $(\text{CrCl}_3)_n$.

Dans $(\text{CdCl}_2)_n$, chaque atome de cadmium est lié à six atomes de chlorure, alors que chaque atome de chlore est lié à trois atomes de cadmium.

Les interactions qui lient deux feuillets entre eux sont non covalentes : il s'agit d'interactions dites de π -stacking dues au recouvrement orbitalaire des systèmes d'électrons π d'atomes de carbone sp^2 , ces couches sont faiblement liés et glissent facilement les uns par rapport aux autres.

La structure lamellaire du graphite permet d'insérer des molécules ou des ions : les composés d'insertion. Le graphite existe aussi sous forme rhomboédrique. L'énergie de liaison entre atomes de carbone dans le graphite est de l'ordre de celle du benzène, à peu près 310 kJ / mol . La structure du graphite est $1/3$ plus faible que celle du diamant et fait du graphite un solide anisotrope et quasi bidimensionnel.

Cette structure lamellaire fait que le graphite se sépare facilement en feuillets. Le graphite a un toucher gras; il améliore la lubrification dans les huiles dites graphitées. C'est un semi-conducteur. On l'utilise dans balais de connexion électrique des moteurs et autres machines tournantes.

Question. Pourquoi le graphite est-il noir ?

Réponse. La grande délocalisation des électrons dans le réseau implique une absorption totale.

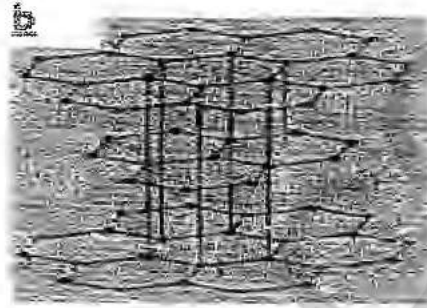
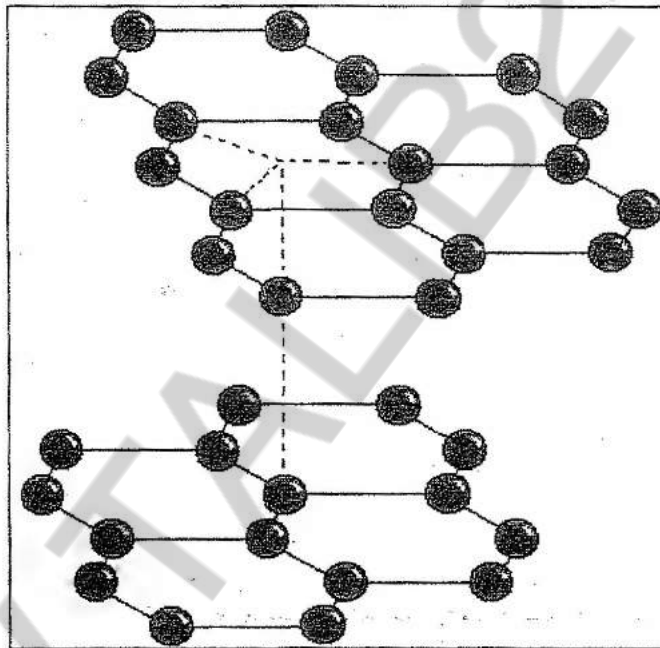


Figure 1 : graphite

a : Minéral noir b : graphite hexagonal

Carbone graphite



Carbone graphite

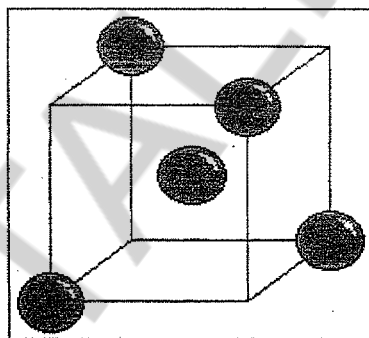
III- Le carbone diamant

Le diamant, comme le graphite, est du carbone pur. Dans le diamant minéral transparent, chaque carbone sp^3 est lié à quatre homologues. Le carbone se trouve donc au centre d'un tétraèdre régulier (voir figure) dont les sommets sont occupés par ses quatre plus proches voisins, les liaisons chimiques entre les atomes sont covalentes localisées et fortes. Cet arrangement est tellement "parfait" que le diamant est l'un des matériaux les plus durs que l'on connaisse. Le diamant est un isolant car chaque atome de carbone échange quatre liaisons et il n'y a pas d'électrons libres.

La dureté du diamant est la conséquence de deux faits : une grande cohésion et une énergie de liaison entre atomes de carbone très élevée :
 $E(\text{C-C})_{\text{diamant}} = 360 \text{ kJ / mol}$.

Le cristal de diamant peut être considéré comme une molécule unique dans laquelle les atomes de carbone sont liés à leur 4 voisins par des liaisons covalentes tétraédriques, excluant toute faiblesse entre tel ou tel motif.

La structure du diamant peut être décrite par un empilement cubique à faces centrées d'atomes de carbone, avec occupation d'un site tétraédrique sur deux. Cette structure est la même que celle de la blende (ZnS) dans laquelle les deux espèces chimiques seraient identiques. Il y a donc 8 atomes de carbone par maille. Chaque carbone de la maille se trouve entouré de quatre atomes de carbone voisins selon un tétraèdre (voir figure). La distance entre deux atomes est $d_{\text{C-C}} = 1,54 \text{ \AA}$, voisine de la longueur de la liaison C-C dans les alcanes (liaison σ). L'angle entre deux liaisons est égal à $109^{\circ}28'$. Cette structure conduit à des propriétés physiques remarquables : température de fusion très élevée (3600°C), température d'ébullition très élevée (4700°C), très grande dureté, masse volumique élevée ($3,51 \text{ g.cm}^{-3}$). Le diamant est très dense ($3,51 \text{ g.cm}^{-3}$), bien plus que la moyenne des roches de la croûte terrestre ($2,5 \text{ g.cm}^{-3}$). Le diamant a un indice de réfraction très élevé 2,41 pour la raie D du sodium.



Carbone diamant dans un cube d'arête $a/2$
(Un carbone entouré de quatre atomes de carbone voisins pour former un tétraèdre)

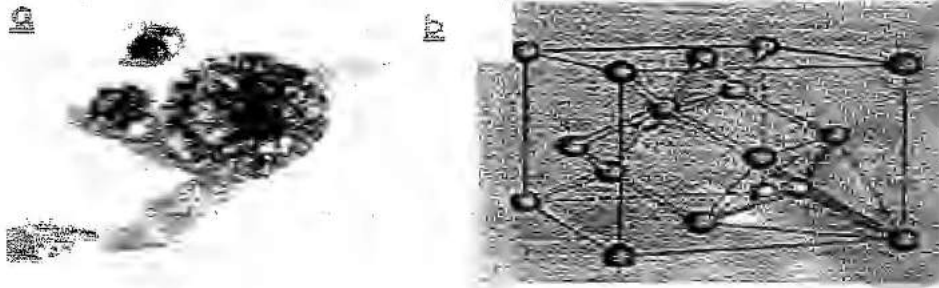


Figure 2 : Diamant

a : Minéral transparent b : Structure cristalline

Maille du carbone diamant (arête a)

Le silicium Si, le germanium Ge, l'étain gris Sn, le carbure de silicium SiC ont la même structure.

Les variétés cristallines de la silice SiO₂, ont aussi des structures tridimensionnelles. Les mailles cristallines de la silice peuvent être cubique ou hexagonale.

