

**COURS DE CHIMIE MINERALE**  
**2<sup>ème</sup> année Licence de Chimie fondamentale**

**PARTIE A**  
**LES LIASONS CHIMIQUES**

## Chapitre I : Les éléments dans le tableau périodique (groupes, périodes, périodicité des propriétés).

### I.1. Description du tableau périodique

Le tableau périodique des éléments, ou classification périodique des éléments (CPE) ou simplement tableau périodique, représente tous les éléments chimiques, ordonnés par numéro atomique croissant et organisés en fonction de leur configuration électronique, laquelle sous-tend leurs propriétés chimiques. En février 2010, sa forme standard comportait 118 éléments, allant de  ${}^1\text{H}$  à  ${}_{118}\text{Uuo}$  (voir tableau I).

Le tableau périodique est constitué de:

➤ **7 Lignes horizontales**

Chaque ligne du tableau (appelée période) correspond à une couche électronique de valence, identifiée par son nombre quantique principal «n».

Important: Le nombre d'éléments «x» que peut contenir une période peut être calculé à partir de la relation suivante :

$$x = \frac{1}{2}(n+1)^2 \quad \text{si } n \text{ est impaire et } x = \frac{1}{2}(n+2)^2 \quad \text{si } n \text{ est paire}$$

Tableau I.1: Nombre d'éléments par période.

Période (n)	1	2	3	4	5	6
Nombre d'éléments	2	8	8	18	18	32

➤ **18 colonnes verticales**

Chaque colonne (appelée groupe) est numérotée par un chiffre romain allant de I à VIII correspondant au nombre d'électrons de valence. Dans chaque groupe, on distingue les sous-groupes et les familles selon l'état des électrons externes.

- Sous-groupe A : contient les éléments dont la couche externe est  $ns\ np$ .
- Sous-groupe B : contient les atomes qui possèdent un état d.

➤ **4 blocs**

Correspondant aux orbitales atomiques, identifiées par leur nombre quantique

secondaire«l»: il y a quatre types d'orbitales atomiques connues à l'état fondamental, notées s, p, d et f, c'est la raison pour laquelle on parle de bloc s, bloc p, bloc d et bloc f.

**Bloc «s»:**Rassemble tous les éléments dont la configuration électronique externe est de type  $ns^1$ (Famille des métaux alcalins et l'hydrogène) du groupe IA et  $ns^2$ (famille des alcalino-terreux sauf l'He) du groupe IIA.

**Bloc «p»:**Rassemble tous les éléments dont la configuration électronique externe est de type  $ns^2np^x$  ( $1 \leq x \leq 6$ ) où on trouve les familles suivantes:

- Les métaux pauvres, les métalloïdes et les non métaux: groupes IIIA à VIA
- Les halogènes: groupe VIIA
- Les gaz rares: groupe VIIIA

**Bloc «d»:**Rassemble tous les éléments dont la configuration électronique externe est du type  $ns^2(n-1)d^y$  ( $1 \leq y \leq 10$ ) (famille des métaux de transition). Les éléments appartenant au groupe VIIIA renfermant trois colonnes sont dits éléments de la triade du fait de la similitude de leurs propriétés chimiques.

**Bloc «f»:**Rassemble tous les éléments dont la configuration électronique externe est de type  $ns^2(n-1)d^y(n-2)f^k$  ( $y=0$  ou  $1$ ; ( $1 \leq k \leq 14$ )) On trouve la famille des terres rares:

- **Les lanthanides:** correspondant au remplissage de l'OA **4f**.
- **Les actinides:** correspondant au remplissage de l'OA **5f**.
- **Important: Métaux et non Métaux (tableau III)**

Les métaux donnent des cations, leurs oxydes sont basiques et les non-métaux donnent des anions, leurs oxydes sont acides.

Exemples :  $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$  et  $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$

$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$  et  $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$ . La «frontière» n'est pas nettement tranchée : les semi-métaux (semi-conducteurs) utilisés en électronique (Si, Ge, As, Sb) sont intermédiaires entre métaux et métalloïdes et donc peuvent donner des anions et des cations

**Règle de Sanderson :** Un élément est métallique si le nombre d'électrons de sa couche de n le plus élevé (couche de valence) est inférieur ou égal au numéro de sa période ( $N_{év} \leq n$ ) (sauf H et Ge).

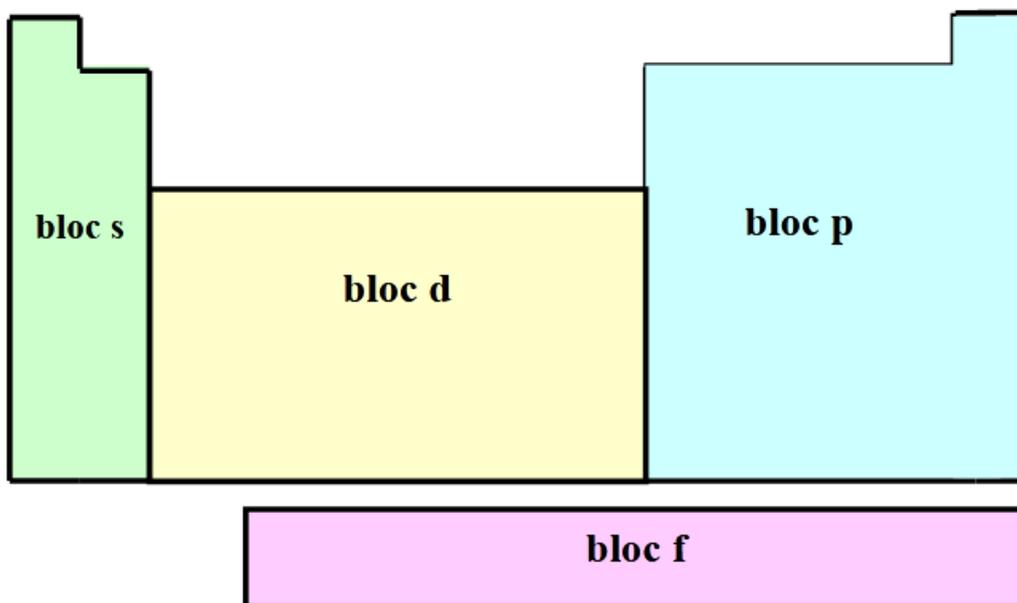
Tableau I.2 : Exemples d'éléments du tableau périodique

Elément	Configuration électronique	période	Groupe/ sous-groupe	bloc	Famille
${}^2\text{He}$	$1s^2$	1	VIII <sub>A</sub>	p	gaz noble
${}^8\text{O}$	$[\text{He}] 2s^2 2p^4$	2	VI <sub>A</sub>	p	non métal
${}^{11}\text{Na}$	$[\text{Ne}] 3s^1$	3	I <sub>A</sub>	s	métal alcalin
${}^{17}\text{Cl}$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	3	VII <sub>A</sub>	p	halogène
${}^{20}\text{Ca}$	$[\text{Ar}] 4s^2$	4	II <sub>A</sub>	s	alcalino-terreux
${}^{24}\text{Cr}$	$[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$	4	VI <sub>B</sub>	d	métal de transition

Tableau I.3: Tableau périodique des éléments

colonnes périodes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	${}^1\text{H}$ hydrogène 1,0			nombre de masse de l'isotope le plus abondant										${}^4\text{He}$ hélium 4,0					
2	${}^7\text{Li}$ lithium 6,9	${}^9\text{Be}$ beryllium 9,0		nombre de charge (ou numéro atomique)										${}^{20}\text{Ne}$ néon 20,2					
3	${}^{23}\text{Na}$ sodium 23,0	${}^{24}\text{Mg}$ magnésium 24,3										${}^{27}\text{Al}$ aluminium 27,0	${}^{28}\text{Si}$ silicium 28,1	${}^{31}\text{P}$ phosphore 31,0	${}^{32}\text{S}$ soufre 32,1	${}^{35}\text{Cl}$ chlore 35,5	${}^{36}\text{Ar}$ argon 36,9		
4	${}^{39}\text{K}$ potassium 39,1	${}^{40}\text{Ca}$ calcium 40,1	${}^{45}\text{Sc}$ scandium 45,0	${}^{48}\text{Ti}$ titane 47,9	${}^{51}\text{V}$ vanadium 50,9	${}^{52}\text{Cr}$ chrome 52,0	${}^{55}\text{Mn}$ manganèse 54,9	${}^{56}\text{Fe}$ fer 55,8	${}^{59}\text{Co}$ cobalt 58,9	${}^{58}\text{Ni}$ nickel 58,7	${}^{63}\text{Cu}$ cuivre 63,5	${}^{64}\text{Zn}$ zinc 65,4	${}^{69}\text{Ga}$ gallium 69,7	${}^{74}\text{Ge}$ germanium 72,6	${}^{75}\text{As}$ arsenic 74,9	${}^{80}\text{Se}$ sélénium 79,6	${}^{79}\text{Br}$ brome 79,9	${}^{84}\text{Kr}$ krypton 83,8	
5	${}^{85}\text{Rb}$ rubidium 85,5	${}^{88}\text{Sr}$ strontium 87,6	${}^{89}\text{Y}$ yttrium 88,9	${}^{90}\text{Zr}$ zirconium 91,2	${}^{93}\text{Nb}$ niobium 92,9	${}^{96}\text{Mo}$ molybdène 95,9	${}^{98}\text{Tc}$ technetium 98,9	${}^{102}\text{Ru}$ ruthénium 101,1	${}^{103}\text{Rh}$ rhodium 102,9	${}^{106}\text{Pd}$ palladium 106,4	${}^{107}\text{Ag}$ argent 107,9	${}^{114}\text{Cd}$ cadmium 112,4	${}^{115}\text{In}$ indium 114,8	${}^{120}\text{Sn}$ étain 118,7	${}^{121}\text{Sb}$ antimoine 121,7	${}^{130}\text{Te}$ tellure 127,6	${}^{127}\text{I}$ iode 126,9	${}^{129}\text{Xe}$ xénon 131,3	
6	${}^{133}\text{Cs}$ césium 132,9	${}^{138}\text{Ba}$ baryum 137,3	L	${}^{180}\text{Hf}$ hafnium 178,5	${}^{181}\text{Ta}$ tantalum 180,9	${}^{184}\text{W}$ tungstène 183,9	${}^{187}\text{Re}$ rhenium 186,2	${}^{192}\text{Os}$ osmium 190,2	${}^{193}\text{Ir}$ iridium 192,2	${}^{195}\text{Pt}$ platine 195,1	${}^{197}\text{Au}$ or 197,0	${}^{202}\text{Hg}$ mercure 200,6	${}^{205}\text{Tl}$ thallium 204,4	${}^{208}\text{Pb}$ plomb 207,2	${}^{209}\text{Bi}$ bismuth 209,0	${}^{210}\text{Po}$ polonium → 209	${}^{210}\text{At}$ astate → 210	${}^{222}\text{Rn}$ radon → 222	
7	${}^{223}\text{Fr}$ francium → 223	${}^{226}\text{Ra}$ radium → 226,0	A	${}^{261}\text{Ku}$ kurchatovium → 261	${}^{262}\text{Ha}$ hahnium → 262	${}^{263}\text{Sg}$ seaborgium → 263	${}^{265}\text{Ns}$ nibohélium → 265	${}^{269}\text{Hs}$ hassium → 269	${}^{271}\text{Mt}$ meitnerium → 271	${}^{273}\text{X}$ → 273	${}^{274}\text{X}$ → 274	${}^{276}\text{X}$ → 276	${}^{278}\text{X}$ → 278	${}^{280}\text{X}$ → 280	${}^{282}\text{X}$ → 282	${}^{285}\text{X}$ → 285	${}^{287}\text{X}$ → 287	${}^{289}\text{X}$ → 289	${}^{291}\text{X}$ → 291
L = Lanthanides : 57 à 71																			
	${}^{139}\text{La}$ lanthane 138,9	${}^{140}\text{Ce}$ cérium 140,1	${}^{141}\text{Pr}$ praseodyme 140,9	${}^{142}\text{Nd}$ néodyme 144,2	${}^{146}\text{Pm}$ prométhium → 146	${}^{152}\text{Sm}$ samarium 150,4	${}^{153}\text{Eu}$ europium 152,0	${}^{157}\text{Gd}$ gadolinium 157,3	${}^{159}\text{Tb}$ terbium 158,9	${}^{163}\text{Dy}$ dysprosium 162,5	${}^{165}\text{Ho}$ holmium 164,9	${}^{167}\text{Er}$ erbium 167,3	${}^{169}\text{Tm}$ thulium 168,9	${}^{173}\text{Yb}$ ytterbium 173,0	${}^{175}\text{Lu}$ lutécium 175,0				
A = Actinides : 89 à 103																			
	${}^{227}\text{Ac}$ actinium → 227	${}^{232}\text{Th}$ thorium 232,0	${}^{231}\text{Pa}$ protactinium 231,0	${}^{238}\text{U}$ uranium 238,0	${}^{237}\text{Np}$ néptunium → 237	${}^{244}\text{Pu}$ plutonium → 244	${}^{243}\text{Am}$ américium → 243	${}^{247}\text{Cm}$ curium → 247	${}^{247}\text{Bk}$ berkélium → 247	${}^{251}\text{Cf}$ californium → 251	${}^{254}\text{Es}$ einsteinium → 254	${}^{257}\text{Fm}$ fermium → 257	${}^{258}\text{Md}$ mendélévium → 258	${}^{259}\text{No}$ nobélium → 259	${}^{260}\text{Lr}$ lawrencium → 260				

**Tableau I.4:** Les différents blocs du Tableau périodique



**Tableau I.5:** Les différentes familles du tableau périodique

	I <sub>A</sub>	II <sub>A</sub>	III <sub>B</sub>	IV <sub>B</sub>	V <sub>B</sub>	VI <sub>B</sub>	VII <sub>B</sub>	VIII <sub>B</sub>	I <sub>B</sub>	II <sub>B</sub>	III <sub>A</sub>	IV <sub>A</sub>	V <sub>A</sub>	VI <sub>A</sub>	VII <sub>A</sub>			
1	1 H														2 He			
2	3 Li	4 Be									5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3	11 Na	12 Mg									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

* Lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
** Actinides	89 Fr	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

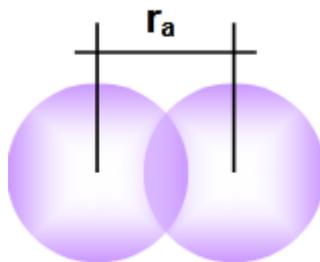
  

Métalloïdes	Non-métaux	Haloïdés	Gaz nobles
Métaux alcalins	Métaux alcalino-terreux	Métaux de transition	Métaux pauvres
	Lanthanides	Actinides	

## I.2. Variations des propriétés physiques dans le tableau périodique

### I.2.1. Le rayon atomique «ra»

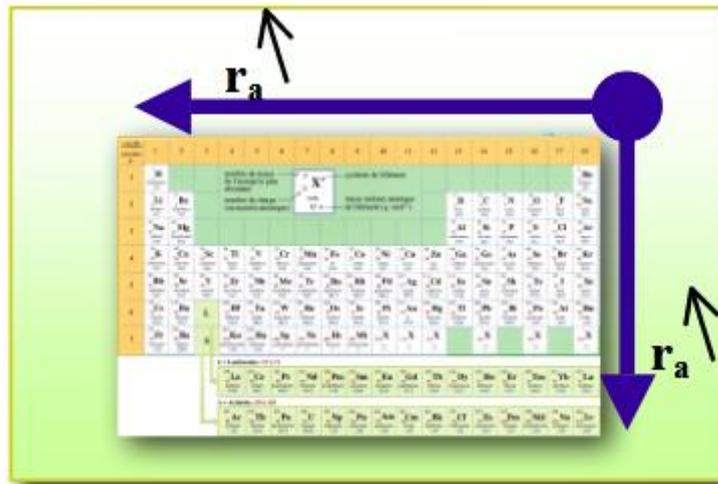
On peut définir le rayon atomique comme étant la moitié de la distance entre les centres des deux atomes liés par une liaison simple.



D'une manière générale, le rayon atomique tend à décroître lorsqu'on parcourt une période de gauche à droite. Ceci résulte du fait que la charge électrique du noyau atomique augmente tout au long de chaque période, ce qui augmente l'attraction du noyau sur les électrons et diminue par conséquent le volume des orbitales atomiques

➤ Dans un groupe, au fur et à mesure que le nombre d'électrons  $Z$  croît, les couches K, L, M, ... sont peuplées. L'enveloppe de la distribution électronique devient de plus en plus volumineuse et par conséquent  $r_a$  augmente.

**Tableau I.6 :** Variation du rayon dans un tableau périodique

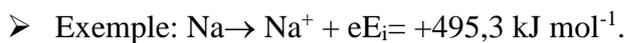


NB: La formation des ions à partir des atomes neutres s'accompagne d'une variation significative du volume atomique. Ainsi, le cation est moins volumineux que l'atome, la perte d'un électron provoquant une contraction de volume par effet coulombien. À l'inverse, l'anion négatif est beaucoup plus volumineux que l'atome neutre.

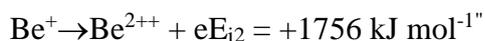
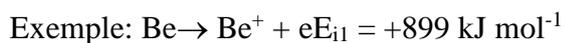
$$r_a^+ < r_a < r_a^-$$

### I.2.2. L'énergie d'ionisation «E<sub>i</sub>»

Si un atome perd un électron, il devient un ion positif (cation) de charge +1 suivant la réaction:



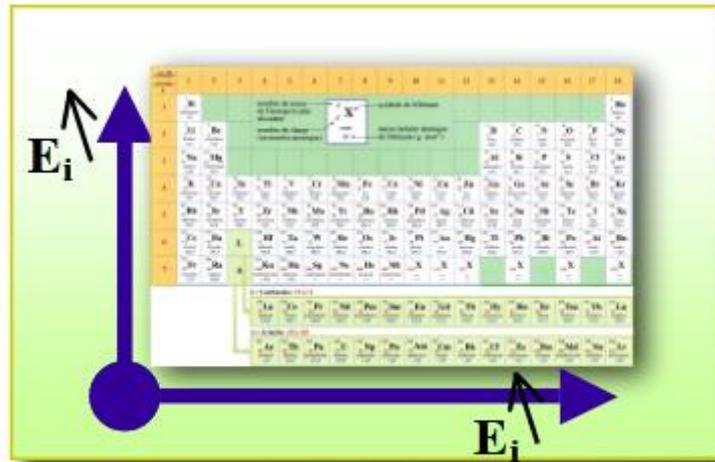
L'énergie nécessaire pour arracher cet électron est appelée « énergie de première ionisation » (symbolisé par  $E_i$  (kJ mol<sup>-1</sup> ou en eV)) ou "potentiel d'ionisation" ( $P_i$ ). On peut envisager d'enlever successivement plusieurs électrons à un atome, il se forme alors des ions de charges positives de plus en plus grandes, et les énergies mises en œuvre sont les énergies de seconde, de troisième, ... ionisation tel que  $E_{i1} \leq E_{i2} \leq E_{i3} \leq \dots$ . Ces énergies sont toujours positives car il faut fournir de l'énergie pour arracher l'électron à l'attraction, du noyau.



- L'énergie d'ionisation augmente dans une période de gauche à droite. Ceci se justifie par le fait que l'électron est d'autant plus lié au noyau que la force d'attraction exercée par ce dernier est grande.

- Dans un groupe,  $E_i$  diminue de haut en bas avec l'augmentation de  $Z$  et du nombre quantique principal  $n$ . L'électron périphérique s'éloigne du noyau, donc il est moins lié.

**Tableau I.7 :** Variation de l'énergie d'ionisation dans un tableau périodique



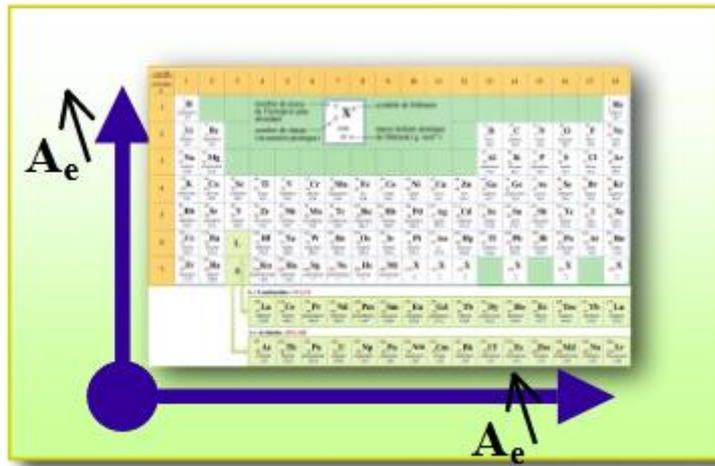
### I.2.3.L'affinité électronique (l'électroaffinité)« $A_e$ »

Si un atome gagne un électron, alors il devient un ion négatif (anion) de charge -1 suivant la réaction:



L'énergie dégagée lors de la formation de cet ion est appelée « affinité électronique » ou « électroaffinité » exprimée en  $\text{kJ mol}^{-1}$  ou en eV. Par comparaison avec l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique lui serait équivalente en valeur absolue. Ceci indique que  $A_e$  varie dans le même sens que  $E_i$  dans le tableau périodique.

**Tableau I.8 :** Variation de l'affinité électronique dans un tableau périodique.



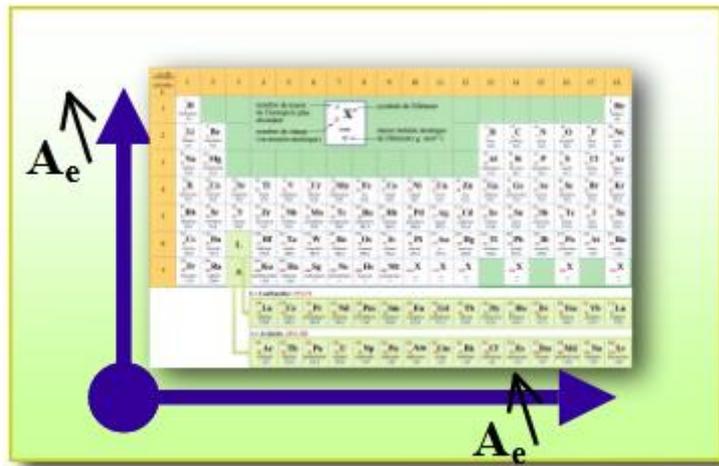
#### I.2.4.L'électronégativité ( $\chi$ )

L'électronégativité est un concept introduit pour mesurer la tendance qu'a un atome à garder ses électrons voire à capter les électrons d'autres éléments. La mesure de cette tendance se fait à partir d'expériences diverses et la définition de l'électronégativité n'est donc pas unique. Selon Mulliken, l'électronégativité est une moyenne pondérée du potentiel d'ionisation et de l'électroaffinité de l'atome:

$$\chi = \frac{1}{2}(E_{i_1} + A_e)$$

De ce fait  $\chi$  évolue dans le même sens que  $E_i$  et  $A_e$  dans le tableau périodique.

**Tableau I.9 :** Variation de l'électronégativité dans un tableau périodique.



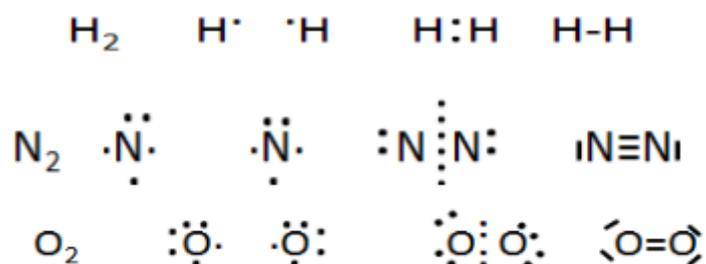
## Chapitre II : Les liaisons chimiques

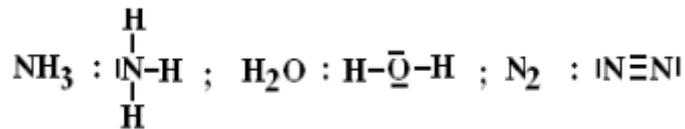
Lorsque les atomes entrent en interaction, il s'établit entre eux des liaisons chimiques avec formation de systèmes stables qui sont : les molécules, les ions moléculaires, les cristaux. Exemple :  $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + \text{Energie}$ . Plus la liaison chimique est forte, plus l'énergie nécessaire pour la rompre est grande. Chaque fois qu'une liaison chimique s'établit, il y a libération d'énergie d'autant plus grande que le système formé est plus stable. Un système formé est stable quand son énergie est minimale. Quand deux atomes s'unissent, le système formé (molécule) a une énergie plus basse que celle des deux atomes isolés. Les électrons des atomes participant aux liaisons, sont les électrons des couches externes ou électrons de valence. Les gaz rares ( $ns^2np^6$ ) sont les éléments les plus stables, leur structure correspond à un minimum d'énergie.

### II.1. Différents types de liaisons

Pour former des ensembles stables, les atomes tendent à échanger des électrons de façon à acquérir la configuration électronique des gaz rares (Règle de l'octet). Plusieurs cas sont possibles:

**La liaison covalente:** Elle résulte de la mise en commun d'électrons entre atomes ; c'est la théorie des liaisons covalentes. Exemples: Le nombre de liaisons covalentes que crée chaque atome s'appelle covalence de l'atome. Chaque atome (H, O, N) dans la molécule formée possède la structure électronique externe d'un gaz rare. Ainsi la covalence de O dans  $H_2O$  est égale à 2 et celle de H à 1.





**Liaison covalente non polaire:** Dans le cas où la molécule est formée par des atomes de même espèce ( $A_2$ ,  $X_3$ , ...). Il y a répartition symétrique du nuage électronique assurant la liaison covalente, la liaison est alors non polaire :  $A:-:A$ .

**Liaison ionique:** La liaison ionique résulte d'attractions purement électrostatiques entre des ions de signes contraires. On l'observe quand les deux atomes sont d'électronégativité différente, c'est-à-dire que l'atome le plus électronégatif cède entièrement ses électrons à l'atome le moins électronégatif. Il y a donc rupture de la liaison et formation d'ions. Exemple ( $\text{Na}^+$  et  $\text{F}^-$ ). Elle s'établit entre :

- Éléments du groupe  $I_A$  ou  $II_A$  et les éléments des groupes  $VI_A$  ou  $VII_A$  ;
- Éléments du groupe  $I_A$  ou  $II_A$  et H ;
- Éléments de transition et les éléments des groupes  $VI_A$  et  $VII_A$

**Liaison covalente non polaire:** Dans le cas où la molécule est formée par des atomes de même espèce ( $A_2$ ,  $X_3$ , ...), il y a répartition symétrique du nuage électronique assurant la liaison covalente, la liaison est alors non polaire :  $A:-:A$

**Liaison covalente polarisée:** La molécule est formée d'atomes différents. La répartition du nuage électronique est non symétrique et dans ce cas la liaison de covalence est polaire.

Exemples : HCl,  $\text{SO}_2$  .....

**Moment dipolaire d'une molécule :** Il mesure le caractère polaire d'une molécule et est égal à la charge excédentaire portée par un atome multipliée par la distance entre les deux atomes.

Si une liaison était à 100% ionique, la charge serait  $|\delta_{\pm}| = |q| = e$ , et dans ce cas :  $\mu = q \cdot d = e \cdot d$ . Comme la liaison est partiellement chargée, on a :  $|q| = |\delta_{\pm} \cdot e|$

Exemple : HCl

L'atome H portera la charge  $+\delta \cdot e$  et l'atome Cl  $-\delta \cdot e$  (L'atome de chlore étant plus électronégatif que l'atome d'hydrogène attirera plus vers lui le doublet de la liaison H—Cl)

Le caractère ionique partiel d'une liaison  $\varphi = \frac{\mu_{\text{exp}} \cdot 100}{\mu_{\text{thé}}}$

Où :  $\mu_{\text{exp}}$  et  $\mu_{\text{thé}}$  sont respectivement les moments expérimental et théorique de la liaison entre deux atomes.

$$\mu_{\text{exp}} = |q| \cdot d = |\delta_{\pm} \cdot e| \cdot d$$

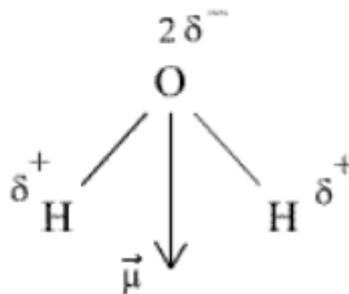
$$\mu_{\text{thé}} = e \cdot d$$

$$\varphi = |\delta_{\pm}| \cdot 100$$

Une molécule de moment dipolaire égal à zéro est une molécule non polaire. Une molécule de  $\mu \neq 0$  est une molécule polaire.

Moment dipolaire de l'eau  $\mu = 1,84 \text{ D}$ ,  $d(\text{O-H}) = 96 \text{ pm}$

N.B : Le moment dipolaire d'une molécule peut renseigner sur sa géométrie.



Les molécules sont orientées telles que les extrémités de charges opposées soient rapprochées (une molécule polaire sera assimilée à un dipôle), on a alors une interaction dipôle-dipôle : Les molécules s'attirent mutuellement et leur cohésion de trouve renforcée, aussi les molécules polaires présentent-elles des points de fusion et d'ébullition plus élevés que les substances non polaires Exemples:  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (polaire),  $T_{\text{eb}} = -24^\circ \text{ C}$  et  $\text{CH}_4$  (non polaire),

$T_{\text{eb}} = -161.5^\circ \text{ C}$ . Par ailleurs, lors de la dissolution de substances polaires dans un liquide polaire, il existe entre les dipôles de solvant et de soluté des forces électrostatiques dues à l'interaction ion-dipôle aboutissant à la dissolution des solutés en ions :

Exemple: dissolution de  $\text{NaCl}$  dans l'eau.

**Liaison dative:** De telles liaisons de rencontrent dans les molécules possédant un donneur et un accepteur de doublets de valence



**Liaison métallique:** Elle représente un type particulier de liaison chimique. Comme son nom l'indique, cette liaison intervient entre les atomes qui constituent les métaux, qu'il s'agisse de

corps simples ou d'alliages. Dans le cas de la liaison métallique, un grand nombre d'atomes perdent leurs électrons de valence situés sur la dernière couche électronique et viennent occuper les positions classiques d'un réseau cristallin (sommets, centres des faces, etc.). Naviguant dans ce squelette de structure cristalline, les électrons de valence libérés dits électrons libres sont mis en commun pour tous les atomes. Ils forment une sorte de « gaz d'électrons » en mouvement constant et désordonné. Les liaisons métalliques sont plus faibles que les liaisons ioniques et les liaisons covalentes. Certaines propriétés physiques des métaux peuvent être expliquées par le caractère spécifique de la liaison métallique. Par exemple :

Les métaux ont tendance à briller car les photons sont plus facilement absorbés par des électrons libres ; Le mouvement permanent des électrons au cœur du « gaz d'électrons » explique la bonne conductivité électrique et thermique des métaux ; Les métaux sont malléables car la présence d'électrons libres leur permet d'éviter de trop fortes répulsions entre cations.

### **Liaisons intermoléculaires**

En plus des liaisons intramoléculaires qui sont des liaisons fortes, il existe des liaisons physiques qui sont des interactions plus faibles et qui sont à l'origine de la stabilité de la matière : les liaisons intermoléculaires. Les propriétés physiques de la matière sont souvent dues à ces liaisons et selon leur énergie, on distingue :

**Les liaisons de Van der Waals** (énergie inférieure à  $2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) ;

**La liaison hydrogène** (énergie comprise entre 2 à  $10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) ;

### **Les liaisons de Van der Waals**

Ce sont des interactions de faibles intensités entre atomes ou molécules. Ce sont des liaisons électriques comme toutes les liaisons mais ce sont des liens physiques entre molécules. Les charges vont se repousser et s'attirer = Liaisons secondaires. Pour une molécule, quand on fait le bilan des charges positives et qu'on remplace toutes ces charges par une charge unique = **barycentre**. C'est-à-dire le point où tout se passe comme si toutes les charges étaient mises en ce point. D'un point de vue électrique, quand on est hors de la molécule, tout se passe comme si ces charges positives étaient au barycentre des charges + et tout se passe comme si les charges négatives étaient au barycentre des charges négatives. Une molécule peut donc être représentée par :  $+q \text{ --- } -p$  avec  $d$ , la distance entre les 2 barycentres. D'un point de vue électrique, c'est un **dipôle électrique**. Toute molécule peut en général être assimilée à un dipôle électrique (sauf

molécule sphérique). Ces dipôles vont s'attirer et se repousser. L'existence de ces dipôles va entraîner des forces et l'orientation des molécules. Une molécule deviendra un dipôle en présence d'une molécule dipolaire. Toutes ces forces sont des forces de **Van der Waals**. Elles sont faibles mais suffisantes pour créer un état liquide.

### La liaison hydrogène

Une liaison hydrogène se forme lorsqu'un atome d'hydrogène lié à un atome A très électronégatif, interagit avec un atome B, également très électronégatif et porteur d'un doublet libre



A et B sont des atomes O, F, ou N. Lorsque, déjà uni à un premier élément très électronégatif dans une liaison covalente polarisée, tout hydrogène peut établir un second lien avec un élément très électronégatif et peu volumineux : Le second lien, symbolisé par un trait interrompu, s'appelle liaison ou pont hydrogène. Le terme « pont » voulant signifier qu'il s'agit d'un lien moins fort qu'un lien de covalence normale.

#### Causes de la liaison hydrogène

La liaison est due à la polarité de certaines molécules (qui contiennent un atome d'hydrogène et au moins un autre atome plus électronégatif). Si on prend l'exemple d'une molécule d'eau, l'atome d'oxygène étant plus électronégatif que les deux atomes d'hydrogène, celui-ci attirera plus les électrons engagés dans les liaisons covalentes vers lui que les atomes d'hydrogène à ses côtés. Ceci fait que l'atome d'oxygène possèdera alors deux charges négatives partielles ( $-2\delta.e$ ), alors que chaque atome d'hydrogène possèdera une charge partielle positive ( $+\delta.e$ ). La molécule est alors polarisée à cause de cette différence de charge, car les barycentres de ses charges partielles ne sont pas confondus (auquel cas elle serait apolaire). Ce phénomène fait que les pôles positifs (les atomes d'hydrogène) sont attirés par des entités de charge négative (anion, pôle négatif, etc.), et le pôle négatif (l'oxygène) sera attiré par des entités de charge positive (cation, pôle positif d'une autre molécule polarisée, etc.). La molécule d'eau peut donc former quatre liaisons hydrogène qui lui fournissent nombre de ses propriétés particulières. Les liaisons hydrogène existent donc à cause des différences d'électronégativité entre les différents atomes qui constituent les molécules.

## II.2. Diagramme d'orbitales moléculaires (La liaison chimique dans le modèle quantique)

Comme pour les atomes isolés on peut écrire pour les molécules une équation de Schrödinger moléculaire. La résolution de cette équation conduira à des fonctions d'onde moléculaires (ou orbitales moléculaires) dont le carré représentera la probabilité de présence des électrons. Cette résolution n'est rigoureusement possible que dans le cas le plus simple, celui de l'ion moléculaire  $H_2^+$ . Pour les molécules plus complexes, on a recours à des approximations.

### 1) Aspect physique de la liaison

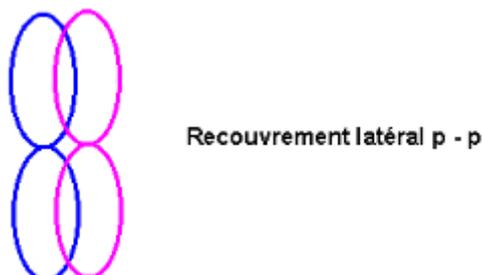
Dans le modèle de Lewis la liaison résultait de la mise en commun d'un doublet électronique entre deux atomes. Dans le modèle quantique, la liaison chimique résulte du recouvrement de deux orbitales atomiques pour donner deux orbitales moléculaires. Il existe deux types de recouvrements:

➤ **Recouvrement axial:** Ce type de recouvrement concerne les orbitales atomiques de type s et p, et conduit à la formation de liaison de type  $\sigma$ .

**Recouvrement axial:** Ce type de recouvrement concerne les orbitales atomiques de type s et p, et conduit à la formation de liaison de type  $\sigma$ .



➤ **Recouvrement latéral:** Ce type de recouvrement ne concerne que les orbitales p. Formation de liaisons de type  $\pi$ .

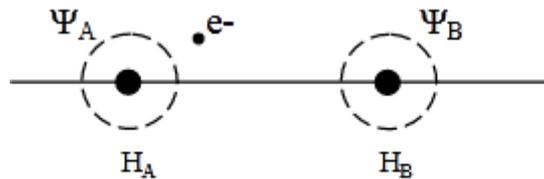


La liaison  $\sigma$  est différente de la liaison  $\pi$ . En effet, la liaison de type  $\sigma$  est plus forte que la liaison  $\pi$  car elle correspond à un meilleur recouvrement. Dans la liaison  $\sigma$  le recouvrement est axial tandis que dans la liaison  $\pi$  il est latéral.

## 2) Aspect mathématique

La méthode C.L.O.A consiste à considérer que la fonction d'onde moléculaire est une Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques (C.L.O.A). Nous allons décrire la molécule  $H_2$  en appliquant cette méthode.

Considérons deux atomes d'hydrogène  $H_A$  et  $H_B$  dont les noyaux sont séparés d'une distance  $R$ .



L'approximation consiste à considérer qu'au voisinage de  $H_A$  un électron ne subit que l'attraction du noyau A, et sa fonction d'onde est donc la fonction d'onde de  $H_A$ :  $\Psi_A(1s)$ , alors qu'au voisinage de  $H_B$  sa fonction d'onde est  $\Psi_B(1s)$ ,  $\Psi_A$  et  $\Psi_B$  étant choisies positives. On peut donc admettre qu'une bonne approximation consiste à écrire la fonction d'onde  $\Psi_{AB}$

comme une combinaison linéaire des deux fonctions d'onde atomique  $\Psi_A$  et  $\Psi_B$ :

$\Psi_{AB} = a \Psi_A + b \Psi_B$ . En réalité seul le carré de la fonction d'onde possède un sens physique (probabilité de présence):  $\Psi_{AB}^2 = (a \Psi_A + b \Psi_B)^2 = a^2 \Psi_A^2 + 2ab \Psi_A \Psi_B + b^2 \Psi_B^2$

Cette expression contient un terme qui n'apparaît que l'atome A ( $a^2 \Psi_A^2$ ), un terme qui n'apparaît que l'atome B ( $b^2 \Psi_B^2$ ) et un terme mixte qui apparaît les deux atomes A et B ( $2ab \Psi_A \Psi_B$ )

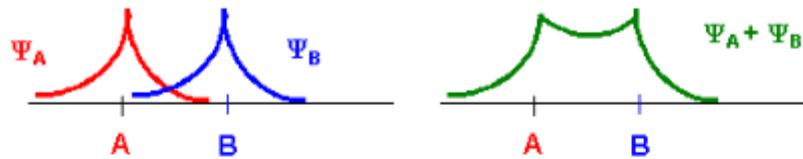
Le terme  $a^2 \Psi_A^2$  correspond à la probabilité de trouver l'électron très près du noyau A. Le terme  $b^2 \Psi_B^2$  correspond à la probabilité de trouver l'électron très près du noyau B. Le terme

$2ab \Psi_A \Psi_B$  correspond à la probabilité de trouver l'électron ni très près du noyau A, ni très près du noyau B, c'est à dire entre les deux atomes A et B ce qui correspond à la formation de la liaison chimique entre ces deux atomes comme dans le modèle de Lewis. Pour des raisons de symétrie les atomes A et B jouent le même rôle et il n'y a donc pas de raison que l'électron soit plus près de A que de B ou inversement. La probabilité de trouver l'électron près de A est donc égale à la probabilité de le trouver près de B. Par conséquent:  $a^2 \Psi_A^2 = b^2 \Psi_B^2$

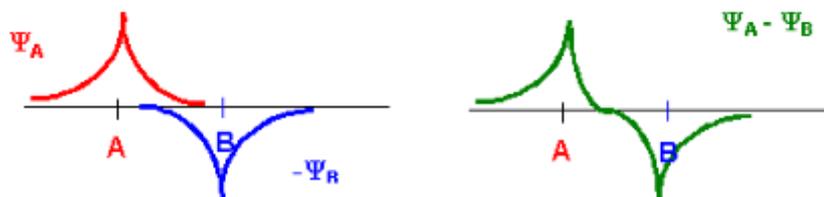
De plus dans ce cas les orbitales  $\Psi_A$  et  $\Psi_B$  sont totalement identiques (orbitales 1s toutes les deux) et il n'y a pas lieu de les distinguer, on a donc:  $a^2 = b^2$  soit  $b = \pm a$ . On aura donc deux solutions pour  $\Psi_{AB}$ :  $\Psi_{AB} = a \Psi_A + a \Psi_B = a(\Psi_A + \Psi_B)$  ou  $\Psi_{AB} = a \Psi_A - a \Psi_B = a(\Psi_A - \Psi_B)$ . Ces deux expressions seront simultanément solutions de l'équation de Schrödinger. On obtient donc deux orbitales moléculaires à partir des deux orbitales atomiques.

La fonction  $\Psi_L = a(\Psi_A + \Psi_B)$  est appelée liant car elle correspond à un renforcement de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes A et B ce qui correspond à la création de la liaison. Inversement, la fonction  $\Psi_{AL} = a(\Psi_A - \Psi_B)$  est appelée anti-liant car elle correspond à une diminution de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes A et B ce qui correspond à la destruction de la liaison.

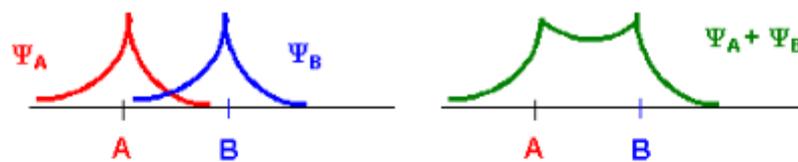
On peut se figurer cela par un schéma :



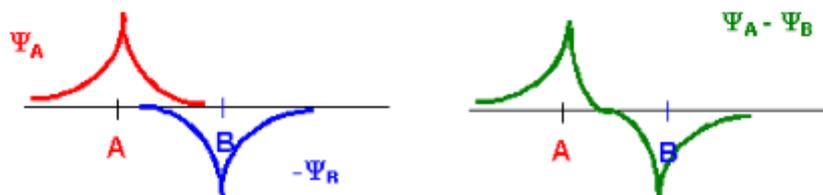
Formation de l'orbitale moléculaire liante



Formation de l'orbitale moléculaire anti-liante



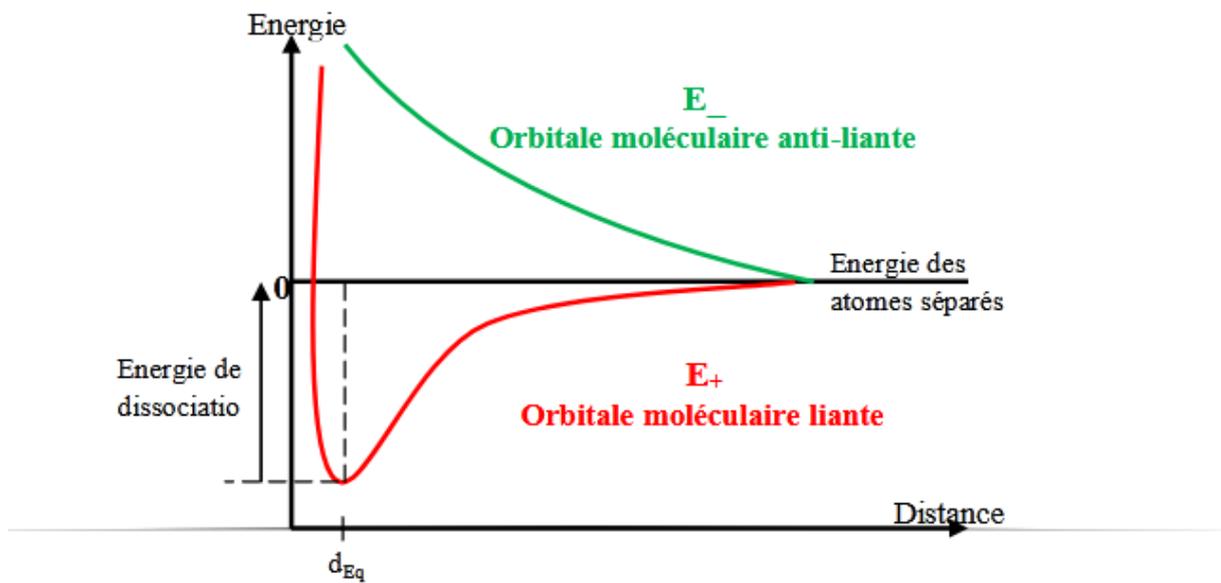
Formation de l'orbitale moléculaire liante



Formation de l'orbitale moléculaire anti-liante

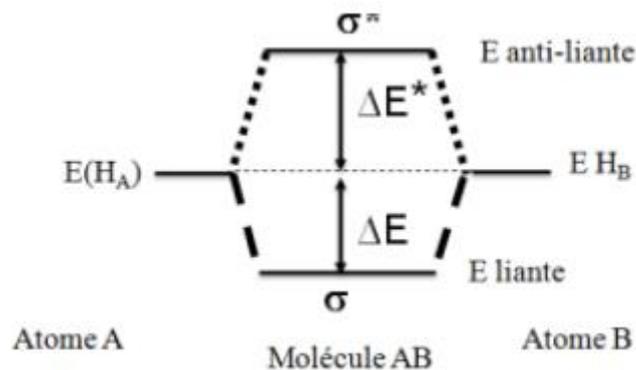
### 3) Aspect énergétique

La résolution complète de l'équation de Schrödinger conduit à la valeur des énergies des deux orbitales moléculaires. On trouve que l'énergie de l'orbitale liante est plus basse que celle des atomes séparés ce qui correspond bien à une stabilisation. Inversement l'orbitale anti-liante correspond à une énergie plus élevée ce qui correspond à une déstabilisation.



