

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohammed Seddik Benyahia – Jijel
Faculté des Science et de la Technologie
Département des études Fondamentales en sciences et technologie

Cours de

CHIMIE MINERALE

Destinés aux étudiants de la deuxième année
LMD-ST- Génie des procédés

Réalisé par
Dr. FATHI CHOUIKH
Maitre de conférences B

Année universitaire 2020-2021

Avant-propos

L'objectif du cours de chimie minérale proposé dans le cadre de la formation L2 –ST de génie de procédés est d'apporter des connaissances en chimie minérale nécessaires en sciences de la technologie. Dans la conception de ce polycopié de cours j'ai essayé d'être en phase avec le programme établi par le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique. Il est conçu pour donner aux étudiants du premier cycle des bases solides, à la fois sur la cristallochimie, la périodicité et les propriétés de quelques familles du tableau périodique, de faire apprendre aux étudiants quelques méthodes des grandes métallurgies et à la fin la description des différents procédés de synthèse de quelques acides minéralogiques.

Ce polycopié de cours comprend cinq chapitres :

Chapitre 1: Rappels de quelques définitions importantes

Dans ce premier chapitre j'ai fait un rappel sur les notions de chimie générale que l'étudiant doit connaître avant d'aborder la suite du cours. Cette partie du manuscrit permet aux étudiants l'acquisition des définitions, de notions élémentaires et des lois générales de la chimie. Selon la spécialité choisie ces notions peuvent être utiles le long de leur formation. Pour plus de compréhension j'ai donné pour chaque notion un exemple d'application.

Chapitre 2: Cristallochimie

Le deuxième chapitre décrit de façon, simple, claire et facile les notions de base en cristallochimie (La notion de la maille, le réseau, les systèmes cristallins, les réseaux de Bravais etc...). Ensuite l'accent a été mis sur les calculs dans les structures métalliques en traitant les modèles des différents empilements : compact et non compact. La dernière partie a été dédiée à l'étude des structures ioniques de type AB: CsCl et NaCl.

Chapitre 3: Périodicité et étude approfondie des propriétés des éléments

Le troisième chapitre a été consacré à la fois à la classification périodique moderne des éléments chimiques ou table de Mendeleïev, et aux tendances périodiques dans les propriétés des éléments chimiques (tels que le rayon atomique, l'électronégativité et l'énergie d'ionisation). Une étude détaillée sur les propriétés, les applications et les réactions des halogènes, des chalcogènes, de l'azote, du phosphore et du bore a été décrite

Chapitre 4: Les grandes métallurgies

Le quatrième chapitre s'intéresse plus particulièrement aux propriétés à l'état naturel, aux réactions et aux principaux procédés d'obtention des métaux suivants: Le fer, le cuivre, le titane, et le magnésium.

Chapitre 5: Les grandes synthèses minérales

Dans ce cinquième chapitre, je me suis focalisé sur les propriétés, les applications et les procédés de synthèse de l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'ammoniac et l'acide nitrique.

En fin, nous souhaitons que cet ouvrage soit utile et servira de bonne référence pour toute personne intéressée par la chimie minérale.

Table des matières

Avant-propos

Table des matières

Programme officiel

Chapitre I : Rappels de quelques définitions importantes

I.1. Mole	01
I.2. Masse molaire.....	02
I.3. Volume molaire.....	03
I.4. Fraction molaire.....	03
I.5. Fraction massique.....	04
I.6. Fraction volumique.....	04
I.7. Masse volumique, densité	05
1.7.1. Masse volumique.....	05
I.7.2. Densité.....	06
I.8. Relation entre fraction massique et fraction molaire.....	06
I.9. Bilan de matière.....	08
I.10. Réactif limitant et réactif en excès.....	09
I.11. Pourcentage de conversion.....	10
I.12. Le rendement d'une réaction chimique.....	11

Chapitre II : Description polyédrique des structures et connectivité

II.1 Introduction.....	13
II.2 La cristallographie.....	14
II.2.1. L'état solide cristallin.....	14
II.2.2. Description du réseau.....	15
II.2.3. La structure cristalline.....	16
II.2.3.1. Les systèmes cristallins.....	17
II.2.3.2. Les 14 réseaux de bravais.....	17
II.2.4. L'empilement.....	18
II.2.5. La compacité.....	20
II.2.6. La coordinence.....	20
II.2.7. La multiplicité.....	21
II.2.8. La condition de tangence.....	21
II.2.9. La masse volumique.....	22
II.2.10. Les sites interstitiels.....	22
II.3. Calculs dans les structures CS, CC, CFC, HC.....	23
II.3.1. Cubique simple(C.S).....	23

II.3.2. Cubique centrées.....	24
II.3.3. Cubique à faces centrées (C.F.C).....	27
II.3.3. Structure hexagonal compact.....	31
II.4. Cristaux ioniques	34
II.4.1. Structure du chlorure de césum CsCl.....	35
II.4.1. Structure type de chlorure de sodium NaCl.....	37

Chapitre III : Périodicité et étude approfondie des propriétés des éléments

III.1. Classification périodique moderne des éléments.....	40
III.1.1. La configuration électronique des éléments	40
III.1.2. La classification périodique des éléments.....	41
III.2. Evolution des propriétés dans le tableau périodique.....	43
III.2.1. Le rayon atomique r_a	43
III.2.2. Energie d'ionisation et l'affinité électronique.....	44
III.2.3. L'électronégativité.....	45
III.3. Famille des halogènes VII A (n^2np^5).....	46
III.3.1. Réactions de formation des halogènes.....	46
III.3.1. Propriétés physicochimiques.....	47
III.3.3. Les dihalogènes.....	49
III.3.4. Halogénures d'hydrogène.....	50
III.3.5. Applications.....	51
III.4. Famille des Chalcogènes	52
III.4.1. Présentation.....	52
III.4.2. Etat naturel des Chalcogènes.....	52
III.4.3. Propriétés physico-chimiques.....	53
III.4.4. Application.....	54
III.4.5. Autre Chalcogènes.....	54
III.4.6. Réactions générales des chalcogènes.....	55
III.5. Azote.....	55
III.5.1. Etat naturel.....	55
III.5.2. Propriétés de l'Azote.....	56
III.5.3. Application	57
III.6. Le phosphore.....	57
III.6.1. Etat naturel.....	57
III.6.2. Propriétés.....	58
III.6.3. Utilisation.....	58
III.7. Le Bore B (Z=5).....	58
III.7.1. Etat naturel.....	58
III.7.2. Propriétés	59
III.7.3. Utilisation.....	59

Chapitre IV : Les grandes métallurgies (Fe, Ti, Cu, Mg)

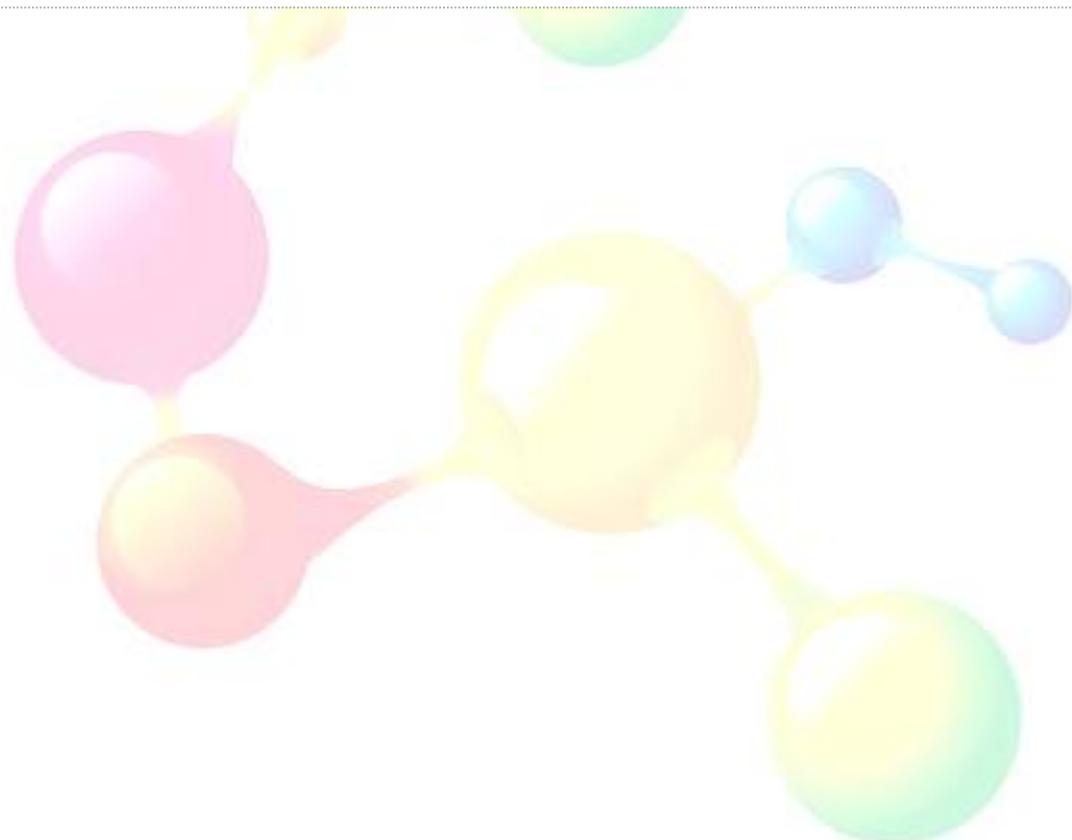
IV.1. Le Fer $_{26}\text{Fe}$	60
IV.1.1. Etat naturel	60
IV.1.2. Propriétés Physico-chimiques	60
IV.1.3. Les réactions du Fer	61
IV.1.4. Métallurgie du Fer	61
IV.1.5. Principaux procédés d'obtention du Fer.....	61
IV.2. Le cuivre $_{29}\text{Cu}$	62
IV.2.1. Etat naturel.....	62
IV.2.2. Caractéristiques physico-chimiques.....	62
IV.2.3. Les réactions du cuivre.....	63
IV.2.4. Métallurgie du cuivre.....	63
➤ Matière première.....	63
IV.2.5. Principaux procédés d'obtention du Cuivre.....	63
a. L'extraction hydro métallurgique.....	64
b. Extraction pyrométallurgique.....	64
IV.3. Le Titane $_{22}\text{Ti}$	65
IV.3.1. Etat naturel	65
IV.3.2. Caractéristique Physico-chimique.....	65
IV.3.3. Métallurgie du Titane.....	65
➤ La Matière première.....	65
IV.3.4. Principaux procédé d'obtention du Titane.....	66
a. Procédés Hunter Elaboration du Titane.....	66
IV.4. Le Magnésium $_{12}\text{Mg}$	67
IV.4.1. Etat naturel.....	67
IV.4.2. Caractéristiques physico-chimique.....	67
IV.4.3. Métallurgie du Magnésium.....	67
➤ Matière premières.....	67
IV.4.4. Principaux procédés d'obtention du Mg.....	67
a. Par réduction thermique de MgO	67
b. Par électrolyse (procédé DOW)	68

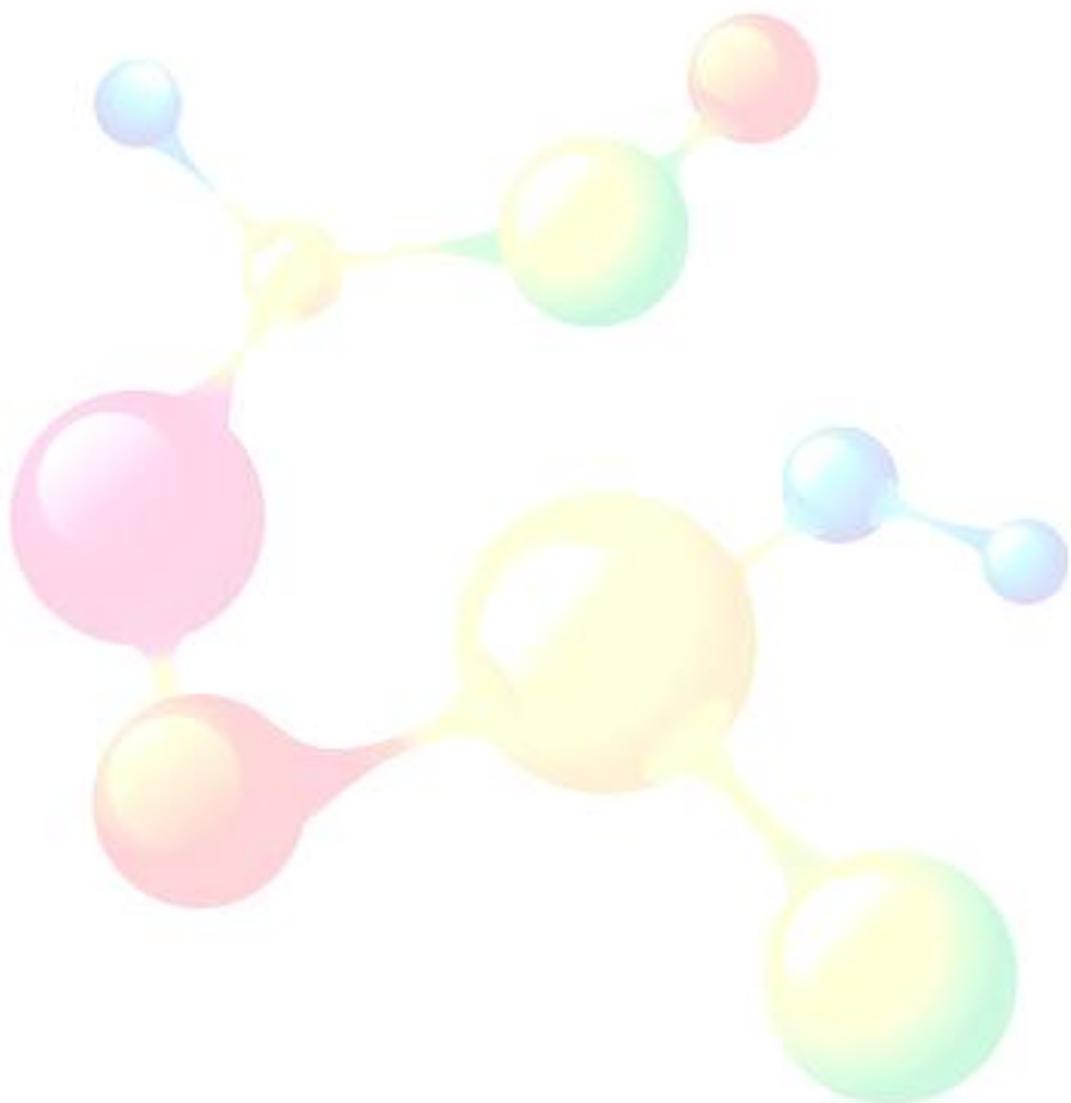
Chapitre V : Les grandes synthèses minérales

V.1. L'acide sulfurique H_2SO_4	69
V.1.1. Application de H_2SO_4	69
V.1.2. Propriétés de l'acide Sulfurique	70
V.1.3. Procédé de fabrication de H_2SO_4 par le procédé contact.....	70
a. Principe du procédé de fabrication.....	70
V.1.4 Hydratation de H_2SO_4	73
V.1.5 Préparation de H_2SO_4 en laboratoire	73
V.1.6 Description de l'unité de fabrication de l'acide sulfurique	73
V.2. Ammoniac (NH_3)	74
V.2.1. Ammoniac d'origine organique	74

V.2.2. Ammoniac d'origine minérale	75
V.2.3. Propriétés Physico-Chimiques de l'ammoniac	75
V.2.4. Procédé de fabrication de l'ammoniac NH ₃	76
a. Le procédé HABER et BOSCH	77
V.3. Acide phosphorique (H ₃ PO ₄)	77
V.3.1. Applications.....	<u>77</u>
V.3.2. Fabrication industrielle	80
a. Voie thermique	80
b. Voie humide.....	80
c. Voie sulfurique	80
V.4. Acide nitrique HNO ₃	81
V.4.1. Les propriétés chimiques de HNO ₃	81
V.4.2. Production commerciale de l'acide nitrique	82
V.4.2. Applications de l'acide nitrique	83

Références bibliographiques





Semestre :3

Unité d'enseignement : UEF 2.1.2

Matière1: Chimie minérale

VHS: 45h00 (Cours: 1h30, TD: 1h30)

Crédits : 4

Coefficient: 2

Objectifs de l'enseignement:

Donner les notions de base de la chimie minérale Apprentissage de quelques méthodes telles que la cristallochimie et la synthèse.

Connaissances préalables recommandées

Notions élémentaires de chimie générale

Contenu de la matière

Chapitre 1: Rappels de quelques définitions importantes:

1

semaine

Mole, Masse molaire, volume molaire, Fraction molaire, fraction massique, fraction volumique ; Masse volumique, densité ; Relation entre fraction massique et fraction molaire ; Bilan de matière : Notion de réactif et réactif en excès, Notion de pourcentage d'excès, Notion de pourcentage de conversion

Chapitre2:Cristallochimie3 semaines

Description polyédrique des structures, connectivité.

Chapitre3:Périodicité et étude approfondie des propriétés des éléments:3 semaines

Halogènes, Chalcogènes, azote, phosphore et bore.

Chapitre4:Les grandes métallurgies4 semaines

(Fe, Ti, Cu, Mg)

Chapitre5 : Les grandes synthèses minérales 4 semaines

(H₂SO₄, H₃PO₄, NH₃, HNO₃)

Modèle d'évaluation: Contrôle continu:40%; Examen final:60%

Références bibliographiques :

Ouhès, R, Devallez, B. Chimie Générale. Exercices et Problèmes enseignement supérieur 1^{er} cycle. Edition Publisud.

Winnacker Karl 1903. Technologie minérale. Edition Eyrolles 1962, cop 1958.
Traité de chimie appliquée : Chimie inorganique, Chimie industrielle, Industries chimiques, Génie Chimique.

Chapitre I

Rappels de quelques définitions importantes

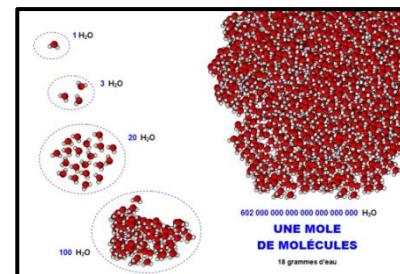
Chapitre I

- Mole
- Masse molaire
- Volume molaire
- Fraction molaire
- Fraction massique
- Fraction volumique
- Masse volumique
- Densité
- Relation entre fraction massique et fraction molaire
- Bilan de matière
- Notion de réactif et réactif en excès
- Notion de pourcentage d'excès
- Notion de pourcentage de conversion

Rappels de quelques définitions importantes

I.1. Mole

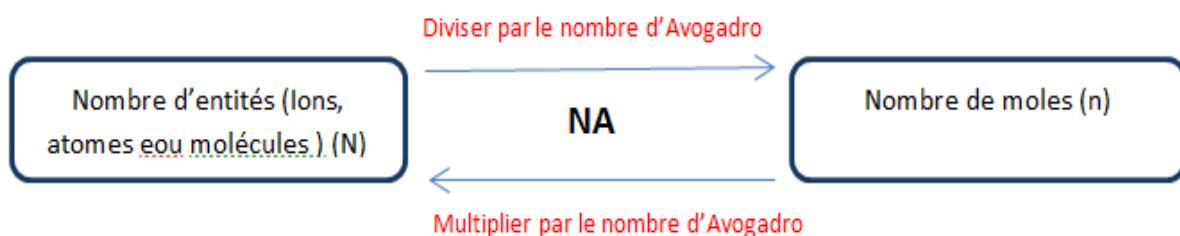
Un échantillon de matière contient un nombre d'espèce (atome, ion ou molécule) colossal. Par exemple, un morceau d'un gramme de cuivre est constitué de près de 10^{22} atomes de cuivre. Afin de ne pas utiliser de tels nombres, une échelle plus adaptée a été créée : la quantité de matière.



La quantité de matière est notée : **n**. Le symbole de son unité est : mol. La mole (mol) est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de carbone 12 pur. Le nombre d'entités présentes dans une mole est une constante appelée constante **d'Avogadro**. On la note : NA Son unité est mol⁻¹. Sa valeur est : $NA = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. $NA = 602\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000 \text{ mol}^{-1} = 602\ 000$ milliards de milliards d'entités par mole. Il est difficile d'imaginer ce que peut représenter un aussi grand nombre.

A titre d'exemple, une mole de secondes représente une période de temps de 4 millions de fois l'âge de la Terre. Grâce à cette constante on peut passer facilement de l'infiniment petit, à des quantités de matière plus faciles à évaluer et à mesurer.

Mathématiquement le nombre d'Avogadro nous permet la conversion du nombre d'entités (molécules, atomes ou ions) en nombre de moles et vice-versa :



Exemple

Le nombre d'atomes de cuivre N représentés par 2,5 mol est :

$$N = 2,5 \times 6,02 \times 10^{23} = 1,5 \times 10^{24} \text{ atomes.}$$

Le nombre de moles de cuivre représentées par 2×10^{22} atomes de cuivre est :

$$2 \times 10^{22} / 6,02 \times 10^{23} = 3 \times 10^{-3} \text{ mole d'atomes de cuivre.}$$

I.2. Masse molaire atomique

La masse molaire atomique est la masse en gramme d'une quantité de matière égale à une mole d'atome, son unité est ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Tous les éléments chimiques du tableau périodique ont une masse molaire calculée à partir d'une moyenne de la masse des isotopes de cet élément ainsi que leurs pourcentages dans la nature selon la relation suivante :

$$M = \sum X_i M_i$$

M : Masse molaire atomique

X_i : désignant l'abondance naturelle de l'isotope i.

M_i : masses molaires de l'isotope i.

Exemple

Dans la nature il y a 75,8% d'isotope de chlore 35 et 24,2 % d'isotope de chlore 37.

On calcule la M(Cl) comme suit : $M(\text{Cl}) = 0,758 \times 35 + 0,242 \times 37 = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

La masse molaire d'un composé est égale à la somme des masses molaires atomiques des éléments chimiques constituant la molécule. L'unité est toujours le gramme par mole, notée $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exemple

Nom de l'espèce chimique	Formule brute de l'espèce chimique	Masse molaire moléculaire $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Paracétamol	$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$	151
Acide ascorbique (vitamine C)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	176
Saccharose	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	342
Éosine	$\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_5\text{Br}_4\text{Na}_2$	691,6
Pénicillamine	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$	149,1
Ibuprofène	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$	206
$M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M(\text{N}) = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1};$		
$M(\text{S}) = 32,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M(\text{Br}) = 79,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$		

I.3. Volume molaire

Le volume occupé par une mole de gaz, dans des conditions données, est indépendant de la nature du gaz. Le volume molaire est le rapport du volume de gaz par le nombre de mole qu'il contient. On le note V_m et s'exprime en L.mol⁻¹.

Dans les mêmes conditions de température et de pression tous les gaz possèdent le même volume molaire.

- Conditions Normales de Température et de Pression (CNTP) : T = 0°C et P = 1,013 × 105 Pa : **Vm = 22,4 L/mol**
- Condition Standard de Température et de Pression (CSTP) : T = 25°C et P = 1,013 × 105 Pa : **Vm = 24,7 L/mol**

La quantité de matière n peut se calculer à l'aide de la relation suivante :

$$n = \frac{V}{V_m}$$

n en mol, V en L et V_m en L/mol

Exemple

Quel est le volume occupé par 0,80 mol de dioxygène dans les CNTP.

Dans les conditions NTP, une mole de gaz parfait occupe un volume $V_m = 22,4\text{L}$

Donc n moles de gaz occupent un volume :

$$V = n \cdot V_m$$

$$V(O_2) = n(O_2) \cdot V_m(O_2 \text{ dans NTP})$$

$$V(O_2) = 0,80 \cdot 22,4$$

$$V(O_2) = 18\text{L}$$

I.4. Fraction molaire

La fraction molaire x est le rapport du nombre de moles d'une substance sur le nombre total de moles. En désignant par n le nombre de moles, et différents constituants par A, B, C,..., nous écrirons :

$$\begin{aligned} X_A &= [n_A / (n_A + n_B + n_C)] \\ X_B &= [n_B / (n_A + n_B + n_C)] \\ X_C &= [n_C / (n_A + n_B + n_C)] \end{aligned}$$

On notera que pour des mélanges gazeux, la fraction molaire se note parfois « y ».