IV- Les fullerènes (Carbone 60 : C₆₀)

Les fullerènes "structure en "ballon de football" " sont une nouvelle forme de carbone pur découverte en 1991. La forme la plus courante des molécules de fullerène est constituée de 60 atomes de carbones (symbole chimique : C₆₀). Les fullerènes sont des structures toutes intermédiaires entre le carbone diamant et le carbone graphite. Ils se présentent sous la forme de sphères pouvant (composées uniquement de carbone) se différencier par le nombre d'atomes de carbones qui les composent, par exemple le C₆₀ ("ballon de football" : footbalène), C₄₀, C₁₂₀, C₂₀, C₁₄₀, C₂₆₀, C₉₆₀... De nombreuses recherches sont actuellement menées pour leur trouver des applications industrielles. La molécule C₆₀, fullerène, a la structure de l'enveloppe extérieure d'un ballon de football (voir figure). Le fullerène est constitué de deux types de cycles carbonés : 20 hexagones et 12 pentagones qui donnent au carbone une forme sphérique. La molécule C₆₀, fullerène, est modélisée par une sphère de rayon $r = 3,5 \text{ \AA}$ (voir figure). A température ambiante, le fullerène dont la masse volumique est de $1,65 \text{ g.cm}^{-3}$, cristallise dans une structure cubique à faces centrées ($Z = 4$) avec un paramètre de maille $a = 14,25 \text{ \AA}$. Chaque carbone a 3 voisins, la coordinence du C₆₀ est donc égale à 3. La distance la plus courte entre les centres de deux molécules voisines est $d_{\text{C}_{60}\text{-C}_{60}} = a\sqrt{2}/2 = 10,07 \text{ \AA}$. La compacité réelle du C₆₀ est $\text{Compacité} = [4 \cdot (4/3)\pi r^3] / a^3 = 0,248 = 24,8\%$.

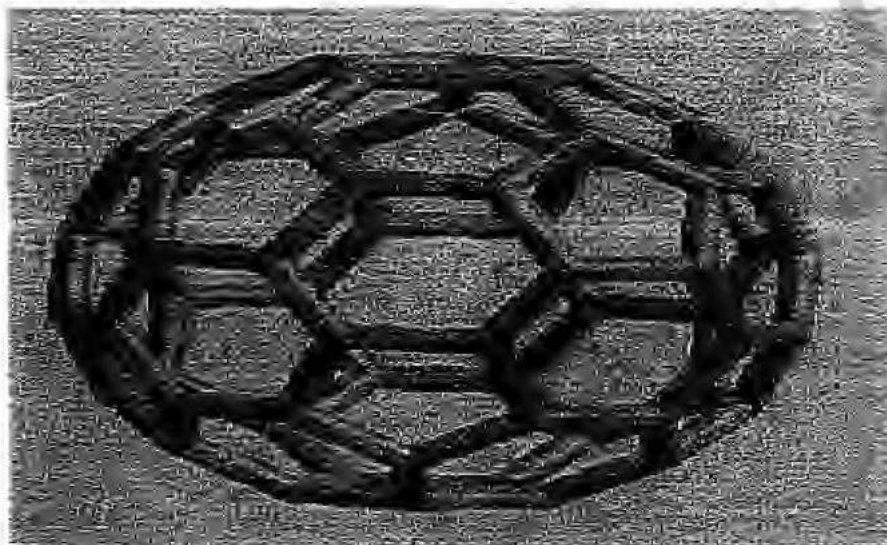


Figure 4 : Représentation schématique d'un Fullerène C₆₀.

Représentation schématique d'un fullerène C₆₀

V- Structure de l'atome de carbone

Dans la classification de Mendeleiev, le carbone se trouve sur la deuxième ligne, en sixième colonne, et porte le numéro atomique $Z = 6$. La configuration électronique du carbone est donc K^2L^4 ou $1s^2 2s^2 2p^2$. Ceci implique que quatre électrons non appariés peuvent créer des liaisons : le carbone est tétravalent.

VI- Le carbone tétragonal, trigonal et diagonal

VI- 1- Le carbone tétragonal

Les quatre liaisons du carbone peuvent être orientées selon quatre directions différentes. L'angle entre chaque liaison est de $109^{\circ}28'$.

On retrouve cette structure tétraédrique dans les molécules de type alcanes, cyclanes, ainsi que dans les groupements alkyles.

VI- 2- Le carbone trigonal

Les quatre liaisons du carbone peuvent être orientées selon trois directions. Ceci implique deux liaisons simples et une liaison double. On retrouve cette structure trigonale dans différentes familles de molécules :

avec un carbone : alcènes

avec un oxygène : aldéhydes, cétones, acides carboxyliques et dérivés

avec un azote : imine

Le carbone trigonal est plan, et les angles entre liaisons sont de 120° .

VI- 3- Le carbone diagonal

Les quatre liaisons du carbone peuvent être orientées selon deux directions. Il y a donc deux possibilités.

Deux doubles liaisons, que l'on retrouve dans une molécule courante, le dioxyde de carbone ($O=C=O$), et dans d'autres molécules plus rares, les isocyanates ($O=C=N-$), les allènes ($R=C=R'$).

Une simple et une triple liaison, que l'on retrouve dans les alcynes ($RCCR'$) et dans certaines molécules comme le cyanure d'hydrogène (HCN).

VI- 4- Le carbone sp^3

L'hybridation sp^3 correspond à la géométrie tridimensionnelle du carbone tétraédrique.

VI- 5- Le carbone sp^2

L'hybridation sp^2 du carbone correspond à la géométrie plane que l'on retrouve dans le carbone trigonal. Cette représentation permet de représenter la double liaison selon la chimie quantique.

VII- Analogies et différences entre le graphite, le diamant et le fullerène

Le graphite, le diamant et le fullerène ont beaucoup de différences et peu d'analogies entre eux. Ces résultats sont les suivants :

a- Le graphite et le diamant

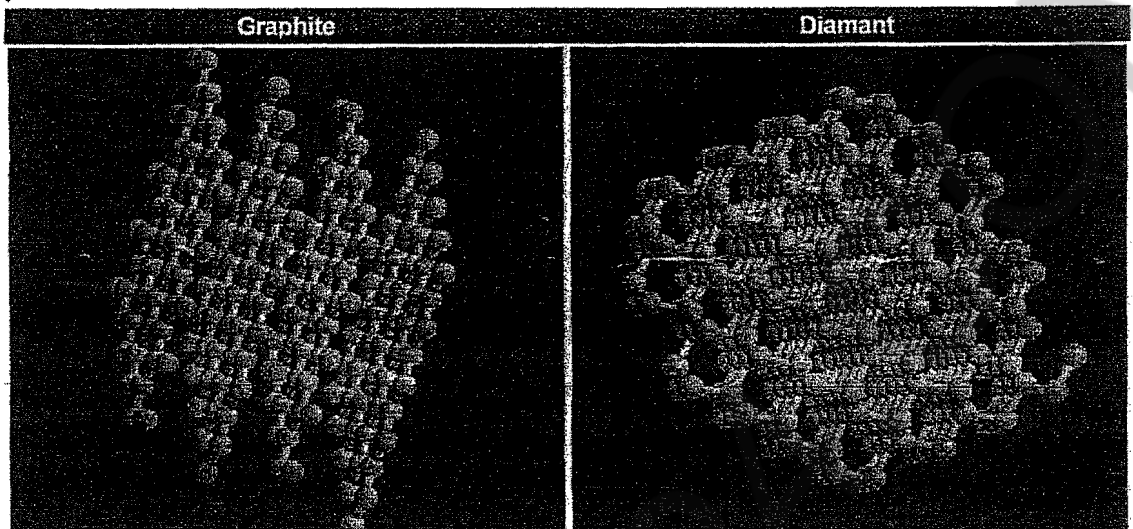
Tableau comparatif des caractéristiques (analogies et différences) du C diamant, C graphite et fullerène C60