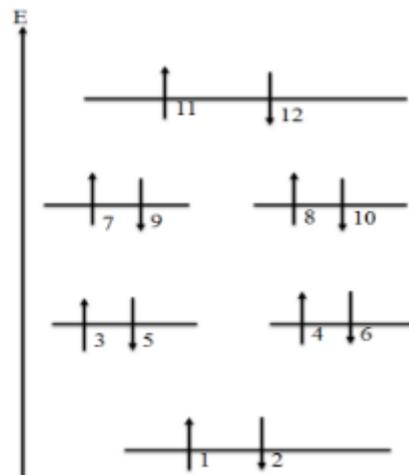
84

On peut montrer et nous l'admettons que la déstabilisation de l'orbitale anti-liante est supérieure à la stabilisation de l'orbitale liante.

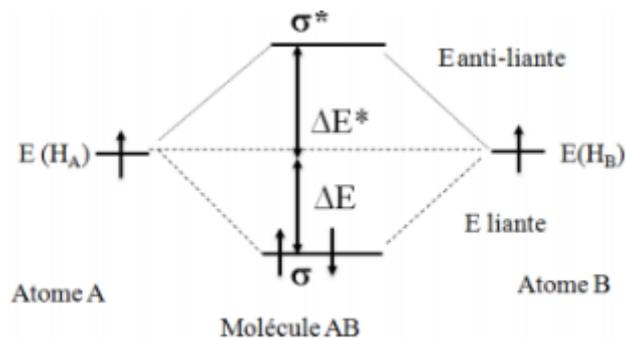


Par convention les orbitales sont désignées par la lettre  $\sigma$  ou  $\pi$  et on met une étoile\* en exposant pour les orbitales anti-liantes avec  $\Delta E^* > \Delta E$ . Les orbitales atomiques correspondent à des niveaux d'énergie des électrons dans l'atome. De la même manière, les orbitales moléculaires correspondent à des niveaux d'énergie moléculaires. Des transitions électroniques entre niveaux moléculaires pourront avoir lieu. Les différences d'énergie entre niveaux moléculaires

correspondent à l'émission (ou l'absorption) de photons des domaines U.V et Visible. Les spectres obtenus sont caractéristiques des molécules et pourront être utilisés pour leur identification : Spectroscopie U.V-Visible. Les diverses règles de remplissage utilisées pour les atomes seront aussi valables pour les molécules. Elles peuvent être résumées comme suit : - Une orbitale moléculaire donnée contient au maximum 2 électrons ; - On place un électron dans chaque orbitale moléculaire de même énergie avant d'apparier deux électrons sur un même niveau. L'ordre de remplissage des niveaux moléculaires par les électrons est donné sur le schéma ci-après.



### Diagramme énergétique de la molécule H<sub>2</sub>



L'énergie de la molécule H<sub>2</sub> est plus faible que celle des deux atomes H<sub>A</sub> et H<sub>B</sub> isolés et la molécule existera car elle est plus stable comparée aux atomes d'hydrogène libres. On définit l'indice de liaison n<sub>l</sub> comme étant la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants n et le nombre d'électrons anti-liant n\* :

$$n_l = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

Dans le cas de H<sub>2</sub>:  $n_l = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$

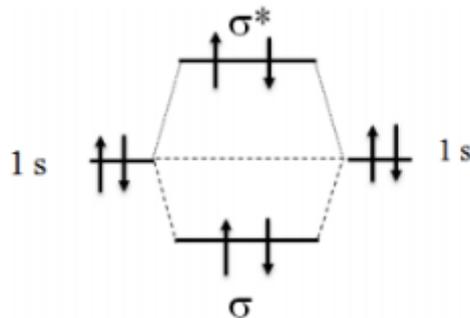
On retrouve la liaison simple du modèle de Lewis.

### Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires

Nous admettrons que les résultats obtenus pour H<sub>2</sub> sont généralisables aux autres molécules diatomiques homo-nucléaires comme: He<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>, Be<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> .....

Les orbitales moléculaires seront obtenues par recouvrement d'orbitales atomiques. Seules les orbitales atomiques de la couche de valence des atomes seront concernées par la formation des liaisons et donc la formation des orbitales moléculaires.

**La molécule He<sub>2</sub>:** les orbitales atomiques (O.A) à considérer sont les orbitales 1s de He occupées par deux électrons puisque la configuration de He est 1s<sup>2</sup>. Le schéma sera identique à celui obtenu pour H<sub>2</sub>:

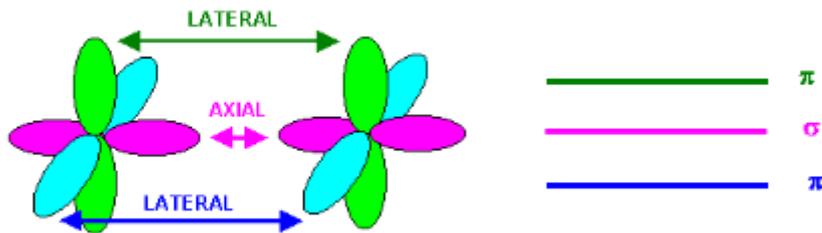


L'indice de liaison est:  $n_l = 1/2 (2 - 2) = 0$ . L'indice de liaison est nul, cela signifie qu'il ne se forme pas de liaison entre les deux atomes d'hélium. Ceci est confirmé par l'expérience, l'hélium est un gaz inerte qui ne forme pas de molécules.

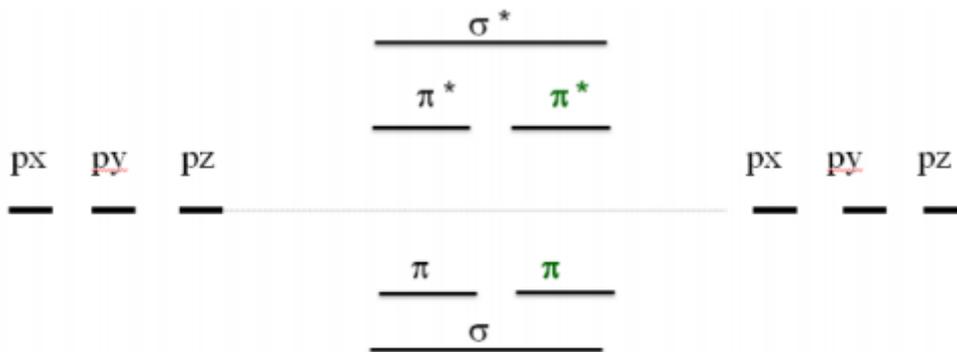
**La molécule Be<sub>2</sub>:** La configuration de Be est 1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>. Seules les orbitales atomiques 2s participent aux liaisons, nous retrouvons un cas totalement similaire à He<sub>2</sub>. La molécule Be<sub>2</sub> ne pourra donc exister.

**Cas de molécules B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> et Ne<sub>2</sub>:** À partir de B<sub>2</sub>, les orbitales atomiques de type p vont faire leur apparition. La configuration de B est 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>. Nous allons devoir faire intervenir deux types d'orbitales atomiques : 2s et 2p. Il en sera de même pour les autres molécules de cette série. La situation est donc un peu plus complexe que

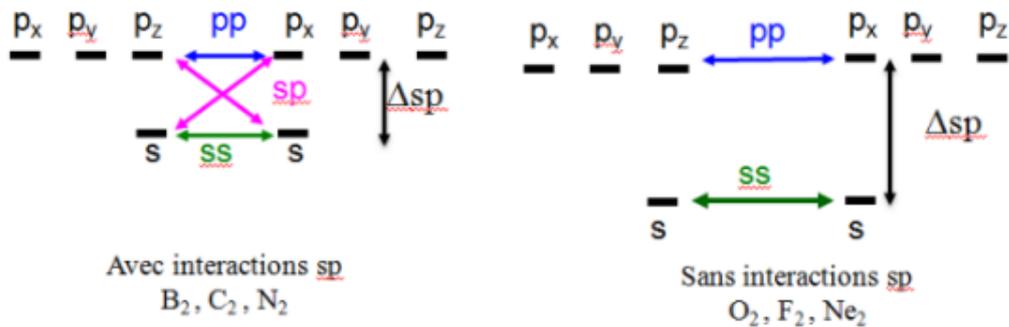
précédemment. Les interactions entre orbitales s sont obligatoirement des recouvrements axiaux conduisant à des orbitales  $\sigma$ . Les interactions entre orbitales p sont soit axiales, soit latérales. Nous aurons donc les deux types d'orbitales moléculaires  $\sigma$  et  $\pi$ . Étant donné la forme géométrique des orbitales p leur rapprochement conduira à la formation d'une liaison  $\sigma$  et de deux liaisons  $\pi$ .



La liaison  $\sigma$  étant plus forte en raison d'un meilleur recouvrement que la liaison  $\pi$ , son énergie sera plus basse. Les deux liaisons  $\pi$  étant identiques, elles posséderont la même énergie. En outre, à chaque orbitale moléculaire liante correspond une orbitale moléculaire anti-liante:



Interactions entre orbitales atomiques s et p. Les orbitales s et p ont des énergies différentes, une règle générale veut que seules des orbitales atomiques d'énergies proches puissent interagir entre elles pour former des orbitales moléculaires. Il existera donc des interactions ss, des interactions pp et éventuellement des interactions sp. Ces interactions mixtes sp n'interviendront que si l'écart  $\Delta_{sp}$  entre les niveaux s et p est suffisamment petit, en pratique nous admettrons que de telles interactions sp existent pour  $B_2$ ,  $C_2$  et  $N_2$  alors qu'elles n'existent pas pour  $O_2$ ,  $F_2$  et  $Ne_2$ .



Dans le cas où des interactions  $sp$  existent, le diagramme énergétique des orbitales moléculaires est légèrement modifié. L'ordre énergétique des orbitales moléculaires (O.M) n'est plus le même. Le diagramme énergétique obtenu n'est plus symétrique.

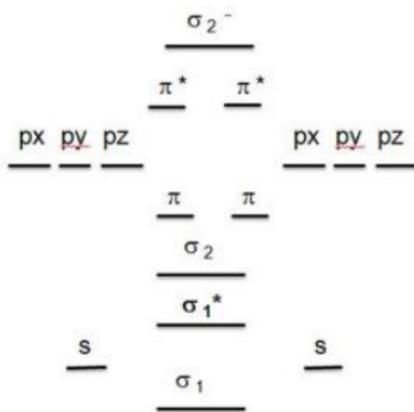


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires sans interactions  $sp$   
 (Cas de  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Ne_2$ ).

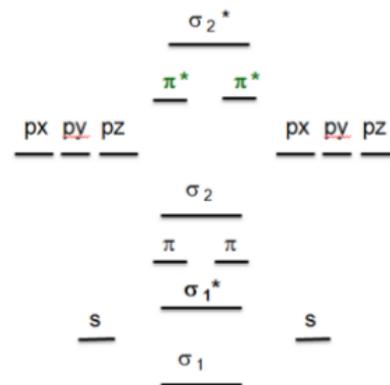


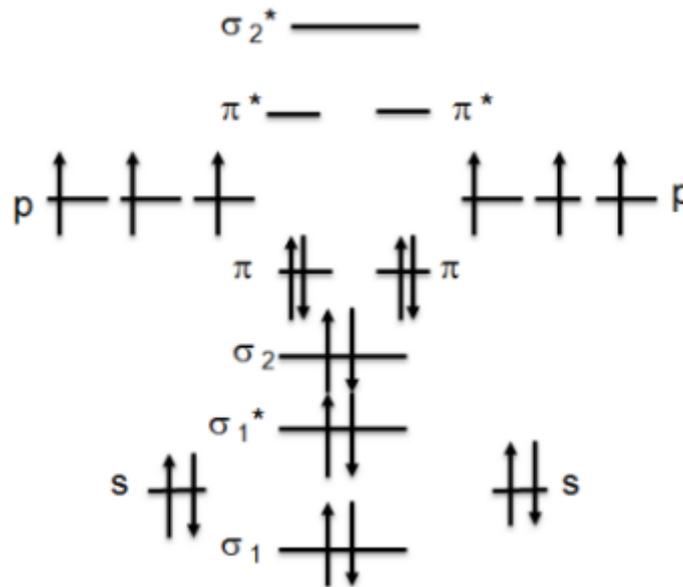
Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires avec interactions  $sp$   
 (Cas de  $B_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$ ).

**Diamagnétisme et paramagnétisme :** Les électrons se comportent comme de petits aimants et selon leur arrangement ils vont conférer des propriétés magnétiques différentes à la matière. **Diamagnétisme:** Si tous les électrons d'une molécule sont associés par paires (appariés), les moments magnétiques des électrons s'annulent deux à deux. La substance ne possède alors pas de moment magnétique permanent. En présence d'un champ magnétique extérieur ce type de substance est repoussé par les pôles de l'aimant.

**Paramagnétisme:** Les molécules possédant des électrons célibataires (non appariés) possèdent un moment magnétique non nul. En présence d'un champ magnétique extérieur elles seront attirées par les pôles de l'aimant.

Exemples :

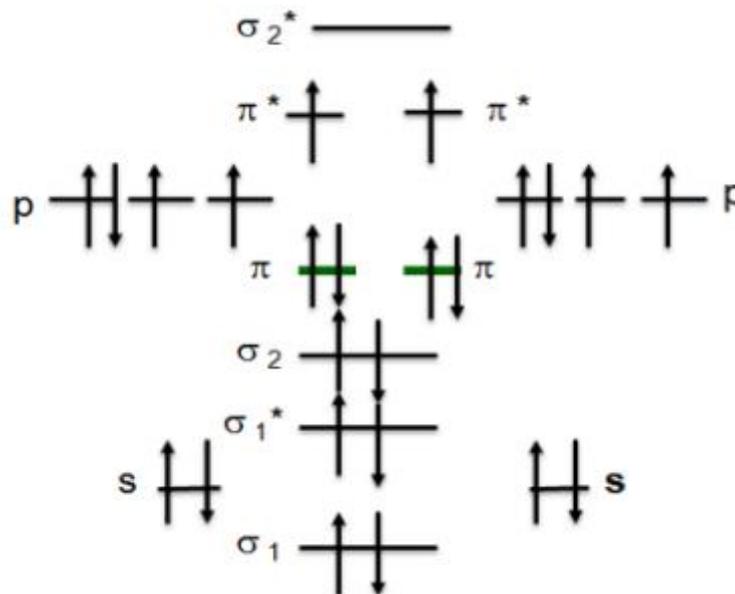
La molécule N<sub>2</sub>: (Supposée sans interactions sp):molécule diamagnétique



$$n_l = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$$

Grâce à ses 8 électrons liants, la molécule N<sub>2</sub> est extrêmement stable. Le diazote est un gaz pratiquement inerte.

**La molécule O<sub>2</sub>: (supposée sans interactions sp)**



$$n_l = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$$

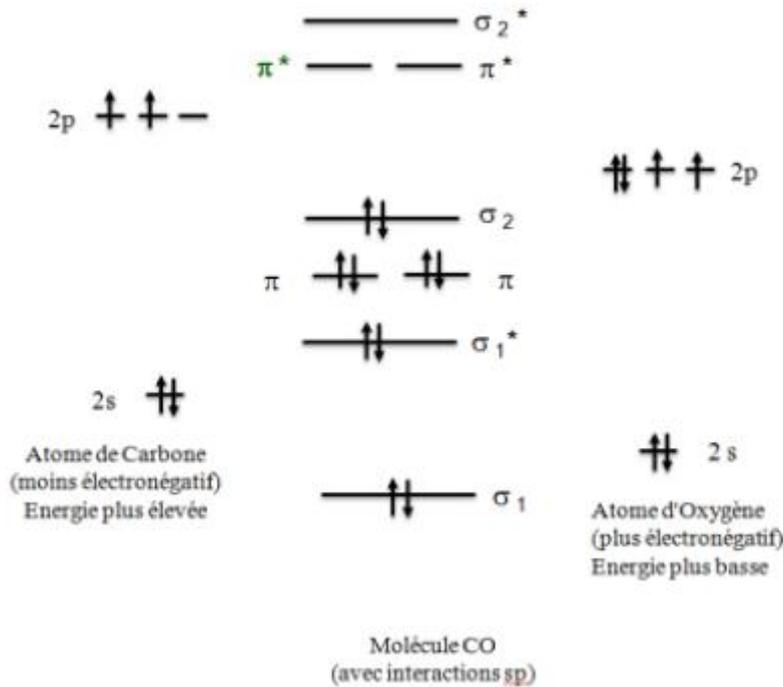
La molécule  $O_2$  possède 2 électrons célibataires donc elle est paramagnétique. Cela est bien vérifié expérimentalement.

### **Extension aux molécules hétéro-nucléaires A-B**

Nous allons supposer que les résultats obtenus pour les molécules homo-nucléaires  $A_2$  peuvent être généralisés aux molécules hétéro-nucléaires AB. Une complication supplémentaire va apparaître car les orbitales atomiques utilisées ne sont plus identiques et présentent des énergies différentes. Une règle générale stipule que les atomes les plus électronégatifs qui retiennent fortement leurs électrons possèdent des orbitales atomiques d'énergie plus basse pour un niveau donné que les atomes moins électronégatifs. Les interactions entre orbitales atomiques n'étant importante que si leurs énergies sont proches, il y aura ici apparition de véritables niveaux non liants correspondants aux doublets libres des schémas de Lewis. La construction des schémas de corrélation des orbitales moléculaires nécessite la connaissance préalable des niveaux d'énergies des orbitales atomiques pour prévoir lesquels pourront interagir entre eux et lesquels ne seront pas concernés par la formation des liaisons.

### **Exemple: La molécule CO**

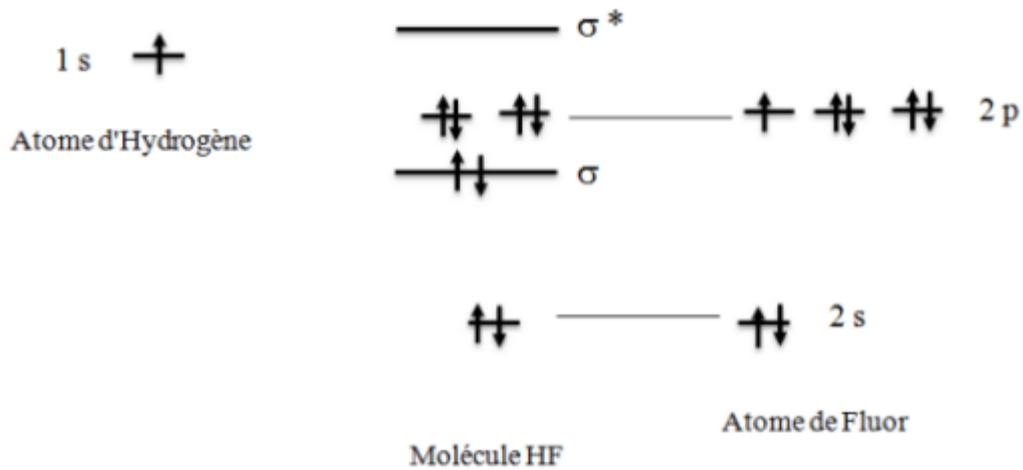
Nous supposons que les électronégativités de C et O sont suffisamment proches pour leurs niveaux respectifs  $s$  et  $p$  puissent interagir entre eux. Nous supposons de plus que des interactions  $sp$  sont possibles. On peut alors construire le schéma de corrélation des orbitales moléculaires suivant :



$$\text{L'indice ou ordre de liaison} = n_l = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$$

### La molécule HF

Ici les électronégativités sont très différentes et seuls les niveaux 2p de l'atome de fluor pourront interagir avec le niveau 1s de l'atome d'hydrogène. Un seul des trois niveaux p du fluor intervient, l'interaction avec le niveau 1s de H sera axiale et conduira à la formation de deux orbitales moléculaires de type  $\pi$ . Le schéma de corrélation des orbitales moléculaires est alors le suivant :



Les niveaux 2s, 2p et 2p du fluor sont non-liants et leur énergie n'est pas affectée par la formation de la molécule. L'indice de liaison ( $n_l$ ) ou ordre de liaison (OL):

$$n_l = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$

Quand l'ordre de liaison augmente, la stabilité augmente et la longueur de la liaison diminue.

## Chapitre III : Molécules poly-atomiques

### III.1. Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

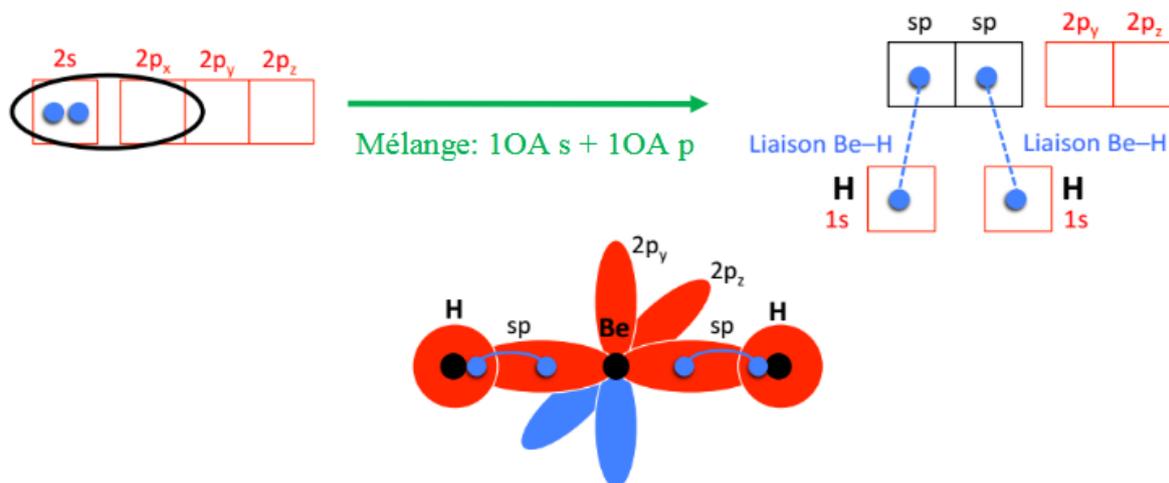
L'hybridation est la combinaison d'orbitales atomiques (OA) d'un atome pour former un ensemble de nouvelles orbitales atomiques, soit des orbitales hybrides ou mixtes. Le concept d'hybridation ne s'applique pas aux atomes isolés (on l'utilise pour expliquer le schéma des liaisons dans une molécule).

#### a) Hybridation $sp$

L'hybridation  $sp$  met en jeu le mélange d'une OA  $s$  et d'une OA  $p$ . La combinaison de ces deux OA donne lieu à deux orbitales hybrides  $sp$  équivalentes orientées à  $180^\circ$  l'une de l'autre. Les 2 orbitales  $p$  restantes pures ( $p_y$  et  $p_z$ ) sont perpendiculaires entre elles et perpendiculaires au plan formé par les 2 orbitales hybrides  $sp$ . L'hybridation  $sp$  intervient dans les molécules de type  $AX_2$  (ou  $AXE$ ) dont la figure de répulsion est linéaire.

Exemple: Molécule  $BeH_2$  :

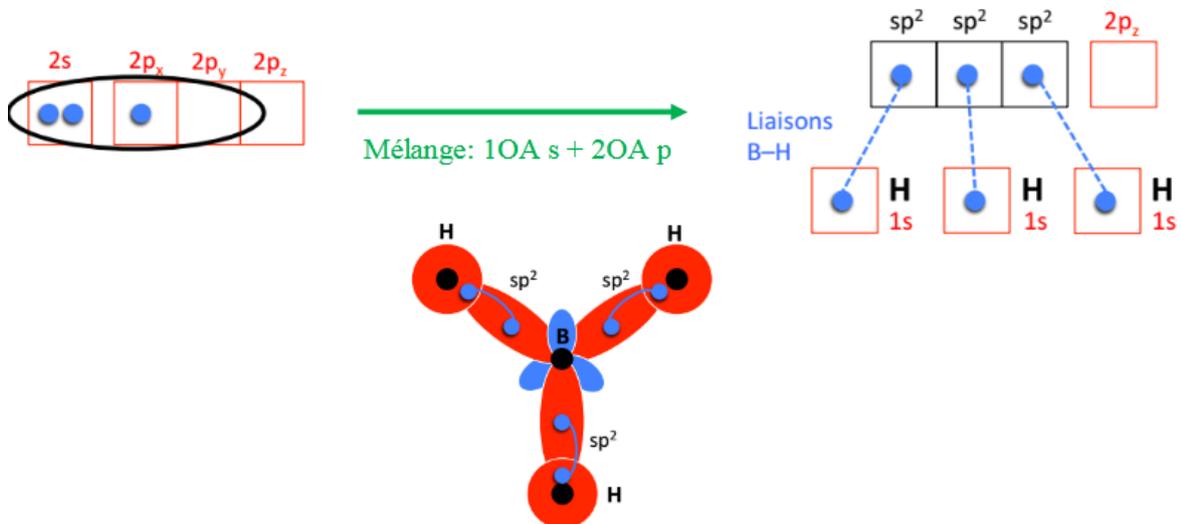
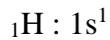
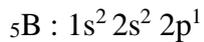
Be:  $1s^2 2s^2$



#### b) Hybridation $sp^2$

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une OA  $s$  avec 2 OA  $p$  d'un même atome. Il y a formation de 3 orbitales hybrides  $sp^2$ . L'orbitale  $p_z$  pure restante sera à l'origine de la formation d'une liaison  $\pi$  (exemple:  $C_2H_4$ ). Les orbitales hybrides  $sp^2$  sont situées dans un plan et elles sont dirigées vers les sommets d'un triangle équilatéral (angle de  $120^\circ$  entre chaque lobe). L'axe de l'orbitale pure  $p_z$  restante est perpendiculaire au plan formé par les 3 orbitales  $sp^2$ .

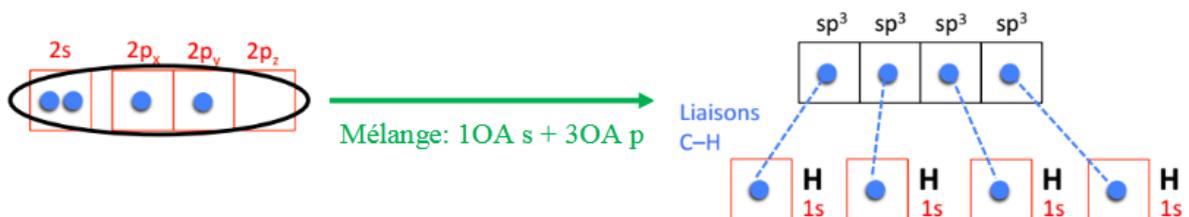
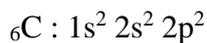
Exemple: Molécule BH<sub>3</sub>.

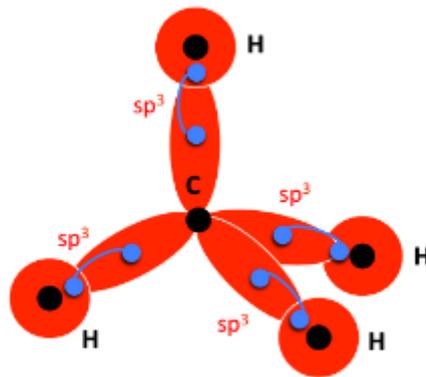


### c) Hybridation $sp^3$

L'hybridation  $sp^3$  met en jeu mélange d'une OAs et de 3 OA p. La combinaison de ces quatre OA donne lieu à quatre hybrides  $sp^3$  orientés à  $109,5^\circ$  l'une de l'autre. L'hybridation  $sp^3$  intervient dans les molécules de type AX<sub>4</sub> (ou AX<sub>3</sub>E, AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>, etc.), dont la figure de répulsion est tétraédrique.

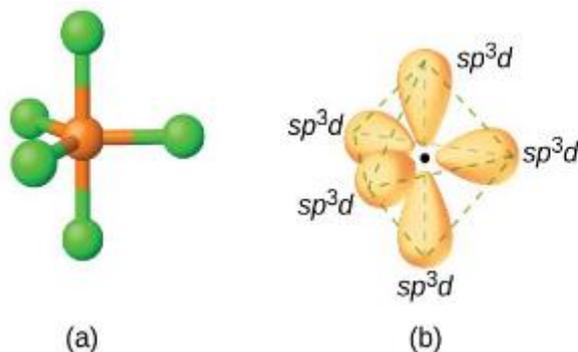
Exemple: Molécule CH<sub>4</sub>.





#### d) Hybridations faisant intervenir les orbitales d

**Orbitales hybrides  $sp^3d$**  : C'est la combinaison d'une OA s, trois OA p et une OA d pour donner lieu à cinq hybrides  $sp^3d$  non équivalentes. Trois orbitales hybrides sont dans un plan formant des angles de  $120^\circ$  entre elles et 2 orbitales hybrides restantes perpendiculaires à ce plan formant un angle de  $180^\circ$  entre elles. Ce type d'hybridation intervient dans les molécules de type  $AX_5$  (ou  $AX_4E$ ,  $AX_3E_2$ , etc.), dont la figure de répulsion est une bipyramide trigonale. Exemple:  $PCl_5$  qui a une géométrie bipyramide trigonale.



#### Orbitales hybrides $sp^3d^2$

Est la combinaison d'une OA s, trois OA p et deux OA d. Ces 6 orbitales hybrides sont équivalentes et pointent vers les sommets d'un octaèdre. Ce type d'hybridation intervient dans les molécules de type  $AX_6$  (ou  $AX_5E$ ,  $AX_4E_2$ , etc.), dont la figure de répulsion est une bipyramide à base carrée.

Exemple:  $SF_6$

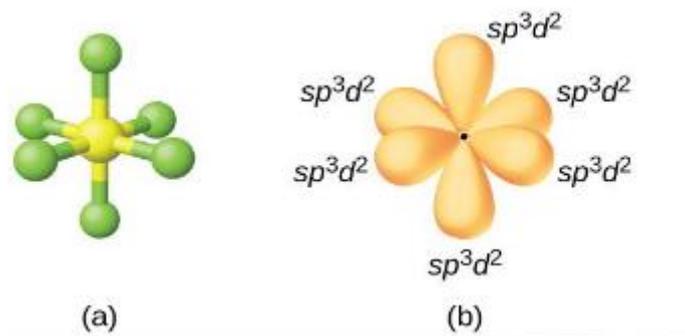


Tableau III.1: Principaux type d'hybridation

Forme théorique	Angles des liaisons	Hybridation	Exemples
Linéaire	180°	$sp$	$HC=CH$ $BeCl_2$
Triangulaire plane	120°	$sp^2$	$BF_3$ $H_2C=CH_2$
Tétraédrique régulière	109,5°	$sp^3$	$CH_4$ $NF_3$
Bipyramide trigonale	3x120°	$sp^3d$ ( $dp + sp^2$ )	$PCl_5$ $SF_4$
Octaédrique régulière	6x90°	$sp^3d^2$	$SF_6$ $IF_5$

## III.2. Géométrie des molécules / Théorie de Gillespie et architecture moléculaire

La théorie de Lewis et la règle de l'octet rendent compte du nombre de liaisons dans la molécule, mais pas de la géométrie, ni des angles de liaison, ni du magnétisme, ni des énergies de liaison. Les règles de Gillespie, basées sur la répulsion des paires électroniques de valence (RPEV), ou méthode VSEPR (Valence Shell Electrons Pairs Repulsion) rendent compte, en plus de la géométrie et des angles de liaison, en se référant au modèle de Lewis de la liaison covalente. Elles permettent de prédire la forme géométrique de molécules à atome central A formées de non-métaux.

### III.2.1. Principe des règles de Gillespie

Le principe est que les diverses paires électroniques de la couche de valence d'un atome central A se repoussent entre elles: la géométrie de l'édifice sera celle pour laquelle les répulsions seront minimales, c'est-à-dire celle engendrant des distances maximales entre les doublets. Les molécules à atome central A sont notées  $AX_mE_n$ .

- m est le nombre d'atomes X liés à A ;

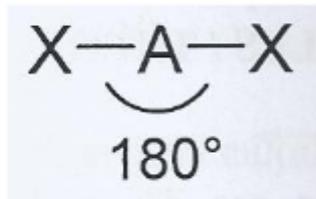
- n le nombre de doublets non liants E de la couche de valence de l'atome central A.

Une double ou triple liaison est décomptée comme une simple liaison dans cette théorie: c'est donc le nombre de directions de liaisons prévues par Lewis qui fixe la valeur de m. On suppose que les doublets liants et non liants de la couche externe évoluent à une même distance du noyau de l'atome central A; ils se déplacent donc à la surface d'une sphère dont le centre est l'atome A (comparaison avec le globe terrestre). Les doublets se repoussent mutuellement et se localisent dans des positions qui minimisent les répulsions, c'est-à-dire le plus loin possible les unes des autres.

### III.2.2. Figure de répulsion et géométrie

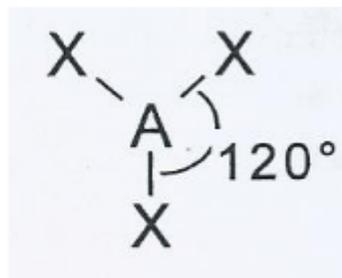
Un doublet liant (l) est partagé entre deux atomes (liaison covalente ou covalente polarisée); les électrons sont localisés entre les noyaux des deux atomes; ils occupent moins d'espace que dans un doublet non liant (nl). La répulsion entre paires électroniques diminue selon  $nl-nl/nl-l/l-l$ .

#### AX<sub>2</sub>, linéaire

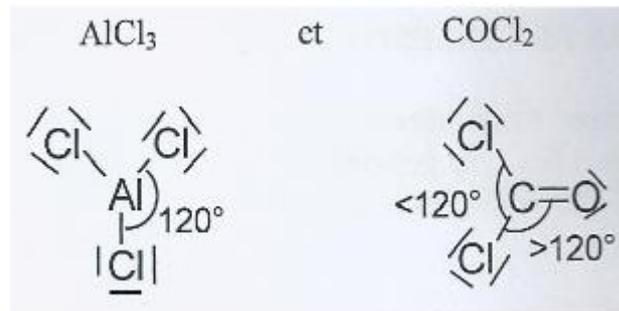


#### AX<sub>3</sub>

Molécule triangulaire plane. Si les trois atomes X sont identiques, les angles de liaison sont égaux. Sinon, l'angle entre les liaisons peut évoluer en fonction de la multiplicité et de la longueur des liaisons, et en fonction de l'électronégativité des atomes.



Exemples :

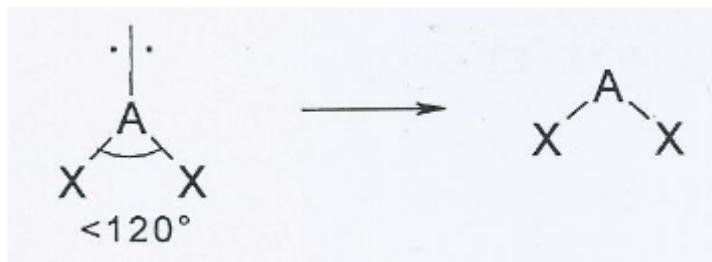


Une double ou une triple liaison a un effet de répulsion bien plus important qu'une liaison simple, à cause de l'encombrement plus important de la liaison multiple → les angles entre les liaisons simples diminuent. D'autres facteurs d'évolution de l'angle interviennent pour COCl<sub>2</sub>:

- Les doublets non liants de Cl se repoussent ;
- ouverture de l'angle ClCCl ;
- $d_{Cl-Cl} > d_{C=O}$  et  $e.n.Cl > e.n.C \Rightarrow$  fermeture de l'angle ClCCl.

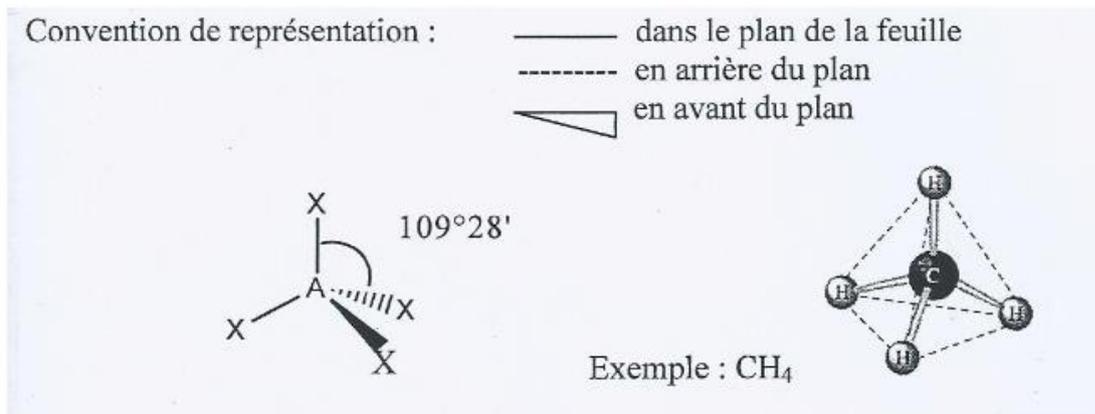
### AX<sub>2</sub>E

Dans un triangle équilatéral, les sommets sont équivalents: la localisation des doublets liants ou non-liants est indifférente. Pour passer de AX<sub>3</sub> à AX<sub>2</sub>E, on peut enlever n'importe quel atome X. On obtient une molécule coudée si l'on observe uniquement des liaisons qui s'établissent. L'angle XAX devient inférieur à 120° en raison de la présence du doublet non-liant sur A qui a un effet répulsif plus important qu'un doublet liant.



### AX<sub>4</sub>

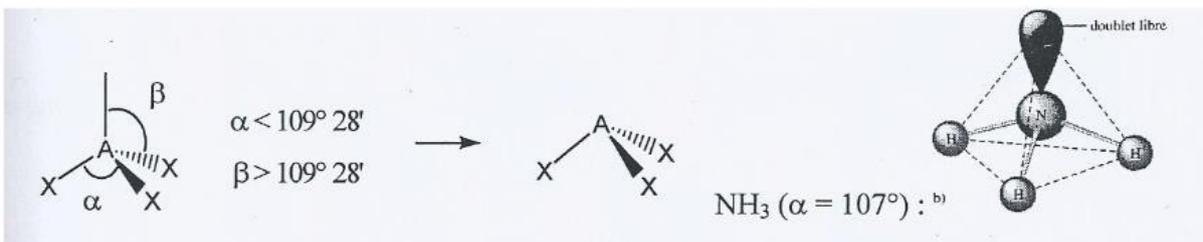
Les atomes X sont aux sommets d'une pyramide à base triangulaire ou tétraèdre. L'atome A se situe au centre de ce tétraèdre.



Les 4 atomes X ont des positions équivalentes.

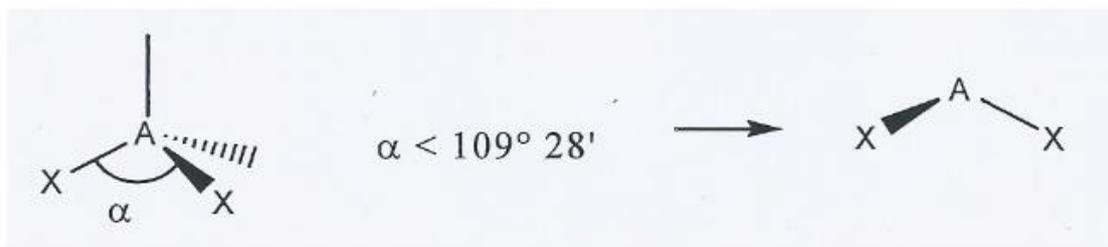
### AX<sub>3</sub>E

Dans un tétraèdre, les sommets sont équivalents: la localisation des doublets liants ou non liants est équivalente dans toutes les directions. En supposant le doublet non-liant en position verticale, on obtient un tétraèdre ou pyramide à base triangulaire :

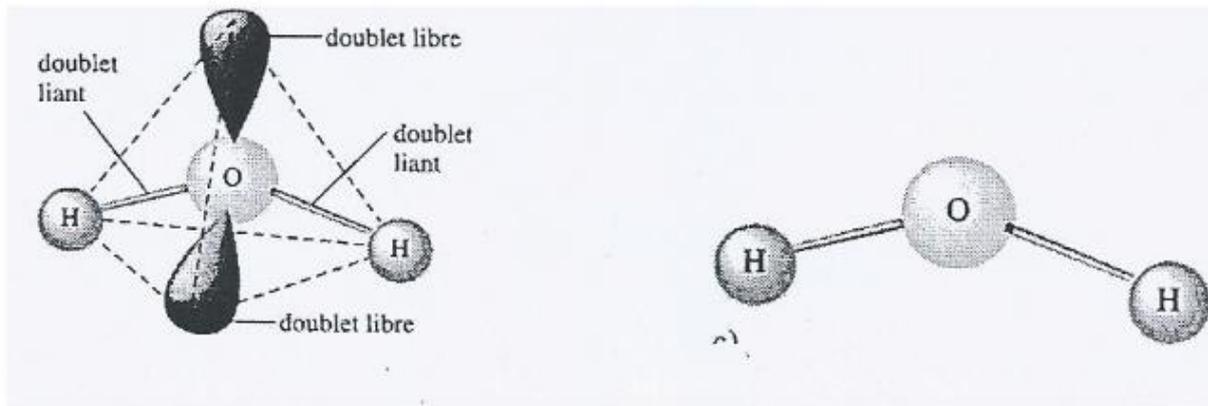


### AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>

En supposant le doublet non liant en position verticale et l'autre dirigé vers l'arrière, on obtient une molécule dite «en V».



Exemple: H<sub>2</sub>O  $\alpha = 104,5^\circ$

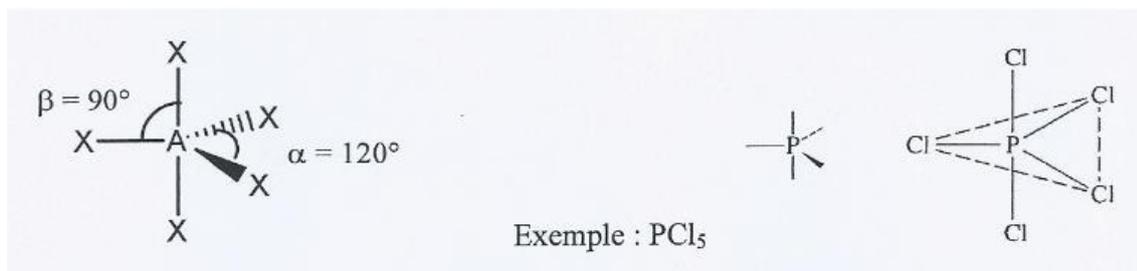


### Type AX<sub>5</sub>, bipyramide à base triangulaire ou trigonale

#### AX<sub>5</sub>

Les 5 positions des atomes X ne sont pas équivalentes:

- 3 liaisons A-X sont dans un même plan, le plan équatorial (sur l'équateur), et font entre elles des angles de 120°.
- 2 liaisons A-X sont perpendiculaires au plan des 3 autres, en position axiale (pôles nord sud).



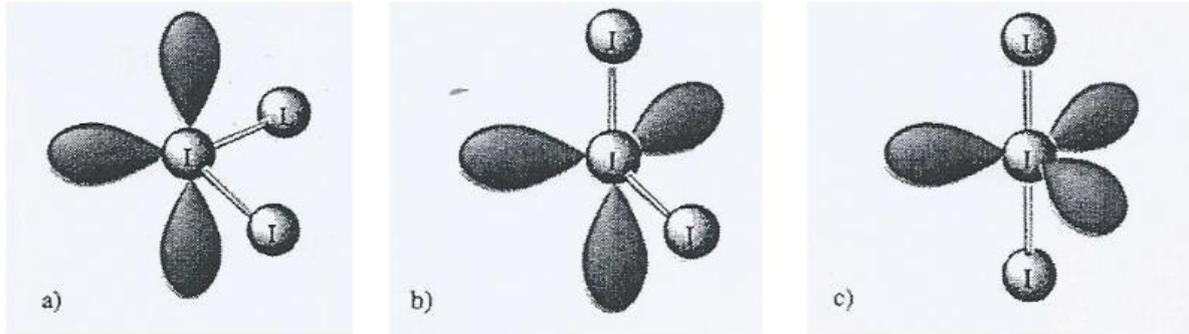
#### AX<sub>4</sub>E

Dans une bipyramide trigonale, les doublets non liants, plus répulsifs que les liants, se placent de façon à assurer l'angle le plus grand possible avec les directions adjacentes, donc en position équatoriale.  $\alpha < 120^\circ$ .

#### AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub> et AX<sub>2</sub>E<sub>3</sub>

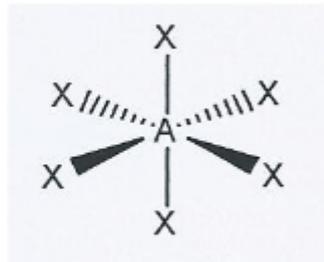
Les 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> doublets non liants se placent en position équatoriale. On obtient respectivement des molécules «en T» et linéaire.

Exemple  $I^{3-}$ . La représentation c) est la plus probable car les doublets non-liants sont en position de répulsion minimale.



### Type $AX_6$ , octaèdre ou bipyramide à base carré

Les 6 atomes X ont des positions équivalentes, les liaisons A-X font un angle de  $90^\circ$  ou  $180^\circ$  avec les autres.



