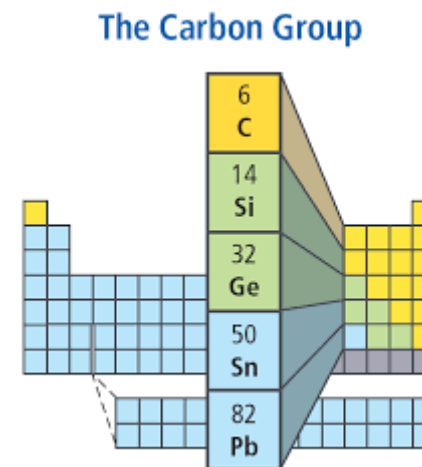


Groupe 14 – Vue d'ensemble

- Le groupe comprend des non-métaux (C), des semi-métaux (Si, Ge) et des métaux (Sb, Pb).
- Les degrés d'oxydation prédominants sont +2 et +4. La stabilité des composés au degré d'oxydation +2 augmente avec le nombre atomique (PbH_4 et PbCl_4 sont instables alors que CH_4 et CCl_4 sont très stables) .
- Le carbone possède une capacité unique à former des liaisons π (doubles liaisons) et aime former des composés en chaîne ($\rightarrow$ 'Chimie organique').
- Le caractère basique des hydroxydes augmente avec le nombre atomique : Ge(OH)_2 est légèrement acide, Sn(OH)_2 est amphotère et Pb(OH)_2 est légèrement basique.

The Carbon Group



6	C
14	Si
32	Ge
50	Sn
82	Pb

Le carbone

- Le carbone est le sixième élément le plus abondant dans l'univers.
- Le carbone est habituellement obtenu à partir de dépôts de charbon, bien qu'il doit généralement être traité en vue de son utilisation commerciale.
- Trois allotropes naturels du carbone sont connus: le carbone amorphe, le graphite et le diamant.

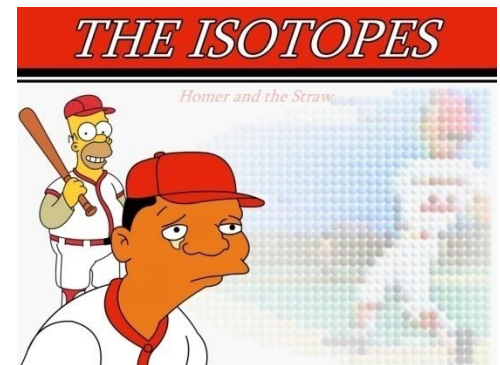


Charbon



Les isotopes du carbone

- En 1961, la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a adopté l'isotope ^{12}C (abondance naturelle : 98.93 %) comme base pour les masses atomiques.
- ^{14}C , un isotope avec un temps de demi-vie de 5715 ans, est largement utilisé pour dater des matériaux tels que le bois, des spécimens archéologiques, etc.
- ^{13}C est particulièrement utile pour des études par marquage isotopique, car il n'est pas radioactif et a un noyau de spin $I = 1/2$ actif en RMN (abondance naturelle : 1.07 %).



La datation au carbone radioactif

- ^{14}C est produit dans l'atmosphère par réaction de ^{14}N avec des neutrons:



- Dans tous les organismes vivants, la concentration en ^{14}C est à peu près constante. Après la mort de l'organisme, elle commence à décroître.
- ^{14}C se reconvertit en ^{14}N par émission d'électrons, qui peuvent être détectés. La limite de détection est atteinte après ~ 10 demi-vies car il reste trop peu de matériau.



Willard F. Libby, prix Nobel de chimie en 1960 '*pour sa méthode d'utilisation du Carbone-14 pour la détermination de l'âge en archéologie, géologie, géophysique, et d'autres branches scientifiques*'.

Le graphite

- Hybridation sp^2 , structure bidimensionnelle en feuillets.
- Le graphite hexagonal a une structure en feuillets de type ABAB.
- C-C = 142 pm.
- Très mou – interactions faibles entre les feuillets.
- Liaisons π (p-p) délocalisées : $\rightarrow$ conducteur (la conductivité le long des feuillets est 10^4 fois plus grande)
- Usages : matériau pour électrodes, mines de crayon, lubrifiants.
- À l'air, le graphite se convertit en CO_2 à $T > 700\text{ }^\circ\text{C}$.

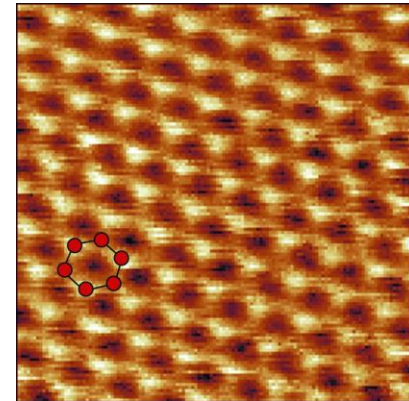
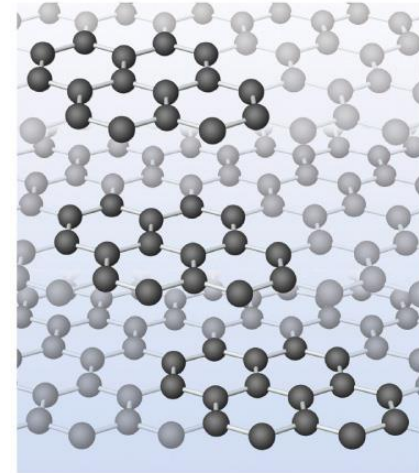


Image de graphite
obtenue au microscope
à balayage.

Le charbon de bois

Le **charbon de bois** est généralement produit en chauffant du bois en l'absence d'oxygène. Le matériau obtenu est tendre, cassant, léger, noir et poreux. Il ressemble au charbon de terre (houille, anthracite, etc).



Crayons de charbon de bois

Le charbon de bois

Les personnes qui fabriquaient le charbon de bois étaient appelées des charbonniers. Pour fabriquer le charbon de bois, on entassait tout d'abord les morceaux de bois en piles pouvant atteindre 6 mètres. Une cheminée triangulaire était arrangée au milieu de l'amas, puis le tas était recouvert d'une couche d'environ 30 centimètres de terre, avec une seule petite ouverture pour la cheminée. Les jours suivants, le charbonnier dormait très peu, car la combustion du monticule demandait une surveillance constante. Si le feu devenait trop vif, il brûlait complètement l'entier du combustible; mais si il ne brûlait pas assez vite, la qualité du charbon était pauvre.

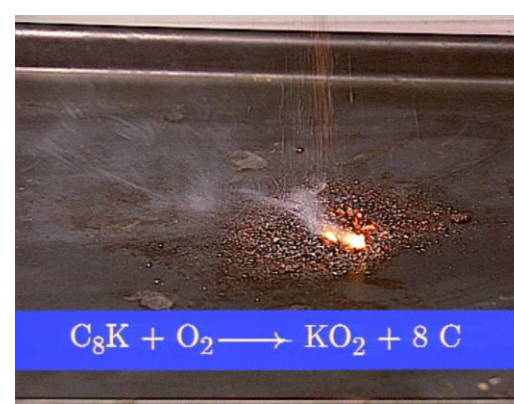
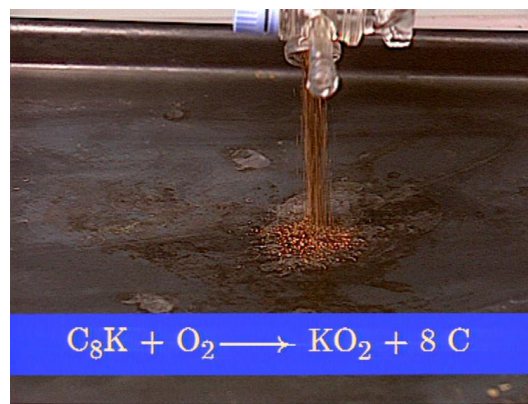
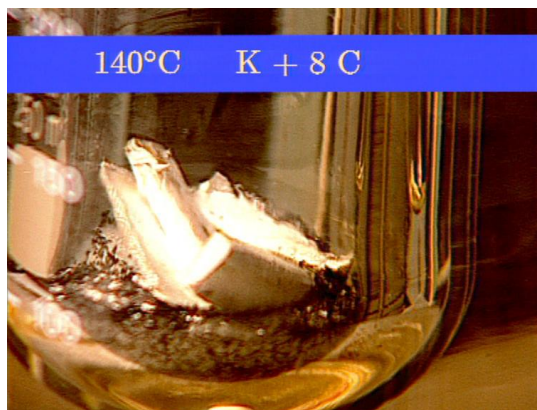


Le charbon actif

Le charbon actif possède une large surface spécifique disponible pour l'adsorption. 1g de charbon actif possède une surface de 800 à 2000 m². Il peut absorber 100 à 200 fois son poids en produits chimiques organiques.

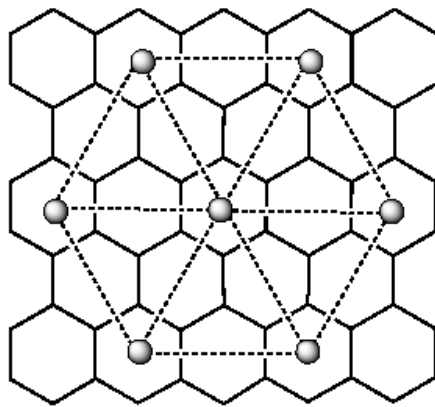


Graphite et potassium

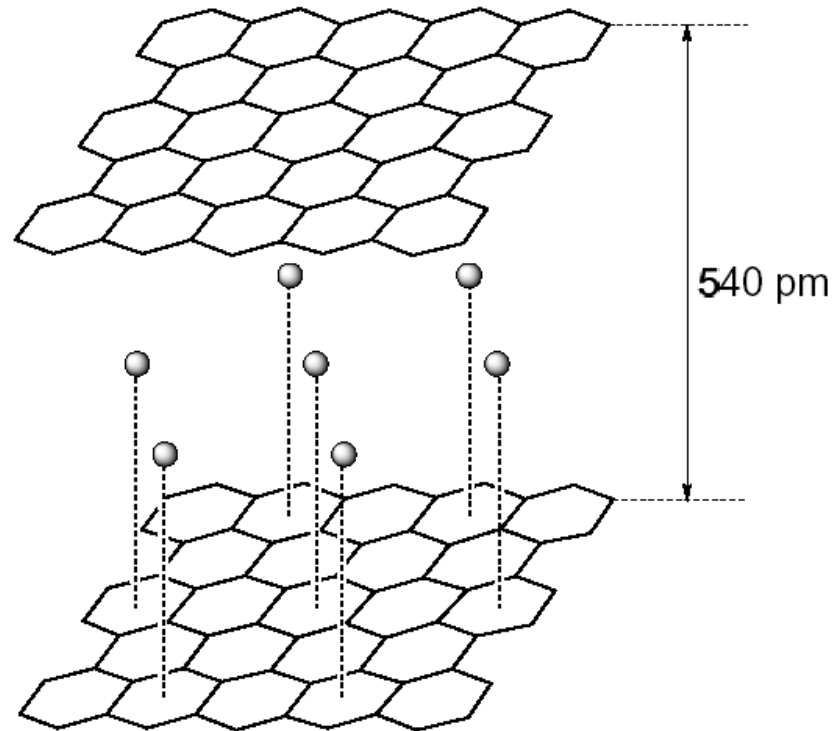


(Video: <http://www.cci.ethz.ch>)