Exemple

5 g de chlorure de sodium NaCl ($M=58,44 \text{ g mol}^{-1}$) sont dissous dans 25 g d'eau pure H_2O ($M=18,02 \text{ g mol}^{-1}$)

On calcule la fraction molaire de NaCl dans la solution :

$$n_{\text{NaCl}} : (1 \text{ mol}/58,44) \times 5 = 0,0855 \text{ mol},$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} : (1 \text{ mol}/18,02) \times 25 = 1,387 \text{ mol},$$

$$X_{\text{NaCl}} (\text{fraction molaire de NaCl}) : 0,0855 / (0,0855 + 1,387) = 0,058$$

$$\text{et } X_{\text{H}_2\text{O}} (\text{fraction molaire de l'eau}) : 1 - 0,058 = 0,942.$$

En multipliant la fraction molaire par 100, on obtient le pourcentage molaire (%)

$$x\% = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \times 100.$$

I.5. Fraction massique

Dans un mélange de masse m_{tot} , si une espèce chimique représente une masse m_i , la fraction massique (ou pourcentage massique) de cette espèce dans le mélange est :

On multipliant la fraction massique par 100, on obtient le pourcentage massique (%).

$$w = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}} .$$

On remarque que dans un mélange, la somme des fractions massiques est égale à 1.

$$\text{Le pourcentage massique égale : } w\% = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}} \times 100.$$

On remarque aussi que dans un mélange, la somme des pourcentages massiques est égale à 100.

I.6. Fraction volumique

Dans un mélange, la fraction volumique V_i est définie comme étant le volume du composant i divisé par la somme des volumes de tous les composants V_{tot} utilisés pour former ce mélange

$$V = \frac{v_i}{v_{\text{tot}}}$$

En multipliant la fraction volumique par 100, on obtient le **pourcentage volumique**.

$$V\% = \frac{v_i}{v_{\text{tot}}} \times 100$$

I.7. Masse volumique, densité

I.7.1. Masse volumique

La masse volumique d'une substance correspond à la masse de cette substance dans une unité de volume. S'il s'agit donc du rapport de la masse (m) de la substance par son volume (V, ici en m^3 et non en L). La masse volumique, notée ρ (lettre grecque qui se prononce rho), s'exprime selon la relation suivante :

$$\rho = \frac{m}{v}$$

Le choix des unités pour exprimer la masse volumique dépend de l'état de la matière à analyser. Si la substance est à l'état liquide, la masse volumique est calculée en grammes par millilitre g/mL , alors que si la substance est à l'état solide, la masse volumique est calculée en grammes par centimètre cube (g/cm^3). Si la substance est à l'état gazeux, la masse volumique est calculée en grammes par millilitre g/mL ou en grammes par centimètre cube (g/cm^3)

Exemple

Nous avons une substance avec une masse $m = 4\text{kg}$ et un volume de $V = 500 \text{ dm}^3$. Quelle est sa masse volumique ?

Conversion du volume en m^3 $V = 500 \text{ dm}^3 = 0,5 \text{ m}^3$

Calcul de la masse volumique ρ

On sait que : $\rho = m/V$

$$\rho = 8 \text{ kg.m}^{-3}$$

I.7.2. Densité

La densité ou densité relative d'un corps est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un corps pris comme référence. Le corps de référence est l'eau pure à 4°C pour les liquides et les solides. Dans le cas de gaz ou de vapeur, le corps de référence gazeux est l'air, à la même température et sous la même pression. La densité est une grandeur sans dimension et sa valeur s'exprime sans unité de mesure.

Etat de la matière	Relation de la densité
Solide ou liquide	$\frac{\rho_{corps}}{\rho_{eau}}$
Gaz ou vapeur	$\frac{\rho_{corps}}{\rho_{air}}$
$\rho_{eau} (1 \text{ atm}, 4^\circ\text{C}) = 1000 \text{ Kg/m}^3, \quad \rho_{air} (1 \text{ atm}, 4^\circ\text{C}) = 1,29 \text{ g/l}$	

Tableau I.1 La relation de la densité pour les états de la matière

Exemple

Calculer la densité du Fer sachant que sa masse volumique égale à 8500 kg.m^{-3}

$$d = \frac{\rho_{corps}}{\rho_{eau}} = \frac{8500}{1000} = 8.5$$

Ainsi, la densité du Fer est de 8,5 (Aucune unité n'est appliquée)

I.8. Relation entre fraction massique et fraction molaire

Comment convertir une fraction molaire en fraction massique et vice versa ?

Soit un mélange binaire A et B de titres molaires respectifs x_A et x_B et de titres massiques respectifs w_A et w_B :

Pour passer des fractions molaires aux fractions massiques on applique la relation suivante:

$$W_i = \frac{M_i \times x_i}{\sum_k M_k \times x_k}$$

Pour passer des fractions massiques aux fractions molaires on applique la relation suivante:

$$X_i = \frac{w_i / M_i}{\sum_k w_k / M_k}$$

Pour calculer dans un mélange binaire la fraction molaire d'un composé à partir de sa fraction massique on suit les étapes suivantes :

X1 : fraction molaire

W1 : fraction massique

$$W_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

$$\left(\frac{m_2}{m_1} + 1\right) w_1 = 1$$

$$w_1 = \frac{1}{1 + \frac{m_2}{m_1}}$$

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$$

$$X_1 = \frac{1}{1 + \frac{n_2}{n_1}}$$

$$X_1 = \frac{1}{1 + \frac{M_1}{m_1} x} \frac{m_2}{M_2}$$

On remplace $\frac{m^2}{M^2}$ par l'équation (1)

$$X_1 = \frac{1}{1 + \frac{M_1}{M_2} \times (\frac{1}{w_1} - 1)}$$

Exemple

Dans un mélange binaire de deux éléments A et B, et connaissant la fraction massique W_A (0.40), et W_B (0.60).

Quelle est la valeur de la fraction massique, X_a ?

Données : $M_A = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_B = 72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solution

$$XA = \frac{1}{1 + \frac{MA}{MB} \times \left(\frac{1}{w^4} - 1 \right)} = \frac{1}{1 + \frac{40}{72} \times \left(\frac{1}{0.40} - 1 \right)}$$

X_A= 0.545

I.9. Bilan de matière

Au cours d'une transformation chimique, des espèces vont être consommées (les réactifs), tandis que d'autres vont être produites (les produits). L'avancement d'une réaction permet de suivre l'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits tout au long d'une transformation chimique. Par commodité, on établit un tableau d'avancement qui présente la composition du système chimique à différents temps de la réaction.

L'avancement de la réaction, noté ξ (ksi), correspond à la quantité de matière consommée ou produite en cours de transformation, rapportée aux coefficients stoechiométriques. ξ est donc homogène à une quantité de matière (mole). On peut donc établir le tableau d'avancement d'une transformation chimique qui indique la composition du système chimique à tout instant de la transformation.

	aA	+	bB	\longrightarrow	cC	+	dD
t=0	$n_{A(t=0)}$		$n_{B(t=0)}$		0		0
t (intermédiaire)	$n_{A(t=0)} - a\xi$		$n_{B(t=0)} - b\xi$		$c\xi$		$d\xi$

Tableau I.2. Etat d'avancement général d'une réaction chimique

Dans le cas où la réaction chimique est totale, l'avancement atteint une valeur maximum ξ_{\max} . On appelle alors « réactif limitant » le réactif qui a réagi totalement. Lorsque la totalité du réactif limitant a été consommée, la réaction s'arrête. Le mélange est dit stoechiométrique si, à l'état final, tous les réactifs ont totalement réagi ce qui signifie que leurs quantités de matières sont nulles.

I.10. Réactif limitant et réactif en excès

Dans une réaction chimique, le réactif limitant ou réactif en défaut est le réactif qui est totalement transformé, qui disparaît complètement. Il est dit limitant car il est responsable de l'arrêt de la réaction. Un réactif est en excès s'il n'est pas entièrement consommé lorsque la réaction s'arrête et que l'autre réactif a totalement disparu. On définit le pourcentage d'excès comme suit :

$$\text{Le pourcentage d'excès} = \frac{n_0 - n_{stochiométrique}}{n_{stochiométrique}} \times 100$$

Le réactif limitant dans une réaction chimique est celui qui représente le rapport nombre de mole initial sur le coefficient stœchiométrique le plus faible

Exemple

On peut préparer de l'azote en faisant passer de l'ammoniac gazeux, $\text{NH}_3(\text{g})$, au-dessus d'oxyde de cuivre (II) solide, $\text{CuO}(\text{s})$, porté à haute température. Les autres produits de la réaction sont du cuivre solide et de la vapeur d'eau.

- Si on fait réagir 20 g de NH_3 avec 80 g de CuO , quel est le réactif limitant

Solution



On calcule le nombre de moles de NH_3 ($M = 17.03 \text{ g mol}^{-1}$) et de CuO ($M = 79.5 \text{ g mol}^{-1}$)

$$n(\text{NH}_3) = \frac{m}{M} = \frac{20}{17,03} = 1,17 \text{ mol}$$

$$n(\text{CuO}) = \frac{m}{M} = \frac{80}{79,5} = 1,006 \text{ mol}$$

Le réactif limitant dans une réaction est celui qui représente le rapport $\frac{n_0}{n_{\text{Stochiométrique}}}$ le plus faible.

$$\text{Le rapport pour } \text{NH}_3 : \frac{1,17}{2} = 0.585$$

$$\text{Et pour CuO : } \frac{1,006}{3} = 0.335$$

Donc CuO est le réactif limitant et le NH₃ le réactif en excès

I.11. Le pourcentage de conversion

Le taux de conversion du réactif A est égal au rapport du nombre de moles de A restant sur le nombre de moles de A initialement présentes. On écrira donc :

$$\text{Pourcentage de conversion de A} = (n_{A(0)} - n_A) / n_{A(0)} \times 100$$

$$\text{Pourcentage de conversion de B} = (n_{B(0)} - n_B) / n_{B(0)} \times 100$$

Exemple

Étudions l'attaque acide du fer métallique par de l'acide chlorhydrique. Cette réaction, lente et totale, a pour équation-bilan :



Dans un tube à essais, on introduit 0,10 g de poudre de fer. Puis, on verse 5,0 mL d'acide chlorhydrique de concentration 1,0 mol.L⁻¹.

- Etablir le bilan de matière de la réaction au-dessous.
- Quel est le réactif limitant
- Calculer le pourcentage de conversion de Fe.

Solution

On calcule le nombre de moles de NH₃ ($M = 17.03 \text{ g mol}^{-1}$) et de CuO ($M = 79.5 \text{ g mol}^{-1}$)

$$n(Fe)_0 = \frac{m}{M} = \frac{0.10}{55.8} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(H^+)_0 = [H^+] \times V = 5 \times 10^{-3} \times 1 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Etat d'avancement de la réaction

	$Fe_{(s)}$	$2H_{(aq)}^+$	$Fe_{(aq)}^{2+}$	$H_{2(g)}$
État initial	1.8×10^{-3}	5×10^{-3}	0	0
État intermédiaire	$1.8 \times 10^{-3} - \xi$	$5 \times 10^{-3} - 2\xi$	ξ	ξ
État final	$1.8 \times 10^{-3} - \xi_{max}$	$5 \times 10^{-3} - 2\xi_{max}$	ξ_{max}	ξ_{max}

Le réactif limitant dans une réaction est celui qui représente le rapport $\frac{n_0}{n_{Stochiométrique}}$ le plus faible.

$$\text{Le rapport pour } Fe_{(s)} : \frac{1.8 \times 10^{-3}}{1} = 0.0018 \quad \text{Et pour } 2H_{(aq)}^+ : \frac{5 \times 10^{-3}}{2} = 0.0025$$

Cela implique que $Fe_{(s)}$ est le réactif limitant et le pourcentage de conversion du

I.12. Le rendement d'une réaction chimique

Le calcul du rendement permet de déterminer l'efficacité d'une synthèse chimique l'intérêt du chimiste sera de déterminer des conditions opératoires permettant de l'optimiser pour s'approcher le plus près possible de 100 %. Les pertes de rendement peuvent avoir diverses origines. La relation mathématique de calcul d'un rendement est la suivante :

$$R \% = \frac{\text{masse du produit obtenu}}{\text{masse du produit théorique}}$$

Exemple

Calculer le pourcentage de conversion de l'aluminium et le rendement de la réaction de Thermite si l'utilisation de 253 g d'aluminium avec 635g de d'oxyde de fer(III) permet d'obtenir 412 g de fer liquide.



$$M(\text{Fe}) = 55,845 \text{ g.mol}^{-1}, M(\text{Al}) = 26,981 \text{ g.mol}^{-1}, M(\text{O}) = 15,99 \text{ g.mol}^{-1}$$

Solution :

$$n(\text{Al}) = \frac{m}{M} = \frac{253}{26,981} = 9,73 \text{ mol}$$

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m}{M} = \frac{635}{159,7} = 3,97 \text{ mol}$$

Le réactif limitant dans une réaction est celui qui représente le rapport $\frac{n_0}{n_{\text{Stochiométrique}}}$ le plus faible.

$$\text{Le rapport pour Al } \frac{9,73}{2} = 4,865 \quad \text{Et pour Fe}_2\text{O}_3 : \frac{3,97}{1} = 3,97$$

Donc Fe₂O₃ est le réactif limitant.

	2 Al _(s)	Fe ₂ O _{3(s)}	Al ₂ O _{3(s)}	2 Fe _(l)
État initial	9,73	3,97	0	0
État intermédiaire	$9,73 - 2\xi$	$3,97 - \xi$	ξ	2ξ
État final	$9,73 - 2\xi_{\text{max}}$	$3,97 - \xi_{\text{max}}$	ξ_{max}	$2\xi_{\text{max}}$

le pourcentage de conversion de l'aluminium

$$\text{Pourcentage de conversion de (Al)} = \frac{n_0(\text{Al}) - n_{\text{Al (le reste)}}}{n_0(\text{Al})} \times 100$$

$$n_{\text{Al (le reste)}} = 9,73 - 2\xi_{\text{max}} = 1,79 \text{ mol}$$

$$\text{Pourcentage de conversion de (Al)} = \frac{9,73 - 1,79}{9,73} \times 100 = 81 \%$$

Le rendement de la réaction de Thermite

$$n(\text{Fe})_{\text{final}} = 2\xi_{max} = 2 \times 3,97 = 7,94 \text{ mol}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{finale}} = n(\text{Fe}) \times M(\text{Fe}) = 7,94 \times 55,845$$

$$m(\text{Fe})_{\text{finale}} = 443,40 \text{ g}$$

$$R \% = \frac{\text{masse du produit obtenu du Fer}}{\text{masse du produit théorique Fer}} = \frac{412}{443,40} \times 100 = 92,91\%$$

Chapitre II

Description polyédrique des structures et connectivité

Chapitre II

Description polyédrique des structures et connectivité

- La cristallographie
- L'état solide cristallin
- Description du réseau
- La structure cristalline
- Les 7 systèmes cristallins
- Les 14 réseaux de bravais
- L'empilement
- La compacité
- La condition de tangence
- La masse volumique
- Les sites interstitiels
- Calculs dans les empilements compact et non compact (CS, CC, CFC et HC)
- Les Cristaux ioniques : CsCl et NaCl

II.1. Introduction

La matière peut exister sous trois états : l'état gazeux, l'état liquide et l'état solide. La forme sous laquelle se trouve la matière est déterminée par les interactions entre ses particules constitutives (atomes, molécules ou ions). Les liquides et les gaz sont des fluides, déformables sous l'action de forces très faibles, ils prennent la forme du récipient qui les contient. Les solides ont une forme propre, leur déformation exige des forces importantes.

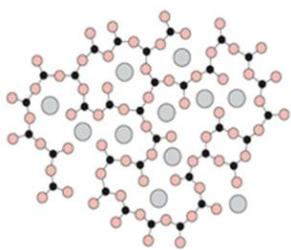


Figure II.1. Etat désordonné

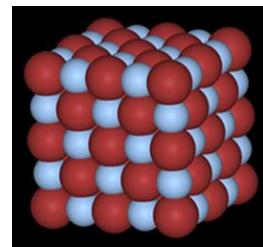


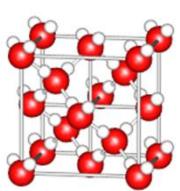
Figure II.2. Etat ordonné

Les solides peuvent exister sous deux états différents :

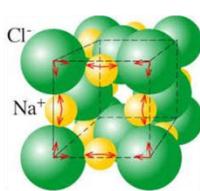
- L'état désordonné (**Figure II.1**) caractérisé par une structure non ordonnée c'est le cas des systèmes amorphes, par exemple les verres et le caoutchouc.
- L'état ordonné (**Figure II.2**) caractérisé par une structure ordonnée correspond aux solides cristallins.

En général, les solides cristallins sont divisés en quatre types (**Figure II.3**) :

- a. **Le cristal moléculaire:** Il est solide formé de molécules liées par des liaisons de Van der Waals. Exemple : H_2O (s) et CO_2 (s).
- b. **Le cristal covalent:** Il est constitué d'atomes liés par des liaisons covalentes. Exemple : carbone diamant et graphite.
- c. **Le cristal ionique:** Il correspond à un assemblage d'ions de signes opposés. La liaison étant ionique, elle est assurée par des forces électrostatiques. Exemple : NaCl et CaF_2



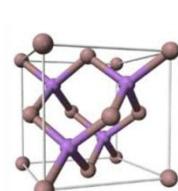
H_2O Moléculaire



NaCl Ionique



Fer Métallique



Diamant Covalent

Figure II.3. Différentes classes de cristaux

d- Les cristaux métalliques: Les particules concernées sont les métaux, des colonnes 1 et 2, ainsi que les métaux de transition du bloc d.

II.2. La cristallographie

La cristallographie est la science des cristaux. Le mot cristal d'origine Grec (KRUSTALLAS) signifie solidifier par le froid. Les grecs pensaient que le cristal de roche provenait de la transformation de la glace par le froid .A l'origine, la cristallographie était purement descriptive et constituait une branche de la minéralogie, par la suite ils ont constaté que l'état cristallin n'est pas réservé aux minéraux et que c'est un état de la matière très répandu. Il existe une relation directe entre la structure géométrique et les propriétés d'un solide.

II.2.1. L'état solide cristallin

L'état solide est un état de la matière caractérisé par une absence de mobilité des atomes la constituant. Suivant la répartition des atomes dans le solide, il est possible de définir deux classes: les solides cristallins et les solides amorphes. Les solides amorphes, même si les atomes n'y sont pas répartis de manière aléatoire (existence d'un ordre à courte distance), présentent de petites différences d'organisation qui s'accumulent à longue distance de sorte qu'il n'y a pas de répétition régulière.

Dans les solides cristallins en revanche, la position des atomes présente une périodicité parfaite dans toutes les directions de l'espace. Cette périodicité peut être caractérisée mathématiquement. Choisissons un point quelconque dans la structure d'un solide cristallin (généralement, ce point de base est pris sur un atome, mais ce n'est pas obligatoire).

soit tel que, le déplacement dans

Il existe un vecteur \vec{a} tel que, le déplacement dans la structure selon ce vecteur mènera à un autre point exactement équivalent (avec le même environnement atomique, dans la même orientation...). Il en est de même lors d'un déplacement selon $2\vec{a}$, $3\vec{a}$... $u\vec{a}$ avec u entier.

La plupart du temps, la périodicité est tridimensionnelle : dans ce cas il existe deux autres vecteurs \vec{b} et \vec{c} , linéairement indépendants de \vec{a} , tels que tout point situé en $u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ est équivalent au point d'origine (où u, v, w sont trois nombres entiers). L'ensemble des points équivalents ainsi engendrés s'appelle le réseau cristallin, et ces points sont les noeuds du réseau. \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} sont les vecteurs de base du réseau.

Construisons un parallélépipède sur les trois vecteurs de base \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} : il est possible d'engendrer l'ensemble du cristal en reproduisant exactement cette « unité » sur chaque noeud du réseau. On l'appellera maille élémentaire du cristal (en anglais: « unit cell »).

II.2.2. Description du réseau

Un réseau tridimensionnel est représenté par une famille de réseaux plans équidistants. L'origine du réseau sera prise sur un nœud quelconque du réseau puisque celui-ci est infini. Tout parallélépipède bâti sur trois vecteurs du réseau non coplanaires est appelé maille.

La maille élémentaire du réseau est un parallélépipède bâti sur les trois plus petits vecteurs du réseau non nuls et non coplanaires $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ formant un trièdre direct. La maille est déterminée par la connaissance de six paramètres :

$$a = |\vec{a}|, b = |\vec{b}|, c = |\vec{c}| \\ (\vec{a}, \vec{b}) = \gamma, (\vec{b}, \vec{c}) = \alpha, (\vec{c}, \vec{a}) = \beta.$$

Le réseau est défini par l'ensemble des translations qui le laissent inchangé, et ces translations sont définies par les vecteurs de base, \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} . Il suffit de six paramètres pour caractériser les trois vecteurs de base: les normes des vecteurs, a, b et c , et les angles α, β et γ qu'ils forment entre eux (voir la **figure II.4**).

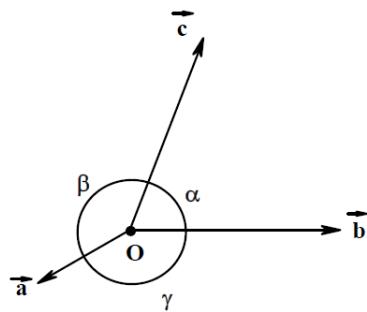


Figure II.4. Vecteurs de base et paramètres du réseau

II.2.3. La structure cristalline

L'état cristallin correspond à un empilement d'entités chimique qui occupent des positions bien définie dans l'espace.

La diffraction des rayons X (DRX) est un moyen absolu pour dire si un solide est cristallin (ordonné) ou amorphe (désordonné), et même pour déterminer la structure ainsi que les paramètres de maille.

Un cristal est constitué d'un assemblage périodique de particules (ions, molécules ou atomes). Il peut être décrit par une translation suivant les trois directions dans l'espace d'une entité de base « maille ». La description d'une structure nécessite :

- La définition d'un réseau
- La définition du motif

Réseau + motif = Structure cristalline

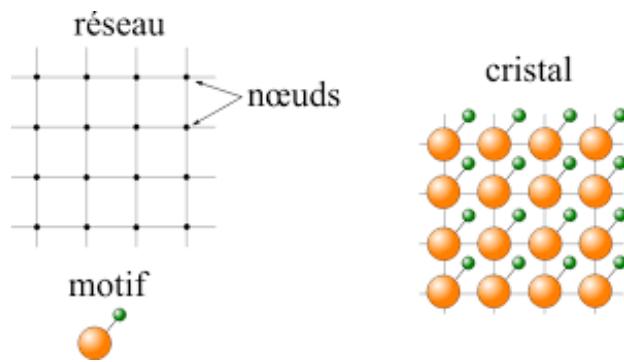


Figure II.5. Exemple 1 réseau plus motif

- **Le motif**

Le motif est constitué par la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation. Pour un cristal, à l'échelle microscopique, le motif est l'ensemble de particules, constitué d'atomes, d'ions ou de molécules.

- **La maille**

La maille élémentaire est la maille de volume minimal, elle comporte par définition l'unité de base, la répétition des mailles engendre le cristal.

La maille élémentaire est le parallélépipède défini par les trois vecteurs primitifs a , b et c appelés également paramètres de maille. Notons que les angles entre les vecteurs peuvent être quelconques.

Les angles α , β et γ , étant définis dans le plan perpendiculaire à l'axe par rapport à l'axe auquel on les fait correspondre : a donc x pour α , b donc y pour β , c donc z pour γ .