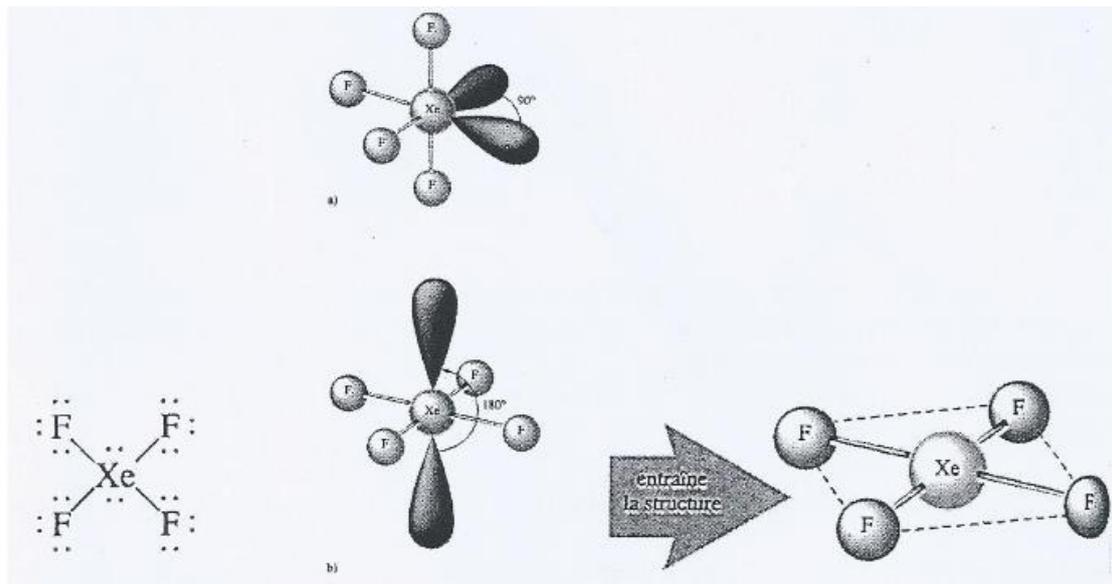
### $AX_5E$

Les sommets étant équivalents, le doublet non-liant se place n'importe où.

### $AX_4E_2$

Le deuxième doublet non-liant se place le plus loin possible du premier, donc diamétralement opposé. La molécule est dite «plan-carré» et les 4 atomes X ont des positions parfaitement équivalentes.

Exemple  $XeF_4$ : deux possibilités pour placer les doublets non-liants: a) et b). La représentation b) est plus probable car les doublets non-liants sont en position de répulsion minimale. On obtient une structure plan-carré si l'on ne regarde que la représentation des liaisons.



### AX<sub>3</sub>E<sub>3</sub>

Le 3<sup>ème</sup> doublet non-liant se place à 90° des deux autres, qui sont diamétralement opposés (2 nlen axial + un nlen équatorial ou 2 nlen équatorial + un nlen axial). On obtient une molécule «en T».

### AX<sub>2</sub>E<sub>4</sub>

Le 4<sup>ème</sup> doublet non-liant va se placer le plus loin possible des autres doublets non liants: on obtient une molécule linéaire.

### III.3. Evolution des angles de liaison

Les angles de liaison dépendent du type de la molécule :

$AX_2$	$180^\circ$
$AX_3$	$120^\circ$
$AX_4$	$109^\circ 28'$ soit $109,47^\circ$
$AX_5$	$90^\circ$ et $120^\circ$
$AX_6$	$90^\circ$ et $180^\circ$

nombre de doublets d'électrons		disposition géométrique des doublets d'électrons		exemple
2	linéaire		$:\text{A}:$	
3	plane triangulaire			
4	tétraédrique			
5	bipyramidale à base triangulaire			
6	octaédrique			

Si les groupes liés à l'atome central sont de natures différentes, ou si des doublets non-liants sont attachés à l'atome central, les environnements électroniques sont déformés par rapport aux structures symétriques. Les angles de liaison XAX dans les structures  $AX_3$ ,  $AX_4$ ,  $AX_5$ ,  $AX_6$  peuvent alors augmenter ou diminuer.

#### III.3.1. Influence d'un doublet non-liant

On a déjà vu qu'un doublet liant (l) occupe moins d'espace qu'un doublet non liant (nl) et que la répulsion entre paires électroniques diminue selon nl-nl / nl-l / l-l. La présence d'un doublet non liant entraîne donc une diminution des angles de liaison en raison de la diminution de l'espace disponible pour les paires liantes.

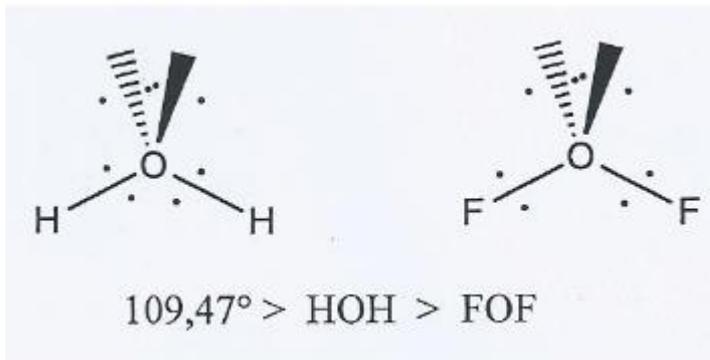
### III.3.2. Taille de l'atome

Pour les structures de type  $AX_3$  ou  $AX_4$  plus l'atome central A est gros (tous facteurs égaux par ailleurs), plus la longueur de la liaison AX augmente et plus l'angle de liaison diminue en raison de la diminution de la répulsion entre atomes X (ce qui suppose évidemment que l'on ait au moins un doublet non-liant).

### III.3.3. Influence de la différence d'électronégativité

Pour les structures type  $AX_3$  ou  $AX_4$

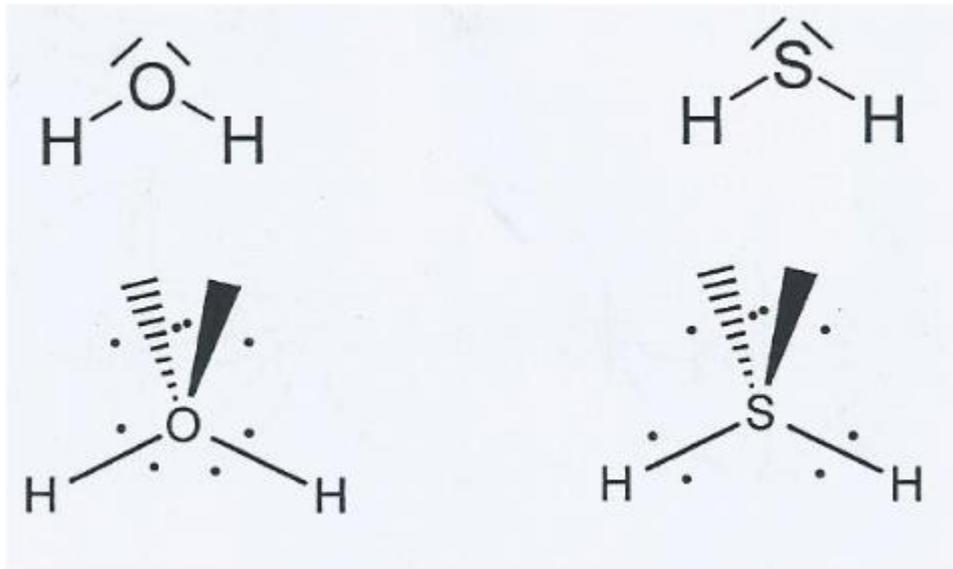
➤ Pour un atome A donné, plus X est électronégatif, plus l'angle de liaison diminue. En effet, X attire le nuage électronique vers lui, donc vers l'extérieur de la molécule; Exemple:  $H_2O$  et  $F_2O$ .  $e.n(F) > e.n(H)$ . Donc  $\alpha$  diminue de  $H_2O$  à  $F_2O$ . F plus gros que H:  $d_{O-F} > d_{O-H}$ . Donc  $\alpha$  diminue, malgré la répulsion entre paires non-liantes de F qui aurait tendance à augmenter  $\alpha$ .



➤ Pour un atome X donné, plus A est électronégatif, plus l'angle de liaison augmente. En effet, A attire le nuage électronique vers lui, donc vers l'intérieur de la molécule; l'encombrement électronique augmente au niveau de A. la répulsion entre les paires liantes augmente et l'angle de liaison également.

Exemple:  $H_2O$  et  $H_2S$

$e.n(O) > e.n(S)$ : le doublet dans OH est plus près de O que de S dans SH. Donc  $\alpha$  diminue de  $H_2O$  à  $H_2S$ . O plus petit que S:  $d_{O-H} < d_{S-H}$ . Donc  $\alpha$  diminue de  $H_2O$  à  $H_2S$ . Les doublets liants se repoussent plus dans  $H_2O$  que dans  $H_2S$   $\Rightarrow HSH < HOH < 109^\circ 28'$

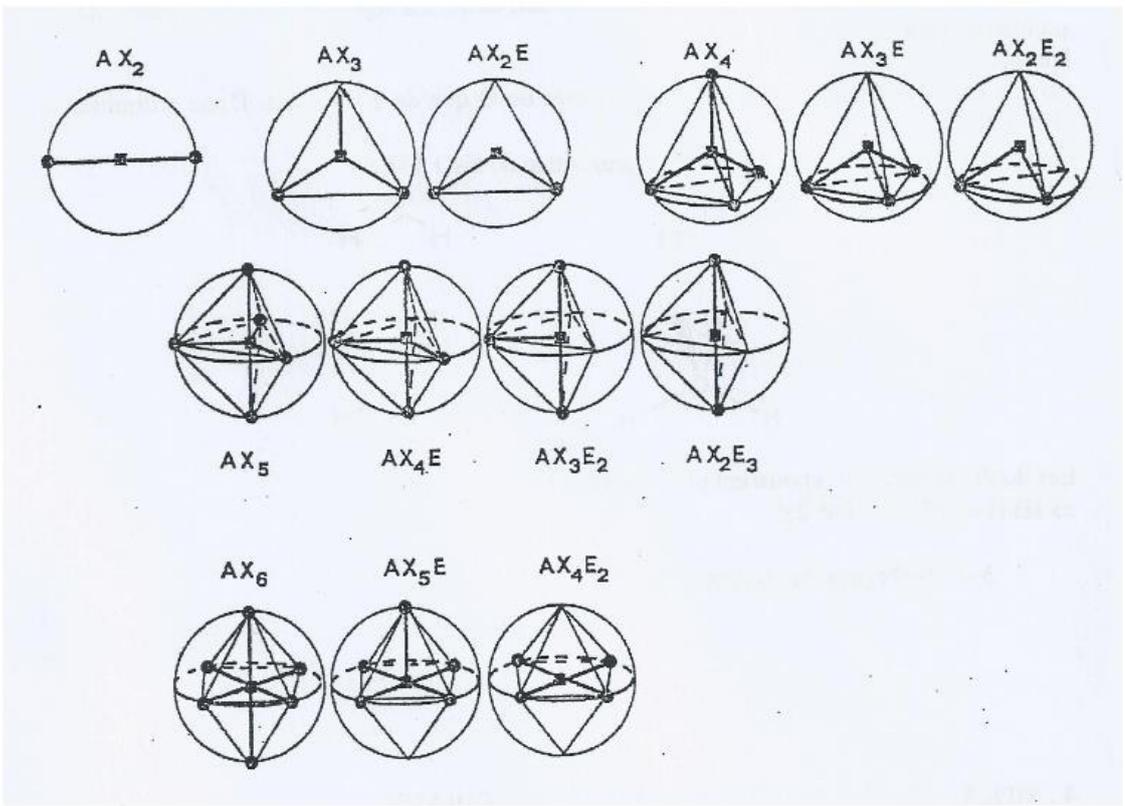
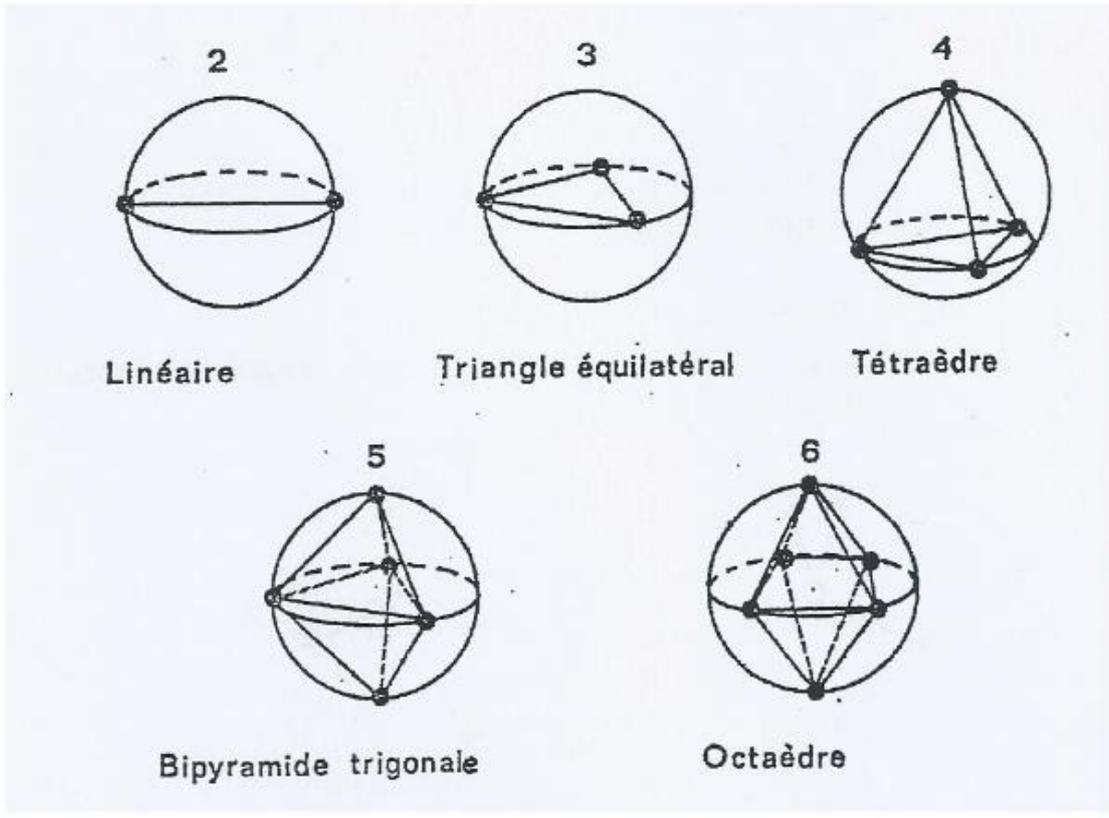


### III.3.4. Influence des liaisons multiples

Quand il y a une double ou une triple liaison, l'effet de répulsion est plus important qu'avec une liaison simple, à cause de l'encombrement plus important de ces liaisons: les angles des autres liaisons diminuent.

### III.3.5. Molécules à plusieurs atomes centraux

En découpant, de façon fictive, une molécule à plusieurs atomes centraux en plusieurs molécules à un atome central, on peut appliquer la théorie de Gillespie et prévoir la forme de ces molécules.



**PARTIE B**  
**LES FAMILLES CHIMIQUES**

## Chapitre I: L'hydrogène

### I.1. Etat naturel

L'hydrogène est le principal constituant des étoiles, des nébuleuses et du gaz interstellaire : le soleil par exemple est une énorme boule de gaz, constitué principalement d'hydrogène (environ 75% en masse) et d'hélium (environ 23% en masse). Il est également l'un des principaux constituants de la croûte terrestre qui en contient 0,88% en masse. Cependant l'hydrogène est très peu abondant à l'état de dihydrogène ( $H_2$ ) dans la croûte terrestre car, comme il s'agit d'un gaz de faible densité, le champ de gravitation terrestre n'a pas pu le maintenir au voisinage de la terre. La quantité minimale d'hydrogène qu'il y'a dans l'air (environ une partie pour 100000) se trouve surtout dans les couches supérieures de l'atmosphère. Par contre à l'état combiné, l'hydrogène est abondant dans la croûte terrestre : il se trouve combiné à l'oxygène dans l'eau, les composés organiques, les acides, les bases, le sulfure d'hydrogène.

### I.2. Isotopes de l'hydrogène

L'hydrogène est le seul élément dont chaque isotope porte un nom spécifique, car leur différence de masse (comparativement à celle de l'atome d'hydrogène) est significative : du simple au double ou au triple, ce qui explique que, contrairement à ce qui vaut pour les isotopes en général, ces différences peuvent influencer les propriétés chimiques du deutérium ou du tritium par rapport au protium (effet isotopique). L'eau lourde ( $D_2O$ ), qui contient des isotopes d'hydrogène lourd, est par exemple toxique (à forte dose) pour de nombreuses espèces.

Les isotopes les plus notables de l'hydrogène sont :

- l'hydrogène léger ou protium  $^1H$ , le plus abondant (~99,98 % de l'hydrogène naturel).

Le noyau est simplement constitué d'un proton et ne possède donc pas de neutron. C'est un isotope stable.

- le deutérium  $^2H$  (ou D), beaucoup moins abondant (de 0,0082 à 0,0184 % de l'hydrogène naturel, ~0,015 % en moyenne). Le noyau est constitué d'un proton et d'un neutron, c'est aussi un isotope stable. Sur Terre, il est essentiellement présent sous forme d'eau déutérée HDO (eau semi-lourde).

- le tritium  $^3H$  (ou T), présent seulement en quantité infime dans l'hydrogène naturel (un

atome de tritium pour  $10^{18}$  atomes d'hydrogène). Le noyau est constitué d'un proton et de deux neutrons, il est radioactif et se transforme en  $^3\text{He}$  par émission d'un électron (radioactivité  $\beta^-$ ).  $^2\text{H}$  et  $^3\text{H}$  peuvent participer à des réactions de fusion nucléaire.

- le quadrium ou tétradium  $^4\text{H}$  (ou Q), l'isotope le plus instable de l'hydrogène (sa demi-vie est ultracourte :  $1,39 \times 10^{-22}$  seconde). Il se décompose par émission de neutron.
- l'hydrogène 7 ( $^7\text{H}$ ), l'isotope le plus riche en neutrons jamais observé. Sa demi-vie est de l'ordre de  $10^{-21}$  seconde.

### I.3. Propriétés générales de l'hydrogène

Nous donnons dans le tableau I.1, quelques propriétés de l'hydrogène.

**Tableau I.1.** Propriétés de l'hydrogène

Nom, symbole, numéro atomique	Hydrogène, H, 1
Famille d'éléments	Nom métal
Groupe, période, bloc	I, 1, s
Masse volumique	0,08988 g·L <sup>-1</sup> (gaz, CNTP), 0,0708 kg·L <sup>-1</sup> (liquide, -253 °C), 0,0706 kg·L <sup>-1</sup> (solide, -262 °C) <sup>1</sup>
Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	1,00794 ± 0,00007
Rayon atomique (cal) (pm)	53
Rayon de covalence	31 ± 5 pm
Rayon de Van der Waals	120 pm
Configuration électronique	1s <sup>1</sup>
Electrons par niveau d'énergie	1
Etat (s) d'oxydation	-1, +1
Oxyde	Amphotère
Système cristallin	Hexagonal
Electronégativité (Pauling)	2,2
Energie d'ionisation (eV)	13,598443

## I.4. Propriétés physiques du dihydrogène

C'est un gaz incolore, inodore, sans saveur et très peu soluble dans l'eau. Aux températures moyennes et aux basses températures, il est constitué de molécules diatomiques  $H_2$  dans lesquelles les deux atomes d'hydrogène sont liés entre par une liaison covalente résultant de la mise en commun de l'unique électron de chaque atome. Les molécules  $H_2$  sont très stables car l'énergie dégagée lors de la formation de la molécule  $H_2$  est élevée :



Ce qui explique que l'hydrogène n'existe pas à l'état atomique (sauf de manière transitoire) aux basses et moyennes températures. Par contre, on peut dissocier la molécule  $H_2$  en la soumettant à de hautes températures (environ 2000 à 4000°C) ou à un rayonnement ultra violet. Une fois la molécule  $H_2$  dissociée, les atomes H ont une durée de vie très courte (environ 1/3 de seconde) et ils se recombinent aussitôt pour reformer la molécule  $H_2$  en dégageant à nouveau 436 kJ/mol. Le caractère fortement exothermique de la réaction, est exploité dans le chalumeau à hydrogène qui permet d'atteindre des températures de l'ordre de 4000°C et que l'on utilise pour la soudure des métaux ou pour la coupe de pièces de métal très épaisses.

### ▪ Conduction du courant électrique

Dans les trois cas (liquide, solide, gaz),  $H_2$  n'est pas conducteur de courant électrique parce qu'il n'existe ni électrons libres, ni ions, la liaison H-H restant purement covalente.

### ▪ Changement d'état

Les températures de liquéfaction et de solidification du dihydrogène sont respectivement égales à -252,9 et -259,1°C. Elles sont basses, ceci est dû aux forces de Van der Waals qui sont très faibles dans le cas du dihydrogène étant donné la très petite taille des molécules.

### ▪ Solubilité dans l'eau

$H_2$  est très peu soluble dans l'eau. A 15°C, son coefficient de solubilité  $\sigma$  est égal à 0,0185, ce qui signifie qu'un litre d'eau dissout 0,0185 l de  $H_2$ .

### I.4.1. Conséquences de la faible masse molaire de $H_2$

De tous les corps,  $H_2$  est celui dont la masse molaire est la plus faible  $M(H_2) = 2 \text{ g/mol}$ . Il en découle un certain nombre de conséquences:

- **Légèreté**

La densité de H<sub>2</sub> relative à l'air est:  $d = M/29 = 2/29 = 1/14,5 = 0,068965$ . H<sub>2</sub> est 14,5 fois plus léger que l'air, c'est le plus léger de tous les gaz. Comme H<sub>2</sub> est beaucoup moins dense que l'air, il a été utilisé pour gonfler les dirigeables. Malheureusement, il est très inflammable, ce qui le rend très dangereux. La masse volumique de H<sub>2</sub> dans les conditions normales  $\rho = 0,0899$  g/L.

- **Diffusion**

Une grande facilité de diffusion à travers certains métaux : Pt, Pd, Ni, Fe, Ti.... Cette propriété est mise à profit pour purifier H<sub>2</sub>. La diffusion ne se produit pas avec d'autres éléments beaucoup plus gros.

- **Effusion**

C'est le passage d'un gaz à travers une petite ouverture pratiquée dans une paroi mince contenant le gaz. Le phénomène est régi par la loi de Graham

$$V_m = (8 RT/\pi.M)^{1/2}$$

Où :

R : Constante des gaz parfaits (J/mol.K) ;

M : Masse molaire (g/mol).

De cette loi découle que H<sub>2</sub> est le gaz dont la vitesse d'effusion est la plus grande dans des conditions déterminées. H<sub>2</sub> est le gaz qui traverse le plus facilement les parois poreuses. La faible effusion de H<sub>2</sub> oblige à utiliser des enveloppes particulièrement étanches pour les ballonnets gonflés à l'hydrogène employés en météorologie.

- **Conduction de la chaleur**

H<sub>2</sub> est meilleur conducteur de la chaleur que les autres gaz.

Chaleurs massiques :

$$C_v = 2,5 \text{ kcal/kg.K} ; C_p = 3,5 \text{ kcal/kg.K.}$$

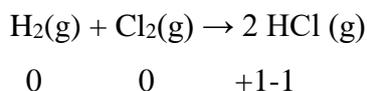
De tous les gaz, H<sub>2</sub> est celui dont les chaleurs massiques sont les plus grandes.

## **I.5. Position de l'hydrogène dans le tableau périodique**

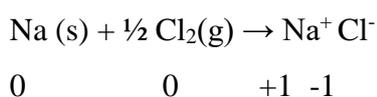
On situe l'hydrogène dans le groupe IA et quelquefois dans le groupe VIIA, cependant l'hydrogène n'appartient ni à la famille des alcalins, ni à celle des halogènes. Si l'hydrogène

est placé habituellement dans le groupe IA (alcalins), c'est parce qu'il possède un seul électron de valence comme les alcalins, cependant il existe des différences fondamentales entre les propriétés de l'hydrogène et celles des alcalins et ceci est dû au fait que l'hydrogène ne possède pas d'électrons de cœur alors que les alcalins en possèdent. Comme l'hydrogène ne possède pas d'électrons de cœur, l'ion  $H^+$  ne peut se former au cours d'une réaction chimique de la même façon que l'ion  $Na^+$  ou tout autre alcalin. En effet l'ion  $H^+$  ne peut exister lorsqu'il se retrouve entouré d'autres atomes car il s'exerce une si grande attraction entre un proton dénué de cortège électronique et les électrons des doublets libres des atomes voisins que le proton se lie très rapidement à l'un de ces doublets libres et ne reste donc pas isolé. Cela explique que la dissociation des acides en solution aqueuse ne conduise p

as à la formation d'ions  $H^+$  mais à celle d'ions  $H_3O^+$ . Le fait que l'hydrogène ne possède pas d'électrons de cœur explique qu'il forme des composés covalents et non des composés ioniques lorsqu'il se combine aux halogènes. Cette liaison présente un certain pourcentage de caractère ionique car le doublet de liaison est d'avantage attiré par l'halogène que par l'hydrogène moins électronégatif, mais l'hydrogène ne se trouve à l'état d'ions  $H^+$  comme ce serait le cas si la liaison était ionique. Par contre les alcalins forment avec les halogènes des composés ioniques ( $K^+F^-$ ,  $Na^+F^-$ ) dans lesquels l'alcalin se trouve à l'état d'ions de charge +1. L'hydrogène et les alcalins présentent cependant des ressemblances notables. Ainsi l'hydrogène a tendance comme les alcalins à adopter le nombre d'oxydation +1 (mais cette tendance est beaucoup plus forte dans le cas des alcalins) et il possède par conséquent des propriétés réductrices. Par exemple, au cours de la réaction :



Le dihydrogène est passé du nombre d'oxydation 0 au nombre d'oxydation +1, il s'est donc oxydé et il a réduit le dichlore qui est passé du nombre d'oxydation 0 au nombre d'oxydation -1. La réaction du sodium avec le dichlore est :



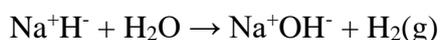
Elle est semblable du point de vue variation du nombre d'oxydation, cependant HCl est un composé covalent à caractère ionique partiel tandis que NaCl est un composé ionique. Aux ressemblances avec les propriétés des alcalins s'ajoutent des ressemblances avec les propriétés

des halogènes. Ainsi, l'hydrogène forme avec les métaux très peu électronégatifs de la gauche du tableau périodique des composés ioniques dans lesquels il se trouve sous forme d'ions  $H^-$  (exemples  $K^+H^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $2H^-$ ). On peut dire en conclusion que même si les propriétés de l'hydrogène sont en partie semblables à celles des alcalins et en partie semblables à celles des halogènes, l'hydrogène ne peut pas être considéré appartenant à l'un ou à l'autre de ces deux groupes mais constitue un groupe à lui tout seul.

## I.6. Composés ioniques de l'hydrogène

### I.6.1. Composés formés entre l'hydrogène et les alcalins ou alcalino-terreux

L'hydrogène forme avec les éléments très peu électronégatifs (alcalins et alcalino-terreux les plus lourds : Ca, Sr, Ba) des hydrures ioniques dans lesquels il se trouve à l'état d'ion  $H^-$  ; exemples :  $K^+H^-$ ,  $Na^+H^-$ ,  $Ca^{2+}, 2H^-$ . Ces hydrures sont des composés ioniques : comme leur cohésion est assurée par la liaison ionique (liaison forte), ils sont solides à la température ordinaire, possèdent des températures de fusion et d'ébullition élevées, conduisent l'électricité à l'état fondu et leur électrolyse produit du dihydrogène à l'anode. Les hydrures ioniques sont des réducteurs très puissants car l'hydrogène qui s'y trouve a le nombre d'oxydation - et il a fortement tendance à adopter le nombre d'oxydation 0 ou +1. Plongés dans l'eau, ils réagissent violemment avec dégagement de dihydrogène selon la réaction suivante :



### I.6.2. Hydrures d'insertion

L'hydrogène forme avec les métaux de transition des hydrures dits d'insertion parce que l'hydrogène pénètre à l'intérieur du réseau cristallin métallique et se loge entre les atomes de métal. Ces hydrures n'ont pas toujours une formule chimique bien définie, c'est-à-dire que les proportions d'hydrogène et de métal qui s'unissent ne sont pas toujours exactement les mêmes et ne sont pas dans des rapports simples, ce qui n'est pas le cas pour les composés chimiques habituels. Ainsi on peut avoir les formules chimiques suivantes :  $TiH_{1,7}$ ,  $ZrH_{1,9}$ .

Les hydrures d'insertion sont de bons conducteurs de courant électrique, leur cohésion est assurée par la liaison métallique et les électrons des atomes d'hydrogène participent à la liaison métallique c'est-à-dire font partie des électrons délocalisés, il resterait donc des protons  $H^+$  qui peuvent flotter dans le réseau métallique, sans occuper de position fixe. Ceci explique que les proportions d'hydrogène et de métal puissent varier en fonction de la pression et de la température et qu'elles ne correspondent pas à des rapports simples.

### **I.7. Composés covalents de l'hydrogène**

L'hydrogène forme avec les éléments non métalliques du bloc p des composés covalents, dont les plus connus sont :

Avec les éléments du groupe IVA : CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, GeH<sub>4</sub>, SnH<sub>4</sub>.

Avec les éléments du groupe VA : NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, SbH<sub>3</sub>.

Avec les éléments du groupe VIA : H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te.

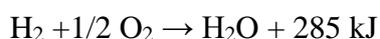
Avec les éléments du groupe VIIA : HF, HCl, HBr, HI.

Avec les éléments du groupe IIIA : L'hydrogène forme des composés déficients en électrons.

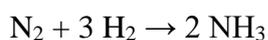
### **I.8. Réactivité de la molécule H<sub>2</sub>**

De façon générale, la molécule H<sub>2</sub> est peu réactive à température ambiante ou aux basses températures et le plus souvent il faut chauffer ou employer des catalyseurs pour qu'il y ait réaction parce que la rupture de la liaison H-H exige beaucoup d'énergie.

La réaction de combustion du dihydrogène :

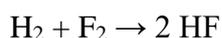


Ne s'opère à température ordinaire que si elle est amorcée par une étincelle ou un catalyseur (comme la mousse de platine). Une fois amorcée cette réaction est explosive mais cela dépend des proportions dans lesquelles les deux gaz sont mélangés. Même avec l'air, le dihydrogène forme un mélange explosif, si la proportion du dihydrogène dans ce mélange est comprise entre 5 et 70%. Il faut donc être prudent lorsqu'on manipule le dihydrogène. La réaction de combustion du dihydrogène est très exothermique puisqu'elle dégage 285 kJ/mol de dihydrogène brûlé. Le dihydrogène peut donc constituer un excellent combustible mais son emploi pose des problèmes techniques: en effet, pour que le réservoir contenant le combustible ne soit pas trop encombrant, il faudrait que le dihydrogène se trouve sous forme liquide, mais cela exigerait son maintien à une température extrêmement basse. Cependant, le dihydrogène liquide associé au dioxygène liquide est utilisé pour la propulsion des fusées. Si l'utilisation de l'hydrogène à l'état non combiné (H<sub>2</sub>) pose des problèmes, l'hydrogène à l'état combiné est largement employée comme combustible (exemple le gaz naturel et le pétrole). La réaction directe entre le dihydrogène et le diazote permet de synthétiser l'ammoniac NH<sub>3</sub> selon la réaction:



### Réaction avec les halogènes

La réaction directe des halogènes avec le dihydrogène est de moins en moins facile au fur et à mesure que le numéro atomique de l'halogène augmente. Avec le difluor, la réaction est explosive à température ambiante et elle est encore très vive avec le dihydrogène liquide (à  $-252^{\circ}\text{C}$ ).



Le dihydrogène ne réagit pas avec le dichlore à température ordinaire si le mélange  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$  se trouve à l'obscurité, par contre, le mélange devient explosif à température ambiante s'il est exposé à la lumière. Avec  $\text{Br}_2$  et  $\text{I}_2$ , il faut chauffer le mélange de dihydrogène et d'halogène pour obtenir  $\text{HBr}$  et  $\text{HI}$ . Avec les éléments les plus légers des groupes VIA, VA et IVA, l'hydrogène forme également des composés dans lesquels deux ou plusieurs atomes identiques sont unis directement, par exemple  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### **I.9. Utilisations du dihydrogène**

L'hydrogène est très utilisé à l'échelle industrielle pour effectuer une grande variété de réactions d'hydrogénation. Voici quelques exemples des propriétés réductrices de l'hydrogène :

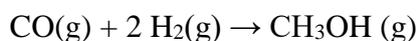
#### ➤ **Craquage des hydrocarbures**

Le pétrole est un mélange contenant plusieurs types d'hydrocarbures dont les molécules peuvent comporter de 1 à 50 atomes de carbone. La distillation du pétrole permet de séparer ce mélange en plusieurs fractions dont les principales sont : le gaz naturel; l'essence ; le kérosène ; le mazout ; le bitume ; les lubrifiants (huiles et graisses pour moteurs). L'industrie pétrolière effectue la conversion de certaines fractions en d'autres. La plupart des conversions effectuées consistent à transformer des hydrocarbures lourds (de masses molaires élevées) en hydrocarbures plus légers, contenant un plus petit nombre d'atomes de carbone : cela suppose une rupture de la chaîne hydrocarbonnée, c'est-à-dire la rupture d'une liaison C-C, d'où le nom de craquage donné à l'opération. Parmi les différentes opérations de craquage effectuées, il y'a l'hydrocraquage qui transforme le mazout en essence.

#### ➤ **Fabrication du méthanol**

Le méthanol ou alcool méthylique  $\text{CH}_3\text{OH}$  a été longtemps produit par distillation du bois. Il est maintenant fabriqué industriellement par action du dihydrogène sur le monoxyde de carbone à  $200^{\circ}\text{C}$ , sous pression élevée ( $2 \times 10^7$  Pa) et en présence de catalyseurs (mélange d'oxydes de cuivre, de zinc et de chrome). L'hydrogène passe du nombre d'oxydation 0 au nombre

d'oxydation +1, tandis que le carbone passe du nombre d'oxydation +2 au nombre d'oxydation -2, comme le montre la réaction suivante :

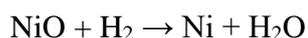


➤ **Durcissement des huiles végétales**

C'est la transformation des huiles végétales liquides en corps gras semi- solides (margarines). Les huiles végétales sont constituées d'acides gras insaturés, c'est-à-dire comprenant une ou plusieurs doubles liaisons  $\text{-C=C-}$ : ces doubles liaisons sont susceptibles d'être saturées par transformation de la double liaison en simple liaison, grâce à l'addition de molécules  $\text{H}_2$ .

➤ **Réduction de certains oxydes métalliques**

Le dihydrogène est utilisé en métallurgie pour réduire certains oxydes métalliques ; par exemple la réduction de l'oxyde de nickel s'effectue facilement vers 300 ou 400°C selon la réaction :



➤ **Autres utilisations du dihydrogène**

L'hydrogène est un très bon combustible, utilisable pareillement dans les moteurs thermiques à la place de l'essence, l'éthanol et tous les gaz naturels ou pétroliers distillés. Il permet de produire directement de l'électricité en réalisant la synthèse de l'eau par pile à combustible. Le transport en commun fonctionnant à l'hydrogène.

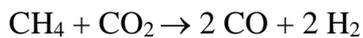
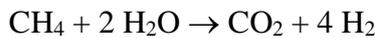
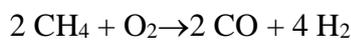
## **I.10. Préparation du dihydrogène dans l'industrie**

L'histoire de la production de dihydrogène débute avec les expériences de Cavendish en 1766. L'alchimiste Paracelse, qui vivait au XVI<sup>e</sup> siècle, a entrevu le gaz ; un siècle plus tard, Robert Boyle parvint à le recueillir, mais ne le distingua pas de l'air ordinaire. En 1603, Théodore de Mayerne l'enflamma, et John Mayow, vers la fin du XVII<sup>e</sup> siècle, le distingua de l'air. Enfin, au commencement du XVIII<sup>e</sup> siècle, Nicolas Lémery en constata aussi l'inflammabilité. Ce n'est qu'en 1766 que ce gaz fut étudié par Cavendish. En 1783, Antoine Lavoisier découvre que l'air inflammable de Cavendish, qu'il baptise hydrogène (du grec (formeur d'eau), réagit avec l'oxygène pour former de l'eau. La découverte de l'air inflammable comme on l'appelait est donc ancienne. Théodore de Mayerne et Paracelse l'obtenaient par réaction entre l'huile de vitriol (de l'acide sulfurique) diluée et versée sur du fer ou du zinc. En 1870, le gaz produit pour les besoins des ballons à gaz, n'utilise pas d'autre moyenne. Au XXI<sup>e</sup> siècle, le gros du

dihydrogène requis est produit à partir du méthane présent dans le gaz naturel, par catalyse hétérogène.

➤ **Par craquage des hydrocarbures**

Le dihydrogène peut être généré à partir du gaz naturel, avec un rendement d'environ 80 %, ou à partir d'autres hydrocarbures avec des degrés divers d'efficacité. La méthode de conversion des hydrocarbures cause des rejets de gaz à effet de serre. Avec le méthane CH<sub>4</sub> qui se trouve en abondance dans le gaz naturel, les principales réactions qui conduisent à la production du dihydrogène sont :



A partir des hydrocarbures provenant de la distillation du pétrole, on obtient du dihydrogène à la suite de la transformation de simples liaisons C-C en doubles liaisons C=C. Ces procédés de préparation du dihydrogène font partie de l'industrie pétrolière, supplantent les autres procédés. Les gaz produits par la distillation de la houille (gaz de cokeries) constituent également une source importante de dihydrogène car ils renferment à peu près 50%.

➤ **Production d'hydrogène par fermentation**

La production de dihydrogène par fermentation est la conversion de substrat organique en biohydrogène par divers groupes de bactéries utilisant plusieurs systèmes d'enzymes, impliquant trois étapes semblables à la digestion anaérobie. Les réactions de fermentation en obscurité ne nécessitent pas l'énergie de la lumière, de sorte qu'elles sont capables de produire constamment l'hydrogène à partir de composés organiques jour et nuit. La photo-fermentation en diffère parce qu'elle ne se produit que sous la lumière. Par exemple, la photo-fermentation avec *Rhodobacter sphaeroides* SH2C peut être employée pour convertir de petites molécules d'acides gras en hydrogène. L'électrohydrogénèse est utilisée dans la pile à combustible microbienne.

➤ **Production biologique**

Le biohydrogène peut être produit dans un bioréacteur à algues. À la fin des années 1990, il a été découvert que si l'algue est privée de soufre, elle passe de la production d'oxygène, c'est-à-dire la photosynthèse normale, à la production de dihydrogène. Il est possible de produire le

bio-hydrogène dans des bioréacteurs qui utilisent des matières premières autres que les algues, la source la plus commune étant les eaux usées. Le processus implique des bactéries consommant des hydrocarbures et rejetant de l'hydrogène et du CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> peut être enlevé avec succès par plusieurs méthodes, laissant de l'hydrogène.

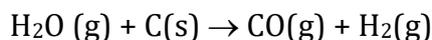
➤ **Préparation à partir de l'eau**

**a) Electrolyse de l'eau**

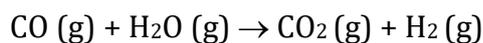
L'eau pure n'est pas conductrice de courant électrique mais elle le devient si elle est additionnée d'un électrolyte comme HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, NaCl, etc. Le dihydrogène se dégage à la cathode et le dioxygène à l'anode. Cependant ce procédé est très coûteux car il exige beaucoup d'énergie, il est tout de même utilisé pour préparer du dihydrogène très pur.

**b) Attaque de l'eau par le carbone**

En envoyant de la vapeur d'eau sur du charbon chauffé au rouge (environ 1000°C), le carbone se transforme en monoxyde de carbone et du dihydrogène est libéré comme l'indique la réaction :

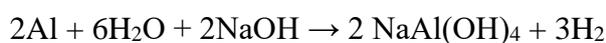


Le monoxyde de carbone peut ensuite être converti en dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> par une nouvelle réaction avec H<sub>2</sub>O (vers 500°C, en présence d'oxyde de fer), ce qui libère du dihydrogène selon la réaction:



➤ **Production chimique**

Parmi les différents métaux qui peuvent réagir avec des solutions aqueuses pour produire du dihydrogène, l'aluminium et ses alliages sont parmi les plus appropriés pour le développement à venir. L'aluminium peut être stocké et transporté d'une manière simple, plus sûre et moins chère que le dihydrogène. Il est stable dans les conditions habituelles et beaucoup moins cher que le borohydrure de sodium (NaBH<sub>4</sub>). Les réactions de l'aluminium avec les solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium sont les suivantes :

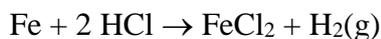
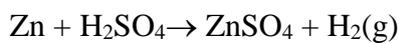


➤ **Production thermos-chimique**

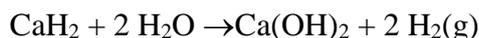
Certains procédés thermochimiques peuvent produire du dihydrogène et du dioxygène à partir d'eau et de chaleur sans utiliser de l'électricité. Vu que le seul apport énergétique pour de tels processus est la chaleur, ils peuvent être plus efficaces que l'électrolyse à haute température. La production thermochimique de dihydrogène utilisant l'énergie chimique du charbon ou du gaz naturel n'est généralement pas considérée, parce que la voie chimique directe est plus efficace.

### **I.11. Préparation du dihydrogène au laboratoire**

Au laboratoire, les chimistes utilisent en général le dihydrogène fourni par l'industrie et livré dans des bouteilles en acier où il est comprimé sous  $1,5 \times 10^7$  Pa. Il leur arrive cependant de le préparer, lorsqu'il leur faut employer de l'hydrogène naissant ou mono-hydrogène H, pour effectuer certaines réductions. La méthode la plus utilisée pour la préparation du dihydrogène au laboratoire est l'action d'un acide sur un métal :



On peut aussi obtenir du dihydrogène au laboratoire en faisant agir de l'eau sur le dihydrure de calcium  $\text{CaH}_2$  :

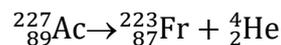


ou par électrolyse d'une solution aqueuse diluée de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou de  $\text{HCl}$  (comme il s'agit de solutions acides, il faut employer des électrodes inattaquables en platine.

## Chapitre II: Les alcalins

### II.1. Etat naturel

Les métaux alcalins sont les éléments du groupe I<sub>A</sub>, autres que l'hydrogène à savoir le lithium (Li: Z=3), le sodium (Na: Z=11), le potassium (K: Z=19), le rubidium (Rb: Z= 37), le césium (Cs: Z=55) et le francium (Fr: Z=87). Le sodium et le potassium représentent respectivement 2,6 % et 2,4 % de la masse de la croûte terrestre, les autres alcalins, par contre, sont très peu répandus : la croûte terrestre ne contient qu'environ 0,03 % de rubidium, 0,004% de lithium et 0,0007% de césium. Quant au francium, c'est un élément dont tous les isotopes sont radioactifs, par conséquent, il est pratiquement absent de la croûte terrestre. Le principal isotope du francium est le francium 223 ( $^{223}_{87}\text{Fr}$ ) qui provient de la désintégration de l'actinium 227 ( $^{227}_{89}\text{Ac}$ ) selon la réaction:



Le francium est présent dans les minerais d'uranium de façon extrêmement temporaire car sa période n'est que de 21 minutes. En raison de leur très grande réactivité chimique, les alcalins n'existent nulle part dans la nature à l'état non combiné : on les trouve seulement dans des composés chimiques où ils sont combinés à d'autres éléments. Le sodium, se trouve sous forme de chlorure de sodium (NaCl) (mines de sel gemme) et est très abondant dans l'eau de mer et des océans, de sulfates ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), nitrates ( $\text{NaNO}_3$ ), carbonates ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), d'hydrogéné-carbonates ( $\text{NaHCO}_3$ ). Il est également présent dans des composés plus complexes tels que le borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) et de cryolithe ( $\text{AlNa}_3\text{F}_6$ ). Le potassium se trouve sous forme de chlorures, sylvine (KCl), sylvinite (KCl-NaCl) et la carnallite ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sulfates ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), nitrates ( $\text{KNO}_3$ ) et dans des composés plus complexes comme les silicates.

Le lithium, le rubidium et le césium ne sont présents dans la nature qu'à l'intérieur de minerais très complexes ( $\text{Li AlSi}_2\text{O}_6$  ;  $\text{Al}_2\text{K}_2\text{Li}_2\text{F}_2 (\text{OH})_2 (\text{SiO}_3)_3$  ;  $9\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

### II.2. Propriétés physiques

Les alcalins sont des solides cristallins qui adoptent le système cubique centré comme système de cristallisation, leur cohésion est assurée par la liaison métallique (délocalisation des électrons de valence dans l'ensemble du métal) et par conséquent, ils possèdent les caractéristiques générales des métaux: bonne conductibilité électrique et thermique, éclat métallique, ductilité et malléabilité élevées. Les alcalins sont à l'état métallique des solides

particulièrement mous. Le tableau II.1, présente quelques propriétés physiques des alcalins. Les températures de fusion, d'ébullition ainsi que les variations d'enthalpie de sublimation ou d'atomisation  $\Delta H_{\text{sub}}^0$  et  $\Delta H_{\text{a}}^0$ , sont faibles par rapport à d'autres éléments métalliques. Cela [est du au fait que dans leur cas, la liaison métallique est relativement faible étant donné qu'il n'ya qu'un seul électron de valence susceptible de l'assurer. Ces éléments présentent, en outre, des masses volumiques plus faibles que les autres métaux du fait de leur grand rayon atomique (ce sont les atomes les plus gros).

