

LES MÉTAUX TERREUX (GROUPE 13)

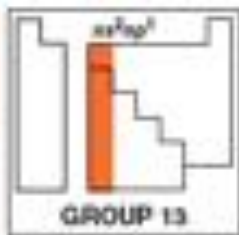


1

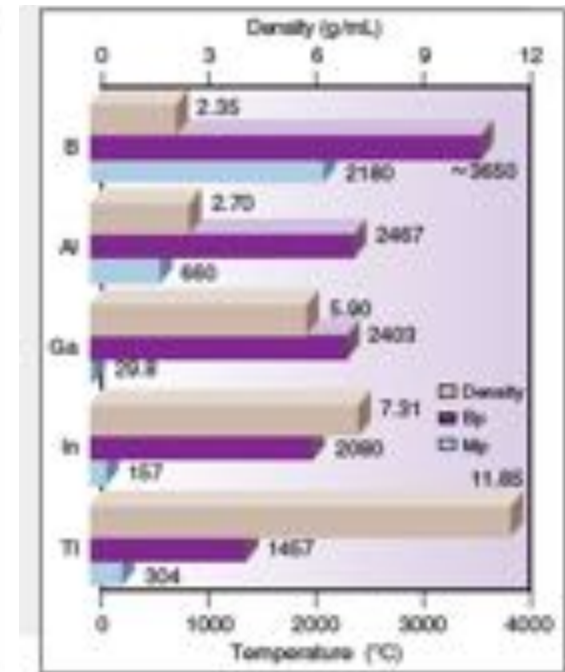
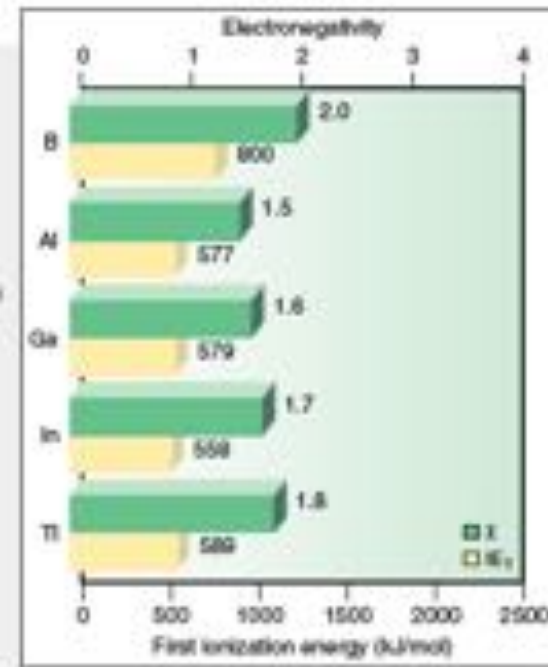
Les éléments du groupe 13

Atomic no.	Symbol	Atomic mass	Valence e ⁻ configuration (Common oxidation states)
5	B	10.81	2s ² 2p ¹ (+3)
13	Al	26.99	3s ² 3p ¹ (+3)
31	Ga	69.72	4s ² 4p ¹ (+3, +1)
49	In	114.8	5s ² 5p ¹ (+3, +1)
81	Tl	204.4	6s ² 6p ¹ (+3, +1)
113		(204)	7s ² 7p ¹

Observed in experiments at Dubna, Russia, in 2000



Atomic radius (pm)	Ionic radius (pm)
B 88	
Al 143	Al ³⁺ 54
Ga 135	Ga ³⁺ 62
In 167	In ³⁺ 80
Tl 175	Tl ³⁺ 150



Les ions du groupe 13

- Les éléments du Groupe 13 ont un **état d'oxydation +3**.

5

B

- Lorsque les **noyaux** deviennent plus **massifs**, l'état d'oxydation **+1** devient favorisé.

13

Al

- ➤ **B** : la formation d'un ion n'est pas favorable ;

- **Al** : +3 ;

- **Ga** : +3 favorisé mais +1 possible ;

- **In** : +3 et +1 existent ;

- **Tl** : +1 favorisé.

31

Ga

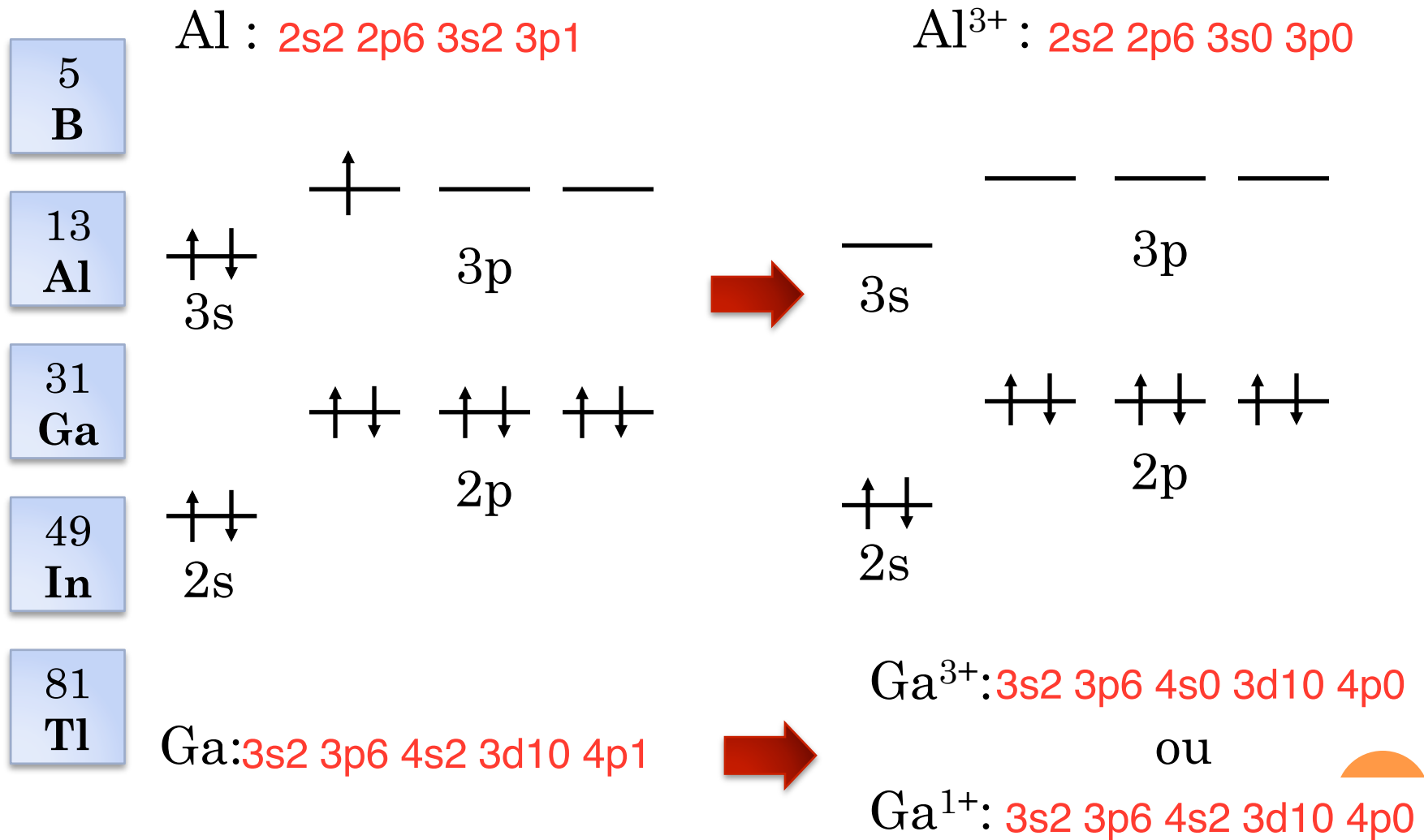
49

In

81

Tl

Configuration électronique

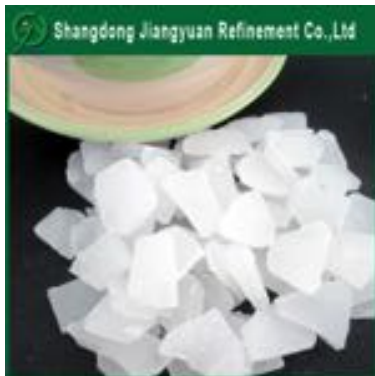


Les ions du Groupe 13

- Pour expliquer la possibilité des ions +1, il faut faire appel au phénomène d'effet de paire inerte.
- *L'effet de paire inerte* est la tendance des atomes massifs (>période 5) à perdre seulement leurs électrons p . (Les 2 électrons de la couche s constituent la paire inerte)
- Ce phénomène s'explique de la façon suivante :
 - Les orbitales s sont plus proche du noyau que les orbitales p → les électrons s sont retenus plus fortement que les électrons p ;
 - Lorsque le nombre quantique principale n augmente, cet effet augmente → l'effet de paire inerte augmente en descendant le groupe.

Types de liaison

- Quand l'état d'oxydation est +3 :
La DC est grande → le caractère covalent augmente .
- Quand l'état d'oxydation est +1 :
La DC est petit → le caractère covalent diminue .
- Les composés ioniques des ions +3 sont stabilisés s'ils sont hydratés.



