

Chimie minérale systématique I

Non-métaux et métalloïdes

1	Les éléments chimiques	5	Les chalcogènes
1.1	Le tableau périodique	5.1	Généralités
1.2	Répartition naturelle des éléments	5.2	Corps simples et hydrures
1.3	L'origine des éléments	5.3	Oxydes et oxacides du soufre
2	L'hydrogène	6	Les pnictogènes
2.1	Généralités	6.1	Généralités
2.2	Propriétés et composés	6.2	Corps simples et hydrures
2.3	Production et utilisation	6.3	Oxydes et oxacides
2.4	Les eaux naturelles	7	Les cristallogènes
3	Les gaz nobles	7.1	Généralités
3.1	Généralités	7.2	Corps simples, hydrures et halogénures
3.2	Utilisation des corps simples	7.3	Oxydes et oxacides
3.3	Composés de gaz nobles	8	Le bore
4	Les halogènes	8.1	Généralités
4.1	Généralités	8.2	Halogénures, oxyde et oxacides
4.2	Corps simples et hydrures		
4.3	Les oxacides		

Les éléments chimiques : Le tableau périodique

Eléments chimiques connus : 118

Eléments chimiques naturels : 91

Eléments chimiques artificiels : 27

Métaux

Non-métaux

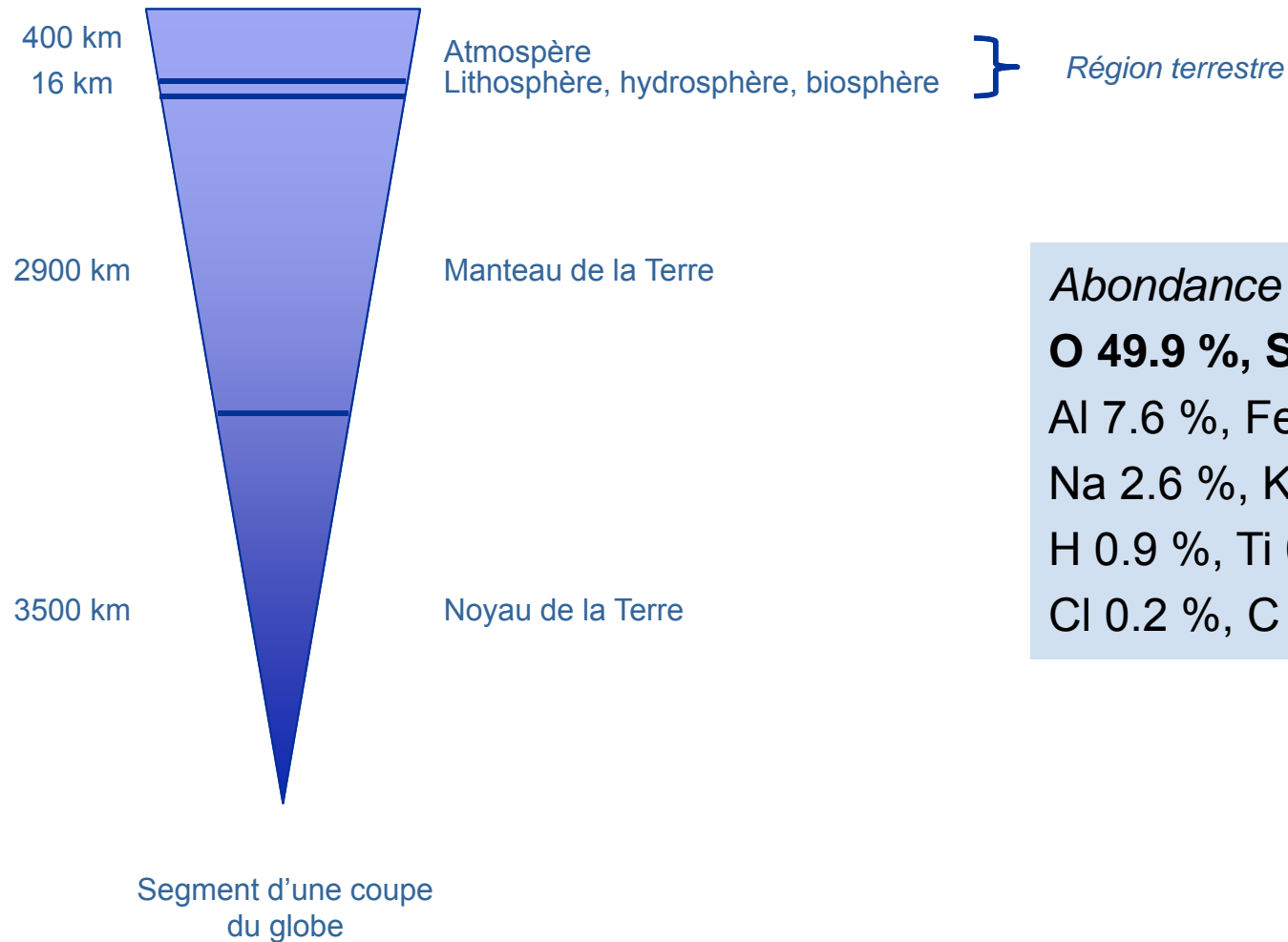
Métalloïdes : B, Si, As, At
Semi-métaux : Ge, Sb, Te, Po

Tableau périodique des éléments

1	2	13	14	15	16	17	18										
1 H							He										
2 Li	Be						Ne										
3 Na	Mg						Ar										
4 K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5 Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6 Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7 Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub		Uuq				
6	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
7	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

En général, les métaux apparaissent dans la nature sous forme *cationique*, les non-métaux sous forme *anionique*.

Les éléments chimiques : répartition naturelle



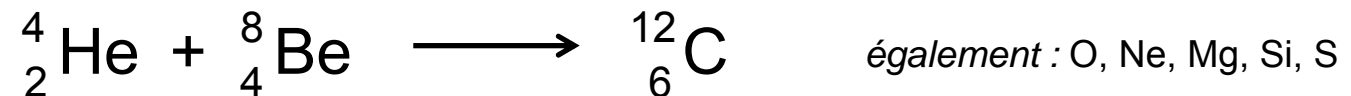
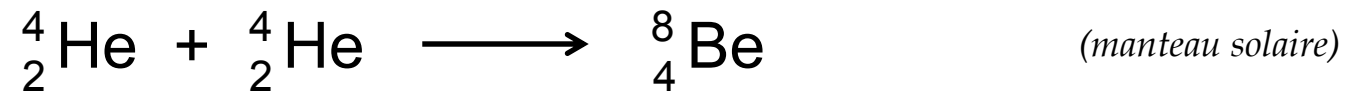
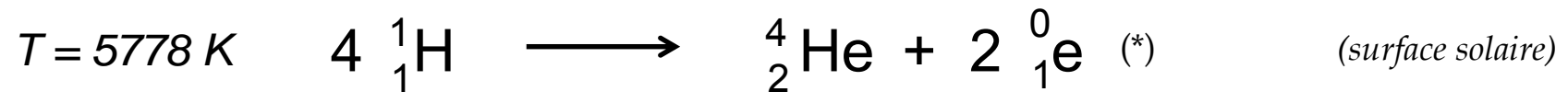
L'origine des éléments chimiques

Modèle du « Big Bang »

Suite à une période dense et chaude de l'univers, la matière cosmique primitive (plasma de neutrons, protons et électrons) subit une expansion et se refroidit.

Les éléments chimiques naissent par nucléosynthèse.

Fusion nucléaire à partir de l'élément hydrogène (proton) se déroulant dans les astres :



atomes plus lourds, maximum de stabilité : Fe et Ni (noyau solaire)

($T = 15$ millions de degrés au coeur)

(*) Cette particule est un positron : e^+

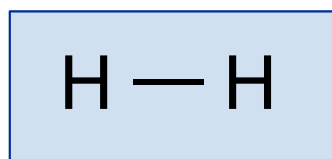
L'hydrogène : généralités

L'hydrogène est l'élément numéro 1 du tableau périodique. C'est l'élément le plus léger et le plus fréquent de l'univers (90 % de la matière cosmique).

<i>Élément chimique</i>	<i>Configuration électronique</i>	<i>Abondance terrestre</i>	<i>Occurrence naturelle</i>	<i>Découverte</i>
H	1s ¹	0.9 %	H ₂ O et organiques	R. Boyle, 1671 H. Cavendish, 1776 A. Lavoisier, 1783

Corps simple

Molécule diatomique : H₂
P.E. -253°C, P.F. -259°C
M = 2.0154 g/mol
 $\rho = 0.08987 \text{ g/l (0°C, 1bar)}$



Longueur de liaison: 74 pm
Energie de liaison: 436 kJ/mol
(1 pm = 10⁻¹² m, 1 Å = 100 pm)

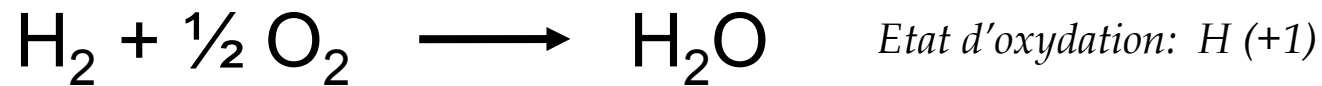
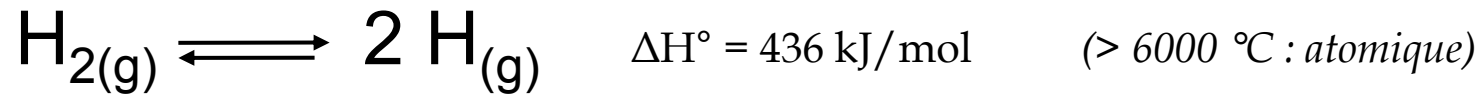
Isotopes

Hydrogène: ¹H (1 p⁺, 1 e⁻), deutérium: ²H (1 p⁺, 1 n, 1 e⁻), tritium: ³H (1 p⁺, 2 n, 1 e⁻)

Répartition dans l'hydrogène naturel 1 : 10⁻⁴ : 10⁻¹⁵

L'hydrogène : propriétés et composés

L'hydrogène moléculaire peut être décomposé thermiquement en hydrogène atomique. Il peut réagir comme réducteur (avec les non-métaux) ou comme oxydant (avec les métaux).