Les alcalins peuvent être distingués très facilement par des tests de flamme car les spectres dans le visible sont très différents. Les couleurs de flamme observées sont les suivantes :

- Li, rouge ;
- Na, jaune-orangé ;
- K, lilas ;
- Rb, bleuâtre-violet ;
- Cs, bleu.

**Tableau II.1.** Quelques propriétés physiques des alcalins.

Propriété	Li	Na	K	Rb	Cs
Numéro atomique Z	3	11	19	37	55
Configuration électronique à l'état fondamental	[He]2s <sup>1</sup>	[Ne]3s <sup>1</sup>	[Ar]4s <sup>1</sup>	[Kr]5s <sup>1</sup>	[Xe]6s <sup>1</sup>
Variation de l'enthalpie d'atomisation $\Delta H_a^0$ à 298K (kJ/mol)	161	108	90	82	78
Variation de l'enthalpie de dissociation de la liaison M-M à 298K (kJ/mol)	110	74	55	49	44
Point de fusion (K)	453,5	371	336	312	301,5
Point d'ébullition (K)	1615	1156	1032	959	942
Variation de l'enthalpie standard de fusion $\Delta H_{fus}^0$ (kJ/mol)	3,0	2,6	2,3	2,2	2,1
Energie de première ionisation EI <sub>1</sub> (kJ/mol)	520,2	495,8	418,8	403,0	375,7
Energie de deuxième ionisation EI <sub>2</sub> (kJ/mol)	7298	4562	3052	2633	2234
Rayon métallique, r <sub>métal</sub> (pm)	152	186	227	248	265
Rayon ionique, r <sub>ion</sub> (pm)	76	102	138	149	170
Variation de l'enthalpie standard d'hydratation de M <sup>+</sup> , $\Delta H_{hyd}^0$ à 298K (kJ/mol)	-519	-404	-321	-296	-271
Variation de l'entropie standard d'hydratation de M <sup>+</sup> , $\Delta S_{hyd}^0$ à 298K (J/mol.K)	-140	-110	-70	-70	-60
Variation de l'enthalpie libre standard d'hydratation de M <sup>+</sup> , $\Delta G_{hyd}^0$ à 298K (kJ/mol)	-477	-371	-300	-275	-253
Potentiel standard de réduction, E <sup>0</sup> <sub>M<sup>+</sup>/M</sub> (V)	-3,04	-2,71	-2,93	-2,98	-3,03

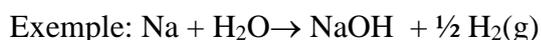
## II.3. Propriétés chimiques

Les alcalins sont très réactifs chimiquement, ce sont même les plus réactifs de tous les éléments. Ils doivent leur réactivité à leurs faibles énergies d'ionisation (tableau II.1). Ce sont donc de très bons réducteurs puisqu'ils cèdent très facilement leur unique électron de valence pour adopter le nombre d'oxydation +1. Leur réactivité augmente lorsqu'on passe du lithium qui a la plus grande énergie d'ionisation au césium qui a la plus faible.

### II.3.1. Réactions

#### a) Avec l'eau

Les métaux alcalins sont connus pour leur réaction violente avec l'eau. Cette violence augmente au fur et à mesure que l'on parcourt le groupe du lithium au césium. La réaction produit l'hydroxyde d'alcalin et libère du dihydrogène. Si M est l'alcalin, la réaction avec l'eau donnera:



#### b) Avec l'ammoniaque

La solution diluée de sodium dans l'ammoniac possède une couleur bleue identique à celle obtenue avec d'autres métaux également solubles (alcalins, Ca, Sr, Ba, Eu, Yb). Ces solutions sont conductrices de courant, fortement réductrices et paramagnétiques. Ces propriétés s'expliquent bien en supposant une ionisation du métal avec formation d'un cation solvaté et d'un électron solvaté responsable de la couleur bleue.

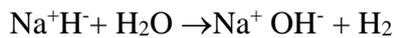


La présence d'électrons solvatés justifie le pouvoir réducteur important de la solution, largement utilisée en chimie préparative.

#### c) Avec le dihydrogène

Le dihydrogène forme avec les alcalins des hydrures ioniques dans lesquels l'hydrogène se trouve à l'état d'ion  $H^-$  et l'alcalin à l'état d'ion  $M^+$ ; exemples :  $Na^+H^-$ ,  $Li^+H^-$ . Ces hydrures possèdent les caractéristiques générales des composés ioniques : comme leur cohésion est assurée par la liaison ionique qui est une liaison forte, ils sont solides à la température ordinaire,

possèdent des températures de fusion et d'ébullition élevées. Ils conduisent l'électricité à l'état fondu et en solution aqueuse. Lors de leur électrolyse, il y a libération de dihydrogène à l'anode. Les hydrures ioniques sont des réducteurs très puissants car l'hydrogène qui s'y trouve a le nombre d'oxydation -1 et il a fortement tendance à adopter le nombre d'oxydation 0 ou +1. Plongés dans l'eau, ils donnent une réaction vive avec dégagement de dihydrogène :



#### d) Avec le dioxygène

A cause de leur très grande réactivité chimique, les alcalins sont attaqués par l'oxygène de l'air et ils se recouvrent instantanément d'une couche d'oxyde, contrairement aux autres éléments du groupe, le lithium est attaqué par l'azote de l'air et non par l'oxygène et se recouvre d'une couche de nitrure ( $\text{Li}_3\text{N}$ ). Pour conserver les alcalins à l'état métallique, il faut donc les protéger de l'attaque de l'air. Au laboratoire on les immerge dans un hydrocarbure (pétrole, benzène, etc.), tandis que dans l'industrie, on les immerge dans une atmosphère d'argon.

## II.4. Principaux composés des alcalins et leurs utilisations

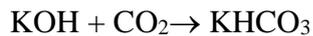
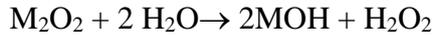
### II.4.1. Oxydes, peroxydes, superoxydes, sous oxydes et ozonides

Tous les alcalins forment des oxydes en présence d'air, le produit principal de la combustion dépend de la nature du métal. Le lithium conduit à la formation de l'oxyde de lithium  $\text{Li}_2\text{O}$ , le sodium au peroxyde  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , tandis que le potassium, le rubidium et le césium forment des superoxydes ( $\text{KO}_2$ ,  $\text{RbO}_2$  et  $\text{CsO}_2$ ).



On peut obtenir les oxydes  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$  et  $\text{Cs}_2\text{O}$  avec un apport limité d'air, mais il vaut mieux les préparer par décomposition thermique des peroxydes ou des superoxydes. Les couleurs des oxydes vont du blanc à l'orange;  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  forment des cristaux blancs tandis que  $\text{K}_2\text{O}$  est jaune pâle,  $\text{Rb}_2\text{O}$  jaune et  $\text{Cs}_2\text{O}$  orange. Tous les oxydes sont des bases fortes et la basicité croît de  $\text{Li}_2\text{O}$  à  $\text{Cs}_2\text{O}$ . Les superoxydes et les peroxydes contiennent respectivement l'ion paramagnétique  $\text{O}_2^-$  et l'ion diamagnétique  $\text{O}_2^{2-}$ . Les oxydes, les peroxydes et les superoxydes

des métaux alcalins réagissent avec l'eau selon les équations ci-dessous.  $\text{KO}_2$  est utilisé dans les masques respiratoires où il absorbe  $\text{H}_2\text{O}$  ce qui produit  $\text{O}_2$  pour la respiration et  $\text{KOH}$ , qui absorbe le  $\text{CO}_2$  exalé.



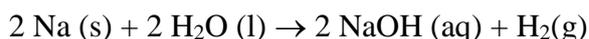
Le peroxyde de sodium réagit avec  $\text{CO}_2$  pour donner  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ce qui permet de l'utiliser pour purifier l'air dans des espaces confinés (par exemple dans les sous-marins);  $\text{KO}_2$  agit de la même façon, mais plus efficacement. Bien que les peroxydes d'alcalins se décomposent par chauffage selon l'équation :  $\text{M}_2\text{O}_2(\text{s}) \rightarrow \text{M}_2\text{O}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$

leur stabilité thermique dépend de la taille du cation.  $\text{Li}_2\text{O}_2$  est le peroxyde le moins stable,  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  est le plus stable. Les stabilités des superoxydes vis-à-vis de la décomposition en  $\text{M}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_2$  suit la même évolution. Les ozonides contiennent l'ion courbé paramagnétique  $\text{O}_3^-$ . Les sels  $\text{KO}_3$ ,  $\text{RbO}_3$  et  $\text{CsO}_3$  peuvent être préparés à partir des peroxydes ou des superoxydes par réaction avec l'ozone, mais cette méthode échoue ou donne de faibles rendements pour  $\text{LiO}_3$  et  $\text{NaO}_3$ . Ces ozonides ont été préparés dans l'ammoniac liquide par l'interaction de  $\text{CsO}_3$  avec une résine échangeuse d'ions  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ .

#### II.4.2. Les hydroxydes

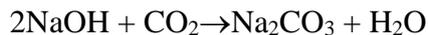
Les hydroxydes des métaux alcalins de formule générale  $\text{MOH}$ , sont les bases les plus fortes que l'on connaisse. Ce sont des solides ioniques blancs très solubles dans l'eau ( $\text{LiOH}$  est nettement moins soluble que les autres). Tous les métaux alcalins réagissent avec l'eau pour former du dihydrogène et des hydroxydes  $\text{M}^+\text{OH}^-$ .

Par exemple:



Ces réactions sont très exothermiques et de plus en plus violentes lorsque l'on descend le long du groupe. Le lithium, le sodium et le potassium sont tous moins denses que l'eau (tableau II.1) ils réagissent donc à la surface du liquide. A l'exception du lithium, ces réactions sont suffisamment exothermiques pour fondre les métaux. Le rubidium et le césium sont plus denses que l'eau et ils coulent. Ils réagissent extrêmement violemment et l'énergie libérée par

l'inflammation du dihydrogène peut provoquer une explosion. Les hydroxydes des métaux alcalins sont très hygroscopiques car ils absorbent très facilement l'humidité, ainsi si l'on ne prend soin de maintenir bouché un flacon contenant des pastilles de NaOH, le contenu du flacon se transforme en une masse compacte plus ou moins visqueuse par suite de l'absorption de l'humidité de l'air. En présence d'humidité, les hydroxydes des métaux alcalins absorbent également le dioxyde de carbone selon la réaction:



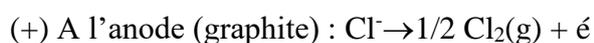
Comme on peut le constater, cette absorption a pour effet de neutraliser les ions  $\text{OH}^-$  de l'hydroxyde, par conséquent, lorsqu'on utilise au laboratoire une solution de NaOH pour effectuer les titrages, il faut maintenir constamment bouché le flacon contenant cette solution sinon sa concentration va changer au fur et à mesure qu'elle absorbe le  $\text{CO}_2$  de l'air. De tous les hydroxydes des métaux alcalins, l'hydroxyde de sodium appelé auparavant soude caustique et dans une moindre mesure, l'hydroxyde de potassium appelé potasse auparavant), sont les plus connus et les plus utilisés tant au laboratoire que dans l'industrie chimique. Au laboratoire, on emploie l'hydroxyde de sodium lorsque l'on a besoin d'une base forte d'une base forte pour les titrages acido-basique. Dans l'industrie, NaOH sert à la fabrication de nombreux produits tels que les savons, les détergents, l'eau de Javel, les pâtes à papier, etc.

**Les savons sont des sels alcalins d'acides gras** dont la chaîne hydrocarbonée comporte 12 à 18 atomes de carbone. Exemple de fabrication du savon à partir de l'acide stéarique et de la soude :

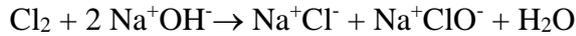
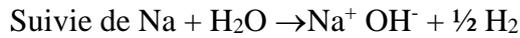
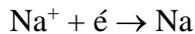


Acide stéarique                      Hydroxyde de sodium      Stéarate de sodium

Cette réaction s'appelle réaction de saponification. Les savons disponibles sur le marché ne sont pas tous des sels de sodium, l'industrie fabrique aussi des sels de potassium d'acides gras en employant de l'hydroxyde de potassium KOH qui est cependant plus coûteux que NaOH. Les savons à base d'hydroxyde de potassium sont mous tandis que ceux à base d'hydroxyde de sodium sont durs. NaOH sert à la fabrication de l'eau de Javel ( $\text{NaClO} + \text{NaCl}$ ) par électrolyse de NaCl en solution aqueuse, les compartiments cathodique et anodique ne sont pas séparés, la réaction a lieu à  $20^\circ\text{C}$ . Les réactions aux électrodes sont les suivantes :



(-) A la cathode (en fer), deux réactions successives se produisent :



Lorsque les compartiments cathodique et anodique sont séparés par un diaphragme on obtiendra NaOH, Cl<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>.

### II.4.3. Les halogénures

Les halogénures d'alcalins ont comme formule générale M<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, où M représente le métal alcalin et X l'halogène. Le plus connu et le plus courant est le chlorure de sodium NaCl. Il est très abondant dans l'eau des mers et des océans et il en existe également des gisements dans la croûte terrestre (sel gemme). En plus de constituer un aliment essentiel à l'homme et aux animaux domestiques, NaCl est une matière première dans l'industrie chimique. C'est en effet à partir de l'électrolyse de NaCl fondu que l'on obtient le dichlore Cl<sub>2</sub> et le sodium. Dans le cas de l'électrolyse de NaCl fondu, les réactions aux électrodes sont les suivantes :



A condition que les compartiments anodique et cathodique soient séparés pour empêcher la recombinaison du sodium et du dichlore.

Comme autre halogénure, nous pouvons citer le chlorure de potassium KCl, qui est surtout utilisé comme engrais, il sert également à la préparation d'autres engrais comme le nitrate de potassium KNO<sub>3</sub> et le sulfate de potassium K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### II.4.4. Composés d'oxoanions

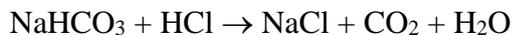
Les métaux alcalins forment des sels en présence d'oxoanions comme les carbonates, les hydrogénocarbonates, les sulfates, les nitrates et les phosphates.

#### II.4.4.1. Carbonates, hydrogénocarbonates

**Les carbonates d'alcalins** ont pour formule générale 2 M<sup>+</sup>,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, le plus important est le carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Il est utilisé pour, la fabrication des verres, l'adoucissement des eaux, la fabrication de détergents, pour la production de l'hydrogénocarbonate de sodium (Na<sup>+</sup>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Il a également abondamment été utilisé comme alcali dans l'industrie de la

cellulose et du papier. En sidérurgie,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est tout à la fois un fondant, un désulfurant, un désilicifiant, desphosphorant et un dénitreur. Les opérations de désulfuration entre hauts-fourneaux et convertisseurs d'aciérie utilisent des briquettes de soude. Le carbonate de sodium est utilisé dans l'alimentation comme additif alimentaire et réglementé sous le numéro E500(i). Il sert comme anti-agglomérant, régulateur alimentaire de pH et agent de levuration. Il entre dans la composition de certains isolants à base de chanvre, en usage dans le secteur du bâtiment. C'est un agent de neutralisation pour les eaux agressives, il intervient dans la production des eaux potables suivant des normes officielles. Il neutralise aussi l'acide sulfurique des batteries.

**Les hydrogénocarbonates** d'alcalins ont pour formule générale  $\text{M}^+(\text{HCO}_3)^-$ . L'hydrogénocarbonate de sodium  $\text{Na}^+\text{HCO}_3^-$  désigné auparavant sous le nom de bicarbonate de sodium, est couramment employé comme levure en pâtisserie et en boulangerie. Son action est due au fait qu'il se décompose en provoquant un dégagement de  $\text{CO}_2$  qui fait lever la pâte. Il peut être également employé comme antiacide pour neutraliser l'excès d'acidité de l'estomac ; en présence des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant du chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$  contenu dans l'estomac selon la réaction :



#### II.4.4.2. Phosphates, nitrates et sulfates

Les phosphates, nitrates et sulfates d'alcalins ont respectivement pour formules  $(\text{M}^+)_3 \text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{M}^+\text{NO}_3^-$  et  $(\text{M}^+)_2 \text{SO}_4^{2-}$ . Ils sont utilisés comme engrais chimiques. D'importantes proportions de phosphates de sodium ont été incorporées aux détergents synthétiques, mais ces proportions ont considérablement baissé. Les phosphates en question sont  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  et  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , leur addition aux détergents se justifie par le fait qu'ils jouent un rôle d'adoucisseur d'eau d'une part et, par le fait qu'ils augmentent le pouvoir nettoyant du détergent. Toutefois, leur utilisation a été fortement contestée car ils constituent un grave facteur de pollution, en effet une fois déversés dans les cours d'eau, ils agissent comme agents fertilisants et provoquent une certaine prolifération d'algues (eutrophisation des eaux) or ces algues surabondantes consomment de trop grandes quantités d'oxygène dissous dans l'eau qui ne s'y trouve plus en quantité suffisante pour la faune aquatique cette dernière meurt par asphyxie. Le nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$ , de même que le nitrite de sodium  $\text{NaNO}_2$  sont très employés comme additifs alimentaires ; on les ajoute aux diverses viandes froides pour empêcher la formation des bactéries qui causent le botulisme, et aussi pour accentuer la couleur rose de la viande et donner du piquant. Cependant

ces composés conduisent à la formation dans l'estomac de nitrosamines, lesquels sont considérés comme des agents hautement cancérigènes.

## II.5. Préparation

Le sodium, le plus important économiquement des métaux alcalins est préparé selon le procédé Downs par électrolyse de NaCl fondu. On ajoute CaCl<sub>2</sub> pour diminuer la température d'exploitation à environ 870 K, puisque NaCl pur fond à 1073 K. Le lithium est extrait de LiCl par un procédé électrolytique similaire. On obtient d'abord LiCl à partir du spodumène (LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) en le chauffant avec CaO pour donner LiOH qui est ensuite transformé en chlorure. On obtient le potassium par électrolyse de KCl, mais une méthode d'extraction plus efficace consiste à faire agir la vapeur de Na sur KCl fondu dans une tour de fractionnement à contre courant. On obtient un alliage Na-K qu'on peut séparer en ses composants par distillation. De même Rb et Cs peuvent être obtenus à partir de RbCl et CsCl. On peut obtenir de petites quantités de Na, K, Rb et Cs par décomposition thermique de leurs azotures :



On utilise NaN<sub>3</sub> dans les « airbags » des voitures.

Le lithium ne peut être obtenu par une réaction analogue car les produits se recombinaient pour donner le nitrure Li<sub>3</sub>N.

## II.6. Utilisations

Seuls le sodium, le potassium et plus récemment, à un degré moindre, le lithium ont une importance pratique notable, pour eux-mêmes, (lithium, sodium) ou pour leurs très nombreux dérivés.

En ce qui concerne le lithium nous pouvons citer :

- Les nouveaux alliages Al-Li (2.5 % Li) entraînant jusqu'à 10 % de gain en masse (aéronautique).

- Les organolithiens tel le n-butyllithium C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (synthèse, polymérisation d'élastomères) ;

- Les batteries au lithium qui correspondent à la formule :

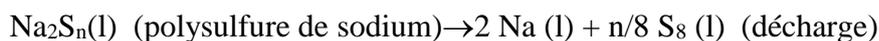
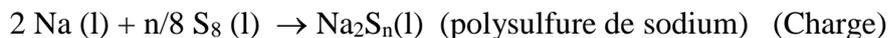


- l'utilisation de <sup>6</sup>Li dans le nucléaire ;

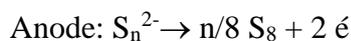
- $\text{LiAlH}_4$  (réducteur) ;
- $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (verrerie, émaux, métallurgie Al) ;
- le stéarate de lithium (graisses) ;

L'élément lithium est utilisé également à faibles doses pour combattre les dépressions mentales, ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 1 à 2 g/jour).

En tant que métal, le sodium est utilisé comme fluide de refroidissement (caloporteur) dans les surgénérateurs à neutrons rapides, en raison de sa basse température de fusion, de sa faible viscosité, de sa forte conductivité thermique. Citons également l'utilisation du sodium en métallurgie du titane et du zirconium et pour la préparation des tétraéthyl et tétraméthyl de plomb, employés pour augmenter l'indice d'octane de l'essence obtenus par action sous pression de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  avec un alliage de Na/Pb. On peut également électrolyser un organomagnésien sur une anode de plomb. Toutefois, pour des raisons de pollution et d'emploi de pots d'échappement catalytiques, on s'oriente actuellement vers l'emploi de carburants sans plomb. Les accumulateurs traditionnels comportent deux électrodes solides séparés par un électrolyte liquide. C'est l'inverse pour la cellule sodium-soufre, où les deux électrodes sont le sodium fondu ( $98^\circ\text{C}$ ) et le soufre fondu ( $219^\circ\text{C}$ ) avec du graphite pulvérisé pour assurer la conduction, séparés par une paroi (l'électrolyte) en alumine  $\beta$ . La réaction de la cellule est :



Durant la charge, par exemple, on a :

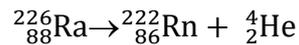


Le sodium métallique est souvent utilisé sous forme dispersée, sur un support solide ou en phase liquide.

## Chapitre III : Les alcalino-terreux

### III.1. Etat naturel

On désigne par alcalino-terreux les éléments du groupe II<sub>A</sub>, c'est-à-dire le béryllium (Be : Z= 4), le magnésium (Mg : Z = 12), le calcium (Z= 20), le strontium (Sr : Z= 38), le baryum (Z = 56) et le radium (Ra : Z= 88). Le calcium et le magnésium sont nettement les plus répandus d'entre eux : l'écorce terrestre contient 3,4% en masse de calcium et 1,9% en masse de magnésium. Les autres alcalino-terreux sont très peu répandus : la croûte terrestre ne contient qu'environ 0,04 % de baryum, 0,005 % de strontium et 0,003% de béryllium. Quand au radium découvert par Marie Curie, c'est un élément dont tous les isotopes sont radioactifs. Notons aussi que le radium 226 se désintègre en émettant des particules  $\alpha$  et se transforme ainsi en radon qui est lui-même radioactif ; la réaction de désintégration du radium 226 est la suivante :



Le calcium et le magnésium sont au nombre des éléments essentiels aux organismes vivants dans lesquels ils se trouvent à l'état de cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  : le corps humain contient environ 2 % en masse de calcium et 0,05 % en masse de magnésium.

La réactivité chimique des alcalino-terreux est un peu moins marqué que celle des alcalins, mais elle reste tout de même très forte étant donné que les énergies d'ionisation des alcalino-terreux sont faibles ; bien qu'un peu supérieures à celles des alcalins. Cette grande réactivité chimique explique que les alcalino-terreux comme les alcalins, ne se trouvent nulle part dans la nature à l'état de métal non combiné. Le béryllium se trouve dans la nature dans un composé complexe anciennement appelé béryl qui est un silicate minéral de formule  $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_3)_6$ . On le trouve aussi dans de nombreux minéraux naturels et parmi ses formes précieuses on trouve l'émeraude et l'aigue-marine. Le magnésium se trouve dans l'eau de mer à l'état d'ions  $\text{Mg}^{2+}$ . Il est présent dans plusieurs silicates, notamment dans l'amiant ( $\text{Mg}_6[(\text{OH})_8(\text{Si}_2\text{O}_5)_2]$ ) et dans le talc ( $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2]$ ) ; la magnésite ( $\text{MgCO}_3$ ), l'olivine ( $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ), la carnallite ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ). Le calcium est très abondant à l'état de carbonate  $\text{CaCO}_3$  qui est le constituant principal du calcaire, du marbre, de l'albâtre, de la craie, des coquilles d'œuf, d'animaux marins ; de sulfates ( $\text{CaSO}_4$  (sulfate de calcium anhydre),  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (sulfate de calcium hydraté ou gypse) ; sous forme de sels doubles contenant le calcium et le magnésium ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  appelé auparavant dolomite). Le strontium et le baryum se trouvent

essentiellement dans la nature à l'état de sulfates et de carbonates : SrSO<sub>4</sub> (célestite), SrCO<sub>3</sub> (la strontianite), BaCO<sub>3</sub> (withérite) et BaSO<sub>4</sub> (baryte).

### III.2. Propriétés physiques

Les principales constantes concernant les alcalino-terreux sont données dans les tableaux III.1 et III.2.

**Tableau III.1.** Principales constantes des alcalino-terreux

Symbole	Z	Structure électronique à l'état fondamental	Masse molaire (g/mol)	Energie d'ionisation (kJ/mol)		Electronégativité	r <sub>M<sup>2+</sup></sub> (pm)	r <sub>M</sub> (pm)
				M → M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> → M <sup>2+</sup>			
Be	2	[He] 2 s <sup>2</sup>	9,012	899	1757	1,47	59	112,8
Mg	12	[Ne] 3 s <sup>2</sup>	24,305	738	1451	1,23	86	160,2
Ca	20	[Ar] 4 s <sup>2</sup>	40,080	590	1145	1,04	114	197,4
Sr	38	[Kr] 5 s <sup>2</sup>	87,620	549	1064	0,99	132	215,1
Ba	56	[Xe] 6 s <sup>2</sup>	137,33	503	965	0,97	149	224,3
Ra	88	[Rn] 7 s <sup>2</sup>	226,020	509	979	0,97	162	–

**Tableau III.2.** Principales constantes des alcalino-terreux

Symbole	ρ (g/cm <sup>3</sup> ) à 20°C	T <sub>fus</sub> (°C)	T <sub>ébu</sub> (°C)	ΔH <sup>0</sup> <sub>fus</sub> (kJ/mol)	E <sup>0</sup> (V)
Be	1,848	1287	2500	15	-1,85
Mg	1,738	649	1105	8,9	-2,37
Ca	1,550	839	1494	8,6	-2,87
Sr	2,630	768	1381	8,2	-2,89
Ba	3,620	727	1850	7,8	-2,91

Où :

ρ : Masse volumique à 20°C (g/cm<sup>3</sup>) ;

T<sub>fus</sub> : Température de fusion (°C) ;

T<sub>ébu</sub> : Température d'ébullition (°C) ;

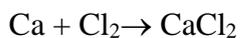
ΔH<sup>0</sup><sub>fus</sub> : Variation de l'enthalpie molaire standard de fusion (kJ/mol) ;

$E^0$  : Potentiel d'électrode standard pour  $M^{2+} (aq) + 2 e \rightarrow M (s)$ .

Les alcalino-terreux sont des solides cristallins dont la cohésion est assurée par la liaison métallique et ils possèdent donc les propriétés générales des métaux. Ils sont plus durs que les alcalins et ont des températures de fusion plus élevées étant donné que, dans leur cas, la liaison métallique est assurée par la délocalisation de deux électrons de valence, comparativement à un seul électron de valence pour les alcalins. Le calcium, le strontium et le baryum sont moins durs que le béryllium et le magnésium, mais ils sont plus durs que le potassium et le sodium. Comme pour les métaux alcalins, on observe facilement les spectres d'émission des alcalino-terreux, on peut utiliser les tests de flamme pour distinguer les composés contenant Ca, Sr et Ba : Ca (rouge orangé), Sr (pourpre) et Ba (vert pomme). Le béryllium et le magnésium sont des métaux grisâtres alors que les autres alcalino-terreux sont argentés. Les métaux sont malléables, ductiles et assez cassants.

### III.3. Propriétés chimiques

Dans l'ensemble, les alcalino-terreux ont un comportement chimique qui ressemble à celui des alcalins avec, cependant une réactivité moindre. Ils possèdent deux électrons de valence appariés dans une orbitale s et comme leurs énergies d'ionisation sont relativement faibles, ils les perdent assez facilement pour former des ions de charge +2. Ils ont donc une forte réactivité chimique et sont donc d'excellents réducteurs. De plus, comme à leur faible énergie d'ionisation est associée une faible électronégativité, les alcalino-terreux forment habituellement des liaisons ioniques. C'est ainsi que, de façon générale, les alcalino-terreux réagissent avec les éléments très électronégatifs de la droite du tableau périodique en formant des composés ioniques dans lesquels ils se trouvent à l'état d'oxydation +2. Par exemple :



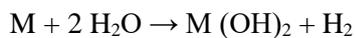
Dans cette réaction, l'alcalino-terreux s'est comporté comme un réducteur puisque son nombre d'oxydation est passé de 0 à +2 ; tandis que celui du chlore est passé de 0 à une valeur négative (-1). De plus les alcalino-terreux forment également des liaisons ioniques avec les anions poly atomiques tels que  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , etc. Les deux premiers éléments du groupe et le béryllium beaucoup plus encore que le magnésium, se distinguent notablement des autres éléments du groupe. Ainsi le magnésium donne des liaisons moins ioniques que les éléments plus lourds du groupe et quant au béryllium, les liaisons qu'il forme sont essentiellement covalentes. Notons également que certains composés du béryllium présentent des caractères particuliers, comme

par exemple la propriété qu'ont les halogénures de se polymériser. Ainsi, le dichlorure de béryllium, constitué à l'état gazeux de molécules  $\text{BeCl}_2$ , forme à l'état solide un polymère de formule  $(\text{BeCl}_2)_n$ . Les propriétés chimiques des éléments les plus lourds du groupe (calcium, strontium, baryum) se rapprochent de plus en plus de celles des alcalins au fur et à mesure que le numéro atomique augmente.

### III.3.1. Réactivité

#### a) Avec l'eau

Si M est l'alcalino-terreux, on aura la réaction suivante :



**Le strontium et le baryum** réagissent avec l'eau presque aussi violemment que le sodium, la réaction est tout à fait analogue à celle produite par les alcalins:

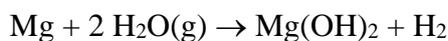
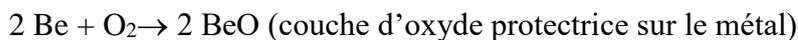


**Le calcium** décompose l'eau de la même façon mais avec moins de vivacité;

**Le magnésium** ne décompose l'eau qu'à 70°C. **Quant au béryllium**, il n'est pas soluble dans l'eau.

#### b) Action de $\text{O}_2$

Le béryllium et le magnésium sont passivés et cinétiquement inertes vis-à-vis de  $\text{O}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  à la température ambiante. Toutefois, l'amalgame de Mg libère  $\text{H}_2$  de l'eau puisqu'aucune couche d'oxyde ne se forme à la surface. Mg métallique réagit avec la vapeur d'eau ou avec l'eau chaude.

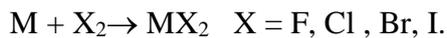
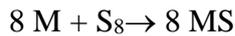
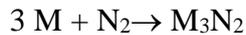
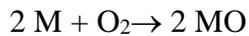


Le béryllium et le magnésium se dissolvent aisément dans les acides non oxydants. Le magnésium est attaqué par l'acide nitrique, alors que le béryllium réagit avec  $\text{HNO}_3$  dilué mais est passivé par l'acide nitrique concentré. Le magnésium ne réagit pas avec les alcalis, alors que Be forme un hydroxyde amphotère. Les métaux Ca, Sr et Ba présentent des comportements chimiques similaires, ressemblant généralement à celui de Na tout en étant un peu moins réactifs. Ils réagissent avec l'eau et les acides en libérant  $\text{H}_2$  et la ressemblance avec Na s'étend à la dissolution dans  $\text{NH}_3$  liquide qui donne des solutions bleues contenant des électrons solvatés. A partir de ces solutions, on peut isoler des hexammines  $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]$

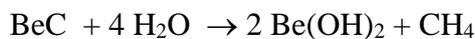
(M= Ca, Sr, Ba) qui se décomposent lentement en amidures.



A chaud, tous les métaux alcalino-terreux se combinent à O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, le soufre ou les halogènes:



Les différences entre les premiers et les derniers membres du groupe II<sub>A</sub>, sont illustrées par la formation des hydrures et des carbures. Chauffés avec H<sub>2</sub>, Ca, Sr et Ba forment des hydrures salins MH<sub>2</sub>, mais Mg ne réagit qu'à haute pression. En revanche BeH<sub>2</sub> est préparé à partir d'alkyl-bérylliums. Le béryllium se combine au carbone à haute température pour donner Be<sub>2</sub>C. Les autres métaux alcalino-terreux forment des carbures MC<sub>2</sub> qui contiennent l'ion [C≡C]<sup>2-</sup> qui adoptent des structures de type NaCl. Alors que BeC<sub>2</sub> réagit avec l'eau, les carbures des derniers métaux s'hydrolysent pour donner C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. CaH<sub>2</sub> est utilisé comme desséchant mais sa réaction avec l'eau est fortement exothermique.



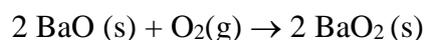
$MC_2 + 2 H_2O \rightarrow M(OH)_2 + C_2H_2$  M= Mg, Ca, Sr, Ba. Le carbure Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> (qui contient l'ion linéaire [C<sub>3</sub>]<sup>4-</sup>, isoélectronique avec CO<sub>2</sub>) se forme en chauffant MgC<sub>2</sub> ou par la réaction de la poudre Mg avec des vapeurs de pentane à 950 K. La réaction de Mg<sub>3</sub>C<sub>2</sub> avec l'eau donne MeC≡CH. Les sels des alcalino-terreux sont généralement moins solubles que ceux des alcalins ; par exemple, parmi les sels courants, tous les carbonates (MCO<sub>3</sub>) et tous les difluorures (MF<sub>2</sub>) sont insolubles, de même que les sulfates de Ca, Sr et Ba. Cette plus grande insolubilité est attribuable, au fait que les ions des alcalino-terreux ont une charge égale à +2, comparativement à +1 dans le cas des alcalins, de ce fait, l'énergie de la liaison ionique qui assure la cohésion des sels des alcalino-terreux est plus grande et donc plus difficile à rompre lors de la dissolution.

### III.4. Principaux composés

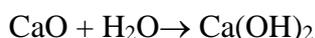
#### III.4.1. Les oxydes

Comme les alcalins, les alcalino-terreux sont attaqués par l'oxygène de l'air et se recouvrent d'une couche d'oxyde de formule MO (ou M<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup>) au contact de l'air. Dans le cas de Be, cette

couche d'oxyde constitue une couche protectrice qui empêche une attaque en profondeur du béryllium par l'oxygène. Tous les alcalino-terreux brûlent dans l'air à haute température en formant le monoxyde MO selon la réaction :  $2 M (s) + O_2 (g) \rightarrow 2 MO (s)$ . La combustion du magnésium produit une flamme blanc vif. Cette réaction est utilisée dans les feux d'artifice ; des sels de calcium, de strontium et de baryum sont souvent ajoutés pour produire des couleurs respectivement jaune orangé, cramoisi et jaune vert. En revanche, ni le sel de béryllium, ni ceux du magnésium ne donnent de couleurs lors du test de flamme pour ces éléments. La combustion du magnésium dans l'air produit aussi du nitrure de magnésium  $Mg_3N_2$  par la réaction avec le diazote. Le magnésium a toujours été utilisé dans les bombes incendiaires car les feux de magnésium ne peuvent pas être éteints par l'eau ou le  $CO_2$ . Ceux-ci réagissent avec le magnésium chaud pour former respectivement  $Mg(OH)_2$  et  $MgCO_3$ . La réaction d'un métal alcalino-terreux avec le dioxygène est de plus en plus exothermique lorsque l'on descend le long de la colonne et le baryum peut s'enflammer en présence d'humidité. Les alcalino-terreux les plus lourds peuvent former des peroxydes, ainsi BaO, réagit avec un excès de dioxygène à  $600^\circ C$  pour former  $BaO_2$  selon la réaction suivante :



Les oxydes d'alcalino-terreux sont des solides ioniques qui présentent des températures de fusion très élevées. La plupart adoptent une structure de type NaCl sauf BeO qui cristallise dans une structure de type wurtzite. Ce sont des oxydes basiques, à l'exception de BeO, ils se dissolvent dans l'eau pour donner des solutions alcalines d'hydroxydes. Cette réaction est très exothermique pour CaO mais moins pour MgO, qui ne réagit que très lentement.

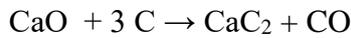


Dans la pratique, on ne prépare pas ces oxydes par combustion du métal car ce serait un procédé très coûteux étant donné qu'il aurait fallu au préalable préparer le métal qui n'existe pas à l'état naturel. La préparation des oxydes des métaux alcalino-terreux s'effectue par décomposition des carbonates qui eux existent à l'état naturel, sous l'action de la chaleur, cette décomposition libère du dioxyde de carbone  $CO_2$  comme l'indique l'équation suivante :



CaO fond à  $2613^\circ C$  et MgO à  $2826^\circ C$ .

L'oxyde de calcium CaO, réagit sur le carbone vers 2200°C en donnant le carbure ou acétylure de calcium CaC<sub>2</sub> selon la réaction :



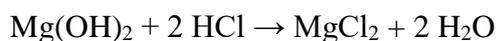
CaO est utilisé dans l'industrie de fabrication du verre. Les oxydes BeO, MgO et CaO, sont des substances réfractaires, c'est-à-dire capables de résister à des températures élevées sans se ramollir ni se déformer et capables de résister chimiquement, même à très haute température, à l'attaque de divers produits comme les métaux fondus par exemple. Les matériaux réfractaires sont très utiles pour la construction ou le revêtement de fours soumis au contact direct des flammes et dans lesquels on effectue des réactions à très haute température. Le mélange de CaO et MgO est utilisé pour le revêtement de certains fours industriels, tandis que BeO, très coûteux, est utilisé pour la fabrication de petits objets, notamment des creusets.

#### III.4.2. Les hydroxydes

Les dihydroxydes de calcium, strontium et de baryum ; Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr (OH)<sub>2</sub> et Ba(OH)<sub>2</sub> sont des composés ioniques dissociés en ions M<sup>2+</sup> et OH<sup>-</sup> lorsqu'ils sont en solution dans l'eau, par conséquent ce sont des bases. Ces bases donnent avec les acides des réactions de neutralisation. En particulier, les solutions de ces hydroxydes absorbent le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, ce qui revient à une neutralisation de l'acide H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> résultant de la dissolution de CO<sub>2</sub> dans l'eau :



La solubilité des trois dihydroxydes mentionnés ci-dessus est relativement faible, bien inférieure à celle des alcalins. (Ba(OH)<sub>2</sub> est le plus soluble et Ca(OH)<sub>2</sub> le moins soluble). Le dihydroxyde de calcium Ca(OH)<sub>2</sub> est une base très employée dans l'industrie à cause de son faible prix de revient. Elle est employée sous forme de lait de chaux qui est une suspension aqueuse de Ca(OH)<sub>2</sub>, on utilise également ce dihydroxyde en agriculture pour neutraliser les sols trop acides. Mg(OH)<sub>2</sub> est extrêmement peu soluble dans l'eau, beaucoup moins que les trois dihydroxydes précédents ; c'est une base faible que l'on utilise comme antiacide, pour neutraliser l'excès d'acide chlorhydrique contenu dans l'estomac selon la réaction :



Le lait de magnésie vendu dans le commerce est une suspension de Mg(OH)<sub>2</sub>.

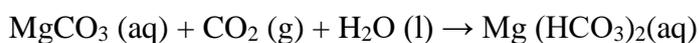
Le dihydroxyde de béryllium  $\text{Be}(\text{OH})_2$  est insoluble dans l'eau et possède un caractère amphotère. Nous constatons une augmentation du caractère basique des dihydroxydes de  $\text{Be}(\text{OH})_2$  à  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , cette augmentation s'explique par l'accroissement du caractère métallique en passant de Be à Ba.

### III. 4.3. Les carbonates et les hydrogénocarbonates

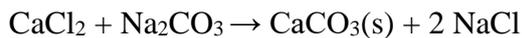
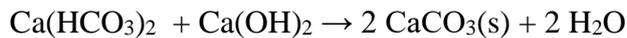
Ce sont des composés ioniques ayant respectivement pour formules  $\text{MCO}_3$  ou  $\text{M}^{2+} \text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$  ou  $\text{M}^{2+}, 2\text{HCO}_3^-$ . Les carbonates sont insolubles dans l'eau tandis que les hydrogénocarbonates sont solubles. Parmi ces composés, celui dont les applications sont les plus nombreuses est le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) qui a comme grand avantage d'être très abondant et pas cher. Il intervient dans la fabrication du ciment. Pour fabriquer ce dernier, on calcine dans des fours à cimenterie des mélanges de calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ) et d'argile (qui est une substance complexe que l'on peut représenter en simplifiant par la formule  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) ; le produit appelé clinker, qui sort de ce four à cimenterie est un mélange de trois oxydes  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En ajoutant à ce dernier une petite quantité de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), on obtient du ciment.  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  et  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , sont solubles dans l'eau et permet donc la présence dans certaines eaux naturelles des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$ . Les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  diminuent la solubilité du savon dans l'eau. Il faut ajouter les inconvénients dus au fait que les hydrogénocarbonates d'alcalino-terreux solubles dans l'eau, se transforment en carbonates insolubles, sous l'action de la chaleur selon l'équation :



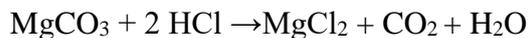
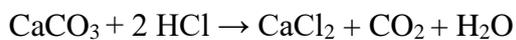
C'est cette réaction qui explique la formation d'un dépôt de tartre ou calcaire sur les parois des récipients dans lesquels on chauffe de l'eau naturelle. C'est également cette réaction qui explique la formation des stalactites et stalagmites que l'on observe dans les grottes. Les réactions soulignées en rouge sont réversibles, c'est-à-dire qu'elles peuvent se produire dans les deux sens. Ainsi une eau contenant du dioxyde de carbone peut dissoudre les carbonates de calcium et de magnésium selon les réactions :



Cela explique la présence d'hydrogénocarbonates par suite de la dissolution des carbonates contenus dans le sol. Les dépôts de carbonate, qui se forment sur les parois de récipients, ne constituent pas seulement un problème domestique de nettoyage de bouilloires ou de casseroles, ils représentent également un problème pour les installations industrielles comportant des chaudières à vapeur, en effet, ces dépôts qui apparaissent sur les parois du bouilleur et des canalisations constituent des couches isolantes qui peuvent réduire considérablement les rendements énergétiques et entraîner un gaspillage du combustible. C'est la raison pour laquelle, dans l'industrie, on doit procéder à l'adoucissement de l'eau. Les réactifs utilisés dans l'industrie pour adoucir l'eau sont : le dihydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ou le mélange des deux réactifs qui provoquent la précipitation de  $\text{Ca}^{2+}$  en  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Mg}^{2+}$  en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  selon les réactions:



Les carbonates de calcium et de magnésium interviennent dans la composition de certains antiacides. Leur action sur le chlorure d'hydrogène de l'estomac correspond aux réactions :

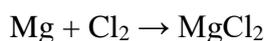


On peut dissoudre un dépôt de tarte par action de HCl comme l'indique les réactions ci dessus. S'il s'agit d'un dépôt formé sur un ustensile ménager, on emploie du vinaigre qui contient de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  selon la réaction :

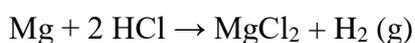


#### III.4.4. Les halogénures

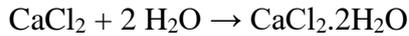
Les halogénures d'alcalino-terreux à l'exception de ceux du béryllium, sont des composés ioniques de formule  $\text{MX}_2$  ou  $\text{M}^{2+}, 2 \text{X}^-$ . On peut les obtenir par combinaison directe du métal et de l'halogène :



Ou par action du métal sur un halogénure d'hydrogène, cette réaction s'accompagne d'un dégagement de dihydrogène :



Les halogénures d'alcalino-terreux sont très solubles dans l'eau sauf les difluorures qui sont insolubles. Le dichlorure de calcium et le dichlorure de magnésium ont la propriété de former des sels hydratés. Par exemple, le dichlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  anhydre peut absorber de l'eau pour former un dichlorure de calcium à 2 molécules d'eau selon la réaction :



Cette réaction explique que  $\text{CaCl}_2$  soit utilisé comme desséchant dans l'industrie et au laboratoire.

### III.4.5. Les sulfates

Les sulfates d'alcalino-terreux ont pour formule générale  $\text{MSO}_4$  ou  $\text{M}^{2+} \text{SO}_4^{2-}$ . Le sulfate de calcium hydraté ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) connu sous le nom de gypse, assez répandu dans la nature, est employé pour la fabrication du plâtre ; pour cela on le chauffe à environ  $120^\circ\text{C}$ , ce qui permet l'élimination d'une partie de l'eau de cristallisation et l'obtention du sulfate de calcium à  $\frac{1}{2}$  molécule d'eau qui est du plâtre ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ).



Lorsque le plâtre est ensuite additionné d'eau en vue de son utilisation pour la finition d'un mur, il se produit la réaction inverse de la précédente : le plâtre redevient du gypse. Cette transformation du plâtre en gypse suppose une recristallisation. En chauffant du gypse entre  $130$  et  $180^\circ\text{C}$ , on obtient du sulfate de calcium anhydre,  $\text{CaSO}_4$ , capable de se réhydrater en absorbant les molécules d'eau perdues lors du chauffage. Le sulfate de calcium anhydre peut donc être employé comme desséchant. L'agent de dessiccation employé dans l'industrie et au laboratoire et connu sous le nom de « drierite », est constitué de :  $\text{CaSO}_4 + \text{CaCl}_2$ . On ajoute le dichlorure de cobalt,  $\text{CoCl}_2$  pour colorer le mélange car  $\text{CoCl}_2$  est bleu lorsqu'il est anhydre et rose lorsqu'il est hydraté. A température élevée vers  $1100^\circ\text{C}$ , le gypse donne  $\text{CaO}$  et  $\text{SO}_3$ . Les composés de gros anions et gros cations sont généralement insolubles. Par exemple  $\text{MgSO}_4$  est très soluble,  $\text{CaSO}_4$  l'est moins et  $\text{BaSO}_4$  est très peu soluble. En effet les solutions de chlorure de baryum  $\text{BaCl}_2$  sont utilisées pour mettre en évidence la présence de sulfates par la formation d'un précipité blanc et dense de  $\text{BaSO}_4$ .