Sulfate d'aluminium monhydraté

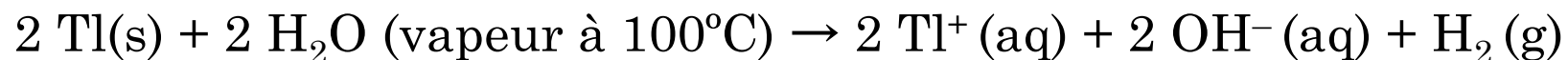


Nitrate de gallium (III) pentahydraté⁶

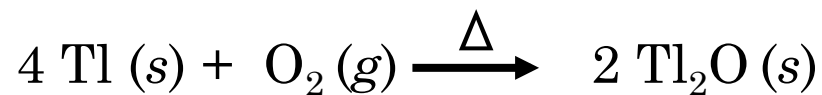
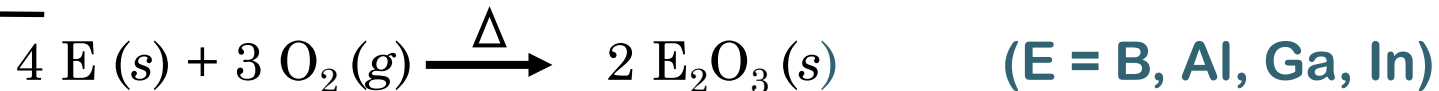


Les réactions du Groupe 13

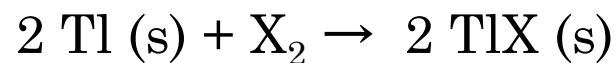
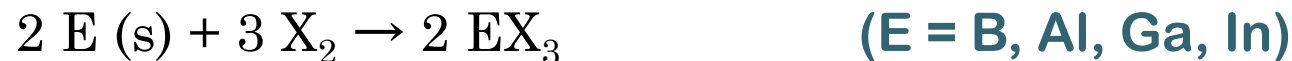
- Ces éléments réagissent lentement avec **l'eau** :



- Quand ils sont chauffés avec **O₂ (g)**, ils forment des oxydes :

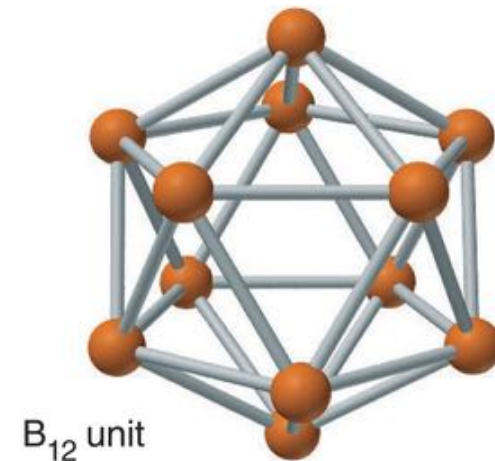


- Ils réagissent tous avec les **halogènes** (X₂) :







Les propriétés du Bore

- Le **Bore** est classé dans les semi-métaux, **MAIS** la plupart de ses **propriétés ressemblent à ceux des non-métaux**.
- La chimie de ses hydrures et ses oxydes est relativement complexe.
- Le Bore cristallise en **icosaèdre**.
 - 20 faces (chaque face est un triangle)
 - 30 bords (liaisons)
 - 12 coins (atomes)

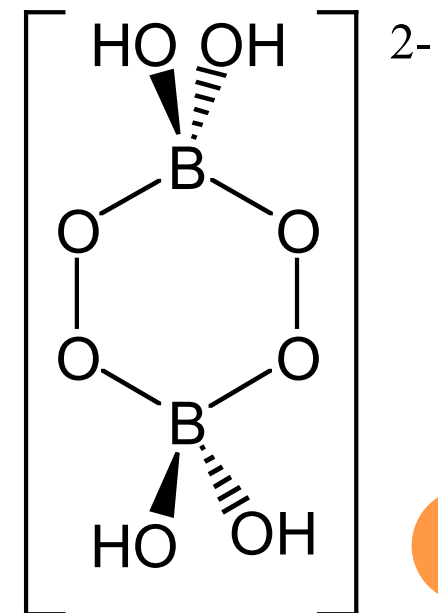


Les sources du Bore

minerai	formule	image
borax	$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
kernite	$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
colemanite	$\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
ulexite	$\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	

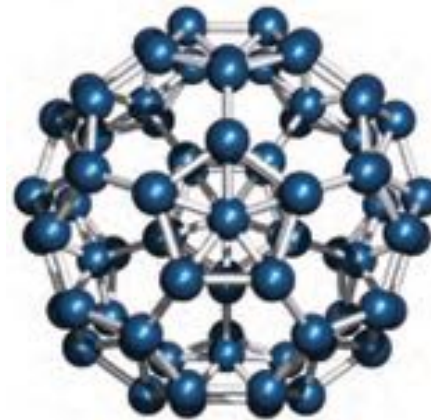
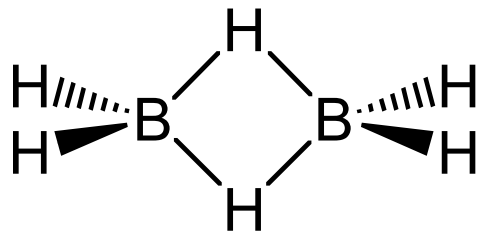
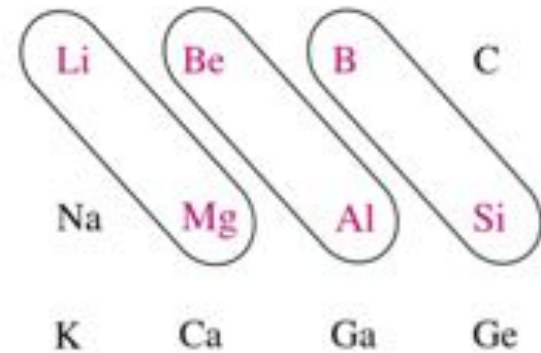
Les applications du Bore

- Le bore est un des constituant du verre de Pyrex – verre résistant à la chaleur.
- Il est aussi utilisé comme agent blanchissant sous forme d'ion perborate (agent oxydant).



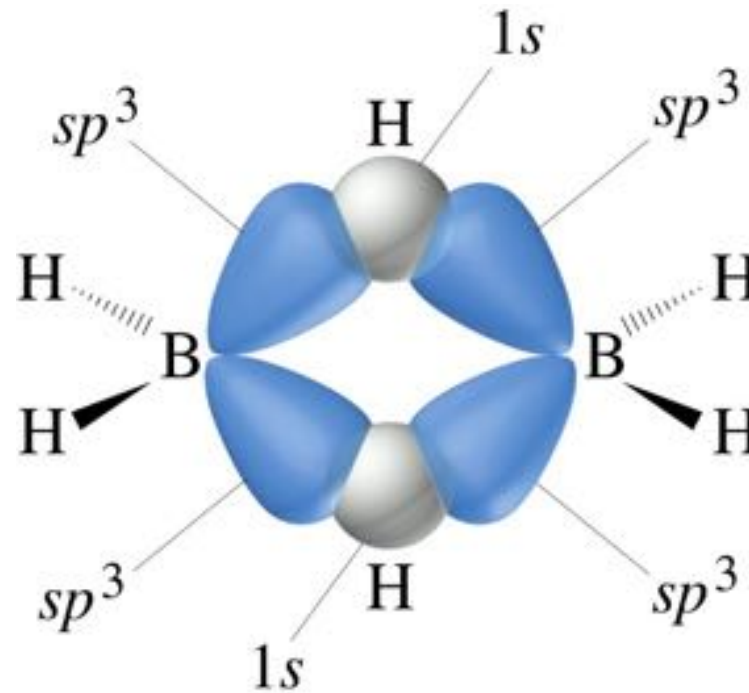
La chimie du Bore

- Tous les **composés du bore sont covalents**.
- Le B forme plusieurs composés en réseau covalent avec certains éléments.
- Le B forme un octet incomplet → il est un **acide de Lewis**.
ex. : $\text{BF}_3(g) + \text{:NH}_3(g) \rightarrow \text{F}_3\text{B-NH}_3(g)$



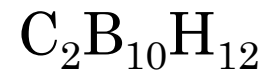
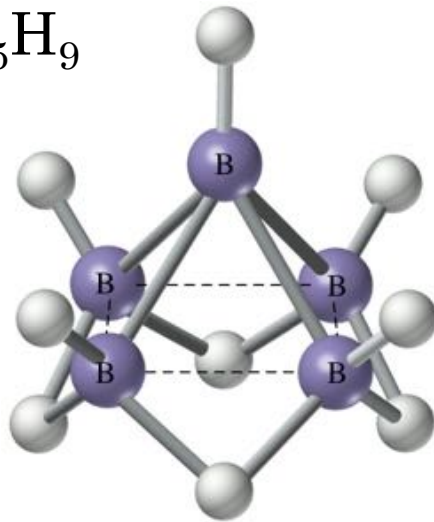
Les boranes

- Les boranes ont comme formule générale $B_x H_y$.
- Ex. : diborane = B_2H_6



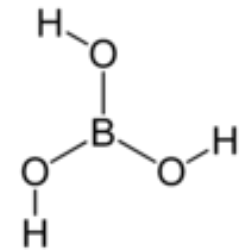
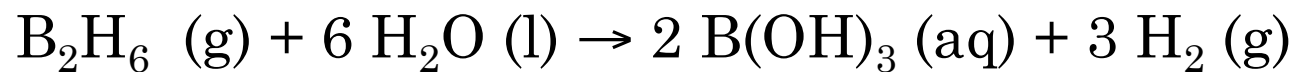
Les boranes

- Les boranes sont réactifs, incolores et toxiques.
- Si on remplace **certains B** par du **C**, on obtient des carbaboranes.
- Si on remplace **certains B** par des **métaux**, on obtient des métalloboranes.

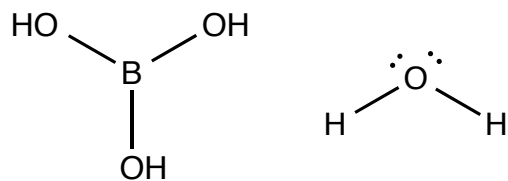


L'acide borique

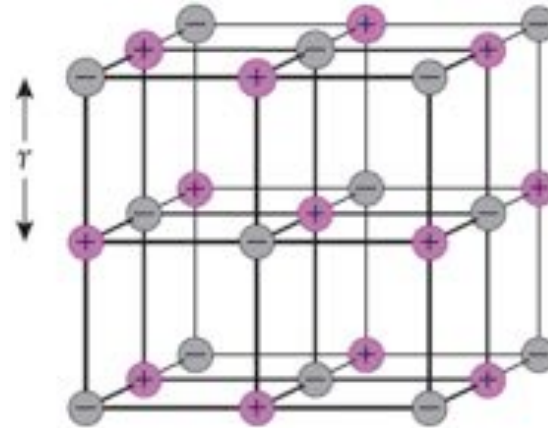
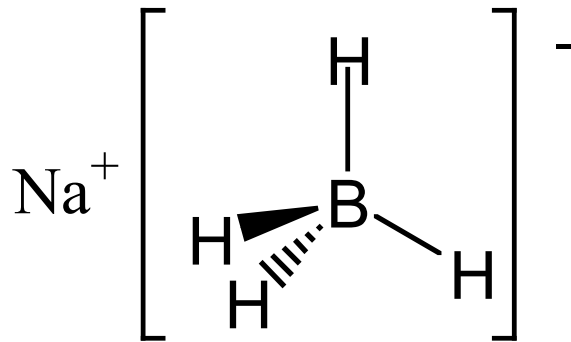
- Le diborane n'est **pas stable à l'air libre**. Il réagit immédiatement avec l'humidité de l'air :



- **B(OH)₃ est un acide faible** ($K_a = 5,6 \times 10^{-10}$), il produit du H_3O^+ par un mécanisme indirecte :



