

# CHIMIE MINÉRALE

COURS NIVEAU : L2 (L.M.D)



# Préface

Ce document s'adresse aux étudiants de deuxième année, licence chimie.

Il s'intéresse à la matière, sa structure, à la classification des éléments, et à la chimie minérale en général.

Son principal objectif est la compréhension et la maîtrise du tableau périodique, de ses familles et ses éléments.

*Dr. Amel BELAYACHI-HADDAD*

**PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS**

1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305											13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.711	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.294
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.328	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [209]	86 Rn Radon 222.018
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103 Actinides	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [278]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [286]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]
57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.243	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967			
89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium [262]			

©2016 IUPAC

Alkali Metal	Alkaline Earth	Transition Metal	Basic Metal	Metalloid	Nonmetal	Halogen	Noble Gas	Lanthanide	Actinide
--------------	----------------	------------------	-------------	-----------	----------	---------	-----------	------------	----------

## *Table des matières*

Chapitre I : Tableau périodique .....	1
I.1. Les éléments dans le tableau périodique : .....	1
I.1.1. Composition d'un atome .....	1
I.1.2. Couches et sous couches électroniques .....	1
I.1.2.1. Couches électroniques .....	1
I.1.2.2. Sous-couches électroniques .....	1
I.1.2.3. Orientation des sous couches électroniques .....	2
I.1.2.4. Spin d'un électron.....	2
I.1.3.2. Valence d'un atome .....	3
I.1.3.3. Etat excité .....	3
I.1.4. Règle de remplissage de couches et de sous-couches. Règle de Klechkowski .....	4
I.1.5. La classification périodique des éléments .....	5
I.1.5.1. Historique .....	5
I.1.5.2. Forme actuelle du tableau périodique.....	6
I.1.5.3. Désignation des groupes .....	6
I.1.5.4. Caractéristiques des périodes.....	7
I.1.5.5. Les métaux et les non métaux.....	7
I.1.5.6. Périodicité des propriétés des éléments .....	8
I.1.5.6.1. Rayon atomique .....	8
I.1.5.6.2. Energie d'ionisation.....	9
I.1.5.6.3. Affinité électronique.....	9
I.1.5.6.4. Electronégativité.....	9
I.2. Caractéristiques de quelques familles d'éléments .....	11
I.2.1. Les métaux alcalins .....	11
I.2.2. Les alcalino-terreux .....	11
I.2.3. Les métaux de transition.....	12

I.2.5. Le carbone et les éléments du groupe IVA.....	13
I.2.6. Les chalcogènes.....	14
I.2.7. Les pnictogènes.....	14
I.3. La liaison chimique.....	15
I.3.1. Les liaisons chimiques fortes.....	15
I.3.1.1. Liaisons ioniques.....	15
I.3.1.2. Liaisons covalentes.....	15
I.3.1.3. Liaison métallique.....	16
I.3.2. Les liaisons chimiques faibles.....	17
I.3.2.1. Liaison hydrogène.....	17
I.3.2.2. Liaisons de Van Der Waals.....	18
I.4. Polariséation d'une liaison.....	19
I.4.1. Liaison polaire.....	19
I.4.2. Liaison apolaire.....	20
I.4.3. Polarisabilité.....	20
I.5. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires.....	21
I.5.1. Énergie d'un électron.....	21
I.5.2. Quantification de l'énergie.....	21
I.5.3. Diagramme énergétique.....	21
I.5.4. Bilan d'énergie.....	21
I.5.5. Représentation symbolique des OM construites à partir des OA.....	21
I.5.6. Remplissage des OM par les électrons.....	23
I.6. Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques.....	24
I.6.1. Hybridation $sp^3$ .....	24
I.6.2. Hybridation $sp^2$ .....	25
I.6.3. Hybridation $sp$ .....	26
I.6.4. Hybridation $spd$ .....	27

Chapitre II : Les complexes .....	28
II.1. Définition .....	28
II.2. Ligand.....	28
II.3. Structure des complexes de coordination.....	28
II.4. Nomenclature .....	28
II.5. Propriétés des complexes .....	29
II.6. Etude de liaison chimique dans les complexes et hybridation .....	29
II.7. La théorie du champ cristallin (Développée aux alentours de 1930).....	30
II.7.1. Champ cristallin octaédrique.....	31
II.7.2. Champ cristallin tétraédrique .....	31
Chapitre III : Hydrogène .....	33
III.1. Etat naturel .....	33
III.2. Isotopes de l'hydrogène .....	33
III.3. Position de l'hydrogène dans le tableau périodique .....	34
III.4. Propriétés générales de l'hydrogène .....	34
III.5. Propriétés physiques du dihydrogène .....	35
III.5.1. Conséquences de la faible masse molaire de H <sub>2</sub> .....	36
III.6. Composés ioniques de l'hydrogène .....	37
III.6.1. Composés formés entre l'hydrogène et les alcalins ou alcalino-terreux (hydrures).....	37
III.6.2. Les halogénures d'hydrogène .....	37
III.7. Préparation du dihydrogène dans l'industrie .....	38
III.7.1. Par craquage des hydrocarbures.....	38
III.7.2. Production d'hydrogène par fermentation .....	38
III.7.3. Production biologique .....	39
III.7.4. Préparation à partir de l'eau .....	39
III.7.4.1. Electrolyse de l'eau.....	39
III.7.4.2. Attaque de l'eau par le carbone .....	39

III.7.5. Production chimique .....	40
III.7.6. Production thermochimique.....	40
III.7.7. Préparation du dihydrogène au laboratoire .....	40
Chapitre IV : Oxygène .....	41
IV.1 Introduction.....	41
IV.2. Etat naturel.....	41
IV.3. Isotopes de l'oxygène .....	41
IV.4. Position de l'oxygène dans le tableau périodique.....	41
IV.5. Propriétés de l'oxygène .....	42
IV.6. Propriétés physiques .....	42
IV.7. Composés à base d'oxygène .....	43
IV.7.1. Oxydes métalliques.....	43
IV.7.2. Oxydes non-métalliques .....	44
IV.7.3. Hydroxydes.....	44
IV.7.4. Composés organiques .....	45
IV.8. Préparation de l'oxygène .....	45
IV.9. Réactivité de l'oxygène .....	45
Chapitre V : Les halogènes .....	46
V.1. Introduction.....	46
V.2. Caractéristiques.....	46
V.3. Le fluor F .....	47
V.3.1. Introduction.....	47
V.3.2. Etat naturel .....	47
V.3.3. Les propriétés physiques et chimiques du fluor.....	48
V.3.4. Utilisations du fluor .....	49
V.3.5. Dangers .....	50
V.3.6. Production du fluor .....	50

V.4. Le chlore Cl.....	51
V.4.1. Introduction.....	51
V.4.2. État naturel.....	51
V.4.3. Propriétés physiques et chimiques du chlore Cl.....	52
V.4.4. Utilisations du chlore.....	53
V.4.5. Dangers liés au chlore.....	54
V.4.6. Production du chlore.....	55
V.5. Le brome.....	55
V.5.1. Introduction.....	55
V.5.2. État naturel.....	56
V.5.3. Propriétés physiques et chimiques.....	56
V.5.4. Utilisations du brome.....	58
<i>Le dibrome est un retardateur de feu.....</i>	<i>58</i>
V.5.5. Production du brome.....	59
V.6. L'iode.....	59
V.6.1. Introduction.....	59
V.6.2. Etat naturel.....	60
V.6.3. Propriétés physiques et chimiques.....	61
➤ L'iode.....	61
➤ Le diiode.....	61
V.6.4. Utilisations de l'iode.....	62
V.6.5. Toxicité.....	63
V.6.6. Production de l'iode.....	63
Chapitre VI : Soufre.....	65
VI.1. Introduction.....	65
VI.2. Etat naturel.....	65
VI.3. Position de l'oxygène dans le tableau périodique.....	66

VI.4. Propriétés chimiques.....	67
VI.5. Propriétés physiques .....	68
VI.6. Composés à base de soufre .....	68
VI.7. Production du soufre.....	69
VI.8. Le sulfure d'hydrogène H <sub>2</sub> S .....	70
VI.8.1. Caractéristiques.....	70
VI.8.2. Toxicité.....	70
VI.9. L'acide sulfurique.....	70
VI.9.1. Caractéristiques.....	70
VI.9.2. Fabrication de l'acide sulfurique .....	71
VI.9.3. Utilisations de l'acide sulfurique .....	72
Chapitre VII : Azote.....	73
VII.1. Introduction .....	73
VII.2. Etat naturel .....	73
VII.3. Isotopes de l'azote .....	73
VII.4. Position de l'azote dans le tableau périodique .....	73
VII.6. Obtention de l'azote .....	74
VII.7. Acide nitrique .....	75
VII.7.1. Introduction .....	75
VII.7.2. Préparation de l'acide nitrique .....	75
VII.7.3. Utilisation de l'acide nitrique .....	75
VII.8. L'ammoniac.....	76
VII.8.1. Propriétés physiques.....	76
VII.8.2. Propriétés chimiques du gaz et de sa solution aqueuse .....	76
VII.8.2.1. NH <sub>3</sub> réducteur.....	76
VII.8.2.2. NH <sub>3</sub> base.....	76
VII.8.2.3. NH <sub>3</sub> acide .....	77



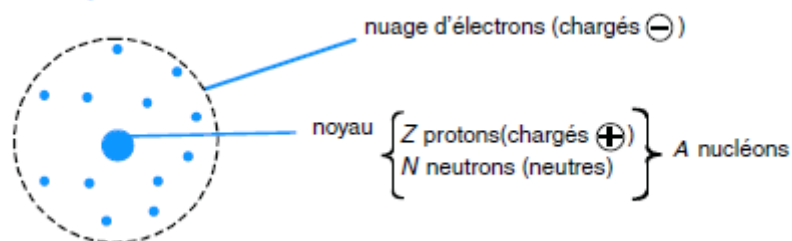
VII.9. Les oxydes et les oxacides de l'azote .....	77
Chapitre VIII : Phosphore, arsenic et antimoine.....	79
VIII.1. Le phosphore.....	79
VIII.1.1. Introduction.....	79
VIII.1.2. Etat naturel .....	79
VIII.1.3. Position de l'oxygène dans le tableau périodique.....	80
VIII.1.4. Production du phosphore .....	81
VIII.1.5. Utilisation du phosphore .....	81
VIII.2. L'arsenic.....	82
VIII.2.1. Introduction.....	82
VIII.2.2. Etat naturel .....	82
VIII.2.3. Production de l'arsenic.....	83
VIII.2.4. Utilisation de l'arsenic .....	83
VIII.2.4.1. Utilisation de l'arsenic dans l'industrie .....	83
VIII.2.4.2. Utilisation de l'arsenic en pharmacie.....	84
VIII.2.4.3. Utilisation de l'arsenic en agriculture .....	84
VIII.3. L'antimoine.....	84
VIII.3.1. Introduction.....	84
VIII.3.2. Etat naturel .....	84
VIII.3.3. Production de l'antimoine.....	85
VIII.3.4. Utilisation de l'antimoine.....	85
VIII.3.4.1. Intérêt thérapeutique .....	85
VIII.3.4.2. Emploi dans les alliages.....	85
Chapitre IX : Le silicium .....	87
IX.1. Introduction.....	87
IX.2. Etat naturel.....	87
IX.3. Position du silicium dans le tableau périodique .....	87

IX.4. Propriétés chimiques.....	88
IX.5. Propriétés physiques .....	88
IX.6. Production du silicium.....	89
IX.7. Oxydes de silicium .....	89
IX.8. Les silicates.....	90
IX.9. Le gel de silice .....	91
IX.9.1. Définition.....	91
IX.9.2. Applications.....	91
IX.10. Les silicones.....	92
Chapitre X : Les métaux .....	93
X.1. Généralités .....	93
X.2. Propriétés physiques .....	93
X.3. Propriétés chimiques .....	95
X.4. Le sodium.....	96
X.4.1. Introduction.....	96
X.4.2. Fabrication du sodium.....	96
X.4.3. Les dérivés de sodium.....	97
X.5. L'aluminium.....	97
X.5.1. Etat naturel .....	97
X.5.2. Propriétés de l'aluminium .....	98
X.5.3. Obtention de l'aluminium .....	99
X.5.4. Utilisations de l'aluminium .....	99
X.6. Le fer .....	100
X.6.1. Etat naturel .....	100
X.6.2. Propriétés du fer .....	100
X.6.3. Fabrication du fer .....	102
X.6.4. Utilisation du fer .....	103

## Chapitre I : Tableau périodique

### I.1. Les éléments dans le tableau périodique :

#### I.1.1. Composition d'un atome



**Symbole :**  ${}^A_ZX$

**X :** Nom de l'élément chimique.

**Z :** Numéro atomique.

**A :** Nombre de masse.

L'atome neutre a une charge électrique globale nulle, ce qui conduit à la relation suivante simple :

$$\text{Nombre de protons} = \text{Nombre d'électrons} = Z$$

#### I.1.2. Couches et sous couches électroniques

##### I.1.2.1. Couches électroniques

Les électrons se déplacent sur des couches électroniques, caractérisées par leur nombre quantique principal  $n$ .