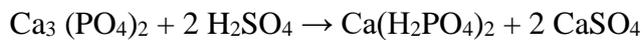
### III.4.6. Les nitrates et les phosphates

Les nitrates et les phosphates des alcalino-terreux ont respectivement pour formule  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{M}^{2+}, 2 \text{NO}_3^-$  et  $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$  ou  $3\text{M}^{2+}, 2 \text{PO}_4^{3-}$ . Le nitrate de calcium et le nitrate de magnésium

sont très employés comme engrais ; ils permettent en effet de fournir aux plantes l'azote qui est l'un des trois éléments essentiels à leur croissance. Ces nitrates sont obtenus par action de l'acide nitrique sur les carbonates que l'on trouve à l'état naturel.



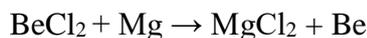
Les plus employés de tous les engrais sont les hydrogénophosphates de calcium désignés couramment sous le nom de superphosphates. Il existe plusieurs catégories de superphosphates de calcium, exemple  $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$ , qui est fabriqué par action de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur les phosphates naturels lesquels ne sont pas assimilables par les plantes parce qu'ils sont insolubles, selon la réaction :



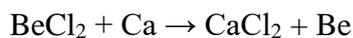
### **III.5. Préparation des métaux alcalino-terreux**

#### **III.5.1. Préparation du béryllium**

La préparation du béryllium à l'état métallique à partir du minerai dans lequel il se trouve à l'état naturel ( $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_3)_6$ ) est complexe. Le béryllium contenu dans ce minerai est d'abord transformé, à la suite d'une série de traitements chimiques en dichlorure  $\text{BeCl}_2$  et ce dernier est ensuite réduit par le magnésium ou par le calcium selon les réactions :



Ou



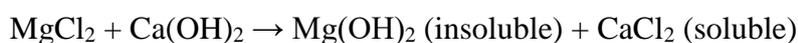
#### **III.5.2. Préparation du magnésium**

Dans le cas du magnésium, il existe deux matières premières pour sa préparation: l'eau des océans et des mers qui contient environ 1,3 g/L d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  et la dolomite ( $\text{CaMg(CO}_3)_2$ ).

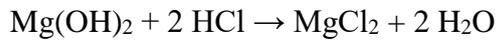
##### **a) Extraction à partir de l'eau de mer**

Elle se fait en deux étapes :

La première étape comporte la précipitation des ions  $\text{Mg}^{2+}$  à l'état de dihydroxyde  $\text{Mg(OH)}_2$  insoluble par addition de  $\text{Ca(OH)}_2$  ; compte tenu du fait que le magnésium contenu dans l'eau des océans s'y trouve à l'état de dichlorure, la réaction correspondant à cette étape s'écrit :



Le dihydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est ensuite neutralisé par le chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$ , ce qui permet d'obtenir le dichlorure  $\text{MgCl}_2$  :



On procède finalement à l'électrolyse du dichlorure de magnésium  $\text{MgCl}_2$  fondu avec anode en graphite et cathode en acier : le magnésium métallique est recueilli à la cathode tandis que le dichlore  $\text{Cl}_2$  gazeux se forme à l'anode.

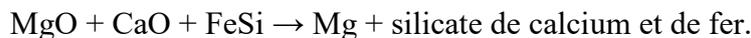
### **b) Fabrication à partir de la dolomite**

Elle comporte deux étapes :

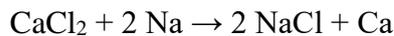
La première consiste en la calcination de la dolomite qui conduit à la formation des oxydes  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$  :



Ces oxydes sont ensuite traités à haute température ( $1150^\circ\text{C}$ ) par un réducteur le ferro-silicium qui produit comme réaction :



Le magnésium dans cette réaction se trouve à l'état gazeux et se condense dans la partie supérieure de la cornue dans laquelle s'est effectuée la réaction. Le calcium, le strontium et le baryum sont fabriqués en faible quantité car ils ont peu de débouchés à l'état métallique. On peut les obtenir par réduction de leurs dichlorures par le sodium par exemple :



## **III.6. Utilisations**

Le béryllium est utilisé essentiellement dans des applications militaires. Il est également utilisé comme dopant de type *p* pour certains semi-conducteurs. En raison de sa légèreté et de ses propriétés générales, le béryllium est utilisé dans les applications pour lesquelles rigidité, légèreté et stabilité tridimensionnelle sont requises dans un intervalle de températures étendues. Le magnésium a été largement utilisé dans l'industrie avec un rôle structurel dans la mesure où ses propriétés dans ce domaine sont meilleures que celles de l'aluminium ; son utilisation a cependant été réduite en raison des risques d'inflammation qu'il présente. Il est souvent allié à l'aluminium ou au zinc pour former des matériaux aux propriétés intéressantes. Le magnésium intervient également dans la production d'autres métaux, comme le fer, l'acier et le titane.

Le calcium intervient comme réducteur dans la séparation d'autres métaux de leurs minerais, comme l'uranium. Il est également allié à d'autres métaux, comme l'aluminium et le cuivre, et peut être utilisé pour la désoxydation de certains alliages. Le strontium et le baryum ont moins d'applications que les métaux alcalino-terreux plus légers. Le carbonate de strontium  $\text{SrCO}_3$  est utilisé pour produire des feux d'artifice rouges, tandis que le strontium pur est utilisé pour l'étude de la libération des neurotransmetteurs par les neurones. Le baryum est utilisé pour faire le vide dans les tubes électroniques, tandis que le sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$  est utilisé dans l'industrie pétrolière, ainsi que dans d'autres types d'applications. Le radium a été utilisé jadis dans de nombreuses applications, mais a été remplacé depuis par d'autres matériaux en raison de sa radioactivité, qui le rend dangereux. Il a ainsi été utilisé pour produire des peintures luminescentes et fut même ajouté dans les années 1930 à l'eau de table, à des dentifrices et à des cosmétiques en vertu des propriétés rajeunissantes et bienfaisante alors prêtées à la radioactivité. De nos jours, il n'a plus aucun usage, pas même en radiologie, où des sources radioactives plus puissantes et plus sûres sont utilisées à sa place. Les métaux alcalino-terreux ont un rôle biochimique très variable, certains étant indispensables, d'autres hautement toxiques, ou encore indifférents :

- Le béryllium étant faiblement soluble dans l'eau, il n'est que très rarement présent dans les cellules vivantes. On ne lui connaît aucun rôle biologique et il est généralement très toxique pour les êtres vivants.
- Le magnésium et le calcium sont très largement présents dans tous les organismes vivants connus et y jouent un rôle vital. Par exemple, le magnésium intervient comme cofacteur de bon nombre d'enzymes et les sels de calcium jouent un rôle structural dans les os des vertébrés et dans les coquilles des mollusques. Les gradients de concentration des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  à travers les membranes cellulaires ou intracellulaires (enveloppant les organites) sont régulés par des pompes ioniques qui interagissent avec plusieurs processus biochimiques fondamentaux.
- Le strontium et le baryum sont assez rares dans la biosphère et ont par conséquent un rôle biologique marginal. Le strontium joue néanmoins un rôle important chez les animaux marins, notamment le corail, où il intervient dans la synthèse de l'exosquelette. Ces éléments sont parfois utilisés en médecine, le strontium étant employé dans certains dentifrices tandis que le baryum, administré aux patients dans des préparations barytées, est employé comme substance de marquage dans l'imagerie médicale aux rayons X pour amplifier les contrastes et

faciliter le diagnostic. L'isotope  $^{90}\text{Sr}$  est un produit de fission de l'uranium. Lors d'un accident nucléaire (fuite de déchets, explosion nucléaire, etc.), il risque de contaminer la nature pour finir par s'incorporer dans les os avec le phosphate de calcium.

- Le radium est à la fois rare dans le milieu naturel et très radioactif, de sorte qu'il est absent des organismes vivants et leur est radiotoxique.

## Chapitre IV: Eléments du groupe IIIA

### IV.1. Etat naturel et propriétés générales

Le groupe III<sub>A</sub> du tableau périodique comprend les éléments suivants : le bore (B : Z= 5), l'aluminium (Al : Z= 13), le gallium (Ga: Z=31), l'indium (In, Z=49) et le thallium (Tl : Z= 81). Parmi ces éléments, seul l'aluminium est largement répandu dans la nature : il représente environ 7,5% de la masse de la croûte terrestre et arrive ainsi au 3<sup>ème</sup> rang des éléments, soit après le silicium et avant le fer, c'est en fait le métal le plus abondant dans l'écorce terrestre. Toutefois les minerais sont dispersés, et tous ne sont pas actuellement exploitables. L'aluminium est naturellement présent sous forme d'alumino-silicates dans les feldspaths, les micas, etc. ; ainsi que dans leurs résidus d'altération comme les argiles, le kaolin, etc. Il est présent également sous forme d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corindon, émeri,...), de cryolithe Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (hexafluoroaluminate de sodium) et dans les bauxites ; minerais les plus utilisés actuellement, AlO<sub>x</sub> (OH)<sub>3-2x</sub>, 0 < x < 1, avec des quantités variables de silice, d'oxydes de fer et de titane. Le bore est peu abondant dans l'écorce terrestre (environ 3.10<sup>-4</sup> % en masse). Ses principaux gisements sont les borates alcalins et notamment le tétraborate, ou borax, Na<sub>2</sub> [B<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (OH)<sub>4</sub> ] .8 H<sub>2</sub>O. L'abondance du gallium dans la croûte terrestre est évaluée à 0,00115%, on le trouve à l'état de traces dans de nombreux minerais de fer, d'aluminium, de manganèse, etc. et c'est pourquoi on ne procède pas en pratique à son extraction proprement dite mais on l'obtient comme sous produit de l'extraction d'autres métaux. L'indium est un élément rare puisque son abondance dans la croûte terrestre est évaluée à 1,6\* 10<sup>-8</sup> % ; il est disséminé dans les minerais de zinc, de plomb, d'étain, de tungstène et de manganèse. Comme les trois éléments précédents, le thallium est rare et n'a pas non plus de minerai propre : il se trouve à l'état de sulfure, dans les minerais de sulfures de fer et de zinc principalement. Les éléments du groupe III<sub>A</sub> ont tous trois électrons de valence (deux électrons s et un électron p) et possèdent tous le nombre d'oxydation +3. Par ailleurs, le gallium, l'indium et le thallium possèdent aussi le nombre d'oxydation +1, ce qui signifie que, dans les composés correspondants, seul l'électron p intervient pour former les liaisons. Pour comprendre l'existence du nombre d'oxydation +1, il faut se souvenir que le gallium, l'indium et le thallium font suite dans le tableau périodique, aux trois séries de 10 éléments du bloc d (dans le cas du thallium, il y'a en plus une série de 14 éléments du bloc f qui précède). Il s'ensuit une importante augmentation de la charge nucléaire, qui a pour effet de mieux retenir les électrons, et cela explique que, dans le cas de ces éléments,

les électrons s, mieux retenus que l'électron p, n'interviennent pas toujours dans les réactions chimiques. Le caractère métallique des éléments du groupe III<sub>A</sub> est, dans l'ensemble, bien moins accentué que celui des éléments du groupe II<sub>A</sub> : Les métaux de ce groupe possèdent des propriétés métalliques moins accentuées que celles des alcalins, alcalino-terreux et métaux de transition. Les liaisons que forment Al, Ga, In et Tl avec les éléments électronégatifs situés à leur droite dans le tableau périodique comportent très souvent un caractère covalent. On peut mentionner également l'évolution des propriétés des hydroxydes à l'intérieur du groupe : les hydroxydes de thallium et d'indium sont basiques tandis que ceux du gallium et d'aluminium sont amphotères.

## **IV.2. L'aluminium**

Nous donnons dans le tableau IV.1, quelques propriétés de l'aluminium.

### **IV.2.1. Propriétés physiques**

C'est un métal blanc légèrement bleuté, très malléable, ductile et facilement usiné et moulé. Il possède une bonne conductibilité électrique et thermique, une faible masse volumique. Il est remarquable pour sa résistance à la corrosion. On utilise l'aluminium dans presque tous les secteurs de la technique, le plus souvent sous la forme d'alliages dont il est le constituant principal et quelquefois à l'état pur. Les éléments ajoutés à l'aluminium pour la fabrication de ces divers alliages, sont principalement le silicium, le magnésium, le zinc, le cuivre et le manganèse. La proportion de l'aluminium se situe aux environs de 90%. En raison de la légèreté de l'aluminium, ses alliages sont très utilisés dans tous les secteurs des transports (constructions navales, aéronautique, constructions ferroviaires, construction automobile, pour l'aménagement intérieur et pour les pièces de moteurs. Par ailleurs en raison de sa bonne conductibilité électrique, l'aluminium est très utilisé pour la fabrication des câbles de haute tension ainsi que pour la construction des appareils électriques. On sait également que l'aluminium est très employé dans le domaine culinaire, pour la fabrication de récipients divers ainsi que pour l'emballage. Il est utilisé dans le bâtiment (serrurerie, panneaux, etc.). En mécanique (pièces de machines), pour divers appareillages en chimie (citernes pour le transport de certains acides) et pour la fabrication d'articles divers (articles de sport, clous, vis, pièces de monnaie, etc.).

**Tableau IV.1.** Propriétés de l'aluminium.

Nom, Symbole, Numéro atomique	Aluminium, Al, 13
Groupe, Période, Bloc	III <sub>A</sub> , 3, p
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	2700
Couleur	Métal blanc légèrement bleuté
Etat ordinaire	Solide
Masse molaire (g/mol)	26,98
Rayon métallique (pm)	143
Rayon de Al <sup>3+</sup> (pm)	54
Configuration électronique	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
Etat d'oxydation	+3
Structure cristalline	Cubique à faces centrées
T <sub>fus</sub> (K)	933,47
T <sub>ébu</sub> (K)	2792
Energie de fusion (kJ/mol)	10,90
Energie de vaporisation (kJ/mol)	293,4
Energie de première ionisation (kJ/mol)	577,5
Energie de deuxième ionisation (kJ/mol)	1817
Energie de troisième ionisation (kJ/mol)	2745
Energie de quatrième ionisation (kJ/mol)	11580
Potentiel de réduction standard, E <sup>0</sup> (M <sup>3+</sup> /M ) (V)	-1,66
Electronégativité	1,61
Conductivité électrique (S/m)	37,7.10 <sup>6</sup>
Conductivité thermique (W/m <sup>1</sup> .K)	237

## IV.2.2. Composés de l'aluminium

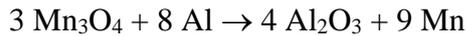
### IV.2.2.1. Les oxydes

L'aluminium se combine très facilement à l'oxygène pour former le trioxyde de dialuminium



Réducteur puissant, l'aluminium en poudre explose en présence d'oxygène liquide. Ce pouvoir réducteur s'illustre par l'utilisation de l'aluminium en métallurgie préparative (aluminothermie), par exemple :  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \rightarrow 2 \text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$

En raison de sa grande affinité pour l'oxygène, l'aluminium est utilisé en métallurgie pour préparer certains métaux par réduction de leurs oxydes à haute température, par exemple :



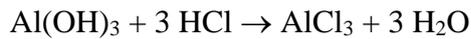
Toutefois, l'aluminium en masse est relativement inerte vis-à-vis des agents oxydants. Il y'a, en fait, formation rapide à la surface du métal d'un film continu et protecteur d'alumine, film empêchant, sauf destruction mécanique ou attaque chimique locale, une corrosion en profondeur. Cette couche d'environ 0,1  $\mu\text{m}$  est susceptible d'être portée à 10, voir 100  $\mu\text{m}$ , par oxydation anodique. De même, l'acide nitrique concentré n'attaque pas l'aluminium, par formation également d'une couche protectrice d'alumine (passivation), laquelle est gênante pour le soudage de l'aluminium qui s'effectue en atmosphère d'argon. L'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , existe sous deux formes cristallines différentes,  $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ , moins stable. L'alumine est un composé très dur, inerte, isolant, fondant à 2045°C, utilisé comme réfractaire, abrasif, catalyseur de déshydratation et bien entendu pour la fabrication de l'aluminium. L'alumine peut être frittée (céramique) ou confectionnée en fibres d'alumine utilisées dans des composites ou pour le tissage de textiles inertes. Le remplacement dans le réseau de quelques ions  $\text{Al}^{3+}$  (0,04 à 0,5%) par des cations de transition permet d'obtenir des gemmes de couleurs variées, par exemple, le saphir (bleu) avec  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ou  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  ; le rubis (rouge) avec  $\text{Cr}^{\text{III}}$ .

#### IV.2.2.2. Les hydroxydes

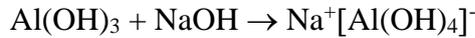
Il n'est pas possible d'obtenir le trihydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  par action directe de l'eau sur l'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  car ce dernier est pratiquement inattaquable par l'eau (nous verrons dans la section consacrée à la préparation de l'aluminium comment on peut obtenir, indirectement  $\text{Al}(\text{OH})_3$  à partir de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), toutefois, on peut se représenter  $\text{Al}(\text{OH})_3$  comme résultant de l'addition d'eau à  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bien que la réaction directe ne soit pas réalisable en pratique :



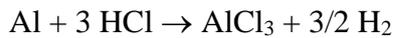
Le trihydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  est une substance amphotère (comme  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ) qui réagit à la fois avec les acides et avec les bases. Avec les acides, il se forme le sel d'aluminium de l'acide employé, par exemple :



Avec les hydroxydes, il se forme l'ion tétrahydroxoaluminate  $[\text{Al(OH)}_4]^-$  :



L'atome d'aluminium de la molécule  $\text{Al(OH)}_3$  se comporte en acide de Lewis, c'est-à-dire en accepteur de doublets d'électrons, ce qui est normal puisqu'il n'est entouré que de trois doublets d'électrons, l'ion  $\text{OH}^-$  fourni par  $\text{NaOH}$  se comporte en base de Lewis, c'est-à-dire en donneur de doublets d'électrons et la réaction précédente n'est autre qu'une réaction entre un acide et une base de Lewis. Comme son trihydroxyde  $\text{Al(OH)}_3$ , l'aluminium lui-même a un comportement amphotère car il réagit à la fois avec les acides et avec les bases. Le meilleur dissolvant de l'aluminium est le chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$  qui dissout la couche protectrice d'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et peut ainsi attaquer le métal en profondeur, la réaction conduit à un dégagement de dihydrogène.



Remarque : il faut mentionner toutefois que les acides oxydants très concentrés comme  $\text{HNO}_3$  (ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) n'attaquent pas l'aluminium car ils ne dissolvent pas la couche protectrice de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . C'est pourquoi l'on a recours à des récipients en aluminium dans l'industrie de fabrication de  $\text{HNO}_3$  et que l'on emploie des réservoirs-citerne en aluminium pour le transporter. Les bases concentrées dissolvent également la couche d'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui protège l'aluminium et peuvent ainsi attaquer le métal en profondeur : la réaction conduit à la formation de l'ion tétrahydroxoaluminate,  $[\text{Al(OH)}_4]^-$  et à un dégagement de dihydrogène :

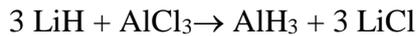


#### IV.2.2.3. Halogénures et hydrures

Avec les halogènes, l'aluminium forme des trihalogénures de formule  $\text{AlX}_3$ , parmi eux, seul le trifluorure  $\text{AlF}_3$  est ionique, les autres sont des composés covalents semblables aux trihalogénures de bore  $\text{BX}_3$  et se comportent comme ces derniers, en acides de Lewis. C'est ainsi, par exemple que  $\text{AlCl}_3$  (acide de Lewis) s'unit à  $\text{Cl}^-$  (base de Lewis) pour former l'ion  $\text{AlCl}_4^-$ , qui est tout à fait analogue à  $\text{BF}_4^-$  :  $\text{AlCl}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AlCl}_4^-$

Le trichlorure d'aluminium forme, à l'état gazeux, le dimère  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  qui résulte de l'union de deux molécules  $\text{AlCl}_3$ . Cette dimérisation est une conséquence du fait que  $\text{AlCl}_3$  est un acide

de Lewis : on voit en fait que chaque atome d'aluminium s'est comporté en acide de Lewis. Le trihydrure d'aluminium  $\text{AlH}_3$  est également un acide de Lewis et c'est pourquoi il forme l'ion  $\text{AlH}_4^-$  lorsqu'il se trouve en présence d'ions  $\text{H}^-$  fournis par exemple par un hydruure d'alcalin comme  $\text{Li}^+\text{H}^-$ . Ainsi, si l'on fait réagir du trichlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  et de l'hydruure de lithium  $\text{LiH}$ , il se forme d'abord du trihydrure d'aluminium  $\text{AlH}_3$  :



et qu'ensuite  $\text{AlH}_3$  se combine à un ion  $\text{H}^-$  fourni par  $\text{LiH}$  pour former l'ion  $(\text{AlH}_4)^-$  possède la même structure que l'ion  $(\text{BH}_4)^-$  et se comporte également comme réducteur énergétique puisqu'il contient l'hydrogène avec le nombre d'oxydation -1.

#### IV.2.2.4. Quelques autres composés de l'aluminium

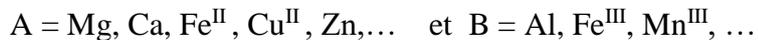
**Les aluns :** Parmi les nombreux sels d'aluminium, le sulfate d'aluminium et de potassium hydraté, ou alun  $\text{Al K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  peut être mentionné. Par extension, le terme alun s'applique à une famille de composés de formule générale :  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , où  $\text{M}^{\text{I}}$  est un alcalin (sauf  $\text{Li}^+$ ),  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , et  $\text{M}^{\text{III}}$  peut être par exemple,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , ...

L'alun est utilisé pour l'épuration des eaux, en tannerie, en papeterie et dans l'industrie textile.

**Le cation  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$**  octaédrique est un acide faible.

**Les sels**, où se trouvent associés  $\text{Al}^{3+}$  (acide faible) avec une base forte ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{C}^{4-}$ ), soit  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  ne sont pas stables en solution.

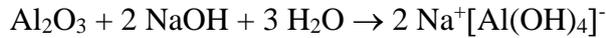
**Le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$**  appartient à une famille de composés de formule  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_4$  appelés également spinelles :



#### IV.2.3. Préparation

On extrait habituellement l'aluminium de la bauxite dans laquelle il se trouve à l'état  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cependant la bauxite est loin d'être constituée par le composé  $\text{Al}_2\text{O}_3$  plusieurs impuretés dont les principales sont des oxydes de silicium, de fer et de titane. Plus précisément, ce sont les bauxites rouges, devant leur couleur à l'oxyde de fer et à faible teneur en dioxyde de silicium, que l'on emploie pour extraire l'aluminium. La première étape de l'extraction de l'aluminium de l'aluminium de la bauxite consiste donc à se débarrasser des impuretés afin d'obtenir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pur. Pour cela, on traite la bauxite à  $160^\circ\text{C}$  par une solution de  $\text{NaOH}$  concentrée. Comme le

trioxyde de dialuminium est amphotère, il est solubilisé par l'hydroxyde de sodium par suite de la formation du tétrahydroxoaluminate de sodium  $\text{Na}^+[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  qui est un composé ionique insoluble :

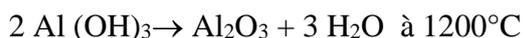


Quant aux oxydes de fer et de titane, qui ne sont pas amphotères, ils ne sont pas attaqués par NaOH et ne se dissolvent donc pas: comme ils sont à l'état solide, on peut facilement les éliminer par filtration. Reste le dioxyde de silicium qui en présence de NaOH se combine à  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour donner un silicate d'aluminium et de sodium ; ce composé est insoluble et on peut donc s'en débarrasser par filtration, mais sa formation entraîne une déperdition d'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et en plus consomme de l'hydroxyde de sodium : c'est la raison pour laquelle on ne peut qu'employer une bauxite pauvre en dioxyde de silicium pour extraire  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La solution  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  obtenue après filtration des impuretés est ensuite refroidie et diluée, ce qui entraîne sa décomposition en trihydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui précipite en hydroxyde de sodium qui reste en solution :

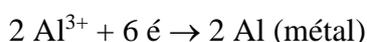


en solution      insoluble      en solution

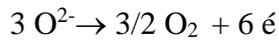
On obtient le trihydroxyde  $\text{Al}(\text{OH})_3$  par filtration et en le calcinant à  $1200^\circ\text{C}$ , il se transforme en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par suite de l'élimination d'eau :



La deuxième étape de l'extraction de l'aluminium consiste à décomposer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à peu près pur obtenu lors de première étape. C'est par électrolyse de ce trioxyde fondu que l'on procède à l'heure actuelle pour effectuer cette décomposition. Comme la température de fusion de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est considérablement élevée (de l'ordre de  $2000^\circ\text{C}$ ), on emploie comme bain d'électrolyse un mélange constitué de 8% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 78% de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  et de 12% de  $\text{CaF}_2$ . La température de fusion de ce mélange est d'environ  $1000^\circ\text{C}$ , ce qui est nettement plus abordable que la température de fusion de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pur. Tout se passe en bout de compte comme si  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comme si  $\text{Al}_2\text{O}_3$  était décomposé en deux ions  $\text{Al}^{3+}$  et trois ions  $\text{O}^{2-}$ , les ions  $\text{Al}^{3+}$  se dirigent vers la cathode où ils sont réduits par les électrons fournis par le courant :



Et les ions  $O^{2-}$  se dirigent vers l'anode où ils sont transformés de dioxygène en libérant des électrons :



L'aluminium obtenu se trouve à l'état fondu mais, comme il est plus dense que l'électrolyte, il se dépose au fond de la cuve d'électrolyse.

### IV.3. Le bore

#### IV.3.1. Propriétés générales

Nous représentons dans le tableau IV.2 ; quelques propriétés du bore.

**Tableau IV.2.** Propriétés du bore

Nom, Symbole, Numéro atomique	Bore, B, 5
Groupe, Période, Bloc	III <sub>A</sub> , 2, p
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	2340 (cristaux) et 2370 (variété amorphe)
Couleur	Métalloïde noir
Etat ordinaire	Solide
Masse molaire (g/mol)	10,81
Rayon atomique (pm)	85
Rayon covalent (pm)	84
Configuration électronique	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>
Etat d'oxydation	+3
Structure cristalline	Rhomboédrique
T <sub>fus</sub> (°C)	2180
T <sub>ébu</sub> (°C)	3650
Energie de fusion (kJ/mol)	50,2
Energie de vaporisation (kJ/mol)	480 (1 atm et 4000°C)
Energie de première ionisation (kJ/mol)	801
Energie de deuxième ionisation (kJ/mol)	2427
Energie de troisième ionisation (kJ/mol)	3660
Electronégativité	2,01
Conductivité électrique (S/m)	1,0.10 <sup>-4</sup>

Conductivité thermique ( $\text{W/m}^1.\text{K}$ )

27,4

Le bore est le seul élément non métallique de son groupe. À ce titre, ses propriétés chimiques diffèrent de celles de l'aluminium, du gallium, de l'indium et du thallium. Ainsi, il ne présente pas de chimie ionique en solution aqueuse. Il possède une orbitale-p presque vide (un seul électron sur les six pouvant occuper cette sous-couche). Trivalent (susceptible de former trois liaisons covalentes), il est utilisé en électronique comme dopant de type *p* (accepteur d'électrons /riche en trous) pour le silicium (tétravalent). Les composés du bore se comportent souvent comme des acides de Lewis, se liant aisément avec des espèces riches en électrons afin de combler son déficit électronique. Le bore est transparent à la lumière infrarouge. À température ambiante, c'est un mauvais conducteur électrique mais est un bon conducteur à température élevée. Il possède la résistance à la traction la plus élevée de tous les éléments connus. Le nitrure de bore cubique peut être employé pour faire des matériaux aussi durs que le diamant. Le nitrure agit également en tant qu'isolant électrique, mais conduit la chaleur comme un métal. Le nitrure de bore hexagonal a des qualités lubrifiantes semblables à celles du graphite. Le bore ressemble également au carbone car il a la possibilité de former des réseaux moléculaires stables par liaisons covalentes. Il est présent dans les lessives, ce qui en fait un traceur de pollution urbaine dans les réseaux d'assainissement. Curieusement, le bore n'entre dans la composition que d'une seule molécule ayant un rôle biologique connu : AI-2 (*autoinducer 2*), découvert en 1994 par Bonnie L. Bassler, est un agent qui permet à des bactéries de communiquer entre elles pour évaluer leur nombre et de ne déclencher certaines actions (comme la luminescence) que si elles sont relativement nombreuses. Le bore présente également, à haute pression (plus de 10 GPa, ou 100 000 atm), la faculté de pouvoir former un cristal ionique à lui seul, alors que d'ordinaire un tel cristal est constitué d'au moins deux types d'atomes différents. Cette propriété s'explique par le fait que, sous l'effet de la pression, les atomes de bore s'assemblent en deux types d'amas aux caractéristiques ioniques différentes, l'un se comportant comme un cation et l'autre comme un anion, permettant ainsi la formation d'un cristal ionique.

### **IV.3.2. Composés du bore**

#### **IV.3.2.1. $\text{B}_2\text{O}_3$ et $\text{H}_3\text{BO}_3$**

Le trioxyde de dibore,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , se présente sous la forme d'un solide amorphe, ou vitreux. Chaque atome de bore est lié à trois atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de bore ; ces liaisons sont des liaisons covalentes polaires et par conséquent  $\text{B}_2\text{O}_3$  est un solide

covalent. Il est très utilisé en verrerie, il rentre dans la composition de plusieurs verres : les verres de pyrex en particulier, contiennent de 12 à 14% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 72 à 81% de SiO<sub>2</sub>, de 4 à 11% de Na<sub>2</sub>O et de 3 à 5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> résiste très bien à l'action de la chaleur mais il est hygroscopique et se dissout dans l'eau en donnant le trioxoborate de trihydrogène H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (appelé auparavant acide borique) :



Inversement, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> se déshydrate sous l'action de la chaleur en donnant d'abord le dioxoborate d'hydrogène HBO<sub>2</sub> et ensuite B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :



Le composé H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> est un acide ; ce qui signifie que B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est un oxyde acide et par conséquent, que le bore est un élément non métallique. Comme le trioxyde de bore, la plupart des composés oxygénés du bore sont solubles dans l'eau.

#### IV.3.2.2. Les halogénures

Le bore forme avec les halogènes des trihalogénures covalents de formule générale BX<sub>3</sub> où X est l'halogène. Dans ces composés, le bore n'est entouré que de 3 doublets d'électrons et manifeste une forte tendance à en accepter un 4<sup>ème</sup>. Ces halogénures sont donc des acides de Lewis et c'est d'ailleurs là leur propriété de très loin la plus importante et la plus exploitée en chimie organique. En particulier, BF<sub>3</sub> (acide de Lewis) s'unit à l'ion F<sup>-</sup> (base de Lewis) pour former l'ion tétraédrique BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, dans lequel B est entouré de 4 doublets d'électrons.

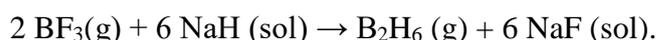
#### IV.3.2.3. Les hydrures

Ce sont les composés résultant de la combinaison du bore et de l'hydrogène, appelés hydrures de bore ou boranes. Ils n'existent pas à l'état naturel et sont donc des produits de synthèse. Ces composés de formule générale B<sub>n</sub>H<sub>m</sub> ont été découverts et étudiés par Stock à partir de 1912, notamment le diborane B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, le pentaborane B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, l'hexaborane B<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, etc. On connaît actuellement 25 boranes. Ce sont des composés moléculaires, incolores, diamagnétiques, peu stables thermiquement et toxiques. Certains sont spontanément hydrolysés et brûlent au contact de l'air. L'intérêt accordé aux boranes est justifié à la fois par des raisons pratiques et théoriques. Raisons pratiques : utilisation en synthèse et éventuellement, pour certains, comme propergols pour fusées. Raisons théoriques : élucidation des problèmes posés par les structures de ces composés et par les types de liaison mises en jeu. En particulier, ces

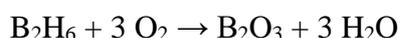
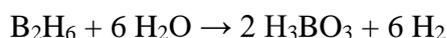
composés sont électroniquement déficitaires ; ils n'ont pas assez d'électrons, en effet, pour permettre la formation entre les atomes voisins de liaisons covalentes localisées à deux centres et deux électrons. On ne peut donc pas leur attribuer un schéma de Lewis.

Deux exemples de boranes :  $B_2H_6$  et  $B_4H_{10}$

$B_2H_6$  ou diborane, est un gaz toxique ( $T_{fus}(^{\circ}C) = -164,9$  et  $T_{ébu}(^{\circ}C) = -92,6^{\circ}C$ ), qui peut être obtenu par des méthodes variées, notamment par la réaction à  $180^{\circ}C$  :



Le diborane est inflammable à l'air et spontanément hydrolysé.



Le tétraborane :  $B_4H_{10}$  est un gaz facilement liquéfiable ( $T_{fus} = -120^{\circ}C$  et  $T_{ébu} = 18^{\circ}C$ ), obtenu à partir de  $B_2H_6$  :



Quelques dérivés des boranes : le groupement  $B_nH_n$  peut être chargé négativement. Le plus simple est l'anion tétrahydroborate  $BH_4^-$  déjà signalé et voisin de  $AlH_4^-$  et réducteur puissant comme lui.

Autre exemple : les anions  $B_nH_n^{2-}$ ,  $5 < n < 12$  de forme polyédrique fermée.

### IV.3.3. Utilisations

Le composé du bore ayant la plus grande importance économique est le borax ou tétraborate de sodium  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ , qui est notamment utilisé pour la fabrication de fibre de verre isolante, et comme agent de blanchiment.

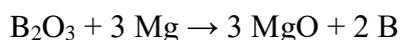
- Pour la couleur verte qu'il donne dans la flamme, le bore « amorphe » est utilisé dans les effets pyrotechniques.
- L'acide borique et ses sels ont été très utilisés en médecine comme médicaments biocides, mais ils sont peu à peu remplacés par d'autres produits plus sûrs. Des composés du bore sont utilisés en synthèse organique et pour produire des verres borosilicatés tels que le Pyrex.
- Certains sels de bore ont longtemps été utilisés comme pesticides insecticides et anti-

puce ; ovicide et larvicide Des sels de bore ou de l'acide borique ont aussi été utilisés comme fongicides et ignifugeants pour le bois, puis pour la ouate de cellulose avec l'avantage supposé de présenter une faible toxicité pour l'homme. Mais, outre une écotoxicité à terme (toxicité pour les invertébrés notamment), on a montré que les sels de bore étaient toxiques pour les mammifères (réduction du poids fœtal, malformations du squelette et de viscères, chez le rat, la souris et le lapin) et à priori pour le développement fœtal humain;

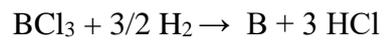
- Le bore naturel ou enrichi en  $^{10}\text{B}$  est utilisé, sous forme d'acide borique dilué dans l'eau, comme absorbant neutronique dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée. Il joue aussi un rôle de bouclier contre les radiations neutroniques et dans les détecteurs de neutrons.
- On le trouve en alliage avec le fer et le néodyme ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) dans de puissants aimants permanents.
- En métallurgie, le bore renforce la résistance des joints de grains. La combinaison du bore et du titane (appelé « couple titane-bore ») dans les aciers trempés-revenus influe considérablement sur les propriétés mécaniques de ces derniers en augmentant leur trempabilité (taux de martensite plus élevé). Le dosage doit être très précis, certaines normes d'élaboration interdisent les concentrations en bore supérieures à 0,0005 % (en masse).
- Le bore combiné à de l'hydrogène, est également pressenti comme futur combustible thermonucléaire dans le cadre de la fusion aneutronique.

#### **IV.3.4. Préparation**

Pour obtenir le bore à l'état non combiné, on fait d'abord réagir du chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$  sur une solution concentrée de borate de sodium (qui existe à l'état naturel). On obtient ainsi l'acide  $\text{H}_3\text{BO}_3$  qui, par chauffage est transformé en oxyde  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Ce dernier peut ensuite être réduit à chaud par le magnésium, ce qui permet d'obtenir le bore comme l'indique l'équation suivante:



On obtient ainsi le bore sous la forme d'un solide amorphe en poudre et dont la pureté varie entre 95 et 98%. Pour obtenir du bore pur et sous la forme de solide cristallin, on réduit à haute température ( $1300^\circ\text{C}$ ), un trihalogénure de bore par le dihydrogène :



Le bore cristallin est très inerte chimiquement, tandis que le bore amorphe est très réactif, de plus, le bore cristallin est un solide très dur.

---

## Chapitre V: Eléments du groupe IVA

### V.1. Etat naturel

Le groupe IVA du tableau périodique comprend les éléments suivants : le carbone

(C : Z=6), le silicium (Si : Z=14), le germanium (Ge : Z=32), l'étain (Sn : Z=50) et le plomb (Pb : Z=82). Le plus répandu de ces éléments est le silicium : il représente environ 27% de la masse de la croûte terrestre et arrive donc au second rang des éléments, par ordre décroissant d'abondance, soit après l'oxygène et avant l'aluminium. Le silicium n'existe pas à l'état élémentaire dans la nature. Les composés dans lesquels il est présent sont, extrêmement complexes chimiquement. Le composé le plus simple du silicium est le dioxyde de silicium qui se présente sous plusieurs variétés cristallines et parmi elles la plus connue et la plus répandue est le quartz. Par ailleurs, l'écorce terrestre renferme une très grande variété d'autres composés du silicium, dans lesquels ce dernier est toujours combiné à de l'oxygène, mais qui contiennent toute une gamme d'autres éléments tels que Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, B, Mn, etc., ces composés appelés silicates, sont en fait les constituants essentiels de l'écorce terrestre. Les plus connus sont :

**Les feldspaths:** Ce sont des alumino-silicates qui entrent pour environ 60% dans la composition des roches de l'écorce terrestre, ce sont des mélanges en composition variable des composés suivants :  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ;

**Les micas** ayant entre autres pour formules:  $\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{KMg}_3[(\text{F},\text{OH})_2|\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ ;

**Les argiles** proviennent de la décomposition des feldspaths et leur composition chimique peut varier considérablement; la composante principale des argiles est un silicate de formule  $\text{Al}_2[(\text{OH})_4|\text{Si}_2\text{O}_5]$  ;

**Le granit** est un mélange de quartz, de feldspath et de mica ;

Comme autres silicates bien connus, on peut citer **le talc** de formule  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2|\text{Si}_2\text{O}_5]_2$  et l'amiante dont les deux principales variétés ont pour formules :  $\text{Mg}_6[(\text{OH})_8|\text{Si}_2\text{O}_5]_2$  et  $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5[(\text{OH})|\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$  ;

Un grand nombre de **pierres précieuses**, sont des silicates (saphir, émeraude, aigue marine agate, etc.).

Malgré son importance dans le monde vivant, **le carbone** dans le carbone n'est présent dans l'écorce que dans une faible proportion, environ 0,09 % en masse. Une grande partie du carbone

est contenu dans les carbonates  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{MgCO}_3$  et de dolomite  $\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$ . Par ailleurs, il y'a les gisements de gaz naturel, de pétrole et de charbon qui renferment une fraction importante de carbone terrestre. On trouve également et en faible quantité du carbone pur sous forme de graphite et en quantité beaucoup plus faible sous forme de diamant. L'air contient environ 0.03% en volume de dioxyde de carbone. Le corps humain contient environ 18% en masse de carbone. Pour ce qui est du germanium, de l'étain et du plomb ; ils se trouvent dans l'écorce terrestre dans une proportion d'environ 0.003% : le germanium y est présent à l'état de sulfure  $\text{GeS}_2$ , l'étain à l'état de dioxyde  $\text{SnO}_2$  et le plomb à l'état de sulfure  $\text{PbS}$  principalement.

## V.2. Propriétés générales

On assiste au cours de ce groupe, au passage progressif du caractère non métallique au caractère métallique : le carbone, élément le plus léger du groupe est un non métal, le silicium et le germanium sont des métalloïdes L'étain est un métal pauvre et le plomb est un métal.

### V.2.1. Propriétés chimiques

Les éléments du groupe IV A, ont tous quatre électrons de valence (deux électrons s et deux électrons p) et ils possèdent tous la valence 4 qui correspond à l'emploi de leurs 4 électrons de valence pour la formation des liaisons. Dans le cas du carbone cette valence 4 peut correspondre à des nombres d'oxydation positifs ou négatifs selon les atomes auquel il est lié, dans la molécule  $\text{CH}_4$  par exemple, le nombre d'oxydation du carbone est - 4 puisque l'hydrogène est moins électronégatif que le carbone ; dans la molécule  $\text{CO}_2$ , le nombre d'oxydation du carbone est +4 puisque l'oxygène est plus électronégatif que le carbone. Dans le cas des autres éléments du groupe, la valence 4 correspond au nombre d'oxydation + 4. En effet, comme on peut s'en rendre compte dans le tableau V.1, ils sont plus faiblement électronégatifs que les éléments avec lesquels ils forment généralement des composés, c'est-à-dire l'hydrogène et les éléments situés à leur droite dans le tableau périodique.

Par ailleurs, le germanium, l'étain et le plomb manifestent également la valence 2 et donc le nombre d'oxydation +2, ce qui signifie que, dans les composés correspondants, seuls les deux électrons p interviennent pour former des liaisons. Le caractère ionique des liaisons que forment les éléments du groupe IV A s'accroît progressivement lorsqu'on passe de C à Pb, au fur et à mesure que s'accroît le caractère métallique. Les liaisons formées par le carbone et le silicium sont essentiellement covalentes. Dans le cas du plomb, le caractère ionique des liaisons l'emportent sur le caractère covalent. Parallèlement à l'accroissement du caractère ionique des liaisons se manifeste une augmentation progressive de la stabilité du nombre d'oxydation +2 :

ainsi dans le cas du germanium, c'est le nombre d'oxydation +4 qui est le plus stable, même si le nombre d'oxydation +2 existe et dans le cas du plomb, c'est le nombre d'oxydation +2 qui est le plus stable même si le nombre d'oxydation +4 existe. C'est au nombre d'oxydation le plus faible que correspondent les composés ioniques : ainsi, l'existence de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  paraît certaine mais pas celle de l'ion  $\text{Pb}^{4+}$  car il faudrait fournir une très grande quantité d'énergie pour extraire quatre électrons de l'atome de plomb. La valence 2 existe aussi dans le cas du carbone et du silicium mais elle est très rare. En ce qui concerne le carbone, sa chimie ionique est assez pauvre. L'ion  $\text{C}^{4+}$  n'existe pas ; l'ion  $\text{C}^{4-}$  existe dans certains carbures ioniques, associé à des cations de métaux peu électronégatifs. Certains de ces carbures contiennent également l'ion acétylure  $[\text{C}\equiv\text{C}]^{2-}$ , par exemple dans l'acétylure de calcium ( $\text{CaC}_2$ ). Mentionnons également l'existence des carbocations  $\text{RR}'\text{R}''\text{C}^+$  (par exemple  $\text{CH}_3^+$  plan) et des carbanions,  $\text{RR}'\text{R}''\text{C}^-$  (par exemple  $\text{CH}_3^-$  pyramidal), intermédiaires généralement peu stables en chimie organique. La chimie covalente du carbone est essentiellement, si l'on excepte quelques cas particuliers, tels que les carbènes  $\text{RR}'\text{C}$  (coordination 2) ou le monoxyde de carbone CO (coordination 1), celle du carbone tétravalent avec la coordination 4 tétraédrique (hybridation  $\text{sp}^3$ ), la coordination 3, plane  $\text{sp}^2$  par exemple les carbonates, la coordination 2 avec une disposition linéaire hybridation  $\text{sp}$ , par exemple HCN,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ . La très grande stabilité de la liaison C–C (Tableau V.2) est responsable de la capacité exceptionnelle qu'a le carbone de se lier à lui-même pour former des chaînes d'atomes ou des cycles qui peuvent comprendre des milliers ou même des centaines de milliers d'atomes C liés les uns aux autres. Le silicium manifeste aussi une certaine capacité à former des chaînes d'atomes Si liés les uns aux autres, mais à un degré qui n'est pas comparable avec ce qui se produit dans le cas du carbone ceci s'explique par le fait que la liaison Si–Si est beaucoup moins solide que la liaison C–C. La tendance à former des chaînes d'atomes identiques est encore plus restreinte dans le cas du germanium et elle est pratiquement inexistante pour l'étain et surtout pour le plomb.

**Tableau V.1.** Électronégativités de l'hydrogène et des éléments du bloc p.

B 2,01	C 2,5	N 3,07	O 3,50	F 4,10
Al 1,47	Si 1,74	P 2,06	S 2,44	Cl 2,83
Ga 1,80	Ge 2,0	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74
In 1,50	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21
Tl 1,50	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At -

**Tableau V.2.** Energie de liaison entre atomes identiques.

Liaison	Energie (kJ/mol)
C–C	-356
Si–Si	-210 à -250
Ge–Ge	-190 à -210
Sn–Sn	-105 à -145

Quelques données concernant le groupe IVA, sont rassemblées dans le tableau V.3.

**Tableau V.3.** Propriétés physiques et chimiques des éléments du groupe IVA.

Symbole	Z	Structure électronique (état fondamental)	M (g/mol)	$E_{i1}$ (kJ/mol)	$E_n$	$r_c$ (pm)
C	6	[He] $2s^2 2p^2$	12,011	1086	2,5	77
Si	14	[Ne] $3s^2 3p^2$	28,085	786,5	1,74	118
Ge	32	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	72,610	762,2	2,02	122
Sn	50	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$	118,71	708,6	1,72	140
Pb	82	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	207,2	715,6	1,55	146

Avec :

M : Masse molaire (g/mol) ;

$E_{i1}$  : Energie de 1<sup>ère</sup> ionisation (kJ/mol) ;

En: Electronégativité ;

$r_c$  : Rayon covalent (pm).