Structure de C_8K

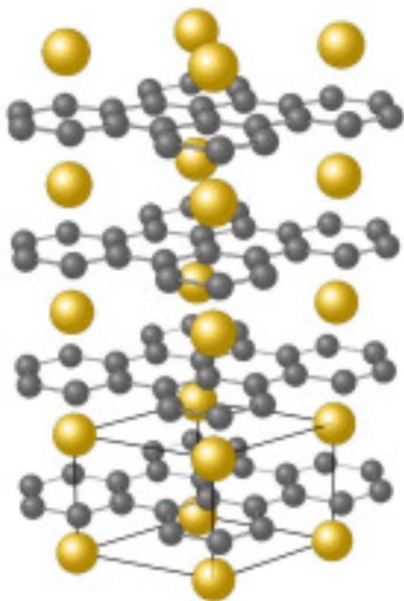


● K

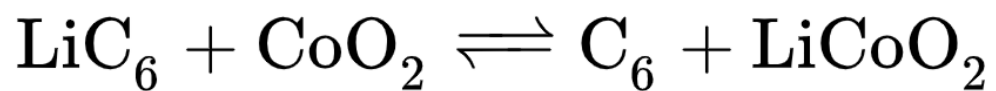
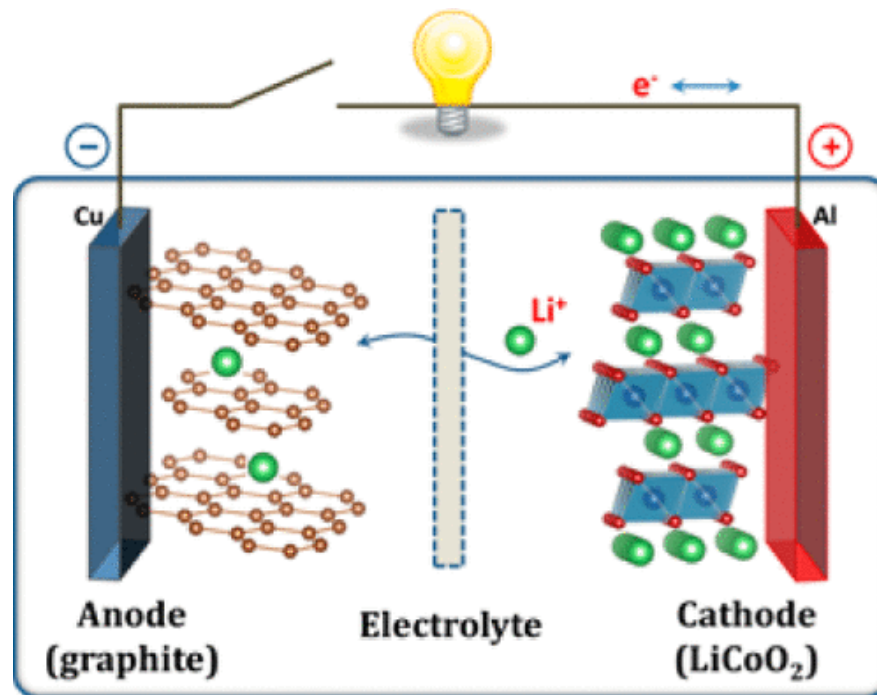


Les feuillets de carbone sont directement superposés; la distance entre les couches est de 540 pm (graphite : ABA ou ABC; 335 pm).

Accumulateur lithium-ion



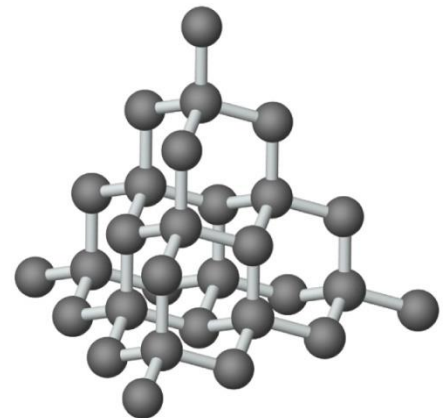
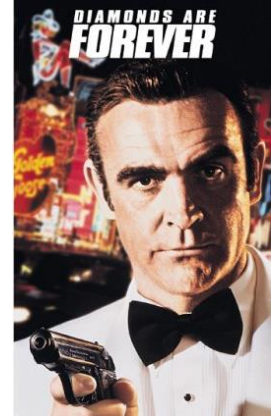
LiC₆



Décharge →

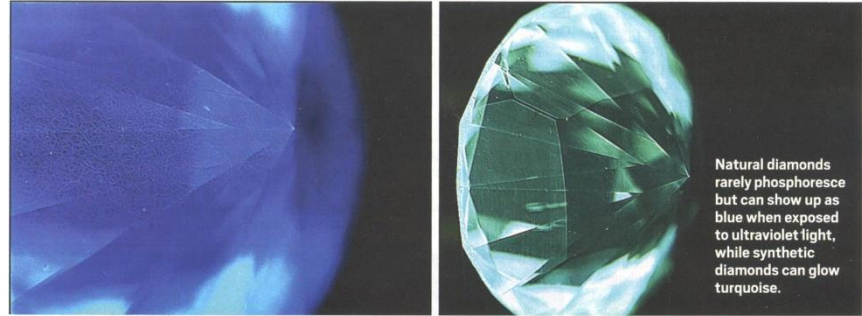
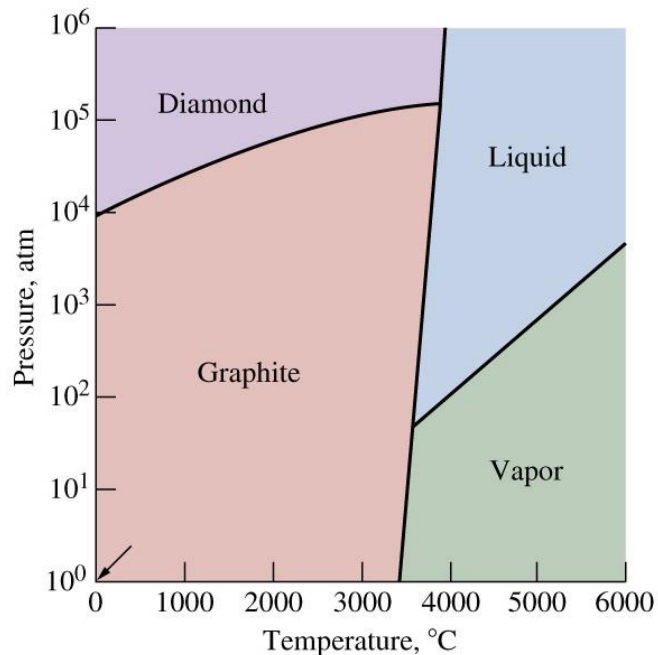
Le diamant

- Hybridation sp^3 , solide en réseau tridimensionnel.
- C-C = 154 pm.
- En raison de la grande énergie de liaison C-C, le diamant est extrêmement dur et a un point de fusion élevé – mais il brûle!
- Isolant électrique mais très bon conducteur thermique.
- À l'air, le diamant se convertit en CO_2 à $T > 800\text{ °C}$ (Davy prouva que le diamant et le graphite ont la même composition en les brûlant et en analysant le gaz produit).



Les diamants synthétiques

- 1955 : une équipe de la General Electric revendiqua la première transformation reproductible du graphite en diamant.
- Normalement requis pour la transformation : une très haute pression et température.



MATERIALS

Synthesizing precious gems

Technologies have become so good that man-made stones are being sold as natural

month ranging in size from 1–20 mm. An advantage Tairus has over gem miners is that its stones can be made to order, Bar-shai says.

[C&EN, Jan. 30, 2017](#)

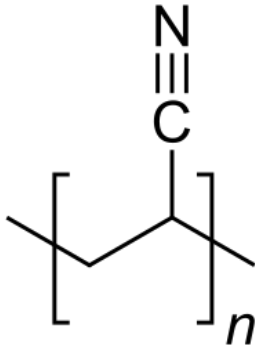


Diamants fabriqués par Diamond Foundry, une compagnie à mettre sur le marché des pierres synthétiques de qualité comparable à celle des gemmes naturelles.

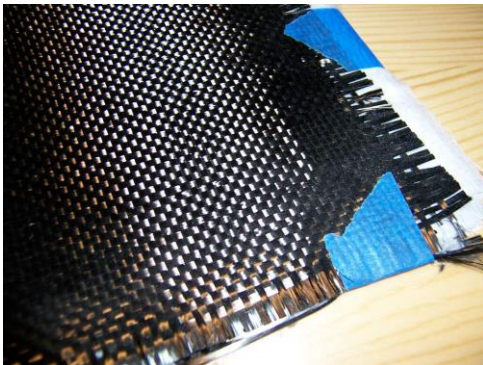
(<http://www.diamondfoundry.com>)

Les fibres de carbone

Les fibres de carbone sont faites de polymères organiques tel que le poly(acrylonitrile).