	C diamant	C graphite	Fullerène C60
Empilement	C.F.C. et occupation de la moitié des sites tétraédriques	Hexagonal non compact (12 atomes aux sommets, 3 atomes aux milieux des arêtes selon z (occupé-vidé-occupé-vidé) et un atome au centre de la maille)	C.F.C.
Z (nombre de motifs par maille)	$8/8+6/2+4.1=8$	$12/6+3/3+1.1=4$	$8/8+6/2=4$
Paramètres de maille a et c	$a = 3,56\text{Å}$	$a=1,42\text{Å}$ $c = 6,70\text{Å}$	$a=14,25\text{Å}$
Volume (cm^3)	$a^3 = 45,118. 10^{-24} \text{cm}^3$	$3/2. \sqrt{3}. a^2 c = 35,099. 10^{-24} \text{cm}^3$	$a^3 = 2893,641. 10^{-24} \text{cm}^3$
Masse	12 g. mol^{-1}	12 g. mol^{-1}	$12.60 = 720 \text{ g. mol}^{-1}$
Rayon, r	$0,77\text{Å}$	$0,71\text{Å}$	$5,035\text{Å}$
d(C-C)	$1,54\text{Å}$	$1,42\text{Å}$	$10,07\text{Å}$
Relation entre a, r et d(C-C)	$a\sqrt{3}/4 = 2r = d(\text{C-C})$	$a = 2r = d(\text{C-C})$	$a\sqrt{2}/2 = 2r = d(\text{C-C})$
Masse volumique	$3,51 \text{ g.cm}^{-3}$	$2,22 \text{ g.cm}^{-3}$	$1,65 \text{ g.cm}^{-3}$
Compacité	34%	17%	24,8%
Coordinance	4	3	3
Hybridation	sp^3	sp^2	sp^2

Différences spectaculaires entre les deux frères (graphite et diamant)

Matériau très mou	Matériau très dur
Conducteur de courant	Isolant électrique
Conduit moyennement la chaleur	Excellent conducteur de chaleur
Opaque à la lumière visible	Transparent à la lumière visible

Mais comment expliquer toutes ces différences, alors même qu'ils sont composés d'exactly des mêmes atomes?. La raison tient à la façon dont sont arrangés ces atomes les uns par rapport aux autres. Et là, vous verrez que ces structures sont bien distinctes.



Les atomes de carbone forment des grilles à mailles hexagonales, séparées les unes des autres, comme des feuilles d'un livre.

Et là, chaque atome est fermement lié à 4 voisins proches. L'ensemble ne forme qu'un seul bloc.

Dureté : Ces structures permettent déjà de comprendre la différence de dureté. Si vous passez votre doigts sur du graphite, vous sentez une douceur grasse, due au glissement des feuillets de carbone les uns par rapport aux autres. Ils se détachent facilement. Quand vous écrivez avec votre crayon "à papier" (ou "crayon gris"), vous laissez sur votre feuille une traînée de minuscules plaquettes de graphite... Le diamant a par contre une structure très rigide. Les atomes ne sont pas bien gros, mais ils forment le réseau le plus dense du règne minéral. Attention, "dur" ne veut pas dire "solide", un diamant peut être très cassant selon certains plans privilégiés. Ne tapez pas à coup de marteau sur votre bague de fiançailles dans le seul but de démontrer pédagogiquement sa "dureté", vous pourriez être déçu...

Conduction électrique : En ce qui concerne la **conduction électrique**, il faut se souvenir qu'un courant est un déplacement d'électrons. Ce sont aussi eux qui servent de "colle" entre atomes (les liaisons...). Or, un atome de carbone peut faire 4 liaisons, elles sont donc toutes utilisées dans le cas du diamant, il n'y a plus d'électron disponible pour transporter du courant, c'est un très bon isolant. Mais chaque atome du graphite ne se lie qu'à 3 confrères, des électrons se trouvent donc en mesure de se déplacer le long du réseau cristallin.

Conduction thermique : Pour la **conduction thermique**, c'est un peu plus compliqué. Pour les métaux (conducteurs électriques), c'est essentiellement les électrons qui se chargent une fois encore du transport de la chaleur dans la matière. Dans une moindre mesure, les oscillations des atomes du réseau, qui se propagent de proche en proche y contribuent également. Le graphite étant conducteur, il est alors compréhensible qu'il conduise également la chaleur. Le diamant, lui est isolant électrique, pourtant, il conduit encore mieux la chaleur que le cuivre ou l'argent! On pourrait imaginer d'excellentes casseroles en diamant, mais je perçois certaines difficultés pratiques et financières... Si sa conduction thermique est si forte, il faut en imputer la responsabilité à la propagation des oscillations d'atomes: en effet, le réseau est si rigide et les atomes si proches, que l'efficacité du transport d'énergie en est étonnante! Ainsi, les bijoutiers peuvent reconnaître un diamant en posant leurs lèvres à sa surface: ils perçoivent alors une sensation de froid typique des bons conducteurs thermiques (comme les métaux).

Opacité : Le graphite est opaque, c'est un cas fréquent chez les conducteurs. En effet, les grains de lumière (photons) en interagissant avec le cristal communiquent leur énergie aux électrons de conduction. Et donc, ils ne survivent pas à leur traversée du milieu. Le diamant ne possède pas de tels électrons de conduction, et les vibrations des liaisons C-C ne correspondent à aucune énergie de rayonnement visible. Ainsi, la lumière traverse aisément le cristal. De plus, l'indice de réfraction du diamant est tellement élevé, que la lumière peut subir de nombreuses réflexions totales internes (si le joaillier lui a donné une forme adaptée), qui vont lui conférer tout son éclat, qui n'a rien à voir avec celui d'un morceau de verre taillé par exemple.

b- Nanotubes de carbone (exemple le Fullerène C60)

Les nanotubes de carbone, découverts en 1991 ne cessent de surprendre et d'émerveiller par leurs propriétés mécaniques et électriques. Ce sont des conducteurs parfaits susceptibles de faire des interconnexions électriques parfaites et des sources d'électrons très intenses pour les téléviseurs. Pour leurs propriétés mécaniques, on pourra en faire des cordes dont la robustesse n'aura d'égale que la légèreté. Enfin en surface, ils constituent un revêtement hydrophobe exceptionnel.

Les nanotubes de carbone sont le fer de lance de la nanotechnologie. 100 000 fois plus fin qu'un cheveu, un nanotube de carbone est 100 fois plus résistant et 6 fois plus léger que l'acier. On dit qu'un nanotube de carbone étiré depuis la Terre jusqu'à la stratosphère (12 km de long) supporterait le poids de la planète. Pour les scientifiques, il s'agit donc bien là du matériau le plus solide jamais construit.

Ses avantages ne s'arrêtent pas là : il est aussi souple et conducteur, possède d'extraordinaires propriétés thermiques, électroniques et mécaniques. Ce qui en fait un matériau particulièrement prisé des sportifs : on en trouve déjà dans les raquettes de tennis, les clubs de golf, les cadres de vélo, ou les carrosseries de formule 1.

C'est la fibre de carbone ultime" souligne Jean-Paul Salvétat, physicien au centre de recherche de la matière divisée (CNRS) "on conserve tous les avantages sans les inconvénients". Alors que la fibre de carbone est fragile, la nanotube de carbone, constitué d'une seule molécule, jouit d'une cohésion atomique parfaite. Et alors que la fibre de carbone se casse dès qu'on la courbe, le nanotube peut s'enrouler et même se tisser !

Le nanotube sous toutes ses formes

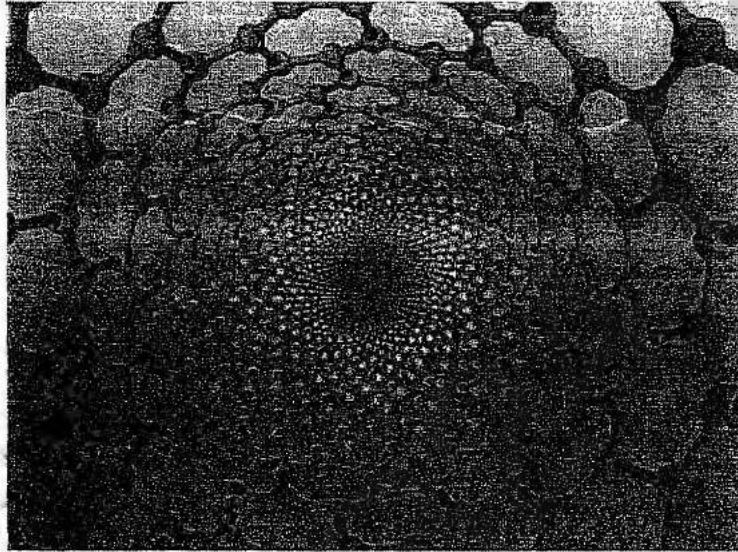
Même en mélange, on peut profiter de tous ses avantages : ajouter 3% de nanotubes à un caoutchouc synthétique multiplie par 10 sa rigidité. Les nanotubes sont aussi utilisés en poudre. Comme la surface de contact avec l'air est très grande (plusieurs centaines de mètres carrés par gramme), on envisage de l'utiliser pour le stockage de gaz (batteries de voitures à hydrogène), la catalyse chimique, ou le filtrage de polluants.