Les électronégativités, sont à l'exception de celle du carbone, très proches les unes des autres.

### V.3. Le carbone

Après l'hydrogène, c'est le carbone qui donne naissance au plus grand nombre de composés chimiques, notamment à ceux relevant de la chimie organique. Le carbone possède deux isotopes stables :  $^{12}\text{C}$  (98,89%) et  $^{13}\text{C}$  (1,11%) et un isotope radioactif  $^{14}\text{C}$  qui se désintègre selon la réaction :  $^{14}_6\text{C} \rightarrow ^{14}_7\text{N} + ^0_{-1}\text{e}$  ( $^0_{-1}\text{e} = \beta^{-1}$ ) avec une demi vie de 5730 ans. Il est produit continûment en haute atmosphère par choc de neutrons cosmiques avec des atomes d'azote selon la réaction nucléaire:  $^{14}_7\text{N}(n, p)^{14}_6\text{C}$ . Le dioxyde de carbone atmosphérique, mais aussi l'ensemble des organismes animaux et végétaux contiennent donc, en raison de l'assimilation chlorophyllienne et de l'équilibre métabolique dans la biosphère,  $1,2 \cdot 10^{-10}$  % de  $^{14}\text{C}$ . Après la mort de ces organismes, la radioactivité de  $^{14}\text{C}$  diminue exponentiellement, d'où la possibilité par sa mesure de datation d'échantillons carbonés, notamment en archéologie préhistorique. Jusqu'en 1985, six formes cristallines du carbone étaient connues dont les trois plus importantes sont : le diamant, graphite  $\alpha$  et graphite  $\beta$ . La découverte puis l'étude à partir de 1990, de formes moléculaires du carbone, les fullerènes, a augmenté notablement le nombre de variétés allotropiques.

#### V.3.1. Structures et propriétés

Le carbone à l'état pur se présente sous deux formes cristallines différentes qui sont le diamant et le graphite. Le diamant est un solide covalent dans lequel les quatre électrons de valence de tous les atomes de carbone sont employés pour former des liaisons covalentes avec des atomes voisins : cela explique que le diamant soit un solide très dur et un très bon isolant. Dans le graphite, par contre, les atomes de carbone forment des plans d'hexagones parallèles les uns aux autres ; à l'intérieur d'un plan d'hexagones, chaque atome forme trois liaisons covalentes ; ce qui emploie trois de ses électrons de valence, et l'électron de valence qui lui reste est délocalisé entre les plans d'hexagones : cela explique que le graphite soit friable (car

les plans d'hexagones peuvent se déplacer facilement les uns par rapport aux autres) et qu'il soit conducteur de courant électrique car les électrons délocalisés peuvent facilement se déplacer dans l'ensemble du cristal. On peut fabriquer le diamant à partir du graphite : pour cela, il faut soumettre ce dernier à de très fortes pressions et températures. Dès les années 1950, on est parvenu à fabriquer des diamants synthétiques en soumettant le graphite à une température de l'ordre de 1800°C et à une pression de l'ordre de  $5 \times 10^9$  Pa : les diamants ainsi obtenus sont impurs, noirâtres et n'ont aucune valeur en joaillerie mais ils sont très utilisés dans l'industrie à cause de leur très grande dureté. Toutefois, depuis 1970, on sait synthétiser des diamants purs, donc parfaitement transparents, atteignant un carat : il faut pour cela atteindre des températures supérieures à 3000°C et des pressions de l'ordre de  $12 \times 10^9$  Pa.

Quelques propriétés du diamant et du graphite sont consignées dans le tableau V.4.

**Tableau V.4.** Propriétés du diamant et du graphite

	Diamant	Graphite
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	3,514	2,266
Dureté (échelle de Mohs)	10	< 1
T <sub>fus</sub> (K)	4100 200 (sous 125 kbar)	4100 100 (sous 9 kbar)
Résistivité (Ω.cm) à 298 K	10 <sup>15</sup>	10 <sup>-4</sup>
ΔH <sub>fus</sub> <sup>0</sup> à 298 K (kJ/mol)	1,90	0
ΔG <sub>fus</sub> <sup>0</sup> à 298 K (kJ/mol)	2,90	0

**Les fullerènes :** Ce sont des molécules en forme de cage de formule C<sub>n</sub> avec n = 44, 50, 58, 60, 70, ..., 350. C<sub>60</sub> particulièrement stables et le mieux connu a la forme d'un icosaèdre tronqué. Comme dans le graphite, les atomes de carbone équivalents entre eux échangent trois liaisons covalentes avec leurs voisins, d'où l'existence d'un électron délocalisé. Des composés macromoléculaires cylindriques résultant de l'enroulement de portions de plans de graphite

donc formés d'un enchaînement d'hexagones carbonés ont également été mis en évidence. Ces composés sont présents dans les flammes fuligineuses et s'obtiennent par vaporisation du graphite dans un arc électrique ou un laser en atmosphère d'hélium.

### **Autres formes de carbone**

**Les noirs de carbone**, obtenus par combustion incomplète ou par craquage d'hydrocarbures liquides ou gazeux, sont formés de microcristaux de graphite. Ces noirs finement divisés donc de faible masse volumique ont des surfaces spécifiques considérables.

**Les fibres de carbone**, sont obtenues par pyrolyse contrôlée vers 1500°C, sous tension, en atmosphère inerte, de fibres plastiques de polymères organiques (polyacrylonitrile ou PAN), par exemple. Ces fibres sont noyées dans un liant organique (époxydes, polyesters....) ou minéral (noir de carbone éventuellement graphitisé). On obtient ainsi des matériaux composites de faible masse volumique mais dotés de très bonnes caractéristiques mécaniques et thermiques.

**Les charbons** (lignites, houilles, anthracites...) formés par fossilisation de végétaux à l'abri de l'air, utilisés comme combustibles ou matières premières, sont des carbures d'hydrogène solides, impurs, à forte teneur en carbone.

### **V.3.2. Production et usages**

Les applications des diverses formes de carbone découlent de leurs propriétés physiques :

- Pour le diamant: dureté (pivots, filières, trépan, outils de tour) ; indices de réfraction et de dispersion élevés (joaillerie).
- Pour le graphite: conductibilité (résistances, électrodes...) ; la température de fusion élevée (réfractaires, creusets, tuyères de fusée) ; structure lamellaire (additif aux huiles de graissage). Le pouvoir lubrifiant est dû en fait aux gaz occlus entre les feuillets. Le graphite ultra-pur est utilisé comme ralentisseur de neutrons dans certains types de piles atomiques.
- Les noirs de carbone sont essentiellement utilisés comme charge dans l'industrie du caoutchouc (3 à 9 kg par pneumatique), ainsi que pour la fabrication des encres d'imprimerie, du papier carbone et des plastiques conducteurs. Ces noirs finement divisés, ont un grand pouvoir adsorbant et sont donc utilisés comme agents de décoloration (industrie du sucre), d'épuration des gaz et solutions et comme catalyseurs ou supports de catalyseurs.
- Les composites à base de fibres de carbone légers et résistants, sont largement utilisés

Dans les industries aéronautique, spatiale (tuyères de fusées, disques de freinage), ou océanographique, dans le domaine du sport (raquettes, bicyclettes...), pour les prothèses médicales, etc.

### V.3.3. Les oxydes de carbone

Outre l'immense variété de composés organiques dont il est le constituant de base, le carbone forme également quelques composés que l'on considère comme des composés inorganiques. Nous nous limiterons à considérer ici les deux plus importants d'entre eux, à savoir le monoxyde de carbone CO et le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>

#### V.3.3.1. Le monoxyde de carbone CO

##### a) Propriétés physiques et formule :

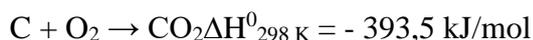
C'est un gaz incolore, inodore, inflammable, peu soluble dans l'eau, assez

difficile à liquéfier :  $T_{\text{fus}} (^{\circ}\text{C}) = -205,1$  et  $T_{\text{ébu}} (^{\circ}\text{C}) = -191,5$ . CO est toxique, il donne en effet, avec l'hémoglobine du sang, par fixation sur le fer qu'elle contient, un complexe trois cent fois plus stable que le complexe avec le dioxygène, empêchant ainsi la fonction de transporteur d'oxygène des globules rouges. La longueur de la liaison C-O et son énergie de liaison, sont respectivement égales à 112,8 pm et - 1070,3 kJ/mol. CO possède un moment dipolaire faible de 0,112 D, l'extrémité négative étant sur le carbone et la positive sur l'oxygène. Cette polarité est exceptionnelle en désaccord avec les signes des nombres d'oxydation du carbone (+II) et de l'oxygène (-II).

##### Représentation de Lewis du monoxyde de carbone :



**b) Préparation :** L'oxydation du carbone avec une quantité limitée d'oxygène donne le monoxyde, sinon on obtient le dioxyde plus stable :



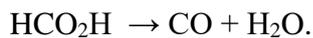
Industriellement CO, peut s'obtenir par réduction de CO<sub>2</sub> ou de H<sub>2</sub>O(g) par le carbone (coke) selon la réaction:



Le mélange obtenu est le gaz à l'eau H<sub>2</sub> : 50% ; CO : 40% ; CO<sub>2</sub> : 5% ; N<sub>2</sub> : 5%.

Pour pallier la baisse de température (réaction endothermique) on alterne les injections de vapeurs d'eau et d'air sur le coke incandescent. On peut également injecter un mélange de vapeur d'eau et d'air.

Au laboratoire, CO pur peut être obtenu par déshydratation de l'acide méthanoïque avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vers 140°C selon la réaction:

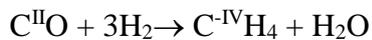


### c) Propriétés chimiques

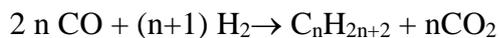
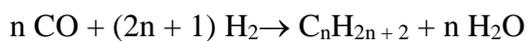
CO est un oxyde neutre sur le plan **acido-basique** au sens de Brønsted. Il peut toutefois être donneur de doublet dans les métaux carbonyles (c'est donc une base de Lewis).

**Oxydo-réduction** : le nombre d'oxydation du carbone dans CO étant égal à II, nous pouvons envisager, la possibilité de passage au degré IV (CO<sub>2</sub>), donc un rôle réducteur, ainsi que la possibilité de passage aux degrés 0 (C), -II (CH<sub>3</sub>OH) ou -IV (CH<sub>4</sub>), donc un rôle oxydant.

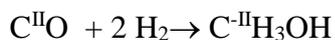
#### Exemples:



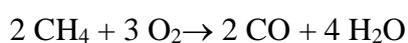
Dans des conditions convenables de pression, température et catalyse (Fe, Co, Ni ou Ru sur alumine) la réduction de CO peut donner des hydrocarbures plus lourds pouvant former de l'essence synthétique (procédé Fisher-Tropsch):



Le méthanol peut être obtenu sur ZnO activé par du cuivre vers 250°C et sous 50 bar:



La nature produit de grandes quantités de monoxyde de carbone. La source naturelle de CO la plus importante est l'oxydation incomplète du méthane CH<sub>4</sub> qui provient lui-même de la décomposition des matières organiques, l'oxydation incomplète du méthane par le dioxygène de l'air s'effectue selon l'équation suivante:



**Rôle de CO comme ligand**: C'est en particulier, le cas lors de la formation de métaux carbonyles : par exemple le nickel s'unit à CO vers 50°C pour donner le tétracarbonyle nickel Ni(CO)<sub>4</sub>. Ce liquide incolore et volatil se décompose à 200°C en donnant du nickel pur. CO

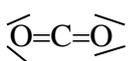
peut être considéré, comme une base de Lewis (doublet non liant du carbone) et le nickel comme un acide de Lewis (cases quantiques disponibles).

#### d) Pollution

Le monoxyde de carbone est l'un des principaux polluants de l'air. C'est un gaz très toxique par suite de sa très grande aptitude à se fixer, à la place du dioxygène sur l'hémoglobine du sang, empêchant cette dernière de jouer le rôle de véhicule d'oxygène dans l'organisme. D'importantes quantités de CO sont rejetées dans l'atmosphère par les tuyaux d'échappement de véhicules parce que la combustion du carburant donne naissance à une certaine quantité de CO lorsque la quantité d'oxygène disponible est insuffisante pour permettre une transformation complète du carbone en dioxyde de carbone. La nature produit elle aussi du monoxyde de carbone. La source naturelle de CO la plus importante est l'oxydation incomplète du méthane par le dioxygène de l'air. Les phénomènes naturels produisent une quantité de CO, considérablement plus grande que celle imputable à l'activité humaine (véhicules à essence, industrie, chauffage domestique). Le monoxyde de carbone provoque la mort en moins de dix minutes si l'air inspiré en contient  $2,1 \text{ mol/m}^3$  (environ 5%).

#### V.3.3.2. Le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>

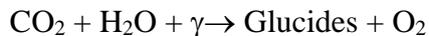
a) **Propriétés physiques et formule** : CO<sub>2</sub>, est un gaz incolore d'odeur piquante et de saveur aigre, lourd (sa densité par rapport à l'air est de 1,5), facile à liquéfier et à solidifier (liquide et solide sont les formes industrielles), assez soluble dans l'eau (1,7 litre de CO<sub>2</sub> par litre d'eau à 25°C, sous 1 bar), non toxique, excitant du centre respiratoire, mais asphyxiant s'il est concentré. La pression du point triple étant supérieure à la pression atmosphérique, CO<sub>2</sub> solide (neige carbonique ou carboglace) ne fond pas, mais passe directement de l'état solide à l'état gazeux, il se sublime donc sous 1 atmosphère. De la même façon, la détente de CO<sub>2</sub> liquide contenu dans un tube sous pression donne, après évaporation partielle, de la neige carbonique. La molécule est linéaire avec une distance C=O de 116,3 pm et une énergie de liaison  $E_{\text{C=O}}$  de -531,4 kJ/mol. Un schéma de Lewis acceptable est:



Le moment dipolaire permanent est nul mais les déformations angulaires et d'allongement dissymétrique provoquent l'apparition d'un moment dipolaire fugitif responsable de l'absorption Infra-R de CO<sub>2</sub>.

### b) Propriétés chimiques

Notons la très importante réaction chlorophyllienne des plantes vertes :

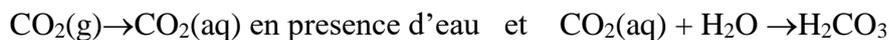


**Rôle oxydant :** le degré d'oxydation du carbone dans  $\text{CO}_2$  est IV valeur maximale.  $\text{CO}_2$  est stable à basse température et sa dissociation en CO et  $\text{O}_2$  n'est appréciable qu'à température élevée :



Il s'ensuit que son pouvoir oxydant est faible et sa réduction difficile. Elle est possible dans des conditions convenables, avec C,  $\text{H}_2$  et quelques métaux réducteurs tels que Mg et Al.  $\text{CO}_2$ , sous des formes variées est largement utilisé pour l'extinction des feux.

La dissolution de  $\text{CO}_2(\text{g})$  dans l'eau donne les réactions :



### c) Préparation

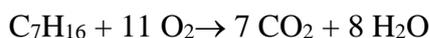
Parmi les réactions génératrices de  $\text{CO}_2$ , il faut citer en premier lieu l'oxydation complète du carbone qui s'accompagne d'un dégagement d'énergie de 394 kJ/mol de carbone oxydé:



C'est le caractère hautement exothermique de cette réaction qui confère au carbone son intérêt comme source d'énergie. On sait que le carbone est employé comme combustible soit sous forme de charbon, soit sous forme d'hydrocarbures (pétrole). Lors de la combustion d'un hydrocarbure, il y'a formation de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  lorsque la réaction est complète (elle l'est rarement dans la pratique)

Exemple la combustion de l'heptane :

#### Combustion complète:



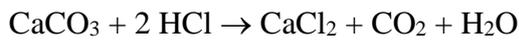
#### Combustion incomplète:



**La décomposition des carbonates** symbolisée par l'équation chimique ci-dessous, est une autre réaction qui génère d'importantes quantités de dioxyde de carbone sous l'effet de la chaleur:



Etant donné que les carbonates ( $\text{CaCO}_3$  et  $\text{MgCO}_3$ ) principalement très répandus dans la nature et donc à bon marché, cette réaction est l'une de celles utilisées à l'échelle industrielle pour produire du  $\text{CO}_2$ . Par ailleurs, au laboratoire, on prépare également  $\text{CO}_2$  à l'aide d'un carbonate, mais en le décomposant à l'aide d'un acide comme le chlorure d'hydrogène plutôt qu'à l'aide de la chaleur :



Il faut mentionner aussi que des quantités considérables de  $\text{CO}_2$  se dégagent lors des processus de fermentation et de putréfaction des substances organiques : citons par exemple la fermentation alcoolique du glucose :



Glucose            Ethanol

Des quantités considérables de  $\text{CO}_2$ , sont produites lorsque s'effectue l'oxydation des aliments et sont éliminées dans l'air expiré, exemple la réaction correspondant à l'oxydation du glucose :



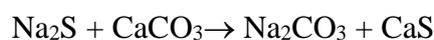
Glucose    Oxygène    Dioxyde  
ingéré    inspiré    de carbone  
expiré

#### d) Stockage

Les formes industrielles de stockage et de transport du dioxyde de carbone sont l'état solide (carboglace) et l'état liquide sous pression dans des tubes en acier.

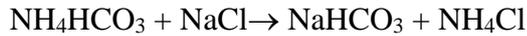
#### e) Utilisations

Les débouchés de  $\text{CO}_2$  sont très variés : source de froid (conservation des produits alimentaires) pour environ 50%, fabrication des boissons gazeuses (environ 25%), synthèse de l'urée, utilisation dans les serres, dans les extincteurs, refroidissement de certaines piles atomiques, remplacement des fréons dans les aérosols ; extraction en conditions supercritiques dans l'industrie alimentaire (caféine par exemple), etc. En 1791, N. Leblanc met au point un procédé de synthèse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à partir du chlorure de sodium reposant sur les réactions suivantes :



Cependant le procédé Leblanc a été supplanté à partir de 1880 par le procédé Solvay. Les points faibles du procédé Leblanc étaient : la dépense en combustible et en acide sulfurique, les résidus de sulfure de calcium, puants et inutilisables.

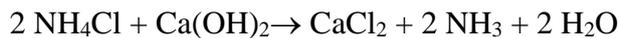
La réaction centrale du procédé Solvay est :



Cette réaction s'effectue dans des tours de carbonatation cylindriques en acier (25×2,5 m). Le dioxyde de carbone admis sous pression à la base s'élève en barbotant contre courant dans la saumure ammoniacale emplissant la colonne. L'hydrogénocarbonate de sodium calciné vers 200°C donne finalement le carbonate disodique :



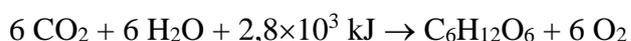
L'ammoniac est récupéré et recyclé :



Les emplois du carbone disodique sont nombreux. Le principal débouché (environ 60%) est la fabrication des verres. Autres débouchés : adoucissement des eaux, détergents, fabrication de sels minéraux, papeterie, désulfuration de la fonte, dépollution par fixation de SO<sub>2</sub>, etc.

#### **f) Pollution**

Des quantités considérables de CO<sub>2</sub> sont déversées dans l'atmosphère. Heureusement, tout ce CO<sub>2</sub> ne s'accumule pas dans l'atmosphère car parallèlement aux processus qui le génèrent, il y'a aussi les processus qui le consomment en grande quantité. Ainsi les végétaux font la synthèse du glucose à partir de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O qu'ils puisent dans leur environnement, ce processus appelé photosynthèse, est extrêmement complexe, il est résumé dans l'équation suivante:



On a constaté depuis quelques années que la teneur moyenne en CO<sub>2</sub> est en croissance. La croissance constante de la consommation de combustibles à base de carbone est l'un des facteurs auxquels on attribue cette augmentation régulière de la proportion de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, mais il y'a également le déboisement intensif qui, non seulement diminue la masse des végétaux susceptibles d'absorber le CO<sub>2</sub> par photosynthèse, mais conduit surtout à la formation de quantités supplémentaires de CO<sub>2</sub> par suite de la décomposition rapide de ces végétaux. Cette augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère est inquiétante car, elle

pourrait provoquer un accroissement important de la température du globe terrestre d'où les conséquences suivantes : fonte partielle des glaces des régions polaires, la désertification des régions tempérées, le relèvement possible du niveau des mers entraînant la submersion des régions côtières.

## **V.4. Le silicium**

### **V.4.1. Les silicates**

Dans le cas du silicium la liaison Si-O, d'énergie égale à  $-370$  kJ/mol, joue un rôle équivalent à celui de la liaison C-C dans le cas du carbone. La très grande solidité de la liaison Si-O explique que le silicium n'existe pas dans la nature à l'état non combiné, mais qu'il se trouve sous forme de silicates dans lesquels il est toujours combiné à l'oxygène. Le composé le plus simple du silicium est le dioxyde  $\text{SiO}_2$ , dont la variété cristalline la plus connue est le quartz. Dans le cas de  $\text{SiO}_2$ , tous les atomes sont liés entre eux, sans interruption, par des liaisons covalentes polaires et on se trouve donc en présence d'une molécule géante : chaque atome de silicium se trouve donc au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et ces tétraèdres sont soudés entre eux par le fait qu'ils ont en commun des sommets occupés par des atomes d'oxygène. Une telle structure, dans laquelle n'existent pas de molécules individuelles, explique que  $\text{SiO}_2$  soit un solide très dur et de température de fusion très élevée ( $1610^\circ\text{C}$ ). Si une structure analogue à celle de  $\text{SiO}_2$  n'existe pas dans le cas de  $\text{CO}_2$ , c'est probablement parce que l'atome de carbone est de trop petite taille pour pouvoir s'entourer de quatre atomes d'oxygène. Dans les silicates, qui constituent la majeure partie de l'écorce terrestre, on retrouve toujours des groupements  $\text{SiO}_4$ , c'est-à-dire des tétraèdres dont le centre est occupé par un atome de silicium et les quatre sommets par des atomes d'oxygène. Toutefois ces tétraèdres peuvent se souder les uns aux autres de diverses manières et c'est la raison pour laquelle, il existe une grande variété de silicates. Les groupements  $\text{SiO}_4$  soudés entre eux forment des anions (ions négatifs) qui sont unis entre eux par des cations comme  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc.,

#### **V.4.1.1. Utilisations**

Les silicates ont un rôle industriel très important puisqu'ils entrent dans la composition du ciment, des céramiques et des verres.

#### **Le carbure de silicium**

Le carbure de silicium, ou carborundum,  $\text{SiC}$ , obtenu par la réaction

$\text{SiO}_2 + 3 \text{C} \rightarrow 2 \text{CO} + \text{SiC}$  vers 2000 à 2500°C, est un composé stable, très dur (9,5 dans l'échelle de Mohs); il est utilisé comme abrasif, réfractaire, semi conducteur, en fibres dans les composites, en métallurgie.

### **Les ferrosiliciums**

Constitués de 25 à 75% de silicium, ils sont élaborés au four électrique à arc par réduction de  $\text{SiO}_2$  en présence de fer et utilisés en sidérurgie comme des désoxydants des aciers, pour la production de ferro-alliages ainsi que pour l'élaboration du magnésium.

### **Les silicones**

Ce sont des composés où l'oxygène des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  est partiellement remplacé par les groupements alkyles. Ces structures peuvent être cycliques, lamellaires ou tridimensionnelles. Les silicones peuvent être ainsi obtenues sous forme d'huiles, de graisses, d'élastomères ou de résines. Ces composés sont thermiquement stables, inertes, isolants, hydrofuges et autoadhésifs

### **Les céramiques**

Au sens large, le terme céramique désigne tous les matériaux qui ne sont ni métalliques, ni organiques et qui sont formés ou consolidés entre 900 et 2000°C. On désigne usuellement les céramiques traditionnelles et les céramiques nouvelles ou avancées. Les premières sont destinées au bâtiment (briques, tuiles, carrelages...), aux usages domestiques (grès, faïences, poteries) et aux industries traditionnelles, notamment celles des verres et du ciment.

Les céramiques nouvelles sont synthétisées pour l'électronique, le nucléaire, les moteurs, les biomatériaux... Suivant la catégorie envisagée, les matériaux céramiques sont des produits naturels (argiles, calcaire....) ou des produits de synthèse à propriétés mieux définies (oxydes purs ou combinés, non métaux simples ou combinés...). Ces matériaux sont, le plus souvent préparés en poudre par voie gazeuse, en solution ou à l'état solide avec broyage.

### **Les ciments**

Ils sont très largement utilisés en génie civil (construction). Le ciment le plus utilisé s'obtient à partir d'un mélange contenant essentiellement de l'argile (20%) et du calcaire (80%), soit environ 70%  $\text{CaO}$ , 20%  $\text{SiO}_2$ , 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ce mélange broyé est chauffé vers 1500°C dans des fours tubulaires rotatifs pouvant produire de 1000 à 1500 tonnes par jour. On obtient le clinker (le mot signifie scorie) qui, après refroidissement sont broyés. La poudre obtenue qui contient essentiellement des silicates de calcium et de l'aluminate de calcium fait prise avec l'eau. Il y'a formation d'hydroxydes d'aluminium et de calcium qui réagissent avec les silicates pour donner des aluminosilicates solides. **Le mortier** est un mélange de sable (agrégat), ciment

(liant) et eau ; le béton est un conglomérat de sable, ciment, gravier (6 à 15 mm de diamètre) et eau pouvant noyer une armature métallique (béton armé).

### **Les verres**

Il existe des solides non cristallins souvent appelés verres (ou solides amorphes). Les verres sont des matériaux obtenus par refroidissement d'un liquide, sans discontinuité telle que celle résultant de la cristallisation et qui deviennent rigides par augmentation notable de leur viscosité en dessous d'une température de transition vitreuse. Les verres peuvent être ainsi considérés comme des liquides surfondus et comme les liquides, ils ne possèdent pas dans leur structure d'ordre. L'incorporation d'un oxyde métallique tel que  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{CaO}$  oxyde modificateur du réseau, sur le silicium positif, conduit donc à la formation de deux motifs avec deux oxygènes non pontants, dont les charges négatives sont compensées par celles des ions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ . Il est également possible d'incorporer, comme modificateur, de l'oxyde de plomb  $\text{PbO}$  (environ 5%) qui augmente la densité et l'indice de réfraction. Le verre à vitres s'obtient par fusion d'un mélange de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  (sable) et de calcin (débris de verre), correspondant à environ 70%  $\text{SiO}_2$ , 15%  $\text{Na}_2\text{O}$  et 10%  $\text{CaO}$ .

## Chapitre VI : Eléments du groupe VA

### VI.1. Etat naturel

Le groupe VA du tableau périodique comprend les éléments suivants : l'azote (N : Z=7), le phosphore (P : Z=15), l'arsenic (As : Z=33), l'antimoine (Sb : Z= 51) et le bismuth (Bi : Z=83). L'azote est le plus répandu de ces éléments : il est principalement présent dans l'air ; dont il représente environ 78% en volume et où il se trouve à l'état non combiné, sous forme de molécules N<sub>2</sub> (diazote). La croûte terrestre en contient aussi une certaine quantité, environ 0,03% en masse : il s'y trouve à l'état combiné, notamment sous la forme de nitrates (NaNO<sub>3</sub>), qui servent à la production d'engrais. Le corps humain contient environ 3,0 % en masse d'azote. Contrairement à l'azote, le phosphore n'existe pas dans la nature à l'état non combiné, il représente environ 0,12 % de la masse de la croûte terrestre où on le trouve surtout sous forme de phosphates comme Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ca<sub>5</sub>Cl(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, servent à la production d'engrais. L'organisme humain renferme 1,2 % en masse de phosphore, la plus grande partie étant contenue dans les os et les dents, sous forme de phosphates de calcium qui assure leur rigidité. Le phosphore fait partie intégrante de plusieurs molécules jouant un rôle biologique essentiel, comme les acides nucléiques (ARN et ADN) dont la structure constitue le code génétique. L'arsenic, l'antimoine et le bismuth sont des éléments présents à l'état de traces : l'arsenic constitue environ  $5 \times 10^{-4}$  % de la masse de la croûte terrestre, l'antimoine environ  $10^{-4}$  % et le bismuth environ  $2 \times 10^{-5}$  %. On les trouve à l'état non combiné, et à l'état de sulfures comme As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ou d'oxydes comme As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## VI.2. Généralités sur l'ensemble du groupe

Le tableau VI.1, rassemble quelques données concernant les éléments du groupe VA.

**Tableau VI.1.** Données concernant les éléments du groupe VA.

Symbole	Z	Configuration électronique (état fondamental)	Masse molaire (g/mol)	$E_{i1}$ (kJ/mol)	En	$r_c$ (pm)
N	7	[He] $2s^2 2p^3$	14,0067	1402	3,07	75
P	15	[Ne] $3s^2 3p^3$	30,974	1012	2,06	110
As	33	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$	74,921	947	2,20	122
Sb	51	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$	121,757	834	1,82	143
Bi	83	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	208,98	703	1,67	152

Avec:

$E_{i1}$  : Energie de première ionisation ;

En : Electronégativité ;

$r_c$  : Rayon covalent.

## VI.3. Propriétés physiques

On observe dans le groupe VA, un accroissement progressif du caractère métallique au fur et à mesure que Z augmente, l'azote élément le plus léger du groupe, est un non métal, tandis que le bismuth, élément le plus lourd du groupe, a un comportement se rapprochant davantage de celui des métaux que de celui des non métaux. Dans l'ensemble, les éléments du groupe VA ont un caractère non métallique nettement plus accentué que les éléments du groupe IVA. **L'azote**, existe dans les conditions normales, sous forme d'un gaz constitué de molécules diatomiques  $N_2$ . Ce gaz est incolore, inodore, sans goût et peu soluble dans l'eau, il se liquéfie à  $-195^\circ C$  et se solidifie à  $-209,9^\circ C$ , c'est-à-dire à de très basses températures, ceci est dû à la petite taille des molécules  $N_2$ , les liaisons de Van der Waals susceptibles de les retenir à l'état liquide ou à l'état solide sont extrêmement faibles et il suffit donc de l'agitation thermique associée aux très basses températures pour rompre ces liaisons et provoquer la fusion et l'ébullition.

**Le phosphore** se présente à l'état non combiné sous trois aspects physiques différents : le phosphore blanc, le phosphore rouge et le phosphore noir. Le phosphore blanc est un solide constitué de molécules  $P_4$ , unies entre elles par des liaisons de Van der Waals. Ce solide fond à  $44^\circ\text{C}$  et bout à  $280^\circ\text{C}$ . Le phosphore blanc, n'est pas une forme stable du phosphore : il se transforme lentement en phosphore rouge (qui renferme un mélange de structures différentes) sous l'action de la lumière et de la chaleur et plus rapidement en présence de catalyseurs, par ailleurs, le phosphore blanc se transforme en phosphore noir lorsqu'il est chauffé et soumis à de fortes pressions. Contrairement au phosphore blanc qui est un solide moléculaire (constitué de molécules  $P_4$  indépendantes), le phosphore noir est un solide covalent (dans lesquels les atomes sont liés par la liaison covalente dans l'ensemble du cristal). L'arsenic, l'antimoine et le bismuth existent généralement sous une forme cristalline semblable à celle du phosphore noir mais ayant un aspect métallique.

#### **VI.4. Propriétés chimiques**

Les éléments du groupe VA possèdent tous cinq électrons de valence (trois électrons p et deux électrons s). Dans un certain nombre de composés, seuls les trois électrons p sont employés pour former trois liaisons covalentes : c'est par exemple le cas de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{BiH}_3$ , ainsi que dans toutes les amines. Il y'a également des composés dans lesquels les cinq électrons de valence sont employés pour former cinq liaisons covalentes c'est le cas dans  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ . Par ailleurs, il arrive que les trois électrons p soient utilisés pour former trois liaisons covalentes ordinaires (c'est-à-dire résultant de la mise en commun d'électrons provenant de deux atomes différents) et que les deux électrons s soient utilisés pour former une liaison covalente de coordinence, c'est par exemple le cas de l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  que l'on peut considérer comme résultant de l'union d'un proton  $\text{H}^+$  à la molécule  $\text{NH}_3$  par l'intermédiaire du doublet libre de l'atome N. En ce qui concerne le caractère ionique ou covalent des liaisons que forment les éléments du groupe VA, on peut dire que l'azote et le phosphore forme des liaisons essentiellement covalentes, tandis que pour l'arsenic, l'antimoine et le bismuth, le caractère ionique croit au fur et à mesure que  $Z$  augmente. L'azote, en raison de sa forte électronégativité, forme quelques composés ioniques dans lesquels, il se trouve à l'état d'anions  $\text{N}^{3-}$ , cela se produit lorsqu'il se lie aux métaux faiblement électronégatifs de la gauche du tableau périodique : par exemple, le nitrure de lithium  $\text{Li}_3\text{N}$  contient les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{N}^{3-}$ , toutefois, les composés ioniques de l'azote sont peu nombreux et ont une importance pratique très secondaire en comparaison avec ceux qui forment des liaisons covalentes. Les éléments les plus lourds du

groupe, dont l'électronégativité est beaucoup plus faible que celle de l'azote, ont tendance au contraire à former des cations par perte, incomplète de leurs électrons, cependant seul le fluorure de bismuth  $\text{BiF}_3$ , semble être un composé à caractère ionique prédominant, dans lequel seraient présents les ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{F}^-$ . Le nombre d'oxydation que possèdent les éléments du groupe VA dans leurs différents composés dépend à la fois du nombre de liaisons qu'ils forment et de l'électronégativité de l'élément avec lequel ils sont liés. Par exemple, l'azote a le nombre d'oxydation -3, dans la molécule  $\text{NH}_3$  où il est lié à trois atomes d'hydrogène moins électronégatifs que lui. Par contre lorsqu'il est lié à l'oxygène ou au fluor, qui sont plus électronégatifs que lui, l'azote a un nombre d'oxydation positif. Les éléments les plus lourds du groupe ont pratiquement une électronégativité inférieure à celle des éléments avec lesquels ils se lient, ce qui leur confère des nombres d'oxydation positifs.

Le nombre d'oxydation le plus fréquent de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth est +3 (exemples :  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{As}_4\text{O}_6$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiH}_3$ ), le nombre d'oxydation +5 existe également (exemples :  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) mais il est très rare particulièrement dans le cas du bismuth. Par ailleurs au nombre d'oxydation +3 correspond un caractère plus métallique qu'au nombre d'oxydation +5.

## **VI.5. L'azote**

### **VI.5.1. Le diazote ( $\text{N}_2$ )**

Il est préparé industriellement à partir de l'air : l'air est d'abord liquéfié par des techniques de refroidissement appropriées et ensuite, on effectue sa distillation. Le diazote et le dioxygène qui sont les principaux constituants de l'air, ont respectivement comme températures d'ébullition  $-196^\circ\text{C}$  et  $-183^\circ\text{C}$ . Si l'on maintient l'air liquide à une température comprise entre les températures d'ébullition de ces deux constituants, à  $-190^\circ\text{C}$  par exemple, le diazote se transformera en gaz tandis que le dioxygène restera liquide.

### **Stabilité de la molécule $\text{N}_2$**

Dans la molécule de diazote, les atomes d'azote sont liés par une triple liaison d'énergie égale à  $-946 \text{ kJ/mol}$ . Ce qui fait que la molécule  $\text{N}_2$  soit très stable. Ceci explique que l'azote soit abondant dans la nature sous forme  $\text{N}_2$  et que ce dernier soit relativement inerte chimiquement. Le diazote ( $\text{N}_2$ ) ne produit en effet aucune réaction chimique à température ambiante mais il devient plus réactif à température élevée et en présence de catalyseurs. Une autre conséquence de la stabilité de la molécule  $\text{N}_2$  réside dans le fait que l'azote atmosphérique n'est pas

directement assimilable par les végétaux. Les plantes assimilent l'azote lorsqu'il leur ait fourni sous forme d'ions nitrates  $\text{NO}_3^-$ , d'ammoniac  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_4^+$ . C'est la raison pour laquelle, on emploie l'azote sous l'une de ces formes comme engrais. Soulignons le contraste considérable entre la solidité de la triple liaison  $\text{N}\equiv\text{N}$  et la fragilité de la simple liaison  $\text{N}-\text{N}$  (énergie de liaison  $-160\text{kJ/mol}$ ). Le fait que la liaison simple  $\text{N}-\text{N}$  soit moins solide que la liaison simple  $\text{C}-\text{C}$  (énergie de liaison  $-346\text{ kJ/mol}$ ) explique pourquoi l'azote ne s'unit pas à lui-même pour former de longues chaînes d'atomes comme le fait le carbone.

## VI.5.2. L'ammoniac

### VI.5.2.1. Propriétés physiques

La structure de la molécule d'ammoniac  $\text{NH}_3$  est celle d'une pyramide trigonale avec des distances interatomiques N-H de 101,5 pm et des angles de liaison de  $107^\circ$ . La molécule  $\text{NH}_3$  est un dipôle avec un moment dipolaire  $\mu = 1,44\text{D}$ . Dans les conditions normales, l'ammoniac est un gaz incolore à odeur caractéristique suffocant, léger, sa densité par rapport à l'air est de 0,6, très soluble dans l'eau. La solution aqueuse est appelée ammoniacale. L'association des molécules par des liaisons hydrogène peut justifier des valeurs relativement élevées pour les constantes physiques:  $T_{\text{fus}} = -77,7^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{ébu}} = -33,35^\circ\text{C}$  ; chaleur de vaporisation =  $23,4\text{ kJ/mol}$  à  $-33^\circ\text{C}$ , d'où la manipulation facile du liquide et son utilisation comme fluide frigorigène.

### VI.5.2.2. Propriétés chimiques du gaz et de sa solution aqueuse

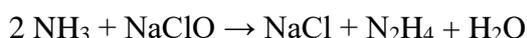
L'ammoniac et l'ammoniacale possèdent essentiellement trois propriétés : réducteurs, basiques et acides.

**$\text{NH}_3$  réducteur :** L'oxydation s'accompagne de l'augmentation du nombre d'oxydation de l'azote.

Exemples :  $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

Le nombre d'oxydation de l'azote passe de  $-III$  dans  $\text{NH}_3$  à  $0$  dans  $\text{N}_2$ .

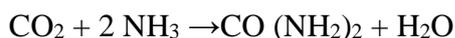
Avec  $\text{NaClO}$ , le bilan est :



Le degré d'oxydation de l'azote est passé de  $-III$  dans  $\text{NH}_3$  à  $-II$  dans  $\text{N}_2\text{H}_4$ .

**$\text{NH}_3$  base:** C'est une base de Lewis (doublet électronique sur l'azote).

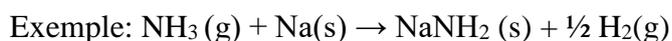
La réaction de l'ammoniac sur le dioxyde de carbone, industriellement a lieu à 180 bars et  $140^\circ\text{C}$ , soit :



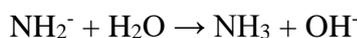
Peut être interprétée également comme la réaction de  $\text{NH}_3$  sur un acide de Lewis  $\text{CO}_2$ . Le doublet de  $\text{NH}_3$  peut se fixer sur le carbone (centre acide). Le carbamate d'ammonium obtenu peut être déshydraté en urée  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

Le cation ammonium a un comportement voisin de celui des alcalins. Son rayon ( $\approx 148$  pm) est du même ordre que celui du rubidium.

**NH<sub>3</sub> acide:** L'ammoniac est susceptible de donner naissance, dans les conditions convenables, aux anions  $\text{NH}_2^-$  amidure,  $\text{NH}^{2-}$  imidure et  $\text{N}^{3-}$  nitrure.



Les couples acide-base correspondants, par exemple  $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$  ont des  $\text{pK}_a$  supérieurs à 14. Autrement dit la base  $\text{NH}_2^-$  plus forte que  $\text{OH}^-$  est nivelée dans l'eau :



### L'ammoniac liquide

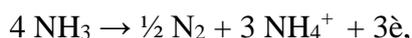
C'est un solvant protonique auto-ionisé :



Cette réaction peut s'interpréter comme une conséquence de l'amphotérisme de l'ammoniac, susceptible d'être base ou acide. Les deux couples  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$  sont les couples limites de l'échelle d'acido basicité de  $\text{NH}_3$  avec les  $\text{pK}_a$  0 et 30 à  $-33^\circ\text{C}$  (0 et 28 à  $25^\circ\text{C}$ ).

Sur le plan de l'**oxydo-réduction**, l'ammoniac a, un comportement voisin de celui de l'eau :

Il peut, en effet, être électrochimiquement oxydé en  $\text{N}_2$  selon la demi- réaction :



Ou réduit en  $\text{H}_2$  :



En particulier, le sodium réagit à froid sur l'eau selon la réaction :

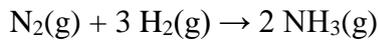


Alors qu'il se dissout sans réaction apparente dans  $\text{NH}_3$  (mais avec une augmentation de volume de la solution).

### VI.5.2.3. Préparation

L'ammoniac ou trihydrure d'azote, est au nombre des composés les plus importants sur le plan industriel car c'est sur lui que repose la presque totalité de la production des engrais chimiques

azotés, A l'heure actuelle, le principal procédé de fabrication de l'ammoniac est la synthèse directe qui s'effectue selon la réaction :



On opère à des températures de l'ordre de 400 à 500°C, sous des pressions de l'ordre de 10<sup>4</sup> kPa et en présence de catalyseurs à base de fer et d'oxyde de fer. Il sert également à la fabrication de HNO<sub>3</sub> et de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

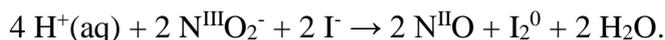
### VI.5.3. Les oxydes d'azote

Sept oxydes moléculaires sont connus N<sub>2</sub>O, NO, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et NO<sub>3</sub> tous thermodynamiquement instables vis-à-vis de la décomposition en N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> ( $\Delta G_f > 0$ ). Trois sont paramagnétiques (NO, NO<sub>2</sub> et NO<sub>3</sub>). Nous nous intéresserons uniquement à NO, NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dont l'importance industrielle est notable.

#### VI.5.3.1.NO : Oxyde d'azote

Il est obtenu industriellement par oxydation catalytique de l'ammoniac. La synthèse à partir de l'air vers 2000°C par la réaction endothermique  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}$ , a été abandonnée en raison de son faible rendement ( $\approx 1\%$ ).

NO peut être obtenu par de nombreuses réactions, notamment par réduction de l'ion nitrite NO<sub>2</sub><sup>-</sup> avec l'ion iodure I<sup>-</sup> selon la réaction :



NO est un gaz incolore ( $T_{\text{fus}} = -163,6^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{ébu}} = -151,8^\circ\text{C}$ , de moment dipolaire 0,15D. La distance azote oxygène de 115 pm est intermédiaire entre celles correspondant à une liaison double (121 pm) et triple (106 pm) entre N et O. L'ordre de liaison est égal à 2,5 avec un électron décuplé (d'où paramagnétisme). Le dimère N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est labile. Il n'existe qu'à l'état solide et partiellement à l'état liquide. L'oxyde d'azote est assez peu réactif, sauf vis-à-vis de O<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>. C'est un oxyde inerte sur le plan acido-basique selon Brønsted. Le degré d'oxydation II de l'azote dans NO permet de prévoir, la possibilité de son oxydation et de sa réduction.

#### Oxydation:



L'ionisation de NO en NO<sup>+</sup> est assez facile. Le cation nitrosyle NO<sup>+</sup> est diamagnétique et l'indice de liaison est de trois. La distance N-O dans NO<sup>+</sup> est égale à 106 pm. Le cation NO<sup>+</sup> n'est stable qu'à l'état solide, dans des composés tels que NO<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, perchlorate de nitrosyle, NO<sup>+</sup>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> hydrogénosulfate de nitrosyle. NO<sup>+</sup> se dismute en solution aqueuse selon la réaction



### Réduction de NO :

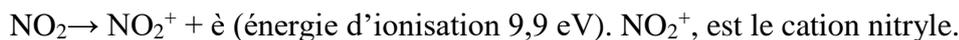
Elle est moins fréquente que l'oxydation,



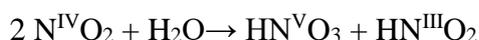
### VI.5.3.2. NO<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

NO<sub>2</sub> est, dans les conditions usuelles, un gaz rouge paramagnétique (un électron célibataire sur l'azote). N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est un gaz incolore, diamagnétique avec une structure plane (T<sub>fus</sub> = -11,2°C et T<sub>ébu</sub> = 21,5°C). A l'état gazeux, les composés NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont en équilibre  $2 \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$  avec  $\Delta H^0_{298} = -57,2 \text{ kJ/mol}$  et  $\Delta G^0_{298} = -4,77 \text{ kJ/mol}$ . L'équilibre se déplace donc vers la formation de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> lorsque la température s'abaisse. En phase gazeuse à 135°C, le mélange contient 99% de NO<sub>2</sub>. Au-delà, NO<sub>2</sub> se décompose en NO et 1/2 O<sub>2</sub>. A 21,5°C, 16% NO<sub>2</sub>, mais à la même température en phase liquide 0,1% NO<sub>2</sub> et à l'état solide N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pur.

Sur le plan de l'oxydo-réduction, mentionnons l'ionisation assez facile de NO<sub>2</sub> :



NO<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est un oxyde acide, qui par dismutation donne en solution un mélange d'acides nitreux et nitrique :

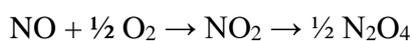


L'acide nitreux peu stable se dismute à son tour en HNO<sub>3</sub> et NO.