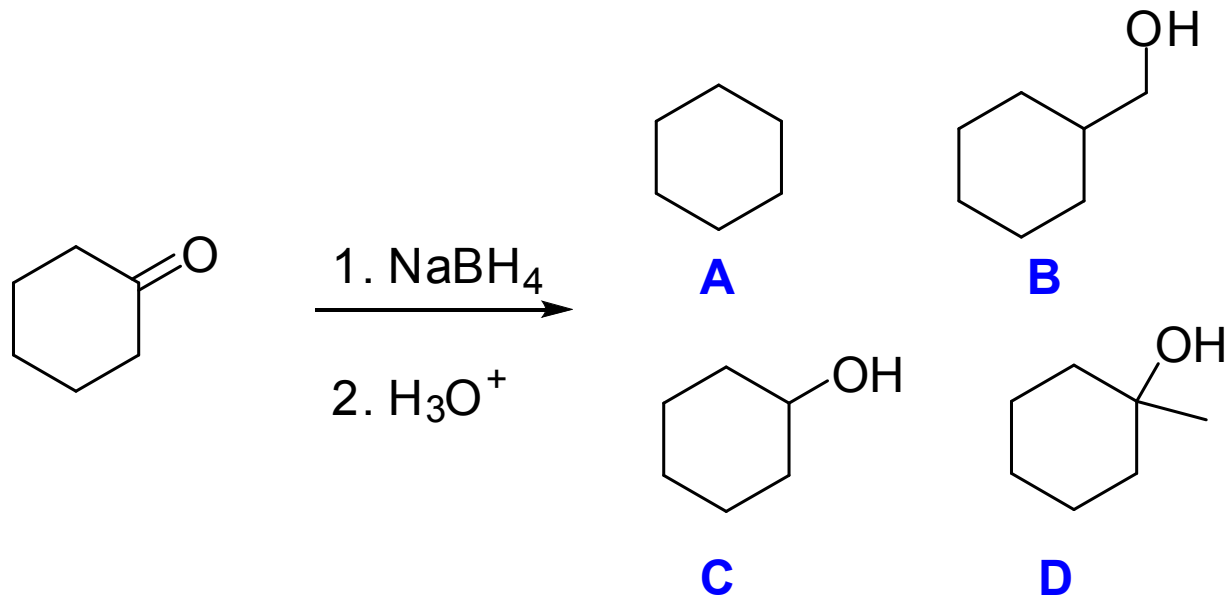
Le borohydrure de sodium



- La structure cristalline de NaBH_4 est la même que celle de _____. (les ions _____ sont remplacé par les ions BH_4^-).
- Le NaBH_4 est **peu réactif dans l'eau** (surtout ne pas confondre avec LiAlH_4)
- Il est utilisé comme _____ dans la synthèse organique (source d'hydrure)

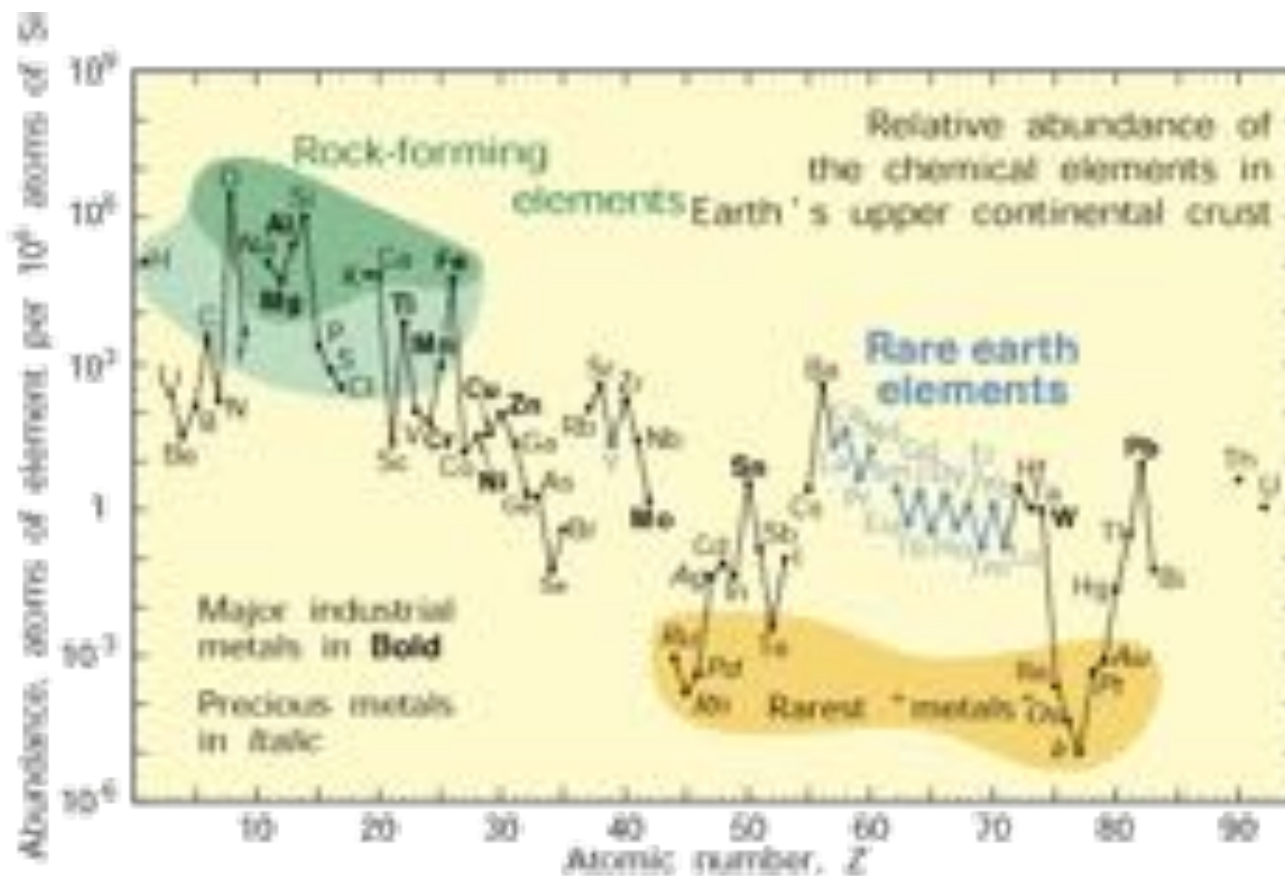
Le borohydrure de sodium

Quel serait le produit final?



L'aluminium

- **L'aluminium (Al)** est le 3^{ième} élément le plus abondant de la croûte terrestre (8,3% sous forme d'argiles).

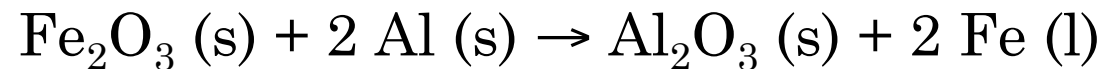


Les propriétés de l'aluminium

- L'aluminium à une **faible densité (2,7)** → utilisation pour des alliages légers,
- Il est **facilement oxydé** → utilisé comme _____.
$$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \quad E^\circ = 1.676 \text{ V}$$
- Il **conduit la chaleur et l'électricité** → fils électriques, ustensiles de cuisines, appareils, etc...
- Il est **amphotère** → réagit aussi bien avec les acides que les bases.
- Il forme une **couche de passivation** (Al_2O_3).

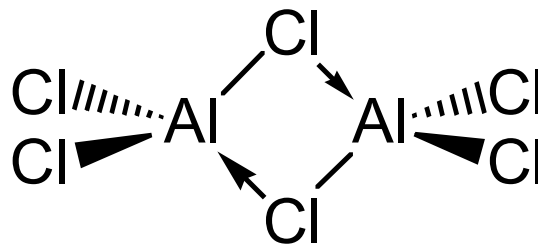
Al : agent de réduction

- L'aluminium est un des composants de la _____ (Al + Fe₂O₃).
- La thermite est un mélange réactif **fortement exothermique** (2200°C) → utilisation pour la soudure, fonte de métaux.



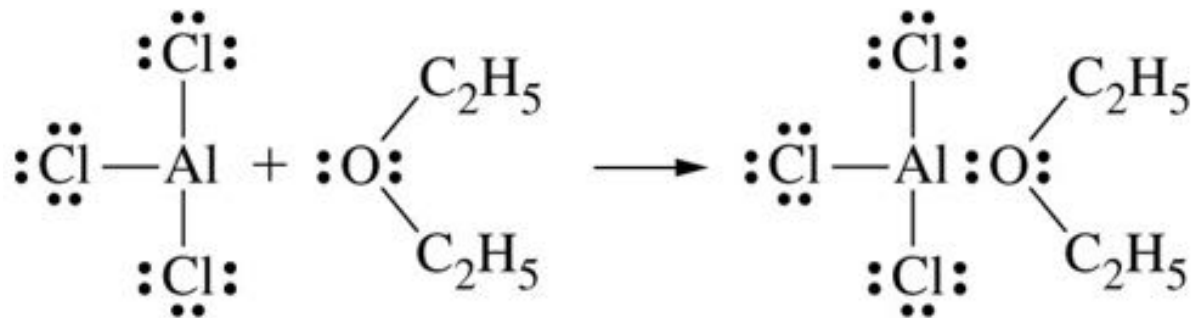
Les halogénures d'aluminium

- Al^{3+} a une DC _____ \rightarrow formation de liaisons _____ avec les ions halogènes.
- Exception avec F^- qui est trop petit pour être polarisable AlF_3 est un composé ionique \rightarrow soluble dans l'eau, grand point de fusion (1040°C) et conduit l'électricité quand il est fondu.
- Les autres halogénures AlX_3 sont covalents et ils existent sous forme de dimères.