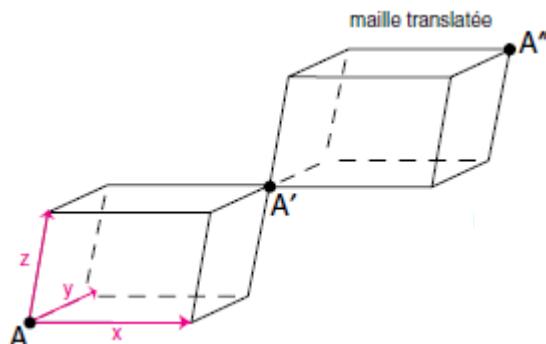


Figure II.6. Maille élémentaire et paramètres de maille

II.2.3.1. Les systèmes cristallins

Les réseaux cristallins peuvent être décrits à partir de 7 mailles élémentaires qui définissent 7 systèmes cristallins (Voir le **tableau II.1**)

systèmes cristallins	a, b et c	α, β et γ
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

Tableau II.1. Les caractéristiques des sept systèmes cristallins

II.2.3.2. Les 14 réseaux de bravais

Bien avant la description atomique des cristaux, en recherchant mathématiquement les structures qui sont compatibles avec une périodicité dans les trois directions de l'espace, Auguste Bravais (1848) a montré que le nombre de systèmes cristallins possibles était très limité. Il a répertorié 14 types de réseaux qui sont des variantes de seulement 7 systèmes cristallins.

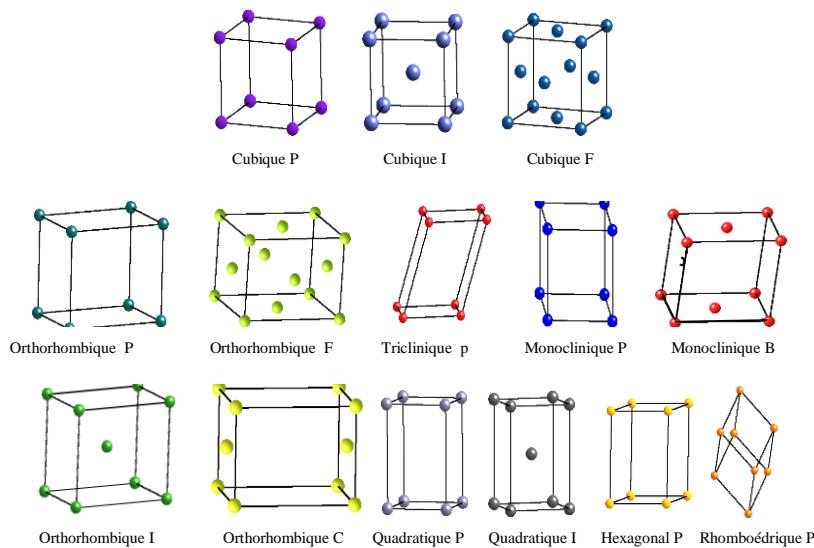


Figure II.7. Les quatorze réseaux de bravais

Les 7 systèmes cristallins sont engendrés par les différentes combinaisons possibles d'un côté entre les paramètres linéaires (a, b et c) et de l'autre côté entre les paramètres angulaires (α, β

et γ). Ainsi dans la nature, seulement 7 formes polyédriques de base, 7 briques élémentaires, permettent de construire l'infinité structurale des minéraux. Toutefois, si leurs formes sont semblables d'un minéral à l'autre, elles varient par leurs dimensions. Longueur, largeur, hauteur d'une maille sont spécifiques à chaque forme chimique cristalline.

La maille est parfois primitive (P) avec un seul site par maille. Si un deuxième site existe au centre de la maille, c'est une maille centrée (I, de l'allemand Innenzentriestes). Lorsque chacune des 6 faces comportent un site (F, de l'allemand Flächenzentriestes), ce site étant commun à deux mailles contigües, cela fait 4 sites par maille. On rencontre parfois aussi des mailles avec seulement deux faces centrées (C : plan (a,b) centré ; B : plan (a,c) centré et A : plan (b,c) centré), soit 2 sites par maille. Pour ce dernier type on compte seulement un seul type C, B ou A, parce que sont identiques du point de vue symétrique. Donc en fin, on compte 4 modes de réseau (P, I, F et C). Toutes les combinaisons possibles entre les 7 systèmes cristallins (tableau 1) avec les 4 modes de réseaux (présence des atomes) aboutissent aux 14 réseaux de Bravais (Voir la **Figure II.7**)

II.2.4. L'empilement

Dans un cristal, les atomes peuvent être considérés comme des sphères rigides reparties dans des plans empilés les uns sur les autres. Il existe deux manières de réunir ces sphères dans un même plan. La première consiste à les placer tout d'abord dans un plan, suivant un quadrillage orthogonal ; dans ce cas, chaque sphère est entourée de quatre autres sphères. Un tel empilement est dit non compact. L'autre manière consiste à considérer une rangée de sphères de référence et à placer les sphères des deux rangées adjacentes dans les creux de cette rangée de référence. Dans ces conditions, chaque sphère est entourée de six sphères plus proches voisines. On voit que l'entourage de chaque sphère est plus dense que dans le premier cas. On dit qu'on a un empilement compact (voir la **Figure II.8**)

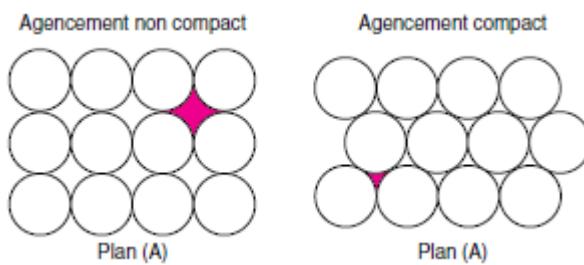


Figure II.8. Empilement compact et non compact

➤ Empilement dans les cristaux métalliques

La grande majorité des métaux, auxquels appartiennent les éléments des colonnes 1, 2, et du bloc d, cristallisent suivant un nombre limité de structures simples. Ces structures peuvent être

rationalisées dans un modèle où les atomes constituants sont assimilés à des sphères rigides «empilées» dans l'espace.

Un modèle est une simplification volontaire de la réalité; il peut être suivi tant qu'il donne des résultats conformes à l'expérience, mais tôt ou tard il rencontre ses limites. Le modèle des sphères dures est attristant car il permet de comprendre beaucoup de choses sur la disposition des atomes dans un cristal par analogie avec des objets à notre échelle,

Les métaux adoptent presque tous une des trois structures, à savoir : cubique faces centrées hexagonale compacte et cubique centrée (voir le **Tableau.II.2**). Certains métaux peuvent exister sous plusieurs formes. Par exemple le fer :

A température ambiante : Cubique centré

A 906 °c : Cubiques à face centré

Et à 1401°c : Cubique centré

Réseau	Métal
Hexagonal	Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Co
Cubique à faces centrées	Ca, Sr, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Al, Pb
Cubique centré	Cs, Ba, V, Nb, Ta, Mo, W, Fe

Tableau II.2. Les réseaux cristallins des différents métaux

Rappelons qu'une structure cristalline correspond à un empilement compact ou non compact suivant une succession périodique de plans A–B–C–A–B–C ou A–B–A–B

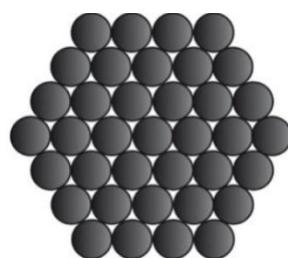


Figure II.9. Empilement compact de sphères dures

La succession de plans compacts conduits à deux types de structures CFC et HC par contre la succession de plans non compacts conduit à deux types de structures : CS et CC (voir le **Tableau.II.3**). Un empilement compact de sphères dures est un empilement faisant le meilleur usage possible de l'espace, c'est-à-dire un empilement de compacité maximum

Structure	Type Empilement	Empilement
Hexagonale compact	ABAB.....	
Cubique à face centré	ABCABC.....	
Cubique centré	ABAB.....	
Cubique simple	AAAA.....	

Tableau II.3. Les Empilements des structures CS, CC, CFC et HC

II.2.5. La compacité

La compacité (ou le taux de remplissage) d'un édifice cristallin, dans le modèle des sphères dures, est le rapport du volume total des sphères d'une maille à celui de la maille qui les contient. C'est le taux d'occupation réel de l'espace. Pour la calculer il faut exprimer le rayon atomique en fonction du paramètre de maille (a) et calculer la multiplicité de la maille.

$$\zeta \% = \frac{N \times \left(\frac{4 \pi r^3}{3} \right)}{v^3}$$

ζ : Compacité
 N : Nombre de motif par maille
 r : Rayon de l'atome
 v : Volume de la maille

II.2.6. La coordinence

La coordinence d'un atome est le nombre d'atomes voisins les plus proches dans les trois directions de l'espace. Elle s'appelle aussi le nombre de coordination ou l'indice de coordination.

II.2.7. La multiplicité

La multiplicité : nombre de motifs par maille, un motif appartenant équitablement à n mailles compte pour $1/n$. Nombre d'atome par maille cristalline. Le parallélépipède représentant la maille à huit sommets, chacun des huit sommets étant commun à huit mailles ; un nœud au sommet compte pour $1/8$. Donc, la multiplicité m se calcule par :

$$m = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ noeud.}$$

Un nœud à l'intérieur du volume de la maille appartient à une seule maille, il comptera donc pour 1. Un nœud sur une face est commun à deux mailles, il comptera pour $1/2$. Et si un atome est au centre d'une arête, il compte pour $1/4$. (Voir la **Figure II.10**).

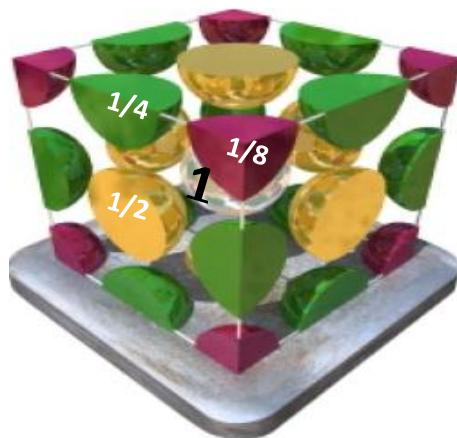


Figure II.10. Multiplicité des différents sites dans une maille cubique

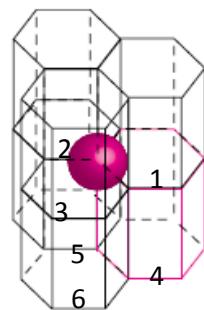


Figure II.11. Multiplicité des différents sites dans une maille

Une entité élémentaire placée à l'un des sommets d'une maille hexagonale va être partagée entre l'ensemble des six mailles adjacentes (voir la **Figure II.11**)

II.2.8. La condition de tangence

Modèle des sphères dures tangentées : Atomes sphériques indéformables et impénétrables, de rayon fini. L'empilement compact correspond à un empilement des sphères permettant de maximiser les contacts entre sphères et de minimiser le volume.

II.2.9. La masse volumique

La masse volumique est le rapport de la masse des entités chimiques d'une maille par le volume de cette maille. . La masse volumique dépend du nombre d'entités chimiques par maille, de la masse molaire des entités chimiques et des dimensions de la maille.

$$\rho = \frac{N \times M}{N_A \times V_{\text{maille}}}$$

ρ : Masse volumique
 N : Nombre de motif par maille
 M: Masse molaire de l'atome
 Na : Nombre d'Avogadro
 V_{Maille} : Volume de la maille

II.2.10. Les sites interstitiels

Les sites interstitiels dans un cristal sont les vides délimités par ces motifs sphériques voisins, généralement sont des espaces de forme régulières (tétraèdres et octaèdres). En tenant compte du nombre d'atomes les plus proches au centre du site on peut distinguer principalement (**Figure II.12**)

- Un site tétraédrique noté [4] s'il est entouré de 4 atomes voisins, à égale distance, formant un tétraèdre. Ce tétraèdre peut être inscrit dans un cube et ils auront le même centre.
- Un site octaédrique noté [6] s'il est entouré de 6 atomes voisins formant un octaèdre.

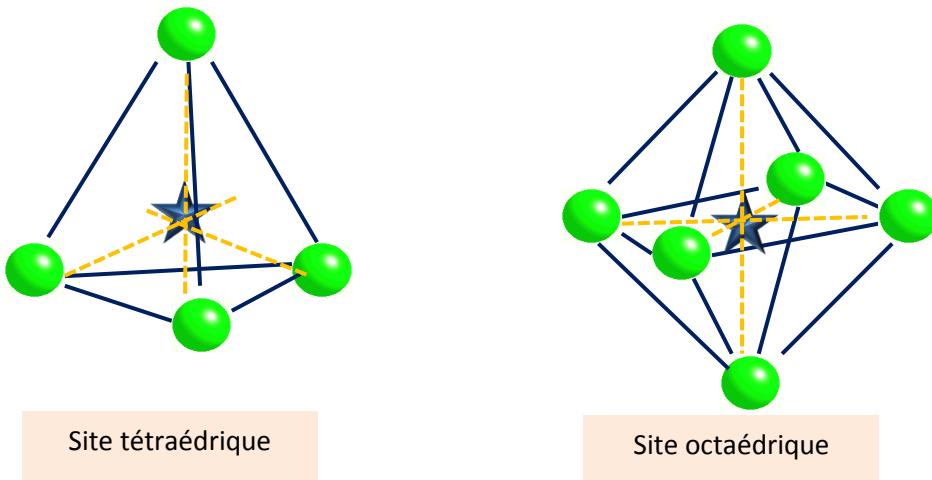


Figure II.12. Représentation schématique des principaux sites interstitiels

II.3. Calcul dans les structures CS, CC, CFC et HC

II.3.1. Cubique simple (C.S)

- Les paramètres de maille

$$a=b=c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$$

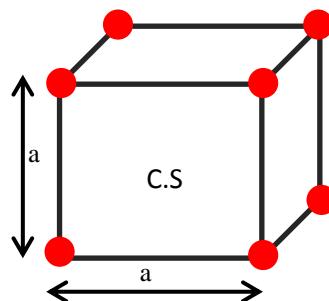


Figure II.13. La maille élémentaire d'un cubique simple

- Relation entre a et r

Dans cette structure cristalline, les atomes sont tangents selon le côté d'un cube d'arrête a (**Figure II.14**)

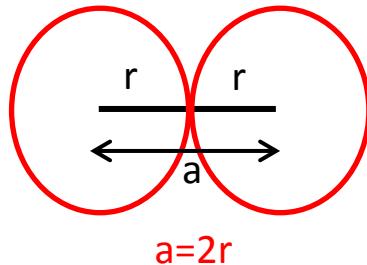


Figure II.14. Présentation de deux atomes tangents selon arrête a

- La multiplicité (m)

Dans un cubique simple se trouvent 8 motifs dans les sommets du cube (voir la **Figure II.13**), les 8 motifs sont partagés avec les huit mailles adjacentes.

$$8 \times \frac{1}{8} = 1 \Rightarrow m = 1$$

- La coordinence

Dans un système cubique simple chaque atome est entouré par 6 atomes les plus proches à une distance $a=2r$

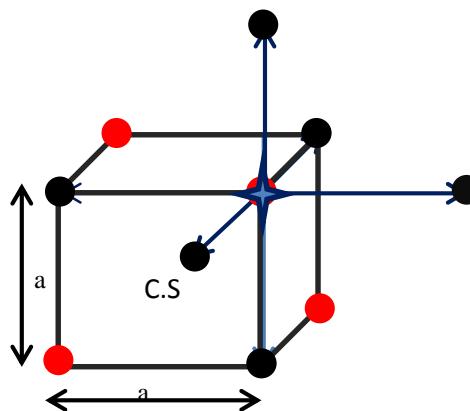


Figure II.15. La coordinence dans un cubique simple

- La compacité ζ

$$\zeta \% = \frac{N \times \left(\frac{4\pi r^3}{3}\right)}{a^3}$$

On remplace N par 1 et a par $2r$ on trouve :

$$\zeta \% = \frac{1 \times \left(\frac{4\pi r^3}{3}\right)}{(2r)^3} = \frac{1 \times \left(\frac{4\pi r^3}{3}\right)}{8r^3}$$

$$\zeta \% = \left(\frac{4\pi}{24}\right) = \frac{\pi}{6}$$

$$\zeta \% = 0.52$$

Donc le pourcentage de compacité d'une structure cubique simple égale à 52 %, et le pourcentage du vide est de 48 %.

- La masse volumique

$$\rho = \frac{N \times M}{NA \times V_{\text{maille}}} = \frac{1 \times M}{6.023 \cdot 10^{23} (a^3)}$$

$$\rho = \frac{1 \times M}{6.023 \cdot 10^{23} (2r^3)}$$

- Sites interstitiels

La structure cubique simple admet un seul site cubique (centre de la maille), elle ne contient ni site tétraédrique ni site octaédrique.

II.3.2. Cubique centré (C.C)

- Les paramètres de maille

$$a=b=c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$$

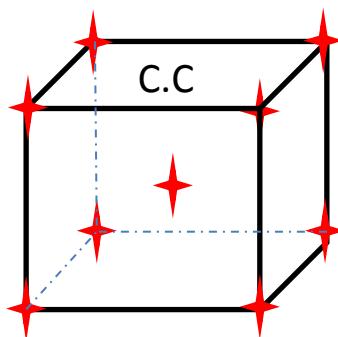


Figure II.16. La maille élémentaire d'un cubique centré

- Relation entre a et r

Cette structure cristalline possède un atome en son centre et à chacun de ses sommets. On rappelle que seul l'atome central est tangent à tous les autres atomes de la maille (donc selon la **grande diagonale du cube**).

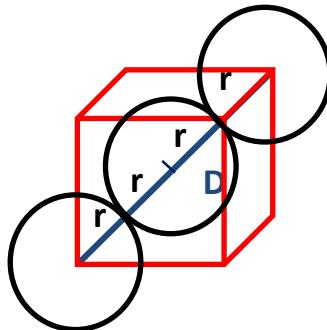


Figure II.17. Présentation de trois atomes tangents selon la diagonale principale D

Trois atomes sont tangents selon la grande diagonale (D) du cube (Voir la **Figure II.17**)

$$D = r + 2r + r = 4r$$

De plus, la grande diagonale du cube joue le rôle d'hypoténuse pour le triangle rectangle représenté en rouge dans la maille. On applique le théorème de Pythagore dans ce triangle rectangle.

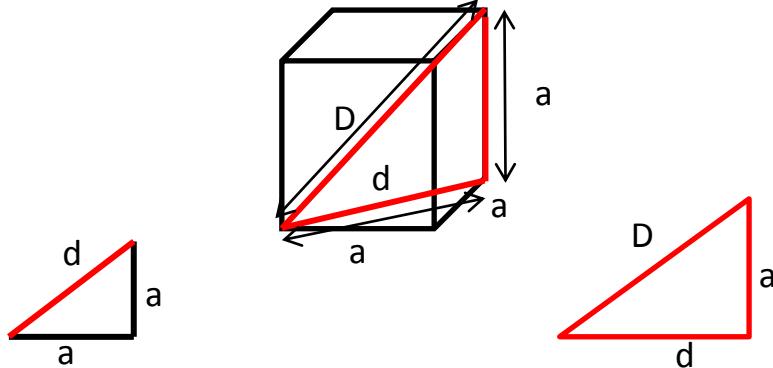


Figure II.18. Formes géométriques utilisées pour trouver la relation entre D, r et a

$$D^2 = d^2 + a^2$$

$$d^2 = a^2 + a^2 \Rightarrow d = \sqrt{2} a \quad \text{Donc}$$

$$D^2 = (\sqrt{2} a)^2 + a^2 \Rightarrow D^2 = 3a^2 \Rightarrow D = \sqrt{3} a$$

On peut alors exprimer le paramètre de maille a en fonction du rayon « r » d'un atome

$$D = \sqrt{3} a = 4r$$

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

- **La multiplicité (m)**

8 motifs dans les sommets $\times \frac{1}{8} + 1$ Motif $\times 1 = 2 \Rightarrow m = 2$

- **Coordinence**

Nombre de plus proches voisins à égale distance d'un atome donné égale à 8 à une distance de :

$$\frac{D}{2} = \frac{\sqrt{3} a}{2}$$

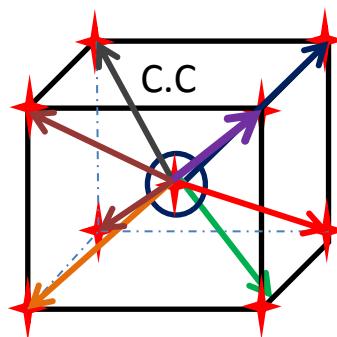


Figure II.19. La coordinence dans un système cubique centré

- **La compacité ζ**

$\zeta \% = \frac{N \times (\frac{4\pi r^3}{3})}{a^3} = \zeta \% = \frac{2 \times (\frac{4\pi r^3}{3})}{a^3}$. On remplace a par $\frac{4R}{\sqrt{3}}$, On trouve :

$$\zeta \% = \frac{2 \times (\frac{4\pi r^3}{3})}{(\frac{4R}{\sqrt{3}})^3} = \frac{2 \times (\frac{4\pi r^3}{3})}{\frac{64R^3}{3\sqrt{3}}} = \frac{8\pi}{3} \times \frac{3\sqrt{3}}{64}$$

$$\zeta \% = \frac{8\pi\sqrt{3}}{64} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0.68 \%$$

$\zeta_{c.c}\% = 0.68 \%$ Soit 32 % de vide.

- La masse volumique

$$\rho = \frac{N \times M}{NA \times V_{\text{maille}}} = \frac{2 \times M}{6.02310^{23} \times a^3}$$

$\rho = \frac{2 \times M}{6.02310^{23} \times a^3}$, Si on veut exprimer ρ en fonction de M et r on écrit :

$$\rho = \frac{2 \times M}{6.02310^{23} \times \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3}$$

$$\rho = \frac{2 \times M}{6.02310^{23} \times \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3}$$

- Sites interstitiels

- Sites tétraédriques dans un empilement Cubique Centré

Dans un cubique centré se trouve **12 sites tétraédriques** par maille. Situés aux 1/4 et 3/4 des médiatrices des arêtes : 4 sites par face conjointe à 2 mailles :

$6 \times 4/2 = 12$ sites par maille.

- Sites octaédriques dans un empilement Cubique Centré

Dans un cubique centré se trouve **6 sites octaédriques** par maille :

- Au centre des faces : 6 faces conjointes à 2 mailles : $6/2 = 3$ sites par maille.
- Au milieu des arêtes : 12 arêtes conjointes à 4 mailles : $12/4 = 3$ sites par maille.

N.B : Les sites interstitiels tétraédriques et octaédriques dans une structure cubique centrée sont irréguliers.

II.3.3. Cubique à faces centrées (C.F.C)

- Les paramètres de maille

$$a=b=c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$$

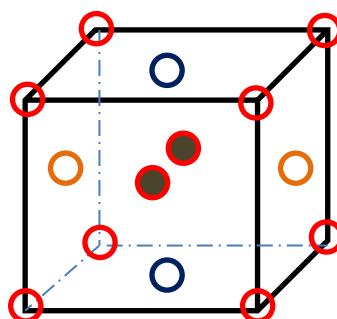


Figure II.20. La maille élémentaire d'une structure CFC

- Relation entre d , a et r

Dans la structure cubique à faces centrées les trois atomes sont tangents suivant la diagonale d'une face du cube (d). Représentons sur **Figure II.21** une face en modèle compact.

