

**CHAPITRE IV****LES CRISTALLOGENES****IV.I. INTRODUCTION**

- Carbone : élément central de la vie.
- Silicium : élément central de la technologie moderne et de l'intelligence artificielle.
- Configuration électronique :  $ns^2np^2 \rightarrow ns^1np^3$  couche à moitié remplie  $\rightarrow$  propriétés particulières : chevauchement des frontières entre non-métaux et métaux.
- Carbone  $\rightarrow$  nombreux composés : domaine de la chimie organique.

**IV.II. LES ELEMENTS**

- Caractère métallique croît de haut en bas.
- C non-métal :
  - C + non-métal  $\rightarrow$  composés covalents
  - C + métal  $\rightarrow$  composés ioniques
  - Oxydes de C et Si  $\rightarrow$  acides
- Si métalloïde et Ge métalloïde typique : propriétés d'un métal ou d'un non-métal selon la nature des composés qu'il forme.
- Sn et Pb : encore plus métalliques, mais Sn ressemble à un métalloïde et présente des propriétés amphotère :



**Tableau 1** : Propriétés physiques des éléments du groupe 14 (25 °C, 1 atm).

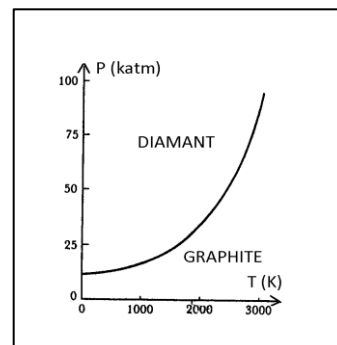
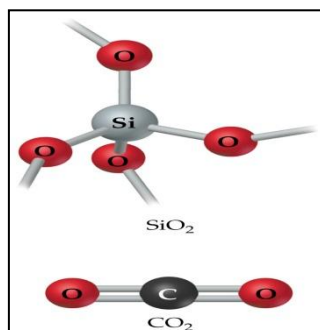
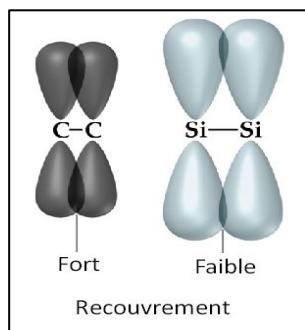
Config. Électronique :  $ns^2np^2$

Z	Symbole	PF (°C)	PE (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Forme naturelle
6	C	3370s	-----	1,9 à 2,3 3,2 à 3,5	Non-métal noir (gr) Non-mét.transparent (d)
14	Si	1410	2620	2,33	Métalloïde gris
32	Ge	937	2830	5,32	Métalloïde gris-blanc
50	Sn	232	2720	7,29	Métal blanc brillant
82	Pb	328	1760	11,34	Métal brillant bleu-blanc

s : signifie que l'élément se sublime / gr : graphite / d : diamant.

- Carbone en tête du groupe  $\rightarrow$  propriétés différentes de celles des autres éléments.
- Les O.A s et p sont proches pour C et Si  $\rightarrow$  formation de quatre liaisons , alors que degré d'oxydation dominant pour Ge, Sn et Pb : + 2.
- Liaisons fréquentes double et triple pour C alors que Si=Si et Si=O rares.

- Liaison C-C très forte → longues chaînes de C.
- Composés de Si : acides de Lewis car Si gros et extension des orbitales d alors que C est petit et pas d'extension d.
- Si-O plus forte que Si-Si, Si forme des oxydes : silicates.



## 1 – LE CARBONE

- Ses composés constituent 0,027 % de la croûte terrestre.
- C'est le constituant principal de la matière vivante.
- Existe sous trois formes cristallines :
  - Le graphite,
  - Le diamant,
  - La fullérite (forme récente 1985).
- **Graphite** : variété allotropique la plus stable dans les Conditions Normales.