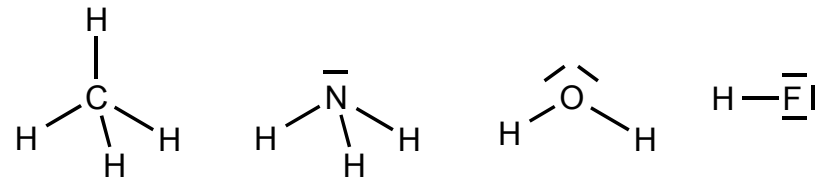
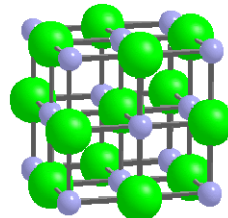


Composés moléculaires

Exemples: CH_4 , NH_3 , H_2O , HF

Hydrures ioniques

Exemples: LiH , NaH , CaH_2

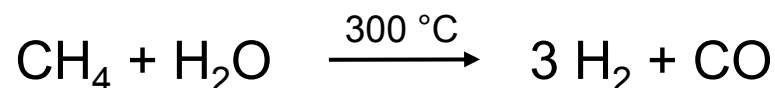


réseau cristallin formé de Li^+ et H^- (type NaCl)

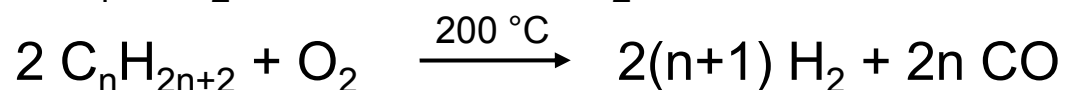
L'hydrogène : production et utilisation

L'hydrogène moléculaire est synthétisé soit à partir de l'eau soit à partir du pétrole. La production mondiale annuelle est estimée à 300 millions de tonnes. Il est utilisé principalement pour la synthèse de l'ammoniac et du méthanol.

Procédés pétrochimiques (> 90 %)

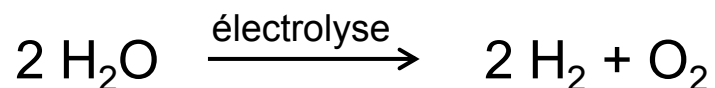


Craquage du gaz naturel

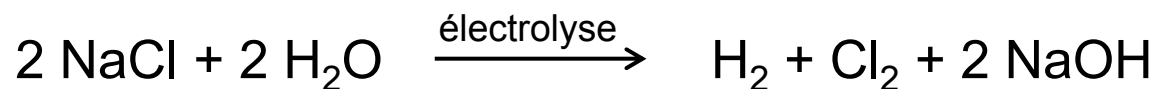


Oxydation partielle du pétrole

Procédés électrolytiques (6 %)

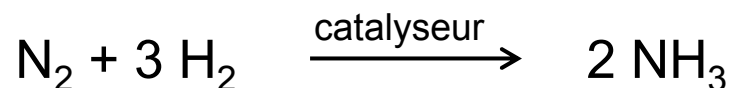


Electrolyse de l'eau

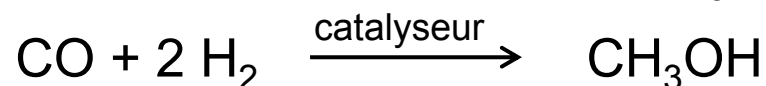


Electrolyse chlore-alcali

Applications synthétiques (> 60 %)



Procédé selon Haber-Bosch



Procédé selon Mittasch

Les eaux naturelles

Les trois quart de la surface terrestre sont recouverts d'eau. Outre H₂O liquide, on trouve aussi H₂O solide (calottes polaires, glaciers) et H₂O gazeux (atmosphère humide). L'évaporation et la précipitation de l'eau constituent le cycle hydrolytique de la terre.

Propriétés physiques de l'eau entraînant des conséquences environnementales

- L'eau liquide est plus dense que la glace, raison pour laquelle l'eau se dilate en gélant.
- L'eau possède une grande masse volumique, raison pour laquelle les hydrocarbures flottent à sa surface.
- L'eau a une capacité calorifique et une chaleur de vaporisation élevées, raison pour laquelle les plans d'eau ont tendance à modérer les variations de température.

Substances présentes dans l'eau de mer (salinité moyenne 3.5%) :

Ions principaux : **Na⁺**, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, **Cl⁻**, SO₄²⁻ ; Gaz principaux : CO₂, O₂

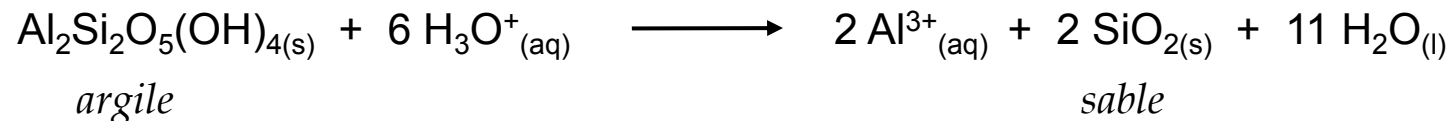
Substances présentes dans l'eau douce (salinité moyenne < 0.1%) :

Ions principaux : Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ ; Gaz principaux : CO₂, O₂

Les pluies acides (pH < 5.6) :

Sources acides principales : H₂SO₄ (émissions de SO₂) et HNO₃ (émissions de NO et NO₂)

Conséquence : Acidification des eaux superficielles et des terrains



Les gaz nobles : généralités

Les gaz nobles (*gaz rares*) englobent les éléments de la 8^{ème} colonne principale (dénomination classique) ou de la 18^{ème} colonne (dénomination IUPAC) du tableau périodique. Ce sont les seuls éléments à exister sous forme atomique dans les conditions normales.

Élément chimique	Configuration électronique	Abondance terrestre	Occurrence naturelle	Découverte
He	1s ² <i>doublet</i>	7.2 · 10 ⁻⁵ %	composant mineur dans l'air	W. Ramsay, 1895
Ne	2s ² 2p ⁶ <i>octet</i>	1.3 · 10 ⁻³ %	composant mineur dans l'air	W. Ramsay, 1898
Ar	3s ² 3p ⁶ (3d ⁰) <i>octet (extensible)</i>	1.3 %	composant mineur dans l'air	J. W. Rayleigh W. Ramsay, 1894
Kr	4s ² 4p ⁶ (4d ⁰) <i>octet (extensible)</i>	2.9 · 10 ⁻⁴ %	composant mineur dans l'air	W. Ramsay, 1898
Xe	5s ² 5p ⁶ (5d ⁰) <i>octet (extensible)</i>	3.6 · 10 ⁻⁶ %	composant mineur dans l'air	W. Ramsay, 1898
Rn	5s ² 5p ⁶ (5d ⁰) <i>octet (extensible)</i>	4.6 · 10 ⁻¹⁷ %	trace dans la lithosphère	F. E. Dorn, F. Soddy E. Rutherford, 1900

Les gaz nobles : utilisation des corps simples

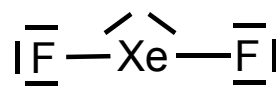
L'argon (le seul des gaz nobles qui n'est pas rare) est utilisé en grande quantité. L'hélium et le néon sont aussi largement utilisés, mais le krypton, le xénon et le radon n'ont pas d'applications particulières à cause de leur prix élevé.

<i>Elément</i>	<i>Ebullition Fusion</i>	<i>Utilisation</i>
He	-269 °C -272 °C	Cryogénie (résonance magnétique nucléaire), gaz vecteur (chromatographie), gaz porteur (dirigeables et ballons)
Ne	-246 °C -249 °C	Techniques d'éclairage (enseignes lumineuses, tubes néon)
Ar	-186 °C -189 °C	Gaz de protection, atmosphère inerte, soudage
Kr	-154 °C -157 °C	Techniques d'éclairage (laser, lampes à éclair)
Xe	-108 °C -119 °C	Techniques d'éclairage (laser, lampes à éclair)
Rn	-61 °C -71 °C	Radiothérapie (traitement des tumeurs malignes)

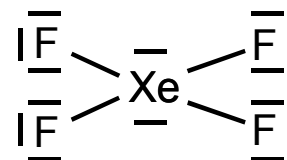
Les gaz nobles: réactivité

L'idée de l'inertie des gaz nobles est tombée dans les années 1960 par la synthèse des composés du xénon. Des composés du Kr, Rn et Ar sont également connus.

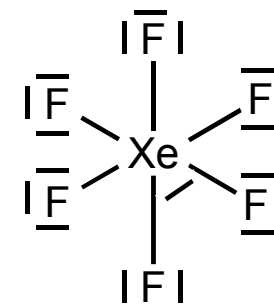
*Molécules hypervalentes
dont les géométries moléculaires
découlent des figures de répulsion
trigonale bipyramidale, octaédrique
et pentagonale bipyramidale*



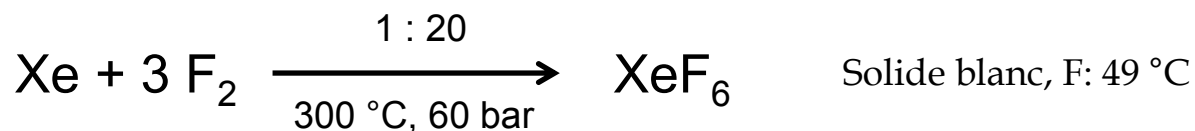
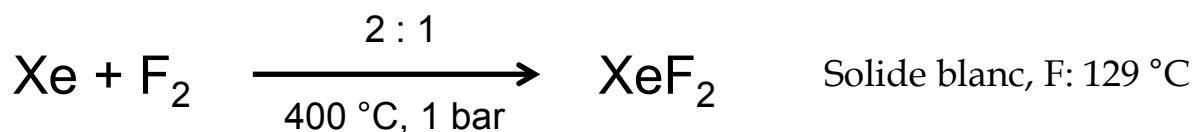
linéaire



tétraogonal planaire



octaédrique



Les halogènes : généralités

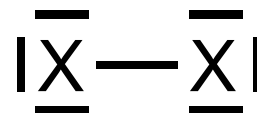
Les halogènes englobent les éléments de la 7^{ème} colonne principale (dénomination classique) ou de la 17^{ème} colonne (dénomination IUPAC) du tableau périodique. Ces éléments, très électronégatifs, n'apparaissent pas sous forme élémentaire dans la nature mais sous forme de composés.