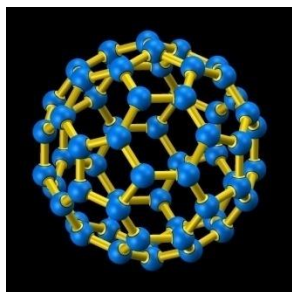


1. Oxidation ($\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$)
2. Carbonisation ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)

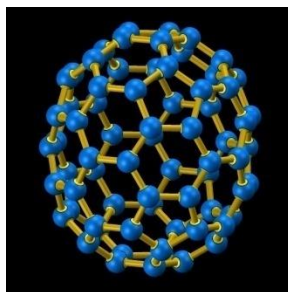


Les fullerènes – Histoire

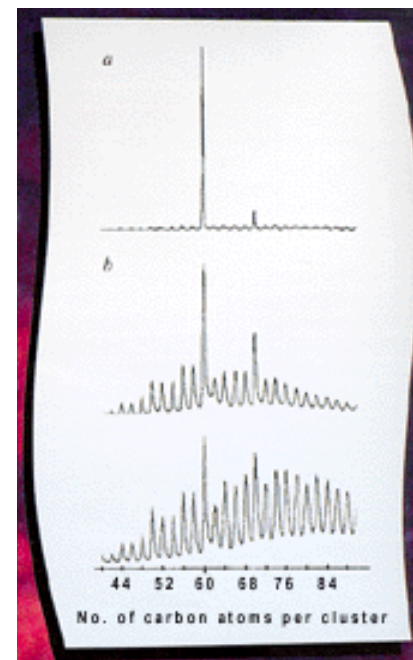
- En 1985, Robert Curl, Harold Kroto et Richard Smalley firent une découverte totalement insoupçonnée : le carbone peut aussi exister sous la forme de sphères extrêmement stables. Ils nommèrent ces nouvelles boules de carbone 'fullerènes'.
- Cinq ans après la découverte des fullerènes, les astrophysiciens D. R. Huffman et W. Krätschmer parvinrent avec leurs collaborateurs à produire des fullerènes en plus grandes quantités.
- Robert Curl, Harold Kroto et Richard Smalley reçurent en 1996 **le prix Nobel de chimie** pour leur rôle dans la découverte de cette nouvelle classe de composés.
(<http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1996/illpres>).



Fullerène 'Buckminster', C_{60}



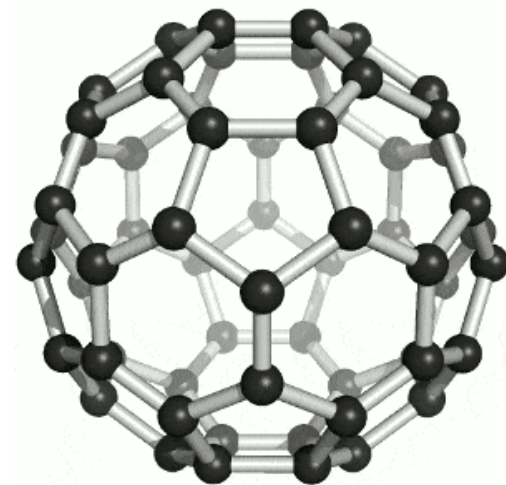
C_{70}



Le spectre de masse montre comment les pics correspondant au C_{60} et au C_{70} deviennent plus distincts quand les conditions expérimentales sont optimisées.

Les Fullerènes – Propriétés

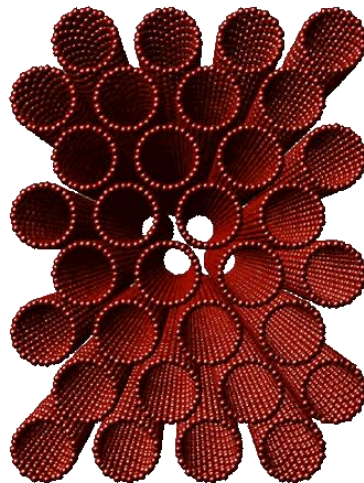
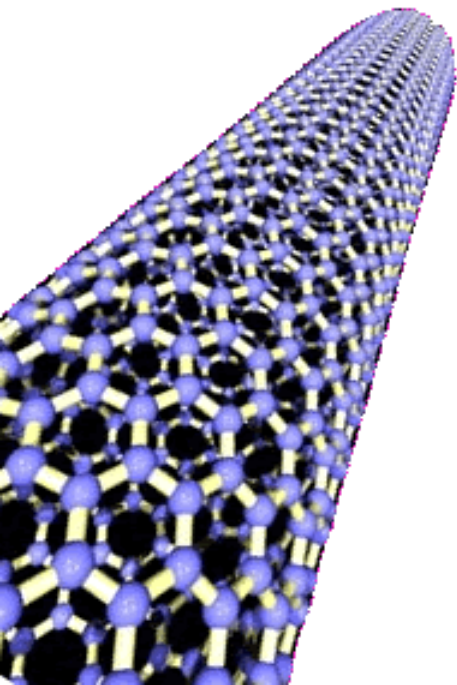
- C_{60} est formé de 20 cycles à six atomes et de 12 cycles à cinq atomes. Tous les atomes de carbone sont équivalents.
- Les fullerènes sont aussi présents dans la nature, mais seulement à l'échelle du ppm.
- Les bons solvants pour les fullerènes sont CS_2 et le toluène. Les fullerènes sont insolubles dans l'eau et stables à l'air.
- Sigma-Aldrich (2023) : 1 g C_{60} = 205.- SFr;
0.5 g C_{70} = 575.- SFr.



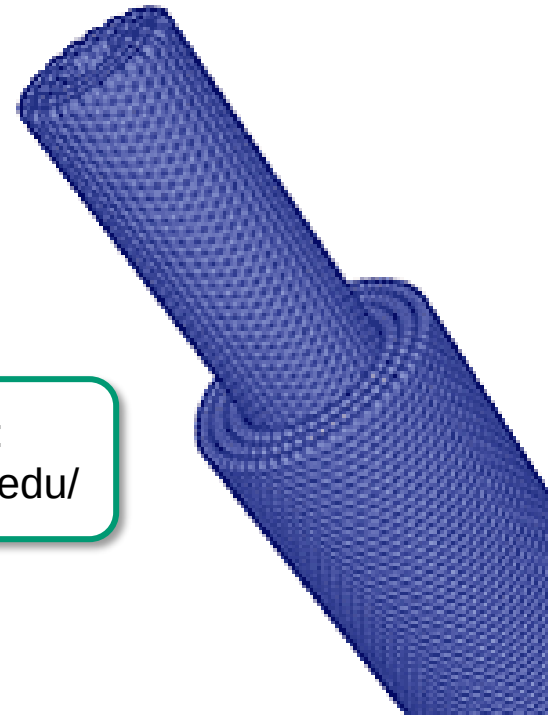
Solution of C_{60} in toluene

Les nanotubes de carbone – Histoire

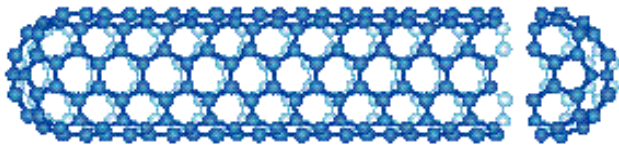
- Les nanotubes de carbone à plusieurs parois (multi-walled carbon nanotubes ; MWCN) furent découverts en 1991 par le microscopiste électronique japonais Sumio Iijima alors qu'il étudiait les matériaux déposés à la cathode lors de la synthèse de fullerènes par évaporation par décharge d'arc (*Nature* **1991**, 354, 56).
- 1993 : premier rapport à propos de nanotubes à paroi unique (single-walled carbon nanotubes ; SWNT), provenant également du laboratoire d'Iijima (*Nature* **1993**, 363, 606).



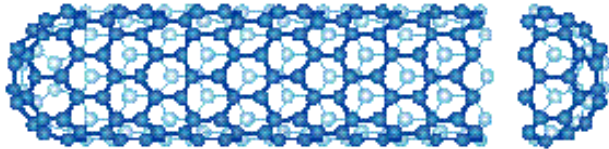
'The Nanotube Site' :
<http://nanotube.msu.edu/>



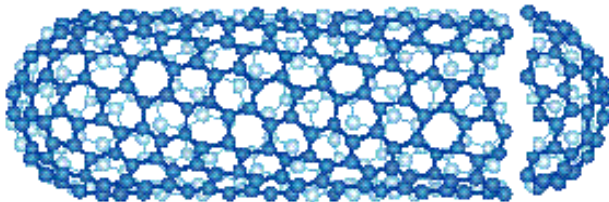
Les nanotubes de carbone – Structures



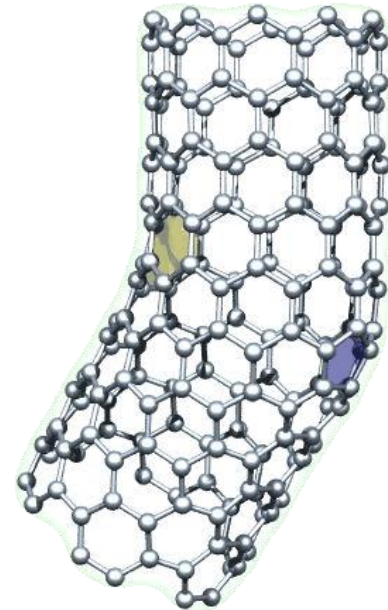
'Structure en fauteuil'



'Structure en zig-zag'



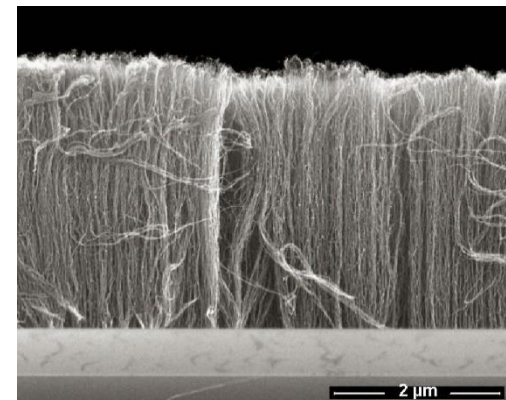
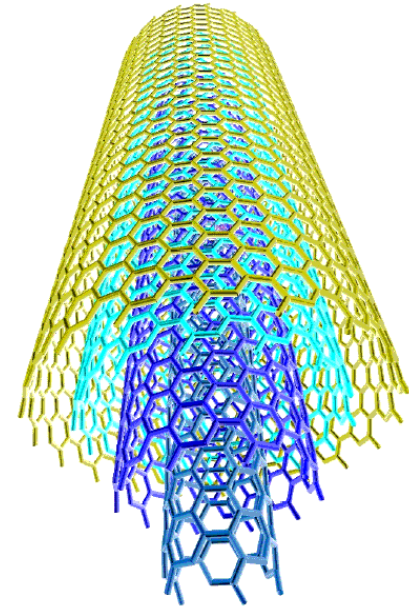
Structure chirale



Les défauts provoquent des coudes

Les nanotubes de carbone – Propriétés

- Les nanotubes peuvent être conducteurs ou semi-conducteurs suivant leur structure (ou même superconducteurs à basses températures).
- Les nanotubes de carbone ont une conductivité thermique très élevée.
- Les fibres de nanotubes sont très fort.
- Les tubes peuvent être remplis avec toutes sortes de matériaux comme par exemples des molécules biologiques.