Les nanotubes ont aussi des applications dans l'électronique. Selon l'angle d'enroulement du feuillet de graphite, ils se comportent soit en conducteurs d'électricité soit en semi-conducteurs. Un câblage de nanotubes supporte ainsi des densités de courant 1000 fois supérieures à celle du cuivre.

Des écrans plats de nanotubes

Demain, des écrans de nanotubes remplaceront peut-être nos télé LCD et plasma. Des chercheurs du CEA ont réussi à fabriquer un écran plat de télévision en faisant pousser un nanotube en face de chaque pixel de l'écran. Le nanotube conduit les électrons directement au bon endroit. Sa production industrielle est d'ores et déjà lancée : Applied Nanotech a formé en 2003 un consortium avec Canon pour le développement d'écrans à émission de champ de nanotubes.

Bref, le nanotube de carbone n'a pas fini de nous étonner : des chercheurs de l'université du Kentucky ont découvert qu'on pouvait faire passer de l'eau 10 000 à 100 000 fois plus vite dans des membranes de nanotubes. D'autres ont réussi à fabriquer une surface plus adhésive qu'une patte de lézard (un modèle pour les scientifiques) en tapissant une surface polymère de "poils" de nanotubes.



Le nanotube est une feuille de graphite formée d'atomes de carbone et enroulée sur elle-même comme un cigare. Les atomes sont disposés en réseau hexagonal, en nid d'abeilles, et à chaque extrémité se trouve une demi-molécule de fullerène (une molécule est constituée de 60 atomes de carbone pour un diamètre d'environ 0,7 nanomètre).

LES ALCALINS, LES HALOGENES ET LE SOUFRE

I- Famille des alcalins ns^1 .

Colonne I_a (le groupe des alcalins) : La famille des alcalins (Li solide, Na solide, K solide, Rb solide, Cs liquide, Fr liquide) se trouve dans le bloc s : configuration électronique externe : ns^1 (groupe I_a).

Ils perdent facilement l'électron de valence de la couche ns^1 . Cet électron externe est peu retenu.

Première énergie d'ionisation faible (les plus faibles du tableau périodique).

Deuxième énergie d'ionisation très grande.

Rayons atomiques assez grands.

Faible électronégativité (la plus faible du tableau périodique).

L'électronégativité des alcalins diminue dans leur colonne (I_a) du lithium Li vers le francium Fr.

Chimie essentiellement ionique.

Caractère réducteur (car ils perdent facilement un électron).

Ils conduisent à des cations monovalents.



Les alcalins forment surtout des liaisons ioniques.

II- Famille des halogènes $ns^2 np^5$.

Colonne VII_b (le groupe des halogènes) : Les halogènes ont des coefficients d'électronégativité les plus grands du tableau périodique.

Les halogènes sont des oxydants, ils ont tendance à capter facilement un électron pour saturer leur couche de valence et posséder la configuration électronique du gaz noble (ou rare) qui les suit dans la classification périodique.

Les anions de cette famille possèdent la configuration électronique des gaz nobles de la même période $ns^2 np^6$.

Les éléments qui constituent la famille des halogènes (F gaz, Cl gaz, Br liquide, I solide, At solide) ont une configuration électronique externe $ns^2 np^5$.

Ils sont très électronégatifs et conduisent à des anions monovalents.



Les halogènes forment surtout des liaisons ioniques.

III- Le soufre

Le soufre est un élément chimique de la famille des chalcogènes, de symbole S et de numéro atomique 16.

C'est un non-métal multivalent abondant, insipide, et insoluble dans l'eau. Le soufre est surtout connu sous la forme de cristaux jaunes et se trouve dans beaucoup de minéraux (sulfure et sulfate) et même sous forme native, particulièrement dans les régions volcaniques. L'essentiel du soufre exploité est cependant d'origine sédimentaire.

C'est un élément essentiel pour tous les êtres vivants ; il intervient dans la formule de deux acides aminés naturels, la cystéine et la méthionine et, par conséquent, dans de nombreuses protéines. Le soufre sert à 90 % à préparer l'acide sulfurique, produit de base de l'industrie chimique. Il est notamment employé comme engrais (sulfates) (60 % de la production) et phytosanitaire fongicide (contre l'oïdium de la vigne). Environ 34 % sert à des applications non agricoles comme la fabrication du caprolactame-monomère qui intervient dans la préparation du Nylon-6, dans les processus de lixiviation en exploitation minière, à l'élaboration du dioxyde de titane, des tripolyphosphates pour les détergents, à l'alimentation animale et humaine, à la fabrication de la pâte à papier, à la fabrication de l'acide fluorhydrique. Il est aussi utilisé pour fabriquer la poudre à canon, les laxatifs, les allumettes, des insecticides, etc.

Le corps simple soufre est un non-métal d'aspect jaune pâle. Il brûle avec une flamme bleue qui émet une odeur particulièrement suffocante (le dioxyde de soufre SO_2). Il est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants polaires, mais est soluble dans les solvants apolaires et fortement dans le (bi-)sulfure de carbone (CS_2). Il se trouve natif dans la nature, éventuellement dans des gisements d'où il peut être extrait.

L'élément chimique soufre existe combiné avec la totalité des autres éléments chimiques, hormis les gaz nobles. Les états d'oxydation les plus communs du soufre sont -2 (sulfures), 0 (corps simple), +4 (dioxyde et dérivés) et +6 (trioxyde et dérivés).

Sa combinaison la plus simple avec l'hydrogène est le sulfure d'hydrogène^o H_2S , gaz toxique qui présente une odeur caractéristique d'œufs putréfiés.

Le soufre existe combiné avec l'oxygène dans plusieurs oxydes, dont le dioxyde de soufre SO_2 et le trioxyde de soufre SO_3 , de nombreux oxoacides et dans les oxoanions correspondants. Ses combinaisons avec le carbone se trouvent dans le pétrole, les gisements de gaz naturels et dans certains acides aminés. Ses combinaisons avec les métaux sont essentiellement sous formes de sulfures et de sulfates.

Le soufre possède 25 isotopes et un isomère nucléaire connus, de nombre de masse allant de 26 à 49, dont quatre sont stables : ^{32}S (95,02 %), ^{33}S (0,75 %), ^{34}S (4,21 %) et ^{36}S (0,02 %), pour une masse atomique standard de 32,065(5). Le soufre possède des formes allotropiques aussi bien à l'état solide que liquide ou gazeux. La forme la plus stable à l'état solide, dans les conditions normales de température, est le soufre alpha S_α , de formule S_8 et correspondant au cyclooctasoufre. Pour une écriture propre des équations chimiques impliquant le soufre, il est en conséquence d'usage d'introduire la notation $\frac{1}{8} \text{S}_8$. L'existence de cette structure fut établie par rayons X en 1935 par B.E. Warren et J.T. Burwell. Elle avait été montrée par E. Beckmann par cryoscopie dans l'iode fondu.