Élément chimique	Configuration électronique	Abondance terrestre	Minéraux principaux	Découverte
F	2s ² 2p ⁵ (7 électrons valentiels)	2.7 · 10 ⁻² %	CaF ₂ (fluorine) Na ₃ AlF ₆ (cryolite) Ca ₅ (PO ₄) ₃ F (apatite)	H. Moissan, 1886
Cl	3s ² 3p ⁵ (3d ⁰) (7 électrons valentiels)	1.9 · 10 ⁻¹ %	NaCl (sel gemme) KCl (sylvinite) KMgCl ₃ · 6 H ₂ O (carnallite)	C. W. Scheele, 1774
Br	4s ² 4p ⁵ (4d ⁰) (7 électrons valentiels)	6.0 · 10 ⁻⁴ %	AgBr	A. J. Balard, 1826
I	5s ² 5p ⁵ (5d ⁰) (7 électrons valentiels)	6.0 · 10 ⁻⁶ %	Ca(IO ₃) ₂	B. Courtois, 1812
At	6s ² 6p ⁵ (6d ⁰) (7 électrons valentiels)	-	trace dans la lithosphère	artificiel 1940 naturel 1944

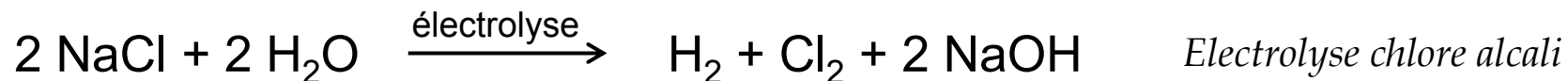
Les halogènes : corps simples

Les corps simples des halogènes sont des molécules diatomiques dans lesquelles chaque atome atteint son octet électronique. Ces molécules sont très réactives.

Corps	Aspect	E° [V]
F ₂	gaz incolore	+ 2.87
Cl ₂	gaz jaunâtre	+ 1.36
Br ₂	liquide brunâtre	+ 1.07
I ₂	solide noir	+ 0.54



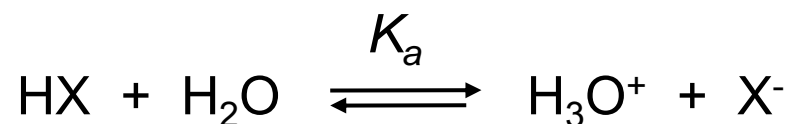
Synthèse du fluor et du chlore



Les halogènes : acides halogénhydriques

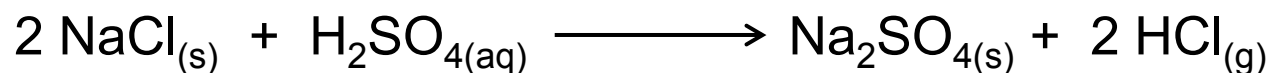
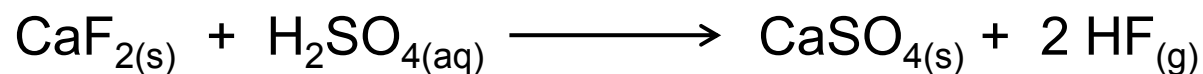
Les halogénures d'hydrogène sont gazeux à l'état pur et acides en solution aqueuse. HCl, HBr et HI sont presque totalement protolysés (acides forts).

Corps	pK_a [mol/l]	E° [V]
HF	+ 3.14	+ 2.85
HCl	- 3	+ 1.40
HBr	- 6	+ 1.09
HI	- 8	+ 0.58



Sauf l'acide fluorhydrique qui est faible, les halogénures d'hydrogène sont des acides forts.

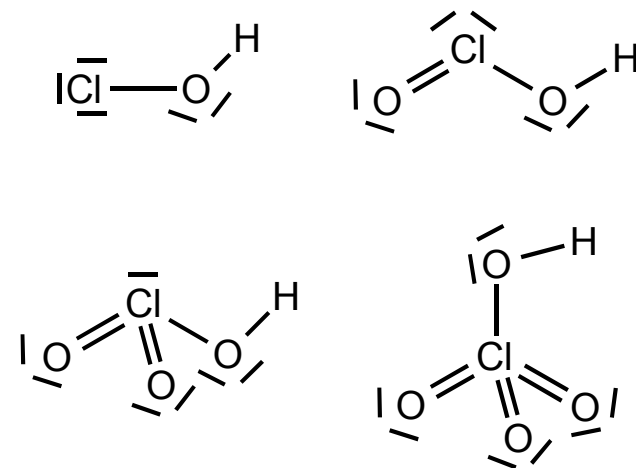
Synthèse du fluorure d'hydrogène et du chlorure d'hydrogène



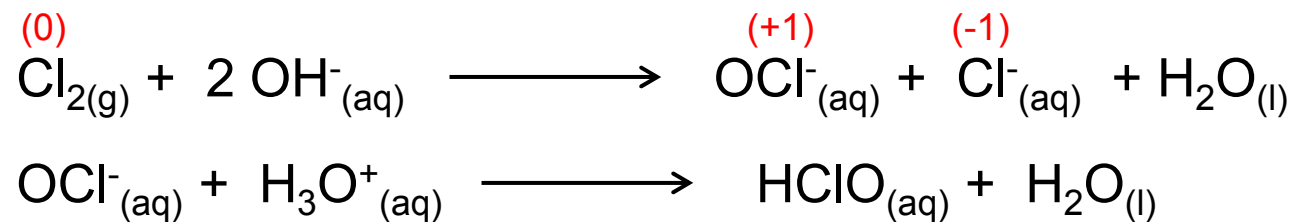
Les halogènes: oxacides

Sauf le fluor, les halogènes forment aussi des oxacides. Pour le chlore, la série complète des oxacides aux états d'oxydation +1, +3, +5 et +7 est connue.

E. O.	Acide	Anion	Nom
+ 1	HClO	ClO ⁻	acide hypochloreux hypochlorite
+ 3	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	acide chloreux chlorite
+ 5	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	acide chlorique chlorate
+ 7	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	acide perchlorique perchlorate



Accès par réactions de dismutation (exemple : hypochlorite)



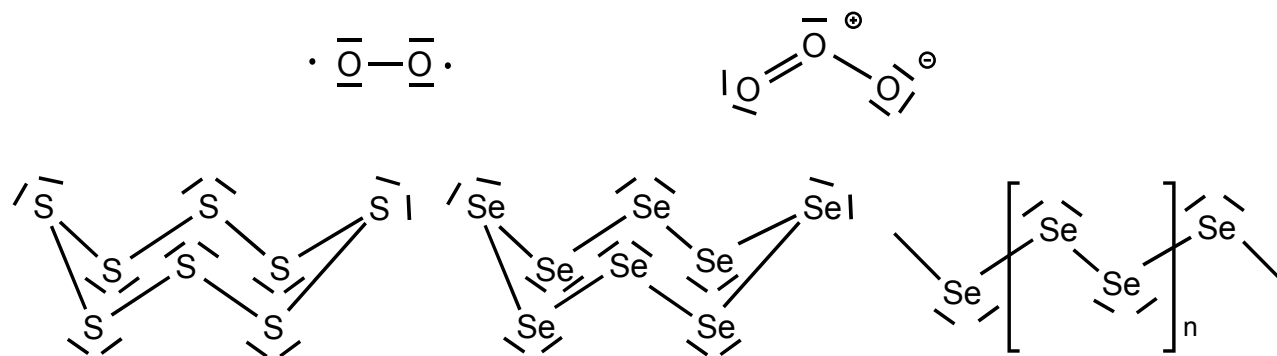
Les chalcogènes : généralités

Les chalcogènes englobent les éléments de la 6^{ème} colonne principale (dénomination classique) ou de la 16^{ème} colonne (dénomination IUPAC) du tableau périodique. Ces éléments apparaissent dans la nature sous forme élémentaire et sous forme de composés.

Élément chimique	Configuration électronique	Abondance terrestre	Répartition naturelle	Découverte
O	2s ² 2p ⁴ (6 électrons valentiels)	49.4 %	O ₂ , H ₂ O oxydes, carbonates, silicates et aluminosilicates	C. W. Scheele, 1772 J. Priestley, 1773 A. J. Lavoisier, 1775
S	3s ² 3p ⁴ (3d ⁰) (6 électrons valentiels)	4.8 · 10 ⁻² %	S ₈ , H ₂ S sulfures et sulfates	préhistorique J. Gay-Lussac, 1809 L. J. Thénard, 1809
Se	4s ² 4p ⁴ (4d ⁰) (6 électrons valentiels)	8.0 · 10 ⁻⁵ %	composants minoritaires dans les minerais soufrés	J. J. Berzelius, 1817
Te	5s ² 5p ⁴ (5d ⁰) (6 électrons valentiels)			
Po	6s ² 6p ⁴ (6d ⁰) (6 électrons valentiels)			

Les chalcogènes : corps simples

Dans la nature, l'oxygène existe sous forme de molécules O_2 (*oxygène-triplet*) et O_3 (*ozone*), le soufre sous forme de molécule S_8 et le sélénium sous forme de molécule Se_8 (*sélénium rouge*) et de polymère Se_n (*sélénium gris*).