**$n$  :** Entier positif non nul. ( $n=1, 2, 3, \dots$ )

**Plus  $n$  est élevé, plus la couche est éloignée du noyau.**

##### I.1.2.2. Sous-couches électroniques

Chaque couche se subdivise en une ou plusieurs sous couches, dont la forme est caractérisée par le nombre quantique secondaire  $l$

**$l$  :** entier tel que :  $0 \leq l \leq n-1$

$l=0$ , sous couche de type s

$l=1$ , sous couche de type p

$l=2$ , sous couche de type d

### **Exemple**

Soit la couche  $n=2 \rightarrow l=0$

$\rightarrow l=1$

Donc la couche  $n=2$  est constituée de deux sous couches notées : (2s) et (2p).

### **I.1.2.3. Orientation des sous couches électroniques**

Une sous couche est formée d'une ou plusieurs orbitales caractérisées chacune par le nombre quantique magnétique  $m$ .

$m$  : entier tel que :  $-l \leq m \leq +l$

On peut associer à chaque orbitale une case quantique.

### **I.1.2.4. Spin d'un électron**

Tout électron est caractérisé par son nombre quantique de spin :

$S = \pm 1/2$

### **Résumé**

Les électrons se déplacent sur des orbites circulaires centrées sur le noyau. Toutes les orbites ayant même rayon constituent une couche électronique, chaque couche de rang  $n$  ne pouvant recevoir que  $2n^2$  é. Ces couches sont notés K, L, M, N,.....

- ✓ Couche K       $n=1$  :  $2n^2 = 2$  é
- ✓ Couche L       $n=2$  :  $2n^2 = 8$  é
- ✓ Couche M       $n=3$  :  $2n^2 = 18$  é
- ✓ Couche O       $n=4$  :  $2n^2 = 32$  é
- ✓ Couche K       $n=5$  :  $2n^2 = 50$  é

Il existe quatre nombres quantiques :

1. Nombre quantique principal **n**.
2. Nombre quantique secondaire **l**.
3. Nombre quantique magnétique **m**.
4. Nombre quantique de spin **s**.

### I.1.3. Quelques définitions

#### I.1.3.1. Couche de valence

La couche de valence d'un atome comprend les électrons correspondant aux niveaux d'énergie pour lesquels, dans la formule quantique **n** a la valeur la plus grande.

#### Exemple

Oxygène O, sa couche de valence est :  $2s^2 2p^4$   $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$

#### I.1.3.2. Valence d'un atome

La valence de l'atome est égale au nombre d'électron célibataire situés dans la couche de valence.

#### Exemple

Oxygène a la valence égale à 2.

#### I.1.3.3. Etat excité

Un état qui n'est pas l'état fondamental est un état de valence ou encore état excité, noté \*, qui est un état de plus haute énergie. En particulier, lorsque le nombre d'électron est égal ou inférieur à 4, l'atome qui participe à la formation d'une liaison se trouve en général dans un état où les électrons de valence se répartissent dans le nombre maximal de cases quantique **s** et **p**.

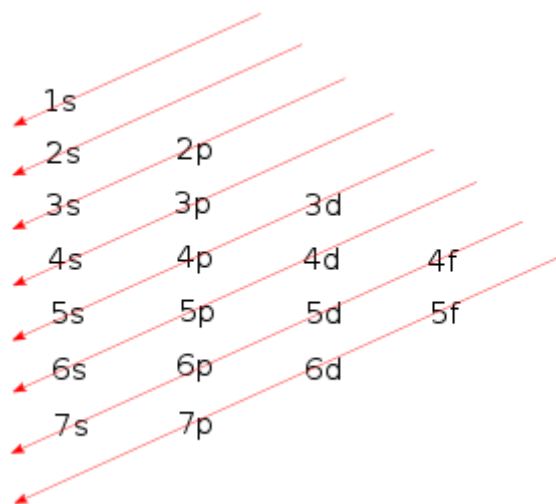
#### Exemples

- Carbone C :  $2s^2 2p^2$   $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\uparrow\ \square$  devient \*C :  $\uparrow$   $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$
- Bore B :  $2s^2 2p^1$   $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\ \square\ \square$  devient \*B:  $\uparrow$   $\uparrow\uparrow\uparrow\ \square$

### I.1.4. Règle de remplissage de couches et de sous-couches. Règle de Klechkowski

Les séquences successives de remplissage peuvent être repérées comme suit, dans une disposition linéaire.

1s, 2s2p, 3s3p, 4s3d4p, 5s4d5p, 6s4f5d6p, 7s5f6d7p



Les électrons doivent garnir le plus possible de cases quantiques avec un maximum de deux par case. L'intérêt des cases quantiques est de déduire le nombre d'électron célibataire ou appariés.

#### Exercice d'application

Atome de potassium.

1. Donnez la configuration électronique de l'atome de potassium ( $Z=19$ ). Justifiez le fait que le dernier électron a pour nombre quantique ( $n=4, l=0, m=0, s=1/2$ ).
2. Cet atome possède 20 neutrons, donnez son symbole.

#### Solution de l'exercice d'application

1. La configuration électronique de l'atome de potassium :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

Le dernier électron est sur une sous couche (4s), donc :  $n=4, l=0, m=0$  et enfin pour un é,  $s=1/2$ .

2. L'élément chimique potassium a pour symbole K.

$Z=19, N=20$ , donc  $A=39$  nucléons, d'où  ${}^{39}_{19}\text{K}$

## I.1.5. La classification périodique des éléments

### I.1.5.1. Historique

Au XIX<sup>-ème</sup> siècle, les chimistes essayèrent de trouver des analogies entre les espèces chimiques découvertes à l'époque. Puis, ils essayèrent de les classer et de les grouper par « familles » en fonction de leurs propriétés chimiques.

En 1865, « Newlands » propose concrètement une classification des éléments suivant l'ordre des masses atomiques croissantes, mais il ne sut pas imposer son point de vue.

En 1869, la classification proposée par « **Mendeleïev** » eut un succès considérable car il sut en tirer des prévisions.

- Il plaça les éléments en lignes et en colonnes de telle sorte que :
  - D'une ligne à l'autre et de gauche à droite, les masses atomiques aillent en croissant.
  - Les éléments d'une même colonne aient les propriétés chimiques en partie semblables.
- Cette classification contribua notablement au développement de la chimie moderne. Elle était géniale pour les raisons suivantes :
  - Mendeleïev laissa des cases vides et prédit la découverte d'éléments inconnus à l'époque ;
  - Il rectifia la place de certains éléments en affirmant que la masse atomique que leur avait attribuée était incorrect ;
  - La découverte non prévue de l'hélium et de l'argon (gaz rares, inertes du point de vue chimique) a conduit à la création d'une nouvelle colonne verticale, mais la classification périodique impliquant que d'autres gaz rares devaient exister, leur existence fut mise en évidence par la suite.

### I.1.5.2. Forme actuelle du tableau périodique

The diagram illustrates the periodic table with the following structure:

- Periods (Rows):** Labeled 1 to 7 on the left. Period 4 is also labeled 'Period'.
- Groups (Columns):** Labeled 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, and 8A at the top.
- Subshells:**
  - s-block (blue):** 1s, 2s, 3s, 4s, 5s, 6s, 7s.
  - d-block (purple):** 3d, 4d, 5d, 6d.
  - p-block (orange):** 2p, 3p, 4p, 5p, 6p.
  - f-block (teal):** 4f, 5f.
- Other elements:** Cr, Fe, La, Ac.
- Other labels:** Si, P.

Le tableau périodique est caractérisé par ses 07 lignes. Les éléments situés sur la même ligne constituent une *période*, leur couche de valence correspond à la même valeur de nombre quantique « n ». Les deux lignes décalées appartiennent à la sixième et la septième ligne respectivement. Elles sont disposées dans la partie inférieure du tableau parce que les éléments appartenant à ces deux périodes, leur structure se termine en *4f* et *5f*. Ainsi, au lieu de représenter un tableau de 32 colonnes, largeur contraignante, on le réduit à 18 colonnes grâce au décalage des 14 colonnes relatives aux sous-couches *f*.

Les colonnes sont particulièrement importantes car elles rassemblent des éléments de même famille ou encore groupe. Ce sont des éléments de propriétés analogues. Les éléments définis par une colonne ont la configuration électronique de leur couche externe identique.

### I.1.5.3. Désignation des groupes

On numérote les groupes (ou colonne) d'après le nombre d'é électrons de valence. Ces éléments, appelés « éléments de valence », sont responsables des propriétés chimiques.



On utilise les chiffres romains, on adjoint la lettre A pour les groupes principaux et la lettre B pour les éléments de transition. Pour ces derniers, les  $e$  de valence appartiennent à la couche  $n$  (soit  $ns$ ) et à la sous couche  $n-1$  soit  $(n-1)d$ .

On notera que le numéro du groupe dérive du nombre d' $e$  de valence.

Toutefois, les lanthanides et les actinides en raison de leurs similitudes horizontales se classent comme le premier d'entre eux, donc dans le groupe IIIB.

Par ailleurs, le nombre élevé des  $e$  de valence des éléments des colonnes 8, 9 et 10 entraîne des similarités entre l'ensemble des 09 éléments. On les rassemble dans un seul groupe et on les désigne par *triades*.

#### **I.1.5.4. Caractéristiques des périodes**

Les périodes ont des longueurs croissantes. Elles se regroupent par couples (sauf la première) et le nombre d'élément qu'elles contiennent obéit à une loi que nous allons déterminer. En effet toute période de rang  $n$  a une contenance fixée par les couches et sous couches suivantes (lorsqu'elles existent).

**$ns\ np\ (n-1)d\ (n-2)f$**

#### **I.1.5.5. Les métaux et les non métaux**

L'examen de la classification périodique permet de distinguer les métaux (éléments à gauche), des non métaux à droite. Les éléments de la colonne **0**, les gaz rares, sont considérés à part dans la mesure où ils ne sont ni des métaux, ni des non métaux.

En revanche, une zone intermédiaire de transition existe entre ces deux familles, cette zone est définie par les éléments : Bore B, Silicium Si, Germanium Ge, Arsenic As, Antimoine Sb...

**Tableau I.1.** Propriétés des métaux et non métaux

Propriétés	Métaux	Non métaux
Aspect	Brillant	Terne
Conduction de la chaleur	Bonne	Mauvaise
Conduction de l'électricité	Bonne	Mauvaise
Malléabilité	Oui	Non
Ductilité	Oui	Non
Tendance dans les réactions chimiques	Perte d'é (forme des cations)	Gain d'é (forme des anions)
Caractère des oxydes	Basique	Acide
Etat de la matière	Généralement solide	Solide, liquide, gaz
Point de fusion	Elevé	Peu élevé

### I.1.5.6. Périodicité des propriétés des éléments

A l'origine, ce sont les propriétés similaires qui ont amené les hommes de science à classer les éléments en groupes et en périodes.

#### I.1.5.6.1. Rayon atomique

Beaucoup de rayons métalliques et cationiques sont proches de 100 pm. Les rayons anioniques sont généralement plus grands et souvent proches de 200 pm.

Dans une même période, le rayon atomique diminue. Il augmente dans un même groupe. La diminution le long d'une période, comme du lithium au néon, est due à l'attraction croissante entre le noyau et les électrons avec l'augmentation de la charge nucléaire.

L'augmentation le long d'un groupe, comme du lithium au césium, est un résultat de l'occupation d'un nombre de plus en plus important de couches situées de plus en plus loin du noyau.

Les cations sont plus petits que leurs homologues atomes du fait de la perte d'un électron. Comme les rayons métalliques et pour les mêmes raisons, les rayons cationiques diminuent le long d'une période et augmentent le long d'un groupe. À l'inverse, les anions sont plus gros

que leurs homologues atomes : les électrons supplémentaires exercent un effet répulsif les uns sur les autres.

#### **I.1.5.6.2. Energie d'ionisation**

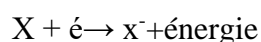
C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à l'atome. Il peut y avoir arrachement d'un premier électron, puis d'un deuxième, puis d'un troisième, ...etc. On parle alors de première, second, troisième ionisation, etc.

Sachant que plus le rang de la période est élevé, plus l'électron est loin du noyau, on peut prévoir une diminution de cette énergie le long d'une colonne, de haut en bas. Par contre, l'attraction du noyau augmente le long d'une période, donc l'énergie de première ionisation va croître.



#### **I.1.5.6.3. Affinité électronique**

L'affinité électronique d'un élément est l'énergie libérée par son atome quand il capte un électron.



Les affinités électroniques des atomes des halogènes sont supérieures à celles des autres éléments. Dans les atomes des halogènes, il y a une place libre dans les orbitales *p* de valence. Comme le montrent leurs énergies d'ionisation importantes, leur charge nucléaire retient fortement les électrons *p* ; il n'est pas surprenant qu'il y ait une grande affinité résiduelle pour un électron additionnel.

#### **I.1.5.6.4. Electronégativité**

L'électronégativité est une notion très utile en chimie qui permet de prévoir la réactivité des molécules. C'est autant un concept qu'une grandeur mesurable. L'électronégativité d'un élément quantifiée est la tendance que possède cet élément à gagner un ou plusieurs électrons. De façon générale l'électronégativité varie régulièrement dans le tableau de classification périodique ; elle croît de bas en haut et de gauche à droite.