### Préparation industrielle :

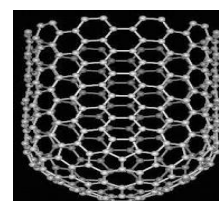
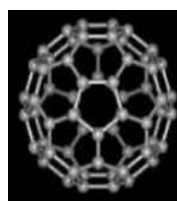
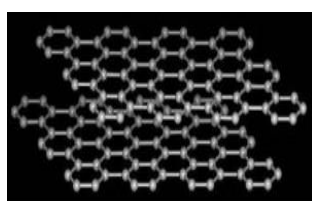
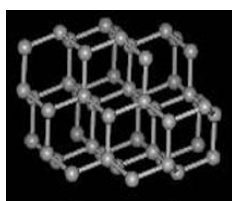
- Sous l'influence d'un courant électrique intense : **Barres de coke → C graphite**
- A partir du pétrole : craquage des hydrocarbures : **CH<sub>4</sub>(g) → C(s) + 2H<sub>2</sub>(g)**
- **Diamant** :
  - Sources naturelles rares, mais préparé à P et T élevées ou par décomposition thermique de CH<sub>4</sub> qui donne un dépôt de diamant et de graphite. Ce dernier réagit sur H<sub>2</sub> pour donner des hydrocarbures volatils → dépôt enrichi en diamant.
  - Conversion du graphite en diamant à HP : **C(graphite) → C(diamant)**
- Différence entre les modes de liaison → différence entre les propriétés des diverses formes allotropiques :
  - **C graphite** :
    - Solide noir, mou, feuillets de C sp<sup>2</sup>, réseau hexagonal, conducteur d'électricité (électrons délocalisés dans le réseau π).

- **C diamant :**

- Solide rigide transparent, électrons localisés dans la liaison  $\sigma$ , isolant.
- Substance la plus dure connue et meilleur conducteur de chaleur (cinq fois plus que le Cu)  
→ abrasif idéal : peut rayer toutes les autres substances et évacuer rapidement la chaleur provoquée par la friction.

- **Fullérite :**

- Identifié en 1985, forme de ballon de football.
- Molécule plus abondante que graphite et diamant : la molécule  $C_{60}$  appelée buckminsterfullérène, peut contenir des atomes dans sa cavité.
- Fullérènes : famille de molécules identiques à  $C_{60}$  contenant plus de 60 atomes.
- $C_{gr}$  et  $C_{dia}$  insolubles dans les solvants liquides alors que C fullérite de structure moléculaire est soluble dans le benzène par exemple.
- Etude des fullérènes → nouvelles formes de C → structures minuscules : les nanotubes, fibres conductrices et résistantes.



- Admet d'autres formes microcristallines et amorphes :

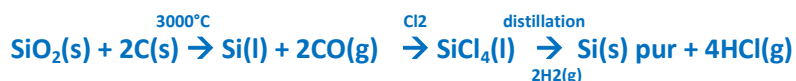
- **Le noir de carbone** : petits cristaux de graphite. Le noir est obtenu par chauffage des hydrocarbures gazeux à 1000 °C, utilisé comme encre d'imprimerie et comme pigment pour renforcer le caoutchouc.



- **Le carbone actif (ou charbon actif)** : obtenu par chauffage des déchets organiques en l'absence d'air, utilisé pour éliminer les impuretés organiques des liquides et des gaz.
- **Le coke** : formé par chauffage du charbon en l'absence d'air, utilisé comme agent réducteur.

## 2 - LE SILICIUM :

- 2<sup>ème</sup> élément le plus abondant de la croûte terrestre (28 % masse).
- Existe dans les roches sous forme de silicates : composés contenant l'entité  $\text{SiO}_4^{4-}$ , ou dans le sable sous forme de silice  $\text{SiO}_2$ .
- Obtenu à l'état pur à partir de la quartzite, forme granulaire du quartz, dans un four à arc électrique :



- Si ultra pur utilisé pour semi-conducteurs.
- Si est le plus important semi-métal employé dans l'industrie (fabrication des transistors et autres systèmes électroniques).
- Peut servir de semi-conducteur de type n (ajout de P) ou de type p (ajout de B).
- Réagit sur les solutions alcalines pour donner des silicates  $\text{SiO}_4^{4-}$  que l'on retrouve dans de nombreux minéraux :

les argiles, le ciment, les briques, le verre, les poteries...