Les nanotubes de carbone – Production

C&EN
CHEMICAL & ENGINEERING NEWS

BUSINESS

NOVEMBER 12, 2007 | VOLUME 85, NUMBER 46 | PP. 29-35

Carbon Nanotubes By The Metric Ton



Axunn

FREESTYLE Bayer's carbon nanotubes combined with epoxy resins by Nanoledge make Axunn's skis stronger.



Arkema

SCALED UP Arkema's carbon nanotube reactor can produce tens of metric tons per year.

Les nanotubes de carbone – applications

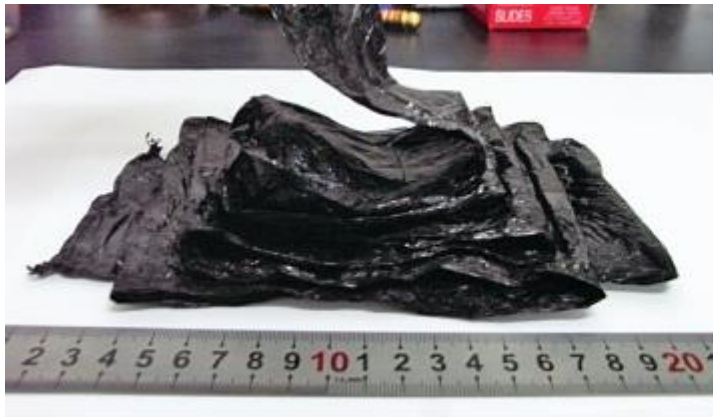
Latest News

Web Date: January 29, 2016

Strong, Stretchable Carbon Nanotube Films Surpass Kevlar And Carbon Fiber

Nanomaterials: Simple new method yields films of highly aligned, densely packed nanotubes

By *Prachi Patel*



[*Nano Letters* 2016, 16, 946](#)

Le graphène



Andre Geim



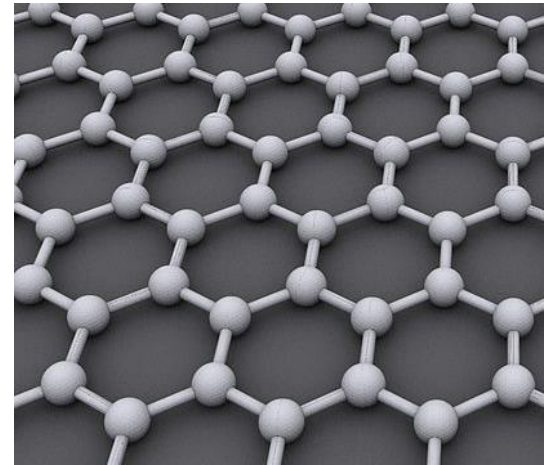
Konstantin Novoselov

Le Prix Nobel de physique 2010 fut attribué de manière conjointe à Andre Geim et Konstantin Novoselov *"pour des expériences révolutionnaires concernant le matériau bidimensionnel graphène"*.

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/

Le graphène

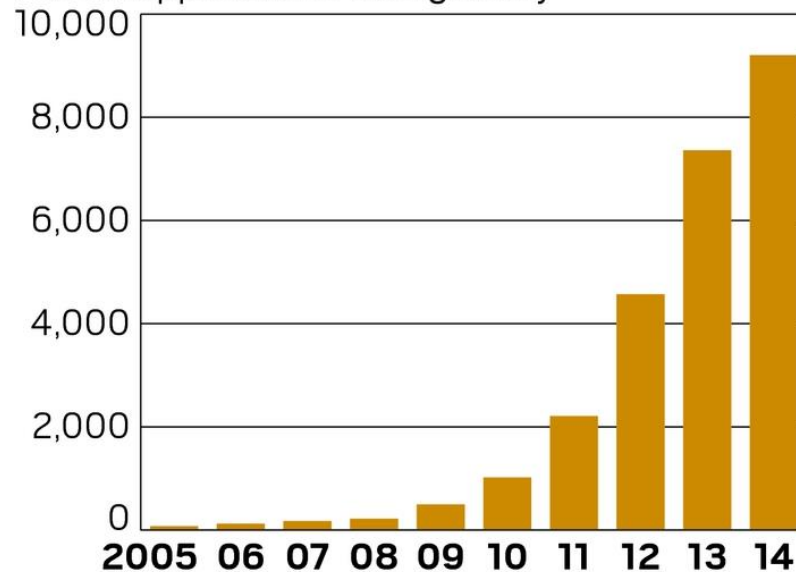
- Feuilles d'épaisseur monoatomique d'atomes de carbone d'hybridisation sp^2 .
- Première synthèse par Böhm en 1962.
- En 2004, Geim et Novoselov isolèrent des feuillets individuels de graphène en utilisant du ruban adhésif.
- Le graphène a une mobilité électronique remarquablement haute, et pourrait avoir d'autres propriétés physiques uniques.
- Il semble que le graphène soit l'un des matériaux les plus résistants jamais testé.
- De nos jours, le graphène est produit et vendu à plus grande échelle.



Graphene

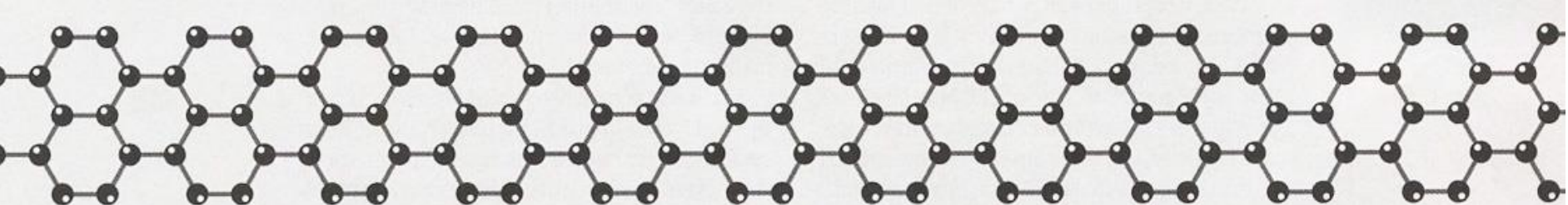


Patent applications filed globally



[C&EN April 11, 2016](#)

Graphene



Graphene by the numbers

- ▶ **\$30 million:** Expected worldwide sales of graphene in 2016
- ▶ **>\$220 million:** Expected worldwide sales of graphene in 2026

▶ **6:** How many times graphene is as effective at conducting electricity as copper

▶ **500:** The number of graphene-related patent families filed by Samsung

▶ **2003:** The year the University of Manchester's Andre K. Geim and Konstantin S. Novoselov first isolated

graphene using sticky tape

▶ **7:** The number of research papers published daily about graphene

▶ **\$1.1 billion:** The 10-year budget of the European Commission's Graphene Flagship

▶ **120%:** The amount graphene can be stretched

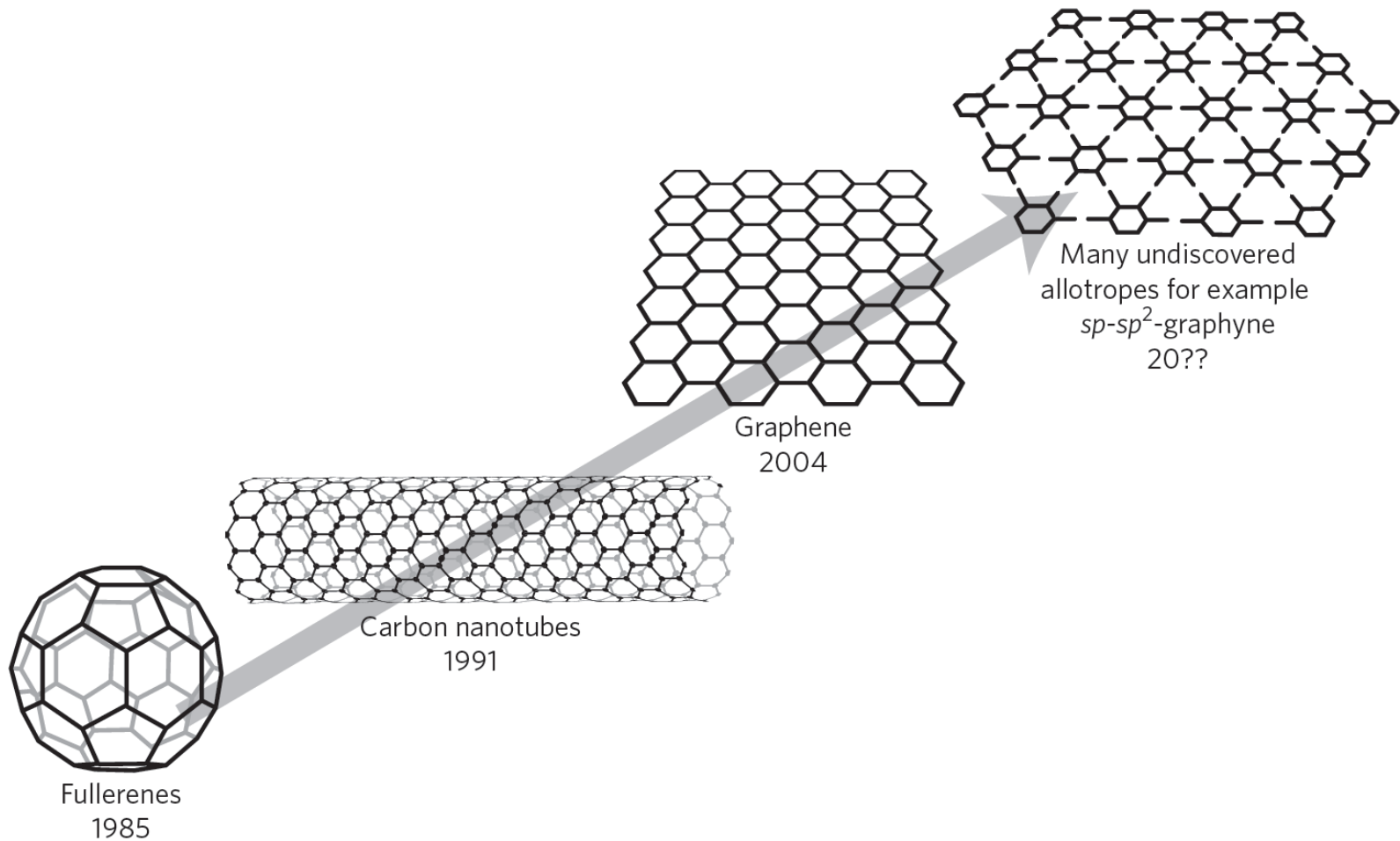
▶ **47%:** The share of graphene patents first filed by organizations in China