Production industrielle de l'oxygène

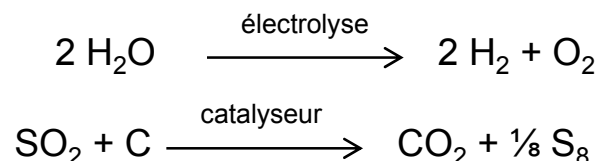
- Distillation fractionnée de l'air liquéfié (*procédé de Linde*)
- Décomposition électrolytique de l'eau

Composition de l'air

O_2 (P. E. – 183 °C) 21 %
 N_2 (P. E. – 196 °C) 78 %

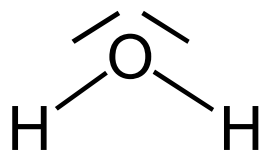
Production industrielle du soufre

- Extraction des gisements souterrains (*procédé de Frasch*)
- Réduction catalytique du gaz soufré avec du charbon



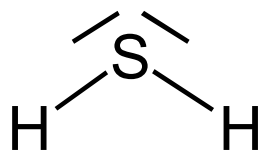
Les chalcogènes : hydrures

L'oxygène, le soufre et le sélénium forment des hydrures du type H_2X (X ayant l'état d'oxydation de -2), dont H_2O et H_2S sont naturels. H_2O_2 (eau oxygénée) contient l'oxygène à l'état d'oxydation de -1 et peut fonctionner comme oxydant (typique) ou comme réducteur (moins typique).



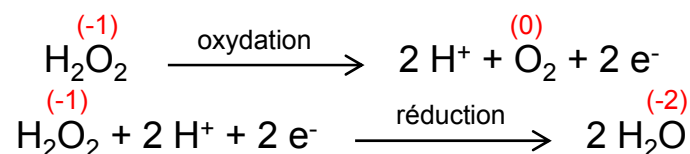
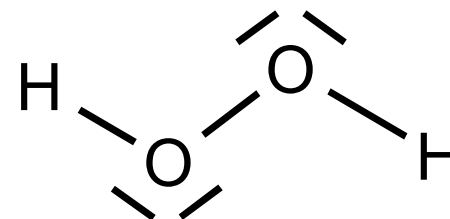
$$\mu_D = 1.85 \text{ D}$$

$$\begin{aligned} \text{P. F.} & \quad 0^\circ\text{C} \\ \text{P. E.} & \quad +100^\circ\text{C} \end{aligned}$$



$$\mu_D = 0.97 \text{ D}$$

$$\begin{aligned} \text{P. F.} & \quad -85^\circ\text{C} \\ \text{P. E.} & \quad -61^\circ\text{C} \end{aligned}$$



Electronégativités:

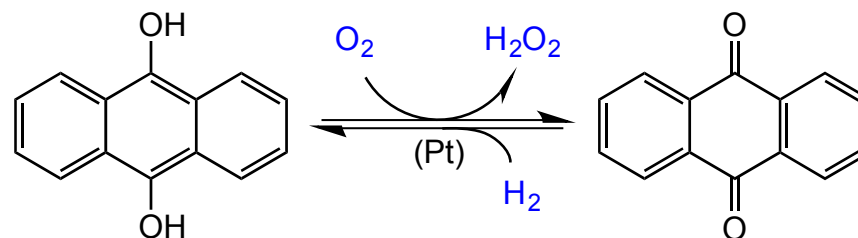
$$X(H) = 2.1$$

$$X(O) = 3.5$$

$$X(S) = 2.5$$

L'eau :
association
moléculaire
liée par ponts
hydrogène

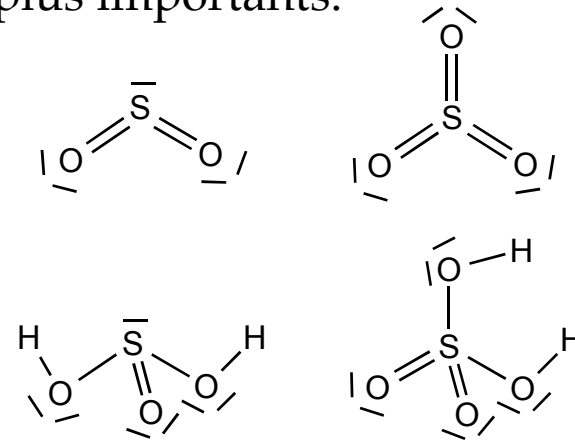
Production industrielle de l'eau oxygénée
Procédé anthraquinone (90%)



Le soufre : oxydes et oxacides

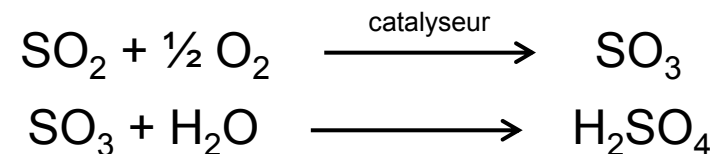
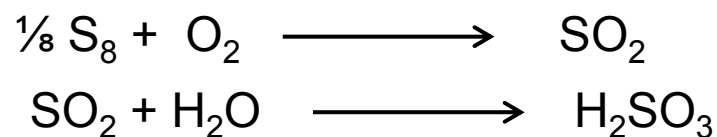
Des composés oxygénés du soufre sont connus pour les états d'oxydation de +1, +2, +3, +4, +5 et +6, dont ceux de +6 et +4 sont les plus importants.

E. O.	Oxyde	Acide	Anion	Nom
+ 4	SO ₂	H ₂ SO ₃	SO ₃ ²⁻ HSO ₃ ⁻	dioxyde de soufre acide sulfureux sulfité, hydrogénosulfite
+ 6	SO ₃	H ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻ HSO ₄ ⁻	trioxyde de soufre acide sulfurique sulfate, hydrogénosulfate



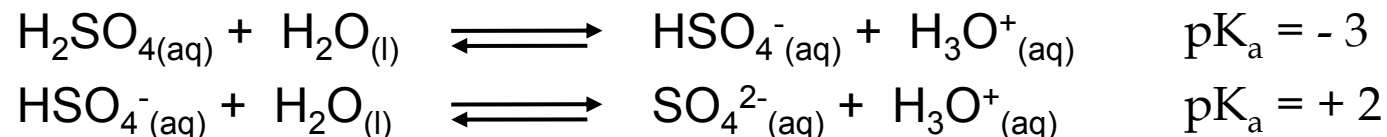
Production industrielle

> 100 millions de tonnes/année acide sulfurique



Acidité de l'acide sulfurique

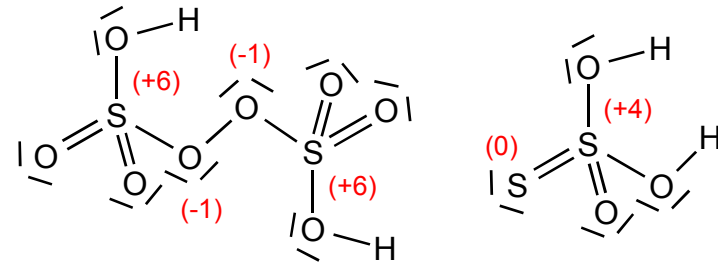
protolyse en solution aqueuse



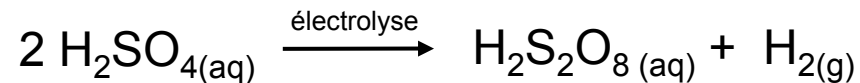
Le soufre : peroxacides et thioxacides

Le peroxacide le plus important est $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, utilisé comme oxydant, et le thioxacide le plus important est $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, utilisé comme complexant.

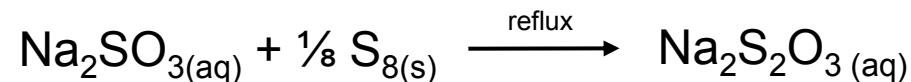
E. O.	Acide	Anion	Nom
+ 6	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	acide peroxodisulfurique peroxodisulfate
+ 2	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	acide thiosulfurique thiosulfate



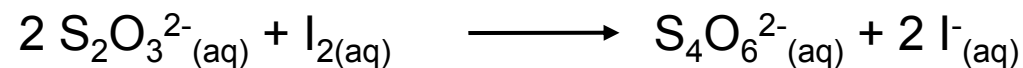
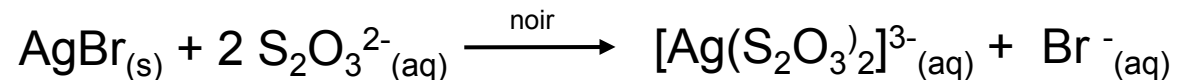
Synthèse industrielle



$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$: sel de Marshall (oxydant)



Utilisation du thiosulfate de sodium



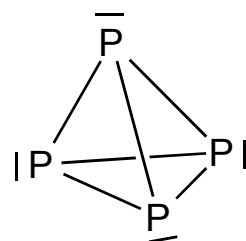
Les pnictogènes : généralités

Les pnictogènes englobent les éléments de la 5^{ème} colonne principale (dénomination classique) ou de la 15^{ème} colonne (dénomination IUPAC) du tableau périodique. L'azote apparaît dans la nature sous forme élémentaire et sous forme de composés, le phosphore seulement sous forme de composés.