La réactivité de AlX_3

- AlX_3 est utilisé comme _____ (ex. : réaction de Friedel-Craft)



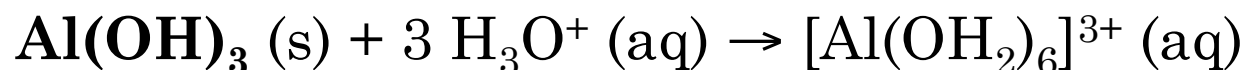
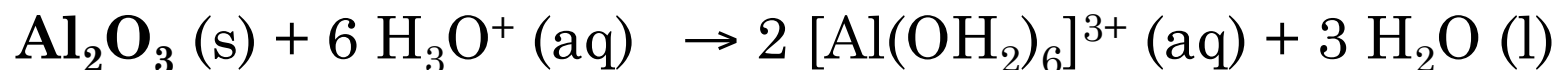
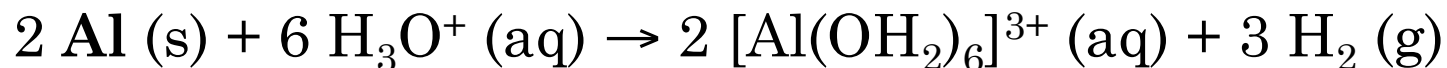
- AlX_3 réagit rapidement **avec l'eau** :



covalent
pas soluble dans l'eau

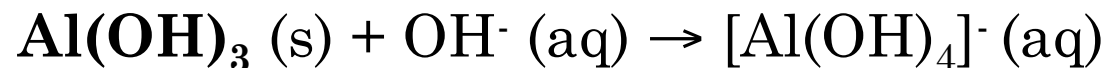
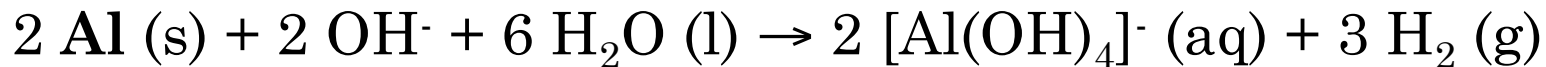
Les réactions acido-basiques

● Réaction en milieu acide :



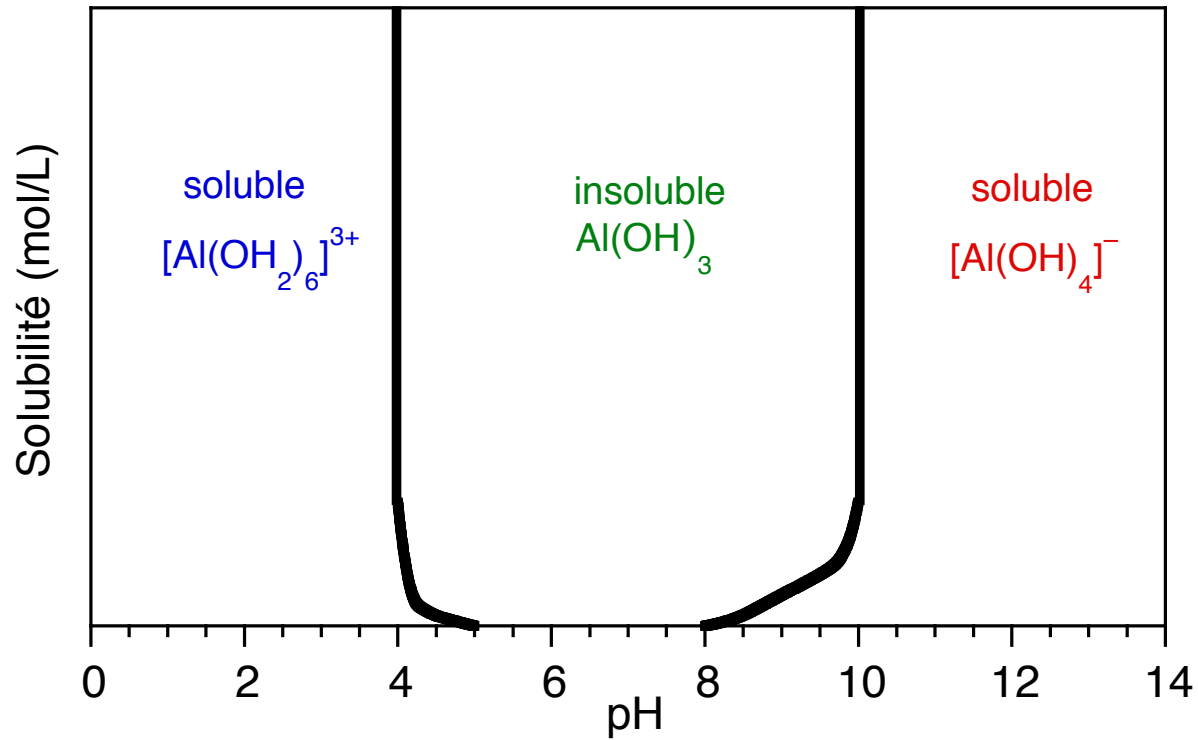
ion hexa aqueux

● Réaction en milieu basique :



ion aluminate

Diagramme de solubilité de Al



Production industrielle de Al

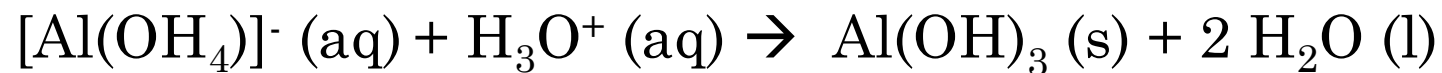
Étape 1 : Purification de la bauxite (Al_2O_3 + traces de Fe_2O_3)



Production industrielle de Al

Étape 2 : Précipitation de l'aluminium sous forme de Al(OH)_3

➤ Acidification de la solution basique de l'étape 1.



Production industrielle de Al

1000 L d'une solution d'aluminate de $0,223 \text{ mol/L}$ sera traité avec une solution d'HCl. Le pH de la solution d'HCl est 1,10. Combien de L d'HCl faut-il ajouter pour précipiter 100% de l'aluminium?

Production industrielle de Al

Étape 3 : Déshydratation de Al(OH)_3

- Chauffage du solide pour produire Al_2O_3



Étape 4 : Procédé de Hall

- Électrolyse de Al_2O_3

Cathode : $4 \{ \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al} (\text{l}) \}$

Anode : $3 \{ 2 \text{O}^{2-} + \text{C} (\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + 4 \text{e}^- \}$

Somme : $2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} (\text{s}) \rightarrow 4 \text{Al} (\text{s}) + 3 \text{CO}_2 (\text{g})$

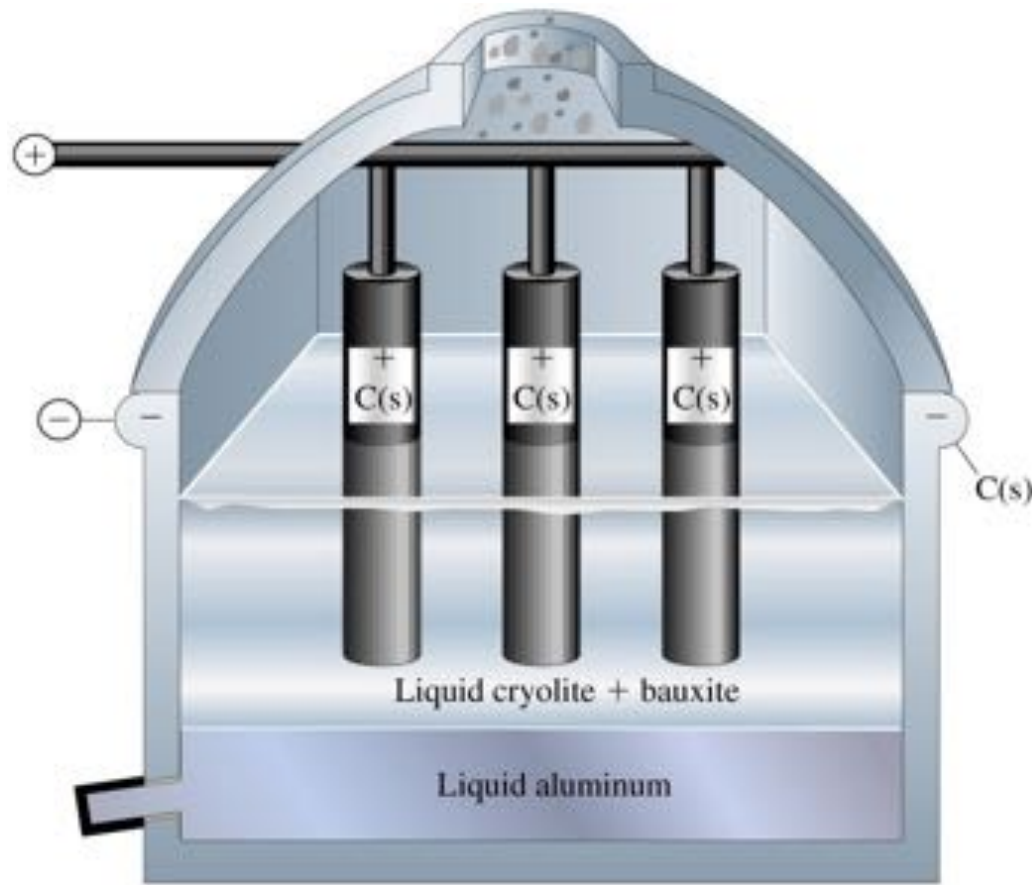
Production industrielle de Al

Étape 4 : Procédé de Hall

- Al_2O_3 a un point de fusion de 2020°C , qui est trop élevé pour faire l'électrolyse directe de manière économique.
- Hall a trouvé que **la cryolithe**, Na_3AlF_6 , fondait à plus basse température (950°C) et que Al_2O_3 était soluble dans la cryolithe liquide.
- **Problème** :
Formation de fluorures de carbone (gaz à effet de serre)



Le procédé de Hall



- L'anode = tiges de carbone; sont consommées pendant la réaction.
- L'Al métallique fondu est insoluble et est enlevé au fond du réacteur.

*****CONSOMME BEAUCOUP D'ÉNERGIE!*****

Isolation de l'Al : les défis

- Le procédé industrielle pour isoler l'aluminium revête plusieurs problème :
 - Quoi faire avec la boue rouge?
 - Sous-produits de la cryolithe : HF et CFC ;
 - Autre produit de l'électrolyse est le CO_2 ;
 - Coût énergétique élevé.

- Une des solutions :



Propriétés du Groupe 13

Élément	Nombre d'isotopes naturels	Rayon atomique (pm)	Rayon ionique M^{3+} (pm)	1 ^{ere} É.I. (kJ/mol)	É/N (Pauling)
B	2	85	20	6886	1.9
Al	1	125	50	5137	1.5
Ga	2	130	62	5520	1.6
In	2	155	81	5063	1.7
Tl	2	190	95	5415	1.8

Propriétés du Groupe 13

Élément	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Masse vol. à 20°C (g/cm ³)	ΔH_{fus} (kJ/mol)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
B	2180	3650	2.35	23.6	505
Al	660	2467	2.70	10.5	291
Ga	30	2250	5.90	5.6	270
In	157	2070	7.30	3.3	232
Tl	304	1457	11.85	4.3	166

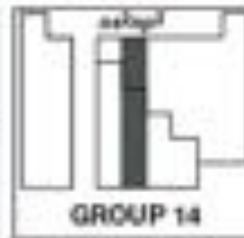


LES CRISTALLOGÈNES (GROUPE 14)