▶ **\$90 million:** The cost of building the U.K.'s National Graphene Institute at the University of Manchester

▶ **>26,000:** The number of graphene-related patents filed worldwide to date

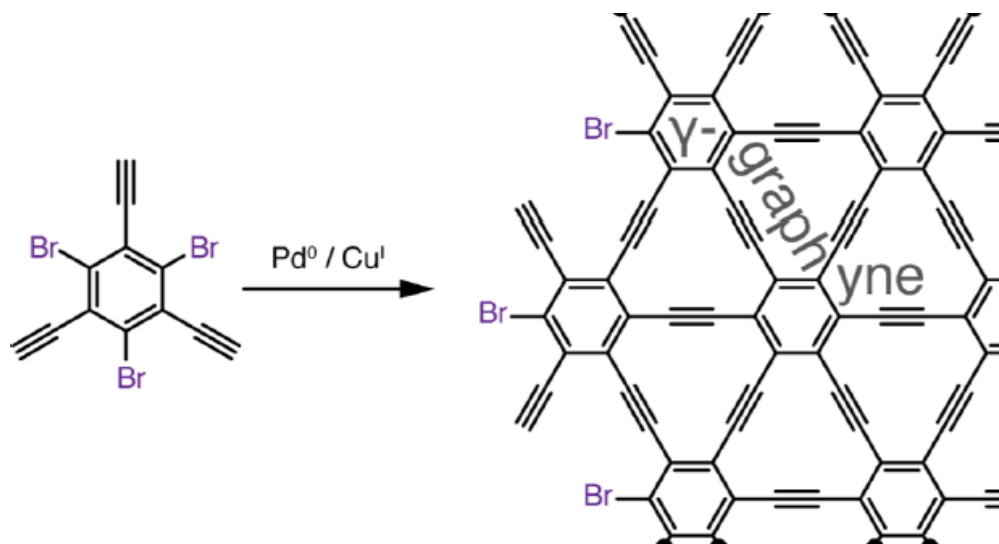
[C&EN April 11, 2016](#)

Quoi d'autre?

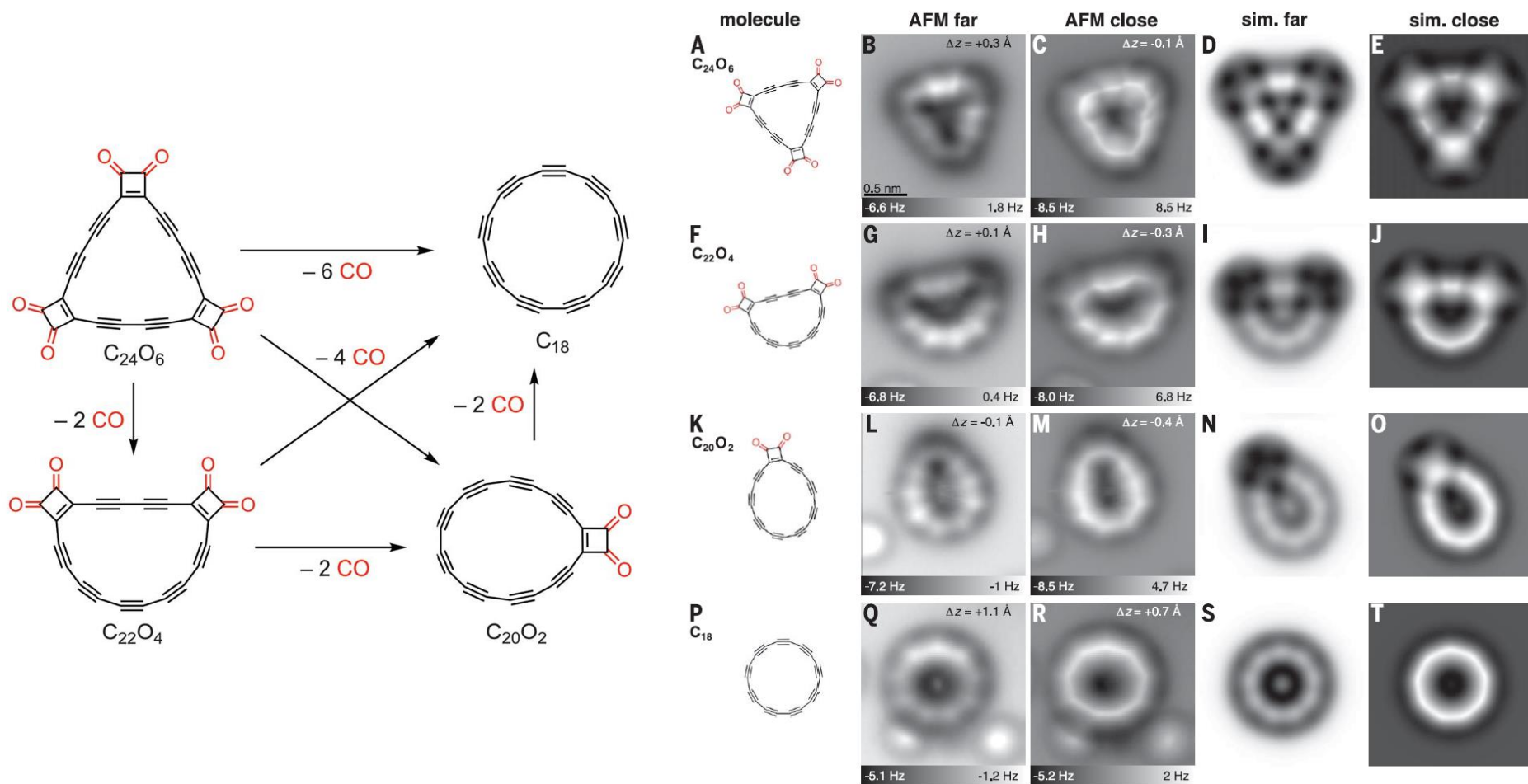


Graphyne

Scalable Synthesis and Characterization of Multilayer γ -Graphyne, New Carbon Crystals with a Small Direct Band Gap

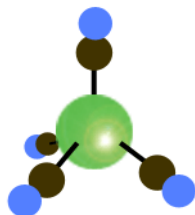
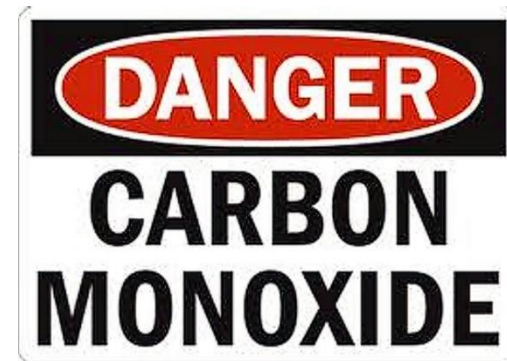


Cyclo(18)carbone

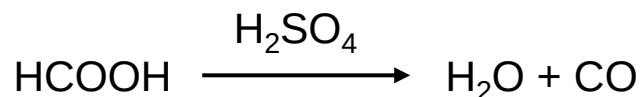


Le monoxyde de carbone (CO)

- Le monoxyde de carbone est un gaz inodore et incolore.
- CO est **très toxique** : il perturbe la distribution de l'oxygène du sang vers le reste du corps.
- CO est formé par oxydation incomplète du carbone. En laboratoire, CO peut être obtenu en faisant goutter de l'acide formique dans H_2SO_4 chaud.
- CO forme des complexes carbonyles avec énormément de métaux de transition. (→ 'Chimie organométallique')

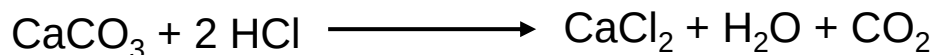


$\text{Ni}(\text{CO})_4$

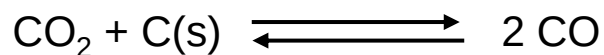


Le dioxyde de carbone (CO₂)

- CO₂ est un gaz inodore et incolore.
- Il est plus lourd que l'air et s'accumule au fond des pièces fermées → danger de suffocation.
- En laboratoire, CO₂ peut être obtenu par réaction de carbonates avec de l'acide :



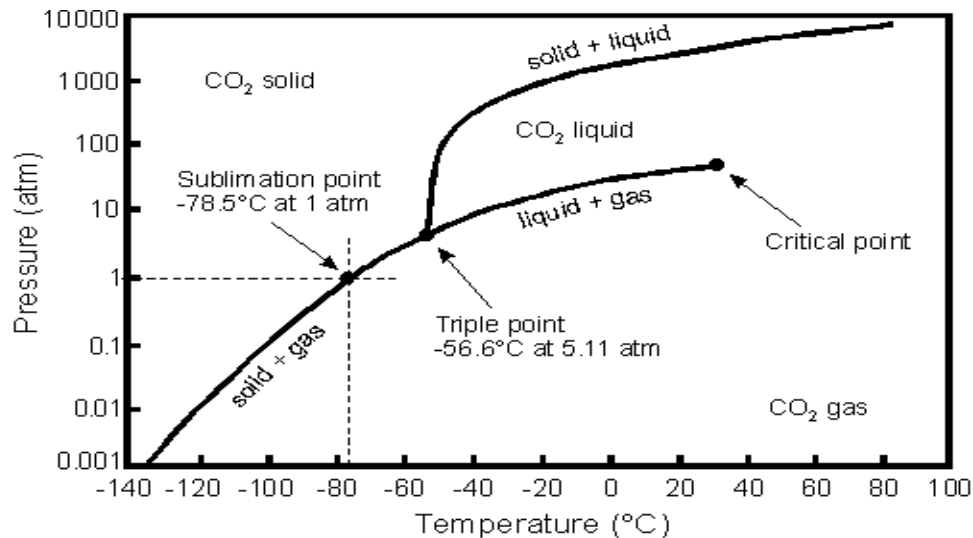
- CO₂ très stable chimiquement. De puissants réducteurs sont capables de réduire CO₂ (Na, Mg).
- Entre CO, C et CO₂, il existe '**l'équilibre de Boudouard**' :



À basse température, l'équilibre est du côté de CO₂ → CO est métastable à température ambiante!

Le CO₂ supercritique (SCO₂)

- Le point critique de CO₂ est à **$T = 31\text{ °C}$** et **$p = 74\text{ bar}$** .
- SCO₂ est utilisé pour des procédés d'extraction à l'échelle industrielle (p.ex. decaféination).