N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> liquide peut servir à préparer industriellement HNO<sub>3</sub> pur sous pression :



Industriellement, NO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) s'obtient par oxydation spontanée à l'air de NO :



NO<sub>2</sub> pur peut être obtenu par décomposition du nitrate de plomb à 400°C :



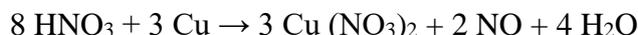
Rappelons que les oxydes d'azote, désignés par NO<sub>x</sub>, sont des polluants atmosphériques dont l'origine est essentiellement liée à la circulation automobile.

#### VI.5.4. L'acide nitrique HNO<sub>3</sub>

C'est un liquide incolore qui bout à 83°C et se solidifie à - 42°C. Il, se décompose facilement, sous l'action de la chaleur et de la lumière, selon la réaction:

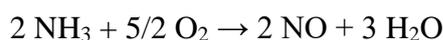


L'instabilité de HNO<sub>3</sub> explique que sa solution, incolore au départ, devienne, avec le temps, plus ou moins colorée en jaune et surmontée de vapeurs nitreuses, en raison de la présence de NO<sub>2</sub>. L'acide nitrique employé au laboratoire est une solution aqueuse de HNO<sub>3</sub> contenant 68% de ce dernier et ayant une température d'ébullition de 120°C. Par ailleurs, l'acide nitrique fumant est une solution de NO<sub>2</sub> dans HNO<sub>3</sub> concentré. HNO<sub>3</sub> est très soluble dans l'eau et il est complètement dissocié. En raison de sa dissociation complète en solution aqueuse, il est considéré comme un acide fort. Outre ses propriétés d'acide fort, il a également les propriétés d'un oxydant fort, d'une part en raison de son instabilité, et d'autre part parce qu'il renferme l'azote à un degré d'oxydation élevé (+5), c'est ainsi qu'il attaque le cuivre en produisant, non pas un dégagement d'hydrogène comme ce serait le cas s'il se comportait en acide fort, mais un dégagement de vapeurs nitreuses :

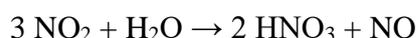


##### VI.5.4.1. Préparation

HNO<sub>3</sub> est préparé industriellement à partir de l'ammoniac. La première étape est une oxydation de NH<sub>3</sub> au cours de laquelle, il y'a formation de NO selon la réaction :



Cette réaction s'effectue en présence de catalyseurs (platine ou platine mélangé à 10 % de rhodium), vers 750 à 900°C et son rendement est excellent (environ 98%). Le monoxyde d'azote obtenu est ensuite refroidi et transformé en dioxyde NO<sub>2</sub> par action oxydante de l'oxygène de l'air et ensuite NO<sub>2</sub> est dissous dans l'eau selon les réactions:



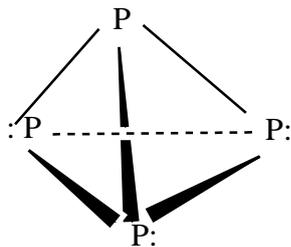
NO obtenu lors de la dernière étape est évidemment recyclé.

##### VI.5.4.2. Débouchés

$\text{HNO}_3$  est un acide d'une grande importance industrielle : après  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , c'est l'acide que l'industrie chimique utilise le plus. L'un des principaux débouchés de  $\text{HNO}_3$  est la production des nitrates ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ....) que l'on emploie beaucoup comme engrais. Un autre débouché très important de  $\text{HNO}_3$  est la fabrication des poudres et explosifs (la nitroglycérine, la TNT (Trinitrotoluène).....).

## VI.6. Le phosphore

Contrairement à la molécule  $\text{N}_2$  qui est extrêmement stable, la molécule  $\text{P}_4$  est très instable, ce qui n'est pas surprenant, compte tenu de sa forme. Dans la molécule  $\text{P}_4$ , les quatre atomes P sont situés aux quatre sommets d'un tétraèdre régulier (voir figure ci-dessous), ce qui signifie que tous les angles de liaison PPP, sont de  $60^\circ$ , or, chaque atome de phosphore est entouré d'un paquet d'électrons dans cette molécule et les angles de liaison devraient donc être de  $109^\circ$  environ. Le fait qu'ils ne soient que de  $60^\circ$  crée des tensions internes, ce qui explique l'instabilité de la molécule.



Molécule  $\text{P}_4$

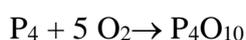
### VI.6.1. Préparation

Le phosphore est préparé par réduction au four électrique vers  $1500^\circ\text{C}$  du phosphate naturel  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  : on emploie comme réducteur un mélange de coke (C) et de dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). Le nombre d'oxydation du phosphore passe de +5 dans  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  à 0 dans  $\text{P}_4$ .



### VI.6.2. Les oxydes de phosphore $\text{P}_4\text{O}_6$ et $\text{P}_4\text{O}_{10}$

Ces deux oxydes se forment lorsque le phosphore brûle dans le dioxygène, quand il y'a un excès d'oxygène, c'est  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  qui se forme :

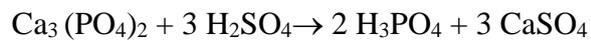


$P_4O_6$  se forme lorsqu'il y'a un manque d'oxygène.

$P_4O_6$  et  $P_4O_{10}$  sont des oxydes acides car ils réagissent avec l'eau en donnant respectivement les acides  $H_3PO_3$  et  $H_3PO_4$ , ce qui témoigne du caractère non métallique du phosphore.



$H_3PO_4$  est préparé industriellement en grandes quantités (il sert surtout à la production d'engrais), soit par hydratation de  $P_4O_{10}$ , soit par action de  $H_2SO_4$  sur les phosphates selon l'équation suivante:



## Chapitre VII: Eléments du groupe VIA

### VII .1. Etat naturel

Le groupe VIA du tableau périodique comprend les éléments suivants :

L'oxygène (O: Z=8), le soufre (S: Z=16), le sélénium (Se: Z=34), le tellure (Te: Z=52) et le polonium (Po: Z= 84). L'oxygène est le plus répandu de ces éléments: la lithosphère en contient environ 50% en masse, l'hydrosphère en contient environ 88,8% en masse et l'atmosphère en contient environ 20,94 % en volume. L'oxygène arrive au premier rang d'abondance aussi bien dans la lithosphère que dans l'hydrosphère. Dans la lithosphère, il se trouve principalement sous forme de silicates, d'oxydes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , etc.), de nitrates ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ , etc.), de carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$ ), de sulfates ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ , etc.), de phosphates ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). L'oxygène que contient l'hydrosphère s'y trouve principalement sous la forme de  $\text{H}_2\text{O}$ , mais il y'en a une autre quantité qui est dissoute dans l'eau à l'état de  $\text{O}_2$ . L'atmosphère contient également une faible quantité de trioxygène  $\text{O}_3$ , de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  et de vapeur d'eau. L'oxygène est un élément indispensable à la vie et tous les organismes vivants en contiennent une forte proportion, le corps humain en contient 65% en masse. Le soufre représente environ 0,05 % de la masse de la croûte terrestre, arrivant ainsi au 15<sup>ème</sup> rang des éléments. On le trouve dans la nature, soit à l'état non combiné, soit à l'état combiné sous forme de  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{SO}_2$ , sous forme de sulfures métalliques ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$ ) et sous forme de sulfates ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , etc.). Le soufre est également un élément essentiel à la vie et les organismes vivants en renferment un pourcentage élevé (le corps humain en contient 0,25% en masse), cela explique que le pétrole, le gaz naturel, le charbon qui proviennent de la décomposition des végétaux, contiennent de fortes proportions de soufre. Le sélénium et le tellure sont très peu abondants puisqu'ils ne constituent respectivement que  $10^{-5}$  % et  $10^{-7}$  % de la masse de la croûte terrestre : On les trouve généralement à l'état de traces dans les minerais de sulfures métalliques. Quant au polonium, c'est un élément dont tous les isotopes sont radioactifs et qui a été découvert par Marie Curie en 1898 grâce à ses propriétés radioactives.

## VII.2. Généralités sur l'ensemble du groupe

Le tableau VII.1, rassemble quelques données concernant les éléments du groupe VIA.

**Tableau VII.1.** Quelques propriétés des éléments du groupe VIA

Symbole	Z	Structure électronique (état fondamental)	M (g.mol <sup>-1</sup> )	E <sub>i1</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	χ <sub>AR</sub>	R <sub>c</sub> (pm)	r <sub>M<sup>2-</sup></sub> (pm)
O	8	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	15,999	1314	-141	3,5	73	126
S	16	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	32,066	999	-200	2,44	102	170
Se	34	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	78,96	941	-195	2,48	117	184
Te	52	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	127,60	869	-190	2,01	135	207
Po	84	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	209	812	-185	1,76	144	-

M : Masse molaire (g/mol) ;

E<sub>i1</sub> : Energie de première ionisation (kJ/mol) ;

A<sub>1</sub> : Affinité électronique (kJ/mol) ;

χ<sub>AR</sub> : Electronegativité d'Allred et Rochow ;

r<sub>c</sub> : Rayon covalent ;

r<sub>M<sup>2-</sup></sub> : Rayon de l'ion M<sup>2-</sup>.

Les valeurs numériques citées dans le tableau VII.1, évoluent quantitativement dans le sens prévu lorsque le nombre atomique augmente:

- Augmentation des masses molaires M, des rayons covalents r<sub>c</sub> et ionique r<sub>M<sup>2-</sup></sub> ;
- Diminution des énergies d'ionisation et de fixation électronique (sauf pour l'oxygène) ;
- Diminution des électronégativités dont les valeurs permettent de classer O, S et Se

comme non métaux. On observe au sein du groupe VIA un accroissement progressif du caractère métallique au fur et à mesure que le numéro atomique augmente : l'oxygène et le soufre sont des non- métaux, bien que le soufre ait un caractère légèrement plus métallique, en raison de son électronégativité beaucoup plus faible que celle de l'oxygène. Le sélénium et le tellure sont considérés comme des semi-métaux mais le tellure est un peu plus métallique que

le sélénium. Le polonium manifeste une légère tendance à former des cations. On peut dire que pour les éléments du groupe VIA, le caractère non métallique est nettement prédominant.

### VII.2.1. Propriétés physiques

L'oxygène existe à l'état non combiné sous la forme de deux espèces chimiques différentes qui sont le dioxygène  $O_2$  et le trioxygène  $O_3$ .  $O_2$  est un gaz incolore, inodore, sans saveur et peu soluble dans l'eau (à  $0^\circ C$ , environ  $50\text{cm}^3$  de dioxygène peuvent se dissoudre dans un litre d'eau à pression atmosphérique. Les températures de liquéfaction ( $-183^\circ C$ ) et de solidification ( $-218^\circ C$ ) du dioxygène sont très faibles : ceci est dû à la faiblesse des forces qui relient les molécules  $O_2$  entre elles (Van der Waals) en raison de la petite taille de ces molécules. Le trioxygène  $O_3$  est un gaz d'odeur piquante qui se liquéfie à  $-112^\circ C$  et se solidifie à  $-193^\circ C$ . Ces températures sont plus élevées que celles du dioxygène, cela s'explique par le fait que les molécules  $O_3$  sont plus volumineuses que les molécules  $O_2$  et donc que les interactions de Van der Waals s'exerçant entre elles sont plus intenses. Le trioxygène est beaucoup plus soluble dans l'eau que le dioxygène (à  $0^\circ C$ , environ  $490\text{ cm}^3$  de  $O_3$  peuvent se solubiliser dans 1 litre d'eau).  $O_3$  est très légèrement bleuté à l'état gazeux ; tandis qu'il est bleu foncé à l'état liquide et bleu violet à l'état solide.

A l'état non combiné, les atomes de soufre ont tendance à former des cycles de tailles variables (pouvant comprendre jusqu'à 20 atomes), ainsi que des chaînes linéaires ( $S_x$ ). Aux conditions normales, la forme la plus stable du soufre est un solide jaune constitué de molécules cycliques  $S_8$  (cyclooctasoufre) liées les unes aux autres par des liaisons de Van der Waals. Sous sa forme stable, le sélénium est un solide gris, d'apparence métallique, constitué de longues chaînes d'atomes en forme de spirale. Le tellure a la même structure que le sélénium mais il a un aspect blanc argenté.

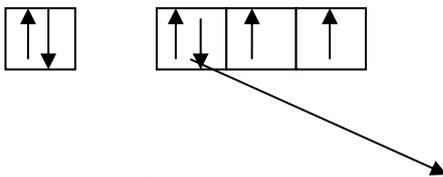
### VII.2.2. Propriétés chimiques

L'oxygène est l'élément le plus électronégatif du groupe. Il forme avec les éléments peu électronégatifs de la gauche du tableau périodique des composés très ioniques dans lesquels il se trouve à l'état d'ions  $O^{2-}$ . Par contre avec les éléments électronégatifs de la droite du tableau périodique, il forme des liaisons covalentes à caractère ionique partiel. Le soufre, le sélénium et le tellure, dont l'électronégativité est beaucoup plus faible que celle de l'oxygène, forment en général des liaisons covalentes dont le caractère ionique est bien moins marqué que celui des liaisons que forme l'oxygène. Quand au polonium, son électronégativité encore plus faible que celle des éléments précédents le rapproche du groupe des métaux et cela explique une certaine

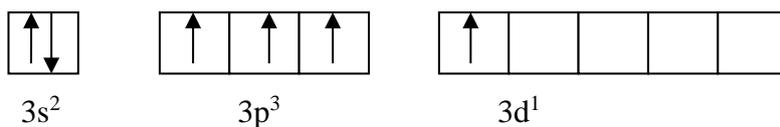
tendance à former des cations. Les éléments du groupe VIA possèdent tous six électrons de valence, deux électrons s et quatre électrons p parmi lesquels deux électrons p sont célibataires. Dans un certain nombre de molécules, ils se limitent à employer les deux électrons p célibataires pour former deux liaisons covalentes : c'est le cas des composés avec l'hydrogène  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$  et dans les halogénures  $OCl_2$ ,  $SCl_2$ ,  $SeCl_2$ , etc. Cependant, le soufre, le sélénium et le tellure forment plus de deux liaisons covalentes en employant pour cela les électrons de valence qui étaient appariés dans l'état fondamental. Par exemple dans l'état de valence 4, le soufre possède 4 électrons non appariés et cet état de valence résulte de la promotion d'un électron p de l'état fondamental dans une orbitale d vide. Ce qui explique la formation de molécules telles que :  $SF_4$ ,  $TeCl_4$  etc.. Il explique aussi la formation de molécules telles que  $SF_6$ ,  $TeF_6$  etc.. L'état de valence 4 et 6, n'existent pas dans le cas de l'oxygène parce qu'il n'a pas d'orbitales 2d disponibles pour recevoir les électrons et une promotion au niveau 3s exigerait trop d'énergie, cela explique qu'il n'existe pas de composés tels que  $OCl_4$ ,  $OCl_6$ .

#### Etat de valence 4 pour le soufre.

S (état fondamental):

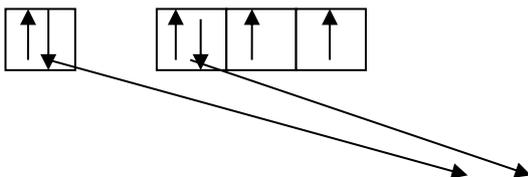


S (état excité)



#### Etat de valence 6 pour le soufre.

S (état fondamental):



S (état excité)



$3s^1$

$3p^3$

$3d^2$

Les nombres d'oxydation qu'adoptent les éléments du groupe VIA dans leurs divers composés dépendent à la fois du nombre de liaisons qu'ils forment et de l'électronégativité de l'élément avec lequel ils sont liés. Par exemple, le soufre possède le nombre d'oxydation -2 dans  $H_2S$ , +2 dans  $SCl_2$ , +4 dans  $SCl_4$ , +6 dans  $SF_6$ . L'oxygène possède toujours le nombre d'oxydation -2.

### VII.3. L'oxygène

#### VII.3.1. Réactivité

Le dioxygène est une espèce chimique que l'on peut considérer comme stable puisqu'elle est très répandue dans la nature. Cela est attribué à la valeur élevée de l'énergie de liaison des deux atomes dans la molécule  $O_2$  qui vaut -494 kJ./mol. Lorsque l'oxygène se trouve à l'état d'atomes isolés (monooxygène), il est très réactif à cause de la valeur élevée de son électronégativité et il n'existe dans cet état que d'une manière transitoire. La molécule  $O_3$  est plus réactive que la molécule  $O_2$  car elle est moins stable. Bien que  $O_2$  soit stable, c'est un corps fort actif chimiquement puisqu'il intervient dans un grand nombre de réactions chimiques : cela est dû en partie à son électronégativité très élevée, mais en partie à son abondance dans l'environnement. Bien qu'il y ait quelques exceptions, les réactions avec l'oxygène, sont des oxydations, sont habituellement exothermiques et sont utilisées comme sources d'énergie.

#### VII.3.2. Préparation

L'air et l'eau sont les deux matières premières, disponibles en grandes quantités à partir desquelles on peut facilement fabriquer le dioxygène. L'électrolyse de l'eau fournit du dihydrogène à la cathode et du dioxygène à l'anode, mais ce procédé est très coûteux et c'est pourquoi la presque totalité du dioxygène fabriqué dans l'industrie est préparé à partir de l'air. La préparation du dioxygène à partir de l'air s'effectue par distillation de l'air liquide (voir cours sur l'azote).

#### VII.3.3. Les oxydes

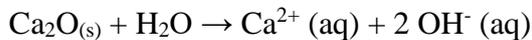
On peut classer les oxydes en quatre catégories principales: les oxydes basiques, les oxydes acides, les oxydes amphotères et les oxydes neutres.

### a) Les oxydes basiques

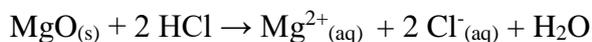
Ce sont les oxydes des métaux, c'est-à-dire des éléments très peu électronégatifs de la gauche du tableau périodique. Ce sont des composés ioniques. En se dissolvant dans l'eau, ces oxydes se dissocient en leurs ions mais l'ion  $O^{2-}$  réagit immédiatement avec l'eau selon la réaction:



Par conséquent, lors de la dissolution de ces oxydes dans l'eau (exemple  $Na_2O$  ou  $CaO$ ), les réactions qui se produisent sont :

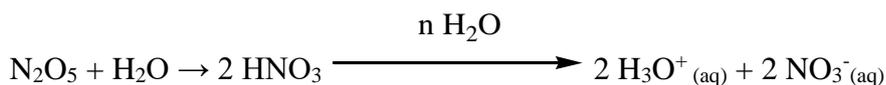


Les oxydes  $Na_2O$  ou  $CaO$  sont dits basiques car ils libèrent en solution aqueuse l'ion  $OH^-$  qui est basique. Il y a également les oxydes d'éléments métalliques, dont le caractère ionique est un peu moins prononcé et qui ne se dissolvent pas ou presque pas dans l'eau, mais qui sont cependant considérés comme des oxydes basiques parce qu'ils se dissolvent dans les acides. C'est le cas de  $MgO$  qui se dissout dans les acides selon la réaction :



### b) Les oxydes acides

Ce sont les oxydes des non métaux, c'est à dire des éléments de la droite du tableau périodique. Ce sont des composés covalents. Ils sont soit constitués de molécules individuelles liées entre elles par des liaisons de Van der Waals (exemples :  $CO_2$ ,  $SO_3$ ), soit constituées de réseaux covalents que l'on dit macromoléculaires parce qu'ils ne renferment pas de molécules individuelles mais forment une molécule géante (exemples :  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ). Ces oxydes sont appelés oxydes acides parce qu'ils se dissolvent dans l'eau en donnant des acides selon les réactions :

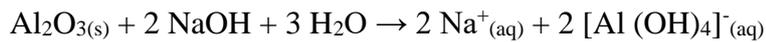


On considère également comme oxydes acides certains oxydes insolubles dans l'eau, comme  $SiO_2$  mais qui réagissent avec les bases ou les oxydes basiques (exemple  $SiO_2$ )



### c) Les oxydes amphotères

Ce sont des oxydes qui selon le milieu dans lequel ils se trouvent peuvent se comporter soit comme des oxydes acides, soit comme des oxydes basiques. Exemple  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui réagit selon les réactions:



### d) Les oxydes neutres

Il existe certains oxydes comme  $\text{CO}$  et  $\text{N}_2\text{O}$ , qui n'appartiennent à aucune des trois catégories précédentes car ils ne se dissolvent ni dans les acides, ni dans les bases : on les considère comme des oxydes neutres.

## VII.4. Le dioxyde de dihydrogène

Bien que l'oxygène adopte le nombre d'oxydation  $-2$  dans la plupart de ces composés, l'oxygène forme cependant un certain nombre de composés dans lesquels son nombre d'oxydation est différent. Le plus connu d'entre eux est le dioxyde de dihydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou peroxyde d'hydrogène selon l'ancienne dénomination et dans lequel le nombre d'oxydation de l'oxygène est égal à  $-1$ , à cause de la présence de la liaison  $-\text{O}-\text{O}-$ . Le dioxyde de dihydrogène est un liquide incolore avec des températures de fusion et d'ébullition respectivement égales à  $-0,41^\circ\text{C}$  et  $152,1^\circ\text{C}$ , dans lequel les molécules  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont fortement associées entre elles par des liaisons hydrogène.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a fortement tendance à se décomposer spontanément selon la réaction

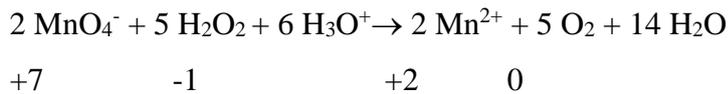


Cela s'explique par le fait que l'énergie de la liaison  $-\text{O}-\text{O}-$  simple n'est que de  $-140 \text{ kJ/mol}$ , comparativement à celle de la liaison  $-\text{O}-\text{H}$  qui est égale à  $-463 \text{ kJ/mol}$  et à celle de la double liaison  $\text{O}=\text{O}$  qui est égale à  $-498 \text{ kJ/mol}$ .  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut se comporter soit comme un oxydant, soit comme un réducteur.

Dans la réaction suivante,  $\text{H}_2\text{O}_2$  se comporte comme un oxydant, il oxyde l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$



Dans la réaction ci-dessous,  $\text{H}_2\text{O}_2$  se comporte comme un réducteur, il réduit le manganèse  $+7$  dans  $\text{MnO}_4^{-}$  à  $+2$  dans  $\text{Mn}^{2+}$ .



#### VII.4.1. Utilisations

Très souvent, c'est à titre d'oxydant que l'on utilise  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

- Antiseptique (l'oxygène provenant de sa décomposition agit comme bactéricide) ;
- Décoloration des cheveux ;
- Blanchiment des fibres lors de la préparation de la pâte à papier ;
- Blanchiment des tissus dans l'industrie textile ;
- Restauration des anciennes peintures ;
- Fabrication de certains propergols servant à la propulsion chimique des fusées.

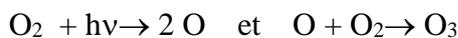
### VII.5. Le trioxygène $\text{O}_3$

#### VII.5.1. Préparation et propriétés

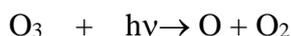
$\text{O}_3$  appelé auparavant ozone, est produit à des quantités de l'ordre de 10% lorsque le dioxygène est traversé par une décharge électrique, sa formation, très endothermique explique l'instabilité de la molécule  $\text{O}_3$  à cause de laquelle  $\text{O}_3$  est très explosif à l'état liquide et à l'état solide :



Le trioxygène est un gaz d'odeur âcre très caractéristique (odeur d'électricité) qui permet de le déceler au voisinage des appareils à haute tension et quelquefois pendant les orages. Il peut également être produit par action sur  $\text{O}_2$  de radiations ultra-violettes d'énergie approximativement égale à  $10^{-18} \text{ J}$  :



Inversement, la molécule  $\text{O}_3$  est décomposée par des radiations ultra-violettes d'énergie environ égale à  $7 \times 10^{-19} \text{ J}$ .

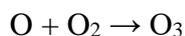
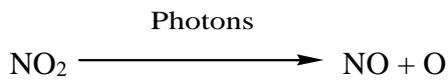
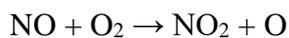


Le trioxygène est un oxydant très puissant, il est employé comme agent désinfectant. On l'emploie de plus en plus à la place du dichlore, pour la stérilisation de l'eau potable et de l'eau des piscines. Le dichlore présente l'inconvénient de se combiner aux composés organiques contenus dans l'eau pour former des dérivés chlorés qui donnent à l'eau une odeur et une saveur de produits chimiques même lorsque leurs concentrations sont faibles (de l'ordre de  $10^{-7} \%$ ). Ces dérivés chlorés sont fortement soupçonnés d'être cancérogènes. L'ozone ne présente pas

ces inconvénients : tout en assurant la stérilisation nécessaire, il détruit même certains virus, beaucoup plus rapidement que le dichlore, il améliore le goût, l'odeur et la couleur de l'eau et en plus il n'irrite pas comme  $\text{Cl}_2$ . Cependant  $\text{O}_3$  comporte un point faible comparativement à  $\text{Cl}_2$ , il se décompose rapidement en dioxygène alors que le dichlore reste présent.

### VII.5.2. Le trioxygène et la pollution

Alors que dans l'air ambiant  $\text{O}_3$  est considéré comme un dangereux polluant, sa présence dans la haute atmosphère est au contraire nécessaire, en effet il absorbe les radiations ultra-violettes provenant du soleil et protège ainsi les êtres vivants de leur action nocive, en effet ces radiations sont responsables des cancers de la peau. Les gaz provenant des tuyaux d'échappement des véhicules à moteur conduisent à la formation de  $\text{O}_3$  dans l'air ambiant. Certaines grandes villes situées dans les régions ensoleillées, sont victimes pendant une longue période de l'année d'un brouillard oxydant ou brouillard photochimique (que l'on appelle également smog oxydant ou photochimique) qui se forme selon les réactions



Il se produit ensuite un ensemble de réactions complexes entre  $\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  d'une part, et les hydrocarbures imbrûlés présents dans les tuyaux d'échappement. Il résulte de toutes ces opérations la formation d'un certain nombre de composés indésirables ayant des propriétés lacrymogènes, irritant les muqueuses et provoquant des dommages à la végétation. C'est le mélange de tous ces composés, le trioxygène et les oxydes d'azote compris, qui constitue le brouillard oxydant. Le trioxygène est lui-même toxique.

### VII.6. Le soufre

Le soufre se combine à presque tous les éléments, il manifeste aussi une tendance à former des composés dans lesquels deux ou plusieurs atomes  $\text{S}$  sont liés entre eux : en cela il diffère de l'oxygène et des autres éléments du groupe. Ainsi, on connaît des polysulfures tels que,  $\text{HSSH}$ ,  $\text{HSSSH}$ ,  $\text{HSSSSH}$ , etc. tandis que, dans le cas de l'oxygène, seul le composé  $\text{HOOH}$ , existe : cela peut s'expliquer par le fait que la liaison  $-\text{S}-\text{S}-$ , d'énergie égale à  $-226 \text{ kJ/mol}$ , est nettement plus solide que la liaison  $-\text{O}-\text{O}-$  d'énergie égale à  $-146 \text{ kJ/mol}$ . Le soufre forme

également des ions polysulfure  $S_n^{2-}$  ( $FeS_2$ ) ainsi que des ions oxygénés dans lesquels on retrouve deux ou plusieurs atomes de soufre liés entre eux ( $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ).

Les degrés d'oxydation du soufre sont : -II, -I, 0, +I, +II, +IV, +V et +VI, mais les composés les plus courants peuvent se subdiviser en trois catégories qui sont :

- Les composés dans lesquels il a le nombre d'oxydation -2, soit le sulfure de dihydrogène ou  $H_2S$  et ses dérivés métalliques ( $Na_2S$ ,  $NaHS$ , etc.) ;
- Les composés dans lesquels il a le nombre d'oxydation +4, soit le dioxyde de soufre  $SO_2$  et ses dérivés métalliques ( $Na_2SO_3$ ,  $NaHSO_3$ ,  $CaSO_3$ , etc.) ;
- Les composés dans lesquels il a le nombre d'oxydation +6, soit le trioxyde de soufre  $SO_3$  et ses dérivés métalliques ( $Na_2SO_4$ ,  $KHSO_4$ ,  $CaSO_4$ , etc.).

## VII.6.1. Le nombre d'oxydation -II du soufre

### VII.6.1.1. Le sulfure de dihydrogène $H_2S$

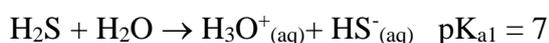
Le sulfure de dihydrogène  $H_2S$  (acide sulfhydrique selon l'ancienne dénomination) est un gaz incolore, d'odeur repoussante très caractéristique (odeur d'œufs pourris), qui se forme lors de la dégradation à l'abri de l'air des matières organiques contenant du soufre. La molécule  $H_2S$  est angulaire comme la molécule  $H_2O$ : l'atome S est au centre d'un tétraèdre dont les deux sommets sont occupés par les doublets libres du soufre. Cependant, la molécule  $H_2S$  est beaucoup moins polaire que la molécule  $H_2O$  car la différence d'électronégativité entre H et S n'est que 0,3, alors qu'elle est de 1,4 entre H et O. Cela explique qu'il n'existe pas de liaisons hydrogène entre molécules  $H_2S$  comme il en existe entre molécules  $H_2O$ , d'où des températures de fusion et d'ébullition de  $H_2O$  plus élevées que celles de  $H_2S$  comme en témoigne le tableau VII.2.

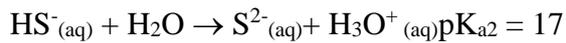
**Tableau VII.2.** Températures de fusion et d'ébullition de  $H_2O$  et de  $H_2S$ .

Molécule	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
$H_2O$	0	100
$H_2S$	-85,5	-60,7

### $H_2S$ acide

En solution dans l'eau,  $H_2S$  se comporte comme un diacide faible, il se dissocie selon les réactions :

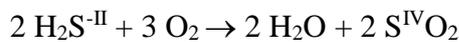




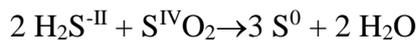
Cependant, il n'ya qu'une très faible proportion des molécules qui sont dissoutes dans l'eau, la très grande majorité se trouvent sous forme  $\text{H}_2\text{S}$ . Comme  $\text{H}_2\text{S}$  est un diacide, il possède deux catégories de dérivés métalliques: les hydrogénosulfures, comme  $\text{NaHS}$ ,  $\text{Ca}(\text{HS})_2$ , correspondant au remplacement d'un seul hydrogène par un métal et les sulfures, comme  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$  correspondant au remplacement des deux hydrogènes acides par un métal. Les hydrogénosulfures sont solubles dans l'eau, tandis que les sulfures sont insolubles à l'exception de ceux des alcalins.

### **H<sub>2</sub>S réducteur**

$\text{H}_2\text{S}$  est un réducteur parce que le soufre y a son nombre d'oxydation le plus faible -2. Exemple:



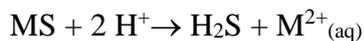
$\text{SO}_2$  peut se dismuter avec  $\text{H}_2\text{S}$  sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vers  $300^\circ\text{C}$  selon la réaction



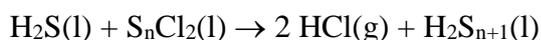
L'ensemble des deux opérations constitue le procédé Claus de récupération du soufre (obtenu très pur), contenu dans certains gaz naturels.

### **Préparation**

$\text{H}_2\text{S}$  peut être extrait de certains gaz naturels. L'action d'un acide sur un sulfure métallique permet de l'obtenir en petites quantités :



Les polysulfanes  $\text{H}_2\text{S}_n$   $2 < n < 8$  peuvent être synthétisés de proche en proche par des réactions de type:



### **Toxicité de H<sub>2</sub>S**

$\text{H}_2\text{S}$  est un poison. On considère comme dangereuse une concentration de  $\text{H}_2\text{S}$  de l'ordre de  $10^{-3} \text{ mol/m}^3$  : il produit des vertiges et des syncopes à des concentrations de l'ordre de  $5 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$ , tandis qu'une concentration de l'ordre de  $5 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$  peut entraîner la mort au bout de 5 à 10 minutes en provoquant une paralysie de la respiration. Même s'il ne s'en forme pas des quantités considérables,  $\text{H}_2\text{S}$  peut être considéré comme l'un des polluants de l'atmosphère étant donné que son odeur, des plus désagréables est perçue à des teneurs excessivement faibles. La teneur maximale de  $\text{H}_2\text{S}$  que l'on considère comme acceptable est d'environ  $4,5 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^3$  pour une période de 1 heure.

## VII.6.2. Le nombre d'oxydation +IV du soufre

### VII.6.2.1. Le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>

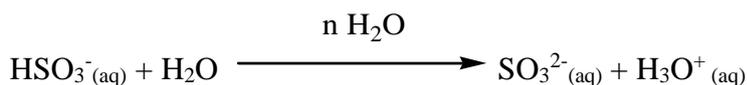
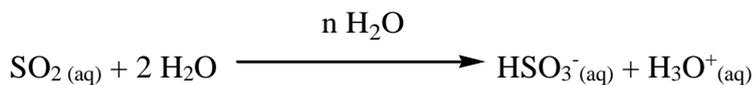
Le composé le plus important à ce degré d'oxydation est le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>. Il est obtenu par grillage de sulfures métalliques, par exemple la pyrite de fer FeS<sub>2</sub>, par combustion du soufre ou du sulfure de dihydrogène. C'est un composé covalent moléculaire. Dans les conditions usuelles, c'est un gaz incolore (T<sub>fus</sub> = -72,7°C et T<sub>ébu</sub> = -10°C). SO<sub>2</sub> liquide est un bon solvant non aqueux pour les composés covalents. C'est un agent de conservation de certains aliments, un désinfectant, un agent de réfrigération et un intermédiaire dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Le dioxyde de soufre est essentiellement:

- Un oxyde acide, (oxyde de non métal) ;
- Un réducteur S<sup>IV</sup> → S<sup>VI</sup> et plus rarement un oxydant (S<sup>IV</sup> → S<sup>II</sup>, S<sup>0</sup> → S<sup>-II</sup>)

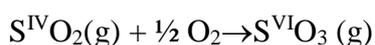
### Hydratation de SO<sub>2</sub>

Elle se traduit par les équilibres suivants :



L'acide sulfureux H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> en tant que tel, n'a pas été isolé mais les anions hydrogénosulfites HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> et sulfites SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> donnent des sels bien cristallisés.

### SO<sub>2</sub> réducteur



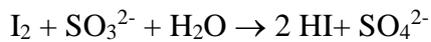
C'est l'une des étapes de production de l'acide sulfurique.

### SO<sub>2</sub> oxydant

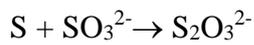


Par ailleurs, on peut mentionner aussi que les solutions aqueuses des dérivés métalliques de H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, qui contiennent l'ion SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans lequel le nombre d'oxydation du soufre est également égal à +4, peuvent elles aussi se comporter comme des solutions réductrices ou comme des

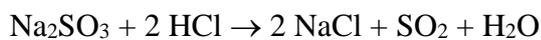
solutions oxydantes. Ainsi, les ions  $\text{SO}_3^{2-}$  sont oxydés en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  par les divers oxydants ( $\text{I}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ , etc.). On peut utiliser la réaction suivante pour doser les ions  $\text{SO}_3^{2-}$  :



Par ailleurs, les solutions d'ions  $\text{SO}_3^{2-}$  se comportent comme des solutions oxydantes lorsqu'elles dissolvent le soufre, à chaud, avec formation de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



Au laboratoire, on peut obtenir du dioxyde de soufre par action d'un acide sur un trioxosulfate :



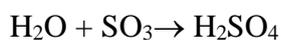
### VII.6.3. Le nombre d'oxydation +VI du soufre

#### VII.6.3.1. Le trioxyde de soufre $\text{SO}_3$

Le trioxyde de soufre  $\text{SO}_3$  (anciennement appelé anhydride sulfurique) s'obtient par oxydation du dioxyde  $\text{SO}_2$ . A température ordinaire  $\text{SO}_3$  est liquide : sa température d'ébullition est de 44,8 °C et sa température de solidification est de 16,8 °C. A l'état solide, il se présente sous plusieurs formes, parmi lesquelles les plus importantes sont la forme  $\alpha$  et la forme  $\beta$  : la forme  $\alpha$  est constituée de molécules cycliques  $(\text{SO}_3)_3$  ( $\text{SO}_3$  trimérisé) et a l'aspect d'un solide cristallin, tandis que la forme  $\beta$  est constituée de macromolécules  $(\text{SO}_3)_n$  ( $\text{SO}_3$  polymérisé) et a un aspect fibreux semblable à l'amiante.

#### Préparation

$\text{SO}_3$  est préparé industriellement en grandes quantités par oxydation catalytique de  $\text{SO}_2$ , mais essentiellement pour donner par hydratation l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\text{SO}_3$  est un oxyde acide et un agent oxydant très puissant. Mais on peut lui attribuer une fonction acide de Lewis. En effet, il donne en solution aqueuse un acide selon la réaction :



#### VII.6.3.2. L'acide sulfurique

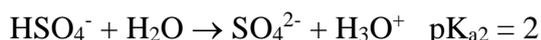
##### Propriétés

$\text{H}_2\text{SO}_4$  est un liquide huileux, incolore, de masse volumique élevée (1,8 g/cm<sup>3</sup>), ses températures de fusion et d'ébullition sont respectivement égales à 10,36 et 290 °C : Sa température d'ébullition est supérieure à celle de tous les autres acides courants ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). L'acide sulfurique est miscible à l'eau en toutes proportions. Sa dissolution est très

exothermique et il est toujours conseillé de toujours mélanger, lentement et en agitant, l'acide dans l'eau mais pas l'inverse. L'acide sulfurique possède essentiellement quatre propriétés : diacide fort, oxydant, agent sulfonant, agent déshydratant.

### Fonction acide

L'acide sulfurique est un diacide fort, en présence d'eau, il se dissocie selon :



La première de ces deux dissociations est complète tandis que la seconde n'est que partielle.

### Oxydant

Concentré et chaud, l'acide sulfurique est un oxydant. Pour le couple  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2(\text{aq})$ ,  $E^0 = 0,17$  V. Cette valeur permet à l'acide sulfurique de réagir sur les métaux nobles tels que Cu, Pb, Hg avec dégagement de  $\text{SO}_2$ , par exemple,



### Sulfonation

L'acide sulfurique a la propriété de sulfonation des composés aromatiques:



L'agent de sulfonation électrophile semble être  $\text{SO}_3$ , présent dans les oléums et dans l'acide concentré.

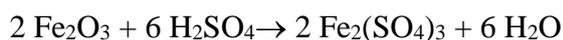
### Déshydratation

Enfin l'acide sulfurique peut jouer le rôle d'agent déshydratant. Il peut de ce fait carboniser les glucides. L'utilisation de mélanges sulfonitriques pour la nitration des composés aromatiques par  $\text{NO}_2^+$  peut être rattachée à cette action déshydratante :



### Décapage des métaux

Les propriétés acides de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sont également utilisées pour le décapage des métaux, en particulier pour l'élimination de la rouille selon la réaction:



L'acide utilisé est dilué.

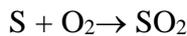
### Préparation

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , intervient dans la fabrication de nombreux produits (engrais, explosifs, décapage des métaux, détergents, désherbants, colorants, teintures, textiles synthétiques, accumulateurs au

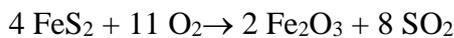
plomb, produits pharmaceutiques, etc.). La fabrication de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> peut se subdiviser en trois étapes principales qui sont :

- La production de SO<sub>2</sub> ;
- L'oxydation de SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> selon la réaction:  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ ;
- La fixation de SO<sub>3</sub> par H<sub>2</sub>O selon  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ .

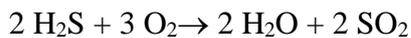
La production de SO<sub>2</sub> peut s'effectuer par combustion du soufre existant à l'état naturel ou récupéré :



Ou par oxydation des sulfures métalliques qui existent à l'état naturel :



Ou encore par oxydation de H<sub>2</sub>S contenu dans le gaz naturel :



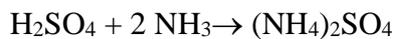
Pour oxyder ensuite SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>, il existe deux procédés industriels : le procédé des chambres de plomb, qui est le plus ancien et le procédé de contact qui de plus en plus supplante le précédent. Dans le procédé des chambres de plomb, l'oxydation de SO<sub>2</sub> s'effectue dans de grandes cloches à parois de plomb et les catalyseurs employés sont des oxydes d'azote NO et NO<sub>2</sub>. Par ailleurs la fixation de SO<sub>3</sub> par H<sub>2</sub>O s'effectue en pulvérisant de l'eau dans les chambres de plomb : on obtient ainsi un acide dilué (65%) que l'on peut directement employer pour la fabrication des superphosphates.

Dans le procédé de contact, la réaction  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ , s'effectue au contact d'un catalyseur solide tel que V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La fixation de SO<sub>3</sub> s'effectue ensuite non avec de l'eau mais avec l'acide sulfurique concentré et froid car SO<sub>3</sub> est plus facilement absorbé par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré que par l'eau. Le mélange obtenu est appelé 'acide sulfurique fumant' ou oléum et sa dilution permet d'obtenir des solutions de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentration souhaitée. Les solutions diluées de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont utilisées pour la préparation d'engrais, alors que les solutions concentrées sont utilisées pour la préparation d'explosifs.

#### VII.6.4. Pollution de l'air par les oxydes de soufre

Le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) qui se dégage dans l'atmosphère et dans une proportion de 80% environ, d'origine naturelle émane de la dégradation des matières organiques qui contiennent du soufre, mais les 20% de SO<sub>2</sub> d'origine artificielle ne sont pas répartis uniformément, ils proviennent surtout des installations de chauffage, des centrales

thermoélectriques (qui convertissent en électricité l'énergie dégagée par la combustion du charbon) et des systèmes produisant de la vapeur d'eau pour les besoins industriels (bouilleurs). Après son émission dans l'atmosphère, le dioxyde de soufre est oxydé plus ou moins rapidement en trioxyde de soufre ( $\text{SO}_3$ ) et ce dernier se combine à la vapeur d'eau pour former l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). En plus de donner des pluies acides,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  réagit aussi avec l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), généralement présent dans l'environnement pour former des microcristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  qui nuisent beaucoup à la visibilité et que l'on soupçonne d'avoir encore une action plus néfaste que  $\text{SO}_2$ , notamment en ce qui concerne l'irritation des bronches :



L'oxydation de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  est plus rapide lorsque le taux d'humidité est plus élevé et il semble aussi que divers agents agissent comme catalyseurs notamment le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ), certains hydrocarbures et certaines poussières en suspension. Un accroissement de la teneur en oxydes de soufre dans l'atmosphère provoque une augmentation de la mortalité ; surtout chez les sujets atteints d'affections cardiaques et pulmonaires. Le dioxyde de soufre affecte grandement la végétation. L'acide sulfurique exerce une action corrosive sur la plupart des matériaux : les métaux, le béton, le mortier, la pierre, le caoutchouc.  $\text{SO}_2$  est à l'origine du brouillard sulfurique ou brouillard acide qui apparaît dans les zones fortement industrialisées des régions humides. Le brouillard sulfurique est constitué d'un mélange de polluants parmi lesquels il y'a  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , des hydrocarbures, de la sciure, des microcristaux de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . La concentration maximum de  $\text{SO}_2$  que l'on considère habituellement acceptable dans l'air inhalé est de  $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^3$ .

## Chapitre VIII: Eléments du groupe VIIA

### VIII.1. Etat naturel

La famille des halogènes comprend le fluor (F:  $Z=9$ ), le chlore (Cl:  $Z=17$ ), le brome (Br:  $Z=35$ ), l'iode (I :  $Z=53$ ) et l'astate (At :  $Z=85$ ). Ce sont des éléments très réactifs et on ne trouve aucun d'entre eux dans la nature à l'état non combiné. Dans la croûte terrestre aussi bien que dans l'eau de mer, c'est le chlore qui est le plus répandu, il constitue environ 0,19% de la masse de la croûte terrestre et l'eau de mer en renferme environ 19g/L. Le chlore présent dans la croûte terrestre s'y trouve principalement sous forme de chlorure de sodium NaCl. Dans l'eau de mer, c'est également sous forme d'ions  $\text{Cl}^-$  que l'on trouve le chlore et il y est surtout associé à l'ion  $\text{Na}^+$ . Le brome accompagne toujours le chlore aussi bien dans la croûte terrestre que dans l'eau de mer et dans les deux cas, il se trouve à l'état d'ions bromure ( $\text{Br}^-$ ). Dans l'eau de mer, le brome est le deuxième halogène le plus abondant après le chlore avec une teneur de 0,1 g/L, tandis que dans la croûte terrestre, qui en contient environ  $2 \times 10^{-4}$  % en masse, le brome vient après le chlore et le fluor en abondance. Le fluor constitue environ 0,065 % de la masse de la croûte terrestre et les principaux composés dans lesquels on le trouve à l'état naturel sont: la cryolithe  $\text{AlNa}_3\text{F}_6$ , la fluorine  $\text{CaF}_2$  et la fluoroapatite  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ . Quant à la teneur de l'eau de mer en fluor, dans laquelle il se trouve sous forme d'ions fluorure  $\text{F}^-$ , elle est d'environ  $6 \times 10^{-5}$  g/L. L'iode est très peu abondant dans la croûte terrestre qui n'en renferme qu'environ  $6 \times 10^{-8}$  % en masse, on le trouve surtout à l'état d'iodates  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  et  $\text{NaIO}_3$  et à l'état d'iodure (I) dans le saumures qui accompagnent les puits de pétrole. L'eau de mer renferme environ  $2,3 \times 10^{-3}$  g/L d'iode. L'astate, est un élément dont tous les isotopes sont radioactifs. Le chlore est relativement abondant dans les organismes vivants (le corps humain en renferme environ 0,15% en masse), tandis que l'iode et le fluor s'y trouvent à l'état de traces. L'iode joue un rôle très important dans l'organisme humain en effet, il est nécessaire à la synthèse des hormones de la glande thyroïde. Le fluor est contenu dans les os sous forme  $\text{CaF}_2$  et dans l'email des dents sous forme  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ . Le fluor joue un rôle essentiel dans l'assimilation du calcium par l'organisme et on emploie d'ailleurs le fluorure de sodium pour traiter les retards de calcification. De plus, les fluorures jouent un rôle très important dans la prévention de la carie dentaire, car ils contribuent à accroître la dureté de l'email dentaire et sa résistance aux agents chimiques. En contrepartie, l'ingestion d'une teneur trop élevée en fluor provoque une

intoxication appelée fluorose, se manifestant par l'apparition de taches noires sur l'émail des dents, ramollissement des os ; amaigrissement.