Les cinq éléments les plus électronégatifs sont en haut à droite dans l'ordre décroissant :

F, O, N, Cl et Br. Ces évolutions peuvent être interprétées simplement en raisonnant sur la taille des atomes et sur leur position dans le tableau. Les atomes tendent à perdre ou à gagner des

électrons afin de prendre la structure du gaz rare le plus proche. Les éléments des colonnes de gauche sont électropositifs car il leur suffit de perdre un petit nombre d'électrons pour accéder à la configuration électronique du gaz rare qui précède. Ceux de droite sont électronégatifs car il leur suffit de capter un petit nombre d'électrons pour accéder à la configuration électronique du gaz rare qui suit.

Dans une même colonne le nombre d'électrons augmentant, la taille de l'atome croît vers le bas : ainsi les électrons périphériques sont moins retenus et tendent à partir plus aisément. L'électronégativité croît vers le haut du tableau.

### **Exercice d'application**

Dans chacune des paires suivantes, quel serait l'atome ou l'ion le plus volumineux :

- a. Ca, Ba                                      b. S, Na                      c.  $O_2^-$ ,  $F^-$   
d.  $S_2^-$ ,  $Se_2^-$                               e.  $Na^+$ , Ne.

### **Solution de l'exercice d'application**

a. C'est le baryum (Ba). Les deux éléments appartiennent à la même colonne, celle des alcalino-terreux. Ba est un élément de la sixième période et le calcium un élément de la quatrième période. On sait que les rayons augmentent le long d'une colonne. Les valeurs numériques pour ces deux atomes sont  $r_{Ba} = 217,4$  pm et  $r_{Ca} = 197,4$  pm.

b. C'est le sodium (Na). Le soufre et le sodium appartiennent à la même période, la troisième, avec le sodium ( $Z = 11$ ) à gauche du soufre ( $Z = 16$ ). On sait que les rayons atomiques diminuent le long d'une période. Les valeurs numériques pour ces deux atomes sont  $r_{Na} = 185,8$  pm et  $r_S = 103,5$  pm.

c. C'est  $O_2^-$ , car ce dianion a 8 protons et 10 électrons, tandis que  $F^-$  a 9 protons et 10 électrons. Par un simple effet électrostatique, la répulsion sera plus grande dans le cas de  $O_2^-$ , donc le rayon du dianion sera plus grand. Les valeurs numériques pour ces deux anions sont  $r_{O_2^-} = 140$  pm et  $r_{F^-} = 133$  pm.

d. C'est  $Se_2^-$ . Ce sont deux dianions appartenant à la même colonne. Se est un élément de la quatrième période et S est un élément de la troisième période, et on sait que les rayons ioniques augmentent le long d'une colonne. Les valeurs numériques pour ces deux anions sont  $r_{Se_2^-} = 198$  pm et  $r_{S_2^-} = 184$  pm.

e. C'est le néon (Ne), car ce dernier a 10 électrons et 10 protons. L'ion sodium a lui 10 électrons et 11 protons. L'attraction électrostatique sera plus forte dans le cas de l'ion sodium, donc le rayon du néon sera plus grand. Les valeurs numériques pour ces deux éléments sont  $r_{\text{Ne}} = 150$  pm et  $r_{\text{Na}^+} = 102$  pm.

## I.2. Caractéristiques de quelques familles d'éléments

### I.2.1. Les métaux alcalins

Les éléments de la colonne IA (sauf H) sont les métaux alcalins : Lithium, sodium, potassium, rubidium, césium et francium.

Au contraire des halogènes, ces atomes ont un électron de plus que le gaz inerte qui les précède immédiatement. Ils vont céder facilement cet électron. Ils sont donc très électropositifs.

De tous les alcalins, le césium et francium sont les plus gros, ce qui implique que ce sont eux qui retiennent le plus faiblement l'électron périphérique. Ce sont eux les plus électropositifs (électronégativité la plus faible de toutes : 0.7 dans l'échelle de Pauling).

Tous les alcalins sont des métaux gris-blanc mous (très ductiles), qui réagissent vivement avec l'humidité pour donner un hydroxyde alcalin MOH (base) suivant la réaction suivante :



On note M le métal.

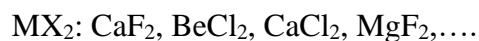
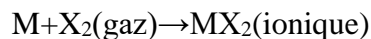
L'hydrogène H, en haut de la colonne, est moins électropositif que les alcalins, avec eux, il forme des **hydrures** (LiH, NaH,...), dans lesquels il est à l'état « H<sup>-</sup> », contrairement à son comportement plus habituel (H<sup>+</sup>). La valence des alcalins est **1**.

Avec les halogènes, les alcalins réagissent vivement pour donner des sels très stables, les halogénures alcalins, comme NaCl. Dans les sels formés, qui, dans les conditions habituelles, sont solides, les liaisons sont ioniques, formées par l'attraction électrostatique mutuelle de l'ion alcalin positif (Na<sup>+</sup>, par exemple) avec l'ion halogène négatif (Cl<sup>-</sup>, par exemple).

### I.2.2. Les alcalino-terreux

Dans la colonne IIA se trouve les métaux alcalino-terreux : Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. Tous ces éléments ont tendance à céder chimiquement 2é pour donner des ions (2<sup>+</sup>). Cette

électropositivité est légèrement plus faible que celle des alcalins, mais croît (leur électronégativité dé croît) du Be au Ba. Ils réagissent avec les halogènes pour former des composés ioniques solides, en général cubiques.



La réaction avec l'oxygène donne des oxydes basiques ioniques.



### I.2.3. Les métaux de transition

Dans la partie centrale se trouve les métaux de transition. Ce sont les éléments qui remplissent leur sous couche **d** la plus externe. Les groupes IIIB à IB (de la colonne de scandium à la colonne de cuivre) contiennent la plupart des métaux usuels en métallurgie.

La chrome Cr, le molybdène Mo et le tungstène W sont des métaux réfractaires (hauts points de fusion : 3300°C pour W). Le vanadium V, le niobium Nb et le tantale Ta sont un peu moins réfractaires. Le fer Fe, le cobalt Co, et le nickel Ni sont des solides ferromagnétiques en dessous de certaines température (point de Curie). Le cuivre Cu, l'argent Ag et l'or Au, métaux précieux, assez peu oxydable (Cu, Ag) ou pas du tout (Au), ont des couleurs caractéristiques : jaune pour l'or, légèrement jaunâtre pour l'argent et rouge pour le cuivre. Ce sont les meilleurs conducteurs électriques.

Le zinc Zn, le cadmium Cd, et le mercure Hg, ont des points de fusion bas et émettent beaucoup de vapeur métallique dès qu'on élève un peu la température.

A la charnière métaux/ non métaux se trouve les semi-conducteurs intrinsèques (dont la semi-conduction n'est pas due à des impuretés), silicium Si, germanium Ge.

### I.2.4. Les halogènes

Les éléments de la colonne VIIA : fluor, chlore, brome, iode, astate, constituent la famille des halogènes. Ils ont un proton de moins que le gaz rare suivant, donc aussi un électron de moins.

Ils ont une très grande réactivité chimique qui s'explique par leur très forte tendance à capter un électron pour acquérir la structure électronique du gaz rare qui suit, en formant facilement des ions négatifs de charge (-e), qui sont très stables : F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>,.....Ils sont donc électronégatifs. Le plus électronégatif de tous les éléments est le fluor ( $\chi=4$ , dans l'échelle de Pauling).

L'électronégativité diminue en descendant dans la colonne, c'est-à-dire au fur et à mesure que la taille de l'atome croît. Cela est due au fait que le rayon de l'ion négatif est de plus en plus grand, de F<sup>-</sup> à I<sup>-</sup>, l'électron supplémentaire est plus loin du noyau et donc lui est lié moins fortement.

Les halogènes sont facilement obtenus gazeux, à l'état de molécules diatomiques : F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, .... ;

Les gaz sont colorés et nocifs.

Tous se combinent avec l'hydrogène H pour donner les halogénures d'hydrogène : HF, HCl, HBr, HI qui sont gazeux et acides. On voit que leur valence (nombre de liaisons possibles avec H) est 1. En se liant à un autre atome, ils acquièrent ainsi un électron et augmentent leur stabilité. Ils réagissent fortement avec les éléments qui perdent facilement un électron (éléments électropositifs), comme les métaux alcalins (colonne IA) et alcalino-terreux (colonne IIA).

### **I.2.5. Le carbone et les éléments du groupe IVA**

C'est dans le groupe IVA (configuration des électrons de valence :  $ns^2np^2$ ) qu'on retrouve les deux éléments les plus importants sur la Terre : le carbone, élément fondamental de toute molécule essentielle à la vie, et le silicium, élément de base du règne minéral. On observe également, pour les éléments du groupe IVA, une variation du caractère métallique (comme pour les éléments du groupe IIIA) : le carbone est un non-métal typique ; le silicium et le germanium sont en général considérés comme des semi-métaux ; l'étain et le plomb sont des métaux.

Tous les éléments du groupe IVA peuvent former quatre liaisons covalentes avec des non-métaux, par exemple : Cf<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub>, GeBr<sub>4</sub>, SnC<sub>4</sub> et PbC<sub>4</sub>. Selon la théorie des électrons localisés, dans chacune de ces molécules tétraédriques, l'atome central est hybride  $sp^3$ .

Dans la croûte terrestre, on retrouve le *carbone* sous deux formes allotropiques, le graphite et le diamant. Le *silicium*, le deuxième élément le plus abondant dans la croûte terrestre, est un

semi-métal qu'on retrouve en grande quantité dans la silice et les silicates. Le *germanium*, un élément relativement rare, est un semi-métal qu'on utilise surtout dans la fabrication des semi-conducteurs destinés aux transistors et autres dispositifs électroniques. L'*étain* est un métal mou, argenté, qu'on peut laminier et qu'on utilise depuis des siècles dans divers alliages, comme le bronze (20% Sn ; 80% Cu), la soudure (33% Sn; 67% Pb) et l'étain à poterie (85% Sn; 7% Cu; 6% Bi; 2% Sb). L'étain existe sous trois formes allotropiques : *l'étain blanc*, stable à la température ambiante ; *l'étain gris*, stable a des températures inférieures à 13,2 °C ; *l'étain cassant*, stable à des températures supérieures à 161 °C.

### I.2.6. Les chalcogènes

Passons à la famille des chalcogènes : O, S, Se, Te, Po (colonne VIA). Ils ont tendance à capturer 2 é pour arriver à la structure électronique du gaz rare le plus proche. Bien que leur réactivité chimique soit plus faible que celle des halogènes, elle reste très élevée. Dans leur combinaison avec H, ils s'unissent à deux atomes H. On obtient H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te. La valence des chalcogènes est donc 2.

### I.2.7. Les pnictogènes

Les éléments du groupe VA (configuration des électrons de valence :  $ns^2np^3$ ) ont des propriétés chimiques très variées. Comme pour les autres groupes, on constate que le caractère métallique de ces éléments augmente avec le numéro atomique, ce que reflète la valeur de leur électronégativité. Les non-métaux azote et phosphore peuvent accepter trois électrons pour former, avec des métaux réactifs, des anions trivalents dans des sels, comme le nitrure de magnésiums, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, et le phosphure de béryllium, Be<sub>3</sub>P<sub>2</sub>.

Le *bismuth* et l'*antimoine* ont un caractère plutôt métallique, ils cèdent facilement leurs électrons pour former des cations. Ces éléments possèdent tous cinq électrons de valence, cependant, l'arrachement de tous ces électrons exige une telle quantité d'énergie qu'il n'existe aucun composé ionique qui contienne des ions Bi<sup>5+</sup> ou Sb<sup>5+</sup>. On connaît toutefois trois penta halogénures (BiF<sub>5</sub>, SbCl<sub>5</sub> et SbF<sub>5</sub>). Mais ce sont des composés moléculaires plutôt que des composés ioniques.

Les sels composés d'ions Bi<sup>3+</sup> ou Sb<sup>3+</sup> sont assez répandus. Une fois dissous dans l'eau, ces sels produisent des cations hydratés très acides.



Les éléments du groupe VA peuvent également former des molécules ou des ions qui font intervenir trois, cinq ou six liaisons covalentes. On retrouve ainsi trois liaisons dans  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NF}_3$  et  $\text{AsCl}_3$ .

Tous les éléments du groupe VA, à l'exception de l'azote, peuvent former des molécules qui contiennent cinq liaisons covalentes (de formule générale  $\text{MX}_5$ ). L'azote ne peut pas former de telles molécules à cause de la petite taille de son atome et de l'absence d'orbitales  $d$ .

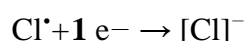
### I.3. La liaison chimique

#### I.3.1. Les liaisons chimiques fortes

Il existe trois types de liaisons chimiques fortes : la liaison ionique, la liaison covalente et la liaison métallique.