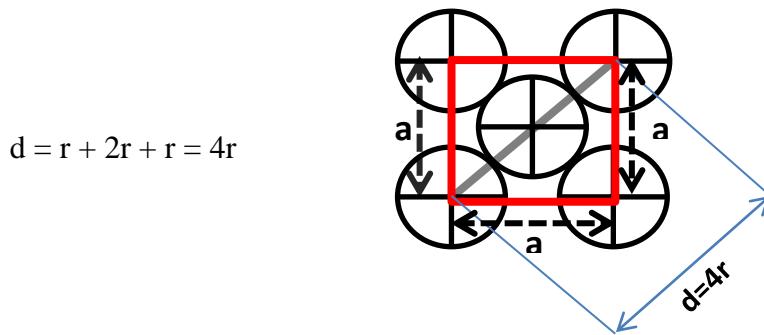


Figure II.21. Présentation d'une face d'un CFC en modèle compact

De plus, La diagonale de face du cube joue le rôle d'hypoténuse pour le triangle rectangle représenté en rouge et gris dans la maille. On applique le théorème de Pythagore dans ce triangle rectangle.

$$d^2 = a^2 + a^2 \Rightarrow d = \sqrt{2} a$$

Et on a $d = 4r$

$$4R = \sqrt{2} a$$

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$

- La multiplicité (m)

Dans cette structure, 1/8 des atomes localisés aux sommets du cube sont compris dans la maille et 1/2 des atomes localisés aux centres des faces sont inclus dans le cube. On en déduit que le nombre d'atome en propre vaut :

$$8 \text{ (atomes aux sommets)} \times \frac{1}{8} + 6 \text{ (atomes aux faces)} \times \frac{1}{2} = 4$$

$$\mathbf{m = 4}$$

- Coordinence

Nombre de plus proches voisins dans une structure CFC à égale distance d'un atome donné égale à 12 à une distance de :

$$\frac{d}{2} = \frac{\sqrt{2} a}{2}$$

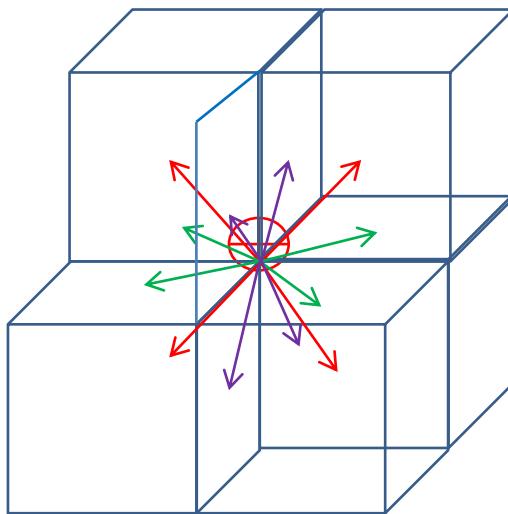


Figure II.22. La coordinement dans une structure CFC

- **La compacité ζ**

$$\zeta \% = \frac{N \times (\frac{4\pi r^3}{3})}{a^3} = \zeta \% = \frac{4 \times (\frac{4\pi r^3}{3})}{a^3}. \text{ On remplace } a \text{ par } \frac{4r}{\sqrt{2}}, \text{ On trouve :}$$

$$\zeta \% = \frac{4 \times (\frac{4\pi r^3}{3})}{(\frac{4r}{\sqrt{2}})^3} = \frac{4 \times (\frac{4\pi r^3}{3})}{\frac{64r^3}{2\sqrt{2}}} = \frac{16\pi}{3} \times \frac{2\sqrt{2}}{64}$$

$$\zeta \% = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

$$\zeta_{C.C} = 0.74$$

Dans une structure « cubique faces centrées », l'espace est occupé à 26 % par du vide. Cette compacité de 74 % est la plus élevée possible. Elle est également atteinte dans la structure hexagonale compacte.

- **La masse volumique**

$$\rho = \frac{N \times M}{NA \times V_{maille}} = \frac{4 \times M}{6.02310^{23} \times a^3}$$

$\rho = \frac{4 \times M}{6.02310^{23} \times a^3}$, Si on veut exprimer ρ en fonction de M et R on écrit :

$$\rho = \frac{4 \times M}{6.02310^{23} \times \left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3}$$

$$\rho = \frac{4 \times M}{6.02310^{23} \times \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3}$$

- **Sites interstitiels**

- Sites tétraédriques

Une maille cubique à faces centrées comporte huit sites tétraédriques correspondant aux centres des huit petits cubes d'arêtes $a/2$.

Nombre de sites tétraédriques : 8

$$8(\text{centre}) \times 1 = 8$$

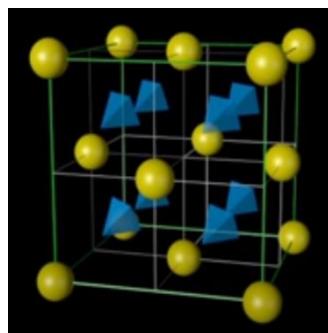


Figure II.23. Sites tétraédriques dans une structure CFC

- Sites octaédriques

La maille CFC comporte quatre sites octaédriques: un au centre du cube et douze aux milieux des arêtes et chaque un de ces derniers est partagé avec quatre mailles adjacentes.

Nombres de sites Octaédriques : 4

$$1(\text{centre}) \times 1 + 12(\text{arrêtes}) \div 4 = 4$$

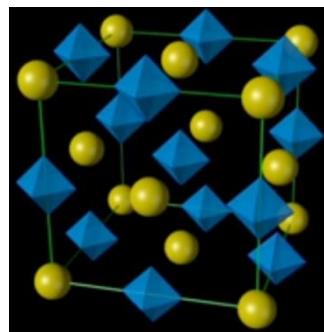


Figure II.24. Sites octaédriques dans une structure CFC

II.3.4. Structure Hexagonale compact

La maille utilisée pour décrire la structure hexagonale compacte peut être considérée soit comme un prisme droit à base hexagonale soit comme un prisme droit à base losange ($1/3$ du premier prisme) définies par les paramètres a et c tels que $c/a = 1.633$.

- **Les paramètres de maille**

$$a=b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}; \gamma = \frac{2\pi}{3}$$

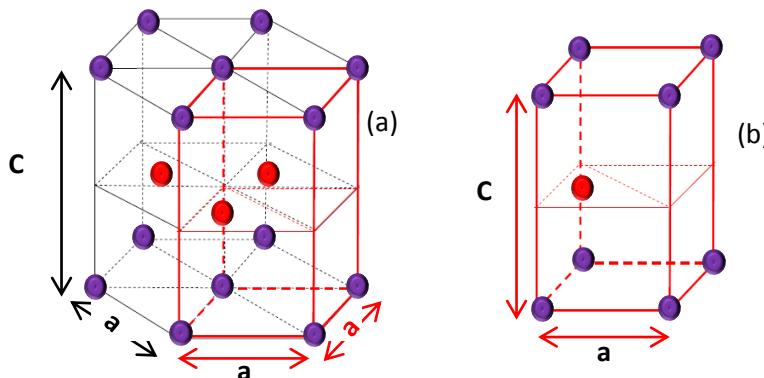


Figure II.25. (a) Maille prisme droit à base hexagonale ; (b) Maille prisme droit à base losange

- **Calcul du volume et relation entre a , c et r**

Dans une structure hexagonale compacte l'arrête de la maille fait deux fois le rayon de l'atome.

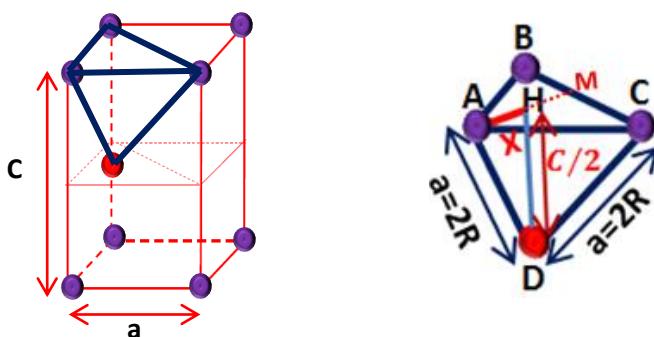


Figure II.26. Formes géométriques utilisées pour trouver la relation entre c , r et a

➤ **Relation entre a et c et r**

$$a = 2r$$

Soit M : milieu de l'arrête BC

Triangle AMC rectangle en M

$$AM^2 + MC^2 = AC^2$$

$$AM^2 + (a/2)^2 = a^2$$

$$AM^2 = a^2 - \frac{a^2}{4} = \frac{3a^2}{4}$$

Projection de D sur ABC/ point H

$$HD = \frac{c}{2}$$

$$\text{Propriété du projeté : } AH = \frac{2}{3} AM$$

$$AH = \frac{2}{3} a \sqrt{\frac{3}{4}} = \frac{1}{\sqrt{3}} a = x$$

Triangle AHD rectangle en H

$$AH^2 + HD^2 = AD^2$$

$$X^2 + (c/2)^2 = a^2$$

$$\frac{a^2}{3} + \frac{C^2}{4} = a^2$$

$$\frac{c^2}{4} = \frac{2}{3} a^2 \quad \text{Soit}$$

$$C^2 = \frac{8}{3} a^2$$

$$C = \sqrt{\frac{8}{3}} a \quad \text{et} \quad C = 4R \sqrt{\frac{2}{3}}$$

Volume de la maille élémentaire

$$V = a \times AM \times c = a \times a \sqrt{\frac{3}{2}} \times 2a \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$\text{Soit } V = \sqrt{2} a^3$$

- Multiplicité :**

Cas de la maille hexagonale:

1 atome à chaque sommet (12) : $12 \times \frac{1}{6}$

1 atome au centre des 2 bases (2) : $1 \times \frac{1}{2}$

3 atomes à $\frac{c}{2}$: 3×1

Nombre d'atomes par maille hexagonale : 6

Cas du pseudo maille hexagonale (prisme droit à base losange)

1 atome à chaque sommet (8) : $8 \times \frac{1}{8}$

1 atomes à $\frac{c}{2}$: 3×1

Nombre d'atomes par prisme droit à base losange : 2

- **Coordinence**

Nombre de plus proches voisins à égale distance d'un atome donné égale à 12 à une distance de : $2r = a$

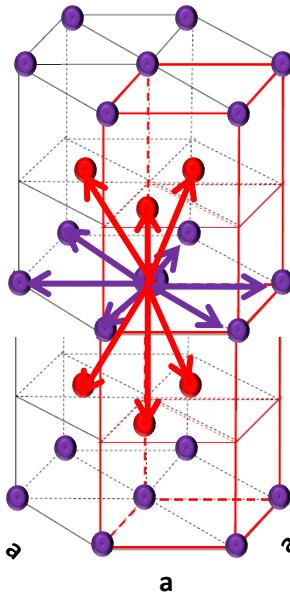


Figure II.27. La coordinence dans une structure HC

- **La compacité ζ**

$$\zeta \% = \frac{N \times \left(\frac{4\pi r^3}{3}\right)}{V_{\text{maille}}}$$

On remplace V par $\sqrt{2}a^3$ et a par $2R$ on trouve :

$$\zeta \% = \frac{2 \times \left(\frac{4\pi r^3}{3}\right)}{\sqrt{2}a^3} = \frac{\left(\frac{8\pi r^3}{3}\right)}{8\sqrt{2}r^3} = \frac{8\pi r^3}{3} \times \frac{1}{8\sqrt{2}r^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74\%$$

Donc le pourcentage de compacité d'une structure HC égale à 74 %, et le pourcentage du vide est de 26 %.

- **La masse volumique**

$$\rho = \frac{N \times M}{NA \times V_{\text{maille}}} = \frac{2 \times M}{6.02310^{23} \times \sqrt{2}a^3}$$

$$\rho = \frac{2 \times M}{6.02310^{23} \times \sqrt{2}a^3} ,$$

Si on veut exprimer ρ en fonction de M et r on écrit :

$$\rho = \frac{2 \times M}{6.02310^{23} \times (8r^3\sqrt{2})}$$

$$\rho = \frac{2 \times M}{6.02310^{23} \times (8r^3\sqrt{2})}$$

- **Sites interstitiels**

- Sites tétraédriques

La maille élémentaire HC contient huit sites tétraédriques sur les arrêtes et deux autres sites à l'intérieur de la maille élémentaire

$$8\text{sites (arrêtes)} \times \frac{1}{4} + 2\text{sites (centre)} \times 1 = 4$$

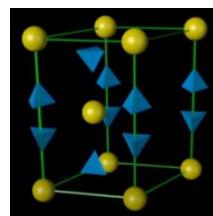


Figure II.28. sites octaédriques dans une structure HC

- Sites octaédriques

La maille élémentaire HC contient deux sites octaédriques au sein de la maille

$$2\text{sites (centre)} \times 1 = 2$$

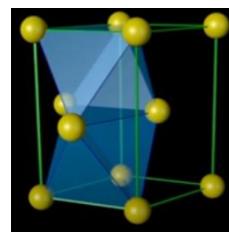


Figure II.29. Sites octaédriques dans une structure HC

II.4. Cristaux ioniques

En premier lieu, une structure cristalline ne peut être ionique que si elle comporte deux types (au moins) d'ions : un anion et un cation. Les analyses structurales révèlent un empilement triplement périodique d'anions et de cations. Ces cristaux ioniques sont formés à partir des éléments situés dans la partie gauche de la classification périodique (les alcalins, les

alcalinoterreux mais aussi les éléments du bloc d) qui ont une faible électronégativité et sont réducteurs, et des éléments situés dans les colonnes situées très à droite de la classification (gaz rares exclus), qui possèdent eux une électronégativité élevée.

D'une façon générale, les anions sont plus volumineux que les cations et nous décrirons donc les cristaux en indiquant que les anions constituent un réseau hôte, qui va accueillir en ses sites interstitiels les cations, plus petits, lesquels vont donc venir s'y loger. Les interactions attractives entre ions de signe opposé sont d'autant plus nombreuses que : un ion de signe donné est entouré d'un maximum d'ions de signe opposé l'interaction entre deux ions de signe opposés est d'autant plus forte qu'ils sont proches : par conséquent, nous supposerons qu'il y a toujours contact anion-cation.

Le type de structure ionique est lié à la coordinence des ions, elle-même est imposée par la valeur du rapport entre le rayon du cation et le rayon de l'anion (Tableau II-4).

	$0,225 < x < 0,414$	$0,414 < x < 0,732$	$0,732 < x < 1$
valeur de la coordinence	4	6	8
type de structure	ZnS	NaCl	CsCl

Tableau II.4. Conditions de stabilité de quelques structures ioniques

Dans ce qui suit nous avons détaillé les structures ioniques des deux modèles CsCl et NaCl :

II.4.1. Structure du chlorure de césum CsCl

Les ions chlorure Cl^- constituent un réseau hôte cubique simple. Les ions césum Cs^+ est au centre de la maille. On peut aussi décrire la structure en disant que l'ion chlorure Cl^- occupe le centre d'un cube dont les sommets sont occupés par des ions Cs^+ . Cette structure correspond à deux réseaux cubiques simples se déduisant l'un de l'autre par une translation de type (1/2 1/2 1/2).

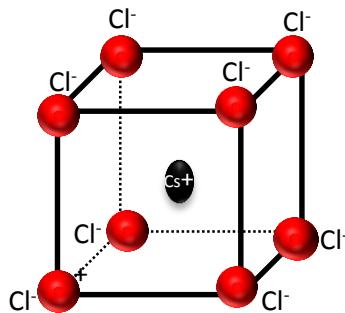


Figure II.30. Maille élémentaire du cristal ionique CsCl

- **Multiplicité de la maille**

Nombre de cations : Cs^+ : 1 ion

Nombre d'anions Cl^- $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ions

Donc la formule stœchiométrique est CsCl

- **Coordinences**

Chaque cation Cs^+ est entouré par 8 anions Cl^- situés à la même distance $\frac{a\sqrt{3}}{2}$. De même chaque anion Cl^- est entouré par 8 cations Cs^+ à la même distance $\frac{a\sqrt{3}}{2}$. L'indice de coordination est donc égal à 8 pour Cs^+ et pour Cl^- . On dit aussi que c'est une coordination 8-8.

- **Compacité**

La compacité se calcule de la même façon que pour les cristaux métalliques avec le volume du motif égal à la somme des volumes des ions Cs^+ et Cl^- qui le constituent.

$$\zeta \% = \frac{\text{NCs}^+ \times \text{VCs} + \text{NCl}^- \times \text{VCl}}{\text{v}(a^3)} \times 100$$

ζ : Compacité

NCs^+ et NCl^- : Nombre de motif (NCs^+ et NCl^-) par maille

VCs et VCl : Volume des ions Cs et Cl

v : Volume de la maille $\text{v}=a^3$

- **Masse volumique**

$$\rho = \frac{\text{NCs}^+ \times \text{MCs} + \text{NCl}^- \times \text{MCl}}{\text{NA} \times \text{v}}$$

ρ : Masse volumique

NCs^+ et NCl^- : Nombre de motif (NCs^+ et NCl^-) par maille

MCs et MCl : Masse molaire des atomes Cs et Cl

v : Volume de la maille $\text{v}=a^3$

NA : Nombre d'avogadro

- Condition d'existence de la structure type CsCl

Les ions adjacents Cl^- qui sont plus volumineux que les ions Cs^+ ne doivent pas s'interpénétrer. La plus courte distance a entre deux ions Cl^- doit donc être supérieure à $2r_{\text{anion}}$ et dans le cas limite les anions sont tangents entre eux c-a-d :

$$a \geq 2r_{\text{anion}}$$

Le cation Cs^+ se plaçant dans les interstices laissés libres par les anions et dans l'hypothèse du contact anion-cation:

$$2r^+ + 2r^- = a\sqrt{3}$$

d'où

$$a = \frac{2(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}}$$

$$\frac{2(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} \geq 2r(\text{anion})$$

Donc

$$\frac{R^+}{R^-} \geq \sqrt{3} - 1 \text{ ou encore } \frac{R^+}{R^-} \geq 0.732$$

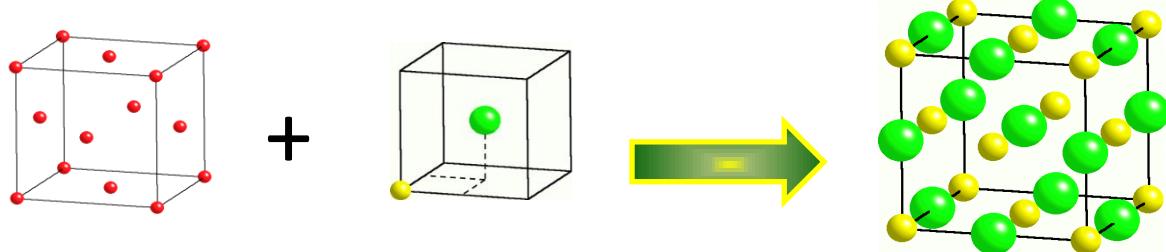
Comme

$$R^+ < R^- \quad \frac{R^+}{R^-} < 1$$

$$0.732 \leq \frac{R^+}{R^-} < 1$$

II.4.2. Structure type chlorure de sodium NaCl

Dans cette structure (**Figure II.31**), les ions Cl^- constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC): ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a . Les ions Na^+ occupent le centre du cube et les milieux des arêtes du cube. Cette structure correspond à deux réseau CFC d'arête a : l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de $(1/2 \ 0 \ 0)$, $(0 \ 1/2 \ 0)$ ou $(0 \ 0 \ 1/2)$ cad de $a/2$ selon une arête du cube.



- Nœuds du réseau :
- Atome Na en 0,0,0
- Atome Cl en 1/2, 1/2, 1/2

Figure II.31. Maille élémentaire du cristal ionique NaCl

- Multiplicité de la maille**

La maille type NaCl comprend :

- 8 anions Cl⁻ aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/8 et 6 Cl⁻ aux centres des faces, chacun comptant pour 1/2 :

$$\text{Cl}^- : 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ anions}$$

- 12 cations Na⁺ aux milieux des arêtes, chacun comptant pour 1/4 et un ion Na⁺ au centre du cube.

$$\text{Cs}^+ : 12 \times 1/4 + 1 = 4 \text{ cations}$$

Dans cette maille il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires NaCl.

- Coordinences**

Chaque cation Na⁺ est entouré de 6 anions Cl⁻ situés à la même distance a/2. De même chaque anion Cl⁻ est entouré par 6 cations Na⁺ à la même distance a/2. L'indice de coordination est donc 6 pour les cations Na⁺ et 6 pour les anions Cl⁻: coordination 6-6.

- Compacité**

La compacité se calcule de la même façon que pour les cristaux métalliques avec le volume du motif égal à la somme des volumes des ions Cs⁺ et Cl⁻ qui le constituent.

$$\zeta \% = \frac{\text{NNa}^+ \times \text{VNa} + \text{NCl}^- \times \text{VCl}}{\text{Volume}_\text{maille}}$$

ζ : Compacité
 N Na⁺ et NCl⁻: Nombre de motif(NNa⁺ et NCl⁻) par maille
 VNa et VCl : Volume des ions Na et Cl
 v : Volume de la maille $v=a^3$

- Masse volumique**

$$\rho = \frac{\text{NNa}^+ \times \text{MNa} + \text{NCl}^- \times \text{MCl}}{\text{NA} \times \text{Volume}_\text{maille}}$$

ρ : Masse volumique
 NNa⁺ et NCl⁻: Nombre de motif (NNa⁺ et NCl⁻) par maille
 MNa et MCl : Masse molaire des atomes Na et Cl
 v : Volume de la maille $v=a^3$

- **Condition d'existence de la structure type CsCl**

Considérons une face du cube, la structure limite est obtenue quand les anions et les cations sont tangents selon l'arête du cube, cela correspond à la relation:

$$2r^+ + 2r^- = a \quad (1)$$

Les anions ne peuvent être à la limite, que tangents le long de la diagonale du carré c-a-d :

$$2r^- \leq \frac{a\sqrt{2}}{2} \quad (2)$$

$$(1) + (2) \Rightarrow 2r^- \leq 2(r^+ + r^-) \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (3)$$

$$\text{d'où } r^+ \geq \sqrt{2} - 1 \text{ ou encore } \frac{r^+}{r^-} \geq 0.414 \quad (4)$$

Compte tenu de la relation (4) et de la condition d'existence de la structure type CsCl, la condition d'existence de la structure type NaCl est:

$$0.414 \leq r^+ \leq 0.732 \quad (12)$$

Exemples

Cette structure se rencontre dans de nombreux composés :

- Tous les halogénures alcalins (sauf CsCl, CsBr, CsI) ;
- AgF, AgCl;
- Les oxydes , sulfures, séléniums, tellurures d'alcalino-terreux ;
- **MnO, MnS, MnSe;**
- **FeO, CoO, NiO, CdO ;**
- **PbS, SnS.....**

Chapitre III

Péodicité et étude approfondie des propriétés des éléments

Chapitre III Péodicité et étude approfondie des propriétés des éléments

- Classification périodique moderne des éléments
- Péodicité des propriétés physico-chimique
- Le rayon atomique
- Energie d'ionisation
- L'électronégativité
- Les halogènes
- Les Chalcogènes
- L'azote
- Le phosphore
- Le Bore

La classification périodique des éléments ou simplement tableau périodique des éléments (également appelé table de Mendeleïev), représente tous les éléments chimiques, ordonnés par numéro atomique croissant, et organisés en fonction de leur configuration électronique. Son invention est généralement attribuée au chimiste russe Dimitri Mendeleïev, qui construisit en 1869 une table différente de celle qu'on utilise aujourd'hui mais similaire dans son principe, dont le grand intérêt était de proposer une classification systématique des éléments chimiques connus à l'époque en vue de souligner la périodicité de leurs propriétés chimiques, d'identifier les éléments qui restaient à découvrir, et même de pouvoir prédire les propriétés de ces éléments alors inconnus. Le tableau périodique est devenu un référentiel universel auquel peuvent être rapportés tous les types de comportement physique et chimique des éléments.

III.1. Classification périodique moderne des éléments

III.1.1. La configuration électronique des éléments

La configuration électronique fondamentale est celle qui correspond à l'état le plus stable énergétiquement. Des configurations électroniques excitées peuvent exister temporairement mais elles auront toujours tendance à revenir vers la configuration fondamentale en se débarrassant de l'excès d'énergie, par exemple par émission d'un photon.

On obtient la configuration fondamentale en remplissant les orbitales, électron par électron, dans l'ordre d'énergie croissant, en respectant trois règles appelées les règles d'édification.

- **Règle de Klechkowski** : classer d'abord les orbitales atomiques par ordre de $(n + l)$ croissant, ns ($n-2$)f ($n-1$)d np, à l'intérieur d'un groupe, par ordre de n croissant. Une autre façon de retrouver l'ordre énergétique des orbitales est d'utiliser le schéma mnémotechnique de la **Figure III.1** (n , l , m et sont les nombres quantiques).