Le système de variétés allotropiques du soufre est parmi les plus complexes qui existent. La facilité de caténation du soufre n'est pas la seule raison et il faut compter également avec les variétés d'assemblage dans lesquelles chaque type de molécule peut cristalliser. Les liaisons S-S apparaissent d'une grande souplesse comme en témoigne l'amplitude des longueurs de liaison observées, entre 180 et 260 pm. De plus, des angles S-S-S existent entre 90° et 180° . Enfin, l'énergie des liaisons S-S, suivant les cas, est comprise entre 265 et 430 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Il existe une grande variété de molécules de soufre. Fait unique, il semble que l'on puisse créer par synthèse n'importe quelle molécule de soufre de formule S_n . Par exemple, les molécules S_{18} et S_{20} ont été préparées et caractérisées en 1973 par M. Schmidt et A. Kotuglu. La variété allotropique la plus stable, notée S_8 , est cristallisée dans le système orthorhombique. On la trouve dans la fleur de soufre obtenue par sublimation, dans le canon de soufre obtenu par fusion, ou dans le lait de soufre colloïdal. De plus, toutes les autres variétés semblent se transformer en S_8 à température ambiante. La molécule cyclo-S₈ est constituée d'une chaîne en zigzag avec quatre atomes dans un plan et quatre dans un autre

plan parallèle. Les angles sont de 108° et les longueurs de liaison de 206 pm. À $95,3^\circ\text{C}$, un changement de phase intervient et les mêmes molécules S_8 cristallisent alors dans un réseau monoclinique. La densité du soufre passe alors de 2,07 à 2,01.

Du soufre amorphe ou « plastique » peut être produit par refroidissement rapide du soufre fondu. Les études par rayons X prouvent que la forme amorphe est formée d'une structure hélicoïdale avec huit atomes de soufre par spire.

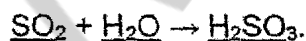
Du soufre peut être obtenu sous deux formes cristallines : des octaèdres orthorhombiques ou en prismes monocliniques ; la forme orthorhombique étant la plus stable aux températures ordinaires.

En phase vapeur, le soufre se trouve sous forme de molécules S_n ($n = 2 - 10$) en proportions dépendant de la température et de la pression. Au-delà de 720°C , la forme prédominante est S_2 , avec une double liaison, dans un état triplet de spin, analogue à O_2 .

Le comportement du soufre liquide est également particulier puisqu'une transition intervient à $159,4^\circ\text{C}$. Toutes les propriétés du soufre présentent une discontinuité, certaines changeant spectaculairement d'un facteur 10^4 comme la viscosité. La raison en est la formation d'un polymère S_∞ .

Il existe plus de 30 oxydes de soufre (neutres) S_nO_m parmi lesquels deux ont une importance industrielle, le dioxyde de soufre SO_2 et le trioxyde de soufre SO_3 . L'oxyde le plus simple, le monoxyde de soufre SO , homologue de O_2 ou S_2 a été identifié par son spectre UV, mais il ne peut être isolé à cause de son instabilité ; sa longueur de liaison S—O est de 148 pm.

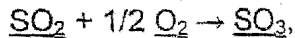
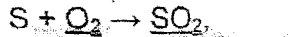
Le dioxyde de soufre est un gaz dans les conditions normales de température et de pression. Il s'obtient par combustion du soufre dans l'air. Ce gaz est très soluble dans l'eau (2 mol/L). Dans l'eau il donne l'acide sulfureux H_2SO_3 :



L'acide sulfureux est la forme acide de l'ion hydrogénosulfite HSO_3^- , lui-même forme acide de l'ion sulfite SO_3^{2-} .

Le dioxyde de soufre est un antioxydant et un acide utilisé pour stabiliser le vin. Les sulfites sont employés pour blanchir le papier et les fruits secs.

Le soufre est industriellement transformé en acide sulfurique (H_2SO_4) en trois étapes. La première est une oxydation à l'air pour produire le dioxyde de soufre SO_2 . La deuxième est une oxydation ultérieure qui nécessite un catalyseur comme V_2O_5 et conduit au trioxyde de soufre SO_3 . La troisième est une étape d'hydratation conduisant à l'acide sulfurique H_2SO_4 :



Le trioxyde de soufre se dissolvant lentement dans l'eau, il est introduit dans l'acide sulfurique dilué. Cela conduit à de l'acide sulfurique concentré qui n'est autre qu'un mélange SO_3 / H_2O dans un rapport inférieur à 1, voire pur, rapport = 1, voire à un oléum, rapport SO_3 / H_2O supérieur à 1.

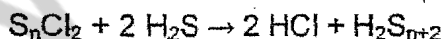
Les formes basiques de l'acide sulfurique sont l'ion hydrogénosulfate HSO_4^- et l'ion sulfate SO_4^{2-} .

Les sels d'Epsom, le sulfate de magnésium $MgSO_4$, peuvent être employés comme laxatif, comme additif de bain, comme exfoliant ou comme source de magnésium pour la croissance des plantes.

L'acide sulfurique intervient dans la plupart des secteurs économiques d'un pays industrialisé.

Le sulfure d'hydrogène H_2S est un gaz dont le nom officiel est sulfane (comme méthane). Il est produit dans la nature par l'activité volcanique et par les bactéries. Son odeur putride est détectable dès 0,02 ppm dans l'air et il provoque une anesthésie olfactive vers 150 ppm. À cette concentration, les effets sur la santé sont irréversibles en dix minutes. C'est une toxicité comparable à celle du cyanure d'hydrogène HCN .

Les polysulfanes H_2S_n ($n = 2$ à 8) sont les formes acides des ions polysulfure S_n^{2-} . Ils peuvent être préparés par chauffage du sulfure de sodium $Na_2S \cdot 9H_2O$ ou par réaction de $SnCl_2$ avec H_2S et purifiés par distillation. Ils se dismutent en H_2S et S_8 en milieu basique.



IV-Tableau périodique

1) Les quatre blocs du tableau périodique

Bloc s : colonnes 1 à 2 (Ia, IIa) **métaux légers : alcalins et alcalino-terreux.**

Bloc d : colonnes 3 à 12 [IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb (fragiles), VIII (3 colonnes : ductiles), Ib, IIb (points de fusion bas)] **métaux lourds.**

Bloc p : colonnes 13 à 18 (IIIa, IVa, Va, VIa, VIIa) **non métaux et métalloïdes,**
colonne O : gaz rares ou nobles.

Bloc f : isolé des 3 blocs pour plus de clarté : **Lanthanides et Actinides.**

2) **Isotopes** : nucléides ayant même nombre de protons (Z) mais des nombres de masses différents.

3) **Hydrogénoïde** : ion possédant un électron et Z protons, il possède la même structure électronique que l'atome d'hydrogène d'où son nom.

4) **Il s'agit d'identifier l'élément chimique et de le situer dans le tableau périodique à partir des renseignements suivants :**

X1 : il est connu depuis l'antiquité, très largement utilisé dans l'acier, la fonte et d'autres alliages. C'est un élément vital pour les humains car il est l'un des constituants de l'hémoglobine qui transporte l'oxygène dans les vaisseaux sanguins. **Fer : Fe.**

X2 : à l'état moléculaire est un gaz lourd, de couleur jaune-vert, est utilisé pour la stérilisation de l'eau potable ainsi que pour le blanchiment des tissus et du papier. **Chlore : Cl.**

X3 : le métal le plus abondant de la croûte terrestre (8%) qui cependant n'existe pas à l'état natif. Il est utilisé pour la fabrication de très nombreux items depuis l'avion jusqu'aux contenants pour les boissons. **Aluminium : Al.**

X4 : c'est un métal de transition, mou, jaune brillant et connu depuis l'antiquité. Il est très malléable, excellent conducteur d'électricité, utilisé en électronique en joaillerie et pour fabriquer des pièces de monnaie. **Cuivre : Cu.**

X5 : Solide non métallique, jaune pâle utilisé pour la fabrication des allumettes, de la poudre noire, en médecine, pour le caoutchouc et les pesticides. **Soufre : S.**

X6 : Métal alcalin, mou obtenu par électrolyse du sel de table fondu, utilisé en médecine, en agriculture et en photographie, à l'état liquide est utilisé pour refroidir les réacteurs nucléaires. **Sodium : Na.**

X7 : Métal radioactif ($A/Z \geq 2.5$), blanc argenté, il sert de combustible dans les réacteurs nucléaires et dans les bombes atomiques. Il constitue une réserve naturelle importante de notre pays. **Uranium** : U.

