INTRODUCTION

tfe iban et finrod

crée le 6 octobre 2004

1 Carbone

L'élément et le corps simple Le carbone est l'élément chimique non métallique de symbole C et de numéro atomique 6. Il est présent dans de nombreux composés naturels : gaz carbonique de l'atmosphère, roches calcaires, combustibles (gaz, pétrole, charbons minéraux). C'est de plus un constituant fondamental de la matière vivante. Par la photosynthèse, les plantes convertissent le gaz carbonique de l'air en hydrates de carbone, lesquels sont dégradés en gaz carbonique par les êtres vivants. Cette chaîne fermée constitue le cycle du carbone.
Le carbone est le quatorzième des éléments de la surface de la Terre classés par ordre d'abondance décroissante. Il constitue environ 0,9 p. 100 en masse de la lithosphère et de l'hydrosphère réunies. Certains échantillons, graphite et diamant, existent à l'état naturel sous forme cristallisée et dans un très grand état de pureté. La grande majorité des composés du carbone relèvent de la chimie organique ; seuls seront examinés dans cet article des composés minéraux : oxydes et leurs dérivés, carbures métalliques et composés d'insertion, composés azotés

2 L'élément et le corps simple

2.1 L'atome

Il résulte de son numéro atomique que le cortège électronique de l'atome de carbone correspond, dans son minimum d'énergie, au symbolisme : 1s 2, 2s 2, 2p 2, c'est-à-dire que la couche la plus profonde des électrons (couche K) est complète avec deux électrons et que quatre électrons sont sur la couche externe L. Deux de ces électrons occupent l'orbitale 2s , les deux autres occupant chacun une orbitale différente parmi les trois orbitales 2p disponibles. Le noyau contient toujours six protons mais le nombre de neutrons associés est variable : le carbone possède deux isotopes stables et cinq radio-isotopes. Seul le radio-isotope de nombre de masse 14 existe dans la couche superficielle de la Terre par suite, d'une part, de sa longue période et, d'autre part, de sa formation dans l'atmosphère par action de la composante neutronique du rayonnement cosmique sur l'azote. Cette réaction nucléaire se traduit par le symbole : 147N (n , p) 146C. Cet isotope radioactif du carbone a permis de déterminer l'âge de fossiles divers provenant de substances vivantes. Pour ce faire, on admet que l'intensité du rayonnement cosmique est restée constante du moins pendant un temps égal à plusieurs périodes t de cet isotope (t = 5 700 ans) ; on admet encore que les êtres vivants ne réalisent pas une fixation préférentielle de certains isotopes du carbone au cours de leur métabolisme ; aussi la concentration en radiocarbone devrait-elle se retrouver constante au cours des âges chez tous les êtres vivants. Cette concentration en radiocarbone ne peut se maintenir que si les échanges grâce au métabolisme avec le gaz carbonique de l'atmosphère ou toute autre source de carbone se poursuivent. Après la mort de l'animal ou de la plante, la teneur en radiocarbone diminue suivant la loi de désintégration radioactive du carbone 14. La radioactivité de l'isotope 14 du carbone correspond à la transmutation : Les caractéristiques fondamentales de l'atome entraînent un rayon atomique faible et un potentiel de première ionisation moyennement élevé Il résulte des caractéristiques du cortège électronique que l'atome de carbone est un peu moins facilement ionisable que l'atome d'un quelconque des éléments de la même colonne de la classification périodique (silicium, germanium, étain et plomb) et que cet atome est plus petit que ceux des autres éléments de cette colonne.

2.2 Variétés allotropiques

À côté des deux formes cristallines, graphite et diamant, le carbone existe sous différentes formes amorphes qui peuvent être assez impures. Les propriétés physiques varient beaucoup selon la variété considérée. Leurs propriétés chimiques, les composés d'insertion du graphite mis à part, sont les mêmes avec seulement des différences parfois notables de vitesse de réaction.