##### I.3.1.1. Liaisons ioniques

La liaison ionique se rencontre dans les composés des éléments très électropositifs, comme les alcalins, liés à des éléments très électronégatifs, comme les halogènes (exemple  $\text{NaCl}$ ). Il y a transfert intégral d'électrons d'un élément vers l'autre, le premier prend la structure du gaz rare qui le précède ; le second prend la structure du gaz rare qui le suit. Il se forme des ions de signe contraire. On peut écrire :



##### I.3.1.2. Liaisons covalentes

Dans la théorie classique de Lewis, la liaison est formée par la mise en commun d'électrons afin d'atteindre pour chaque atome la structure du gaz rare suivant. Il y a deux mécanismes :

– *Mise en commun partagée : liaison covalente*

– *Mise en commun unilatérale : liaison dative*

Dans le cas des molécules diatomiques à noyaux identiques comme  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{Cl}_2$ , les deux atomes ont la même énergie d'ionisation et la même affinité électronique. Les propriétés de ces molécules montrent qu'il y a un partage symétrique d'électrons entre les deux noyaux. La formation et la stabilité de ces molécules symétriques découlent d'une mise en commun à part égale d'électrons de valence et, à cause de cela, elles sont considérées comme des exemples de

liaison covalente. On peut dire donc que les deux électrons appartiennent à la molécule entière, plutôt qu'à l'un ou l'autre des noyaux.

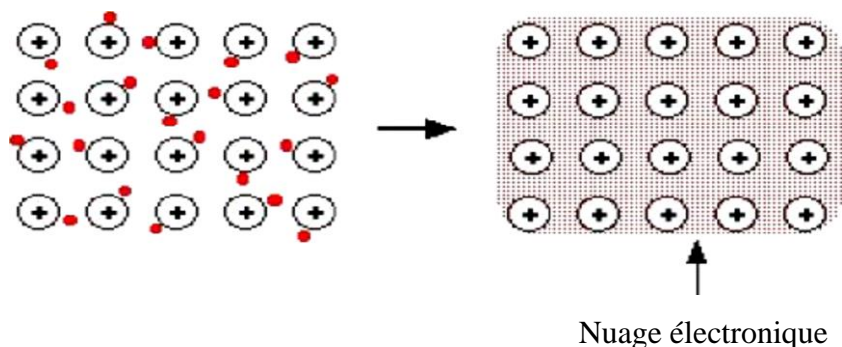
Les 2 électrons se répartissent symétriquement autour des 2 noyaux.

Une liaison dative peut se constituer entre 2 atomes dont l'un possède un doublet (atome donneur) et l'autre une lacune (atome accepteur). Le doublet du premier occupe la lacune de l'autre. La liaison obtenue est strictement une liaison covalente et sera traitée par la suite sans distinction ; seul son principe de formation diffère. Une fois formée, elle est indiscernable des autres. Toutefois, afin de faciliter la lisibilité des diagrammes de Lewis, on la note par une flèche.

### **I.3.1.3. Liaison métallique**

La liaison métallique est assurée par la mise en commun des électrons périphériques de tous les atomes constituant le cristal métallique. Les électrons de valence sont totalement délocalisés dans tout le volume du métal. Ce « gaz électronique » crée ainsi une sorte de liaison communautaire entre tous les ions positifs fixés aux nœuds du réseau. Les électrons délocalisés peuvent circuler en liberté dans le métal sans toutefois pouvoir le quitter, car il est entouré d'une barrière de potentiel qui repousse les électrons arrivant à la surface. C'est cette libre mobilité des électrons entre les noyaux d'atomes métalliques positifs qui fait que les métaux sont de bons conducteurs de chaleur et d'électricité. Ainsi, c'est le nombre d'électrons mis en commun entre les atomes métalliques qui assurera la force de la liaison. Plus un atome métallique possède d'électrons de valence à mettre en commun avec les autres atomes de métal, plus la liaison métallique sera forte, le métal sera dur et la température de fusion et d'ébullition seront élevées.

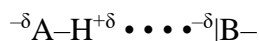
On peut décrire le métal comme un assemblage d'ions positifs baignant dans un nuage électronique faible et dont les électrons sont facilement mobiles, d'où la grande conductivité électronique des métaux.



### I.3.2. Les liaisons chimiques faibles

#### I.3.2.1. Liaison hydrogène

La liaison hydrogène (ou liaison H) est une interaction électrostatique entre deux molécules via un atome d'hydrogène. Ce dernier, lié de façon covalente à un atome A électronégatif, est polarisé positivement. Il interagit avec un atome B d'une molécule voisine B électronégatif, est polarisé négativement et porteur d'au moins un doublet libre. On représente la liaison H par un pointillé :



A et B sont généralement l'un des trois atomes : N, O ou F.

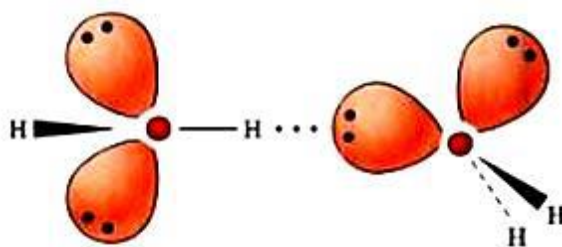
#### Exemple

Au sein du fluorure d'hydrogène, il s'établit :



#### Caractéristiques

- ✓ La longueur H  $\cdots \cdots$  B est de l'ordre de 100 à 200 pm, soit une longueur totale A-H  $\cdots \cdots$  B de 200 à 300 pm.
- ✓ L'énergie d'interaction est comprise entre 10 et 50 kJ.mol<sup>-1</sup>.
- ✓ La liaison H peut être non linéaire, mais la configuration linéaire A-H  $\cdots \cdots$  B est la plus stable.
- ✓ La liaison H peut être intermoléculaire ou intramoléculaire.
- ✓ La liaison H est très sensible à l'élévation de température.



*Liaison hydrogène entre deux molécules d'eau.*

### I.3.2.2. Liaisons de Van Der Waals

Dans une molécule, la cohésion des atomes de la molécule est assurée par les liaisons covalentes. La cohésion des liquides, celle des solides moléculaires (cristal de diiode par exemple) s'explique par l'**existence d'interactions qui s'exercent à faible distance**. Ces interactions sont aussi responsables de l'organisation structurale des molécules biologiques, comme les protéines, qui ont une structure en hélice. Elles participent aussi à la cohésion des macromolécules constituantes des polymères par exemple.

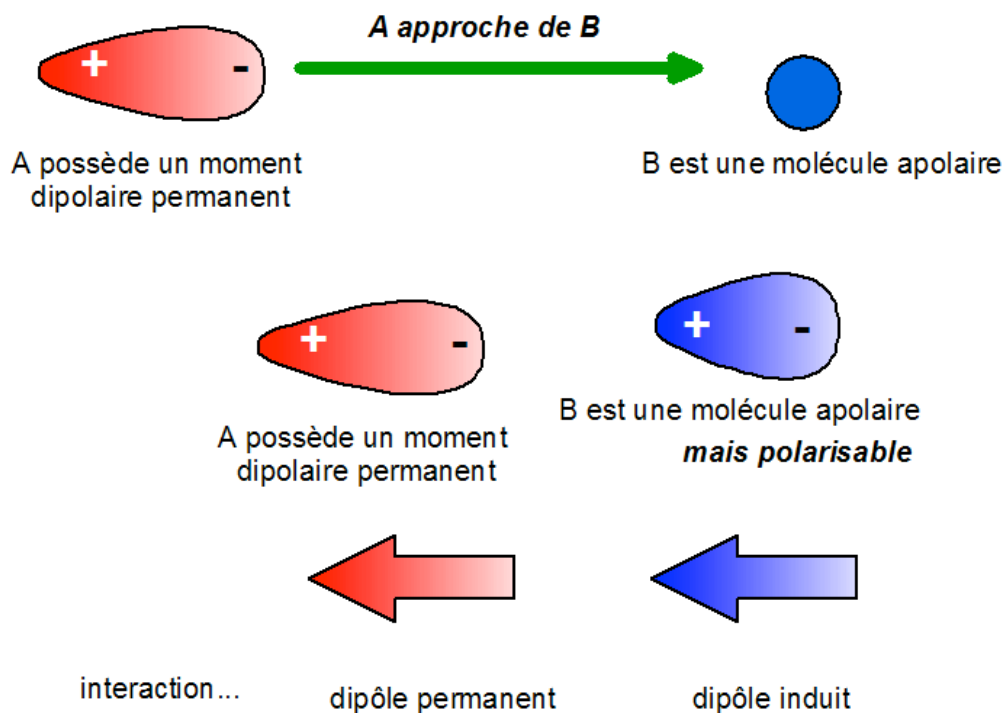
Ces Interactions qui s'exercent à faible distance sont désignées sous l'appellation d'interactions de Van Der Waals.

Les liaisons de Van der Waals rassemble trois contributions distinctes :

**Dipôle-dipôle** : C'est une interaction entre des molécules présentant des dipôles permanents. Ces dipôles vont interagir les uns sur les autres comme des charges électriques ordinaires de façon à ce que les attractions entre une région plus riche en électrons ( $\delta^-$ ) et une région plus pauvre en électrons ( $\delta^+$ ) soient maximales et les répulsions ( $\delta^-$ ) ( $\delta^-$ ) et ( $\delta^+$ ) ( $\delta^+$ ) soient minimales. Il en résulte ainsi une interaction intermoléculaire dite de **Keesom**.

Cette interaction est autant plus forte que les moments dipolaires des deux molécules sont grands, l'interaction est plus forte lorsque les moments sont très polaires.

**Interaction liée à la création d'un dipôle induit** : Des molécules polarisées créent autour d'elles un champ électrique qui polarise des molécules initialement neutres à leur contact. Il y aura alors déformation de la partie non polaire de la molécule c'est-à-dire création d'une polarisation induite à l'approche du dipôle permanent. Cette interaction dipôle permanent-dipôle induit est appelée force de **Debye**.



Cette interaction est d'autant plus grande que la molécule B est polarisable.

Cette interaction est celle que l'on a entre la molécule polaire H<sub>2</sub>O et la molécule non polaire Cl<sub>2</sub>.

**Force Ion-dipôle** : C'est l'interaction entre un ion positif ou négatif et une molécule polaire

#### I.4. Polarisation d'une liaison

La polarisation d'une liaison est étroitement liée à la différence d'électronégativité des atomes liés entre eux. Plus la différence est importante, plus la liaison est polarisée.

##### I.4.1. Liaison polaire

Une liaison est polaire, si la différence des électronégativités des atomes formant la liaison n'est pas nulle, créant ainsi une dissymétrie du nuage électronique. En effet, l'atome le plus électronégatif attire vers lui le doublet de la liaison, acquérant un excédent de charge négative noté  $-\delta$ , tandis que l'autre atome, le moins électronégatif, se retrouve avec un déficit de charge noté  $+\delta$ , bien entendu l'ensemble reste électriquement neutre.

### Exemple



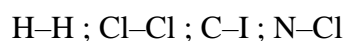
Il est possible de conclure si une liaison est polarisée :

- En calculant la différence d'électronégativité entre les deux atomes liés ( $0,4 < |\Delta\chi| < 1,7$ ) ;
- En vérifiant la présence de charges partielles associées aux atomes liés ;
- En vérifiant que la liaison est associée à un moment dipolaire non nul.

### **I.4.2. Liaison apolaire**

Une liaison est apolaire, si la différence des électronégativités des atomes formant la liaison est nulle, créant ainsi une symétrie du nuage électronique. Cette liaison est purement covalente.

### Exemple



Par conséquent une liaison entre deux atomes est non polarisée si ces deux atomes sont identiques ou ont une électronégativité proche.

### **I.4.3. Polarisabilité**

La polarisabilité (d'un atome, d'un ion ou d'une molécule) décrit la tendance de cet édifice à se polariser sous l'effet d'un champ électrique. Ainsi, une molécule comme  $\text{I}_2$  (diiode) ne possède pas de moment électrique permanent, mais le voisinage d'une charge positive par exemple "aspirera" le nuage électronique, créant dans la molécule une zone de charge partielle négative. Ces **dipôles induits** jouent eux aussi un rôle dans la cohésion intermoléculaire.

Le moment dipolaire induit est proportionnel au champ électrique ressenti, la constante de proportionnalité étant la polarisabilité  $\alpha$ .

Les molécules, ions... les plus polarisables sont ceux qui sont riches en électrons et possèdent des OA vacantes peu élevées en énergie. Si l'on se limite aux anions, on obtient :

- ✓ Les anions les plus chargés sont les plus polarisables ( $\alpha(\text{S}^{2-}) > \alpha(\text{Cl}^-)$ ),
- ✓ La polarisabilité augmente quand on descend dans une colonne ( $\alpha(\text{I}^-) > \alpha(\text{Cl}^-) > \alpha(\text{F}^-)$ ).

## I.5. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires

### I.5.1. Énergie d'un électron

Noyau et électron sont en interaction : l'électron possède donc une énergie  $E$ , qui dépend de la distance électron-noyau. On peut montrer que  $E < 0$ . Plus l'électron se trouve sur une sous-couche éloignée, plus l'interaction est faible et donc plus  $|E|$  est faible.