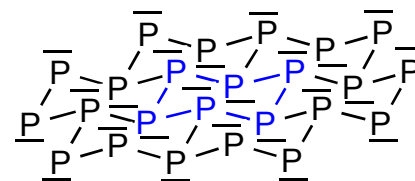
Élément chimique	Configuration électronique	Abondance terrestre	Occurrence naturelle	Découverte
N	2s ² 2p ³ (5 électrons valentiels)	0.33 %	N ₂ NaNO ₃ (caliche)	C. W. Scheele, 1772 D. Rutherford, 1772 A. J. Lavoisier, 1775
P	3s ² 3p ³ (3d ⁰) (5 électrons valentiels)	0.09 %	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (phosphorite) Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F) (apatite)	H. Brand, 1669
As	4s ² 4p ³ (4d ⁰) (5 électrons valentiels)			
Sb	5s ² 5p ³ (5d ⁰) (5 électrons valentiels)			
Bi	6s ² 6p ³ (6d ⁰) (5 électrons valentiels)			

Les pnictogènes: corps simples

L'azote existe sous forme de molécule de N_2 , tandis que le phosphore est polymorphe : Il forme des molécules P_4 (*phosphore blanc*) et des polymères P_n (*phosphore rouge, violet et noir*). Contrairement à l'azote qui est inerte, le phosphore est très réactif, notamment le phosphore blanc, qui est auto-inflammable à l'air.



phosphore blanc



phosphore noir

Production industrielle de l'azote

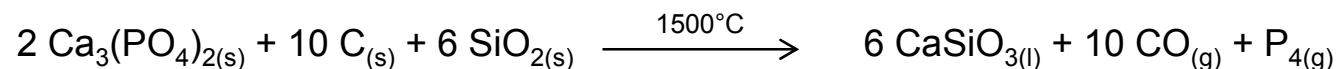
- Distillation fractionnée de l'air liquéfié (*procédé de Linde*)

Composition de l'air

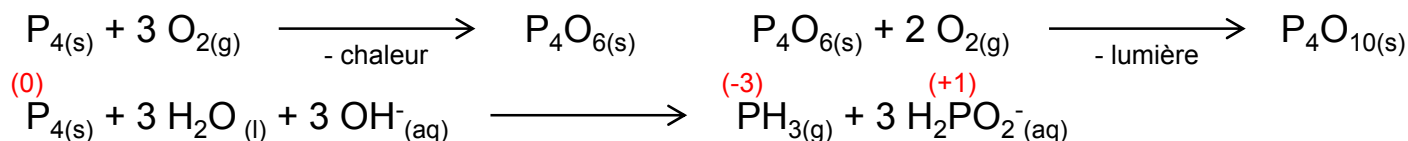
O_2 (P. E. $-183\text{ }^\circ\text{C}$) 21 %

N_2 (P. E. $-196\text{ }^\circ\text{C}$) 78 %

Production industrielle du phosphore

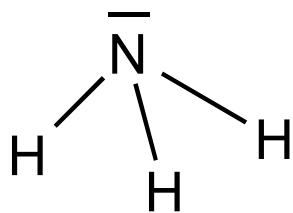


Réactivité du phosphore blanc

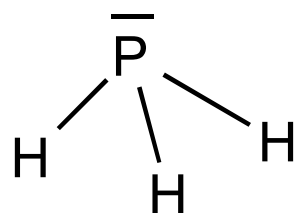


Les pnictogènes : hydrures

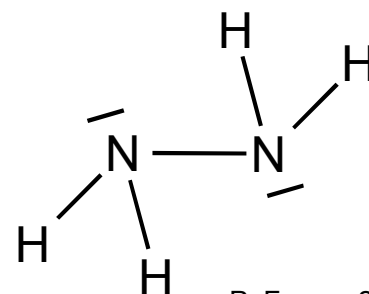
Outre les trihydrides NH_3 (*ammoniac*) et PH_3 (*phosphine*), l'azote forme aussi les hydrures N_2H_4 (*hydrazine*) et HN_3 (*acide azohydrique*). Tandis que ce dernier a des propriétés acides, les autres hydrures ont des propriétés basiques.



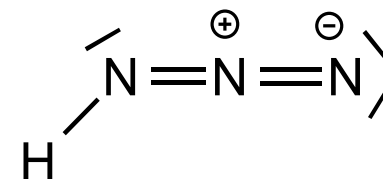
P. F. -78°C
P. E. -33°C
 $\text{pK}_b = 4.75$



P. F. -134°C
P. E. -88°C
 $\text{pK}_b = 26.0$



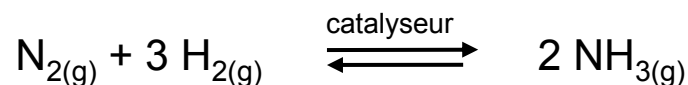
P. F. $+2^\circ\text{C}$
P. E. $+114^\circ\text{C}$
 $\text{pK}_{b1} = 6.1, \text{pK}_{b2} = 15.1$



P. F. -80°C
P. E. $+36^\circ\text{C}$
 $\text{pK}_a = 4.9$

Synthèse industrielle de l'ammoniac

Procédé de Haber-Bosch (130 millions t/a)



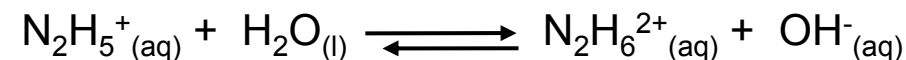
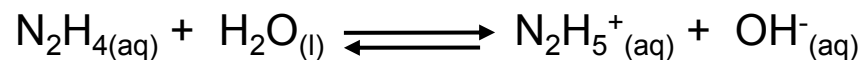
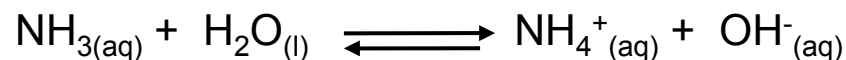
$\Delta H_f^\circ = -46 \text{ kJ/mol}$

$500^\circ\text{C}, 200 \text{ bar}$

catalyseur: $\alpha\text{-Fe}$
supporté sur silice

Propriétés acidobasiques

Comportement en solution aqueuse

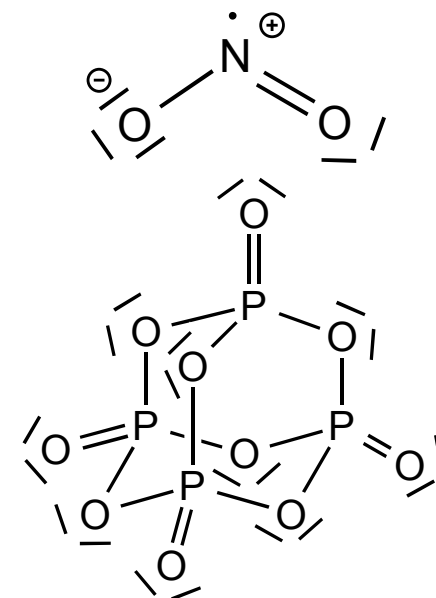
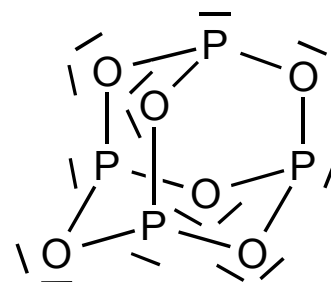
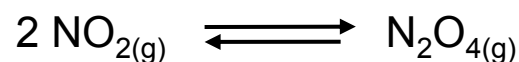


Les pnictogènes : oxydes

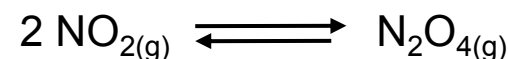
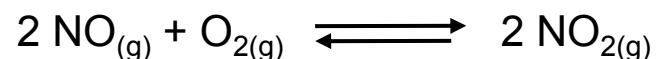
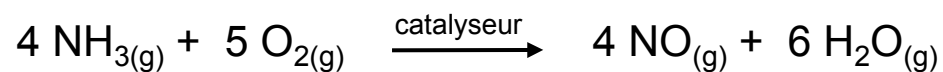
Des oxydes d'azote sont connus pour les états d'oxydation de +1, +2, +3, +4 et +5, dont ceux de +2 et +4 sont les plus importants. Le phosphore forme des oxydes à l'état d'oxydation de +3 et +5.

E. O.	Oxyde	Nom
+1	N_2O	gaz hilarant
+2	NO	gaz nitreux
+4	NO_2	gaz nitrique

E. O.	Oxyde	Nom
+3	P_4O_6	oxyde de phosphore(III)
+5	P_4O_{10}	oxyde de phosphore(V)



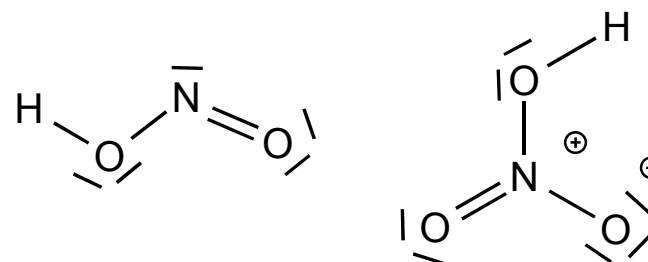
Intermédiaires de la production industrielle de l'acide nitrique (procédé d'Ostwald)



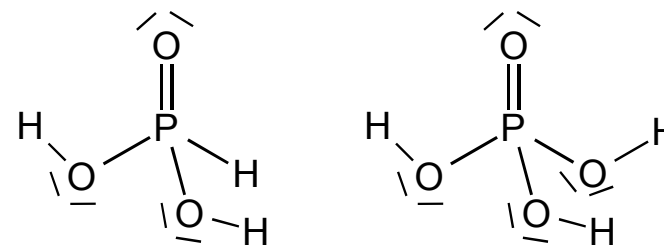
Les pnictogènes : oxacides

Les oxacides les plus importants sont HNO_3 (*acide nitrique*) et HNO_2 (*acide nitreux*) pour l'azote et H_3PO_4 (*acide phosphorique*) et H_3PO_3 (*acide phosphoreux*) pour le phosphore.

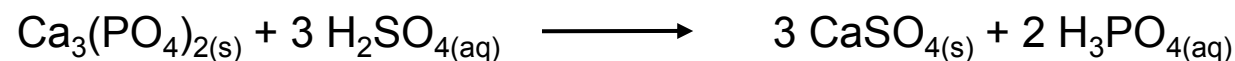
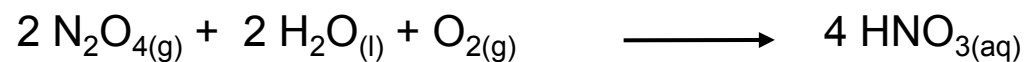
E. O.	Acide	Anion	Nom
+ 3	HNO_2	NO_2^-	acide nitreux nitrite
+ 5	HNO_3	NO_3^-	acide nitrique nitrate



E. O.	Acide	Anion	Nom
+ 3	H_3PO_3	PO_3^{3-}	acide phosphoreux nitrite
+ 5	H_3PO_4	PO_4^{3-}	acide phosphorique nitrate



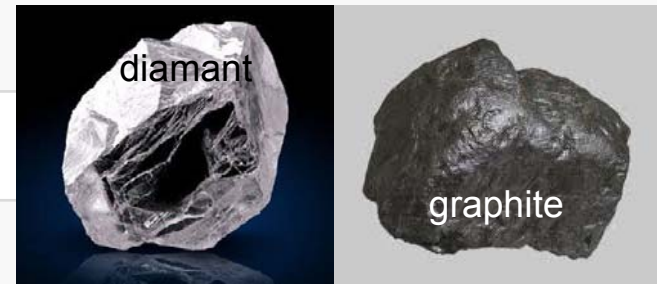
Synthèse industrielle de l'acide nitrique et phosphorique



Les cristallogènes : généralités

Les cristallogènes englobent les éléments de la 4^{ème} colonne principale (dénomination classique) ou de la 14^{ème} colonne (dénomination IUPAC) du tableau périodique. Le carbone apparaît dans la nature sous forme élémentaire et sous forme de composés, le silicium seulement sous forme de composés.