**Tableau 2 :** Propriétés chimiques des éléments du groupe 14

Réactif	Réaction avec l'élément du groupe
$\text{H}_2$	$\text{C(s)} + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$ et les autres hydrocarbures
$\text{O}_2$	$\text{E(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{EO}_2(\text{s})$ , E = C, Si, Ge, Sn. $2\text{Pb(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{PbO(s)}$
$\text{X}_2$	$\text{E(s)} + 2\text{X}_2(\text{s, l, g}) \rightarrow \text{EX}_4(\text{s, l, g})$ , E = C, Si, Ge, Sn. $\text{Pb(s)} + \text{X}_2 \rightarrow \text{PbX}_2(\text{s})$
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{CO(g)} + \text{H}_2(\text{g})$ $\text{Si(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$
Acide	$\text{E(s)} + 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{E}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} + \text{H}_2(\text{g})$ , E=Sn, Pb
Base	$\text{E(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{E(OH)}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ , E=Sn, Pb

#### IV.III. COMPOSES DU CARBONE ET DU SILICIUM

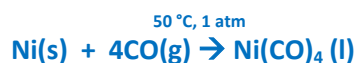
##### 1 - OXYDES DE CARBONE

- Monoxyde de carbone CO : obtenu par combustion incomplète dans une quantité limitée d'air (exemples : cigarettes, moteurs mal réglés,...)

Obtenu sous forme de gaz de synthèse (reformage) :

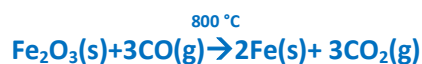


- Gaz incolore, inodore, inflammable, presque insoluble, très toxique, se liquéfie à  $-90^\circ\text{C}$ .
- Pas très réactif car  $E_{\text{liaison}} = 1074 \text{ kJ/mol}$ , la plus haute de toutes les molécules.
- CO base de Lewis : doublet libre de C donne des liaisons covalentes avec les métaux d :



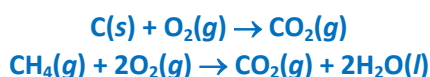
$\text{Ni(CO)}_4$  toxique mais utilisé dans le procédé Mond de raffinage de Ni. Se fixe sur l'hémoglobine et l'empêche de récupérer l'oxygène dans les poumons  $\rightarrow$  asphyxie.

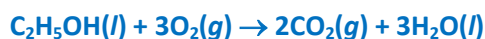
- Bon réducteur des métaux : fer dans les hauts-fourneaux :



- Dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  obtenu par :

- Combustion complète des matières organiques :





- Action des acides sur les carbonates :



- Décomposition à HT des carbonates = source commerciale de CaO :



- Fermentation des sucres :  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(aq) \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(aq) + 2\text{CO}_2(g)$

## 2 - OXYDES DE SILICIUM : LES SILICATES

- Silicium élémentaire assez peu réactif, aucun des acides courants ne le fait réagir.
- Donne des hydrures, les silanes, beaucoup moins stables que les hydrocarbures correspondants et se décomposent spontanément à T ambiante (sauf  $\text{SiH}_4$  et  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ).
- Composés avec doubles liaisons Si-Si très rares.

### ➤ LA SILICE $\text{SiO}_2$ :

- Solide cristallin, dur, rigide, insoluble dans l'eau.
- Forme naturelle : quartz et sable (=petits fragments de quartz colorés par l'oxyde de fer) → formes impures de  $\text{SiO}_2$ .
- Résistante grâce à sa structure réticulaire covalente.
- Quartz : structure hélicoïdale complexe, chauffé à 1500 °C → la cristoballite : CFC de Si (=diamant) et O à mi-distance entre les Si du tétraèdre.

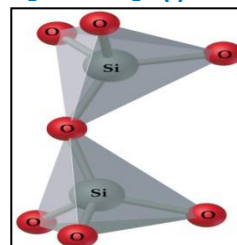
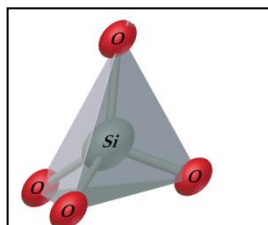
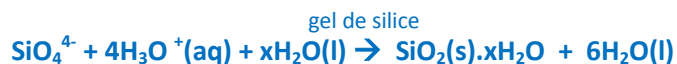
### ➤ LES SILICATES :

#### ✓ L'anion orthosilicate $\text{SiO}_4^{4-}$ :

- C'est l'anion silicate le plus simple, sa structure est tétraédrique. Se retrouve dans les minéraux tels que :

le Zircon  $\text{ZrSiO}_4$ , la willémite  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , le silicate de sodium  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ .

- Acide orthosilicique  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (acide faible) :

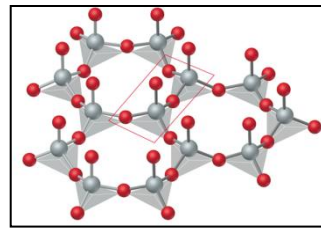
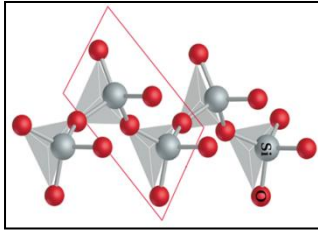


- Si deux  $\text{SiO}_4^{4-}$  sont liés ensemble, un oxygène est partagé entre les deux tétraèdres.
- Cette structure est celle de l'ion disilicate :  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$
- Charge de l'ion : -6.

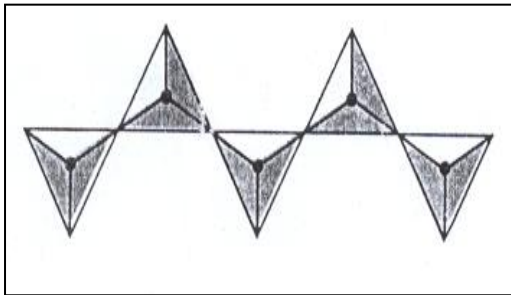
- Exemples : Thortveitite  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , hardystonite  $\text{Ca}_2\text{Zn}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ .

✓ **L'anion métasilicate  $\text{SiO}_3^{2-}$  :**

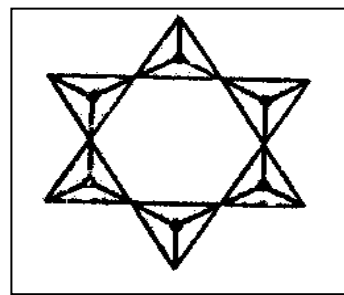
- Acide métasilicique  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (acide faible) :  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  utilisé dans les détergents.
- D'autres minéraux sont formés d'entités  $\text{SiO}_3^{2-}$  sous forme de longues chaînes rectilignes :  
l'énstatite  $\text{MgSiO}_3$  ; le spodumène  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ .



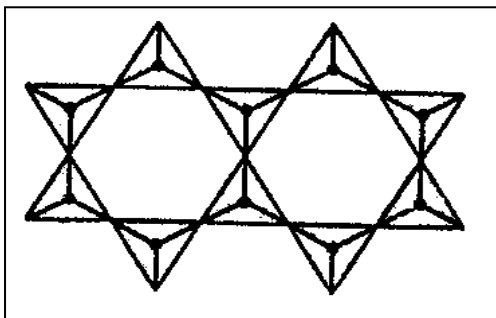
**Silicate en chaîne :  $\text{Si}_2\text{O}_6^{2-}$**  les pyroxènes : le jade  $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$ . **Silicate bidimensionnel :  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$**



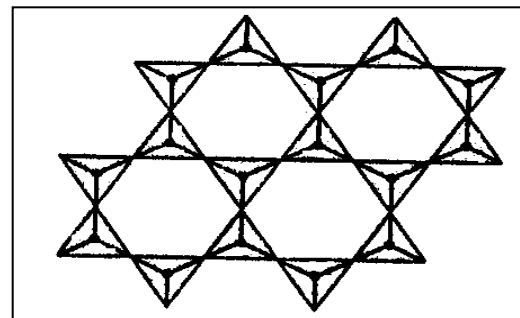
$(\text{SiO}_3^{2-})_n$



L'ion polysilicate  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$  Beryl :  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$



$(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$  (Asbeste)



$(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$  (Mica)

➤ **LES ALUMINOSILICATES :**

- Structures plus complexes et courantes obtenues par remplacement d'un  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  :
- ✓ le mica :  $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$ .
- ✓ le feldspath :  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , altéré par  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  :

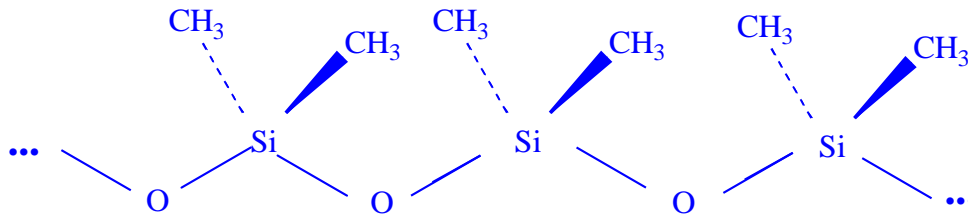
Argiles



- ✓ Les ciments : obtenus par fusion des aluminosilicates et ensuite solidification.