### I.5.2. Quantification de l'énergie

Les électrons se trouvent sur des sous-couches, donc à des distances bien déterminées du noyau,  $E$  ne prend que des valeurs bien déterminées. L'énergie  $E$  est quantifiée.

### I.5.3. Diagramme énergétique

Les niveaux d'énergie permis peuvent se représenter graphiquement.  $E$  dépend des nombres quantiques  $n$  et  $l$ , mais il existe des cas particuliers où  $E$  ne dépend que de  $n$  (exemple : l'hydrogène).

La plupart du temps, un atome est dans son état fondamental, qui est l'état pour lequel les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas ; autrement, l'état de l'atome est appelé *état excité*.

### I.5.4. Bilan d'énergie

Lorsqu'un atome reçoit exactement la quantité d'énergie permettant à un de ses électrons de la couche de valence de passer à un niveau d'énergie supérieure, il y a *transition électronique*.

*Lors du retour à un niveau d'énergie inférieur*, la transition électronique se fait par émission d'un photon, qui est émis avec l'énergie perdue par l'atome.

La durée de l'état excité est toujours très brève. Un atome cherche toujours à retrouver son état fondamental.

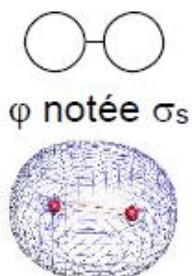
### I.5.5. Représentation symbolique des OM construites à partir des OA

Un segment représente « la liaison » (attention ce n'est pas un doublet comme dans une représentation selon Lewis), chaque extrémité du segment est représentée avec la forme générale de l'OA apportée par l'atome concerné, d'une taille relative au coefficient qui lui est attribué dans l'OM.

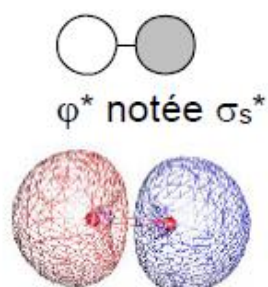
Un jeu de hachure de couleur indique le signe identique ou pas du coefficient, de même que les changements de signe de la fonction d'onde atomique.

**Exemples**

Supposons que les OA de valence de A et B (rappel : identiques) soient des orbitales ns. La forme circulaire (symétrie sphérique) est utilisée pour les représenter :

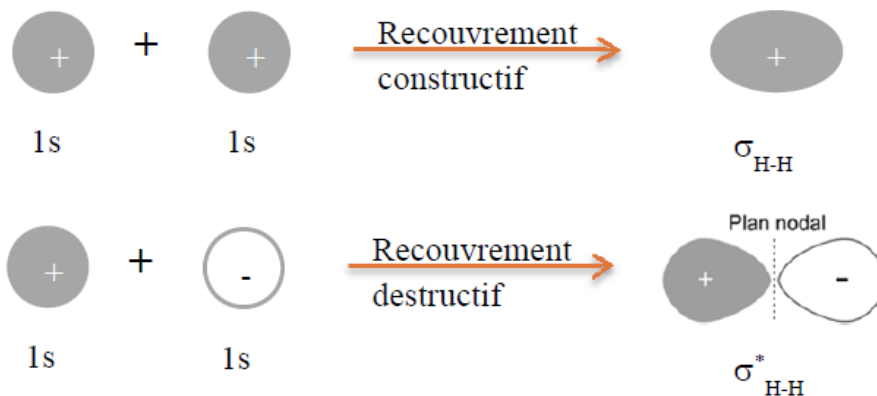


LIANTE => **forte densité**  
entre les atomes



ANTI liante => **plan nodal**  
entre les atomes, perpendiculaire à la  
liaison

**En résumé**, l'OM liante est obtenue si les lobes de même signe se recouvrent, l'OM antiliante lorsque les lobes de signe opposé se recouvrent => plan nodal.



**Construction des OM de H<sub>2</sub>**



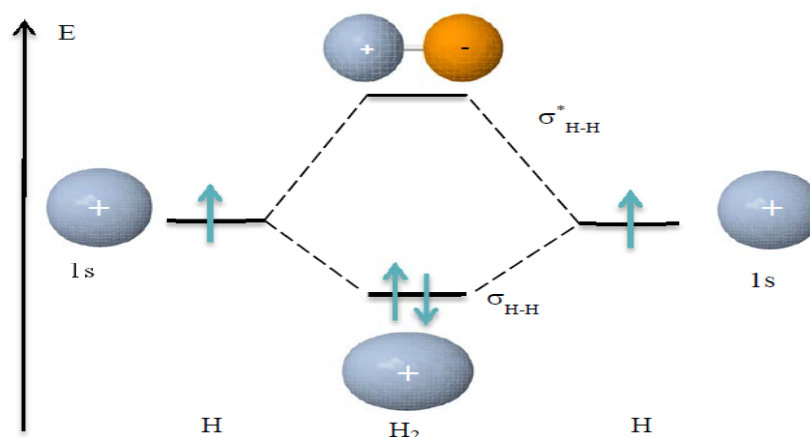


Diagramme énergétique de H<sub>2</sub>

### I.5.6. Remplissage des OM par les électrons

On considère les électrons contenus dans toutes les OA sources (OA de valence) et on applique les règles de Pauli, Hundt, et par énergie croissante pour remplir ces orbitales.

Dans H<sub>2</sub>, les 2 électrons sont donc à un niveau d'énergie plus bas que dans les 2 atomes isolés : spontanément, deux atomes de H se lient pour former la molécule H<sub>2</sub>. La configuration électronique de H<sub>2</sub> s'écrit :  $\delta s^2$

#### Analyse

L'OM liante est proche en énergie de l'OA la plus basse en énergie, et l'OM antiliante est plus proche en énergie de l'OA la plus élevée en énergie.

Par ailleurs, l'OM liante présente un coefficient plus élevé pour l'OA dont elle est proche en énergie. On dit que la contribution de l'OA dans cette OM est plus forte. Physiquement, cela veut dire que la densité de probabilité de présence de l'électron est plus élevée du côté de l'atome à l'OA la plus basse en énergie, c'est-à-dire du côté de l'atome le plus électronégatif.

L'OM liante est plus proche en énergie de l'OA la plus basse et donc plus développée sur l'atome le plus électronégatif. C'est la justification des liaisons polarisées.

On appellera OM non liante une OM dont l'énergie est très proche ou identique à l'énergie initiale d'au moins une des OA en interaction. Les électrons situés sur une telle OM ont un état d'énergie très peu modifié par rapport à leur état atomique et ne contribuent pas à la stabilisation du système dans son état lié.

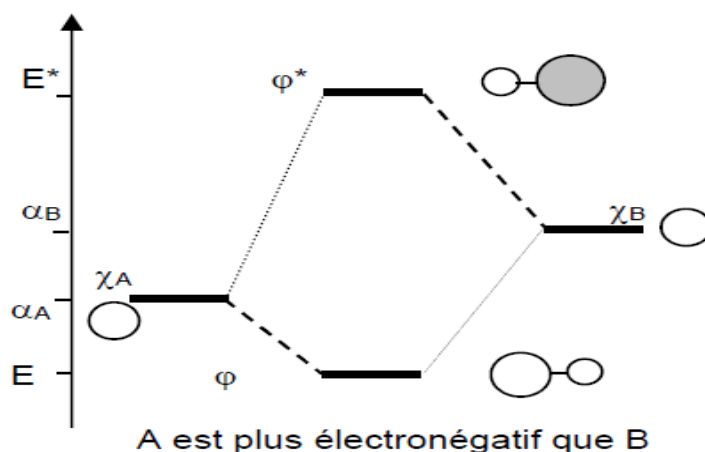


Diagramme énergétique de AB

## I.6. Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

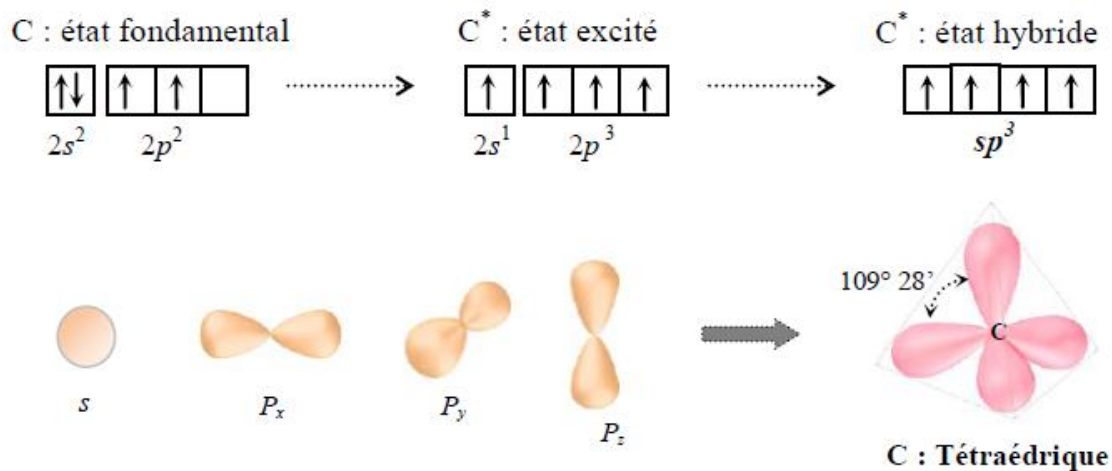
Cette théorie permet de décrire les orbitales atomiques (OA) qui interviennent pour le partage des électrons de valence, et par conséquent la formation de la liaison. En effet, les OA de valence de l'atome central se combinent pour former de nouvelles orbitales mixtes appelées aussi orbitales hybrides, qui rentrent en jeu pour la formation de la liaison.

### I.6.1. Hybridation $sp^3$

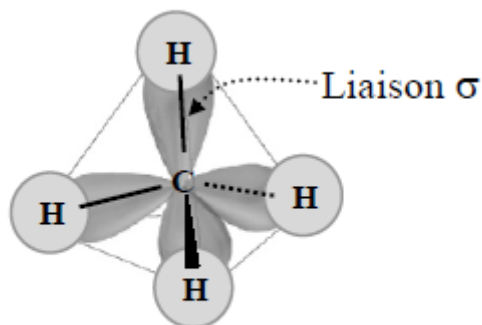
Elle résulte de l'hybridation (combinaison) de 1 OA  $s$  et de 3 OA  $p$

#### Exemple : $CH_4$

Dans cette molécule de méthane, il se forme 4 liaisons identiques C–H. Ce processus ne peut s'effectuer que par la présence de quatre orbitales identiques. En effet, l'orbital de valence  $s$  s'hybride avec les trois orbitales  $p$  ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) donnant ainsi des orbitales hybrides identiques :  $sp_x p_y p_z \equiv sp^3$ . La position de ces orbitales, les unes par rapport aux autres, adoptent une géométrie d'un tétraèdre équilatéral, avec des angles entre les axes de  $109,5^\circ$ . L'hybridation ainsi obtenue présente une forme tétraédrique ou tétragonale.



Le recouvrement axial des quatre orbitales hybrides  $sp^3$  du carbone et l'OA  $1s$  de l'hydrogène forme 4 OM (orbitale moléculaire)  $\equiv$  4 liaisons  $\delta$ .

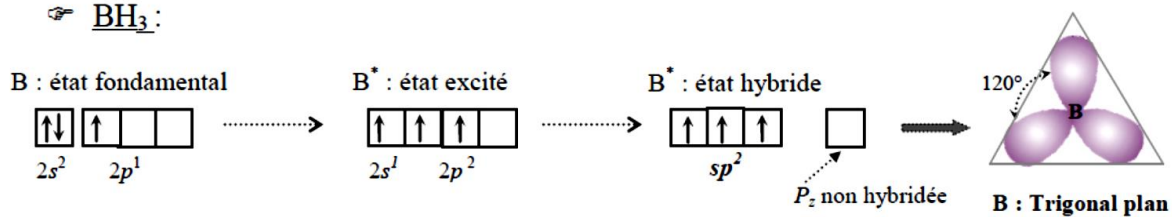


### I.6.2. Hybridation $sp^2$

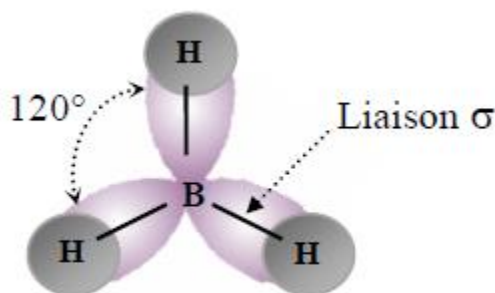
Elle résulte de l'hybridation de 1OA  $s$  avec 2 OA  $p$ . Cette hybridation correspond à un recouvrement entre trois orbitales et donne lieu à des orbitales hybrides identiques  $sp^2$ . La position de ces orbitales, les unes par rapport aux autres, adoptent une géométrie d'un triangle équilatéral, avec des angles entre les axes de  $120^\circ$ . L'hybridation ainsi obtenue présente une forme géométrique trigonale.