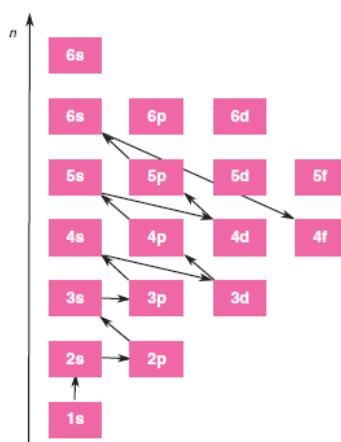


Figure III.1. Ordre d'énergie des orbitales atomiques, schéma mnémotechnique

- **Principe d'exclusion de Pauli** : il y a deux places par orbitale. En effet, deux électrons différents doivent se distinguer par la valeur d'au moins un nombre quantique. Or, l'orbitale définit les trois nombres n , l , m_l ; deux électrons peuvent occuper une même orbitale à condition qu'ils se distinguent au moins par le nombre quantique de spin, $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.
- **Règle de Hund** : lorsqu'il y a plusieurs orbitales de même énergie, la configuration de spin maximum est adoptée.

L'écriture complète de la configuration électronique fondamentale est assez épuisante pour les éléments lourds. De plus, comme l'ordre de remplissage est toujours le même, on gagne du temps en abrégant les couches complètement remplies. Par exemple, les dix premiers électrons se répartiront toujours en $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$. Cette liste peut être abrégée en la remplaçant par le symbole de l'élément qui a exactement dix électrons, c'est-à-dire le néon [Ne], écrit entre crochets. Au lieu d'écrire la configuration électronique du sodium ($Z = 11$), $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$, on écrira $[Ne](3s)^1$.

- Cas générale
 - Couche 1 complète : 2 électrons [He]
 - Couche 1 et 2 complètes : 10 électrons [Ne]
 - Couches 1 à 3 complètes : 18 électrons [Ar]
 - Couches 1 à 4 complètes : 36 électrons [Kr]
 - Couches 1 à 5 complètes : 54 électrons [Xe]
 - Couches 1 à 6 complètes : 86 électrons [Rn]

III.1.2. La classification périodique des éléments

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, chaque atome possède une configuration électronique précise, définie par des électrons de cœur et des électrons de valence. Étant donné les règles d'édification mentionnées précédemment, nous pouvons classer les éléments chimiques soit dans des blocs s, p, d et f (voir la **Figure III.2**) ou sous formes de tableau qui est composé de 7 lignes ou périodes et 18 familles ou bien colonnes, la famille est l'ensemble des éléments appartient à la même colonne et qui ont des propriétés chimiques analogues.

Le tableau périodique est composé de 110 éléments qui sont divisés ont deux grandes catégories (**Figure III.3**) :

- Les métaux (à gauche et au centre)

- Les non métaux (à droite)
- La limite entre les deux est formée par des semi-métaux ou les métalloïdes

Bloc s		Bloc d														Bloc p										
H		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn					He										
Li	Be	Y	Sr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	B	C	N	O	F	Ne									
Na	Mg	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	In	Sb	
K	Ca	Ac										Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									Xe
Rb	Sr																									
Cs	Ba																									
Fr	Ra																									
Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Di Ho Er Tm Yb Lu																										
Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Em Md No Lr																										

Figure III.2. Les classes s,p,d et f du tableau périodique

1																											18
2																											
3	H																										
4	Li	Be																									
5	Na	Mg																									
6	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Al	Si	P	S	Cl	Ar	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	In	Sb	
7	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
8	Cs	Ba	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89-103	104	105	106	107	108	109
9	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og									
10																											
11																											
12																											
13																											
14																											
15																											
16																											
17																											
18																											

Figure III.3. Les métaux, les non métaux et les métalloïdes

Dans le tableau périodique actuel (**Figure III.4**) les corps simples associés aux éléments chimiques peuvent être :

- Monoatomiques (exemples : le fer Fe, l'hélium He)
- Di-atomiques ou plus (di-hydrogène H₂, di-oxygène O₂, di-azote N₂, di-fluor F₂) ou plus (ozone O₃, phosphore P₄, soufre S₈).
- Solides (majorité des cas : l'ensemble des métaux (sauf le mercure), carbone C, silicium Si, di-iode I₂, ...)
- Gazeux (H₂, O₂, N₂, F₂, di-chlore Cl₂, hélium He, néon Ne, argon Ar, ...)
- Liquides (seulement deux cas : le mercure Hg et le di-brome Br₂).

Figure III.4. Etats des corps simples dans le tableau périodique actuel

H ₂																			He
Li	Be																		B
Na	Mg																	C	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br ₂	N ₂	O ₂	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I ₂	F ₂	Cl ₂	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At ₂	Rn	Ar	
Fr	Ra	Ac																	

III.2. Evolution des propriétés dans le tableau périodique

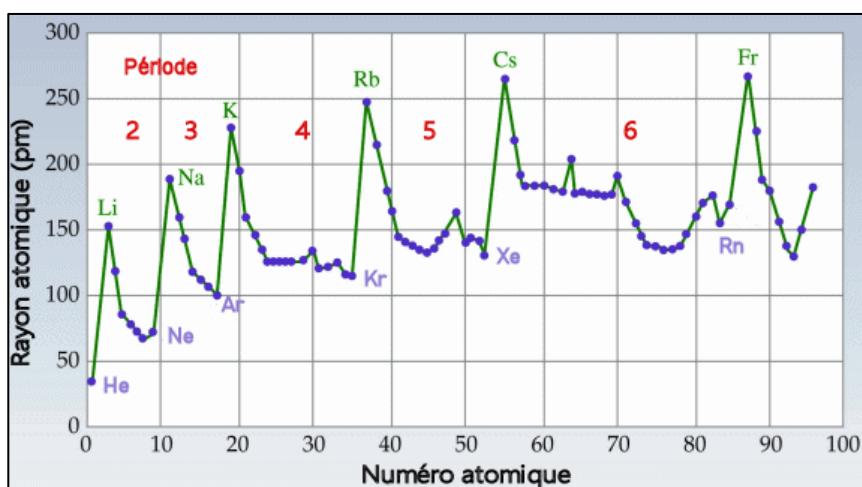
On pourrait donner de nombreux exemples de propriétés physiques qui évoluent de façon régulière dans le tableau périodique. Nous n'en présenterons que quelques-unes, pour lesquelles la base de cette périodicité est facile à comprendre.

III.2.1. Le rayon atomique r_a

Le rayon atomique d'un élément chimique est la distance entre le centre du noyau et la couche la plus externe de l'électron. Dans une famille chimique le rayon augmente avec l'augmentation du nombre atomique Z . Dans une même période, le rayon atomique augmente de droite à gauche dans le tableau périodique. Lorsqu'on se déplace vers la droite, le numéro atomique augmente, ce qui signifie qu'un plus grand nombre de protons est présent dans le noyau. Ces charges positives exercent une force d'attraction plus grande sur les électrons situés sur les couches électroniques, ce qui les rapproche du noyau. Le rayon atomique est donc plus petit pour ces éléments.

Dans une même famille, le rayon atomique augmente de haut en bas dans le tableau périodique. En se déplaçant vers le bas du tableau, le nombre de couches électroniques augmentent. Les électrons se retrouvent donc de plus en plus loin du noyau, ce qui contribue à l'augmentation du rayon atomique.

Figure III.5. Variation du rayon atomique dans le tableau périodique



III.2.2. Energie d'ionisation et l'affinité électronique

a. Energie d'ionisation

L'énergie d'ionisation est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome (ou à un ion) à l'état gazeux pour arracher l'électron le moins lié. Pour l'atome, En d'autres termes, c'est la variation d'énergie correspondant à la transformation chimique suivante :

- Energie de la première ionisation : $A \rightarrow A^+ + e^-$
- Energie de la seconde ionisation : $A^+ \rightarrow A^{2+} + e^-$

Il n'y a pas vraiment consensus sur la manière d'abréger cette grandeur on la note E_i , mais aussi bien I , ou PI (potentiel d'ionisation), voire même I_1 , quand on veut souligner qu'il s'agit de la première ionisation... Cette énergie est strictement positive car il est toujours nécessaire d'apporter de l'énergie pour arracher un électron.

Plus l'énergie d'ionisation est faible, plus il est facile d'arracher un électron à X, donc plus on le rencontrera facilement à l'état de cation X^+ .

b. L'affinité électronique AE d'un élément est définie comme l'énergie dégagée lorsqu'un atome de X isolé à l'état gazeux capte un électron. C'est l'opposé de la variation d'énergie (ΔE) correspondant à la transformation chimique suivante:



Plus l'affinité électronique est élevée, plus la fixation d'un électron sur X dégage d'énergie, donc plus on le rencontrera facilement à l'état d'anion X^- .

L'énergie d'ionisation et selon la **Figure III.6** augmente en traversant une période (de gauche à droite) et diminue en descendant dans la même famille (de haut en bas).

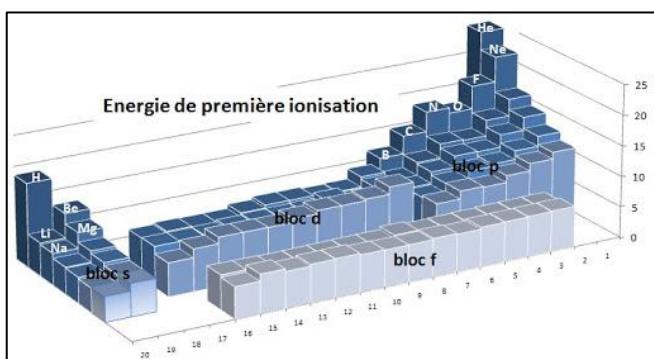


Figure III.6. Variation de l'énergie d'ionisation dans le tableau périodique

En bas et à gauche du tableau périodique, se trouvent des éléments de rayon atomique élevé, qui donnent facilement des cations, et n'ont qu'une faible tendance à donner des anions (par exemple Cs, le césum). En haut et à droite, se trouvent des éléments de rayon atomique

faible, qui donnent difficilement des cations, et ont une forte tendance à donner des anions (par exemple F, le fluor).

III.2.3. L'électronégativité

Ce concept, fondamental pour la chimie, a été introduit par L. Pauling des 1932 qui l'a défini comme le pouvoir, pour un atome, de capter un électron lorsqu'il est impliqué dans une liaison chimique, au sein d'une molécule.

La liaison chimique covalente dont deux éléments mettent en commun deux électrons qui forment entre eux une liaison chimique. En général, ces électrons ne sont pas également partagés, l'un des deux atomes les attire plus fortement. La liaison est dite polarisée et forme un dipôle électrique avec une extrémité positive et une extrémité négative. Il serait utile de disposer d'un descripteur de réactivité évaluant la tendance de chaque élément à attirer les électrons dans une liaison covalente. Ce descripteur s'appelle l'électronégativité et est noté par la lettre grecque χ . Il y a eu de nombreuses tentatives d'établir des échelles d'électronégativité d'après des raisonnements différents.

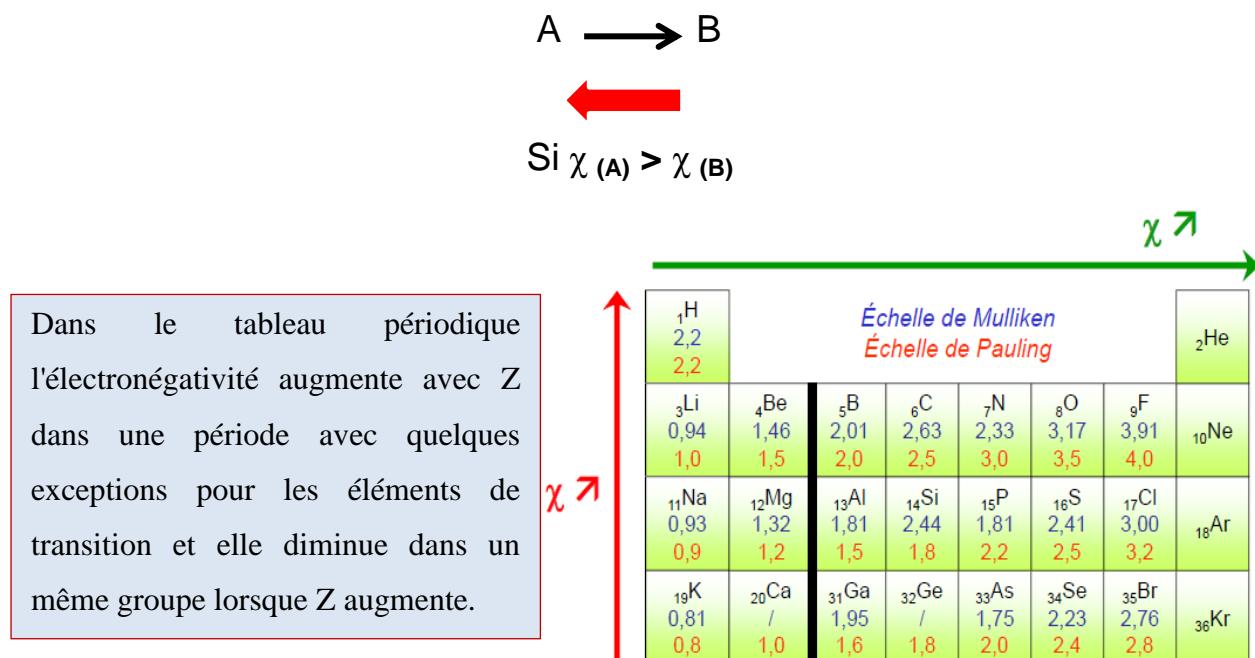


Figure III.7. Variation de l'électronégativité en fonction du nombre atomique Z

III.3. Famille des halogènes VII A (ns^2np^5)

Le mot « halogène » vient du grec hals et gène signifiant sel et engendrer respectivement. Les halogènes, fluor (F), chlore (Cl), brome (Br), iodé (I) et astate (At) sont des éléments chimiques constituant le sous-groupe VIIA (ou le 17^{ième} groupe) de la classification périodique. Leur structure électronique est $ns^2 np^5$ avec $n = 2, 3, 4, 5, 6$ et 7 respectivement pour F, Cl, Br, I, At et Ts.

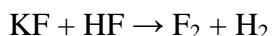
Dans les conditions normales de température et de pression, les halogènes sont sous forme de molécules diatomiques: le fluor (F_2) et le chlore (Cl_2) sont sous forme de gaz légèrement colorés en jaune-vert, le brome (Br_2) est un liquide dense rouge foncé et l'iodé (I_2) est un solide gris d'éclat métallique émettant par léger chauffage une vapeur violette. L'astate (At_2) (du grec astatos = instable) est un élément radioactif (^{210}At : $t_{1/2} = 8.1$ h) et on le considère comme l'élément naturel le moins abondant sur terre. Le Tenessine est un élément, dont la découverte est récente. Il est obtenu par nucléosynthèse.

Très réactifs, les halogènes ne se trouvent jamais dans la nature à l'état élémentaire ils existent à l'état combiné sous forme d'halogénures ou de sels complexes cristallisés ou dissous. Le fluor et le chlore sont particulièrement abondants dans l'écorce terrestre ; le brome et l'iodé sont plus rares. Les halogénures solubles, MX_n (M: élément métallique, X : Cl, Br, I) se trouvent dans les eaux de mer et les lacs ou de dépôts salins suite à l'évaporation des étendues d'eau. En revanche, le fluor forme avec le calcium des composés peu solubles, ce qui explique sa teneur relativement faible dans l'eau de mer; ses principaux minéraux sont la fluorite (ou fluorine) CaF_2 , la fluorapatite $Ca_5(PO_4)_3F$ et la cryolite Na_3AlF_6 .

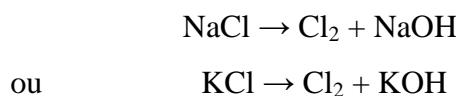
III.3.1. Réactions de formation des halogènes

Les halogènes sont très utilisés dans l'industrie chimique.

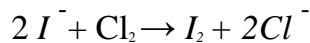
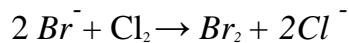
F₂: appelé gaz de combat est un composé très dangereux et corrosif. Il est obtenu industriellement par électrolyse d'un mélange fondu selon la réaction suivante :



Cl₂ : l'un des principaux produits de l'industrie chimiques, il est fabriqué industriellement par électrolyse de solutions aqueuses selon la réaction suivante :



Br₂, I₂: obtenus industriellement à partir de leurs sels (bromures et iodures) et de



III.3.2. Propriétés physicochimiques

a. Propriétés physiques

Les propriétés atomiques des halogènes sont présentées dans le **Tableau III.1**:

Comme on s'y attend, le rayon atomique augmente lorsqu'on descend dans la colonne 17 du tableau périodique. Le fluor est particulièrement petit avec un rayon de 71pm, et les effets de répulsion inter-rélectronique y sont particulièrement forts, les électrons du fluor sont contraints à se trouver dans une petite région de l'espace.

Les affinités électroniques sont beaucoup plus faibles que les énergies d'ionisation. En effet, la capture d'un électron aboutit à passer de la configuration (np⁵) de l'élément halogène, à la configuration (np⁶) de l'anion correspondant. L'électron supplémentaire est forcé d'occuper la deuxième place d'une orbitale p déjà à demi-remplie.

X	F	Cl	Br	I
Z	9	17	35	53
Configuration électronique	[He]2s ² 2p ⁵	[Ne]3s ² 3p ⁵	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 5p ⁵	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 6p ⁵
Energie d'ionisation I KJ mol ⁻¹	1680.6	1255.7	1142.7	1008.7
L'affinité électronique AE KJ mol ⁻¹	-332.6	-348.5	-324.7	-295.5
Température de fusion (°C)	-220	-101	-7.3	113.5
Température d'ébullition (°C)	-188	-34	59	184
Electronégativité (Pauling)	3.98	3.16	2.96	2.66
r _{covalent} (pm)	71	99	114	133
r _{ionique} (pm)	133	184	196	220

Tableau III.1. Propriétés atomiques des éléments halogènes

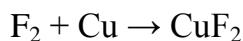
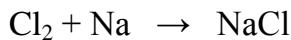
b. Propriétés chimiques des halogènes

- La propriété chimique des halogènes la plus caractéristique est leur aptitude à capter des électrons. Ce sont de très bons oxydants et de ce fait ils peuvent

réagir avec de nombreux corps simples ou composés. Son pouvoir oxydant diminue de haut en bas dans la colonne des halogènes.

Dans ce qui suit nous présenterons quelques réactions des halogènes avec différents composés chimiques :

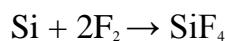
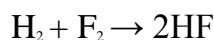
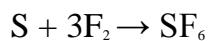
- Oxydation des métaux:



F_2 réagit pratiquement avec tous les métaux y compris les métaux nobles

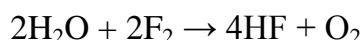
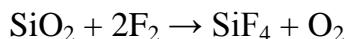
- Oxydation des éléments non métalliques:

Le fluor est le plus puissant des oxydants et de ce fait il peut oxyder pratiquement tous les non métaux:

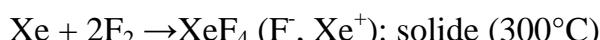


Ces réactions s'accompagnent de production d'énergie.

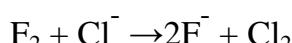
- Décomposition de certains corps (connus pour être stables) par F_2 :



- F_2 se combine aux autres halogènes et aux gaz rares:



- l'halogène le plus léger oxyde les autres halogénures :



Les ions X (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) sont appelés halogénures. Les halogénures de métaux comme les alcalins (sodium, potassium) ou les alcalino-terreux (magnésium, calcium) sont des solides blancs bien cristallisés.

- Composés oxygénés

Le fluor forme un composé très instable F_2O (l'oxygène est au degré d'oxydation -I) à cause de leur électronégativité élevée (4 pour le fluor et 3,44 pour l'oxygène). En revanche,

le chlore, brome ou l'iode peuvent acquérir des degrés d'oxydation positifs (I, III, IV, V et VII) et donner ainsi, des oxydes halogénés (ClO_2 , Cl_2O , I_2O_5 ...) et des oxoacides de formule $\text{XO}_n(\text{OH})_m$ (HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4)

Le chlore est le seul halogène qui possède tous les degrés d'oxydation. Le brome ne possède pas le degré III et l'iode ne possède pas les degrés IV, VI et III.

- Composés covalents

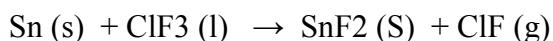
Les halogènes réagissent aussi entre eux et avec des non-métaux pour former de composés covalents.

- Composés inter-halogènes

Les composés inter-halogènes sont obtenus par réaction entre halogènes. Ils ont pour formule, XY_n ($n= 3, 5, 7$). X, le moins électronégatif est l'atome central avec un degré d'oxydation positif. Les fluorures les plus stables sont : ClF_3 , BrF_5 , IF_7

- Composés halogène-non métal

Les halogènes peuvent donner une grande variété de composés avec les non-métaux :



III.3.3. Les dihalogènes

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



Figure III.8. Présentation de la molécule diatomique de Br_2

a. Propriétés physiques

Si l'on compare I_2 , Br_2 et Cl_2 , on constate que les liaisons sont de plus en plus solides quand on monte dans la colonne (l'enthalpie de dissociation $D_{\text{X-X}}$ est de plus en plus élevée). Le di-fluor F_2 rompt cette tendance, avec un $D_{\text{F-F}}$ presque deux fois plus faible que $D_{\text{Cl-Cl}}$ une nouvelle anomalie du fluor, on peut l'expliquer par la répulsion électronique élevée entre les paires électroniques non liantes des deux atomes de la molécule, étant donné la faible distance

interatomique dans celle-ci. Les températures de changement d'état des composés X_2 augmentent de façon régulière quand on descend dans la colonne. En effet, seules les interactions de van der Waals sont possibles entre molécules de X_2 (pas de liaison hydrogène, pas de dipôle permanent). À température ambiante, le di-fluor et le dichrome sont gazeux, le di-brome est liquide, et le di-iode solide.

Dans le tableau III.2 nous avons résumé les différentes propriétés physico-chimiques des dihalogènes.

X_2	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Etat physique (conditions usuelles)	gaz incolore	gaz jaune-verdâtre	liquide rouge-orange	solide violet foncé à l'éclat métallique
T_f (°C)	-218,6	-101,0	-7,25	113,6
T_{ab} (°C)	-188,1	-34,0	59,5	185,2
ΔH^0_f (kJ mol ⁻¹)	0,51	6,41	10,57	15,52
ΔH^0_{cb} (kJ mol ⁻¹)	6,54	20,41	29,56	41,95
ΔH^0_{diss} (kJ mol ⁻¹) $X_2(g) \rightarrow 2X(g)$	158,8	242,58	192,77	151,10
$X-X$ (pm) (gaz)	143	199	228	266
$X-X$ (pm) (solide)	149	198	227	272
plus courte distance intermoléculaire $X...X$ (pm) (solide)	324	332	332	350

Tableau III.2. Propriétés physico-chimiques des di-halogènes

b. Propriétés chimiques

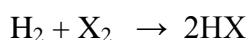
Le fluor est le plus réactif des éléments. En fait, le di-fluor est le seul composé capable d'oxyder le dioxygène. En solution aqueuse, il se comporte comme un oxydant fort, suivant la demi-réaction:



Cette valeur élevée de E° indique que le di-fluor peut oxyder l'eau en O_2 à n'importe quel pH. La réactivité diminue quand on descend dans la colonne. On trouve alors des oxydants de moins en moins forts, ce qui est en rapport avec une moindre électronégativité des éléments correspondants.

III.3.4. Halogénures d'hydrogène

En présence d'hydrogène, la réaction de formation de HX est très exothermique (voire explosive lorsque le mélange chlore et hydrogène est exposé à la lumière), à l'exception de la formation de HI.



Le Tableau III.3 présente les caractéristiques des halogénures d'hydrogène.