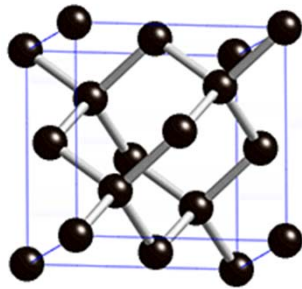
Élément chimique	Configuration électronique	Abondance terrestre	Minéraux principaux	Découverte
C	2s ² 2p ² (4 électrons valentiels)	0.09 %	CaCO ₃ (calcaire) CaMg(CO ₃) ₂ (dolomite) carbonates, charbon graphite, diamant	A. J. Lavoisier, 1789 C. W. Scheele, 1779 S. Tennant, 1796
Si	3s ² 3p ² (3d ⁰) (4 électrons valentiels)	25.8 %	SiO ₂ (quartz) silicates, aluminosilicates	Berzelius, 1823
Ge	4s ² 4p ² (4d ⁰) (4 électrons valentiels)			
Sn	5s ² 5p ² (5d ⁰) (4 électrons valentiels)			
Pb	6s ² 6p ² (6d ⁰) (4 électrons valentiels)			



Les cristallogènes : corps simples

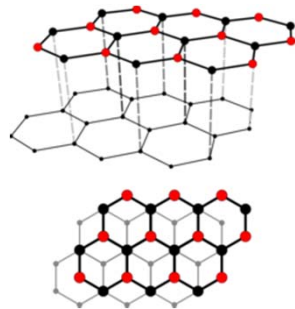
Le carbone est polymorphe : Il se trouve dans la nature sous forme de *graphite* ou de *diamant* et en minuscules quantités sous forme moléculaire : C_{60} (buckminsterfullerène), C_{70} , C_{76} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{86} , C_{90} et C_{94} .

C_(diamant)



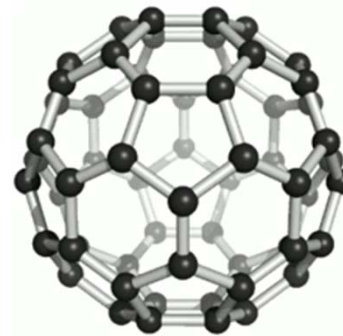
C (sp^3)
tétraédrique

C_(graphite)



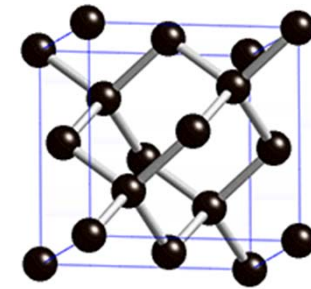
C (sp^2)
trigonal planaire

C₆₀



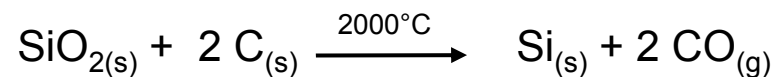
C (sp^2)
trigonal planaire déformé

Si



Si (sp^3)
tétraédrique

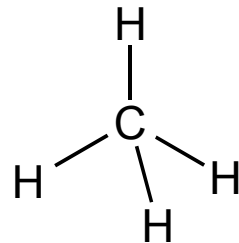
Production industrielle du silicium élémentaire



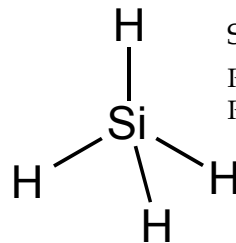
(pour semi-conducteurs et silicones)

Les cristallogènes : hydrocarbures

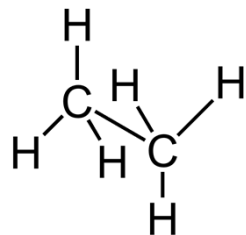
Les hydrocarbures sont des composés chimiques naturels. On distingue les hydrocarbures saturés, *alcanes* (C_nH_{2n+2}) et *cycloalcanes* (C_nH_{2n}), les hydrocarbures insaturés, *alcènes* (C_nH_{2n}) et *alcynes* (C_nH_{2n-2}) ainsi que les hydrocarbures aromatiques. Ces composés se trouvent dans le gaz naturel et dans le pétrole. Les homologues du silicium n'existent pas dans la nature.



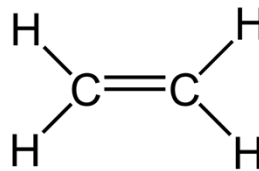
Méthane
P. F. -184°C
P. E. -164°C



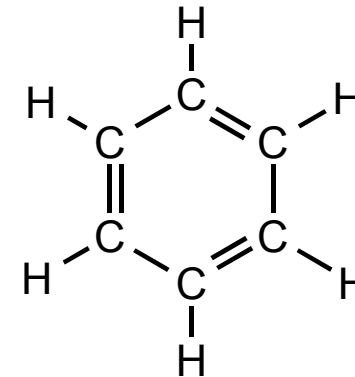
Silane
P. F. -185°C
P. E. -112°C



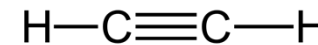
Ethane
P. F. -172°C
P. E. -89°C



Ethylène
P. F. -170°C
P. E. -104°C



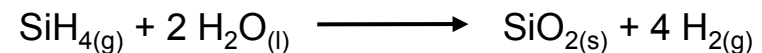
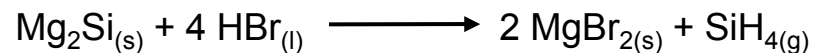
Benzène
P. F. $+5^{\circ}\text{C}$
P. E. $+80^{\circ}\text{C}$



Acétylène
P. F. -84°C
P. E. -82°C

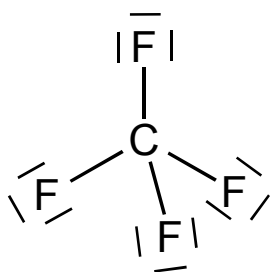
Propriétés des hydrocarbures : combustible (*carburant*), hydrophobe, densité < 1 (*marée noire*)

Synthèse et réactivité du silane : Contrairement à CH_4 (interte), SiH_4 subit l'hydrolyse.



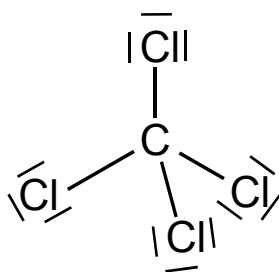
Les cristallogènes : halogénures

Le carbone et le silicium forment beaucoup de dérivés halogénés. Les halogénures binaires les plus importants sont les molécules CF_4 , CCl_4 , SiF_4 et SiCl_4 . De plus, on connaît les molécules C_2Cl_6 (*hexachloroéthane*) et C_6Cl_6 (*hexachlorobenzène*) ainsi que le polymère CF (*fluorure de graphite*). Les halogénures de carbone sont inertes vis-à-vis de l'eau, tandis que les homologues du silicium s'hydrolysent.



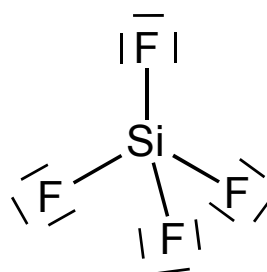
Tétrafluorométhane

P. F. -184°C
P. E. -126°C



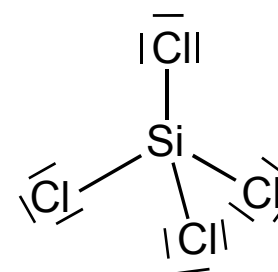
Tétrachlorométhane

P. F. -23°C
P. E. $+77^\circ\text{C}$



Tétrafluorosilane

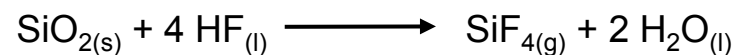
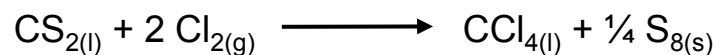
P. F. -96°C
P. E. -90°C



Tétrachlorosilane

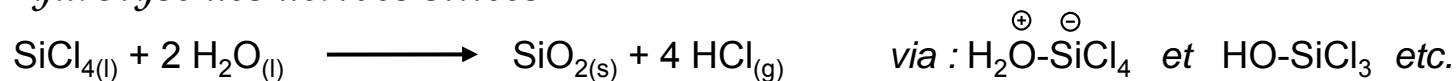
P. F. -71°C
P. E. $+58^\circ\text{C}$

Synthèse des halogénures



L'acide fluorhydrique est le seule acide qui attaque le verre (« SiO_2 »).

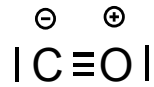
Hydrolyse des dérivés silicés



Contrairement à l'atome de carbone ($2s^2 2p^2$), l'atome de silicium ($3s^2 3p^2 3p^0$) peut faire une extension de l'octet.

Les cristallogènes : oxydes et oxacides

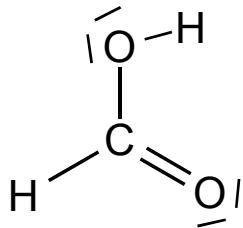
Le carbone forme les oxydes moléculaires CO et CO₂ (*gaz carbonique*). Le silicium forme l'oxyde polymérique SiO₂ (*quartz*).