**Exemple :  $BH_3$**

☞  $BH_3$  :



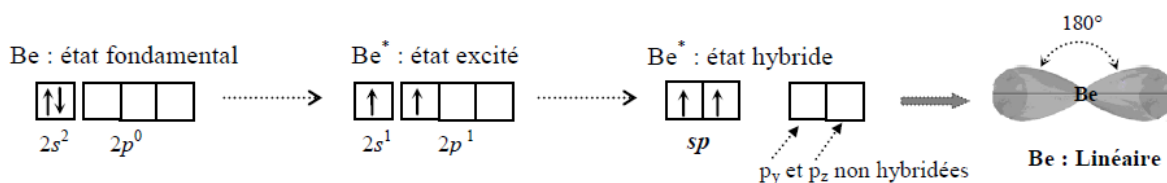
Le recouvrement axial des trois orbitales hybrides  $sp^2$  du bore et l'OA  $1s$  de l'hydrogène forme 3 OM  $\equiv$  3 liaisons  $\delta$ .



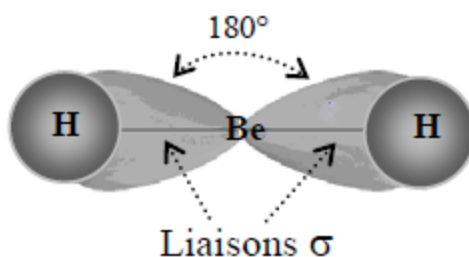
**I.6.3. Hybridation  $sp$**

Elle résulte de l'hybridation de 1OA  $s$  et de 1 OA  $p$ . La position de ces orbitales, les unes par rapport aux autres, adoptent une géométrie linéaire, avec des angles entre les axes de  $180^\circ$ .

**Exemple :  $BeH_2$**



Le recouvrement axial des deux orbitales hybrides,  $sp$  du béryllium et l'OA  $1s$  de l'hydrogène forme 2 liaisons  $\delta$ .



### I.6.4. Hybridation $sp^d$

Ce type d'hybridation est généralement rencontré chez les  $d$  éléments, en faisant participer l'orbitale  $d$ . De sorte que les orbitales  $d$  s'hybrident avec celles de  $s$  et  $p$  pour donner des orbitales hybrides identiques. Cette hybridation est à la base de la formation des complexes comme par exemple  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (hybridation  $d^2sp^3$  sous forme octaédrique).

#### Important et à retenir

Il nous est possible de connaître l'hybridation d'une molécule à partir de sa géométrie AX $m$ En (V.S.E.P.R), la procédure est la suivante :

- $m + n = 2$  → Hybridation de 1 OA «  $s$  » et 1 OA «  $p$  » → Hybridation :  $sp$
- $m + n = 3$  → Hybridation de 1 OA «  $s$  » et 2 OA «  $p$  » → Hybridation :  $sp^2$
- $m + n = 4$  → Hybridation de 1 OA «  $s$  » et 3 OA «  $p$  » → Hybridation :  $sp^3$

## Chapitre II : Les complexes

### II.1. Définition

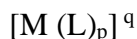
Un complexe est un atome ou ion métallique central auquel sont liés des espèces chimiques, par coordination, appelées *ligands* (ou coordinats). Ce sont les ligands qui fournissent la paire d'électrons permettant la liaison.

### II.2. Ligand

Les ligands doivent posséder au moins une paire d'électrons non liants. Ils peuvent être identiques ou non.

### II.3. Structure des complexes de coordination

La formule chimique d'un complexe est habituellement mise entre crochets.



Avec : **M**: formule chimique de l'ion central ;

**L**: formule chimique du ligand ;

**p**: Indice de coordination ;

**q**: Charge totale de complexe ( charge de l'espèce chimique centrale+ somme des charges des ligands).

### II.4. Nomenclature

De nombreux ions complexes comme, par exemple, l'ion ferrocyanure,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , ont des noms qui décrivent assez bien leur composition. Cependant, la synthèse d'ions complexes plus compliqués a nécessité l'élaboration d'une nomenclature systématique.

Les règles suivantes suffisent à nommer beaucoup de complexes courants.

**Noms des ligands** : on donne aux coordinats les noms indiqués dans le tableau ci-dessous.

<b>Coordinat</b>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	O <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	[C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	[SO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	CO
<b>Nom</b>	Aqua	Amine	Oxo	Chloro	Cyano	Hydroxo	Oxalato	Sulfato	Carbonyl

Les noms des coordinats anioniques se terminent par *o*. Pour les coordinats neutres, on utilise le nom de la molécule. Seuls font exception à la règle, l'eau, l'ammoniac, l'oxyde de carbone et le monoxyde d'azote.

Les ligands sont cités dans l'ordre alphabétique, quelle que soit leur charge, avant le nom de l'atome central. Les préfixes grecs *di*, *tri*, *tétra*, etc. indiquent le nombre de ligands identiques.

**Terminaison des noms des entités de coordination** : la dénomination du complexe se termine par le nom de l'atome centrale accompagné de son degré d'oxydation. Pour les complexes anioniques, on ajoute la terminaison *-ate*. Aucune terminaison ne distingue les complexes cationiques ou neutres.

### Exemples

- ✓  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  : ion diammineargent(I) ;
- ✓  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$  : triamminetrinitritocobalt(III) ;

Quant au nom du composé de coordination complet, il sera le suivant :

- ✓  $\text{K}_4[\text{FeCN}_6]$  : hexacyanoferrate (II) de potassium.

## II.5. Propriétés des complexes

Les métaux de transition se caractérisent par la présence d'une sous couche « d » incomplète, la classique règle de l'octet valable en chimie organique est ici remplacée par la règle dite des 18 é.

Ainsi, le titane et les métaux de transition de la même période chercheront à atteindre la configuration du gaz rare qui se situe à la fin de la période considérée (krypton). Pour se faire, ils devront compléter leurs sous couches 3d, 4s et 4p, ce qui nécessite :  $10+2+6=18$  é.

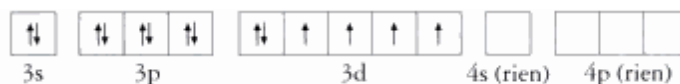
En général, la structure électronique d'un atome de métal de transition isolé est du type :  $(n-1)d^x ns^2$  à quelques exceptions près comme le chrome ( $3d^5 4s^1$ ). Conventionnellement, on place toutefois tous les électrons de valence dans la sous couche **d**, et on dit le métal est  **$d^{x+2}$** .

## II.6. Etude de liaison chimique dans les complexes et hybridation

### Exemple de structure

Envisageons en détail la structure de l'ion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

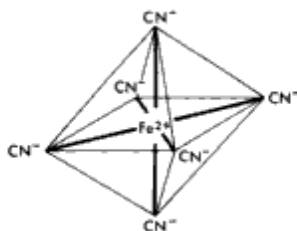
L'ion cyanure  $\text{CN}^-$  dispose d'électrons. L'ion  $\text{Fe}^{2+}$  ( $Z=26$ ) a pour configuration électronique des dernières couches :



Il est évident que le fer ne peut pas fournir des électrons, mais par contre, il peut accepter 12 é fournis par 6 ions  $\text{CN}^-$  formant 6 liaisons datives. Il faut donc 6 orbitales vides. En présence de ces donneurs d'électrons, appelés ligands, il apparait le phénomène suivant :

- Les électrons de 3d sont regroupés en paires dans les orbitales d ;
- Il reste alors 2 orbitales d libres ;
- Il se forme une hybridation  $d^2sp^3$  (liaisons identiques) entre les 2 orbitales 3d libres et les orbitales 4s et 4p ;
- L'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est au centre d'un octaèdre dont les six sommets sont occupés par  $\text{CN}^-$ . L'ensemble constitue l'ion complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

On masque ainsi, par les ligands ( $\text{CN}^-$ ) l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  et on crée une structure électronique où des orbitales hybridées  $d^2sp^3$  assurent 6 liaisons FeCN identiques.



*Ion complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .*

## II.7. La théorie du champ cristallin (Développée aux alentours de 1930).

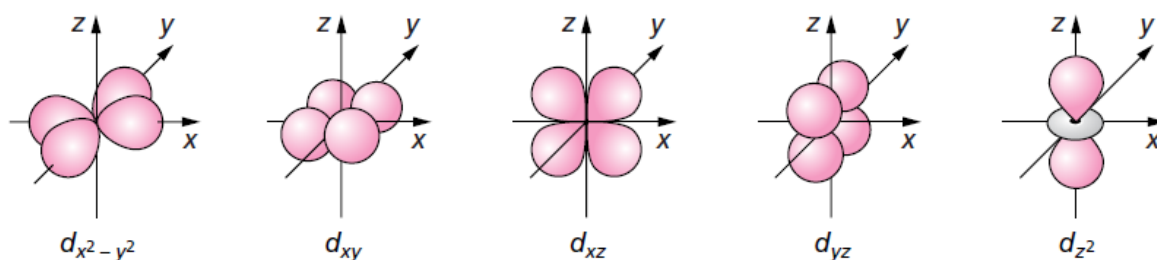
Plusieurs propriétés particulières de complexes des blocs d (et f) résultent du fait que, dans le complexe, l'ion métallique central est généralement non sphérique en raison de l'occupation partielle des orbitales de valence. Les ions métalliques possédant une des configurations électroniques incomplètes possibles allant de  $d_1$  à  $d_9$  et de  $f_1$  à  $f_{13}$  auront une surface irrégulière qui interagira différemment avec les ligands entrants, selon la direction à partir de laquelle ces derniers approcheront le métal. Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal central et les ligands, c'est à dire une interaction ionique.

### \*Levée de dégénérescence des orbitales d

La théorie du champ cristallin est un modèle purement électrostatique qui prend en compte la répulsion entre les électrons  $d$  du centre métallique et les électrons des ligands. Au départ, les

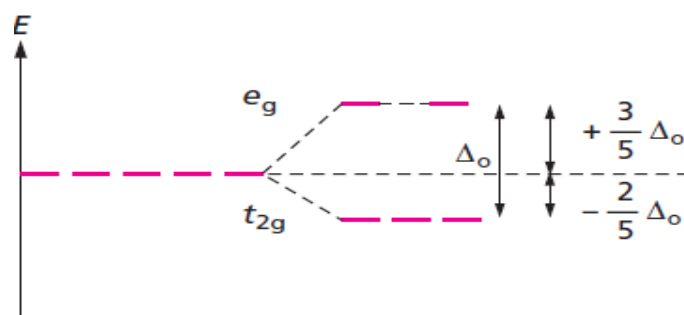


ligands sont éloignés à l'infini de l'ion métallique ; lorsqu'on les rapproche, l'attraction électrostatique assure la stabilité du complexe. Toutefois, les orbitales  $d$  du métal sont déstabilisées par la répulsion exercée par les électrons des ligands. Mais elles ne le sont pas toutes de la même manière : alors que dans l'ion libre (symétrie sphérique) les 5 orbitales  $d$  sont dégénérées, il n'en est donc plus de même dans un complexe.



### II.7.1. Champ cristallin octaédrique

Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales  $d$  sont dégénérés (même énergie). Sous l'effet d'un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité  $\Delta E$ . Maintenant, si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales  $d$  du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales  $d$  ne sont donc plus équivalentes vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence. Les propriétés dépendront de la nature de l'orbitale occupée par les électrons.



*Niveaux d'énergies dans un Champ cristallin octaédrique*

### II.7.2. Champ cristallin tétraédrique

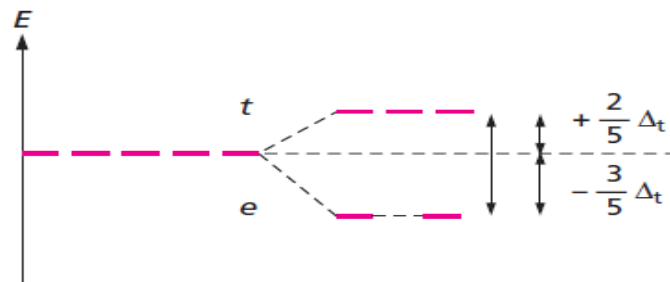
Le cation  $An^+$  est cette fois placé au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont encore occupés par les ligands. Les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  vont de nouveau former un niveau  $e$  qui est

doublement dégénéré. Pour les mêmes raisons de symétrie, les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  vont constituer un niveau  $t_2$  qui est triplement dégénéré. Par exemple, l'orbitale  $d_{xy}$ , étant plus proche du ligand, fera l'objet d'une répulsion électronique de la part de  $L_1$ . Il en résulte une déstabilisation du niveau d'énergie correspondant, ce qui provoque en retour la stabilisation de celui qui est lié à l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$

Ainsi le niveau  $t_2$  est déstabilisé et le niveau  $e$  stabilisé : il y a une inversion des niveaux par rapport au champ octaédrique. Comme aucune orbitale  $d$  ne pointe ici directement vers les ligands, la répulsion ligand orbitale est plus faible que pour un champ octaédrique. L'éclatement  $\Delta_t$  du champ cristallin tétraédrique est donc inférieur à celui observé en champ octaédrique. Dans la pratique, une bonne approximation consiste à admettre que :

$$\Delta_t = 4/9 \Delta_0$$

Il en résulte que l'éclatement  $\Delta_t$  du champ cristallin tétraédrique n'est pas en général assez élevé pour forcer les électrons à s'apparier, et les configurations à spin faible sont rarement observées.