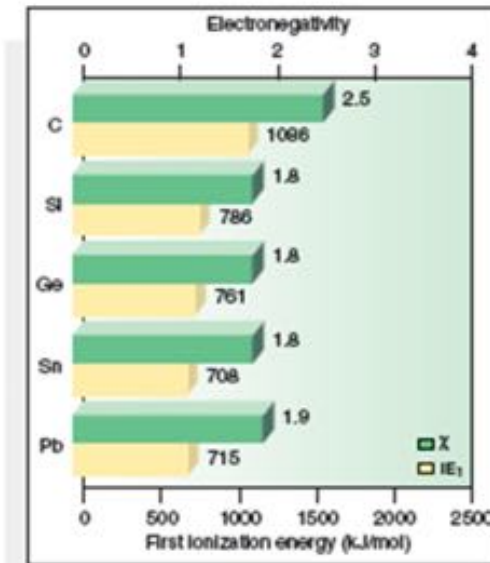
33

Les éléments du Groupe 14

Atomic no.	Symbol	Atomic mass	Valence e ⁻ configuration (Common oxidation states)
6	C	12.01	2s ² 2p ² (-4, +4, +2)
14	Si	28.09	3s ² 3p ² (-4, +4)
32	Ge	72.61	4s ² 4p ² (+4, +2)
50	Sn	118.7	5s ² 5p ² (+4, +2)
82	Pb	207.2	6s ² 6p ² (+4, +2)
114	(208)		7s ² 7p ² Observed in experiments at Oak Ridge, Florida, in 1996



Atomic radius (pm)	Ionic radius (pm)
C 77	
Si 118	
Ge 122	
Sn 149	Pb ²⁺ 118
Pb 148	Pb ²⁺ 118



	pf (°C)	pé (°C)
C	sublime à 4100	
Si	1420	3280
Ge	945	2850
Sn	232	2623
Pb	327	1751

Les éléments du Groupe 14

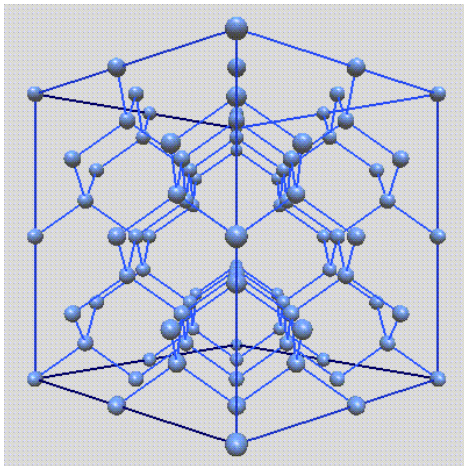
	<u>Élément</u>	<u>Classification</u>	<u>Liaisons de l'élément pur</u>
6 C	Carbone	non-métal	réseau covalent
14 Si	Silicium	métalloïde	réseau covalent
32 Ge	Germanium	métalloïde	réseau covalent
50 Sn	Étain	métal	métallique
82 Pb	Plomb	métal	métallique

Les réseaux covalents

- Dans un **réseau cristallin covalent**, chaque atome est lié à tous ses voisins avec des liaisons _____. Alors, le cristal entier est un réseau infini de liaisons covalentes → **molécule géante!**

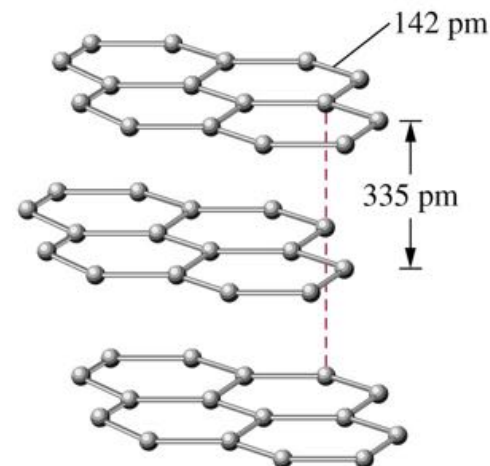
Diamant :

Réseau infini 3-D



Graphite :

Réseau infini 2-D



- Cette forme de liaison donne un **solide dur et insoluble avec un point de fusion très haut** (car les liaisons covalentes doivent être cassées).

Les états d'oxydation

6
C

- L'état d'oxydation maximal pour le Groupe 14 est de ___ → Ces composés auront des liaisons covalentes.

14
Si

- Sn et Pb peuvent aussi avoir l'état d'oxydation **+2** → composés ioniques.

32
Ge

- C, Si et Ge peuvent avoir l'état d'oxydation minimum de ___.

50
Sn

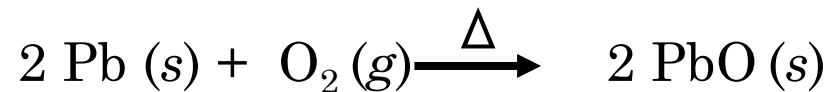
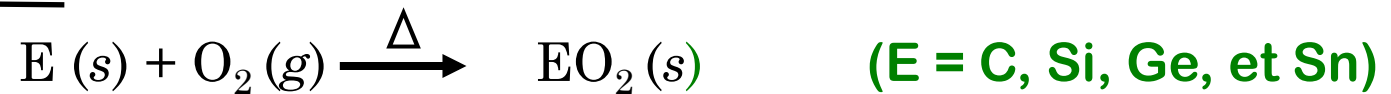
82
Pb

Les états d'oxydation



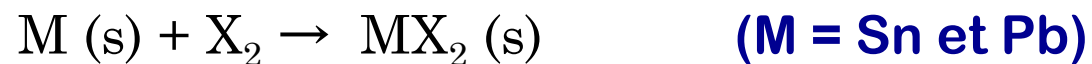
Les réactions du Groupe 14

- Ils subissent une **oxydation** en présence de $O_2(g)$ et forment des _____ :



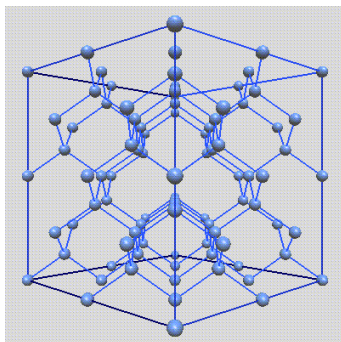
- Les oxydes deviennent plus basiques quand on descend le groupe.

- Ils réagissent tous avec les **halogènes (X_2)** :

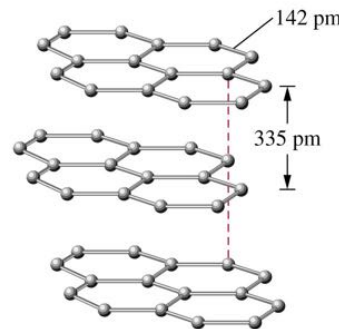


Formes allotropiques du carbone

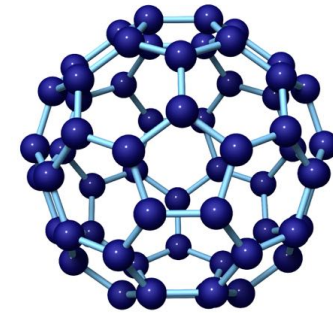
- **Allotropie** : faculté de certains composés chimiques d'exister sous plusieurs formes cristallines ou moléculaires différentes
→ propriétés physico-chimiques différentes.



Diamant



Graphite



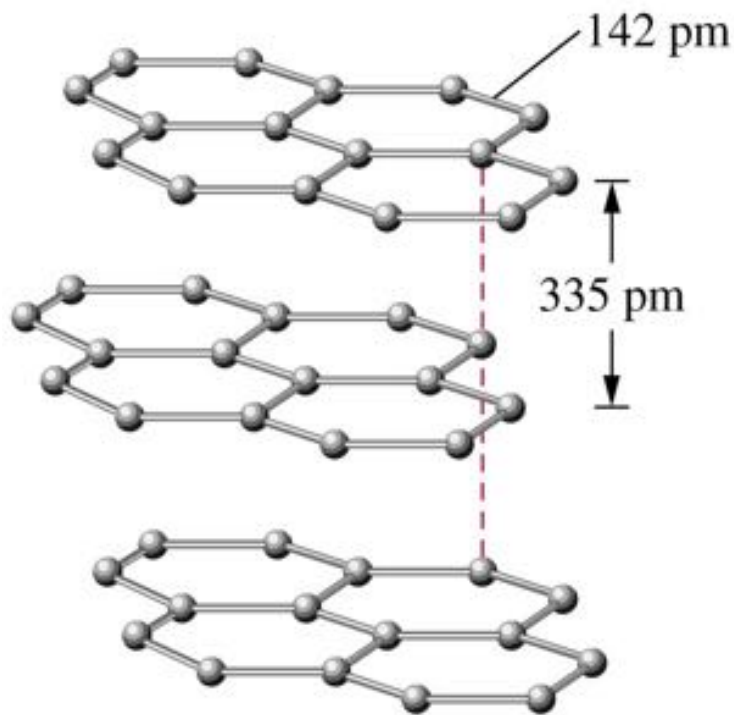
Fullerènes



Coke

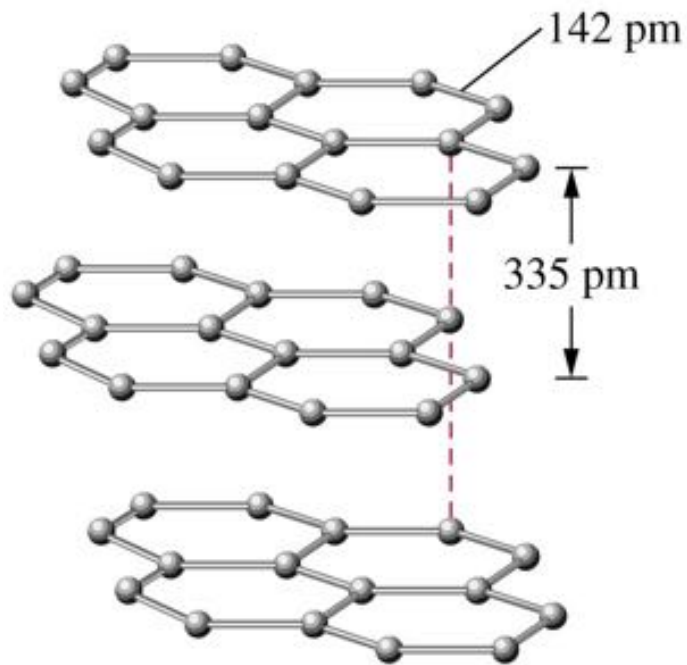
Structure du graphite

- Dans **le graphite**, les atomes de carbone forment des couches superposées.



- Chaque couche contient des cycles à 6 carbones interconnectés.
- Ces couches vont s'empiler l'une par dessus l'autre et seront stabilisées par des faibles interactions (interactions de _____).

