

Introduction

Une approche de la chimie inorganique

La chimie inorganique est la partie de la chimie qui traite principalement des corps tirés du règne minéral, par opposition à la chimie organique qui traite, évidemment, des composés organiques. La séparation entre ces deux domaines n'est pas aussi claire que l'indique le préfixe privatif qui semble définir l'inorganique à partir de l'organique, laissant à cette dernière ce que la première ne retiendrait pas. Le découpage n'est pas aussi tranché car bien des composés sont à la frontière de ces deux domaines de la chimie [MEN 69].

On peut proposer une parabole pour illustrer ce partage : en effet, au fil des décennies, la science a progressé et a creusé dans la mine du savoir des galeries qui ont suivi des filons qui ont fini par se rejoindre alors qu'elles creusaient initialement pour des savoirs différents. C'est ce qui pourrait caractériser les différentes branches de la chimie qui, au fil du temps, ont convergé.

La définition la plus généraliste est de proposer que la chimie inorganique s'intéresse à tous les composés non organiques formés à partir de l'ensemble des éléments de la classification périodique.

Une partie de ce domaine peut être un inventaire qui donne la structure et les propriétés ainsi que la réactivité, les applications et les méthodes d'obtention des éléments et de leurs dérivés les plus simples ou les plus sophistiqués.

Cette vision conduit à une présentation que l'on développe en fonction de l'intérêt que présentent les composés dans la compréhension de la partie de la chimie que l'on pratique. Aussi, la présentation de tous ces éléments avec tout ce qui s'y rattache est toujours un défi, car tout dire serait difficile et reviendrait à plagier les encyclopédies, mais définir des limites précises l'est tout autant.

De nombreux ouvrages proposent ces descriptions riches et passionnantes qui nous font aimer la chimie [ANG 07] mais, notre objectif n'est pas ce type de descriptions.

Dans cet ouvrage, ce type d'inventaire est omis car des bases de données fiables et complètes existent, par exemple dans le *Handbook of Chemistry and Physics* [HAY 15] que l'on devrait toujours avoir à portée de main. Il a d'ailleurs été utilisé pour des raisons d'homogénéité comme source de la plupart des données proposées.

Un des objectifs de ce travail est de proposer des données faciles à retrouver et fiables. Aussi, nous proposons des liens vers des sites reconnus et vers des documents faciles à consulter dans le milieu scientifique.

Cet ouvrage a été imaginé en utilisant le logiciel VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*) car il n'est pas simple de proposer des représentations de qualité et de pouvoir créer les figures qui paraissent les plus représentatives sans un outil performant [MOM 11].

L'ensemble des structures citées est extrait de la base de données en libre accès *Crystallography Open Database*¹, très complète avec plus de 376 000 entrées. On retrouve ces structures en partie dans le *Handbook* [HAY 15], dans différents ouvrages ou publications ou dans d'autres bases de données que nous avons consultées pour consolider les données proposées.

Un bref historique permet de constater que la branche la plus ancienne de la chimie inorganique est sans conteste la métallurgie qui débute 2 500 ans avant notre ère, chez les Égyptiens. En effet, ils pratiquent l'extraction minière pendant que l'Europe est à l'âge du bronze et que les habitants débutent l'extraction et le traitement des minerais créant des alliages de cuivre et d'étain.

Commence alors l'âge du bronze qui est une période essentielle caractérisée par l'utilisation des métaux mais surtout par le développement de la métallurgie et des techniques nécessaires pour l'obtention du bronze (alliage de cuivre et d'étain).

La métallurgie étudie les métaux, leur élaboration, leurs propriétés, leurs traitements, par extension, on désigne ainsi l'industrie de la fabrication des métaux et des alliages, qui repose sur la maîtrise de cette science. Cette métallurgie naissante nécessite un savoir-faire de l'art du feu, acquis avec la cuisson de la céramique. En effet, pour extraire un métal d'un minerai, il faut maîtriser les fours à haute température car le cuivre fond à 1 085 °C même si son addition avec l'étain abaisse fortement le point

1. Disponible à l'adresse : <http://www.crystallography.net/>.

de fusion. La métallurgie du fer, qui suit celle du cuivre, nécessite une température plus élevée puisqu'il fond à 1 538 °C ce qui explique la chronologie entre l'âge du bronze et du fer.