*Niveaux d'énergies dans un Champ cristallin tétraédrique*

## Chapitre III : Hydrogène

### III.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.

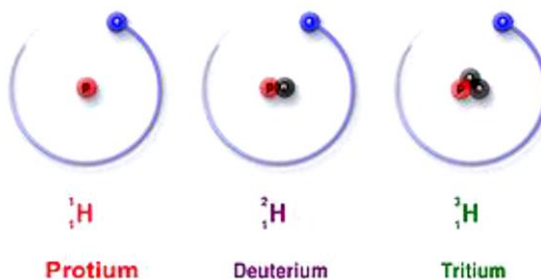
### III.2. Isotopes de l'hydrogène

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 lourds, 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 deutérée HDO (eau semi-lourde).
- Le tritium  $^3H$  (ou T), présent seulement en quantité infime dans l'hydrogène naturel (un atome de tritium pour 1018 atomes d'hydrogène). Le noyau est constitué d'un proton et de deux neutrons, il est radioactif et se transforme en  $^3He$  par émission d'un électron.

- 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.



### *Isotopes de l'hydrogène*

### III.3. 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  $\text{H}^+$  ne peut se former au cours d'une réaction chimique de la même façon que l'ion  $\text{Na}^+$  ou tout autre alcalin.

### III.4. Propriétés générales de l'hydrogène

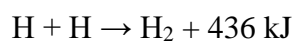
Nous donnons dans le tableau III.1, quelques propriétés de l'hydrogène.

**Tableau III.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-1 (gaz, CNTP),
Masse molaire (g.mol-1)	0,0708 kg.L-1 (liquide, -253 °C),
Rayon atomique (cal) (pm)	0,0706 kg.L-1 (solide, -262 °C)1
Rayon de covalence	1,00794 ± 0,00007
Rayon de Van der Waals	53
Configuration électronique	31 ± 5 pm
Electrons par niveau d'énergie	120 pm
Etat (s) d'oxydation	1s1
Oxyde	1
Système cristallin	-1, +1
Electronégativité (Pauling)	Amphotère
Energie d'ionisation (eV)	Hexagonal
	2,2
	13,598443

### III.5. 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> sont très stables car l'énergie dégagée lors de la formation de la molécule H<sub>2</sub> 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 ultraviolet. 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  $\delta$  est égal à 0,0185, ce qui signifie qu'un litre d'eau dissout 0,0185 l de  $H_2$ .

### III.5.1. 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  $M(H_2) = 2$  g/mol. Il en découle un certain nombre de conséquences :

• **Légèreté**

La densité de  $H_2$  relative à l'air est :  $d = M/29 = 2/29 = 1/14,5 = 0,068965$ .  $H_2$  est 14,5 fois plus léger que l'air, c'est le plus léger de tous les gaz. Comme  $H_2$  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.

• **Diffusion**

Une grande facilité de diffusion à travers certains métaux : Pt, Pd, Ni, Fe, Ti..... Cette propriété est mise à profit pour purifier  $H_2$ . 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. 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**

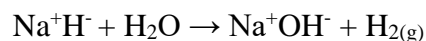
H<sub>2</sub> est meilleur conducteur de la chaleur que les autres gaz. De tous les gaz, H<sub>2</sub> est celui dont les chaleurs massiques sont les plus grandes.

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

#### III.6.1. Composés formés entre l'hydrogène et les alcalins ou alcalino-terreux (hydrures)

L'hydrogène forme avec les éléments très peu électronégatifs (alcalins et alcalinoterreux les plus lourds : Ca, Sr, Ba) des hydrures ioniques dans lesquels il se trouve à l'état d'ion H<sup>-</sup> ; exemples : K<sup>+</sup>H<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> H<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup> 2 H<sup>-</sup>. 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 :



#### III.6.2. Les halogénures d'hydrogène

Les halogènes se combinent avec le dihydrogène pour former les halogénures de d'hydrogène de formule HX (X= F, Cl, Br et 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 F<sub>2</sub>, elle est même explosive. Dans le cas de Br<sub>2</sub> et I<sub>2</sub>, il faut chauffer pour que la réaction se produise.

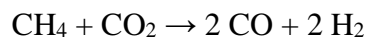
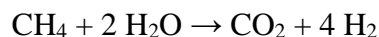
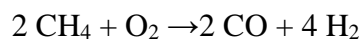
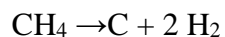
### III.7. Préparation du dihydrogène dans l'industrie

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.

#### III.7.1. 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%.

#### III.7.2. 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* SH<sub>2</sub>C peut être employée pour convertir de petites molécules d'acides gras en hydrogène. L'électrohydrogénèse est utilisée dans la pile à combustible microbienne.

### III.7.3. Production biologique

Le bio-hydrogène 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.

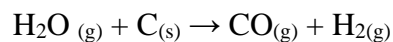
### III.7.4. Préparation à partir de l'eau

#### III.7.4.1. Electrolyse de l'eau

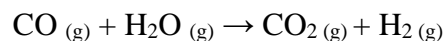
L'eau pure n'est pas conductrice de courant électrique mais elle le devient si elle est additionnée d'un électrolyte comme HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, NaCl, etc. Le dihydrogène se dégage à la cathode et le dioxygène à l'anode. Cependant ce procédé est très coûteux car il exige beaucoup d'énergie,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

#### III.7.4.2. 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 :

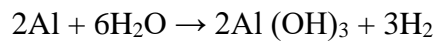
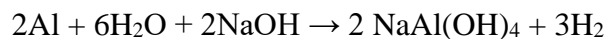


Le monoxyde de carbone peut ensuite être converti en dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> par une nouvelle réaction avec H<sub>2</sub>O (vers 500°C, en présence d'oxyde de fer), ce qui libère du dihydrogène selon la réaction :



### III.7.5. 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 ( $\text{NaBH}_4$ ). Les réactions de l'aluminium avec les solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium sont les suivantes :

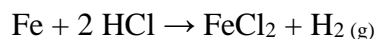
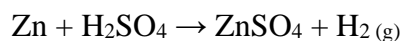


### III.7.6. Production thermochimique

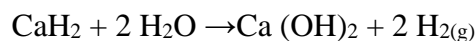
Certains procédés thermochimiques peuvent produire du dihydrogène et du dioxygène à partir d'eau et de chaleur sans utiliser de l'électricité. Vu que le seul apport énergétique pour de tels processus est la chaleur, ils peuvent être plus efficaces que l'électrolyse à haute température. La production 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.

### III.7.7. 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  $1,5 \cdot 10^7$  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 IV : Oxygène

### IV.1 Introduction

L'oxygène a été découvert par Scheele (1771), confirmé par Priestley (1774) et nommé par Lavoisier (1778). Le nom oxygène vient du grec oxys signifiant acide et gennân signifiant engendrer.

### IV.2. Etat naturel

L'oxygène est un gaz indispensable à beaucoup de formes de vie. C'est un composant essentiel des espèces chimiques, qui se retrouvent dans tout être vivant, telles que les acides aminés, sucres, etc...La masse de l'oxygène, représentant environ la moitié de celle de la croûte terrestre, est répartie comme suit :

- ✓ 87,0 % de la masse des océans, sous forme d'eau,
- ✓ 46,4 % de la masse de la croûte terrestre, en particulier, sous forme d'oxydes et de silicates,
- ✓ 23,1 % de la masse de l'air (1,2 10<sup>15</sup> tonnes), sous forme d'oxygène moléculaire (O<sub>2</sub>) ou d'ozone (O<sub>3</sub>), soit 21 % du volume total de l'atmosphère terrestre,
- ✓ 62,5 % de la masse du corps humain,
- ✓ Jusqu'à 88 % de la masse de certains animaux marins.

### IV.3. Isotopes de l'oxygène

L'oxygène existe sous forme de 3 isotopes, l'oxygène 16, <sup>16</sup>O (99,75%), l'oxygène 17, <sup>17</sup>O (0,0374%) et l'oxygène 18, <sup>18</sup>O (0,2039%). L'oxygène 17 est utilisé comme marqueur pour élucider des mécanismes réactionnels. Dans l'étude de la photorespiration, le marquage par <sup>18</sup>O<sub>2</sub> de l'atmosphère permet de mesurer le flux de consommation d'oxygène, alors même que la plante produit de l'oxygène sous lumière, par la photosynthèse. Dans les conditions de l'atmosphère préindustrielle, il a été constaté que, la majorité des plantes reconsume par photorespiration, la moitié de la production photosynthétique d'oxygène. Le rendement de la photosynthèse est ainsi réduit de moitié par la photorespiration.

### IV.4. Position de l'oxygène dans le tableau périodique

L'oxygène (O), gaz incolore, inodore et insipide est un élément chimique de la famille des chalcogènes constituant le sous-groupe VIA (ou le 16<sup>ième</sup> groupe) de la classification

périodique. Sa structure électronique est :  $2s^2 2p^4$ . Dans les conditions normales de température et de pression, l'oxygène est un gaz sous forme de molécules diatomiques ( $O_2$ ).

Le dioxygène est une molécule paramagnétique avec 2 électrons célibataires.

#### IV.5. Propriétés de l'oxygène

Tableau III.1. Propriétés de l'oxygène.

Numéro atomique	8
Masse atomique	15,9994
Rayon atomique (Å)	0,74
Rayon ionique (Å)	0,14 (pour $O^{2-}$ )
Electronégativité de Pauling	3,44
Affinité électronique ( $kJ.mol^{-1}$ )	141
Energie de 1re ionisation ( $kJ.mol^{-1}$ )	1313,9
Energie de liaison ( $kJ.mol^{-1}$ )	502 ( $O=O$ )
Température de Fusion ( $^{\circ}C$ )	-218,79
Température d'ébullition ( $^{\circ}C$ )	-182,95
Masse volumique ( $g.cm^{-3}$ )	1,429

#### IV.6. 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  $50 cm^3$  de dioxygène peuvent se dissoudre dans un litre d'eau à pression atmosphérique. Les températures de liquéfaction ( $-183^{\circ}C$ ) et de solidification (-

218°C) du dioxygène sont très faibles, ceci est dû à la faiblesse des forces qui relient les molécules O<sub>2</sub> entre elles (Van der Waals) en raison de la petite taille de ces molécules. Le trioxygène O<sub>3</sub> est un gaz d'odeur piquante qui se liquéfie à -112°C et se solidifie à -193°C. Ces températures sont plus élevées que celles du dioxygène, cela s'explique par le fait que les molécules O<sub>3</sub> sont plus volumineuses que les molécules O<sub>2</sub> 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°C, environ 490 cm<sup>3</sup> de O<sub>3</sub> peuvent se solubiliser dans 1 litre d'eau). O<sub>3</sub> 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.

#### **IV.7. Composés à base d'oxygène**

L'oxygène est l'élément le plus électronégatif après le fluor. Il peut se combiner avec tous les éléments du Tableau Périodique pour donner des oxydes. La plupart des minéraux connus sur Terre sont des oxydes.

L'origine de la notion d'oxydation est liée à l'électronégativité élevée de l'oxygène et à sa situation comme élément le plus répandu sur Terre. On considère formellement que dans les oxydes, combinaison de l'oxygène avec un élément donné, il y a un transfert total d'électrons externes de cet élément vers l'oxygène. La charge de l'oxygène est ainsi de -2. Avec cette charge, l'oxygène acquiert la configuration électronique du gaz rare, le néon (<sup>10</sup>Ne). Le nombre d'oxydation (no) de l'élément représente alors la charge de cet élément nécessaire pour réaliser cette condition.

##### **IV.7.1. Oxydes métalliques**

Les oxydes métalliques ont une structure cristalline et la liaison entre le métal et l'oxygène est de type ionique. Tous les métaux forment des oxydes avec l'oxygène à cause de l'agressivité du dioxygène qui recouvre tous les métaux d'une fine couche d'oxyde (même l'or). Sans cette couche d'oxyde, une barre de métal coupée en deux se recollerait par simple contact.

Avec les alcalins et les alcalino-terreux, on obtient des oxydes M<sub>2</sub>O et MO respectivement et avec les métaux de transition des oxydes multiples pour un élément donné (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

On distingue les oxydes stœchiométriques E<sub>x</sub>O<sub>y</sub> dont l'élément E a un seul degré d'oxydation (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) des oxydes non stœchiométriques dont l'élément E peut présenter des degrés d'oxydation variables tels que Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> où le fer présente les degrés d'oxydation (II) et (III). Les

oxydes non stœchiométriques peuvent également correspondre à un excès d'atomes d'oxygène tels que  $\text{Cu}_{2-x}\text{O}$  et  $\text{UO}_{2+x}$ . Dans ces oxydes, il y a des atomes d'oxygène qui s'insèrent dans les interstices (sites tétraédriques ou octaédriques du réseau cristallin).

#### IV.7.2. Oxydes non-métalliques

Les oxydes non métalliques sont des composés covalents où l'oxygène suit la règle de l'octet. Il peut former deux liaisons simples (eau, éthers, alcool), une liaison double (cétone, aldéhyde, acide organique), 3 liaisons simples ( $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{R}_3\text{O}^+$ ) et une liaison simple et l'acceptation d'un électron, (-OR et -OH). De plus, il peut former des liaisons hydrogène.