Structure du graphite

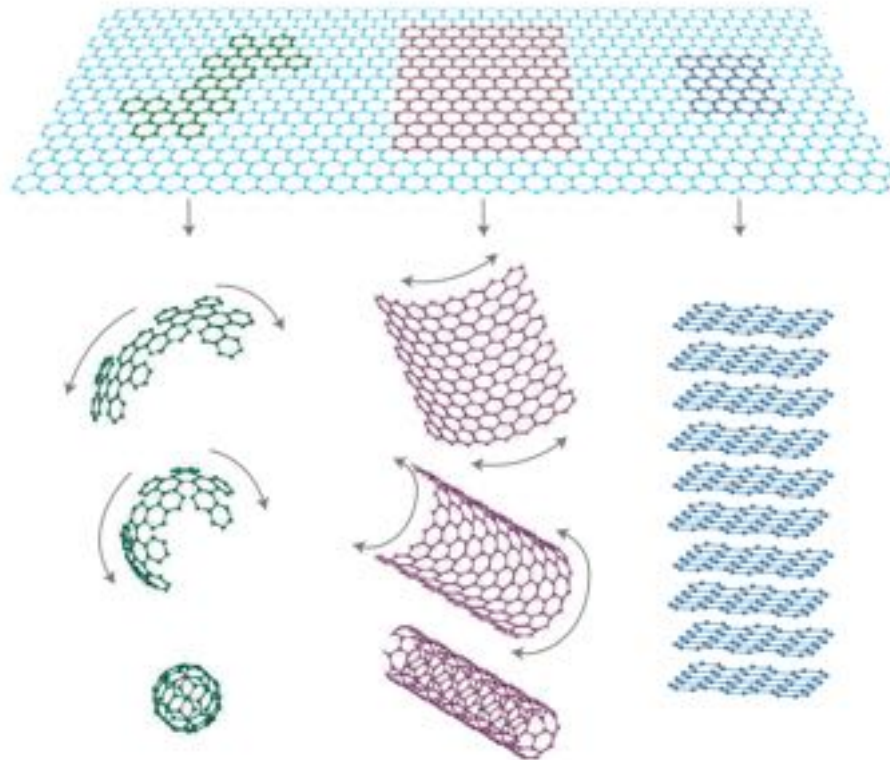


● Les propriétés du graphite :

- excellent **conducteur d'électricité**, mais seulement dans le plan des couches, pas perpendiculaire aux couches.
- excellent **lubrifiant**, car les couches peuvent se déplacer l'une par rapport à l'autre: elles sont seulement retenues par des faibles interactions.

Graphène

- **Le graphène** est la couche bidimensionnelle constituant le graphite.
- Le graphène peut donner naissance à d'autres types de structures.



Diamant et Graphite

Diamant

Réseau covalent 3-D
Ne conduit pas l'électricité
Conduit la chaleur
Extrêmement dur
Abrusif
Transparent

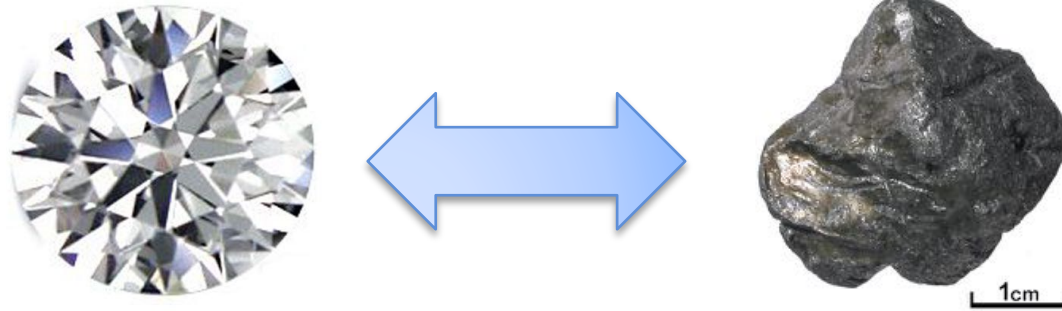


Graphite

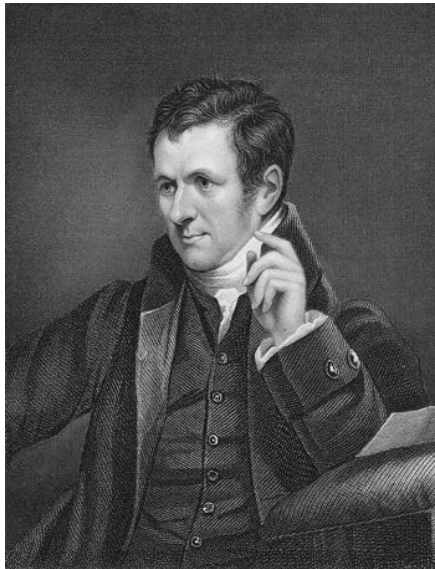
Réseau covalent 2-D
Conduit l'électricité
Conduit la chaleur
Extrêmement doux
Lubrifiant
Opaque



Diamant et Graphite



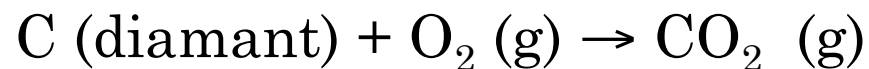
- Sont-ils vraiment deux formes différentes du même élément??



Humphry Davy
(1778-1829)

Physicien/chimiste britannique

- Pour répondre à cette question Humphry Davy a mis le feu à la bague du diamant de son épouse pour prouver que le diamant contient seulement le carbone :



CO₂ était le seul produit!

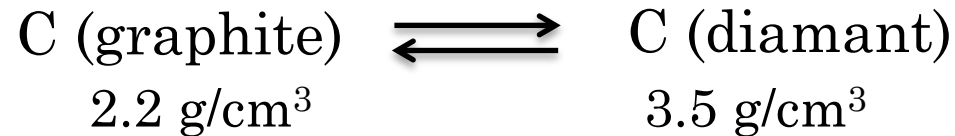
Diamant et Graphite

Avec les données suivantes, déterminez si le processus serait spontané ou non spontané à 298K :



ΔH_f° (kJ/mol)	1.896	0
S° (J/mol·K)	2.439	5.686

Diamants synthétiques



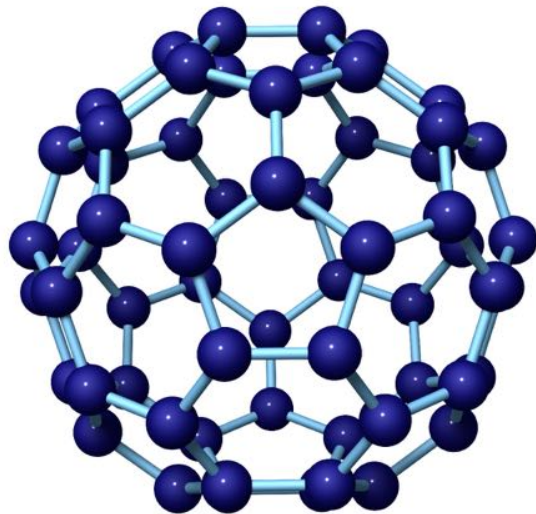
- L'application des pressions très élevées favorisera la formation de diamant.
- Cette méthode a été utilisée dans les années 40 par General Electric :



- Le diamant produit de cette façon **n'est pas assez propre pour les bijoux**, mais il est utilisé pour des applications industrielles (abrasif).

Les fullerènes

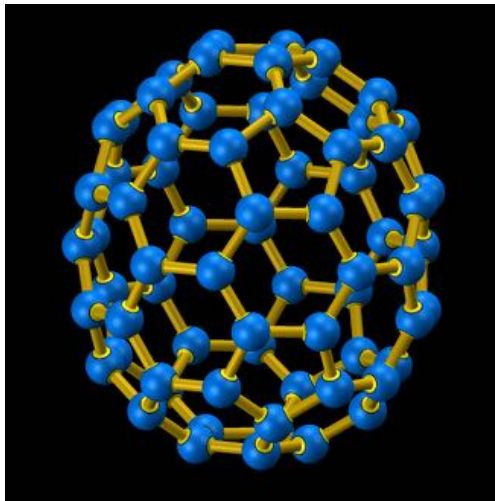
- Bien qu'ils soient naturels (suie, gisements de graphite, espace interstellaire), les **fullerènes** ont été découverts très tardivement (1985).
- Le premier exemple de fullerène qui fut isolé est le **C₆₀**, qui ressemble une balle de football/soccer (_____)



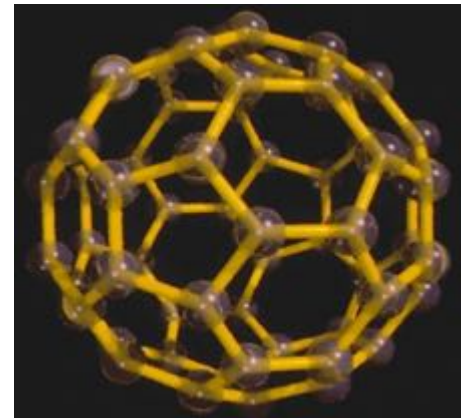
Les fullerènes

- Depuis la découverte de ces composés, de nombreux fullerènes ont été synthétisés en faisant varier le nombre de carbones → différentes formes et différentes applications.

C_{70} fullerène



C_{60} fullerène



Les « nanotubes »



Le carbone amorphe

- Un **solide amorphe** est un solide sans structure définie, aucune maille élémentaire.
- Il n'y a pas de façon directe de représenter ce solide.



Coke



Noir de carbone



Carbone activé

Les liaisons covalentes du Groupe 14

6
C

- La grande variété des composés covalents que peuvent former les éléments du Groupe 14 viennent de 2 propriétés importantes :

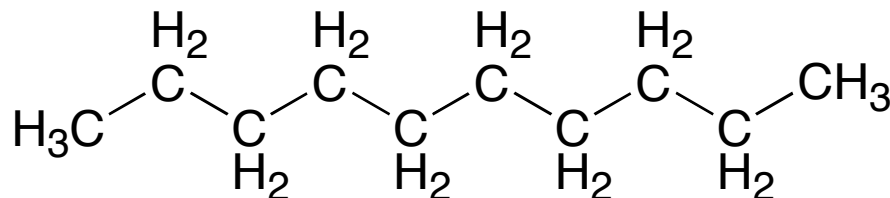
14
Si

- 1) La capacité de former de longues chaînes :

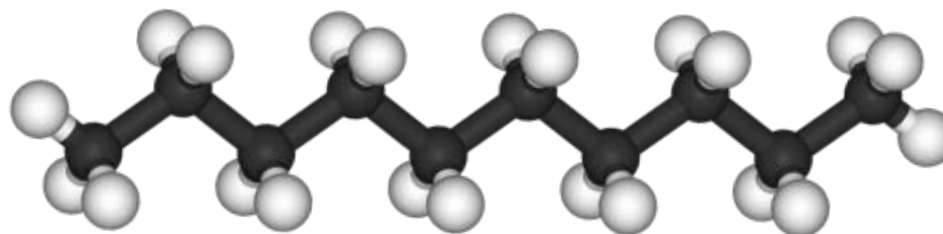
_____ ;

32
Ge

- 2) La capacité de former des liaisons doubles et triples.