V- Métaux et métalloïdes

Un métal est tout élément qui a tendance à perdre facilement des électrons pour donner un cation. **Métal** \longrightarrow **Métal**⁺⁺ + **ne**⁻. Les métaux sont de bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Les métaux ont un éclat caractéristique dit métallique et de plus sont malléables, ductiles (c'est-à-dire qu'on peut les transformer en plaques très minces ou en fils).

Par contre, les métalloïdes, même solides, ne présentent généralement pas ces propriétés. Les métaux sont tous solides sauf le mercure qui est liquide. A la température ambiante (25°C), les métalloïdes sont aussi bien solides (Bore, Carbone, Silicium, Phosphore, Soufre, Arsenic, Sélénium, tellure, Iode, Astate) que liquides (brome) ou gazeux (Azote, Oxygène, Fluor, Chlore). Tous les métalloïdes se trouvent au bloc p du tableau périodique. Les métaux se trouvent aux blocs s, d et f.

VI- Engrais (N, P et K) :

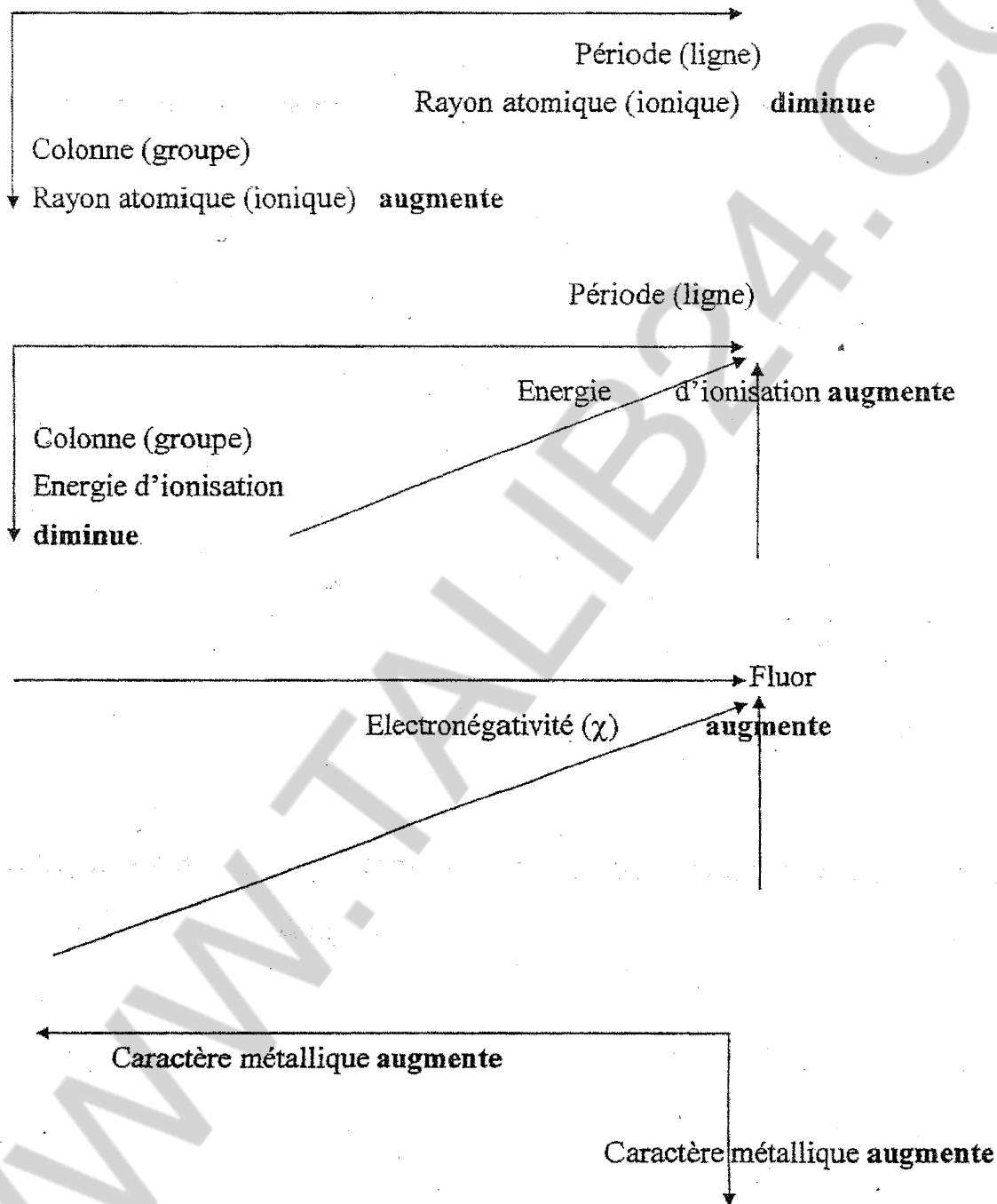
Un sac d'engrais porte en général une étiquette sur laquelle on lit des nombres A-B-C. A représente le pourcentage d'azote, B représente le pourcentage de P_2O_5 et C représente le pourcentage de K_2O . A-B-C correspond donc à N-P-K. Les engrais contiennent donc les éléments azote N, phosphore P et potassium K. Il existe des engrais ternaires N-P-K et binaires N-P, N-K et P-K. Les engrais peuvent être minéraux, organiques et organo - minéraux.

L'**azote** est l'élément le plus important pour la vie de la plante. Extrait de l'air par quelques plantes ou du sol, il en est le moteur et sert à construire toutes les parties vertes (**la couleur**) qui assurent la croissance et la vie.

Le **potassium** permet à la plante d'avoir une croissance équilibrée et renforce la résistance aux maladies et à la sécheresse en limitant la transpiration. Il améliore également la saveur des fruits et la rigidité des tiges. Sa carence comme son excès augmente la sensibilité des plantes aux parasites. Le **potassium** favorise la photosynthèse (**la lumière**).

Le **phosphore** transporte l'énergie dans la plante. Il favorise la croissance générale de la plante, notamment du système racinaire (**la racine**) et des tiges. Enfin de végétation, il est stocké dans les organes de réserve pour servir au développement des futures pousses. Il existe toujours une intense compétition entre le sol et la plante pour le potassium et le phosphore.

Variation du Rayon (atomique et ionique), Energie d'ionisation, Electronégativité (χ) et caractère métallique dans le tableau périodique



*L'énergie réticulaire ($E_{\text{réti}} = \Delta H^{\circ}_{\text{réti}}$) est la quantité de chaleur absorbée (en général négative) quand il se forme une mole d'un cristal solide à partir de ses éléments pris à l'état ionique, gazeux et séparés.



*L'énergie d'ionisation ($E_{\text{ioni}} = \Delta H^{\circ}_{\text{ioni}}$) d'un élément est la quantité de chaleur fournie (en générale positive) pour lui arracher un ou plusieurs électrons à l'état gazeux.



*L'énergie d'affinité électronique ($A_e = \Delta H^{\circ}_{A_e}$) d'un élément est la quantité de chaleur reçue (en général négative) quand il reçoit un ou plusieurs électrons à l'état gazeux.



Annexe : l'hydrogène et la fusion nucléaire

A - L'Hydrogène

I - Etat naturel

- Combiné dans les matières organiques 0,8% en masse (15% atomiques) sur Terre.
Très important biologiquement
- Constituant essentiel du soleil. (voir IV - 4)
- 3 isotopes
 ${}^1_1\text{H}$
 ${}^2_1\text{D}$ (10⁻⁴ en masse)
 ${}^3_1\text{T}$ (10⁻¹⁸ en masse)

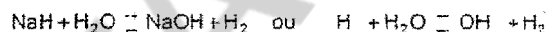
C'est l'élément dont les différences de masse relatives entre les isotopes sont les plus importantes (d'où son importance dans la conversion masse-énergie du noyau).

Voir IV - 4. L'hydrogène et l'énergie.

