

Chap 2 : Les propriétés chimiques et physiques de SeO_2

2-1. Introduction :

Chaque matériau a des propriétés physico-chimiques qui lui sont spécifiques. La connaissance des propriétés physico-chimiques du SeO_2 permet de prévoir ses applications potentielles, l'électriques, la fabrication des pigments, l'industrie de verre, la métallurgie, l'application en biologique et agricole, l'oxydation de catalyseur [24]. Les propriétés mécaniques, physiques et chimiques permettent de comprendre l'utilisation du SeO_2 . Le SeO_2 peut être utilisé dans la production d'électricité, le verni des bois et le virement des couleurs.

2-2. Propriétés électriques du SeO_2 :

En 600 ans, Thalès de Milet décrit le phénomène de l'électricité statique quand il frotta un morceau d'ambre (une oléorésine, une sorte de pierre) avec un tissu et il a constaté que l'ambre attiré des petits objets légers comme de la poussière, de la paille [25]. Pour électriser un corps il suffit de contraindre un ou plusieurs électrons à quitter momentanément leurs atomes ou amener quelques atomes à capter un ou plusieurs électrons supplémentaires. En 1729, S. Gray avait découvert que les métaux transportent les charges électriques mais pas les isolants [26]. En 1897, en étudiant les décharges électriques entre deux électrodes placées dans un tube sous vide, J. Thomson détecte des charges négatives, qui sont nommées « électron » ; il en déduit que les charges étaient au moins 1000 fois plus légers que l'ion d'hydrogène (le proton). Un mouvement d'ensemble de porteur de charges électriques ou électron engendre un courant électrique déplaçant en sens inverse des électrons. Depuis lors, la compréhension des ces phénomènes et son utilisation dans la vie deviennent de plus en plus performant. De nos jours, des centrales d'énergie comme les centrales solaires, les centrales thermiques, les centrales nucléaires, les centrales électriques ont été construit pour produire de l'électricité. Cette électricité produite est consommée par les trains, les ordinateurs, les voitures, les portables, les ampoules, les réfrigérateurs etc.

2-2-1 La conductivité des électrolytes du SeO_2 :

Une quantité des cristaux du SeO_2 est dissous dans l'eau et il conduit à l'acide sélénieux (H_2SeO_3), la conductivité spécifique de l'eau est égale à $K = 9,2 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C [27]. L'étude de la conductance électrique de la solution d'acide sélénieux est étroitement liée à la préparation de ces sels (sélénites par exemple Na_2SeO_3), qui possèdent des propriétés semi-conductrices, opto-électriques et magnétiques. On remplace le solvant H_2O par le D_2O (l'oxyde de Deutérium), on obtient le D_2SeO_3 . Le D_2O a une densité, une viscosité et une

permittivité différentes de celle de H_2O , il permet d'étudier l'influence de l'effet isotopique du SeO_2 sur la conductivité électrique. La conductivité du D_2O est de $K = 3,8 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25°C [27].

L. Vlaev et al ont Préparé sept échantillons de solution de H_2SeO_3 de concentration variant de $4,7910^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3$ à $3,810^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$ et de D_2SeO_3 de $5,1710^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3$ à $4,110^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Les mesures ont été effectuées à la plage de température variant de 12 à 45°C par intervalle de 5°C à la pression atmosphérique. La température a été maintenue avec une précision de $\pm 0,05^\circ\text{C}$ [27] en utilisant un thermostat. Les conductivités spécifiques de ces solutions ont été mesurées à l'aide d'un conductimètre. Le conductimètre est un appareil électronique qui permet de mesurer une force ionique d'une solution ou la conductance.



Figure 12 : Un conductimètre [23]

Le conductimètre permet aussi d'enregistrer les valeurs de la conductance suivant la température pour chaque concentration considérée.

Concentration H_2SeO_3 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	Température ($^{\circ}\text{C}$)	12	15	20	25	30	35	40	45
0,0479	Conductance du H_2SeO_3 ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$)	70,09	73,01	77,71	81,89	85,65	89,1	92,12	94,63
0,0383		76,76	80,16	85,25	89,82	93,99	97,65	101,17	103,92
0,0287		86,35	90,18	96,1	101,31	106,02	110,38	114,21	117,34
0,0192		101,1	105,46	112,79	119,06	124,8	130,03	134,73	138,38
0,0096		130,83	136,89	146,24	154,75	162,64	169,91	176,33	182,03
0,0057		155,75	162,89	174,22	184,67	194,34	203,22	211,24	218,38
0,0038		177,28	185,64	198,69	210,7	222,19	232,64	242,3	250,91
Concentration D_2SeO_3 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	Conductance du D_2SeO_3 ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$)								
0,0517		31,36	33,02	35,64	33	40,21	42,14	43,98	45,52
0,0414		34,51	36,37	39,25	41,89	44,32	46,53	48,57	50,27
0,031		39,05	41,11	44,43	47,44	50,23	52,77	55,03	57,04
0,0207		46,4	48,86	52,85	56,43	59,74	62,78	65,54	67,96
0,0104		62,03	65,41	70,72	75,56	80,1	84,25	88,02	91,4
0,0062		75,93	80,03	86,63	92,67	98,23	103,38	108,13	112,4
0,0041		89,01	93,84	101,69	108,82	115,46	121,74	127,74	132,37