50
Sn



82
Pb

La caténation

- **La caténation** est la capacité d'un élément à former une longue structure semblable à une chaîne par le biais d'une série de liaisons covalentes.
- Trois conditions sont requises :
 - 1) L'atome doit être capable de faire **au moins 2 liaisons covalentes** ;
 - 2) La **liaison entre les 2 atomes identiques (X-X)** doit être **forte** ;
 - 3) Le composé doit être **stable** (ne réagit pas facilement avec d'autres composés)

Les carbures

6
C

- **Les carbures** sont des composés binaires constitués de _____ et d'un autre **élément** _____ (sauf H)

14
Si

- Il y a 3 types de carbures :

-

32
Ge

-

-

50
Sn

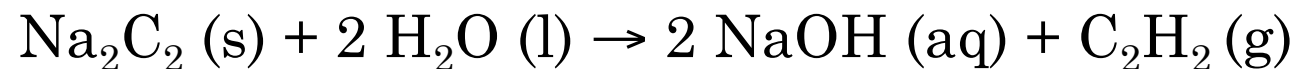
82
Pb

Les carbures ioniques

- **Les carbures ioniques** sont formés de **carbone** et d'un **élément du Groupe 1 ou 2**.
- Le carbone est sous formes **d'anions** C_2^{2-} ou C^{4-} (plus rare).
- Ils peuvent être obtenus en réagissant **l'oxyde du métal avec le carbone à haute T** :



- Ils réagissent facilement et rapidement **avec l'eau** :



Les carbures covalents

- Les **carbures covalents** sont composés de **carbone** et d'un **non-métal** possédant une électronégativité semblable.
- Ex. : **le carborundum, SiC (s)**



- Le carborundum a la **même structure que le diamant**.
- Utile quand on veut une substance qui peut rester dure à de très hautes températures.



Les carbures métalliques

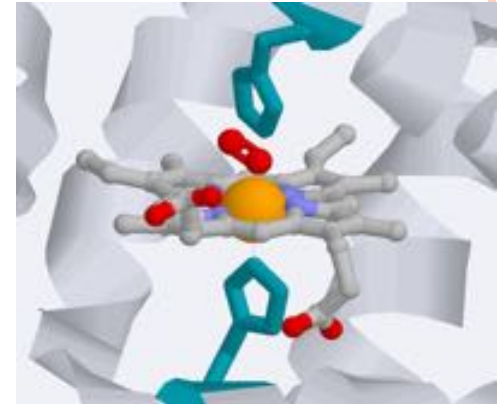
- **Les carbures métalliques** sont des composés où des atomes de **C** peuvent se loger dans les interstices d'un **métal de transition** → _____.
- La présence de carbone dans la maille rend le métal plus dur et lui donne un point de fusion plus élevé par les liaisons covalentes que le C peut former.



Les oxydes de carbones

● Monoxyde de carbone (CO) :

- gaz toxique (il complexe 300-fois mieux avec l'hémoglobine que l'O₂), incolore et inodore ;
- produit par la combustion incomplète du C ;
- liaison triple entre C et O ;
- réducteur relativement puissant.



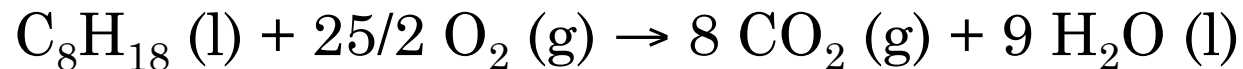
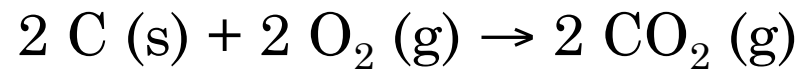
● Dioxyde de carbone (CO₂) :

- gaz inerte, incolore, inodore et dense ;
- ne supporte pas la combustion ordinairement ;
- gaz à effet de serre.

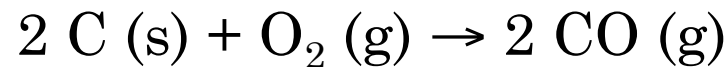


Combustion

- Quand du carbone ou des composés carbonés sont brûlés dans un **excès de O₂**, il y a **production de CO₂** :



- Si la quantité de **O₂ est limité**, le **CO pourra être produit** :



Les réactions du CO

- Réaction avec O₂ à haute T : $2 \text{CO (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{CO}_2$
- Réaction avec Cl₂ : $\text{CO (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \xrightarrow{h\nu \text{ ou cat.}} \text{COCl}_2 \text{ (g)}$
- Préparation de méthanol : $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{ (g)} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{OH (g)}$
- Réductions des oxydes métalliques:



Le dioxyde de carbone

- À la pression atmosphérique, le CO_2 ne peut se trouver sous forme liquide.
- Il passe directement de gaz à liquide à -78°C (_____)
- **Phase gazeuse** : ($> -78^\circ\text{C}$)
 - Boissons gazeuses ;
 - Propulseur ;
 - Extincteurs de feu.
- **Phase solide**, « glace sèche » : ($< -78^\circ\text{C}$)
 - Réfrigérant ;
 - Production de fumée épaisse.



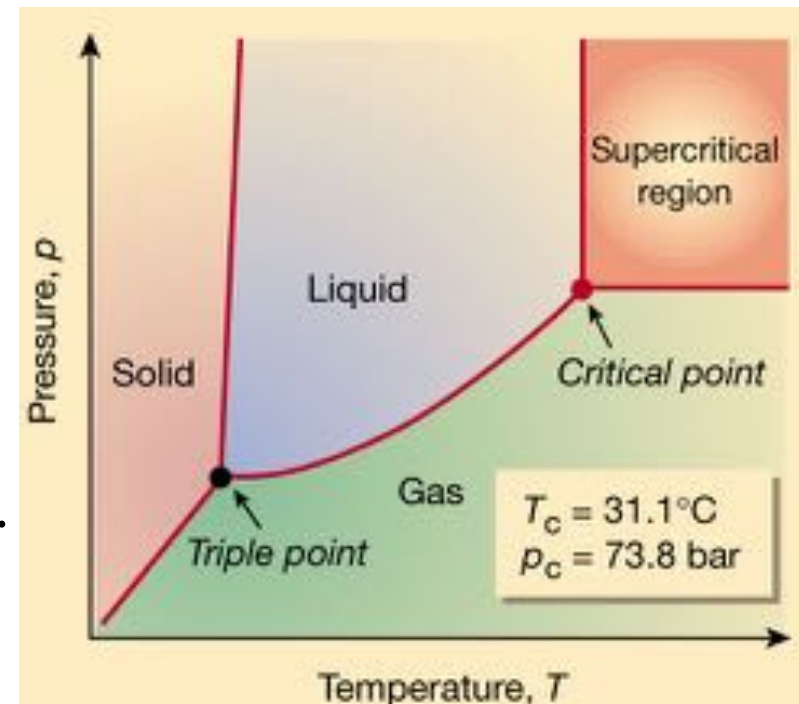
Le CO₂ supercritique

- **La phase supercritique** est un état physique obtenu à haute T et P qui a des propriétés semblables à ceux des solides et des liquides, mais n'est pas un liquide ni solide.

- capable de dissoudre des substances
- se diffuse comme un gaz

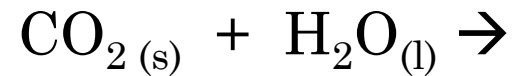
- **Ses applications:**

- Enlever nicotine du tabac
- Décaféiner le café
- Extraction de composés chimiques ou biologiques, etc...



L'acide CO₂

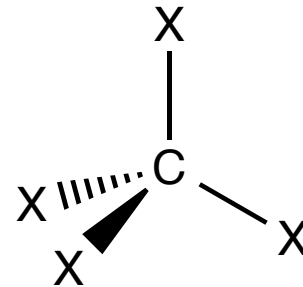
- CO₂ réagit avec l'eau pour donner de l'acide carbonique → milieu devient acide.



Les halogénures de carbone

● À 25°C:

- CF_4 gaz incolore
- CCl_4 liquide dense
- CBr_4 solide jaune
- CI_4 solide rouge



- Les phases changent lorsqu'on descend le groupe car les forces intermoléculaires augmentent.
- CCl_4 est utilisé comme :
 - un solvant ;
 - un agent de nettoyage à sec ;
 - un extincteur
 - mais il est fortement cancérigène et réagit avec l'ozone (destruction de la couche d'ozone).

Les chlorofluorocarbones (CFC)

- Les **CFC** sont des substances utiles dans la réfrigération.
 - à haute P, ils sont des liquides
 - à basse P, ils sont des gaz
- Ils étaient très utilisés dans les réfrigérateurs domestiques.

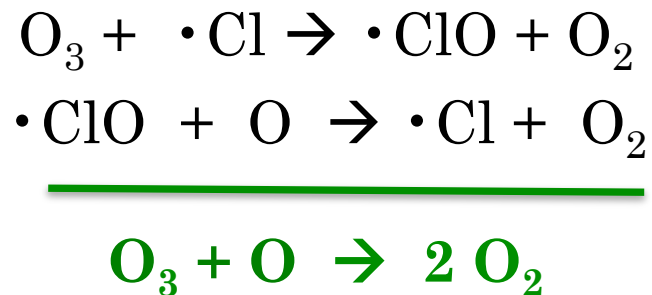


Les chlorofluorocarbones (CFC)

- Ils sont exceptionnellement stables qu'ils sont à peine détruits dans la troposphère ; ils peuvent donc atteindre la stratosphère, où ils absorbent le rayonnement solaire :



- Les atomes libres de chlore détruisent l'ozone :



Le silicium

6
C

- **Le silicium** est le deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre (27%)

14
Si

- Il se trouve sous forme **d'oxydes**.

32
Ge

- **Le silicium pur** :
 - Semble métallique ;
 - Pauvre conducteur d'électricité ;
 - Considéré comme un non-métal (parfois il est identifié comme métalloïde)

50
Sn

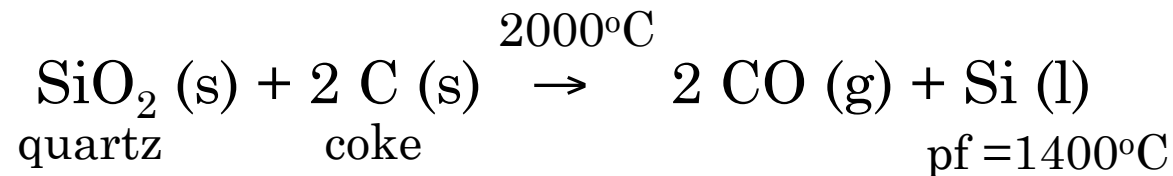
82
Pb

- **Ses applications** :
 - Les alliages avec des métaux ;
 - Les semi-conducteurs.