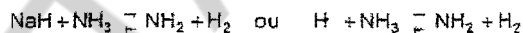
II - Configuration électronique $1s^1$

L'atome d'hydrogène peut perdre ou gagner un électron :

- H^+ Pour perdre un électron la réaction $\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + e^-$ consomme 13,6 eV.
 - ◊ Il exerce un champ électrique si intense qu'il n'existe pas libre en présence d'ions polarisables ou possédant une paire libre (sur laquelle il se fixe comme dans NH_4^+ ou H_3O^+).
 - ◊ Rôle important dans la chimie en solution (acides protoniques).
- H^- Le gain d'un électron fournit 0,7 eV dans la réaction : $\text{H} + e^- \rightarrow \text{H}^-$.
(Cela forme un gros anion dont la taille est voisine de celle de l'ion F^-).
 - ◊ Cet ion H^- (l'ion hydruure) existe seulement combiné à des cations très électropositifs comme les alcalins, les alcalino-terreux dans les hydruures métalliques comme CaH_2 (hydruure de calcium), LiAlH_4 (hydruure de lithium aluminium) etc.... Ces composés sont extrêmement réducteurs.
 - ◊ Propriétés basiques en solution (réduction de l'eau):



H^- se comporte comme une base forte dans NH_3 liquide:



III - Propriétés de l'Hydrogène

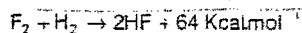
1. Propriétés physiques.

- ◊ $M = 1,008\text{g}$ $\rho = 0,0799\text{g/l}$ (c'est un gaz), incolore, inodore, dangereux
(mélange explosif avec l'air - en présence d'une flamme ou étincelle - cf dirigeables Zeppelin)
- ◊ molécule H_2 $T_f = 14\text{K}$ (-259°C) $T_{eb} = 20\text{K}$ $\text{Electronégativité} : 2,1$ (-253°C)

2. Propriétés chimiques.

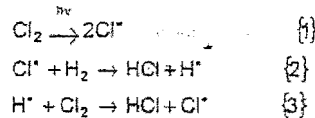
L'hydrogène participe à toutes sortes de réactions chimiques. Les lignes suivantes illustrent ces différents types de réaction.

- A température ordinaire: peu réactif en raison de son énergie de liaison élevée (104,5 Kcal.mol⁻¹)
 - Sauf avec F_2 réaction explosive dans toutes les conditions (même à l'état solide).



Cette réaction traduit l'affinité du fluor (élément le plus oxydant) pour l'hydrogène, elle explique aussi pourquoi la plupart des processus de dégradation chimique des dérivés fluorés conduisent à HF (l'hydrogène étant le plus souvent apporté par la vapeur d'eau atmosphérique).

- Réaction photo-chimique: sous irradiation (UV, $\lambda=300\text{nm}$) et léger chauffage:



la réaction en chaîne (initée en {1}) se développe par les réactions {2} et {3}. Un flash UV répété régulièrement entretient la cinétique de réaction.

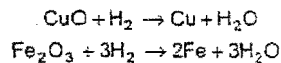
- Réaction catalytique : $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{450^\circ / 800\text{atm}} 2\text{NH}_3$ (sur catalyseur, rendement 20%).

Le catalyseur est constitué par une surface de fer métallique sur de l'alumine poreuse (mélange broyé de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KOH} + \text{Al}_2\text{O}_3$ et réduit par l'hydrogène à 1100°C).

La réaction de synthèse de l'ammoniaque est interprétée par 3 phases:

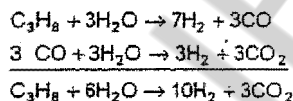
- * Adsorption de la molécule d'azote sur la surface de fer (abaissement de l'énergie de liaison de N_2)
- * Réaction de l'hydrogène sur la molécule d'azote, formation de NH_3
- * Désorption de NH_3 de la surface

• A haute ou moyenne température : comportement réducteur (moins que le Carbone à haute Température).



IV - Préparation industrielle et utilisation de l'Hydrogène

1. Préparation. Par cracking du pétrole (steam vapor cracking à 400°C)



C'est un sous produit de l'électrolyse des solutions salines (production industrielle du chlore et du sodium)

2. Dérivés hydrogénés importants.

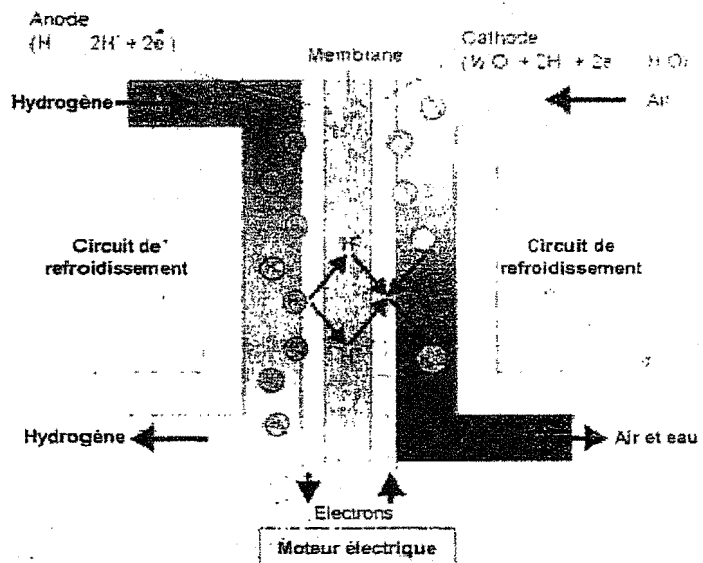
- ◊ Chimie de l'ammoniac NH_3 et des engrais azotés.
- ◊ Préparation de CH_3COH à partir de CO .
- ◊ Saturation des huiles végétales (fabrication de la margarine).
- ◊ Elimination catalytique des non-métaux dans les dérivés organiques :
exemple : $\text{C}_4\text{H}_4\text{S} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$

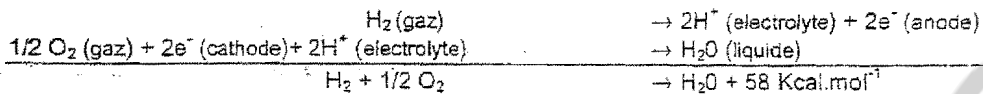
3. L'hydrogène et l'énergie chimique.

L'hydrogène est un combustible non polluant et très énergétique: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 58 \text{ Kcalmol}^{-1}$. De nombreuses voies d'utilisation de cette réaction sont à l'étude.

◊ Piles à combustible : c'est un générateur électrochimique capable de transformer directement l'énergie chimique d'un combustible gazeux (hydrogène, gaz naturel...) avec un comburant (oxygène de l'air par exemple) en électricité, chaleur, eau, gaz carbonique...). Le rendement théorique est voisin de 1 (2 fois plus que les moteurs thermiques), silencieuse et non polluante avec un combustible bien choisi. Dans le cas de la pile H_2/O_2 (voir figure), les réactions aux électrodes sont les demi-réactions bien connues :

- de l'oxydation de l'hydrogène (à l'anode),
- de la réduction de l'oxygène (à la cathode)





Le bilan global est celui de la synthèse de l'eau. En dehors des applications spatiales déjà réalisées, on peut compter sur de nombreuses applications dans un futur assez proche.

- ◊ Stockage des excédents nocturnes d'énergie électrique par production d'hydrogène par électrolyse de l'eau (mauvais rendement pour le moment) puis combustion ultérieure...

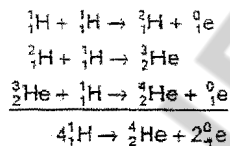
Les difficultés liées :

- ◊ à son stockage à l'état liquide
($T_{\text{cb}} = -253^\circ\text{C}$, mais stockage possible en insertion dans des alliages à base de métaux de terres rares)
- ◊ à son caractère explosif
(diffusion à travers la plupart des matériaux en raison de sa petite taille)

limitent pour le moment les possibilités d'applications de l'hydrogène en dehors d'un contexte technologique évolué.

4. L'hydrogène et l'énergie nucléaire.

D'importants travaux (recherches à l'échelon international regroupant plusieurs pays - projets de Tokamak européen ou de fusion par énergie laser aux USA) sont en cours pour mettre au point les conditions d'initiation et de contrôle de la réaction de fusion thermonucléaire des isotopes de l'hydrogène sur le modèle des réactions se produisant à la surface du soleil.