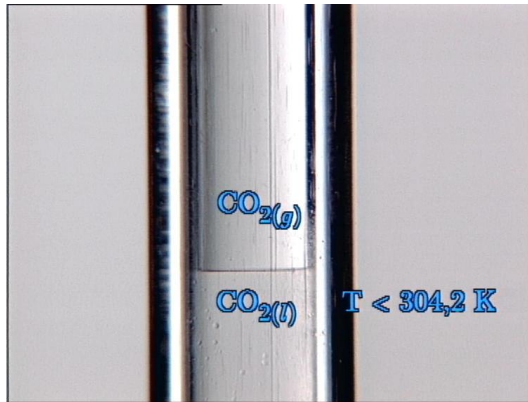


Pressure-Temperature phase diagram for CO₂.

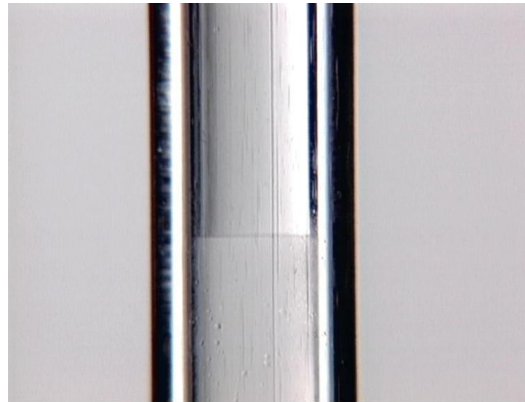


Usine d'extraction de 2 x 400 l pour SCO₂.

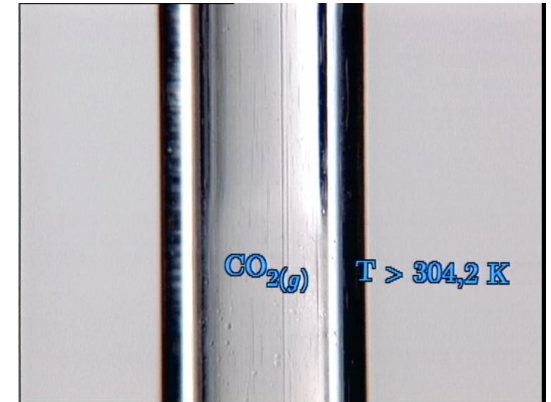
Le point critique



En-dessous de 304 K,
les phases liquide et
gazeuse coexistent.



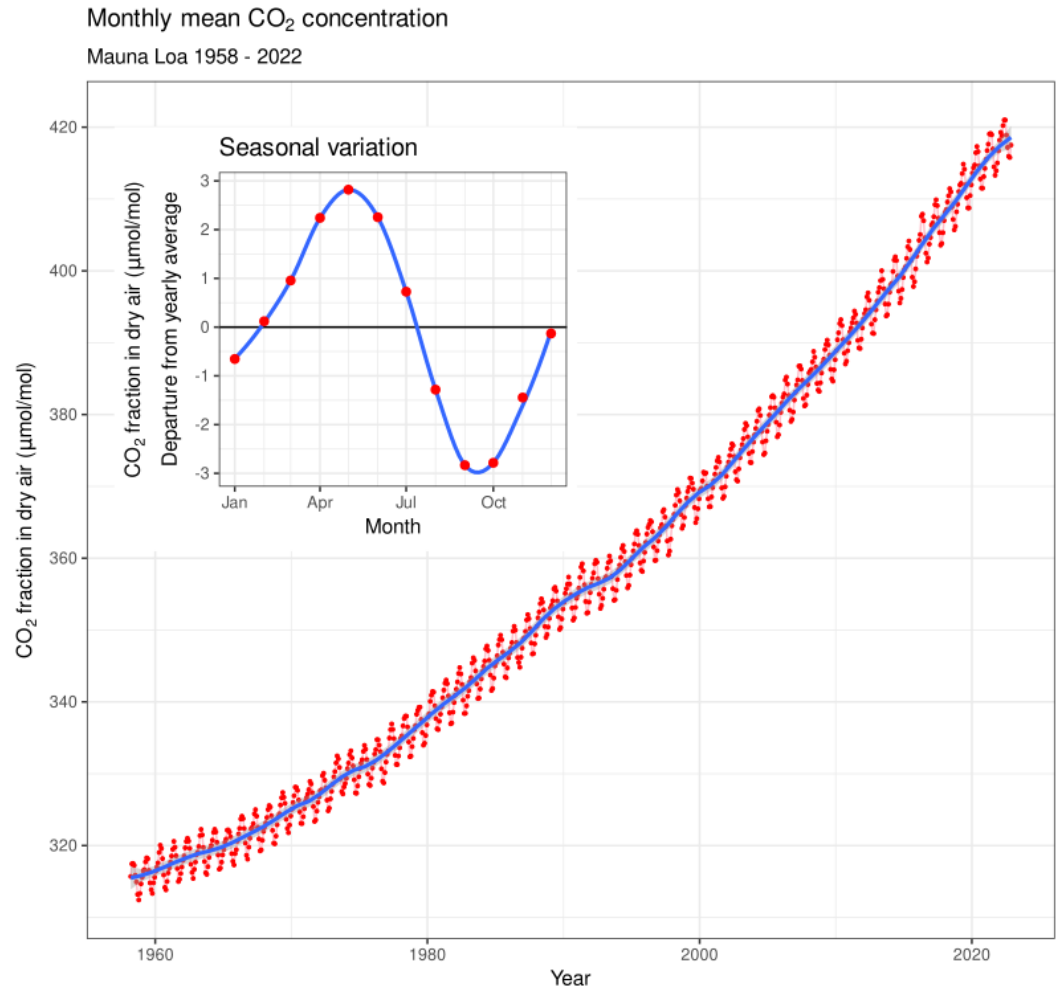
En chauffant, le
ménisque se rehausse
et devient moins net.



Quand la température
critique de CO₂ (304 K)
est dépassée,
l'interface disparaît.

Le dioxyde de carbone et l'environnement

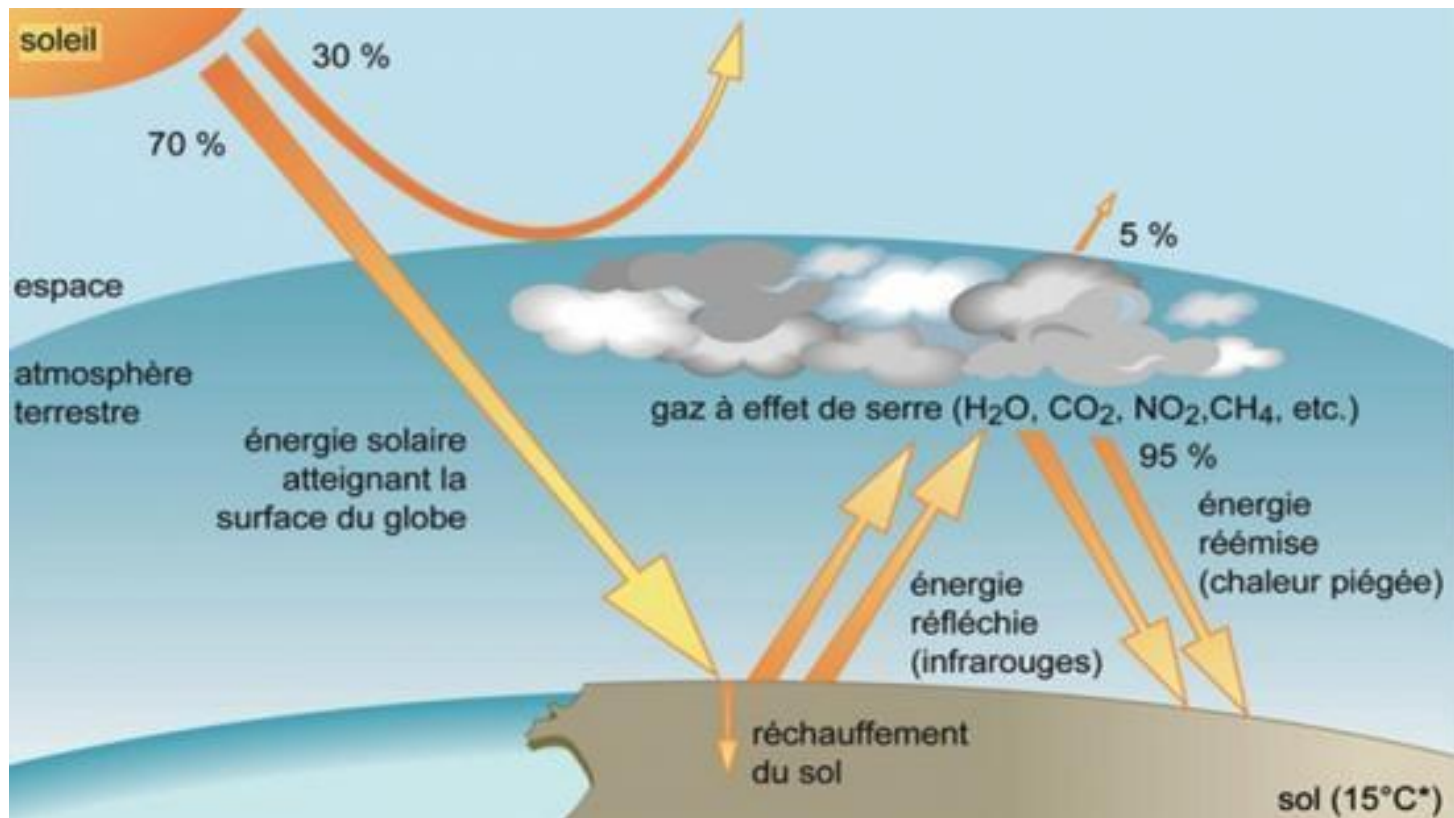
L'air contient > 0.04 vol % CO₂
(> 400 ppm)