Tableau 2:1 Valeurs de conductance équivalente ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$) de H_2SeO_3 et du D_2SeO_3 à différentes concentrations et températures

Dans ce tableau, Pour une température donnée, la conductance varie inversement en fonction de la concentration de H_2SeO_3 et D_2SeO_3 .

Cette expérience permet d'étudier et de comparer la relation entre la conductivité électrique en fonction de la température et de la concentration ($K = f(T, C)$), ainsi que les caractéristiques cinétiques et la mobilité des ions dans ces solutions.

Les valeurs obtenues (voir Tableau 2-1) permettent suivre l'évolution de la conductance de la solution du H_2SeO_3 et du D_2SeO_3 en fonction de la température en faisant varié la concentration :

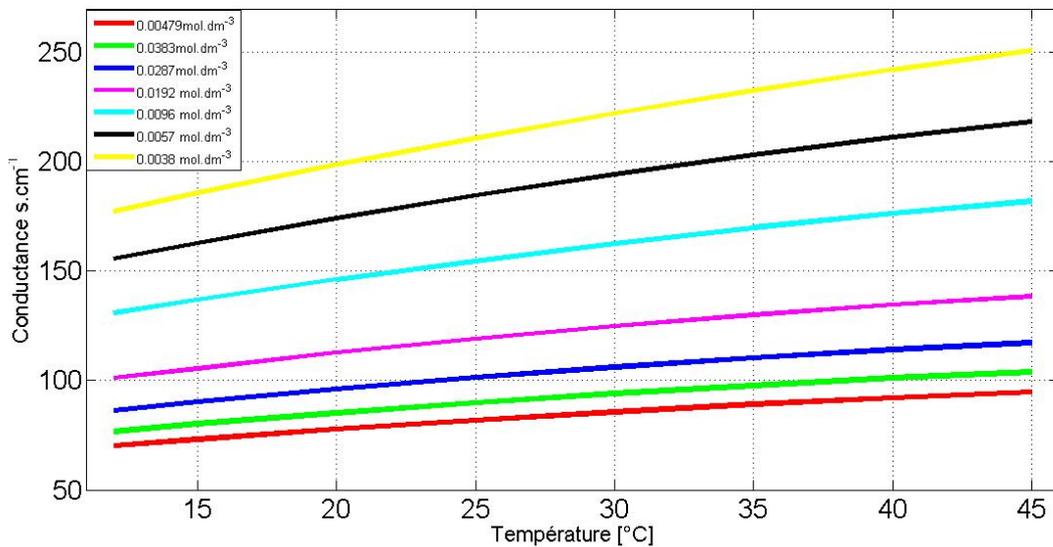


Figure 13 : Conductivité spécifique de la solution du H_2SeO_3 en fonction de la température et de la concentration

On observe sur la figure 11, pour chaque concentration prise de la solution du H_2SeO_3 , l'augmentation de la température est plus importante que celle de la conductance. On note aussi plus que la concentration de la solution du H_2SeO_3 diminue plus que la conductance augmente.