Ce sont beaucoup de savoirs empiriques sur les métaux qui sont acquis et transmis et qui feront naître l'alchimie avec ses chimères qui restent dans l'inconscient collectif et sont souvent rattachées à la chimie. Le meilleur exemple est la pierre philosophale permettant la transmutation des métaux (évidemment du plomb en or) mais les alchimistes sont allés plus loin en imaginant la panacée (ce remède universel) ainsi que de l'élixir de longue vie devenu plus prosaïquement, de nos jours, l'eau-de-vie.

La chimie telle que nous la connaissons commence par la construction de la classification périodique des éléments et l'on peut proposer Lavoisier comme point initial car il est un des premiers chimistes expérimentaux.

Sur la pratique et la définition de la chimie, Lavoisier s'exprime ainsi :

« La détermination du poids des matières et des produits, avant et après les expériences, étant la base de tout ce qu'on peut faire d'utile et d'exact en chimie, on ne saurait y apporter trop d'exactitude. La première chose, pour remplir cet objet, est de se munir de bons instruments. On ne peut se dispenser d'avoir, pour opérer commodément, trois excellentes balances...

La chimie, en soumettant à des expériences les différents corps de la nature, a pour objet de les décomposer et de se mettre en état d'examiner séparément les différentes substances qui entrent dans leurs combinaisons. » [DE 69]

Ces quelques phrases rappellent l'essentiel, le fait que la chimie est d'abord expérimentale, et le fondamental, le fait que les corps peuvent être décomposés en substances simples. Ces deux notions conduiront au travail de construction de la classification périodique.

La classification périodique des éléments n'a pas permis historiquement d'expliquer les propriétés des éléments puisqu'elle n'existe que depuis à peine plus d'un siècle si l'on considère que Moseley y a apporté les dernières modifications. C'est l'inverse qui s'est produit, les propriétés des éléments déterminées expérimentalement ont permis par approches successives à la communauté des chimistes du XVII^e siècle de construire cette classification actuellement omniprésente.

La chimie inorganique est à la croisée de nombreuses chimies et ce domaine mène souvent aux cristaux et à la compréhension de leurs empilements plus ou moins complexes mais toujours surprenants. Aussi, l'ensemble des éléments présentés dans cet ouvrage devrait permettre de mieux comprendre la structure des cristaux parfaits (les défauts ne seront pas traités).

C'est grâce à l'utilisation de la classification périodique, la connaissance de la nature des liaisons, des notions de symétrie, à la compréhension des diagrammes de phases binaires, que les cristaux paraissent moins énigmatiques.

Cet ouvrage a pour objet, à partir d'observations, de présenter de façon empirique les structures des principaux composés cristallins et de s'appuyer sur la classification pour mieux comprendre leur structure et de la lier, lorsque c'est possible, à des propriétés de ces cristaux.

Nous avons donc choisi de proposer des chapitres que l'on peut consulter sans ordre précis mais en fonction des besoins de données, des envies de replonger dans un domaine de la connaissance ou du plaisir à confronter son savoir à celui d'un écrit. Ces connaissances seront présentées à partir d'observations et, d'une manière plus empirique que théorique, avec des exemples et des représentations pour visualiser les différentes propriétés décrites.

Le premier chapitre présente une lecture de la classification qui s'appuie sur les caractéristiques des atomes et des ions (électronégativité, potentiel d'ionisation, énergie de fixation électronique, etc.). Il apporte une vision globale et originale de la classification en donnant des clés de lecture simples et efficaces.

Le deuxième chapitre développe les bases de la cristallographie à partir d'observations et d'analyses toujours empiriques de la structure des métaux. Il se termine par la description de diagrammes de phases binaires qui permettent d'associer les structures aux propriétés et qui donne quelques bases de la métallurgie.

Le troisième chapitre présente des cristaux types en fonction de la complexité de leur formule chimique et de la complexité des empilements. On étudie les cristaux binaires de type MX (CsCl, NaCl, ZnS sphalérite et wurtzite et NiAs) puis MX₂ (CaCl₂, Li₂O, TiO₂, CdI₂ et CdCl₂) à travers des représentations qui les décrivent de façon simple. Pour finir, nous présentons les cristaux ternaires de type pérovskite (SrTiO₃) et spinelle (MgAl₂O₄).

La mémoire visuelle est largement sollicitée et des notions comme l'ionicité ou la disponibilité spatiale permettent une approche simple et efficace de la structure et de la nature des liaisons dans les cristaux.