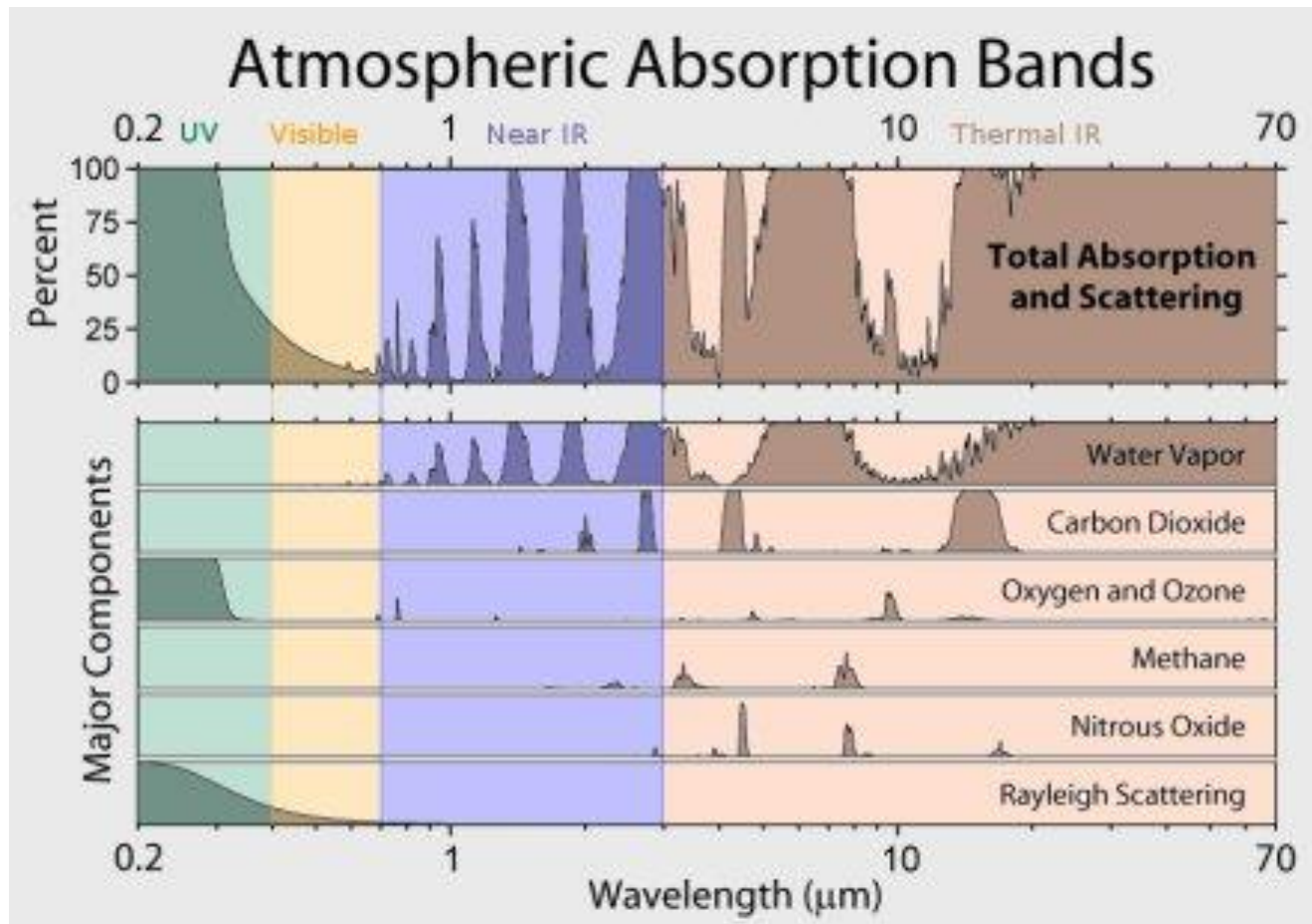
Data : Dr. Pieter Tans, NOAA/ESRL (<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>) and Dr. Ralph Keeling, Scripps Institution of Oceanography (<https://scrippsco2.ucsd.edu/>). Accessed 2022-12-19 <https://w.wiki/4ZWn>

‘La courbe de Keeling’