2.3 Diamant

Le diamant est une forme cristalline métastable à la température ordinaire, ce qui lui permet de se conserver sans la moindre transformation. Son domaine de stabilité correspond aux fortes pressions, le graphite étant la forme stable aux pressions ordinaires ou moyennes. Les études sur les domaines d'équilibre thermodynamique du carbone sont très difficiles par suite, d'une part, des lenteurs de certaines transformations et, d'autre part, des températures et pressions extrêmement élevées qu'elles nécessitent. Chauffé à l'abri de l'air à une température supérieure à 1 000 0C le diamant se recouvre d'une couche de graphite. Les diamants se trouvent à l'état naturel dans les roches éruptives ultra-basiques (c'est le cas des diamants inclus dans la kimberlite d'Afrique du Sud) ; on les trouve plus souvent dans des formations alluvionnaires ; on en rencontre aussi dans quelques météorites.On s'est préoccupé depuis longtemps d'en réaliser la synthèse, essentiellement en traitant du carbone à une température suffisante et sous forte pression. Moissan, à la fin du siècle dernier, quelques autres chimistes, depuis lors, ont pensé avoir fabriqué ainsi des diamants ; mais les moyens manquaient alors de caractériser la nature exacte de solides très durs et obtenus en très petites quantités. C'est en 1955 que la General Electric Company réalisa des diamants indiscutables par chauffage de carbone pendant plusieurs heures à 2 300 K sous une pression supérieure à 100 000 atmosphères et, depuis lors, on produit industriellement une certaine quantité de diamant. Les dimensions des cristaux synthétiques, qui restent généralement très petits, peuvent atteindre le millimètre. Leur teinte est souvent noire mais il est possible d'obtenir des cristaux plus clairs ; on a même fabriqué des cristaux transparents en utilisant des températures encore plus élevées.Le diamant très pur est incolore et très dur, et son indice de réfraction est très élevé, le plus élevé des indices connus, soit n D = 2,42. Cet indice varie beaucoup avec la longueur d'onde, ce qui explique les feux et jeux de lumière remarquables que produit cette substance lorsqu'elle est judicieusement taillée. Les variétés très transparentes et très peu colorées sont utilisées en joaillerie, les variétés noires ou sombres dans l'industrie.

2.4 Graphite

Le graphite est l'autre forme cristalline du carbone. Il en existe deux variétés structurales. On le trouve dans la nature et les Anciens le connaissaient déjà, mais on le confondait avec d'autres minéraux assez semblables à lui par leur aspect ; c'est au XVIe siècle qu'on exploita systématiquement des mines de graphite en vue d'obtenir le produit permettant de réaliser des crayons. Le graphite est très largement répandu sur la surface du globe, mais il est souvent intimement mêlé à d'autres minéraux, ce qui empêche de l'exploiter industriellement. Des gisements permettant d'obtenir un produit suffisamment pur sont exploités actuellement en Corée, au Mexique, en Autriche, à Madagascar, en Allemagne, au Sri Lanka et en divers autres pays. Mais la formation de graphite peut être obtenue à partir de réactions libérant du carbone et améliorant la pureté et l'état cristallin du carbone déjà formé. Une industrie s'est établie pour la production de graphite artificiel. La technique est toujours la même : on part de carbone non graphité que l'on soumet à l'action d'une température élevée. Cette température, nécessaire pour la graphitation, provoque l'élimination par vaporisation de la majeure partie des impuretés ; pour obtenir un produit très pur, il faut cependant utiliser une matière première très pure et réaliser une graphitation accompagnée ou suivie d'une purification chimique. Ainsi, pour fabriquer des électrodes de graphite, on utilise comme matière première du coke de pétrole, carbone de haute pureté. Après pulvérisation, le coke est additionné de brai. La pâte légèrement chauffée est mise en forme puis soumise à une précuisson à 900 0C. Les pièces sont ensuite graphitées à une température voisine de 2 800 0C. Cette méthode permet d'obtenir un graphite ne contenant que 0,02 à 0,03 p. 100 de cendres. Le graphite de qualité nucléaire contient moins de 10-5 p. 100 d'impuretés. Les propriétés mécaniques du graphite artificiel microcristallin sont très variables et dépendent du procédé de fabrication. Mais de nombreux usages de ce produit s'expliquent par sa conductibilité électrique élevée, son caractère réfractaire, sa faible dureté et les faibles valeurs des coefficients de frottement.

2.5 Autres formes

On obtient de nombreuses autres formes de carbone par décomposition thermique de substances carbonées végétales ou minérales. La pyrolyse en phase vapeur produit des corps très divisés formant le groupe des noirs de carbone . La pyrolyse des phases condensées produit des carbones compacts appelés cokes ou charbons. Les principales méthodes de fabrication des noirs de carbone sont la combustion incomplète et la décomposition thermique dans un four ou à l'arc électrique. Les noirs de carbone ne sont jamais constitués de carbone pur, ils