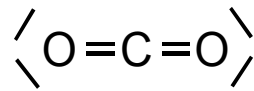
Monoxyde de carbone

P. F. - 205°C

P. E. - 192°C



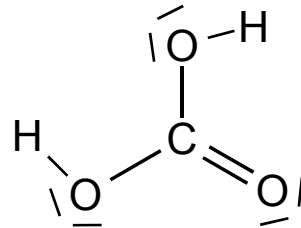
Acide formique



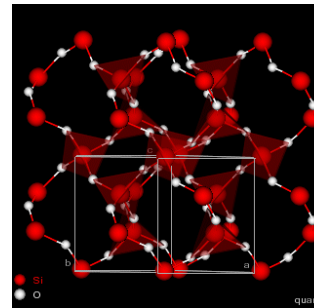
Dioxyde de carbone

P. F. - 78°C

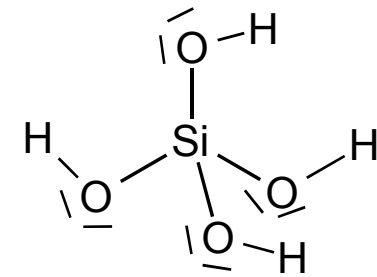
sublime à 20°C



Acide carbonique



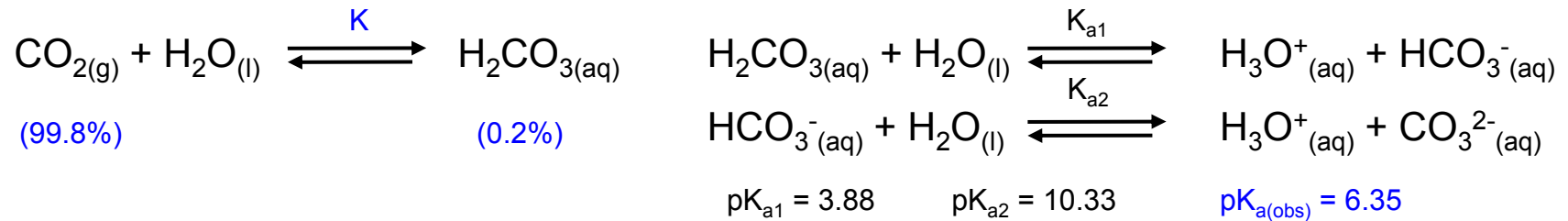
Quartz



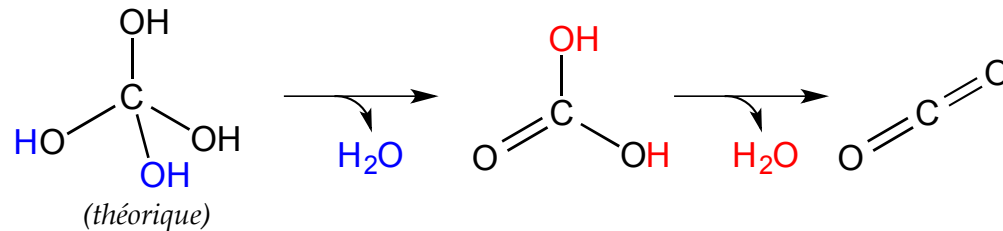
Acide *ortho*-silicique

Les cristallogènes : condensation des oxacides

L'acide carbonique est caractérisé par son instabilité et sa tendance à se déshydrater pour donner le gaz carbonique. Les acides siliciques ont la tendance à la déshydratation intermoléculaire et couvrent toute la transition entre la molécule tétraédrique H_4SiO_4 et le cristal de SiO_2 .

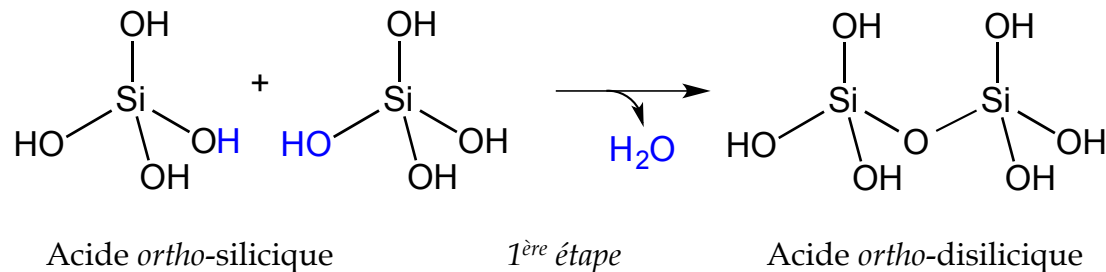


Condensation intramoléculaire de l'acide carbonique



L'acide ortho-carbonique (H_4CO_4) n'est pas connu (instable), l'acide (méta)-carbonique (H_2CO_3) est connu mais seulement en solution aqueuse.

Condensation intermoléculaire de l'acide silicique

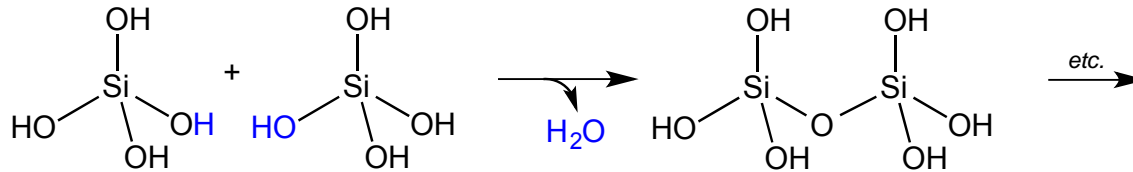


La condensation intermoléculaire continue avec les autres groupes hydroxy pour donner l'acide méta-silicique (H_2SiO_3) - polycondensé en chaîne - jusqu'au solide SiO_2 .

Les cristallogènes : silicates et aluminosilicates

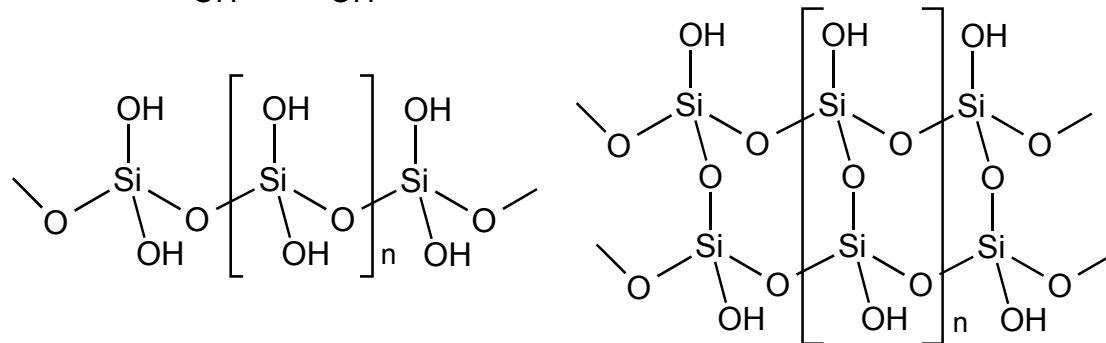
La croûte terrestre consiste en environ 95 % de minéraux à base de silicium. La diversité des silicates et aluminosilicates s'explique par la polycondensation de l'acide *ortho*-silicique seul (silicates) ou avec $[Al(OH)_4]^-$ (tétraédrique) ou $[Al(OH)_6]^{3-}$ (octaédrique) (aluminosilicates).

Homopolycondensation de l'acide silicique

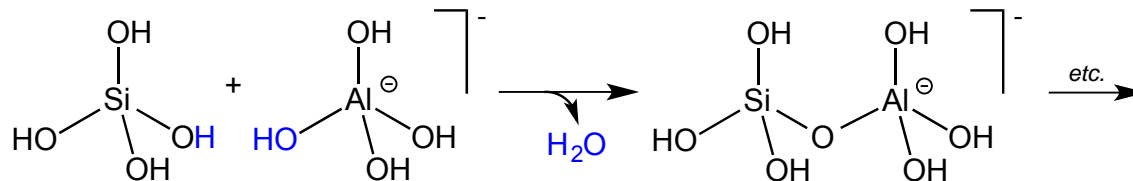


Silicates en chaîne : $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$
Béryls : $n = 6$ (cyclique)
Pyroxenes : $n = \infty$ (linéaire)

Silicates en bande : $[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]_n$
Amiante, kaolinite, talc



Hétéropolycondensation de l'acide silicique



Feldspaths : $[\text{AlSi}_3\text{O}_8^-]_n$
Zéolites : $[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}^{2-}]_n$

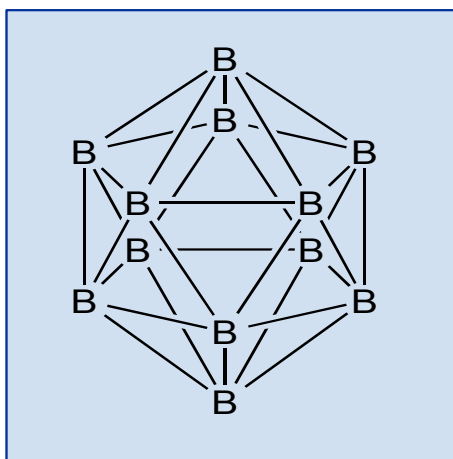
Le bore : généralités

Le bore est le 1^{er} élément de la 3^{ème} colonne principale (dénomination classique) ou de la 13^{ème} colonne (dénomination IUPAC) du tableau périodique. On le trouve dans la nature sous forme d'acide borique et de ses dérivés (borates).