## **VIII.2. Propriétés générales**

### **VIII.2.1. Propriétés physiques et physiologiques**

A l'état non combiné, les halogènes sont constitués de molécules diatomiques  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  et  $I_2$ . Le tableau VIII.1, montre que les températures de fusion et d'ébullition augmentent de  $F_2$  à  $I_2$ , cela est attribuable au fait que les liaisons de Van der Waals s'exerçant entre ces molécules sont de plus en plus fortes au fur et à mesure que la taille des molécules augmente. Le difluor  $F_2$  est un gaz d'odeur irritante d'une extrême toxicité, sa réactivité lui permet d'attaquer presque n'importe quelle matière. Même s'il est un peu moins réactif que le difluor, le dichlore est un gaz très toxique d'odeur suffocante et irritante, il provoque la toux et les crachements de sang et il rend l'air irrespirable. Une teneur dans l'air inspiré d'environ 0,01 % entraîne la mort. Par ailleurs, il a un grand pouvoir bactéricide et on l'emploie comme désinfectant, notamment dans l'eau. Le dibrome est très toxique et même s'il est liquide aux conditions normales, ses vapeurs sont excessivement suffocantes, il provoque sur la peau des brûlures très douloureuses et longues à guérir et on l'utilise aussi comme désinfectant. Le diiode est moins réactif et moins toxique que les autres, il irrite la peau et la tache en brun et à forte dose, il provoque des vomissements et des vertiges, on l'utilise beaucoup comme antiseptique.

### **VIII.2.2. Propriétés chimiques générales**

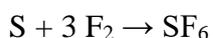
Les propriétés chimiques des halogènes sont très homogènes. Le fluor est celui dont les propriétés se distinguent nettement de celles des autres éléments du groupe. De façon générale, les halogènes sont très réactifs chimiquement ceci peut s'expliquer : d'une part, les atomes sont fortement électronégatifs et ont donc fortement tendance à adopter le nombre d'oxydation -1 ; d'autre part, l'énergie de liaison des molécules  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  et  $I_2$  est faible (tableau VIII.1), ce qui explique que les halogènes aient fort peu tendance à se trouver à l'état non combiné. Toutefois leur réactivité diminue de façon très sensible du fluor à l'iode.

**Tableau VIII.1.** Quelques propriétés physiques des halogènes (X= F, Cl, Br, I)

Propriété	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
Etat physique aux conditions normales	Gazeux	Gazeux	Liquide	Solide
Couleur du gaz	Jaune-clair	Jaune-vert	Rouge-brun	Violet
Couleur du solide	Incolore	Jaune-vert	Rouge-foncé	Gris ardoise
Température de fusion (°C)	-219,6	-101,0	-7,2	113,5
Température d'ébullition (°C)	-188,1	-34,6	58,8	184,4
Energie de dissociation de la liaison X-X (kJ/mol)	155	243	193	151

### VIII.2.2.1. Pouvoir oxydant

De tous les oxydants connus, le difluor est presque le plus puissant (le monoxygène est plus puissant). En général, les éléments avec lesquels il réagit se trouvent portés à leur nombre d'oxydation le plus élevé. Par exemple, lorsqu'il se combine au soufre, ce dernier se trouve porté au degré d'oxydation +6 :



Le difluor oxyde également l'oxygène de l'eau en le portant du nombre d'oxydation -2 au nombre d'oxydation 0 :



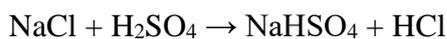
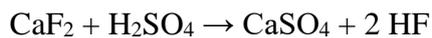
On peut noter aussi que de petites quantités de OF<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> se forment lors de l'action de F<sub>2</sub> sur H<sub>2</sub>O. Le dichlore qui est un oxydant moins énergétique que le difluor, réagit de la façon suivante en solution aqueuse :



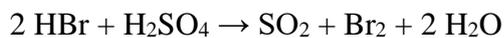
Dans cette réaction, le dichlore, n'oxyde pas l'oxygène qui conserve le nombre d'oxydation -2 mais il s'oxyde lui-même (il s'agit d'une réaction de dismutation), en effet, tandis qu'un atome de chlore voit son nombre d'oxydation passer de 0 à -1, un autre voit son nombre d'oxydation passer de 0 à +1. Par ailleurs, si elle est laissée à elle-même pendant un temps assez long, l'eau de chlore se transforme en une solution diluée de HCl car l'acide hypochloreux (HClO), est une espèce chimique instable qui se décompose lentement, sous l'effet de la lumière, selon la réaction:



L'action du chlore sur l'eau aboutit au même résultat final que celle du difluor, mais le processus est lent dans le cas de Cl<sub>2</sub>, tandis qu'il s'agit d'une réaction violente dans le cas de F<sub>2</sub>. Br<sub>2</sub> et I<sub>2</sub> en solution aqueuse réagissent de la même manière que Cl<sub>2</sub> mais la proportion des molécules qui réagit devient très faible dans le cas de Br<sub>2</sub> et quasi négligeable avec I<sub>2</sub>. Un halogène peut déplacer de ses composés, un autre halogène moins électronégatif, en effet F<sub>2</sub> peut oxyder Cl<sup>-</sup> en Cl<sub>2</sub> (ou Br<sup>-</sup> en Br<sub>2</sub> ou I<sup>-</sup> en I<sub>2</sub>) et que Br<sub>2</sub> peut oxyder I<sup>-</sup> en I<sub>2</sub>. L'action de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> qui est un oxydant puissant sur les halogénures métalliques constitue un autre exemple de la décroissance du pouvoir oxydant des halogénures de F<sub>2</sub> à I<sub>2</sub>. Comme l'indiquent les réactions suivantes, on peut fabriquer HF et HCl par action de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur un fluorure ou un chlorure :



Cette méthode de préparation des halogénures d'hydrogène, pratiquée à l'échelle industrielle pour la fabrication de HF et HCl, ne peut être employée pour HBr et HI car ses derniers sont oxydés par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> selon les réactions suivantes:



Il est clair, d'après ces réactions que le brome et l'iode ne peuvent se maintenir à l'état d'oxydation -1, en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tandis que le fluor et le chlore s'y maintiennent

### VIII.3. Les halogénures

Il existe deux catégories principales d'halogénures : **les halogénures ioniques et les halogénures covalents** (il existe aussi quelques halogénures constitués de macromolécules ou molécules géantes comme  $(\text{BeCl}_2)_n$ ). **Les halogénures ioniques** sont ceux des métaux de la gauche du tableau périodique, c'est-à-dire les alcalins et les alcalino-terreux (excepté Be). L'halogène a le degré d'oxydation -1, l'alcalin +1 et l'alcalino-terreux +2. Peuvent également être considérés comme ayant un caractère ionique important un certain nombre d'halogénures du bloc d, ainsi que des métaux lourds du bloc p, lorsque ces métaux ont leur nombre d'oxydation le plus faible: par exemple  $\text{PbCl}_2$  est passablement ionique tandis que  $\text{PbCl}_4$  est essentiellement covalent. Le caractère ionique de ces halogénures décroît lorsqu'on passe des fluorures aux iodures puisque l'électronégativité de l'halogène diminue. Les halogénures ioniques sont constitués d'un cristal ionique, c'est-à-dire un empilement d'ions positifs et négatifs alternant les uns avec les autres. Comme la liaison ionique est forte et difficile à rompre, ces halogénures auront des températures de fusion et d'ébullition élevées. Ils sont conducteurs de courant électrique à l'état fondu et en solution aqueuse. Nous donnons dans le tableau VIII.2, quelques températures de fusion et d'ébullition de ces halogénures.

**Tableau VIII.2.** Quelques températures de fusion et d'ébullition de ces halogénures.

Composé	T <sub>fusion</sub> (°C)	T <sub>ébullition</sub> (°C)
NaCl	801	1413
CaCl <sub>2</sub>	782	> 1600
MnCl <sub>2</sub>	650	1190
PbCl <sub>2</sub>	501	950

**Les halogénures covalents** sont ceux des non-métaux de la droite du tableau périodique, comme par exemple  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{PF}_3$ , ...etc. Sont également covalents les halogénures des métaux des blocs p et d lorsque ces métaux ont leur nombre d'oxydation le plus élevé, comme par exemple  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{PbCl}_4$ . Les liaisons unissant les atomes entre eux dans ces halogénures covalents comportent cependant un caractère ionique qui est d'autant plus marqué que la différence d'électronégativité entre les atomes concernés est plus grande. Contrairement aux halogénures ioniques, les halogénures covalents ont des températures de fusion et d'ébullition

faibles puisque les molécules dont ils sont constitués sont liées entre elles par des liaisons de Van der Waals bien plus faciles à rompre que la liaison ionique. Les halogènes possèdent 7 électrons de valence, 2 électrons s et 5 électrons p, il n'y a qu'un seul électron p non apparié. Ils sont monovalents dans la majorité de leurs composés. Il faut signaler toutefois que l'on connaît un certain nombre de composés tels que  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{IF}_7$ , dans lesquels les halogènes peuvent former jusqu'à sept liaisons. On interprète l'existence de tels composés en supposant que l'atome d'halogène (excepté le fluor) peut augmenter le nombre de ses électrons célibataires grâce à des promotions dans les orbitales d vides des électrons de valence situés dans les orbitales p et s. Les halogènes sont dans l'ensemble, des oxydants très puissants puisqu'ils manifestent une tendance très marquée à adopter le nombre d'oxydation -1, cependant leur pouvoir oxydant diminue considérablement au fur et à mesure que leur numéro atomique croît.

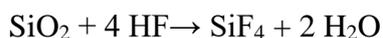
#### VIII.4. Les halogénures d'hydrogène

Les halogènes se combinent avec le dihydrogène pour former les halogénures de d'hydrogène de formule  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  et  $\text{I}$ ). La réaction est d'autant plus facile qu'il s'agit d'un halogène plus léger. La réactivité des éléments décroît du fluor à l'iode. En effet, la réaction se produit à froid avec  $\text{F}_2$ , elle est même explosive. Dans le cas de  $\text{Br}_2$  et  $\text{I}_2$ , il faut chauffer pour que la réaction se produise. Quelques propriétés physiques des halogénures d'hydrogène sont données dans le tableau VIII.3.

**Tableau VIII.3.** Quelques propriétés physiques des halogénures d'hydrogène.

Propriété	HF	HCl	HBr	HI
Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	-83,1	-114,8	-88,5	-50,8
Température d'ébullition ( $^{\circ}\text{C}$ )	19,5	-84,9	-67,0	-35,4
Energie de la liaison H-X (kJ/mol)	-565	-431	-368	-297
Solubilité dans l'eau à $0^{\circ}\text{C}$ (mol/L)	$\infty$	22,6	27,3	9,5

En consultant le tableau VIII.3, nous remarquons que les températures de fusion et d'ébullition des halogénures d'hydrogène augmentent en même temps que la taille des molécules lorsqu'il s'agit de HCl, HBr et HI. Cela est dû au fait que les liaisons de Van der Waals qui unissent entre elles ces molécules dans le solide et le liquide sont d'autant plus intenses que ces molécules sont plus volumineuses, donc plus difficiles à rompre et d'où des températures de fusion et d'ébullition plus élevées. Les températures de fusion et d'ébullition anormalement élevées de HF, sont dues à l'existence de liaison hydrogène entre ces molécules. Comme les liaisons hydrogène sont plus fortes que les liaisons de Van der Waals, elles sont plus difficiles à rompre et les températures d'ébullition et de fusion de HF sont donc plus élevées. Les halogénures HCl, HBr et HI sont en pratique complètement dissociés en solution aqueuse et c'est pourquoi on les considère comme des acides forts. Par contre, dans le cas du fluorure d'hydrogène HF, il n'y a qu'une très faible fraction des molécules HF présentes en solution aqueuse qui sont dissociées et on considère donc HF comme un acide faible. La faible dissociation de HF est due au fait que les molécules HF sont déjà associées entre elles par des liaisons hydrogène, ce qui défavorise les interactions entre molécules HF et molécules H<sub>2</sub>O. Les solutions aqueuses des halogénures d'hydrogène possèdent les propriétés générales des acides. Mentionnons également que HF possède la propriété remarquable d'attaquer le dioxyde de silicium (sable) et les silicates en général (verres, etc) selon les réactions :



Par conséquent, on ne peut se servir de récipients en verre, porcelaine, grès, etc pour manipuler le fluorure d'hydrogène car il les attaque fortement, en revanche, on exploite cette propriété de HF pour la gravure du verre.

### VIII.4.1. Utilisations

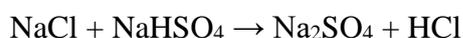
De tous les halogénures d'hydrogène, c'est HCl qui a le plus d'importance pratique (décapage des métaux, fabrication de certaines matières plastiques, production de chlorures métalliques et du chlorure d'ammonium, etc), mais il arrive cependant après HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### VIII.4.1.1. Fabrication industrielle de HCl

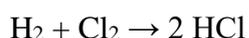
Il existe trois procédés industriels de fabrication de HCl:

- Le procédé le plus ancien, de moins en moins utilisé à l'heure actuelle, consiste à faire

réagir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur le chlorure de sodium ou chlorure de potassium qui sont abondants l'un et l'autre à l'état naturel:

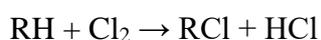


- Par synthèse directe, c'est à dire par combustion du dihydrogène dans le dichlore :



- $\text{HCl}$  est un sous-produit de la fabrication des dérivés chlorés des composés

organiques :



Où R est un radical hydrocarboné.

### VIII.5. Composés inter-halogénés

Ce sont les composés formés entre halogènes, sur le tableau VIII.4, sont consignés quelques exemples. Ce sont des composés instables et plus réactifs que les halogènes eux-mêmes car les liaisons  $\text{X-X}'$  sont moins solides que les liaisons  $\text{X-X}$ . Dans presque tous les composés, les halogènes se comportent en éléments monovalents, c'est-à-dire qu'ils se limitent à employer l'électron célibataire dont ils disposent dans leur état fondamental pour former une liaison covalente, c'est ce qui se produit dans le cas des composés inter-halogénés de formule  $\text{X-X}'$ . Cependant, l'existence de composés inter-halogénés de formule  $\text{XX}'_3$ ,  $\text{XX}'_5$ ,  $\text{XX}'_7$ , montre que les halogènes peuvent se comporter en éléments trivalents (comme Cl dans  $\text{ClF}_3$ ), pentavalents (comme Br dans  $\text{BrF}_5$ ) ou heptavalents (comme I dans  $\text{IF}_7$ ). Pour expliquer la formation de tels composés, on admet qu'un atome d'halogène peut acquérir 3, 5 ou 7 électrons célibataires grâce à la promotion dans des orbitales d qui sont vides de 1, 2 ou 3 électrons se trouvant initialement dans les orbitales p ou s. On n'observe pas de composés inter-halogénés dans lesquels la valence du fluor est supérieure à 1 : cela peut être attribué au fait que, dans son cas, il n'y a pas d'orbitales d au niveau d'énergie des électrons de valence, les orbitales 2d n'existant pas et qu'une promotion au niveau 3s exigerait trop d'énergie et il y'a aussi le fait que l'atome F est le moins volumineux de tous et on voit mal comment il pourrait s'entourer de 3, 5 ou 7 atomes beaucoup plus gros que lui. Dans les composés inter-halogénés, l'atome central est toujours plus volumineux que les atomes périphériques et que plus le nombre de ces derniers est grand, plus la différence de taille est importante. Les halogènes forment aussi divers ions polyatomiques comme  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{ICl}_2^-$ , etc.

**Tableau VIII.4.** Exemples de composés inter-halogénés

XX'	XX <sub>3</sub>	XX <sub>5</sub>	XX <sub>7</sub>
ClF			
BrF	ClF <sub>3</sub>		
BrCl	BrF <sub>3</sub>	BrF <sub>5</sub>	
ICl	ICl <sub>3</sub>	IF <sub>5</sub>	IF <sub>7</sub>
IBr	IBr <sub>3</sub>		

### VIII.6. Composés oxygénés des halogènes

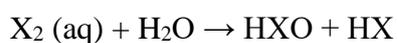
Ce sont les composés des halogènes dans lesquels leur nombre d'oxydation égal à -1 qui sont les plus stables chimiquement, les plus abondants et les plus nombreux. Les formules de la plupart des composés oxygénés des halogènes ont été énumérées dans le tableau VIII.5.

**Tableau VIII.5.** Composés oxygénés des halogènes

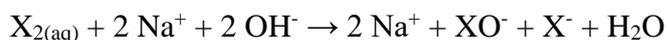
Nombre d'oxydation	F	Cl	Br	I
-1	OF <sub>2</sub>			
+1		Cl <sub>2</sub> O, HClO, ClO <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> O, HBrO, BrO <sup>-</sup>	HIO, IO <sup>-</sup>
+3		HClO <sub>2</sub> , ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		
+4		ClO <sub>2</sub>	BrO <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
+5		HClO <sub>3</sub> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HBrO <sub>3</sub> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , HIO <sub>3</sub> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
+6		Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	BrO <sub>3</sub>	
+7		HClO <sub>4</sub> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HBrO <sub>4</sub> , BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> , IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

#### a) Nombre d'oxydation +1

Lorsque les molécules Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> et I<sub>2</sub> sont en solution dans l'eau, elles réagissent selon la réaction:



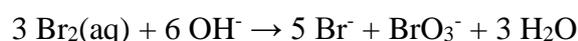
La proportion des molécules  $X_2$  qui réagissent avec  $H_2O$  est relativement importante dans le cas de  $Cl_2$  mais quasi négligeable dans le cas de  $I_2$ . Les composés  $HClO$ ,  $HBrO$  et  $HIO$  sont instables et ne sont connus qu'en solution. Une réaction analogue à la précédente se produit lorsqu'on remplace l'eau par une solution basique :



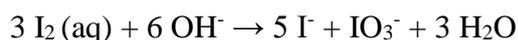
Cependant, une fois les ions  $XO^-$  formés, ils ont tendance à se dismuter plus ou moins rapidement selon la réaction :



Dans le cas des ions  $ClO^-$ , la réaction ci-dessus est lente à la température ordinaire mais elle se produit rapidement à chaud (vers  $75^\circ C$ ). On obtient donc des ions  $ClO^-$  par action de  $Cl_2$  sur une solution basique froide et des ions  $ClO_3^-$  par action de  $Cl_2$  sur une solution basique chaude. Dans le cas des ions  $BrO^-$ , la dismutation de  $BrO_3^-$  et  $Br^-$  se produit aux environs de  $0^\circ C$ . A chaud, l'action de  $Br_2$  sur une solution basique est :



Quant aux ions  $IO^-$ , ils se dismutent si rapidement en ions  $IO_3^-$  et  $I^-$  qu'ils sont tout à fait instables en solution aqueuse. Même à froid, la réaction entre  $I_2$  et une solution basique est :



Le produit vendu dans le commerce sous le nom d'eau de Javel est un mélange de  $NaClO$  (connu sous le nom d'hypochlorite de sodium) et de chlorure de sodium  $NaCl$  en solution aqueuse. On prépare l'eau de Javel en faisant réagir le dichlore avec une solution froide de  $NaOH$  (à chaud on obtient  $NaClO_3$ ).



### **b) Nombres d'oxydation +3 et +4**

Le dioxochlorate d'hydrogène  $HClO_2$  (anciennement appelé acide chloreux) est connu en solution mais n'a pu être isolé à l'air pur. Ses dérivés métalliques sont préparés par action du dioxyde de chlore  $ClO_2$  sur une solution basique :



+4

+3

+5

$\text{NaClO}_2$  est un oxydant puissant, utilisé dans l'industrie comme agent de blanchiment (pour la pâte à papier). Le dioxyde de chlore  $\text{ClO}_2$  est un oxydant énergétique utilisé pour le blanchiment de la cellulose et la désinfection des eaux.

### c) Nombres d'oxydation + 5 et +7

Le trioxochlorate d'hydrogène  $\text{HClO}_3$  et le trioxobromate  $\text{HBrO}_3$  ne sont connus qu'en solution aqueuse, tandis que le trioxoiodate d'hydrogène  $\text{HIO}_3$  est connu à l'état solide. Ces trois composés appelés auparavant acide chlorique, acide bromique et acide iodique respectivement, sont des acides forts et de puissants agents oxydants puisqu'ils renferment l'halogène à un nombre d'oxydation élevé. Les dérivés métalliques de ces acides parmi lesquels on ne connaît que ceux des métaux alcalins sont également des oxydants puissants. Le trioxochlorate de sodium  $\text{NaClO}_3$  est un désherbant et le trioxochlorate de potassium  $\text{KClO}_3$  peut être utilisé au laboratoire pour obtenir un dégagement de dioxygène :



On utilise le dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  comme catalyseur de cette réaction pour que la décomposition se produise vers  $200^\circ\text{C}$ . Parmi les composés des halogènes correspondant au nombre d'oxydation +7, les plus importants sont le tétraoxochlorate d'hydrogène  $\text{HClO}_4$  (anciennement appelé acide perchlorique) et ses dérivés métalliques : ce sont des oxydants très puissants.  $\text{KClO}_4$  et  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  sont utilisés pour la fabrication des explosifs et des propergols solides pour fusées.

## VIII.7. Composés organo-halogénés

Ce sont des composés organiques dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par un atome d'halogène. Il en existe une très grande variété. Les composés organohalogénés ont un nombre impressionnant d'applications pratiques : solvants, isolants électriques, matières plastiques, fluides frigorigènes, insecticides, herbicides, produits ininflammables, armes chimiques. Cependant plusieurs d'entre eux constituent des dangers énormes pour l'environnement.

### Exemples de composés organohalogénés

Le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ), le tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ), le tétrachloroéthylène ( $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ ), le tétrafluoroéthylène  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  est un gaz dont la polymérisation conduit à la formation du polyfluoroéthylène connu sous le nom de teflon ayant une stabilité thermique remarquable et manifestant une résistance exceptionnelle à l'attaque des corrosifs chimiques même à chaud. Ce composé est en outre insoluble dans tous les solvants, très bon isolant électrique et doué de propriétés anti adhésives. Le chlorure de vinyle  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  est un autre organohalogéné à partir duquel on produit un polymère très utilisé dans la vie courante, le chlorure de polyvinyle (CPV) qui est employé pour la fabrication d'emballages de produits alimentaires, tuyaux, soupapes, revêtements de sols, tubes isolants et tubes protecteurs pour conducteurs électriques.

Les fréons sont des chlorofluorométhanés dont les deux plus courants,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{CFCl}_3$ , sont respectivement connus sous les noms commerciaux de fréon 12 et fréon 11. Les fréons sont pratiquement inertes chimiquement, non toxiques : ils sont pratiquement inertes chimiquement, non toxiques, ininflammables, ne présentant pas de risques d'explosion et ont un très bon pouvoir isolant : ils ont remplacé l'ammoniac  $\text{NH}_3$  comme fluide employé dans les unités de réfrigération car ils ont sur ce dernier l'avantage d'être doués d'une grande inertie chimique et on les a beaucoup employé comme gaz propulseurs d'aérosols (parfums et désodorisants, peintures, insecticides, etc.). Toutefois, ils ont récemment fait l'objet d'une restriction draconienne de leurs usages car ils sont accusés de mettre en danger la couche d'ozone qui nous protège des rayons ultra-violet du soleil. En effet comme ils sont extrêmement stables chimiquement, ils ne sont pas détruits par les processus habituels de biodégradation et ils peuvent donc diffuser jusque dans la haute atmosphère sans être détruits. Au fur et à mesure qu'ils s'élèvent dans l'atmosphère, ils sont soumis à des radiations ultra-violettes d'énergie de plus en plus grande qui peuvent parvenir à les dissocier :

## VIII.8. Préparation des halogènes

### a) Préparation du dichlore $\text{Cl}_2$

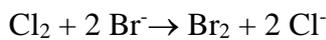
Le procédé actuel de préparation du dichlore, consiste à électrolyser une solution aqueuse de chlorure métallique : on emploie surtout  $\text{NaCl}$  car c'est le plus abondant, mais aussi parce que l'électrolyse de sa solution aqueuse produit  $\text{NaOH}$ , lequel a une grande importance industrielle. Lors de l'électrolyse, les compartiments anodique et cathodique sont séparés par un diaphragme.

### b) Préparation du difluore F<sub>2</sub>

Comme le dichlore, le difluor est obtenu par électrolyse d'un fluorure métallique en absence d'eau puisque F<sub>2</sub> réagit avec l'eau. On effectue en pratique l'électrolyse d'un mélange de fluorure de potassium et de fluorure d'hydrogène de composition KF.2HF car ce mélange a une température de fusion beaucoup plus faible que celle du fluorure de potassium pur. Le difluor est obtenu au niveau de la cathode en graphite.

### c) Préparation du dibrome Br<sub>2</sub>

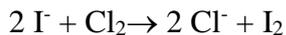
Elle s'effectue par oxydation des ions Br<sup>-</sup> par le dichlore selon la réaction :



### d) Préparation du diiode I<sub>2</sub>

Il peut être obtenu soit à partir des ions iodure (I<sup>-</sup>) ou des ions iodate (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

Pour obtenir I<sub>2</sub> à partir de I<sup>-</sup>, on oxyde I<sup>-</sup> par Cl<sub>2</sub> selon la réaction:



Pour obtenir I<sub>2</sub> à partir de IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, on procède en deux étapes :

#### Première étape:



#### Deuxième étape:

Aux ions I<sup>-</sup> formés, on rajoute une quantité d'ions IO<sub>3</sub><sup>-</sup> afin que se produise la réaction suivante:



## Chapitre IX : Les métaux de transition

### IX.1. Généralités

On désigne par métaux de transition les éléments qui sont situés dans la partie centrale du tableau périodique, c'est-à-dire les groupes B (bloc d) compris entre le groupe IIA et le groupe III A, ainsi que les éléments de la série des lanthanides et de la série des actinides (bloc f). Le nom d'éléments de transition est réservé à ceux possédant, soit dans leur état fondamental, soit dans un état ionisé courant, des orbitales d ou f incomplètes. Cela exclut donc les éléments du groupe II B dont les orbitales d sont complètes, aussi bien lorsque les atomes sont dans leur état fondamental que lorsqu'ils sont ionisés : en effet, les éléments de ce groupe ne forment pas d'ions de charge supérieure à +2 et dans ce cas ce sont les électrons s qui sont arrachés. Quant aux éléments du groupe I B, on peut les considérer comme faisant partie des éléments de transition parce que, même si leurs orbitales d sont complètes dans l'état fondamental, elles ne le sont plus dans certains ions courants comme  $\text{Cu}^{2+}$ . Les éléments de transition représentent plus de la moitié de tous les éléments. Ils se subdivisent en deux catégories : les éléments de transition principaux, occupant le bloc d du tableau périodique et les éléments de transition interne ou de transition profonde, occupant le bloc f du tableau périodique.

Les éléments de transition principaux se subdivisent eux-mêmes en trois séries :

- La 1<sup>ère</sup> série de transition correspond au remplissage des orbitales 3d et fait partie de la 4<sup>ème</sup> période du tableau périodique : elle comprend les éléments allant du scandium (SC : Z= 21) au cuivre (Cu : Z = 29) ;
- La 2<sup>ème</sup> série de transition correspond au remplissage des orbitales 4d et fait partie de la 5<sup>ème</sup> période du tableau périodique : elle comprend les éléments allant de l'yttrium (Y : Z = 39) à l'argent (Ag : Z= 47) ;
- La 3<sup>ème</sup> série de transition correspond au remplissage des orbitales 5d et fait partie de la 6<sup>ème</sup> période du tableau périodique: elle comprend les éléments allant de l'hafnium (Hf : Z = 72) à l'or (Au : Z=79) ; le lanthane (La : Z =57) devrait normalement se trouver dans cette série mais on a l'habitude de l'inclure dans la série des lanthanides à cause de la similitude des propriétés chimiques.

Les éléments de transition interne se subdivisent eux-mêmes en deux séries :

- La série des lanthanides correspondant à peu près au remplissage des orbitales 4f et appartenant à la 6<sup>ème</sup> période du tableau périodique, comprend les éléments allant du lanthane au lutécium (Lu: Z=71). Le lanthane et le lutécium, dont les électrons externes ont respectivement pour configuration  $6s^2 5d^1$  et  $6s^2 5d^1 4f^{14}$ , devraient plutôt faire partie de la 3<sup>ème</sup> série de transition, cependant la similitude des propriétés chimiques de ces 15 éléments, dont le lanthane justifie qu'on les regroupe sous le nom de lanthanides : le lanthane (Z=57), le scandium (Z=21) et l'yttrium (Z=39) qui appartiennent tous les trois aux groupes III<sub>B</sub> du tableau périodique ne présentent que le nombre d'oxydation +3, cela correspond à l'emploi de leurs trois électrons de valence (2 électrons s et 1 électron d) pour la formation des liaisons. Les 14 lanthanides qui suivent le lanthane ne présentent eux aussi à quelques exceptions près, que le nombre d'oxydation +3 : cela suggère que les électrons 4f qui s'ajoutent progressivement au cours de cette série ne participent au fait pas à la formation des liaisons, autrement dit se comportent comme des électrons de cœur plutôt que comme des électrons de valence.

- La série des actinides correspond au remplissage des orbitales 5f et appartenant à la 7<sup>ème</sup> période du tableau périodique, comprend les éléments allant de l'actinium (Ac: Z = 89) à l'ununoctium (Uuo: Z = 118). Dans le cas de la série des actinides, l'homogénéité des propriétés chimiques est nettement moins marquée que pour la série des lanthanides et les nombres d'oxydation possibles sont plus variés. Cela signifie que les électrons 5f se comportent davantage comme des électrons de valence que ne le font les électrons 4f. Toutefois, à partir de l'américium (Z= 95) et pour les éléments de numéro atomique supérieur, le nombre d'oxydation +3 devient prédominant : on peut supposer que la charge nucléaire est devenue suffisamment grande pour retenir plus fortement les électrons 5f et les empêcher de participer aux liaisons.

## **IX.2. Eléments de transition principaux**

### **IX.2.1. Etat naturel**

De tous les éléments de transition principaux, le fer est de très loin le plus abondant dans la croûte terrestre dont il constitue environ 4,7 % de la masse : il est, après l'aluminium, le métal le plus répandu dans l'écorce terrestre et par rapport à l'ensemble des éléments, il arrive au 4<sup>ème</sup> rang soit après l'oxygène, le silicium et l'aluminium. Par ailleurs, le centre de la terre est essentiellement formé de fer et de nickel. Le fer est probablement l'élément le plus abondant de l'écorce terrestre dont il constitue environ 35 à 40% en masse. Parmi les autres éléments de

transition, le titane est passablement répandu puisqu'il représente environ 0,6% de la masse de la croûte terrestre, le manganèse ensuite avec 0,085% et arrive au 14<sup>ème</sup> rang, le nickel qui ne représente que 0,018% de la masse de la croûte terrestre constitue environ 2,4 % de la masse de l'ensemble du globe terrestre en raison de sa présence dans le centre de la terre. Sur le tableau suivant sont résumés les pourcentages en masse dans l'écorce terrestre de plusieurs éléments de transition ainsi que les formules des principaux composés dans lesquels on les trouve à l'état naturel.

**Tableau IX.1.** Pourcentages en masse dans l'écorce terrestre de plusieurs éléments de transition ainsi que les formules des principaux composés

Elément	% en masse dans l'écorce terrestre	Principaux composés naturels
Ti	0,6	TiO <sub>2</sub> , FeTiO <sub>3</sub> , CaTiO <sub>3</sub>
V	0,038	Pb <sub>5</sub> (VO <sub>4</sub> ) Cl, K(UO <sub>2</sub> ) VO <sub>4</sub> .3/2 H <sub>2</sub> O
Cr	0,03	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Mn	0,085	MnO <sub>2</sub>
Fe	4,7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .n H <sub>2</sub> O
Co	0,001	CoAs <sub>2</sub> , CoAsS
Cu	0,01	Cu <sub>2</sub> S, Cu <sub>2</sub> O, CuFeS <sub>2</sub> et à l'état natif
Ni	0,018	NiS, NiAs
Ag	10 <sup>-8</sup>	Ag <sub>2</sub> S, AgCl et à l'état natif
Hg	5.10 <sup>-5</sup>	HgS et à l'état natif

Ajoutons à cela que le fer est un élément essentiel aux organismes vivants aussi bien animaux que végétaux. Le corps humain en renferme environ 0,008 % en masse. Plusieurs autres métaux de transition sont présents à l'état de traces dans les organismes vivants mais y jouent cependant un rôle essentiel ; ce sont : Cu, Mn, Co, Zn, V, Mo et Cr.

### IX.2.2. Propriétés générales des éléments de transition

La chimie des métaux de transition se distingue à plusieurs égards, de celle des éléments non transitionnels et dans l'ensemble, on peut dire qu'elle est plus complexe. Les différences de comportement chimique des éléments de transition avec les autres éléments sont attribuées, pour une part, au fait qu'ils possèdent un plus grand nombre d'électrons de valence et disposent également d'un plus grand nombre d'orbitales, vides ou partiellement occupées, se trouvant à un niveau d'énergie très voisin de celui des électrons de valence. Ainsi, dans le cas des éléments de la première série de transition, les électrons de valence occupent l'orbitale 4s et les orbitales 3d, ce qui fait 6 orbitales de niveaux d'énergie presque identiques car le niveau d'énergie de l'orbitale 4s est très proche de celui des orbitales 3d. Les trois orbitales 4p, qui ne commencent à être remplies qu'à partir du gallium (Z=31), se trouvent jusqu'au cuivre (Z=29), à un niveau d'énergie qui n'est pas tellement plus élevé que celui des orbitales 4s et 3d, ainsi que les orbitales 4p dans bien des cas, sont généralement accessibles aux électrons assurant les liaisons.

### IX.2.2.1. Evolution des propriétés atomiques le long de la 1<sup>ère</sup> ligne du bloc d

#### a) Configuration électronique

Les configurations électroniques des éléments de la première ligne du bloc d, ainsi que celles des cations de type  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$ , sont données dans le tableau IX.2.

**Tableau IX.2.** Configurations électroniques des éléments de la première ligne du bloc d,

Elément	Configuration électronique		
	Atome M	Ion $M^{2+}$	Ion $M^{3+}$
Scandium	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	–	[Ar]
Titane	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>1</sup>
Vanadium	[Ar] 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>3</sup>	[Ar] 3d <sup>2</sup>
Chrome	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	[Ar] 3d <sup>4</sup>	[Ar] 3d <sup>3</sup>
Manganèse	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>5</sup>	[Ar] 3d <sup>4</sup>
Fer	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>6</sup>	[Ar] 3d <sup>5</sup>
Cobalt	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>7</sup>	[Ar] 3d <sup>6</sup>
Nickel	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>8</sup>	[Ar] 3d <sup>7</sup>
Cuivre	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	[Ar] 3d <sup>9</sup>	[Ar] 3d <sup>8</sup>
Zinc	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>10</sup>	–

Pour un atome isolé, l'orbitale 4s possède une énergie plus faible que les orbitales 3d, elle est donc remplie d'abord. Cela signifie que les éléments de la 1<sup>ère</sup> ligne du bloc d ont une configuration électronique de type  $3d^n 4s^2$ . Le chrome ( $3d^5 4s^1$ ) et le cuivre ( $3d^{10} 4s^1$ ) sont deux exceptions. L'orbitale 4s est plus diffuse que les orbitales 3d, elle est d'avantage affectée par la présence d'autres atomes ou par la charge du métal. Par conséquent, dans un ion ou un composé, les orbitales 4s et 3d subissent une inversion, de telle sorte que l'orbitale 4s est plus haute en énergie que les orbitales 3d. Cela signifie que lorsqu'un atome perd des électrons pour donner un ion, les électrons 4s sont d'abord cédés ; les configurations électroniques d'éléments ou ions du bloc d ne font jamais apparaître d'électrons 4s à moins que les orbitales d ne soient pleines. Par exemple, la configuration électronique de  $V^{2+}$  est  $3d^3$  et non  $3d^5 4s^1$ . (comme pour l'atome de chrome).

### **b) Rayons atomique et ionique**

Pour les éléments du bloc d, il est difficile de définir une tendance le long d'une période, il existe en réalité peu de différence entre les éléments les plus à gauche et ceux les plus à droite. De la gauche vers la droite,  $Z_{\text{eff}}$  augmente, on s'attend donc à une diminution du rayon atomique le long de cette série d'éléments. Or le rayon atomique diminue pour les quatre premiers éléments (Sc-Cr) mais la tendance évolue ensuite. Le rayon atomique du manganèse apparaît normalement élevé tandis que les rayons atomiques du fer, du cobalt et du nickel sont similaires, tandis que ceux du zinc et du cuivre sont légèrement supérieurs. L'écart à la tendance est dû aux répulsions électron-électron, qui augmentent en fonction du nombre croissant d'électrons. Pour les éléments situés en fin de série, l'augmentation des répulsions électron-électron d'un élément à l'autre est plus importante que l'augmentation de  $Z_{\text{eff}}$  ; cela entraîne une augmentation du rayon atomique. Comme la différence entre les rayons atomiques de la plupart des éléments de transition de la 1<sup>ère</sup> ligne du bloc d est faible, il est relativement aisé de substituer un atome par un autre au sein d'un réseau cristallin. C'est pourquoi de nombreux alliages peuvent être obtenus à partir de ces métaux. Les rayons ioniques des ions  $M^{2+}$  présentent une évolution similaire à celle des rayons atomiques.

### **c) Energie d'ionisation**

L'augmentation effective de la charge nucléaire le long de la première ligne du bloc d affecte également l'énergie d'ionisation, qui augmente de la gauche vers la droite. L'augmentation de la 3<sup>ème</sup> énergie d'ionisation n'est pas continue le long de la série ; en effet on observe une diminution du manganèse au fer. Cette anomalie est expliquée par les structures électroniques

des ions  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$  et par la nature de l'électron perdu lors de l'ionisation. La configuration électronique de  $Fe^{2+}$  est  $[Ar] 3d^6$  et l'électron perdu lors de la 3<sup>ème</sup> ionisation est par conséquent un électron apparié. En revanche, la configuration électronique de  $Mn^{2+}$  est  $[Ar] 3d^5$  et l'électron perdu est alors un électron célibataire. La répulsion électron-électron est plus grande entre deux électrons appariés dans une orbitale qu'entre deux électrons célibataires de deux orbitales différentes, l'ionisation réduit donc d'avantage les répulsions électron-électron dans  $Fe^{2+}$  que dans  $Mn^{2+}$ . Cela signifie qu'il est plus facile d'ôter un électron à  $Fe^{2+}$  et ce bien que la charge nucléaire effective du fer soit supérieure.

#### **d) Evolution le long d'une colonne du bloc d**

La taille des orbitales d augmente avec le nombre quantique ( $3d < 4d < 5d$ ) car les orbitales de valence sont de plus en plus éloignées du noyau.

### **IX.2.2.2. Chimie de la 1<sup>ère</sup> ligne du bloc d**

#### **a) Etat d'oxydation**

L'une des différences significatives entre le comportement chimique des éléments de transition et celui des éléments non transitionnels, c'est le fait que pour les premiers, les nombres d'oxydation possibles sont en général beaucoup plus diversifiés (tableau IX.3). Ce résultat s'explique par le fait que les éléments de transition possèdent beaucoup d'électrons situés au niveau d'énergie des électrons de valence. Une fraction variable de ces électrons est directement mise à contribution pour la formation des liaisons, ce qui explique la gamme étendue des nombres d'oxydation possibles. Cependant, l'importance des nombres d'oxydation élevés décroît très nettement, au fur et à mesure que  $Z$  augmente, au cours de la deuxième moitié de la 1<sup>ère</sup> série de transition (un phénomène assez semblable se répète d'ailleurs dans le cas des séries suivantes) ; on peut attribuer cela au fait que les électrons 3d sont de plus en plus retenus par le noyau au fur et à mesure que la charge du noyau ( $Z$ ) augmente et ils sont donc de moins en moins capables de participer aux réactions chimiques : en quelque sorte, les électrons 3d, qui sont très clairement des électrons de valence au début de la série, deviennent progressivement des électrons de cœur et cette évolution est tout à fait complétée avec le zinc ( $Z = 30$ ) pour lequel seuls les électrons s sont des électrons de valence.

#### **b) Formation d'ions complexes**

Même si la formation d'ions complexes n'est pas limitée aux métaux de transition, elle constitue cependant une caractéristique très importante dans leur cas car ils ont nettement tendance à en former que l'ensemble des autres éléments du tableau périodique. Un ion complexe est une espèce chimique constituée d'un ion central lié à des molécules ou d'autres ions périphériques par des liaisons de coordinence : les espèces chimiques liées à l'ion central sont appelées ligands. Par exemple, l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  forme avec  $\text{H}_2\text{O}$  et avec  $\text{NH}_3$  les ions complexes de formule  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  et  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Il est clair que la formation d'ions complexes est rendu possible par la présence d'orbitales vides au niveau des électrons de valence.

### c) Coloration des composés

Une autre caractéristique qui distingue les métaux de transition des autres composés, c'est le fait que leurs composés sont très souvent colorés. On peut dire que la couleur d'une substance dépend des radiations du spectre visible qu'elle absorbe.

**Tableau IX.3.** Principaux nombres d'oxydation de la 1<sup>ère</sup> série de transition (les plus courants sont en caractère gras).

Elément	Nombres d'oxydation						
Sc	0		<b>+3</b>				
Ti	0	+2	+3	<b>+4</b>			
V	0	+2	+3	+4	<b>+5</b>		
Cr	0	+2	<b>+3</b>	+4	+5	<b>+6</b>	
Mn	0	<b>+2</b>	<b>+3</b>	+4	+5	+6	<b>+7</b>
Fe	0	<b>+2</b>	<b>+3</b>	+4		+6	
Co	0	+1	<b>+2</b>	+3			
Ni	0	<b>+2</b>		+4			
Cu	0	<b>+1</b>	<b>+2</b>				
Zn	0	<b>+2</b>					

### Références bibliographiques

Y.Z. Tao, Y. Chen, Y. Wu, Y. He et Z. Zhou, High hydrogen yield from a two-step process of dark-and photo-fermentation of sucrose, *International Journal of Hydrogen Energy*, Oxford, Elsevier, 32 (2007) 200-206.

H.Z. Wang, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung et M. Ni, A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, 13 (2008) 845-853.

D. Belitskus, Reaction of Aluminum with Sodium Hydroxide Solution as a Source of Hydrogen, *Journal of The Electrochemical Society*, Pennington (New Jersey), The Electrochemical Society, 117 (1970) 1097–1099.

L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz et J. Casado, Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications, *J. Power Sources*, Elsevier, 169 (2007) 144–149.

D. Stockburger, J.H. Stannard, B.M.L. Rao, W. Kobasz et C.D. Tuck, Hydrogen storage materials, batteries, and electrochemistry, Pennington (New Jersey), The Electrochemical Society, (ISBN 978-1-56677-006-4, OCLC 25662899, LCCN 92070850), (1992) 431–444.

S.C. Amendola, Michael Binder, M. T. Kelly, P.J. Petillo et S. L. Sharp-Goldman, *Advances in Hydrogen Energy*, New York, Kluwer Academic Publishers, 2000, (ISBN 978-0-306-46429-4 et 978-0-306-46922-0, LCCN 00055103), A Novel Catalytic Process for Generating Hydrogen Gas from Aqueous Borohydride Solutions, (2000) 69–86.

<http://www.sc.doe.gov/bes/hydrogen>.

L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz et J. Casado, *Synergistic hydrogen generation from aluminum, aluminum alloys and sodium borohydride in aqueous solutions*, *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, 32 (2007) 4702–4710.

M. Bernard, Cours de Chimie minérale, Dunod, 2<sup>ème</sup> Edition, 1994.

M. Tournier, Les familles chimiques, Diffusion Vuibert 1980.

B. Holman, P. Pilling, Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique, De boeck, 2011.

Burrows Holman Parsons Pilling Price Chimie Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique, De boeck, 2011.

G. Petzow, F. Aldinger, S. Jönsson, P. Welge, V. Van Kampen, T. Mensing et T. Brüning, Beryllium and Beryllium Compounds, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002 .

R. Miledi, Strontium as a Substitute for Calcium in the Process of Transmitter Release at the Neuromuscular Junction Nature, 212 (1966) 1233-1234.

R. Kresse, U. Baudis, P. Jäger, H. Hermann Riechers, H. Wagner, J. Winkler et H. Uwe Wolf, Barium and Barium Compounds, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002 .

A. Astier, F. Baud, A. Fournier, Toxicokinetics of boron after an acute intoxication, J. Pharm Clin 7, (1988) 57-62.