HX	HF	HCl	HBr	HI
ΔH° de formation (kJ.mol⁻¹)	-535	-184	-100	50
Température de Fusion (°C)	-83	-114	-87	-51
Température d'ébullition (°C)	20	-85	-67	-35
Moment dipolaire (D)	1.74	1.07	0.79	0.38
pKa	3.18	-7.0	-9.0	-9.5

Tableau III.3. Caractéristiques des halogénures d'hydrogène

La forte polarisation de la liaison H-F entraîne la formation de liaison hydrogène intermoléculaire (H-F.....H-F.....H-F) et conduit à des températures de fusion et d'ébullition anormalement élevées dans le cas de HF.

- **Halogénures organiques**

Dans les composés organiques, un ou plusieurs des atomes d'hydrogène de l'alcane est/sont remplacé(s) par un (des) atome(s) d'halogène.

III.3.5. Applications des halogènes

Les applications sont multiples. De très nombreux médicaments contiennent des halogènes comme agents anesthésiques volatils tels que le chloroforme, halothane, enflurane et des flurane.

Le fluor est utilisé :

- Comme agent de synthèses organique et minérale dans l'industrie chimique. Les fréons ou CFC sont actuellement interdits.
- Pour la préparation de l'hexafluorure d'uranium dans l'industrie nucléaire.
- Comme agent comburant pour la propulsion des fusées dans la recherche spatiale.

Le chlore est utilisé :

- Comme matière première pour la synthèse de nombreux composés organiques et minéraux.
- Comme agent de blanchiment en papeterie.
- Comme agent de désinfection et de stérilisation (traitement des eaux).

Le brome est utilisé :

- Dans les lampes à halogène.
- Dans la synthèse organique telle que la formation du dibromure d'éthylène, d'ignifugeants, de pesticides, de colorants, de produits pharmaceutiques, etc... ,
- Dans la synthèse des bromures inorganiques, dans le traitement des eaux.

L'iode est utilisé :

- Dans les lampes à halogène
- Dans la fabrication de composés organiques ou minéraux, tels que des produits pharmaceutiques ou photographiques, des désinfectants et des colorants.
- Comme catalyseur en synthèse organique,
- Comme réactif de laboratoire

III.4. Famille des Chalcogènes

III.4.1. Présentation

Les chalcogènes sont les atomes inscrits sur la colonne 16 (ou VI A, dans l'ancienne notation) du tableau périodique. Cette famille d'éléments chimiques est constituée de trois non-métaux : oxygène, soufre et sélénium (O, S, Se), de deux métalloïdes : tellure et polonium (Te, Po) et d'un métal Unumhexium (Uuh).

Tous les éléments de cette famille possèdent six électrons sur la couche de valence $ns^2 np^4$ (voir le Tableau III.4). On traitera surtout l'oxygène ($[He] 2s^2 2p^4$) et le soufre ($[Ne] 3s^2 3p^4$); les propriétés du sélénium (Se) et du tellure (Te) sont assez différentes. Le polonium (Po) est un métalloïde radioactif.

Elément	Symbol	Structure électronique
Oxygène	O	$[He] 2s^2, 2p^4$
Soufre	S	$[Ne] 3s^2, 3p^4$
Sélénium	Se	$[Ar] 3d^{10}, 4s^2, 4p^4$
Tellure	Te	$[Kr] 4d^{10}, 5s^2, 5p^4$
Polonium	Po	$[Xe] 4f^{14}, 5d^{10}, 6s^2, 6p^4$
Unumhexium	Uuh(Lv)	$[Rn] 5f^{14}, 6d^{10}, 7s^2, 7p^4$

Tableau III.4. Configuration électronique des chalcogènes

III.4.2. Etat naturel des Chalcogènes

L'oxygène est le troisième élément de l'univers, après l'hydrogène et l'hélium. Il représente 0,0626 % des atomes de l'univers soit 10400 ppm (1,04 %) en masse. Sur terre, l'élément oxygène occupe une place particulière : c'est l'élément le plus représenté sur terre : 27,7 % en masse, il arrive en seconde place juste après le fer (39,8 % en masse) mais est le premier élément en nombre d'atomes. On trouve l'oxygène dans la croûte terrestre : 46,6 % en masse soit 60,6 % des atomes. Principalement sous forme d'oxydes, de carbonates, de sulfates, de

phosphates, de silicates, etc. Dans l'eau de mer, c'est 85,7 % de la masse soit 32,9 % des atomes. Dans l'atmosphère, c'est 20,95 % du volume gazeux, soit environ 23 % de la masse de l'atmosphère. A titre indicatif, l'élément oxygène représente à peu près 63 % de la masse du corps humain.

Pour les autres éléments de la famille, le pourcentage massique dans la croûte terrestre de chaque élément est très variable : L'élément soufre représente 0,60 % de la masse de la terre mais seulement 0,34 % de la masse de la croûte terrestre. Ce sont des sulfures et des sulfates (seizième place pour le classement d'abondance). L'élément sélénium (66ème rang en abondance dans la croûte terrestre) compte pour 0,000005 % de masse. (0,05 ppm). Le tellure (73éme rang en abondance dans la croûte terrestre) compte pour 0,000002 % de masse. (0,002 ppm) ce qui est juste un peu moins que l'or. Quant au polonium, élément radioactif, il n'est présent qu'en très faibles quantités : $3 \cdot 10^{-10}$ ppm.

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.

Le tellure est aussi trouvé souvent en combinaison avec l'or Au, le plomb Pb, le bismuth Bi, l'antimoine Sb, etc.

Le polonium est un métal qui fait partie de la famille des métaux pauvres. Il a une température de fusion assez basse de 254 °C.

Le polonium 210 existe à l'état naturel mais il est très rare et présent à de très faibles concentrations. Il peut être extrait à partir des sels de radium, car le polonium et le radium sont des descendants de la famille de l'uranium 238. La teneur est de 0,2 mg de polonium 210 par gramme de sels de radium.

Le tellure est un élément relativement rare puisqu'il présente un clarke de 0,002 g/t. Bien qu'il soit naturellement un corps simple, il est souvent présent sous forme de composés avec des éléments chalcophiles comme l'or ou l'argent.

Dans la nature, il n'existe que peu de minéraux spécifique au tellure comme la tellurite, autrefois appelé tellurine, de formule TeO_2 , est un minéral très rare.

III.4.3. Propriétés physico-chimiques

❖ Oxygène

a. Physique

La forme la plus courante de l'oxygène est la molécule de dioxygène O_2 . Elle est à l'état gazeux à température ambiante. La température d'ébullition d' O_2 est de (90°C) et sa température de solidification est de (54 °C).

$$d(\text{air}) = M / 29 = 1,1 \quad 22,4 \times 1,293 = 28,96 \quad \rho_{\text{air}} = 1,293 \text{ g/l},$$

$$d = \rho_{\text{Sol}} / \rho_{\text{eau}}$$

- L'oxygène est peu soluble dans l'eau.

b. Chimique

- Très électronégatif
- L'O est diatomique (Air) et il existe aussi sous forme de O₃ (Ozone)
- L'O s'unit directement à la majorité des éléments sauf avec les gaz rares

Example :

L'oxygène et en combinaison avec différents éléments peut former des oxydes covalents ou des oxydes ioniques (voir le **Tableau III.5**)

Oxydes ioniques	Oxydes covalents
Na ₂ O , MgO, Al ₂ O ,SiO ₂	P ₂ O ₅ , SO ₃ , Cl ₂ O ₇

Tableau III.5. Exemple d'oxydes covalents et ioniques

- La plus part des oxydations par O₂ nécessitent un déclenchement
 - Aucun des halogènes X ne réagit directement avec l'O sauf le fluor
- $$\text{F}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{F}_2\text{O}_2$$
- Le nombre d'oxydation n=-2, alors que H₂O₂, Na₂O₂, BaO₂ (n=+1)

III.4.4. Application

- 1- Utilisé dans beaucoup de réactions d'additions et de destructions.
- 2- Conversion de la fonte en acier en sidérurgie.
- 3- Préparation du phénol et acétone à partir du **cumène** en réaction organique.
- 4- Oxydation du Si, Mn ,B ,S

III.4.5. Autre Chalcogènes

- Il existe 3 groupes en électricité : non métaux, semi-métaux, métal O, S_α non métaux , S_β,Se,Te (semi-conducteur) Po conducteur d'état médiocre .
- S, Se, Te présentent de très grandes analogies.
- Ils s'oxydent dans l'air conduisant aux composés volatils suivant : SO₂(gaz) ,SeO₂ (solide) ,TeO₂ (solide)

- La double liaison entre un Chalcogènes et un carbone est moins stable au fur et à mesure de la descendre dans la colonne (**Tableau III.6**)

Double liaison	Stabilité
O=C=O	Très stable
S=C=S	Stable
Se=C=Se	Se polymérise facilement
Te=C=Te	Inconnu

Tableau III.6. La stabilité de la double liaison chalcogènes – carbone

III.4.6. Réactions générales des chalcogènes

- Avec les métaux : $xX + yM \rightarrow M_Y X_x$ (O, S, Se)
- Avec les halogènes

$$\begin{aligned} F: \quad X + 3F_2 &\rightarrow XF_6 \quad (S, Se, Te) \\ &2X + 5F_2 \rightarrow X_2F_{10} \quad (S, Se, Te) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Cl: \quad 2X + Cl_2 &\rightarrow X_2Cl_2 \quad (S, Se) \\ &X_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow 2XCl_2 \\ &X + 2Cl_2 \rightarrow XCl_4 \quad (S, Se, Te) \end{aligned}$$
- Avec l'Hydrogène $X + H_2 \rightarrow H_2X$
- Avec l'Oxygène $X + O_2 \rightarrow XO_2$

III.5. Azote

III.5.1. Etat naturel

Cet élément est abondant dans l'atmosphère, puisqu'il en constitue 78,03 % en volume (ou en moles) sous forme de diazote. C'est une molécule remarquablement inerte. (Attention, mis à part N₂, les molécules contenant de l'azote sont généralement très réactives).

- Les minéraux contenant de l'azote sont essentiellement les nitrates : nitrate de potassium KNO₃ et nitrate de sodium NaNO₃
- L'azote est d'une importance capitale en chimie, sous forme combinée à d'autres éléments :

- a. L'ammoniac NH_3 et l'ion ammonium NH^{4+} , d'une grande importance en chimie industrielle.
- b. Les acides nitriques HNO_3 et nitreux HNO_2 et les ions associés (nitrate NO^{3-} et nitrite NO^{2-}), importants en chimie industrielle minérale et organique.
- c. Les oxydes d'azote (NO_x), également importants en chimie industrielle, et dont l'émission dans l'atmosphère représente un des grands problèmes de pollution.

III.5.2. Propriétés de l'Azote

- Il existe sous deux isotopes : ^{14}N (99,7 %) et ^{15}N (0,3 %).
- Sa structure électronique est : $1\text{S}_2 2\text{S}_2 2\text{P}_3$: il y a 5 électrons de valence.
- Le degré d'oxydation maximum est donc +5, et le degré d'oxydation minimum est -3. Le degré +3 est assez courant, mais d'autres sont possibles (+I, +II, +IV).
- Son électronégativité est de 3,0 sur l'échelle de Pauling : c'est la quatrième de toute la classification, après F, O et Cl.

Première ionisation	$\text{N(g)} \rightarrow \text{N}^+(\text{g}) + \text{e}^-$	$\Delta H_{\text{ion}}(\text{I}) = 15\text{eV}$
Deuxième ionisation	$\text{N}^+(\text{g}) \rightarrow \text{N}^{2+}(\text{g}) + \text{e}^-$	$\Delta H_{\text{ion}}(\text{II}) = 30\text{eV}$
Troisième ionisation	$\text{N}^{2+}(\text{g}) \rightarrow \text{N}^{3+}(\text{g}) + \text{e}^-$	$\Delta H_{\text{ion}}(\text{III}) = 50\text{eV}$

Tableau III.7. Les réactions de la première deuxième et troisième d'ionisation de l'azote

- **Le cycle industriel de l'azote et de ses dérivés**

Le diagramme ci-dessous (**Figure III.8**) résume les produits et applications les plus importants dans l'industrie des dérivés de l'azote. Sont identifiés en vert clair, les sources naturelles de produits azotés, en bleu, les produits de synthèse, et en violet, les principales applications. Le degré d'oxydation augmente de la gauche vers la droite

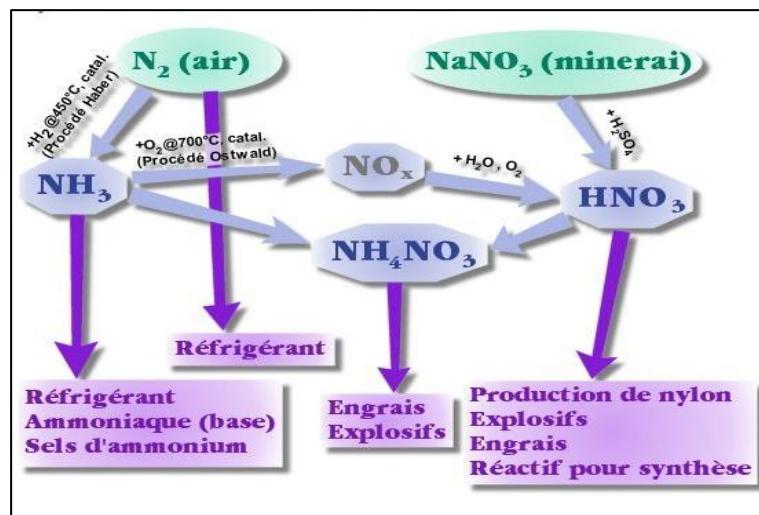


Figure III.8. Le cycle industriel de l'azote et de ses dérivés

III.5.3. Application de l'Azote

1. Gaz gonflable de pneumatiques. Ce gaz ayant la propriété d'être inerte et stable conserve une pression plus constante même en cas d'échauffement intense du pneumatique.
2. Azote liquide : Agent réfrigérant
3. Métallurgie : l'azote est régulièrement injecté dans les fours de production de métaux hautement oxydables pour empêcher la réaction d'oxydation. Il est également utilisé pour éviter la corrosion lors de brasures.
4. Gaz utilisé comme pesticide doux pour éliminer par asphyxie les vers du bois ainsi que certains micro-organismes
5. Agent de lutte contre les incendies : allié à 50 % d'argon et parfois avec CO_2
6. L'azote a été exploité et l'est encore comme engrais naturel
7. Emballage des produits alimentaires (l'azote pur augmente la durée de conservation par rapport à l'air)

➤ **L'Azote est-il dangereux ?**

1. Avec une balance dans l'air de 78 % N_2 et 22 % O_2 : Pas danger
2. Si N_2 dépasse 84 % dans la balance : l'individu ne peut pas bien fonctionner
3. Si la fraction de N_2 dépasse 94% : la mort est probable en quelques respirations.

III.6. Le phosphore

III.6.1. Etat naturel

Le phosphore (P) est un minéral essentiel à la croissance et au développement de tous les organismes vivants (humains, animaux, végétaux, algues et bactéries) puisqu'il entre dans la composition de l'ADN, des os et de plusieurs autres biomolécules.

Phosphore: Élément chimique de base que les organismes ne peuvent utiliser pour se nourrir.

Phosphate: Forme du phosphore lié avec des molécules d'oxygène. C'est cette forme qui nourrit les organismes, dont les algues bleu vert.

Le symbole du phosphore est P, son numéro atomique est le 15. Le phosphore a une masse atomique de 30,973761998 u. Le phosphore appartient au groupe des pnictogènes. Il est possible de le trouver sous différentes formes et de différentes couleurs : blanc, jaune, rouge ou violet foncé. Sur terre et dans les organismes, le phosphore est majoritairement trouvé sous forme de phosphates. C'est à dire entouré de quatre atomes d'oxygène. Le cycle du phosphore est unique, il n'affecte pas l'atmosphère car il ne possède pas de composante gazeuse

Le phosphore fait partie des 15 premiers éléments chimiques découverts avec le soufre, le cuivre, le fer et le zinc. C'est H. Brandt qui fut sa découverte en 1669.

III.6.2. Propriétés

Il existe un phosphore noir allotrope, ayant une structure similaire à celle du graphite : Et il est conducteur électrique .

Le phosphore blanc constitué de molécules tétraédriques P_4 . C'est un corps toxique qui s'oxyde lentement à l'air à température ambiante

Structure: Phosphore rouge (amorphe), phosphore blanc P_4 (cubique centré), phosphore violet (monoclinique)

III.6.3. Utilisation

- ✓ Engrais minéraux : élément essentiel entrant dans la composition des engrais minéraux
- ✓ Pâte dentifrice.
- ✓ Allumettes et pyrotechnie.
- ✓ L'acide phosphorique a de nombreuse application.
- ✓ Détartrant.
- ✓ Additif alimentaire : agent acidifiant dans les boissons gazeuses.
- ✓ Protection contre la corrosion des aciers.
- ✓ Les bombes, obus et grenades incendiaires au phosphore ont été largement utilisées pendant et depuis la second guerre mondiale.

III.7. Le Bore B (Z=5)

III.7.1. Etat naturel

C'est un métalloïde trivalent. Il est plutôt rare dans l'écorce terrestre et le système solaire, mais plus abondant à la surface de la terre, notamment sous forme de borax il constitue environ 10 ppm de la croûte terrestre.

III.7.2. Propriétés

- Il existe deux variétés allotropiques de bore à l'état de corps simple: le bore amorphe est une poudre brune, tandis que le bore métallique est noir. Le bore métallique est dur, et présente une faible conductivité électrique à température ambiante
- Le numéro atomique du bore est 5. Sa configuration électronique à l'état fondamental est : $1s^2, 2s^2, 2p^1$.
- Il appartient donc au bloc p, colonne 13 ainsi qu'à la deuxième période.
- Le Bore est le seul élément non métallique de son groupe chimique.
- Le bore est transparent à la lumière infrarouge.
- A température ambiante, le bore est un mauvais conducteur électrique mais est un bon conducteur à température élevé .
- Le bore possède la résistance à la traction 1 plus élevée de tous les éléments connus.
- L'élément bore peut être préparé sous forme cristalline ou amorphe. Il passe à l'état liquide vers 2500°C .
- C'est un élément réfractaire aux propriétés mécaniques intéressantes.
- Le bore présente également, à haute pression (plus de 10 GPa, ou 100 000 atm), la faculté de pouvoir former un cristal ionique à lui seul, alors que d'ordinaire un tel cristal est constitué d'au moins deux types d'atomes différents. Cette propriété s'explique par le fait que, sous l'effet de la pression, les atomes de bore s'assemblent en deux types d'amas aux caractéristiques ioniques différentes, l'un se comportant comme un cation et l'autre comme un anion, permettant ainsi la formation d'un cristal ionique.

III.7.3. Utilisation

- ❖ Le bore est utilisé comme "absorbeur" de neutrons dans les centrales nucléaires.
- ❖ L'élément bore est surtout utilisé pour deux types d'applications :
- ❖ D'abord la formation de composés d'inclusion avec les métaux pour leur conférer des propriétés mécaniques particulières, ce sont les borures. Le bore y est souvent associé avec le titane.
- ❖ L'élément bore est aussi utilisé pour "doper" le silicium des semi-conducteurs. Un atome de bore apporte une lacune (semiconducteur de type P). Le bore amorphe teinte les flammes en vert, il est utilisé en pyrotechnie (feu d'artifice)

Chapitre IV

Les grandes métallurgies Fe, Ti, Cu, Mg

Chapitre IV

- Le Fer $_{26}\text{Fe}$
- Le cuivre $_{29}\text{Cu}$
- Le Titane $_{22}\text{Ti}$
- Le Magnésium $_{12}\text{Mg}$

Les grandes métallurgies (Fe, Ti, Cu, Mg)

Introduction

La métallurgie désigne l'ensemble des industries et des techniques qui permettent de produire et de travailler les métaux (Légers, Lourds, précieux, rares ...) et/ou leurs alliages combinaison d'un métal - solvant- avec un ou plusieurs autres métaux solutés.

IV.1. Le Fer Fe_{26}

IV.1.1. Etat naturel

Par son abondance relative (4,7 % de l'écorce terrestre), le fer figure au 4 ième rang après l'oxygène, le Si et Al. On le trouve à l'état combiné dans presque tous les sels et roches. Les principaux minérais de Fer sont les oxydes, carbonates et Sulfures

- Fe_3O_4 (Magnétite)
- Fe_2O_3 (Oxyde ferrique anhydre)
- FeCO_3
- FeS_2 (matière première de la fabrication de H_2SO_4)

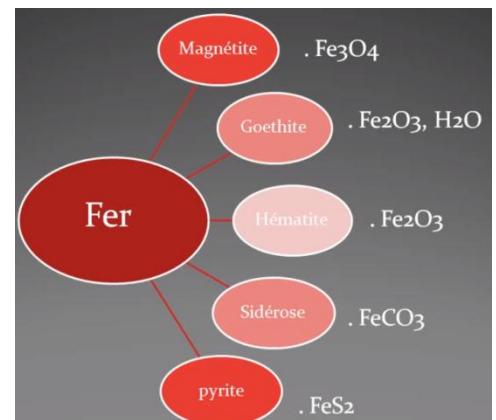


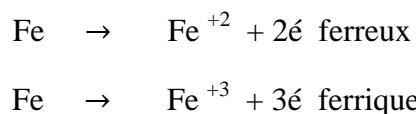
Figure IV.1. Les principaux minéraux de Fer

IV.1.2. Propriétés Physico-chimiques

- Le Fer est blanc argenté avec un reflet gris
- L'atome le plus stable est le 56Fe (91,7 %), 57Fe (2,2 %) et 58Fe (1,8 %)
- Masse volumique : $7,874 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20°C
- Température de fusion : 1538°C
- Température d'ebullition : 2861°C

C'est un métal qui en fonction de la température , se présente sous différente formes allotropiques :

- CNTP : Fe α (ferrite C.C)
- T > 912 °C Fe γ (austérite CFC)
- T > 1394 °C Fe δ (C.C)
- $T_{fus} = 1538$ °C
- La transformation de la structure du fer vers une structure H.C se fait à une T amb, P= 130 KBar
- Le fer est très ductile et très malléable mais très résistant
- La différente entre le Fer alpha et le Fer gamma est entre leurs propriétés magnétiques.
- L'électronégativité du Fer égale 1, 83 (échelle de Pauling)



IV.1.3. Les réactions du Fer

- La combustion du Fer donne : Fe_3O_4 , Fe_2O_3 et FeO
- La combinaison du Fer avec le S est Facile : $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$
- Aucun alliage n'est possible avec certains métaux Pb, Hg et Ag
- Il donne des cristaux mixtes avec Mn , Co , Ni et Pt .

IV.1.4. Métallurgie du Fer

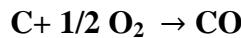
Pour élaborer les alliages de fer, on utilise des minerais ou le Fer se trouve à l'état d'oxydes ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ou Fe_3O_4).

IV.1.5. Principaux procédés d'obtention du Fer

Pour avoir du Fer il faut un traitement physique à haute température : on parle d'une réduction par le monoxyde de carbone. La fusion du mineraï est réalisée dans un four en empilant des couches alternées de mineraï grillé avec du charbon de bois fourni par la forêt. Les températures atteintes sont de l'ordre de 700 à 1000 degrés, provoquent la combinaison des atomes d'oxygène (O) présents dans les molécules d'oxydes (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) avec ceux du carbone (C) et du charbon. Cette recombinaison produit du gaz carbonique (CO_2). Des oxydes primitifs, il ne reste que le fer (Fe).

La fusion du minerai est réalisée dans un four VERTICAL en empilant des couches alternées de minerai (préalablement traité) et de carbone métallurgique (coke) = bois fourni par la forêt

La 1 ère réaction est :



(Ce gaz est le produit de la réaction de combustion Incomplète : gaz réducteur qui monte à la rencontre des couches de Fe_xO_y portés à haute température).

La 2ème réaction est :



Le fer est alors liquide, il s'égoutte sur le carbone incandescent : il y a formation de solution liquide Fe3c : fonte de première fusion est matière de base pour l'affinage (Transformation en fonte affinée ou acier)

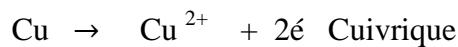
IV.2. Le cuivre $_{29}\text{Cu}$

IV.2.1. Etat naturel

- Le cuivre est naturellement présent dans la croûte terrestre (1 %) donc il n'est pas rare. Il est essentiel au développement de toute forme de vie.
- Le Cuivre présente une couleur rougeâtre, orangé ou brune due à une couche mince en surface.
- Le cuivre est le 2 ième important des métaux non ferreux derrière l'Al et devançant largement Zn, Pb, Ni Sn.....)