Cette réaction produit une énergie considérable : $\Delta E = 6.0 \cdot 10^8 \text{ kJ.g}^{-1}$ de réactant (27 MeV). Elle nécessite d'atteindre d'abord des températures de l'ordre de 10^9K pour communiquer aux atomes d'hydrogène la vitesse indispensable pour "fondre" les noyaux après leur collision (10^6 m.s^{-1}).

Le grand intérêt de ce type de réaction réside dans le fait que les produits résultant de la fusion nucléaire de l'hydrogène sont inoffensifs (uniquement des atomes d'hélium : ${}^4_2\text{He}$ stables et inertes) à la différence du procédé de fission nucléaire de l'uranium ${}^{235}_{92}\text{U}$ qui produit de nombreux dérivés radioactifs très dangereux à longue période de vie.

Par ailleurs, la grande quantité d'eau présente sur terre assurerait la pérennité des ressources d'énergie pour la Terre - on estime que sur la base de la consommation actuelle d'énergie, la production de cette énergie par fusion thermonucléaire de l'hydrogène consommerait annuellement 2 10^{-11} % du deutérium ${}^2_1\text{H}$ présent dans l'eau de mer.

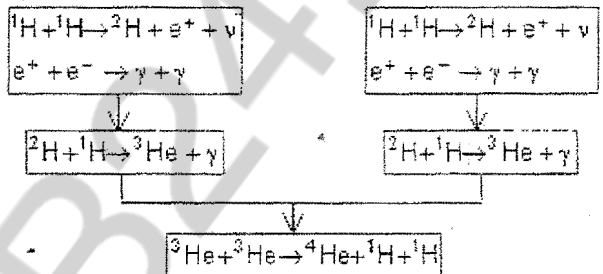
2- La Fusion nucléaire

La Physique de la fusion nucléaire

La courbe d'énergie de cohésion nucléaire montre que de l'énergie peut être libérée si deux noyaux légers se combinent pour former un noyau unique plus gros. Ce processus est appelé *la fusion nucléaire*. Il est empêché par la répulsion électrique qui s'exerce sur les deux particules qui ne peuvent s'approcher l'une de l'autre pour fusionner. Pour créer une quantité d'énergie utilisable, la fusion nucléaire doit se produire dans un matériau dense pour que suffisamment d'atomes puissent fusionner et fournir une quantité d'énergie significative. La meilleure chance d'y arriver est d'élever la température du matériau pour que les particules atteignent une énergie suffisante (due à l'agitation thermique) pour vaincre la barrière de répulsion électrique. Ce procédé est appelé *la fusion thermonucléaire*. Les calculs montrent que ces températures doivent être de l'ordre de celle du soleil ($1,5 \cdot 10^7 \text{K}$.)

La fusion thermonucléaire dans le Soleil et les autres étoiles

Le soleil rayonne une énergie de $3,9 \cdot 10^{26} \text{ W}$ (watts) depuis des milliards d'années. Le soleil brûle de l'hydrogène dans un four nucléaire. La réaction de fusion dans le soleil est un processus en plusieurs étapes dans lequel l'hydrogène est brûlé pour donner de l'hélium comme le montre la figure.



Le cycle commence par la collision de 2 protons ($^1\text{H} + ^1\text{H}$) pour former un deuteron (^2H), avec la création simultanée d'un positron (e^+) et d'un neutrino (ν). Le

positron rencontre très rapidement un électron libre (e^-) et les 2 particules s'annihilent, l'énergie de leur masse se manifestant sous la forme de 2 photons gamma (γ). Dès que le deuteron a été produit, il collisionne rapidement un autre proton et forme un noyau ^3He et un photon γ . Deux de ces noyaux ^3He peuvent se rencontrer comme la ligne du bas le montre. A la fin, cela conduit à la combinaison de 4 protons et 2 électrons pour former une particule alpha (α , ^4He), 2 neutrinos et 6 photons γ . Ainsi, l'équation finale est :



L'énergie libérée dans cette réaction est :

$$\Delta E = \Delta mc^2 = [4 \cdot (1,007285\text{u}) - 4,002603\text{u}] (931\ \frac{\text{MeV}}{\text{u}}) = 24,7\ \text{MeV}$$

où $1,007285\text{u}$ est la masse d'un atome d'hydrogène et $4,002603\text{u}$ celle d'un atome d'hélium; les neutrinos et les photons γ n'ont pas de masse, ils n'interviennent donc pas dans le calcul de l'énergie produite.

La fusion de l'hydrogène sur le soleil dure depuis environ 5 milliards d'années et les calculs indiquent qu'il y a encore assez d'hydrogène pour que cela continue pendant une durée équivalente.

La fusion sur Terre

La première réaction de fusion thermonucléaire fut réalisée par les Etats Unis sur l'atoll d'Eniwetok le 31 Octobre 1952 (bombe H - énergie libérée équivalente à 10 millions de tonnes de TNT). La haute température nécessaire pour initier la fusion fut obtenue par l'explosion d'une bombe à fission nucléaire (bombe A).

Une source d'énergie utilisant la fusion (un réacteur de fusion) est très difficile à réaliser. Cet objectif est cependant poursuivi très activement par de nombreux pays en raison de l'intérêt présenté par un réacteur de fusion pour la production d'énergie électrique.

Les 3 conditions pour réaliser un tel réacteur de fusion thermonucléaire sont :

- **Une forte densité de particule.** La densité des particules en interaction doit être assez forte pour garantir que le taux de collisions est élevé.
- **Une haute température du plasma.** Le plasma doit être "chaud", sinon la vitesse des particules ne serait pas assez élevée pour permettre de franchir la barrière de répulsion électrostatique.
- **Un temps de confinement long.** Un problème essentiel est de conserver le plasma chaud assez longtemps pour permettre que sa densité et sa température restent assez élevés pour qu'une quantité suffisante du combustible fusionne. Il est évident qu'aucun container n'est capable de supporter de telles températures, ce qui conduit à rechercher des techniques de confinement sans contacts.

Réalisations possibles sur Terre

○ Le Tokamak

Le Tokamak est un instrument de fusion thermonucléaire d'abord développé en URSS. De grands tokamaks ont été construits et ont fonctionné dans plusieurs pays (France, Japon, Grande Bretagne) et plusieurs nouvelles machines sont en cours de construction.

Dans un tokamak, les particules chargées qui constituent le plasma chaud sont confinées par un champ magnétique à l'intérieur d'un tore. Les forces magnétiques agissant sur les particules en déplacement du plasma empêchent le plasma de toucher les parois de la chambre. Le courant qui génère le champ magnétique est induit dans le plasma lui-même et le chauffe en même temps.

Cependant, une réaction thermonucléaire *auto-entretenu*e n'a pu encore être obtenue (réaction qui produit plus d'énergie qu'elle n'en consomme).

En dépit des progrès rapides, des problèmes techniques considérables restent à résoudre et il est probable qu'il faudra attendre les années 2010-2020 pour voir un réacteur thermonucléaire industriel en fonctionnement.

○ La fusion laser

Une seconde technique de confinement du plasma est appelée le *confinement inertiel*. Il suppose la compression d'un grain de combustible par balayage de toute sa surface par des faisceaux lasers, pour que la compression et l'augmentation de sa température et de la densité de particule conduise à la fusion thermonucléaire. En comparaison du tokamak, le confinement inertiel amène à travailler avec de plus fortes densités de particules pendant des temps plus courts.

La fusion par laser est étudiée dans un certain nombre de laboratoires aux Etats Unis. Au Lawrence Livermore Laboratory, les pulses lasers sont prévus pour délivrer, au total, quelque 200kJ en moins d'une nanoseconde sur chaque grain de combustible. C'est une puissance délivrée d'environ $2 \cdot 10^{14}$ W durant le pulse; c'est en gros 100 fois la capacité de puissance électrique mondiale.

La faisabilité de la fusion thermonucléaire par fusion laser n'a pas encore été démontrée mais la recherche se poursuit activement.