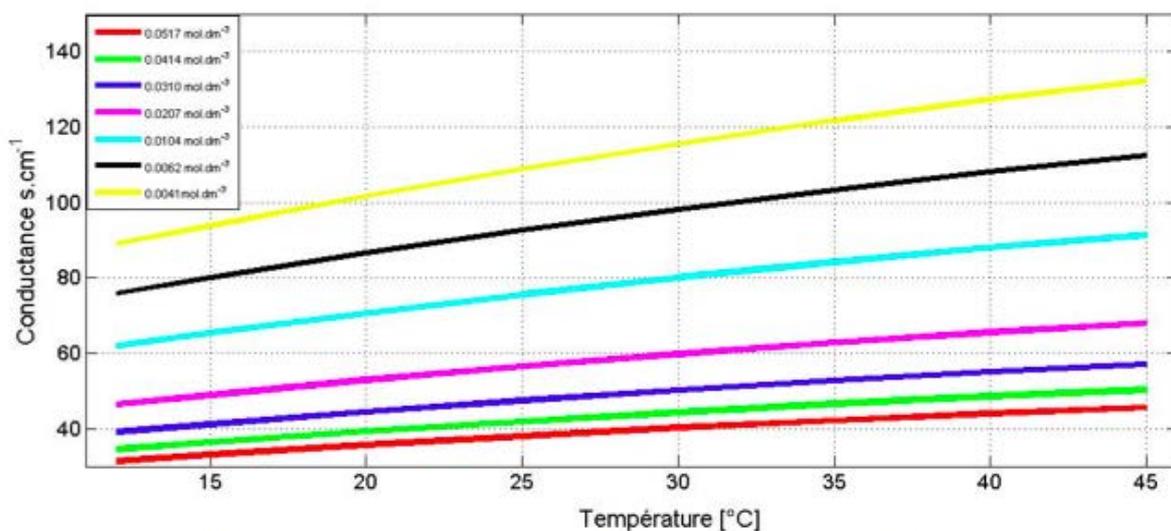


Figure 14 : Conductivité spécifique de la solution du D_2SeO_3 en fonction de la température et de la concentration

Pour chaque concentration de la solution du D_2SeO_3 considérée, l'augmentation de la température est plus importante aussi que celle de la conductance. La diminution de la concentration du D_2SeO_3 engendre une augmentation de la température et de la conductance (figure 12).

Traçons la conductance en fonction de la concentration du H_2SeO_3 et du D_2SeO_3 à la température $45^\circ C$ voir la figure 13.

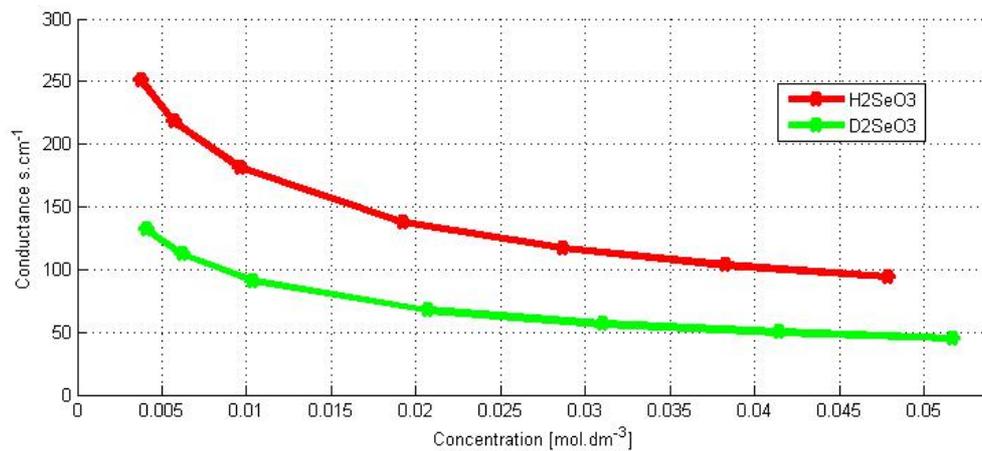


Figure 15 : Conductance de H_2SeO_3 et D_2SeO_3 en fonction de la concentration à la température 45°

A la température $45^\circ C$, lorsque les concentrations du H_2SeO_3 et du D_2SeO_3 diminuent dans chacune des solutions, la conductance de chacune des solutions augmente légèrement. En considérant l'expérience aussi bien que dans la solution du H_2SeO_3 que du D_2SeO_3 , on peut dire que la concentration du SeO_2 est importante dans l' H_2O ou dans le D_2O , mais que la mobilité des électrons est faible. Pour que la solution aqueuse du SeO_2 soit un bon conducteur dans l'eau, il faut que sa concentration dans l'eau soit faible et on augmente légèrement la température.

Dans l'industrie électrique et électronique, le SeO_2 est utilisé dans la fabrication de cellules photoélectriques, comme redresseur de tension de courant électrique [28].

En définitive, le SeO_2 peut abaisser la tension du courant électrique.

2-2-2. La résistance du SeO_2 :

Chaque matériau a une résistance qui lui est spécifique. La résistance des matériaux est une discipline particulière de la mécanique des milieux continus permettant le calcul des contraintes et déformations dans les structures des différents matériaux. Elle permet de

connaître la résistivité qui caractérise la capacité du matériau à s'opposer au passage d'électron, la forme et aussi les dimensions du matériau. Les atomes sélénium et oxygène occupent un taux 11,6% d'espace dans la structure cristalline du SeO_2 , donc soit 88,4% d'espace non occupé par ces atomes.