IV.2.2. Caractéristiques physico-chimiques

- L'atome le plus stable ^{63}Cu 69,17 % et ^{65}Cu 30,87 %
- Masse volumique : 8,97 g.cm⁻³ à 20 °C
- Température de fusion 1084,62 °C
- Température d'ébullition : 2562 °C
- Le cuivre est résistant à la corrosion mais aussi très malléable et surtout possède une très grande conductivité thermique et électrique du même ordre que Ag et Au
- structure CFC
- Electronégativité 1,90 Cu → Cu⁺ + 1é Cuivreux



IV.2.3. Les réactions du cuivre

- Le cuivre réagit lentement avec l'oxygène de l'air en formant une couche d'oxyde brune-noir
- $\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$ Cette couche d'oxyde empêche la corrosion
- Le cuivre ne réagit pas avec l'eau
- Le cuivre réagit avec le H_2S :
- $\text{Cu} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS} + \text{H}_2$
- L'association d' O_2 et HCl réagit avec le cuivre (série de chlorure de cuivre CuCl , CuCl_2)
- Le cuivre se dissout lentement dans les solutions gêneuse d'ammoniac contenant de l' O

IV.2.4. Métallurgie du cuivre

➤ Matière première

Les principales matières premières du cuivre sont La chalcopyrite, sulfure contenant à l'état juxtaposé, ou à l'état solution solide ou même de composé Cu_2S - FeS_2 - FeS , la **chalcosine** Cu_2S et dans une moindre mesure la **bornite** Cu_5FeS_4 . Lorsque ces minérais primaires ont pu réagir avec l'air et l'eau, ils se sont transformés en oxydes, en hydroxydes ou carbonates qui constituent des **minérais secondaires** tels que principalement la **malachite** CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, l'**azurite** CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et la **cuprite** Cu_2O .

IV.2.5. Principaux procédés d'obtention du Cuivre

Ces minérais doivent être préalablement traités avant d'être utilisée selon un schéma général suivant : Extraction / Tamisage / Concassage,/ Broyage/ Lavage enrichissement/ Triage / Extraction liquide-liquide des ions cuivre (II) de la solution aqueuse à l'aide : de solvants organiques liquides $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$ / Stripping enrichissement en cations cuivre (II).

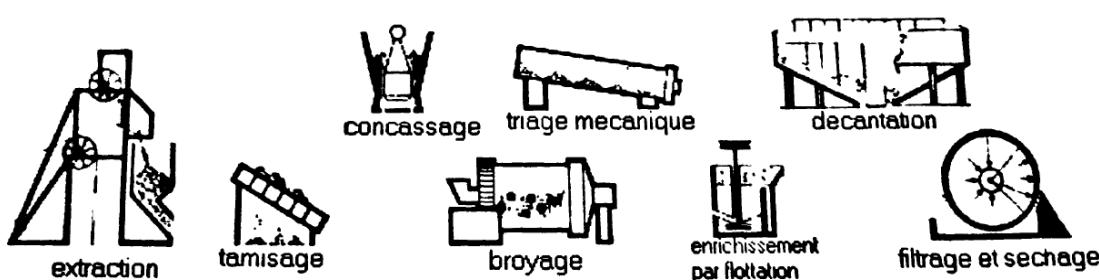


Figure IV.2. Procédé de traitement des minérais

Après le traitement du minerai, enrichissement par flottation, décantation et séchage en obtient un concentré et on passe à la métallurgie proprement dite. Il y a deux méthodes d'extraction du cuivre :

a. L'extraction hydro métallurgique : La voie hydro métallurgique pour l'extraction du cuivre est de plus en plus privilégiée en raison de son

- Cout énergétique moindre ;
- Des frais d'investissements faibles ;
- La possibilité de traiter les minerais in situ (cas de la Lixiviation en tas) ;
- La mise en continu des procédés d'extraction.

La plupart des minerais de cuivre extraits aujourd'hui sont des sulfures de métal tel que la chalcopyrite. Il est possible de dissoudre dans l'eau ces sulfures par plusieurs voies. Une première solution consiste simplement à libérer les ions Cu²⁺ en arrosant un tas de minerai par de l'acide sulfurique. Ce procédé s'applique néanmoins principalement aux minerais oxydés. Les minerais sulfurés peuvent être grillés (oxydés) et entrer dans ce processus de fabrication. La seconde solution a pour but d'oxyder les minerais sulfurés par lixiviation bactérienne (*Thiobacillus ferro-oxidans* dans un environnement fortement oxydant (acide sulfurique). Le mode de fonctionnement est de type catalytique. L'oxydation de cuivre en ion cuivre est accélérée par les bactéries. Ces dernières se nourrissent de dioxyde de carbone et ont la particularité de pouvoir vivre dans un environnement très hostile. Pour la lixiviation bactérienne, des phases alternées de lavage (à l'eau) de repos et d'arrosage (à l'acide) sont nécessaires afin de maintenir l'activité des bactéries. On notera enfin que ces bactéries sont présentes naturellement dans le tas et il n'est pas nécessaire de les cultiver.

b. Extraction pyro-métallurgique

Le **chauffage dans divers fours** tels que les fours de grillage (en), le haut fourneau ou le four à réverbère, le four à arc électrique, la fusion flash permet de réduire et fondre le **cuivre**, qui peut être ensuite affiné par un convertisseur procédé Manhès-David).

Au milieu du XXe siècle, le haut fourneau subi la concurrence du four à réverbère. En effet, bien que doté d'une excellente efficacité thermique, il ne peut fondre que des minerais rocheux, qui constituent un lit perméable aux gaz. A l'inverse le four à réverbère est efficace avec les minerais fins, de moins bonne qualité, qui, sans agglomération colmateraient et les hauts fourneaux.

Mais début du XXI^e siècle, la fusion flash s'impose face au four à réverbère, d'abord à cause de considérations écologiques, puis à cause des économies d'énergie qu'elle permet. Pendant le choc pétrolier de 1973, elle le supplante définitivement, assurant plus de 60% de la production du cuivre .

IV.3. Le Titane $_{22}\text{Ti}$

IV.3.1. Etat naturel

Le titane se trouve dans de nombreux minérais naturels mais ses principales sont le rutile (TiO_2) et l'ilménite (FeTiO_3). Le Ti a un aspect blanc métallique et gris argenté. L'atome de Ti le plus stable est le ^{48}Ti (73,8 %), ^{46}Ti (8 %), ^{47}Ti (7,3 %), ^{49}Ti (5,5 %) et ^{50}Ti (5,4 %)

IV.3.2. Caractéristique Physico-chimique

- C'est un métal de transition léger résistant à la corrosion
- Masse volumique : 4,50 g.cm⁻³ à 20 °C
- Température de fusion 1668 °C
- Température d'ébullition : 3287 °C
- $T < 882$ °C Ti Alpha (H.C a= 2,95A , C=4,68 A et c/a = 1,633)
- $T > 882$ °C Ti Beta C.C a= 3,22 A)
- Le Titanate est considéré comme un métal ayant une résistance mécanique importante et une bonne ductilité dans le CNT .
- Le Titane possède plus d'oxydes TiO , TiO_2 , TiO_3 et Ti_2O_3
- Le Titane à une électronégativité = 1,54
- Ti est soluble dans HCl (lentement catalysé par les ions Pt et dans H_2SO_4 dilué (+ 1 ou 2 gouttes HNO_3

IV.3.3. Métallurgie du Titane

➤ La Matière première

1- ilménite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}$: Titanate de Fer (II) c'est le constituant le plus abondant avec des teneurs de TiO_2 allant de 45 et 65 %. (Ce minéral contient aussi du fer III), L'ilménite n'étant en fait que l'association des deux oxydes FeO et TiO_2

2- Rutile TiO_2 état naturel avec des teneurs en TiO_2 allant de 90 à 98 % ou obtenu synthétiquement (teneur en TiO_2 : 85 à 90 %) à partir de l'ilménite par élimination du fer qui est transformé suivant des divers procédés utilisés en FeCl_2 ; Fe(OH)_3 ; FeSO_4 ; etc .

IV.3.4. Principaux procédé d'obtention du Titane

Le titane fait partie des métaux dont l'obtention nécessite le passage par un composé intermédiaire (entre l'oxyde et métal) : le chlorure de Titane TiCl_4 . Le titane est après traitement / enrichissement des minerais de titane pour l'obtention d'oxydes puis de chlorure et enfin de métal du Titane : Minerais de Ti ; TiO_2 , TiCl_4 , Ti.

- I. Procédé « au coke »charbon métallurgique
- II. Procédé au sulfate
- III. Procédé au chlore : il utilise le rutile (naturel ou synthétique; les slags

A haute teneur en TiO_2 (85 %); des leucoxénes (ilménites altérées: teneur en TiO_2 : 80-90 %).

Pour réaliser la carbochloration, on introduit le rutile, sous forme poudreuse dans un réacteur. Il forme alors un lit fluidisé par injection de chlore gazeux. Le réacteur est chauffé à 650 °C. Du carbone finement broyé est alors introduit. Il s'enflamme et maintient une température de 800 °C.



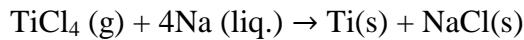
TiCl_4 est un halogénure covalent donc de bas point d'ébullition (136 °C) ; il peut être aisément séparé par distillation fractionnée des chlorures tels que FeCl_3 , SiCl_4 , puis condensé et stocké à l'état liquide.

La seconde phase a lieu dans un réacteur préchauffé vers 1000 °C où la réaction est exothermique. Et il porte la T à 1400°C



a. Procédés Hunter Elaboration du Titane (éponge Métallique) :

Le titane métallique est issu de la réduction du TiCl_4 (procédé hunter) au moyen de métaux très réducteurs tels que le magnésium ou le sodium. Dans ce dernier la réaction est la suivante



Cette opération est réalisée à 800 °C, sous atmosphère d'argon, dans un creuset en acier chauffé par des bruleurs. Après refroidissement du creuset le mélange solide Ti/NaCl est

extrait du creuset par dynamitage. Les morceaux obtenus sont broyés et le chlorure de sodium éliminé par dissolution par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. On récupère des granulés de Titane appelés éponge de titane qui sera ensuite purifiée par fusion sous vide.

IV.4. Le Magnésium $_{12}\text{Mg}$

IV.4.1. Etat naturel

- C'est le 8 ième élément le plus abondant de la croûte terrestre, le cinquième après Al , Fe , Ca , Na c'est le 3 ième composant des sels dissous dans l'eau de mer . Il a une couleur blanc – gris métallique.
- L'atome le plus stable ^{24}Mg (78,99%), ^{25}Mg (10%), ^{26}Mg (11,01 %)

IV.4.2. Caractéristiques physico-chimiques

- Masse volumique : 1,73 g.cm⁻³ à 20 °C
- Température de fusion 650 °C
- Température d'ébullition : 1090 °C
- Mg possède de faibles caractéristiques mécaniques, et est très léger (1/3 plus léger que l'Al)
- Mg a une structure H.C
- En solution, il forme des ions Mg²⁺ , certains sels de Mg sont très solubles dans l'eau (comme MgCl₂, MgBr₂)
- Mg(OH)₂ l'hydroxyde est pratiquement insoluble dans l'eau.

IV.4.3. Métallurgie du Magnésium

➤ Matière premières

Mg²⁺ contenu dans des solutions de chlorure de magnésium et de la dolomite MgO .

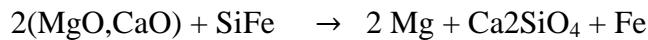
IV.4.4. Principaux procédés d'obtention du Mg

La production du métal Mg est réalisée selon le principe général de la réduction de ses composés (oxydes ou autres sels) ; elle est réalisée selon 2 procédés :

a. Par réduction thermique de MgO (par le silicium selon le procédé Pidgeon)

La matière première est introduite dans un four à 1200 °c sous vide avec une pression d'environ 100 pas . La dolomie MgO est décarbonatée dans un four rotatif entre 1000 et 1200

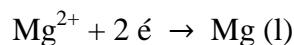
°C . Ensuite après broyage, ajout de ferro-silicium (à 78 % de Si) pressage et briquetage. Le chauffage est effectué extérieurement ou se déroule la réaction :



Le magnésium, à l'état de vapeur, est condensé, dans une chambre refroidie par circulation extérieure d'eau. La réduction dure environ 6 h .

b. Par électrolyse (procédé DOW) en sel fondu, de MgCl₂ :

Mg²⁺ contenu dans des solutions de chlorure de magnésium est précipité à l'aide de dolomie calcinée en Mg(OH)₂ qui est récupéré par filtration . L'hydroxyde est ensuite transformé en MgCl₂,6H₂O par attaque chlorhydrique , puis déshydraté partiellement en MgCl₂,1,5H₂O ou totalement pour alimenter les cuves à électrolyse . L'électrolyte qui fond vers 720-780 °C à la composition suivante (50-60) % NaCl + 15 % CaCl₂ ° 20-30 % MgCl₂ . Les anodes sont en graphite. Elles sont entourées par des cathodes en acier percées de déflecteurs dont la forme permet de guider le magnésium formé vers le pourtour de la cellule , à l'abri de l'oxydation . La réaction décrivant ce processus est



Puisque la température de travail est supérieure à la température de fusion du métal. Le magnésium produit est liquide et léger ; il surnage le mélange fondu de sels



La consommation énergétique est de 12000 KWh, pour les cellules les plus modernes

Chapitre V

Les grandes synthèses minérales H_2SO_4 , H_3PO_4 , NH_3 et HNO_3

Chapitre V

Les grandes synthèses minérales (H_2SO_4 , H_3PO_4 , NH_3 et HNO_3)

- Acide sulfurique (H_2SO_4)
- Ammoniac (NH_3)
- Acide phosphorique (H_3PO_4)
- Acide nitrique (HNO_3)

V.1. L'acide sulfurique

L'acide sulfurique de formule H_2SO_4 est un produit industriel de première importance, qui trouve de très nombreuses applications dans les industries chimiques, sa préparation peut être considérée comme l'industrie de base de la chimie minérale. Sa production dépassait déjà 10 Mt (millions de tonnes) au début du XXe siècle, atteignait 38 Mt en 1955, 160 Mt en 1990 et 180 Mt à nos jours.

L'acide sulfurique est produit principalement à partir du dioxyde de soufre, suivant deux procédés : procédé dit « de contact », et procédé dit « des chambres de plomb ».

- L'acide sulfurique peut également s'appeler :
- Trioxyde de soufre (sous sa forme solide)
- Oléum (acide sulfurique anhydre saturé en trioxyde de soufre)
- Acide sulfurique (sous sa forme liquide aqueuse)
- Vtriol ou huile de Vtriol (en raison de son aspect Vtreux)
- « Acide de batterie »
- Sulfate de dihydrogène

V.1.1. Application de H_2SO_4

Les applications de l'acide sulfurique dans l'industrie sont nombreuses et diverses car le soufre interVient dans de nombreuses fabrications. Comme domaines, on peut citer :

- Production de l'acide phosphorique
- Les engrains minéraux (superphosphate)
- La préparation des métaux
- Le raffinage du pétrole
- Les détergents, les insecticides et fongicides
- Les colorants
- Les tissus
- Les matières plastiques
- Les explosifs

L'acide sulfurique est vraiment l'acide le plus utilisé. Il est employé comme solvant, comme déshydratant, comme catalyseur, comme absorbant et bien sûr comme réactif. Il est utilisé en concentration diluée à fumante, le choix dépendant des applications. Il est souvent récupéré et réutilisé.

V.1.2. Propriétés de l'acide Sulfurique

L'acide sulfurique anhydre, liquide incolore, inodore et plus ou moins visqueux selon sa concentration, de poids spécifique 1,83 à + 15 °C, se solidifie à + 10,35 °C et forme plusieurs hydrates de formule générale $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 1, 2, 3, 4, 6$). La température de solidification varie de façon importante avec le degré d'hydratation, bouillant à 320 °C, qui contient environ 98 % d'acide pur. C'est ce mélange qui constitue l'acide concentré du commerce ; de densité 1,84, il marque 66 °B.

L'addition d'eau à l'acide sulfurique produit un dégagement de chaleur considérable, en même temps qu'une contraction du volume total. Mis en contact avec la peau, l'acide pur occasionne de sérieuses brûlures. En conséquence, il faut avoir soin de verser lentement l'acide dans l'eau; l'opération inverse provoque une réaction extrêmement violente avec projection d'acide. Le tableau V.1 représente les propriétés physiques de l'acide sulfurique

Masse molaire	98,08 g.mol⁻¹
Température d'ébullition	337°C
Température de fusion	10,31°C
Tension de vapeur	0,0001 mbar à 20°C
Densité (20°C)	1,8305 g/cm³ (100 %) 1,8361 g/cm³ (98 %) 1,3028 g/cm³ (40 %) 1,1398 g/cm³ (20 %)

Tableau V.1. Propriétés physique de l'acide sulfurique

V.1.3. Procédé de fabrication de H_2SO_4 par le procédé contact

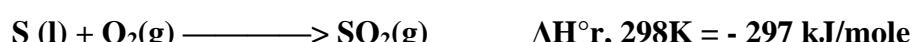
a. Principe du procédé de fabrication

La production en grand d'acide sulfurique est réalisée presque exclusivement selon le procédé de contact qui consiste à faire passer des gaz chargés d'anhydride sulfureux sur un catalyseur au vanadium.

Le processus de fabrication de l'acide sulfurique se résume principalement en trois phases, la combustion, l'oxydation et l'absorption :

- Première étape : fabrication de SO₂.

Par combustion, entre 900 et 1100°C, de soufre liquide est pulvérisé en fines gouttelettes dans de l'air sec en excès :



La combustion du soufre s'effectue sans imbrûlés grâce à un excès d'air préalablement séché. La composition volumique des gaz à la sortie des fours est la suivante :

- 12 % de SO₂
- 10% de O₂
- 78% de N₂

L'oxydation du soufre est une réaction très exothermique. La récupération de cette chaleur se fait à travers une chaudière.

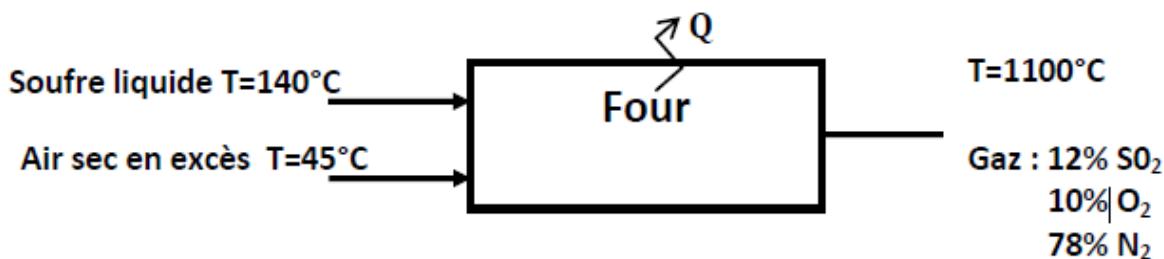


Figure V.1. Oxydation du Soufre et formation de SO₂

➤ Deuxième étape : formation de SO₃ par le procédé de contact

L'anhydride sulfurique est obtenu par oxydation de l'anhydride sulfureux SO₂ dans un convertisseur contenant un catalyseur dont le principe actif est le pentoxyde de vanadium (V₂O₅). La réaction correspondante est la suivante :



L'oxydation est fortement exothermique, la réaction amorcée à environ 430°C atteint rapidement 600°C. Avant introduction dans le lit suivant, le gaz formé est refroidi à 430°C. Environ 60 % de cette énergie est utilisée pour produire de la vapeur d'eau.

La réaction étant équilibrée, le taux de conversion, exprimé en % mesure le rapport du nombre de molécule de SO₃ formées au nombre de molécule de SO₂ présentes le gaz d'alimentation de convertisseur. Il est défini comme suit :

$$\text{Taux de conversion } X = \frac{\text{SO}_2(\text{Entrée}) - \text{SO}_2(\text{Sortie})}{\text{SO}_2(\text{entrée})} \times 100 \quad (\%)$$

Tableau d'avancement de la réaction :

	SO ₂	+	1/2 O ₂	<=====>	SO ₃	Total
à t=0	n ₀		n ₀ /2		0	3/2n ₀
∀ t	n ₀ -ξ		n ₀ /2-ξ/2		ξ	(3n ₀ -ξ)/2
∀ t	n ₀ (1-X)		(1-X).n ₀ /2		n ₀ .X	(3-X)n ₀ /2

Tableau V.2. Etat d'avancement de la réaction d'oxydation de SO₂

n_0 : nombre de mole initiale de SO_2

X : taux de conversion

γ_i : coefficient stœchiométrique du constituant i

$$\xi = \frac{n_{i0} \cdot X}{\gamma_i} = n_0 \cdot X$$

A pression constante P, l'équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre K_p

D'après la loi d'action de masse :

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0}\right)^{1/2}} = \frac{P_{\text{SO}_2} P^0^{1/2}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

Avec :

$$P_{\text{SO}_2} = x_{\text{SO}_2} \cdot P = \frac{2X}{(3-X)} \cdot P$$

$$P_{\text{SO}_3} = x_{\text{SO}_3} \cdot P = \frac{2(1-X)}{(3-X)} \cdot P$$

$$P_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \cdot P = \frac{(1-X)}{(3-X)} \cdot P$$

Et

P : pression totale

x_i : fraction molaire des constituants

D'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = + \frac{\Delta H_r^\theta}{RT^2}$$

$$\text{D'où après intégration on a : } \ln K_p_2 - \ln K_p_1 = - \frac{\Delta H_r^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right)$$

➤ Troisième étape : formation de H_2SO_4

La fabrication de l'acide sulfurique résulte de l'absorption de l'anhydride sulfurique SO_3 gazeux suivant la réaction :



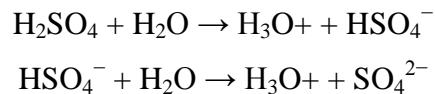
SO_3 se dissolvant difficilement dans H_2O , H_2SO_4 est formé par augmentation de la concentration de solutions de H_2SO_4 à 98,5 % en donnant des oléums. L'acide commercial à 78, 96 ou 98 % est obtenu par dilution des oléums formés.

Les unités de production ont des capacités qui peuvent atteindre 2 500 t/jour.



V.1.4 Hydratation de H₂SO₄

L'hydratation de l'acide sulfurique est très exothermique. On procède en versant l'acide dans l'eau, et non l'inverse, afin de contrôler la protonation de l'eau en utilisant l'acide comme réactif limitant :



V.1.5 Préparation de H₂SO₄ en laboratoire

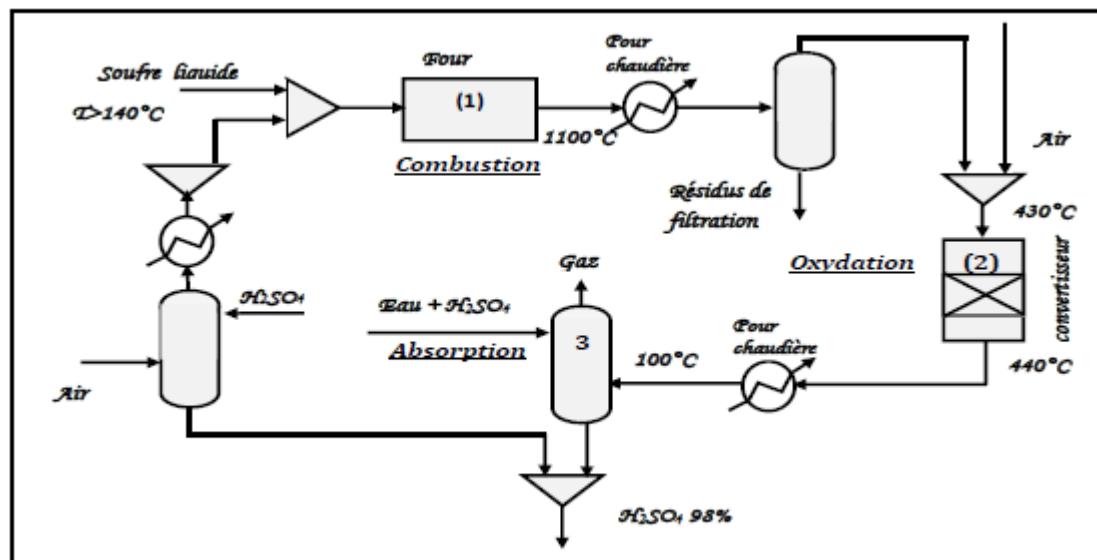
L'acide sulfurique peut être préparé en petite quantité en faisant brûler du soufre élémentaire pour produire du dioxyde de soufre SO₂, qu'on dissout ensuite dans du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ :



V.1.6 Description de l'unité de fabrication de l'acide sulfurique

- Schéma de fabrication à simple absorption**

Il s'agit d'un atelier d'acide sulfurique dans lequel l'absorption du SO₃ dans l'acide sulfurique s'effectue dans un seul absorbeur.