contiennent toujours plusieurs éléments étrangers (essentiellement hydrogène et oxygène). La teneur en oxygène, qui peut être inférieure à 5 p. 100 pour certains, dépasse 10 p. 100 pour d'autres. Les noirs de carbone servent de pigments ou de charges (en particulier pour le caoutchouc des pneumatiques). En pyrolysant du méthane et parfois d'autres hydrocarbures gazeux sur une paroi de graphite de forme appropriée, on a pu obtenir des objets divers (tubes, plaquettes...) de carbone appelé pyrocarbone . Ce pyrocarbone a un aspect feuilleté et une structure turbostratique, c'est-à-dire où les plans d'hexagones d'atomes de carbone sont parallèles et sensiblement équidistants entre eux mais n'ont aucune orientation respective les uns par rapport aux autres à la différence de ce qui se produit dans le graphite.
Outre les noirs de carbone et les pyrocarbones, on connaît encore une grande variété de carbones que l'on classe en deux grandes catégories suivant que leur température maximale de traitement a été inférieure ou supérieure à 1 300-1 400 0C. Les carbones obtenus à des températures inférieures ne sont pas graphités et peuvent être plus ou moins durs. Formant un ensemble extrêmement hétérogène, ils sont d'une pureté très variable et contiennent toujours de l'hydrogène. Certains sont très poreux et utilisés comme « charbons actifs » en raison des phénomènes d'adsorption qu'ils permettent de réaliser. Au-dessus de 1 300-1 400 0C commence le processus de graphitation. On distingue alors les carbones qui sont graphitables (carbones tendres) et ceux qui ne le sont pas (carbones durs). Le critère est que certains d'entre eux seulement sont transformables en graphite par un traitement thermique à des températures égales ou inférieures à 3 000 0C.
Propriétés chimiques Le carbone réagit avec un bon nombre de corps simples. À des températures ne dépassant pas 2 000 K, il s'unit à l'hydrogène pour donner du méthane ; à des températures supérieures, on trouve, dans les produits de la réaction, de l'acétylène et des radicaux libres CH3r, CH2r, CHr et Hr à côté du méthane.Le carbone réagit au rouge avec le soufre pour donner du sulfure de carbone :La réaction avec l'oxygène est particulièrement importante car elle produit une partie de l'énergie industrielle. On obtient souvent un mélange de mono- et de dioxyde de carbone ; il semble que le monoxyde soit un produit primaire de la réaction. Dans le cas d'une combustion du carbone en présence d'un excès d'oxygène on peut obtenir uniquement du dioxyde : Dans le cas contraire où une colonne de carbone au rouge est parcourue par un courant d'oxygène on obtient essentiellement le monoxyde, car le dioxyde initialement formé est réduit par le carbone au rouge selon la réaction : Les impuretés présentes et l'état physique du carbone jouent un rôle sur sa facilité d'oxydation. L'addition de nombreuses substances minérales provoque une augmentation de la vitesse d'oxydation. Cette aptitude du carbone à s'unir à l'oxygène en dégageant une grande quantité de chaleur lui confère des propriétés réductrices très énergiques. Elles ne se manifestent cependant qu'à une température suffisamment élevée. Tous les oxydes métalliques peuvent être réduits par le carbone. Aucun oxyde ne résiste à l'action du carbone sous vide au-delà de 1 400 0C. Le dioxyde de carbone est réduit au rouge par le carbone suivant la réaction inverse de celle de la dissociation du monoxyde. Le carbone au rouge réduit la vapeur d'eau (cf. Oxydes). Certains mélanges oxydants et certaines substances oxydantes agissent à température peu élevée surtout sur le carbone non graphité (acide sulfurique bouillant, permanganate en milieu sulfurique...)

2.6 Composés

2.6.1 Composés d'insertion

La structure très particulière du graphite (couches planes faiblement liées les unes aux autres) rend possible l'insertion d'atomes étrangers entre ces couches. La structure rigide des carbones non graphitables rend difficile l'écartement des plans d'hexagones d'atomes ; dans les carbones graphitables, il existe une possibilité d'insertion d'atomes entre ces plans ; mais ceux-ci sont peu étendus et ainsi l'influence des bords de feuillets y est plus importante que dans le graphite, ce qui conduit à des composés d'insertion de compositions variées. On se rapproche d'autant plus des valeurs d'insertion obtenues avec le graphite que le carbone graphitable a été chauffé à température plus élevée et se trouve plus graphité. Des composés d'insertion ont été obtenus avec le potassium, le césium, le fluor, le brome, des chlorures (parmi lesquels le chlorure ferrique a donné un produit très étudié), des oxydes, des sulfures, des acides concentrés (sulfurique, nitrique). Avec le fluor, par exemple, on obtient des produits de formules CF ou C4F ; avec le potassium C24K et C8K entre autres. Des produits d'oxydation particuliers du type insertion ont été obtenus avec des mélanges oxydants tels que le chlorate de potassium en présence d'acide nitrique. Ces produits ont été appelés acides ou oxydes graphitiques.