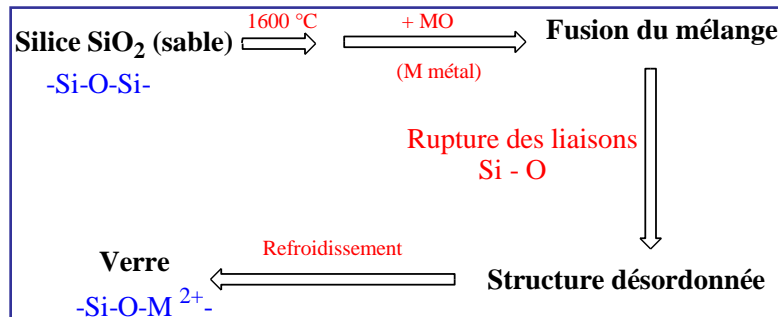
✓ Les silicones :

Longues chaînes -O-Si-O- où les autres positions de Si sont occupées par des groupements organiques / CH<sub>3</sub> : utilisées pour imperméabiliser les tissus.



➤ **UN MOT SUR LES VERRES :**

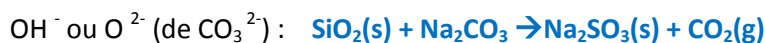
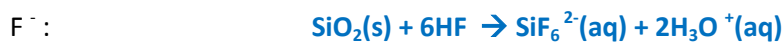
- Un verre est un solide ionique amorphe.
- Sa structure en réseau est fondée sur l'oxyde d'un non-métal, en général la silice SiO<sub>2</sub>.
- Le verre est obtenu par fusion de la silice (sous forme de sable) avec des oxydes métalliques appelés modificateurs de réseau :



• **Exemples :**

- ✓ Le verre sodocalcique : Na<sub>2</sub>O, CaO, SiO<sub>2</sub> (90 % de la fabrication du verre : fenêtres, bouteilles, ...)
- ✓ Si en plus B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : verre borosilicaté ( pyrex : vaisselle pour four, récipients de laboratoire, ...)
- ✓ Si en plus impuretés colorées verre coloré :

- Verre sodocalcique vert pâle car présence d'ions Fe<sup>2+</sup>,
- Verre bleu : Co<sup>2+</sup>; brun : FeS ; ambré : S + FeO.
- Le verre résiste à l'attaque de la plupart des substances chimiques, sauf :



- Il y a dissolution de SiO<sub>2</sub> du verre par F<sup>-</sup> (de HF), OH<sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> appelée gravure du verre.

### 3 - LES CARBURES

Il existe trois catégories de carbures :

➤ **Salins :**

- $C + M(\text{IA}, \text{IIA}), \text{Al}, \dots \rightarrow C_2^{2-} \text{ et } C^{4-}$

Tous les métaux M du bloc s s'oxydent par chauffage en présence de carbone pour donner des carbures.

- En présence de  $H_2O$ , ces carbures donnent  $CH_4$  et l'hydroxyde métallique :



- $C_2^{2-}$  : ion acétylure qui en présence de  $H_2O$  donne l'acétylène :



➤ **Covalents :**

- Exemple : le carbure de silicium SiC (carborundum) :



- SiC : pur, incolore, contient du fer comme impuretés (couleur presque noire), excellent abrasif car dur (comme diamant).

➤ **Interstitiels :**

- Formés par action de M (bloc d) avec C à  $T > 2000\text{ }^\circ C$ . Les atomes de C sont insérés dans les interstices du réseau métallique (analogie avec H pour hydrures). Mais la différence est que M fixe C dans une structure rigide : substances très dures à  $PF > 3000\text{ }^\circ C$ .

- Exemples :

✓ WC utilisé pour les surfaces coupantes des outils de forage.

✓  $Fe_3C$  constituant important de l'acier.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- Chimie : molécules, matières, métamorphoses, Peter Atkins et Loretta Jones, Editions DE Boeck Université, 2009.
- Chimie inorganique, Duward Felix Shriver et Peter William Atkins, De Boeck université, 2001.
- Chemistry : The Central Science, Theodore L. Brown, H. Eugene LeMay, Jr., Bruce E. Bursten et Catherine J. Murphy, Pearson International Edition, 2009.