FigureV.2. Procédé de fabrication de l'acide sulfurique à simple absorption

V.2. Ammoniac (NH₃)

L'azote est un élément essentiel à l'industrie des engrais. Malheureusement, il n'existe pratiquement pas de composés azotés sous forme de gisements économiquement exploitables et il est donc nécessaire de recourir à une synthèse industrielle. Pour des raisons de coût, les composés azotés recherchés sont synthétisés à partir d'ammoniac, dont 75% de la production annuelle mondiale, plus de 100 millions de tonnes en 2012, est consommée par l'industrie des engrais.

L'ammoniac, dans les conditions normales de température (25 °C) et de pression (101,3 kPas), se trouve à l'état gazeux, il est incolore et son odeur prononcée est très irritante. La plupart des métaux ne sont pas attaqués par l'ammoniac anhydre (qui ne contient pas d'eau).

Cependant, en présence d'humidité, l'ammoniac gazeux ou liquide altère rapidement le cuivre, le zinc et de nombreux alliages. Avec l'or, l'argent et le mercure, l'ammoniac forme des composés explosifs

L'ammoniac utilisé comme combustible en concurrence avec les hydrocarbures. Son pouvoir calorifique 6,25 kWh/kg contre 13,6 kWh/kg en Vron pour les hydrocarbures, est compensé par son caractère non polluant. Il est comme le propane normalement stocké dans des réservoirs sous pression ou, refroidi, dans des réservoirs verticaux de grande capacité. Sa combustion relâche dans l'atmosphère uniquement de l'eau et de l'azote.

- **Ammoniac ou ammoniaque ?**

Bien que certains auteurs emploient indifféremment l'une ou l'autre de ces orthographies, rappelons que l'orthographe ammoniaque doit être réservée aux solution aqueuses NH₄ que certains auteurs se plaisent à nommer NH₃(aq) – c'est-à-dire NH₃ (aq) - telles les préparations utilisées pour le dégraissage, alors que l'orthographe ammoniac définit le gaz dont le symbole chimique est NH₃, parfois également dénommé NH₃(g).

V.2.1. Ammoniac d'origine organique

Se forme dans la décomposition des matières organiques, et la putréfaction entraîne une fabrication d'ammoniac. D'ailleurs, le terme d'ammonisation est synonyme de putréfaction. On ne s'étonnera donc pas que la plus grande part d'ammoniac émise dans l'air soit le fait des déjections animales

V.2.2. Ammoniac d'origine minérale

Commençons par faire simple : les nitrates sont fabriqués à partir de l'ammoniac, l'ammoniac est obtenu à partir de l'azote de l'air. Dès ses débuts, l'agriculture productiviste, grâce à l'agronomie, a compris l'importance de l'apport de nitrates pour accroître les rendements.

Alors, on a recouru aux gisements de nitrates du Chili, mais cela ne pouvait être qu'une solution transitoire du fait des coûts d'exploitation et de transport et que tout gisement finit par s'épuiser.

En 1913, le chimiste allemand F. HABER réussit (à partir d'azote et d'hydrogène) la synthèse de l'ammoniac. Depuis cette date, la chimie supplée aux gisements naturels de nitrates.

Cette synthèse de l'ammoniac déboucha sur une véritable révolution agricole et industrielle. Grâce à la chimie de l'azote, on fabriqua aussi bien des engrains, des colorants, des produits pharmaceutiques que des explosifs.

V.2.3. Propriétés Physico-Chimiques de l'ammoniac

L'ammoniac est une substance à tendance basique mais il n'est pas tellement réactif, ni très inflammable. À température ordinaire, l'ammoniac est un composé stable. Sa dissociation en hydrogène et azote ne commence que vers 450-550°C.

En présence de certains métaux comme le fer, le nickel, l'osmium, le zinc et l'uranium décomposition commence dès 300°C et est presque complète vers 500-600°C.

L'ammoniac brûle à l'air au contact d'une flamme en donnant principalement de l'azote et de l'eau. L'ammoniac réagit, généralement volement, sur de nombreux oxydes et peroxydes.

Les halogènes (fluor, chlore, brome, iodé) réagissent également sur l'ammoniac et ses solutions aqueuses. Des réactions explosives peuvent également se former avec l'aldéhyde acétique C₂H₄O, l'acide hypochloreux HClO, l'hexacyanoferate (3-) de potassium.

Dans le **tableau V.3** nous avons récapitulé les propriétés physiques de l'ammoniac

Tableau V.3. Propriétés physiques de l'ammoniac

Masse molaire	17,03
Point de fusion	- 77,7 °C
Point d'ébullition	- 33,3 °C
Densité (ammoniac liquide)	0,682 à - 33,3 °C
Température critique	132 °C
Densité de vapeur (air = 1)	0,59
Tension de vapeur	860 kPa à 20 °C
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume)	
limite inférieure	15 %
limite supérieure	28 %
Limites d'explosivité dans l'oxygène (% en volume)	
limite inférieure	15,5 %
limite supérieure	79 %
Température d'autoinflammation	651 °C

V.2.4. Procédé de fabrication de l'ammoniac NH₃

La production de l'ammoniaque à partir de l'hydrogène et de l'azote a commencé selon la réaction de HABER-BOSCH en 1913 chez l'Oppau-Allemagne, 30 t/j, en 1953 MWKELLOGG à commencer sur son usine 165t/j à Houston le Texas Etats-Unis, basé sur le gaz naturel. De nos jours, la plus grande usine d'ammoniaque est située en Arabie Saoudite, qui est de processus (UHDE) d'une capacité de 3000 t/j.

Actuellement la fabrication d'ammoniac repose sur la synthèse directe à partir des éléments de base comme H₂ et N₂ c'est-à-dire tout simplement sur la difficile réaction :



La réaction est exothermique et elle s'accompagne d'une diminution du nombre de moles, ce qui entraîne de travailler à basse température et à pression élevée pour favoriser l'équilibre thermodynamique vers les produits.

Au point de vue cinétique, la température ne devra pas être trop basse pour ne pas trop diminuer la vitesse de réaction et dans cet esprit, il faudra utiliser un catalyseur.

La plupart des procédés actuels de production d'ammoniac sont basés sur cette première analyse et cette seule réaction. Le procédé de fabrication d'ammoniac est en effet un des rares procédés où il n'y a pas de réactions secondaires et où l'on peut seulement s'attacher à étudier la réaction principale. Les procédés ne diffèrent que par "quelques détails"

Ainsi, une première différence peut-elle venir du point de départ de la chaîne de synthèse d'ammoniac. Ce point de départ est logiquement l'obtention d'un mélange stœchiométrique d'azote et d'hydrogène.

❖ Obtention du mélange

L'azote et l'hydrogène peuvent être obtenus séparément pour être ensuite mélangé ou bien le mélange peut directement être obtenu à partir d'un gaz mixte.

L'azote provient essentiellement de l'air, soit par distillation, soit par un procédé qui vise à éliminer l'oxygène en le brûlant par un hydrocarbure puis en éliminant les produits de combustion (principalement du CO₂ qui est absorbé dans des solutions de NaOH ou de carbonate).

L'hydrogène provient par contre de nombreuses sources potentielles, on peut citer en vrac :

- distillation du charbon,

- le reformage à la vapeur d'hydrocarbures (surtout CH₄),
- l'électrolyse de l'eau (hydrogène très pur),
- le craquage des hydrocarbures.

a. Le procédé HABER et BOSCH:

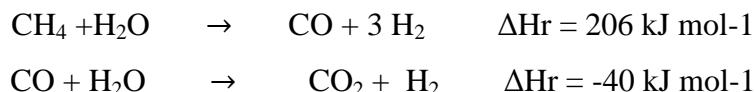
Il est à noter que la synthèse d'ammoniac repose sur un "Vieux" procédé de chimie minérale mis au point industriellement par HABER et BOSCH au début du XXème siècle.

On doit y distinguer 5 étapes principales :

- Le reformage (primaire et secondaire).
- La conversion CO et CO₂
- L'enlèvement du CO₂ ou décarbonatation
- La méthanisation (élimination du CO et du CO₂).
- La compression et la synthèse (boucle de synthèse)

• Phases reformage

Le reformage est constitué de deux parties, à savoir le reformage primaire et le reformage secondaire ou postcombustion. Entre les deux, se trouvent des échangeurs de récupération de chaleur qui permettent de préchauffer certains flux du procédé. Le reformage à la vapeur d'hydrocarbures est principalement basé sur les réactions :



C'est surtout l'hydrogène qui est seul Vsé, les quantités de CO et de CO₂ devront être éliminées par la suite, c'est pourquoi le méthane contenu dans le gaz naturel est utilisé. Pour favoriser le reformage, il faut surtout travailler à haute température et à basse pression. Le reformage se fera donc dans un four chauffé par un combustible (souvent le gaz naturel aussi).

• Phase 2 ou conversion de monoxyde de carbone :

La conversion du CO est basée essentiellement sur la réaction dite du gaz à l'eau :



A la sortie du réacteur, le gaz ne contient plus que quelques dixièmes de pour cents de CO, la quantité de CO₂ ayant par contre augmenté.

• Phase 3 ou décarbonatation :

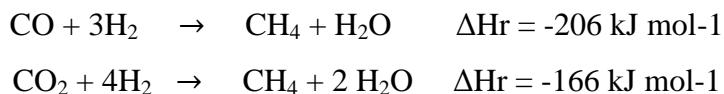
La décarbonatation fait partie de la phase de purification finale visant à éliminer pratiquement tout le CO et le CO₂ du mélange avant la synthèse pour des raisons exposées ci avant. La décarbonatation repose sur l'absorption de gaz dans une solution liquide, cette méthode est favorisée par des pressions élevées et des températures plus basses.

Le choix du milieu absorbant (allant de l'eau à NaOH) va dépendre de plusieurs facteurs. L'eau est économique mais il faut des débits très grands et des fortes pressions.

Les solutions de base(s) sont intéressantes car efficaces et rapides (pour l'absorption et la régénération), elles nécessitent aussi une moins forte pression mais elles entraînent des problèmes de corrosion qui augmentent avec la force de la base. En résumé, on peut utiliser de l'eau pour les faibles teneurs et des bases de plus en plus fortes pour des teneurs croissantes en CO₂.

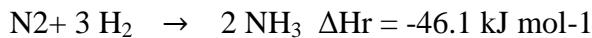
- **Phase 4 ou méthanation**

La méthanation est la dernière étape de purification avant la compression et la synthèse. Le peu de CO et de CO₂ restant (0.5% maximum au total) sont retransformés en méthane qui se comporte comme un inerte dans la boucle de synthèse, ce qui n'est pas le cas des deux premiers cités. Le principe est inverse à celui du reformage, il est basé sur les réactions :



- **Phase 5 ou compression et synthèse**

La boucle de synthèse est le cœur de l'installation puisqu'elle conduit à la constitution de l'ammoniac. Pour rappel, elle est basée sur la réaction unique :



Cette réaction est favorisée par les basses températures et les pressions élevées.

Elle est unique car il a fallu éliminer toutes les substances qui auraient pu conduire à des réactions secondaires (CO₂). Il reste quelques inertes comme le méthane, l'argon, qui ne gênent pas trop s'ils restent en faibles quantités.

V.3. Acide phosphorique (H_3PO_4)

Les besoins de fertilisants des sols pour le développement continu des cultures ou la croissance des plantes est connu depuis l'antiquité (utilisation, notamment, de matières organiques naturelles telles le guano par les Incas bien avant l'arrivée des Espagnols en Amérique du Sud). En 1669 : la découverte du phosphore, par l'alchimiste allemand Brandt, après évaporation de grandes quantités d'urine humaine. En 1769 la mise en évidence, par le chimiste suédois Gahn, de la présence de phosphore dans les os.

Le phosphore est un élément peu abondant ; dans l'écorce terrestre, sa teneur est de 1180 ppm. Il n'est jamais à l'état pur. Il s'agit d'un élément indispensable à la Vie puisqu'il entre dans la composition du noyau des cellules de tous les êtres vivants. Le phosphore est, en général, associé à l'oxygène pour former le radical des phosphates PO_4^{3-} .

L'acide phosphorique, ou plus correctement acide orthophosphorique H_3PO_4 , est une importante composante chimique de l'industrie des engrains. Il est utilisé dans la fabrication des détergents, le traitement de l'eau et comme supplément alimentaire.

Acide phosphorique est une désignation imprécise, dans le sens où huit acides de phosphore sont connus, parmi lesquels quatre sont phosphoriques : hypophosphorique $H_4P_2O_6$, pyrophosphorique $H_4P_2O_7$, métaphosphorique HPO_3 et orthophosphorique H_3PO_4 . Bien que le terme acide phosphorique soit inapproprié, il est néanmoins celui utilisé tant par les producteurs que par les distributeurs pour désigner l'acide orthophosphorique.

Pour avoir une idée de la complexité des minéraux phosphatés, il convient de rappeler que le radical PO_4^{3-} peut se combiner avec plus de 30 éléments ;

Parmi les nombreuses espèces se formant dans des milieux géologiques divers, on peut noter :

L'apatite,

- La turquoise bleue ($CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 2H_2O$),
- La Vanite bleue ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$),
- La monazite ((Ce, La, Th)PO₄)
- L'uranite $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$,
- La chalcolite $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$,
- Les plus courants étant les phosphates de calcium du groupe de l'apatite.

V.3.1. Applications

On peut utiliser Acide Phosphorique dans différents domaines :

- Traitement des eaux usées ou industrielles

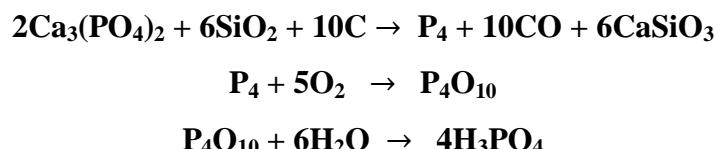
- Production des phosphates utilisés dans les adoucisseurs d'eau, les engrains et les détergents
- Utilisé en solution dans des produits utilisés en mécanique pour dérouiller les pièces métalliques
- Sert aussi à "phosphater" les pièces pour les protéger de l'oxydation à l'air libre
- Très utilisé en laboratoire, car il résiste à l'oxydation, à la réduction et à l'évaporation.
- Employé dans les boissons non alcoolisées comme régulateur de pH (E338) : principalement dans les sodas au cola (Coca-Cola, Pepsi Cola, Dr Pepper).

V.3.2. Fabrication industrielle

Deux voies, à savoir la voie humide et la voie thermique, sont envisageables pour produire de l'acide phosphorique à partir de la roche phosphatée. Le procédé par voie humide, de loin le plus répandu.

a. Voie thermique

L'acide phosphorique destiné à la fabrication de phosphates alimentaires ou techniques peut être élaboré par voie thermique par réduction de phosphate naturel, en présence de coke ou de silice, au four électrique à 2000°C. Le phosphore obtenu est oxydé en P₂O₅ puis hydraté en acide.



b. Voie humide

Le phosphate de calcium étant insoluble dans l'eau, les phosphates naturels doivent être traités pour que les plantes puissent absorber le phosphore contenu. Il est su, depuis longtemps, que l'acide phosphorique résulte de l'attaque des phosphates naturels par un acide fort (en général acide sulfurique, mais acides nitriques ou chlorhydriques peuvent également être utilisés) (Slack [1968], Waggaman [1969]). Avec ces deux derniers acides, il y a formation de sels solubles pouvant rendre la séparation de l'acide phosphorique difficile ou économiquement impraticable (Weber [1969]).

c. Voie sulfurique

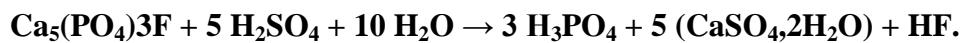
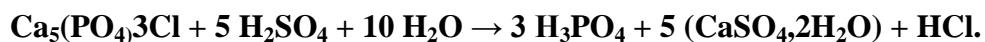
L'acide phosphorique, ou plus correctement acide orthophosphorique H₃PO₄, peut être issu de l'attaque sulfurique de roches naturelles constituées principalement de fluorophosphates de

calcium, de fer et d'aluminium. A ce titre, on peut dire que H_3PO_4 est le plus important des dérivés de l'acide sulfurique. Les réactions principales (toutes exothermiques) de production de l'acide phosphorique, issu de l'acidification de concentrés phosphatés, sont généralement les suivantes :

L'acide phosphorique, ou plus correctement acide orthophosphorique H_3PO_4 , peut être issu de l'attaque sulfurique dans un réacteur de l'apatite (principal minéral de phosphate) par de l'acide sulfurique H_2SO_4 . L'apatite est souvent un mélange de :

- Chlorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
- Fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
- Hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ et aussi les carbonate-apatites où un groupe CO_3OH ou CO_3F remplacent un tétraèdre PO_4 .

Les réactions sont donc :



V.4. Acide Nitrique (HNO_3)

L'acide nitrique est un composé chimique de formule HNO_3 . Liquide incolore lorsqu'il est pur, cet acide minéral fort (de $\text{pK}_a = -1,37$) est en pratique utilisé en solution aqueuse concentrée. Il était autrefois appelé : acide azotique par les chimistes du xixe siècle, jadis esprit de nitre par les alchimistes, ou encore « eau-forte » ou aquae fortis.

L'acide nitrique est un acide fort, qui peut provoquer : de graves brûlures. L'inhalation des vapeurs peut entraîner un œdème pulmonaire. Au contact d'acide nitrique concentré, la peau humaine se teint en jaune du fait de réactions avec la kératine. C'est un composé modérément toxique avec une dose létale de 430 mg kg^{-1} . C'est également un oxydant puissant qui réagit vivement avec les réducteurs et les matières combustibles pouvant occasionner des explosions.

V.4.1. Les propriétés chimiques de HNO_3

L'acide nitrique HNO_3 est un acide fort avec un pouvoir oxydant très fort et il est considéré comme agent de nitration. Toutefois, l'acide nitrique pur lorsque il est ajouté à un autre acide,

il se comportera comme un donneur protonique si ce second acide est le plus faible, mais pourra au contraire jouer le rôle d'accepteur protonique dans l'hypothèse inverse.

L'acide nitrique pur est un liquide incolore et inodore ; diverses impuretés le colorent souvent en jaune brun. À température ambiante, il libère des fumées rouges ou jaunes, du fait de sa décomposition partielle en dioxyde d'azote sous l'effet de la lumière. L'acide nitrique est un agent oxydant puissant. Ses réactions avec des composés comme les cyanures (CN^-), carbures, et poudres métalliques peuvent être explosives.

Les réactions de l'acide nitrique avec beaucoup de composés organiques, comme la téribenthine, sont violentes, le mélange étant hypergolique, c'est-à-dire auto-inflammable.

Le HNO_3 en solution aqueuse, il se dissocie complètement en un ion nitrate NO_3^- et un proton hydraté (cation hydronium H_3O^+). Les sels de l'acide nitrique, qui contiennent l'anion nitrate NO_3^- , sont appelés des nitrates. La quasi-totalité des nitrates sont très solubles dans l'eau. L'acide nitrique et ses sels ne doivent pas être confondus avec l'acide nitreux HNO_2 et ses sels, les nitrites, qui contiennent l'anion nitrite NO_2^- .

Avec certains métaux, l'acide concentré forme une pellicule protectrice d'oxyde qui protège le métal contre une attaque profonde (passivité). Il en est ainsi avec l'acier et l'aluminium.

Tous les métaux, à l'exception des métaux nobles (or, platine...), sont attaqués par l'acide nitrique. Suivant la concentration de l'acide et la nature du métal, la réaction est plus ou moins rapide et donne naissance à des produits différents, généralement un mélange d'oxydes d'azote

L'acide nitrique réagit violemment avec les bases fortes anhydres ou en solution. Les réactions de nitration avec l'acide nitrique sont couramment utilisées dans l'industrie chimique ; elles exigent une attention particulière en raison des risques d'explosion.

V.4.2. Production commerciale de l'acide nitrique

La production commerciale de l'acide nitrique est faite par le procédé Ostwald et se réalise en trois étapes à partir de l'ammoniac :

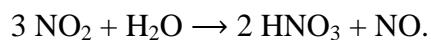
En premier lieu, l'ammoniac NH_3 est oxydé par l'oxygène O_2 en présence d'un catalyseur comme le platine rhodié à 10 % pour former du monoxyde d'azote NO, étape fortement exothermique qui produit également de la vapeur d'eau H_2O :



Puis le monoxyde d'azote est oxydé par l'oxygène O_2 et produit du dioxyde d'azote NO_2 :



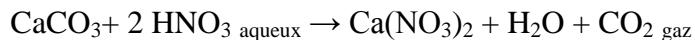
Enfin, pour produire l'acide nitrique dilué le dioxyde d'azote est dissous dans l'eau selon la réaction :



Le monoxyde d'azote produit est recyclé, et l'acide nitrique concentré par distillation jusqu'à un maximum de 68 %

V.4.2. Applications de l'acide nitrique

- Il est utilisé pour fabriquer par synthèse chimique industrielle des engrains comme le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 et le nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. 75 % de la production d'acide nitrique est utilisée dans la fabrication d'engrais azotés.
- Utilisé communément comme un réactif de laboratoire, notamment pour des réactions de nitrification de composés organiques,
- L'acide nitrique réagit avec la roche calcaire ou mieux la calcite CaCO_3 pour former le nitrate de chaux en décomposant l'anion carbonate.



- L'ammoniaque de synthèse forme avec l'acide nitrique le nitrate d'ammoniaque monohydraté.



Références bibliographiques

1. Verchier, Yann, Anne-Laure Valette Delahaye, and Frédéric Lemaître. Maxi fiches de Chimie générale-2e éd.: 83 fiches. Dunod, 2011.
2. Marucco, Jean-François. La Chimie des solides. EDP Sciences, 2012.
3. Rousseau, Jean-Jacques, and Alain Gibaud. Cristallographie géométrique et radiocristallographie-3ème édition-Livre+ compléments en ligne. Dunod, 2007.
4. GOUZERH, Pierre, et al. "LICENCE DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE Mention CHIMIE."
5. Bernard, J., et al. "Magnesium and aluminium-base products. For use as structural materials; Magnesium, aluminium et alliages. Emploi comme matériaux de structure." (1958).
6. Aide-mémoire Métallurgie - 3e édition
7. Métaux et alliages, comportements mécan, trait. Thermiques Collection : Aide-mémoire, Dunod Parution : mai 2019 Guy Murry, Robert Lévêque (2019)
8. Ouahès, R, Devallez, B. Chimie Générale. Exercices et Problèmes enseignement supérieur 1er cycle. Edition Publisud.
9. Winnacker Karl 1903. Technologie minérale. Edition Eyrolles 1962, cop 1958. Traité de chimie appliquée : Chimie inorganique, Chimie industrielle, Industries chimiques, Génie Chimique.
10. Mini manuel de chimie inorganique : cours + exercices / Jean-François Lambert,... Maguy Jaber,... Thomas Georgelin,...Lambert, Paris; Dunod; 2019