2.6.2 Halogénures

Plusieurs composés binaires de fluor et de carbone sont connus : CF4, C2F6, C3F8... Ils sont gazeux à la température ordinaire et se forment surtout par chauffage au rouge du composé d'insertion CF. La composition de ce dernier peut varier entre CF0,68 et CF0,99 et il est obtenu par action du fluor sur le graphite à 420-450 0C sous la pression atmosphérique, les atomes de fluor formant une couche de part et d'autre de chaque couche de carbone. Il existe un autre composé d'insertion, le composé solide C4F dont la formule peut varier entre C4F et C3,6F et qui est obtenu par passage d'un mélange de fluor et d'acide fluorhydrique sur le graphite à la température ordinaire.

2.6.3 Oxydes

Trois composés binaires du carbone et de l'oxygène, de formules respectives C3O2, CO et CO2 sont connus. Seuls les deux derniers sont importants. Le sous-oxyde C3O2 est un liquide toxique. Il est obtenu soit par décomposition thermique sous pression réduite de l'anhydride diacétyltartrique ou de l'acide malonique en présence d'anhydride phosphorique. Peu stable, il se polymérise en un solide rouge. Il se comporte aussi comme un anhydride de l'acide malonique.

2.6.4 Monoxyde

Ce composé est préparé en quantités considérables dans l'industrie, généralement en mélange avec d'autres gaz, tout particulièrement par combustion incomplète du carbone (gaz à l'air) et par action de la vapeur d'eau sur le carbone au rouge selon la réaction.On a découvert que d'autres catalyseurs permettaient d'obtenir des mélanges d'hydrocarbures : la pression utilisée peut atteindre dans certains cas plusieurs centaines d'atmosphères. De telles réactions ont eu certaines applications industrielles : synthèse de combustibles liquides surtout en Allemagne durant la dernière guerre mondiale.Le terme final dépend du catalyseur. Les catalyseurs au fer donnent une proportion élevée d'alcènes.Mais la réaction, dans des conditions convenables, donne des produits oxygénés (alcools, glycols, cétones, etc.). De ces dernières réactions, la plus importante actuellement est la synthèse industrielle du méthanol qui utilise des pressions de quelques centaines d'atmosphères. Le produit obtenu est d'une pureté supérieure à 99 p. 100.

2.7 Classification

On distingue les carbonyles mono- et polynucléaires. Les premiers ne contiennent qu'un seul atome de métal et toutes les molécules d'oxyde de carbone sont directement liées à ce noyau par l'intermédiaire du carbone qui met en commun un doublet électronique ; en première approximation, la liaison entre le carbone et l'oxygène reste triple. Si l'on excepte le vanadium hexacarbonyle qui est paramagnétique, tous sont diamagnétiques et, de plus, leur nombre atomique effectif de Sidgwick (nombre d'électrons entourant le noyau dans le carbonyle) est égal au numéro atomique d'un gaz rare : 36, 54 ou 86. Il en résulte que le numéro atomique du métal doit être un nombre pair. Les carbonyles polynucléaires contiennent au contraire plusieurs atomes de métal qui peuvent être directement liés par covalence, comme cela existe dans le dimanganèse décacarbonyle, mais aussi être reliés par deux ou trois molécules d'oxyde de carbone, formant des ponts de radical carbonyle bivalent, comme on peut s'en assurer en déduisant de l'étude du spectre d'absorption dans l'infrarouge des fréquences de vibration de C ?O et C=O. Deux exemples sont donnés à la figure 4(b et c). Le numéro atomique du métal peut être impair. Ces composés sont diamagnétiques, ce qui suggère une liaison entre les deux atomes métalliques. Le rhodium et l'iridium donnent des carbonyles fortement polymérisés.

2.8 Carbures métalliques.

Il n'existe pas de composés contenant le cation C4+ mais différents composés solides cristallisés qui sont des molécules géantes dans lesquelles les liaisons ont un certain caractère ionique. Outre les solides binaires qui peuvent être considérés comme des composés d'insertion du graphite (cf. Composés d'insertion), on en connaît d'autres où le carbone garnit les interstices d'un réseau métallique, et aussi quelques carbures où le carbone paraît lié à ses voisins par quatre liaisons analogues à celle que cet atome établit avec des atomes de carbone dans le diamant.

Le groupe important des carbures, où une association discrète de deux atomes de carbone paraissant constituer un ion.

Table des matières

3 test

Noms	Notes	truc
TFE	2	GROSE MERDE
FINROD	22	DIEU
IBAN	18	VIVE LE PSG