Isolation du Si pur

- Pour les alliages :

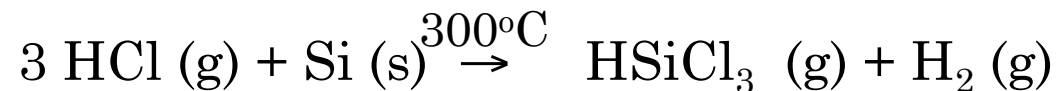
une pureté de **98%** suffit.



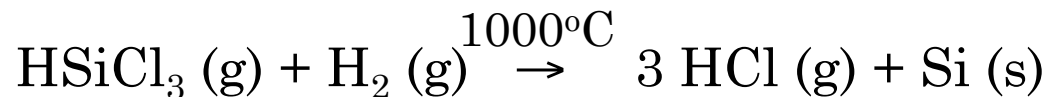
- Pour les semi-conducteurs :

On a besoin de **Si ultra pur**. On part du Si à 98% qu'on va purifier à l'aide de HCl.

Étape 1 :

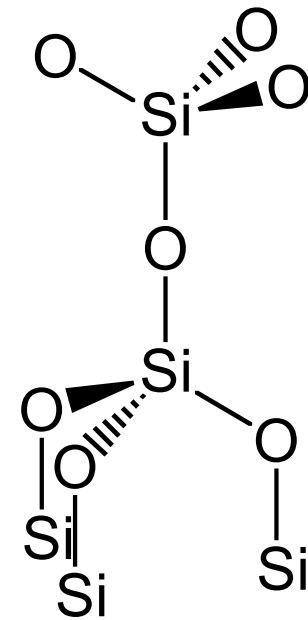


Étape 2 : Le HSiCl_3 est distillé plusieurs fois; ensuite la réaction est inversée.



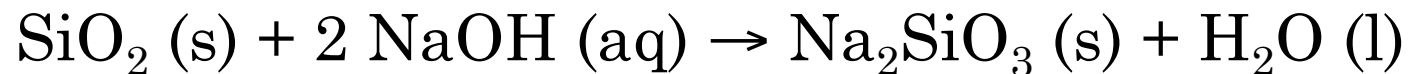
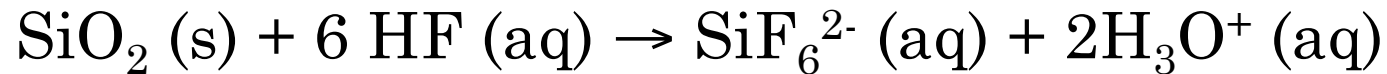
Le dioxyde de silicium, SiO₂

- SiO₂ est le **seul oxyde stable du silicium**.
- Le SiO₂ forme un **réseau solide covalent**, semblable à celui du diamant.
- Dans ce réseau, chaque atome de Si est lié à 4 atomes d'O.
- 2 formes du SiO₂ :
 - **Le quartz** = forme cristalline du SiO₂
 - **Le sable** = la silice impure




Les réaction du SiO₂

- Il réagit seulement avec le F⁻ et le OH⁻ :



Très soluble dans l'eau
Caractère basique



Carbone vs Silicium

Carbone

4 formes allotropiques

2 oxydes gazeux stables :
CO and CO₂

Caténation : oui

Forme des liaisons multiples

ÉLs (kJ/mol):

C-C 347

C-H 414

C-O 360



Silicium

1 forme allotropique

1 oxyde solide stable: SiO₂

Caténation : limité à 6 atomes

Les liaisons multiples sont rares

ÉLs (kJ/mol):

Si-Si 226

Si-H 318

Si-O 464



L'étain et le plomb

6
C

- L'étain (Sn) et le plomb (Pb) sont les **métaux du groupe 14**.

14
Si

- Ils sont **mous et malléable**.

32
Ge

- Ils fondent à basse température.

50
Sn

- Ils peuvent avoir les degrés d'oxydation de **+4** et **+2**.

82
Pb

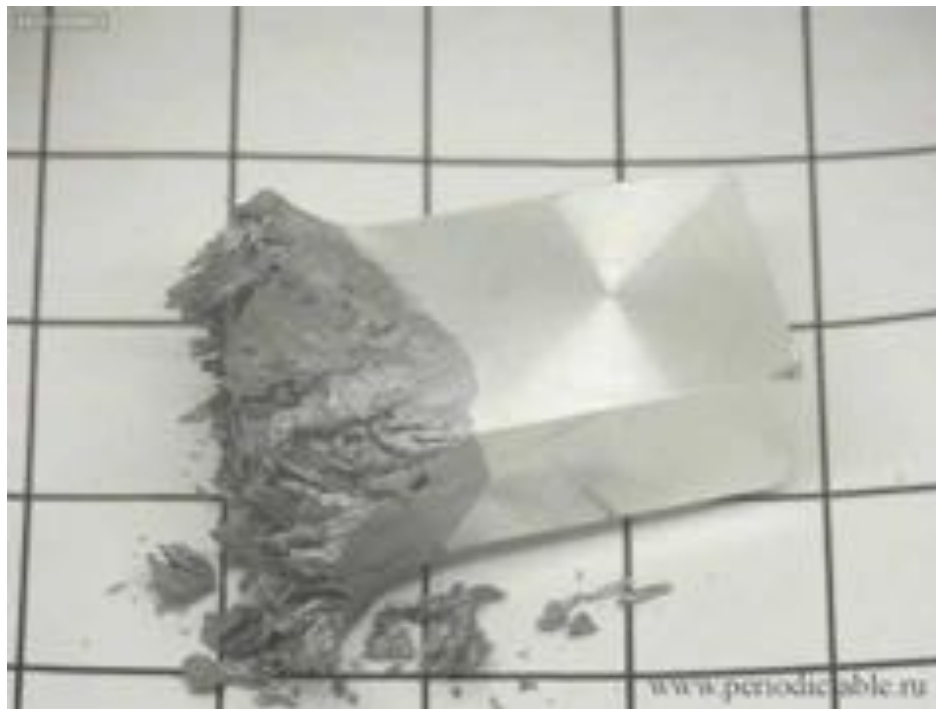


L'étain et le plomb

Sn et Pb forment les halogénures de leurs états d'oxydation de +2 et +4. Quelle serait la géométrie moléculaire de SnCl_2 ? Serait-il un acide ou une base de Lewis?

L'étain

- Sn pur a **deux formes allotropiques** :
 - < 13°C: **α -Sn** : solide gris non-métallique
 - > 13°C: **β -Sn** : solide blanc métallique



L'étain

- Si les objets faits d'étain sont gardés à basse température pour de longues périodes de temps, ils vont s'émietter → problème pour les musées et les églises (**peste de l'étain**)
- Certains historiens et scientifiques émettent l'hypothèse que le changement de β -Sn en α -Sn aurait joué un **rôle dans les défaites de Napoléon en Russie**. (outils, boucles, boutons des uniformes étaient en étain)

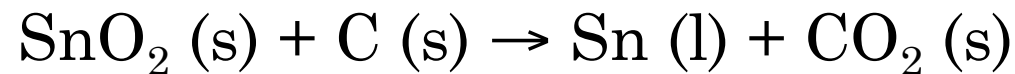


L'étain

● Le minerai principal d'étain est _____

● **Production du Sn :**

Réduction de SnO_2 avec de la coke.



● **Les applications de Sn :**

- Étamage
- la soudure (des alliages avec des basses pts de fusion)
- le bronze (90% Cu, 10% Sn)
- “métal anglais” (Sn, Cu, Bi, Sb)

Le plomb

- Le plomb est un solide dense, mou, et blanc-gris.
- Trouvé dans la nature sous forme de _____.
- **Production du plomb métallique à partir de PbS :**

Étape 1 : Le sulfure est grillé pour oxyder le soufre :



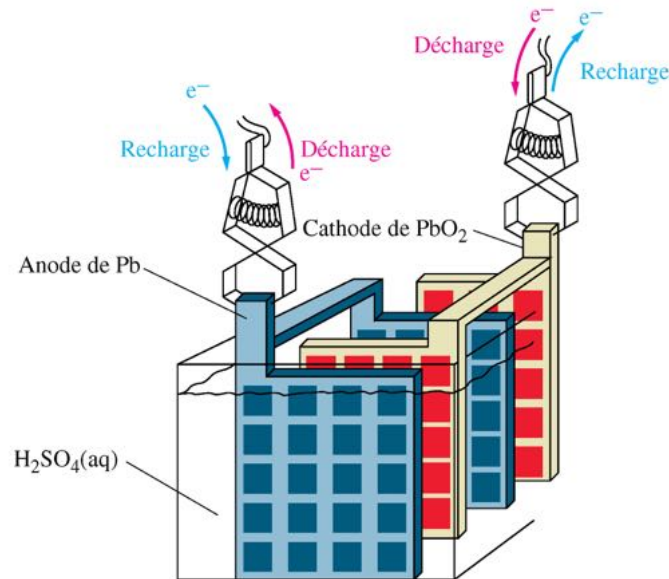
Étape 2 : L'oxyde est ensuite réduit :



- **PROBLÈME**: la production du Pb produit le SO₂!

Les applications du Plomb

- les piles/les accumulateurs électriques ;
- la soudure et d'autres alliages ;
- les munitions ;
- des écrans de protection pour atténuer les rayons-X



La toxicité du Plomb

- L'ion de plomb (II) perturbe des processus biologiques: _____
- Les symptômes de l'empoisonnement:
 - **À basses concentrations** : anémie, mal de tête, énervement, dépression
 - **À hautes concentrations** : dommage permanent des nerfs, du cerveau, et des reins

- L'histoire du saturnisme :

Il y a 2000 ans (empire romain), le jus était bouilli dans des récipients de Pb pour produire du « sapa » – un sirop qui améliore le goût du vin.

Le goût sucré du sirop provenait de la formation de l'éthanoate de plomb, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.

Le comportement bizarre de beaucoup d'empereurs romains est maintenant connu d'être relié aux symptômes de l'empoisonnement par le plomb.

Les propriétés du Groupe 14

Élément	Nombre d'isotopes naturels	Rayon atomique (pm)	1 ^{ere} É.I. (MJ/mol)	4 ^e É.I. (MJ/mol)	É/N (Pauling)
C	3	70	1.09	6.22	2.5
Si	3	110	0.786	4.36	1.8
Ge	5	125	0.761	4.41	1.8
Sn	10	145	0.708	3.93	1.8
Pb	4	180	0.715	4.08	1.8

Les propriétés du Groupe 14

Élément	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Masse vol. à 20°C (g/cm ³)	ΔH_{fus} (kJ/mol)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
C	sublime à 4100		2.27	$\Delta H_{\text{sub}} = 105$	
Si	1420	3280	2.33	50.2	359
Ge	945	2850	5.32	36.8	328
Sn	232	2623	7.28	6.99	296
Pb	327	1751	11.34	4.77	179