Comme le dioxyde de sélénium peut diminuer le courant électrique, donc sa résistance est importante.

2-3. Propriétés chimiques et catalytiques du SeO_2 :

Les propriétés des matériaux sont des grandeurs intensives (les paramètres que le matériaux dépend gardent les mêmes valeurs en additionnant deux ou plusieurs corps) et extensives (les paramètres que les matériaux dépendent s'ajoutent en additionnant deux ou plusieurs corps) qui permettent de connaître la performance et l'identification de chaque matériau. Les propriétés chimiques nous permettent de comprendre l'utilisation du matériau SeO_2 dans la vie courante à savoir la résistance à l'oxydation, la corrosion, la stabilité, la réactivité. Les propriétés catalytiques nous montrent comment le dioxyde de sélénium est utilisé dans les réactions chimiques et aussi la quantité à utiliser pour les réactions et ses effets.

2-3-1. Propriétés chimiques du SeO_2 :

Le sélénium est oligoélément (un petit nutriment minéral) naturellement présent dans l'organisme humaine et animale à très faible dose [29]. Sa teneur moyenne varie selon la zone géographique considérée, les apports alimentaires des individus et l'âge. C'est ainsi que Zoller et Reamer [30] ont étudié le taux de sélénium dans la plupart des régions urbaines et ont conclut que les niveaux atmosphériques du sélénium s'échelonnent de 0,1 à 10 ng.m^{-3} (ng : nanogramme). Ils ont étudié le taux de sélénium autour des industries qui l'utilisent, ce taux est de 10^{-6}g.m^{-3} [30]. Comme le dioxyde de sélénium est un composé synthétisé dans des laboratoires. Le dioxyde de sélénium est une poudre blanche à la lumière du jour et il se transforme en gaz sous une température de 350°C , sa température de sublimation [31]. L'indice de réfraction du dioxyde de sélénium est supérieur à 1,80 [32], sa masse volumique est égal à $3,95\text{g.cm}^{-3}$ et sa température d'ébullition est 315°C [28]. Son pH (le potentiel d'hydrogène) est de 4,3 c'est pourquoi il est acide [33]. Le dioxyde de sélénium est utilisé dans une coloration (jaune à rouge) et également dans la décoloration des verres en couleur rouge, des vernis et des vitres, il est employé en petite quantité pour contrecarrer la couleur bleue. Le dioxyde de sélénium est employé comme toner dans les développements

photographiques. Mais le composé SeO_2 est trop toxique par inhalation (l'absorption par le nez ou par les voies respiratoires du SeO_2), par ingestion, pour les organes aquatiques. L'inhalation du SeO_2 peut entraîner des symptômes graves comme des problèmes respiratoires, de la perte de poids, l'irritabilité, l'asthénie (la fatigue avec la moindre mouvement). Le dioxyde de sélénium peut perturber le fonctionnement du foie, des reins et du système nerveux après intoxication aiguë par voie orale.

2-3-2. Propriétés catalytiques du SeO_2 :

Le dioxyde de sélénium (SeO_2) est le plus connu des réactifs chimiques pour l'oxydation sélective des positions allylique [34]. Le dioxyde de sélénium est un catalyseur utilisé dans plusieurs réactions et est polyvalent pour la synthèse de divers types de composés organiques à savoir la formation des composés contenant la fonction 1,2 et 1,4-diol [35], alcool tertiaire, l'alcool primaire, la fonction carbonyle α , β -insaturé, des alcènes disubstitués [34]. Le dioxyde de sélénium peut être un agent oxydant, un agent de scission des liaisons oxydantes, un catalyseur dans la synthèse de réactifs organométalliques, un agent de déméthylation oxydante, un agent important dans le réarrangement de Beckman, un agent oxydant benzylique et un agent d'hydroxylation allylique de molécules organiques [03]. Il peut être utilisé pour oxyder les alcynes.

2-3. Conclusion :

Le dioxyde de sélénium a des propriétés physico-chimiques avantageuses surtout lorsqu'il est un catalyseur dans les réactions chimiques. Mais le dioxyde de sélénium est très toxique avec l'usage d'excès de la quantité par inhalation et par ingestion. L'électrolyse du SeO_2 dans l'eau conduit à l'acide sélénieux (H_2SeO_3) qui se comporte comme des électrolytes faibles. Il conduit les électrons avec une faible intensité, donc il joue aussi de redresseur du courant du électrique.