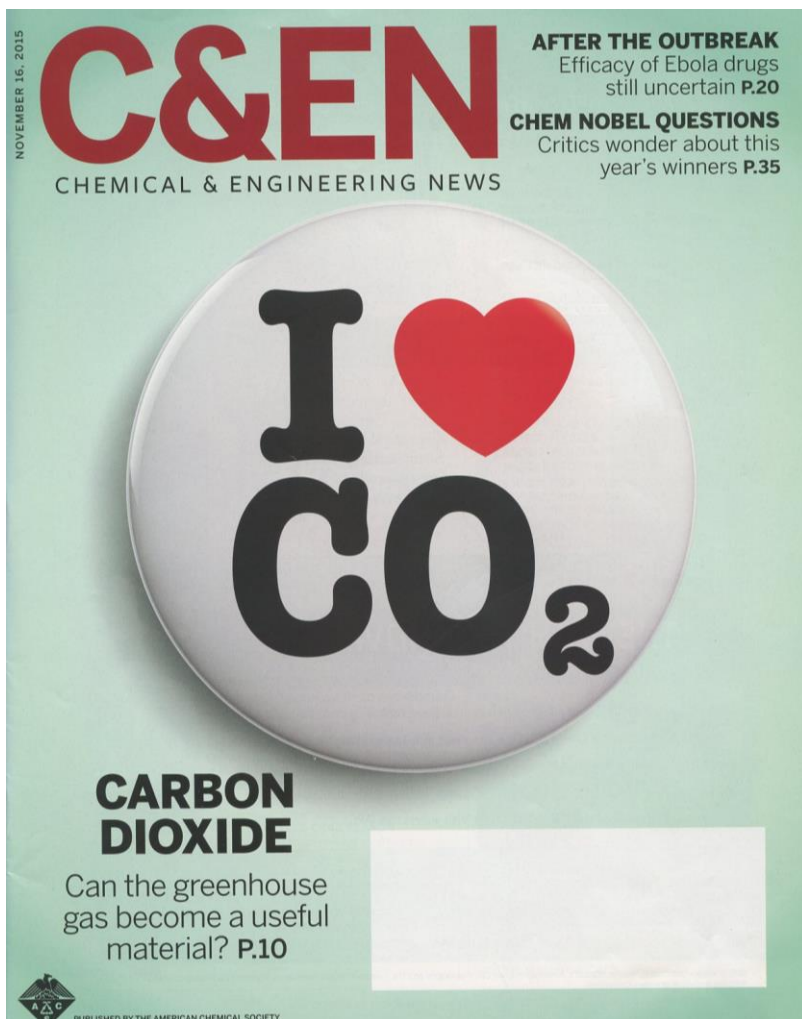
Effet de serre



Effet de serre

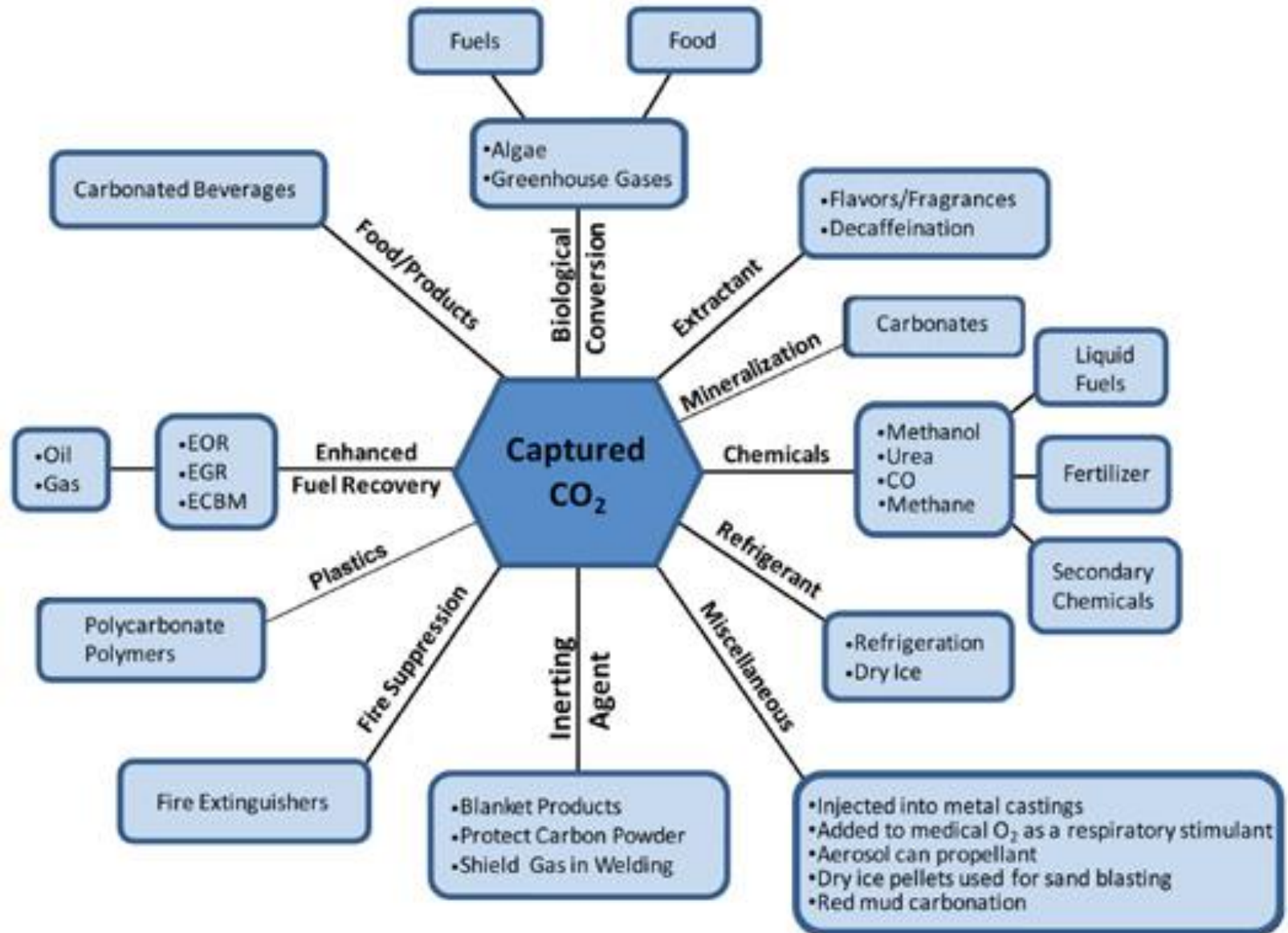


L'utilisation de CO₂



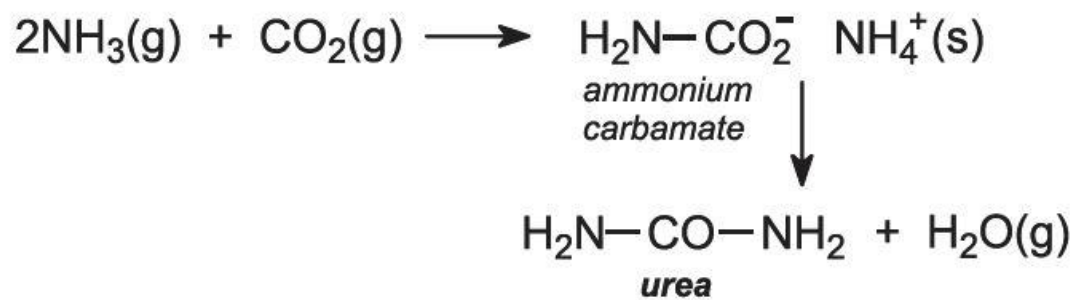
C&EN November 16, 2015

L'utilisation de CO₂



L'utilisation de CO₂ – synthèse de l'urée

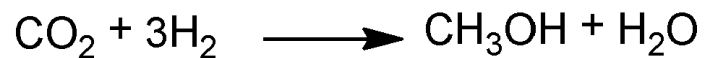
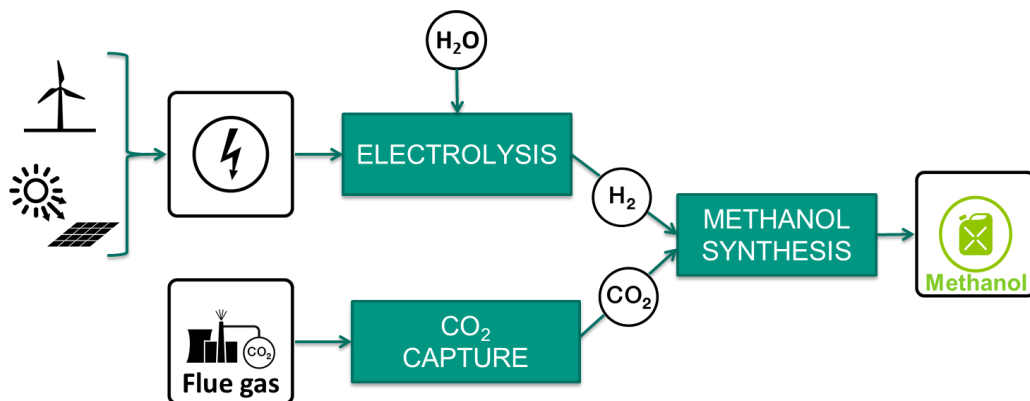
Le procédé Bosch-Meiser



~ 200 °C / 200 bar



L'utilisation de CO₂ – synthèse de méthanol



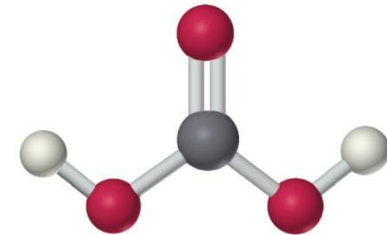
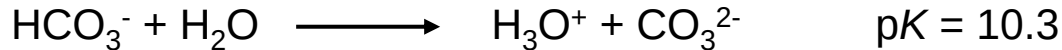
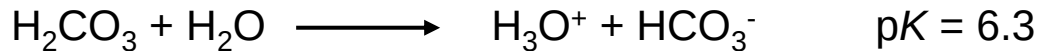
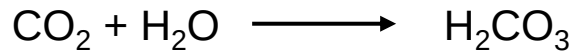
WORLD'S LARGEST CO₂-TO-METHANOL PLANT STARTS PRODUCTION

(October 2022)

[→ link](#)

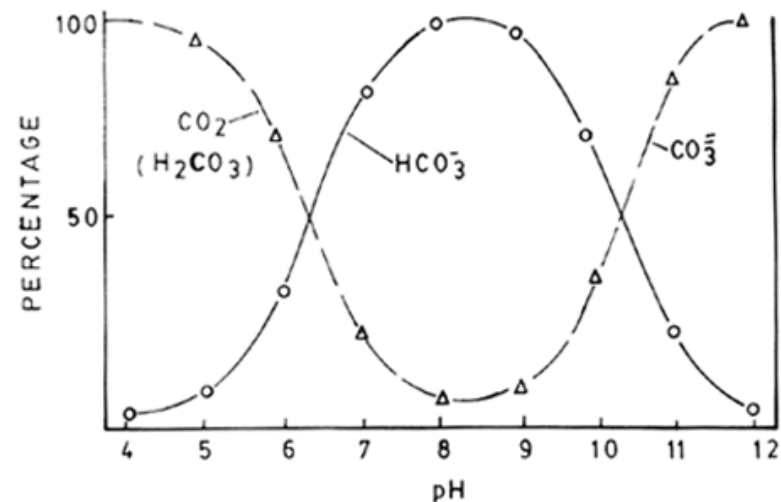
L'acide carbonique

- CO_2 est l'anhydride de l'acide carbonique, H_2CO_3 . Une solution aqueuse de CO_2 est légèrement acide (pH = 4-5). Les équilibres suivants sont impliqués :



Carbonic acid

- Le premier équilibre est presque entièrement déplacé vers la gauche : 99.8 % des molécules sont sous forme de CO_2 dissout.
- Deux types de sels : anions HCO_3^- ('**bicarbonates**') et anions CO_3^{2-} ('**carbonates**').



L'acide carbonique

CO₂ behaves as an acid



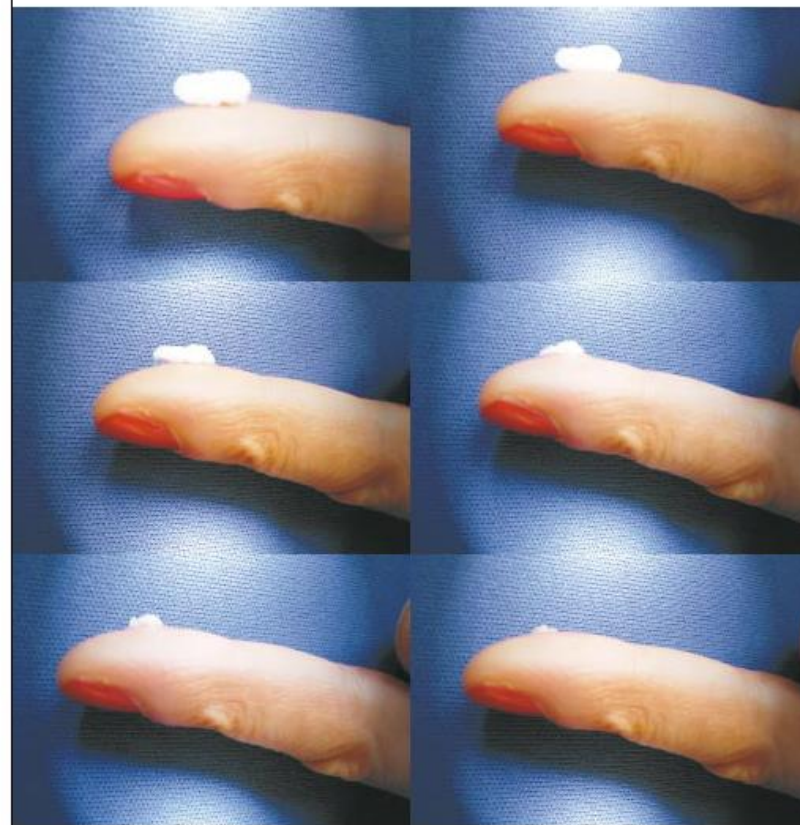
<http://www.youtube.com/watch?v=nGZ8j2wHUrs>

Stabilité de l'acide carbonique

- Pendant longtemps on a cru qu'il était impossible d'isoler de l'acide carbonique pur.
- Des chimistes sont parvenus à l'isoler et à le caractériser. H_2CO_3 peut même être sublimé et condensé, ce qui démontre sa stabilité en phase gazeuse.
- Sa décomposition est catalysée par l'eau. C'est un procédé auto-catalytique.

[Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 892.](#)

Carbonic Acid (H_2CO_3) on the Finger Tip



Decay of carbonic acid (H_2CO_3) in an ice matrix on warming from the temperature of liquid nitrogen (77 K) on the finger tip of Ingrid Kohl over a period of about two minutes. More about this on the following pages.

Les carbures

Les carbures sont des composés formés entre le carbone et des métaux ou semi-métaux → le carbone est le partenaire le plus électronégatif. Trois classes de carbures peuvent être distinguées :

- **Les carbures ioniques**

Sont formés avec les métaux les plus électropositifs. Ils peuvent être hydrolysés pour former des hydrocarbures. Les carbures ioniques les plus communs contiennent un ion C_2^{2-} (CaC_2).

- **Les carbures covalents**

Sont formés avec des éléments d'électronégativité comparable. SiC est très dur (structure similaire à celle du diamant) et très résistant chimiquement.

- **Les carbures métalliques**

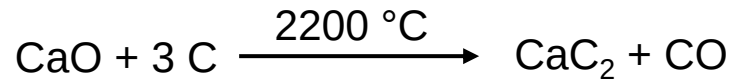
Le carbone se loge dans les trous du réseau métallique. Ils sont très durs et possèdent des points de fusion élevés (p.ex. WC, Pf. $\sim 2700^\circ\text{C}$).



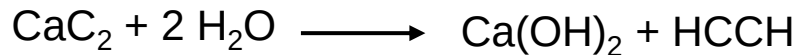
Ciseaux en WC
(<http://www.finescience.com/fst/misc/tungsten.html>)

Le carbure de calcium

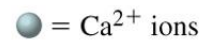
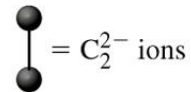
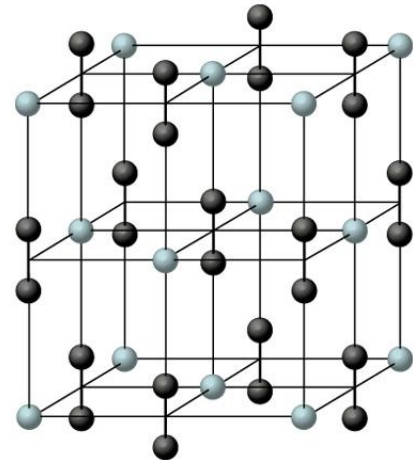
- CaC_2 est produit à grande échelle à partir de CaO et C :



- Il est en grande partie utilisé pour la production d'acétylène :



- CaC_2 cristallise en une structure de type NaCl déformée.



CaC_2



'lampe à carbure'



Le disulfure de carbone (CS₂)

- Le disulfure de carbone pur est un liquide incolore à l'odeur agréable (ressemblant à celle du chloroforme). Le disulfure de carbone impur qui est généralement utilisé est un **liquide jaunâtre et puant**.
- Il fut un produit chimique industriel important en raison de sa capacité à dissoudre les graisses, les caoutchoucs, le phosphore, le soufre, et d'autres éléments (p. ex. C₆₀).
- Le disulfure de carbone s'évapore à température ambiante, et le gaz est plus de deux fois plus lourd que l'air.
- Le disulfure de carbone forme aisément des mélanges explosifs avec l'air et prend feu très facilement.