<i>Élément chimique</i>	<i>Configuration électronique</i>	<i>Abondance terrestre</i>	<i>Minéraux principaux</i>	<i>Découverte</i>
B	2s ² 2p ¹ (3 électrons valentiels)	4.8 · 10 ⁻² %	H ₃ BO ₃ Na ₂ B ₄ O ₇ · 4 H ₂ O (kernite)	L. Gay-Lussac, 1808 L. J. Thénard, 1808 H. Davy, 1808

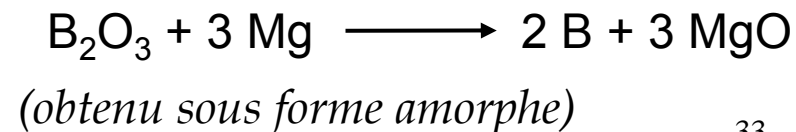
Corps simple

Polymorphie :
4 modifications cristallines qui contiennent toutes des icosaèdres B₁₂ comme motif structural



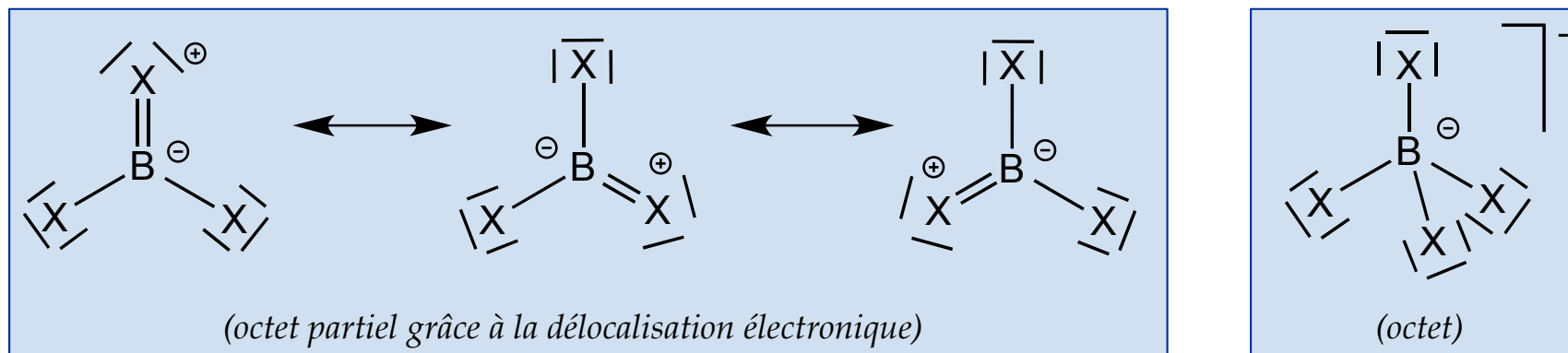
Noir ou rouge (*selon modification*)
P.F. ~ 2100 °C (*selon modification*)
P. E. 2550 °C

Elaboration



Le bore : halogénures

Le bore forme des trihalogénures du type BX_3 qui peuvent compléter le sextet sur l'atome de bore grâce à une délocalisation électronique impliquant les doublets célibataires sur les atomes d'halogène.



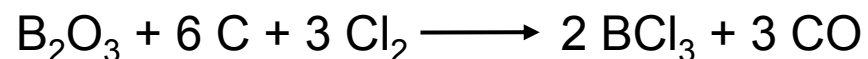
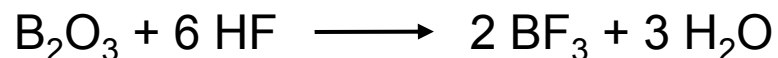
BF_3 gaz incolore (P. F. $-122^\circ C$, P. E. $-100^\circ C$)

BCl_3 gaz incolore (P. F. $-107^\circ C$, P. E. $13^\circ C$)

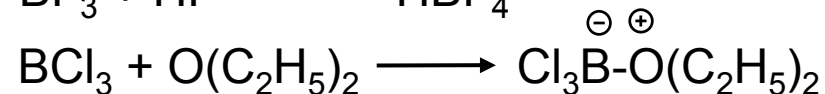
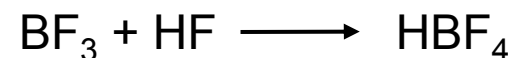
BBr_3 liquide incolore (P. F. $-46^\circ C$, P. E. $91^\circ C$)

BI_3 solide incolore (P. F. $50^\circ C$, P. E. $210^\circ C$)

Elaboration

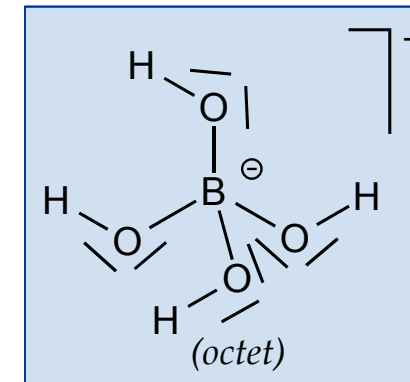
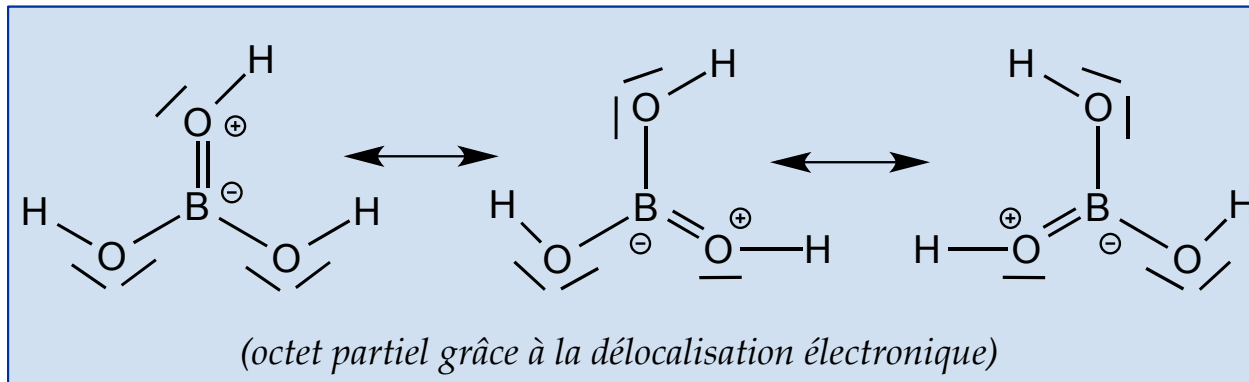
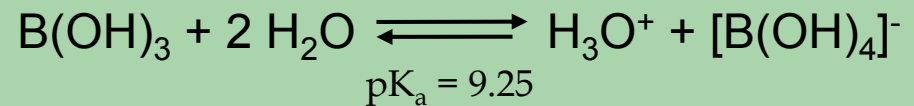
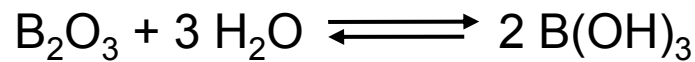


Réactivité

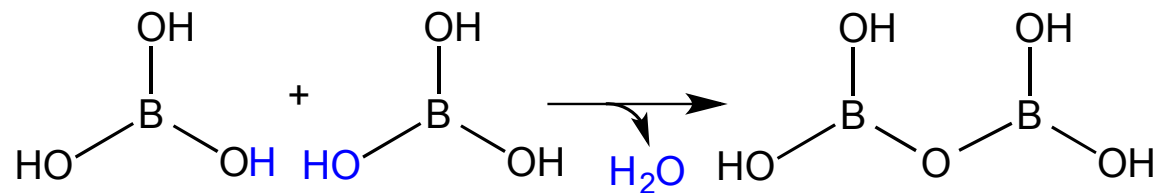


Le bore : oxyde et oxacides

Le bore forme l'oxyde solide B_2O_3 et l'acide borique $H_3BO_3 = B(OH)_3$. La grande diversité des borates s'explique par polycondensation de $B(OH)_3$ et de $[B(OH)_4]^-$.



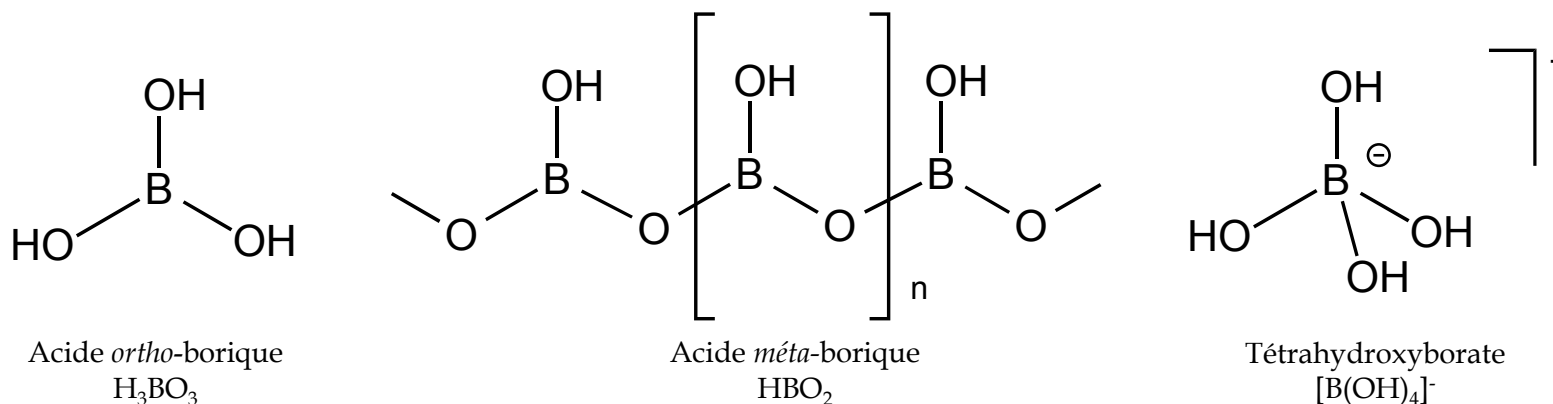
Condensation intermoléculaire de l'acide borique



La condensation intermoléculaire continue avec les autres groupes hydroxy pour donner l'acide métasilicique (HBO_2) - polycondensé en chaîne - jusqu'au solide B_2O_3 .

Le bore : acides boriques et borates

Les borates sont des anions des acides boriques accessibles par polycondensation de l'acide *ortho*-borique seul ou avec $[B(OH)_4]^-$.



Monoborates : $[BO_3]^{3-}$, $[B(OH)_4]^-$

Oligoborates : $[B_3O_3(OH)_5]^{3-}$, $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$, $[B_5O_6(OH)_6]^{3-}$, $[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$

Polyborates : $[BO_2]^-$, $[B_4O_6(OH)_2]^{2-}$

Minéraux borés

$Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O = Na_2[B_4O_6(OH)_2] \cdot 3 H_2O$ (*kernite*)

$Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O = Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8 H_2O$ (*borax*)
(pour l'industrie du verre et de la céramique)