Avec un élément donné, l'oxygène peut conduire à plusieurs oxydes :

- ✓ Oxydes de chlore :  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,
- ✓ Oxyde d'azote : toutes les formes oxydées de l'azote peuvent être notées  $\text{NO}_x$  :  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,
- ✓ Oxyde de carbone : toutes les formes oxydées du carbone peuvent être notées  $\text{CO}_x$  :  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{12}\text{O}_9$ ,  $\text{C}_3\text{O}$ ,  $\text{CO}_4$ .

Il existe plusieurs nomenclatures pour désigner les oxydes :

- Oxyde de « nom de l'élément » (nombre d'oxydation de l'élément),
- Préfixe correspondant au rapport (O/E) oxyde de « nom de l'élément ». Le rapport (O/E) représente le nombre d'atomes d'oxygène (O) sur le nombre d'atomes de l'élément E,
- Terminaisons « eux » et « ique » lorsque l'élément E a deux degrés d'oxydation différents. La terminaison « eux » pour le degré d'oxydation le plus bas de l'élément et « ique » pour le plus élevé :  $\text{FeO}_2$  (oxyde ferreux) et  $\text{FeO}_3$  (oxyde ferrique),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (oxyde cuivreux) et  $\text{CuO}$  (oxyde cuivrique). Si un seul type d'oxyde existe pour l'élément E, il n'est pas nécessaire de mettre le préfixe :  $\text{Na}_2\text{O}$  : oxyde de sodium,  $\text{MgO}$  : oxyde de magnésium.

#### IV.7.3. Hydroxydes

L'hydroxyde a pour formule  $\text{M}(\text{OH})_x$  avec M, généralement un métal ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ...). Les hydroxydes alcalins sont très solubles dans l'eau et se comportent comme des bases fortes (sauf  $\text{LiOH}$ ). Les autres hydroxydes sont plus ou moins solubles.

#### IV.7.4. Composés organiques

L'oxygène entre dans la composition des molécules organiques telles que les alcools (ROH), aldéhydes (R-CHO), cétones (R<sub>2</sub>CO), acides (R-COOH)...

#### IV.8. Préparation de l'oxygène

L'oxygène peut être produit par :

- Distillation fractionnée de l'air liquide ( $T_{eb} = -183^{\circ}\text{C}$ ). La température d'ébullition de N<sub>2</sub> est de  $-192^{\circ}\text{C}$ . Une colonne comportant un nombre élevé de plateaux est utilisée. Le procédé est très rentable, en raison des nombreuses utilisations industrielles de l'oxygène : réactif chimique (utilisé comme oxydant), comburant (fusées, aciéries,...), santé... ,
- Électrolyse de l'eau avec l'oxygène (O<sub>2</sub>) à l'anode et l'hydrogène (H<sub>2</sub>) à la cathode,
- Décomposition des chlorates, nitrates, oxydes et peroxydes.

#### IV.9. Réactivité de l'oxygène

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<sub>2</sub> qui vaut  $-494 \text{ kJ. /mol}$ . Lorsque l'oxygène se trouve à l'état d'atomes isolés (mon oxygène), 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<sub>3</sub> est plus réactive que la molécule O<sub>2</sub> car elle est moins stable. Bien que O<sub>2</sub> 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.

## Chapitre V : Les halogènes

### V.1. Introduction

Le mot « halogène » vient du grec hals et gène signifiant sel et engendrer respectivement. Dans les conditions normales de température et de pression, les halogènes sont sous forme de molécules diatomiques : le fluor et le chlore sont sous forme de gaz ( $F_2$  et  $Cl_2$ ) légèrement colorés en jaune-vert, le brome ( $Br_2$ ) est un liquide dense rouge foncé et l'iode ( $I_2$ ) un solide gris d'éclat métallique émettant par léger chauffage une vapeur violette.

L'astate (At) (du grec astatos = instable) est un halogène artificiel radioactif. L'Astate a été obtenu pour la première fois par Segre en 1940 en bombardant le noyau de bismuth ( $^{209}Bi$ ) par une particule alpha (He).

Très réactifs, les halogènes existent dans la nature à l'état combiné sous forme d'halogénures ou de sels complexes cristallisés ou dissous. Le fluor et le chlore sont particulièrement abondants dans l'écorce terrestre ; le brome et l'iode sont plus rares. Les halogénures solubles,  $MX_n$  (M : élément métallique, X : Cl, Br, I) se trouvent dans les mers ou fossiles où ils constituent des gisements importants. En revanche, le fluor forme avec le calcium des composés peu solubles, ce qui explique sa teneur relativement faible dans l'eau de mer ; ses principaux minerais sont la fluorite (ou fluorine)  $CaF_2$ , la fluorapatite  $Ca_5(PO_4)_3F$  et la cryolite  $Na_3AlF_6$ .

Les isotopes naturels des halogènes possèdent des nombres de masse impairs :

- ✓ Le chlore se trouve sous forme de deux isotopes,  $^{35}Cl$  : 75,4% et  $^{37}Cl$  : 24,6%,
- ✓ Le brome se trouve sous forme de deux isotopes,  $^{79}Br$  : 50,5% et  $^{81}Br$  : 49,5%.

### V.2. Caractéristiques

Les halogènes, fluor (F), chlore (Cl), brome (Br), iode (I) et astate (At) sont des éléments chimiques constituant le sous-groupe VIIA (ou le 17<sup>ième</sup> groupe) de la classification périodique. Leur structure électronique est  $ns^2np^5$ , avec  $n = 2, 3, 4, 5$  et  $6$  respectivement pour F, Cl, Br, I et At.

Les propriétés physiques des halogènes varient progressivement du haut vers le bas du groupe. Les températures de fusion et d'ébullition augmentent avec la polarisabilité de leur cortège électronique, plus cette polarisabilité est grande, plus grande est l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons intermoléculaires permettant les changements d'états du plus condensé au moins condensé. Les températures de fusion et d'ébullition sont relativement basses. Le tableau



I présente les caractéristiques des halogènes. Le fluor ( $F_2$ ) est le plus soluble, le chlore ( $Cl_2$ ) et le brome ( $Br_2$ ), sont solubles dans l'eau à raison de 0,1 mole/l, alors que la solubilité de l'iode ( $I_2$ ) est très faible. Mais en présence d'un iodure soluble, la solubilité augmente fortement par suite de la formation d'ions polyiodures comme  $I^3$ .

### **V.3. Le fluor F**

#### **V.3.1. Introduction**

Le mot fluor provient du latin "fluor" qui signifie écoulement. Il provient aussi du nom de la fluorite, un minéral fluoré et utilisé depuis l'Antiquité.

Dans les années 1700, les verriers utilisaient de l'acide fluorhydrique de formule HF afin d'attaquer le ver.

En 1768, un pharmacien et chimiste allemand, Andreas Marggraf fut le premier à expliquer la formation de l'acide fluorhydrique et d'expliquer la réaction pour le produire.

En 1771, les explications d'Andreas Marggraf donnent envie au célèbre chimiste Carl Scheele de se pencher sur le cas du fluor. Déjà connu pour ses découvertes du chlore et de l'oxygène, il chercha la nature chimique du fluor ainsi que ses réactions.

Cependant, il faudra encore attendre longtemps avant qu'on arrive à isoler du fluor. Pour cause, à chaque fois qu'on arrive à l'extraire, il attaque le reste des composés. Des grands noms de la sciences essayèrent à leur tour d'extraire le fluor, sans jamais arriver à leurs fins.

En 1869, quand Mendeleïev créa sa classification périodique des éléments, le fluor n'avait toujours pas été isolé.

Ce n'est qu'en 1886 qu'un chimiste français, dénommé Ferdinand Frédéric Henri Moissan réussit à obtenir du fluor dans un bain à électrolyse contenant du fluorure d'oxygène et du fluorure de potassium.

#### **V.3.2. Etat naturel**

On retrouve du fluor dans des minéraux présents à l'état naturel. C'est le cas notamment de la cryolite, une espèce minérale composée de fluorure de sodium et de fluorure d'aluminium, de la fluorapatite, qui est pour sa part composée de calcium, de potassium, d'oxygène et de fluor et pour finir de la fluorine qui est à base de fluorure de calcium.

### V.3.3. Les propriétés physiques et chimiques du fluor

Le fluor fait partie des halogènes. C'est un élément qui est très actif chimiquement.

Sous sa forme de corps simple, il se présente le plus souvent en difluor de formule  $F_2$ . C'est un gaz jaune vert duquel émane une odeur piquante et toxique qui a la capacité de d'oxyder très rapidement tout ce qu'il peut brûler et ce peu importe l'environnement : air, eau, etc. Le difluor est également un gaz corrosif.

Le fluor est capable de produire une flamme lors de ses réactions avec moult composés chimiques.

Quand on le fait réagir avec de l'eau, il forme de l'acide fluorhydrique ainsi que de l'ozone en suivant la réaction suivante :  $3 F_2 + 3 H_2O \rightarrow O_3 + 6 HF$



*On retrouve du fluor dans de nombreuses espèces minérales. On peut voir ici une fluorite, un minéral très coloré par tous les ions qu'il renferme.*

Il réagit aussi de façon explosive quand il est en contact avec du dihydrogène, faisant absolument tout brûler : les métaux, le verre, l'eau, l'air, etc.

Du fait de sa forte affinité avec le silicium qui est contenu dans le verre, le fluor préparé est conditionné dans des récipients en téflon ou en nickel afin d'éviter qu'il n'attaque le verre qui le contiendrai.

Le fluor se lie aussi à beaucoup d'autres éléments afin de former des corps composés avec notamment :

- De l'hydrogène : il forme alors du fluorure d'hydrogène ou de l'acide fluorhydrique,

- Du carbone : la liaison entre le carbone et le fluor est la plus solide que l'on connaisse en chimie organique,
- De nombreux gaz rares : il forme alors des fluorures.

**Tableau V.1.** Caractéristiques du fluor

Elément	F
R covalent (Å)	0,72
Electronégativité de Pauling	4
Affinité électronique (kJ.mol <sup>-1</sup> )	328
Energie d'ionisation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	1681
Température de Fusion (°C)	-220
Température d'ébullition (°C)	-188
Longueur de liaison (Å) (X <sub>2</sub> )	1,42
Energie de Liaison (X <sub>2</sub> ) (kJ.mol <sup>-1</sup> )	158
Solubilité dans l'eau (X <sub>2</sub> ) (mol/l)	totale

#### V.3.4. Utilisations du fluor

Le fluor est utilisé dans de nombreux domaines de l'industrie.

- ✓ On utilise des fluorures dans la vie de tous les jours puisqu'ils sont présents dans le sel que nous ingérons ainsi que dans les dentifrices avec lesquels nous nous brossons les dents. Le fluor ayant un effet préventif sur les caries en renforçant l'émail des dents. Attention, les organismes de santé buccale ne recommandent pas d'utiliser ce genre de dentifrices au-delà de l'âge adulte mais de réserver leur utilisation pour le brossage des enfants.
- ✓ Dans la plasturgie, le fluor est utilisé dans de nombreux composés. L'un des plus connus est le polytétrafluoroéthylène, que nous connaissons habituellement sous le nom de Téflon.

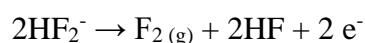
- ✓ Dans les centrales nucléaires, on utilise le fluor comme combustible nucléaire sous la forme d'hexafluorure d'uranium afin de séparer les différents isotopes de l'uranium.
- ✓ En médecine, on incorpore du fluor dans de nombreux antidépresseurs :
  - La paroxétine,
  - La fluvoxamine,
  - L'escitalopram,
  - La fluoxétine.
- On s'en sert aussi comme émetteur de positrons avec son isotope de fluor 18 pour les tomographies à émission de positrons.
- ✓ Pour finir, le fluor étant très acide, on l'a ajouté dans des bombes afin d'en faire une arme chimique redoutable, le gaz sarin. Inodore, incolore et se dissipant très bien dans l'air, ce gaz est très toxique pour l'Homme dès de très petites doses. Aujourd'hui interdit par les Nations Unies, son utilisation avait fait polémique lors de largages sur le Japon notamment.

### V.3.5. Dangers

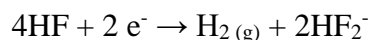
- ✓ Le fluor présente un risque écotoxique. En effet, lorsqu'il est rejeté dans la nature, que ce soit sous forme de gaz ou de liquide, il s'infiltré dans les sols, l'eau et les végétaux. (On dit d'un objet qu'il est écotoxique lorsqu'il est toxique pour l'environnement, c'est-à-dire polluant).
- ✓ On peut retrouver des traces de fluor dans l'environnement à proximité des usines qui en utilisent par exemple et qui rejettent de l'acide fluorhydrique.
- ✓ S'il est ingéré par l'Homme, selon la dose et la régularité des absorptions, il peut se révéler fatal. La dose létale est de 500 mg de fluor ingéré par jour. En dessous, cela présente néanmoins des risques pour les os ou les reins.

### V.3.6. Production du fluor

Le fluor est produit industriellement par électrolyse, procédé introduit par Henri Moisson en 1886. Le bain électrolytique est constitué d'un mélange  $\text{KH-2HF}$  fondu à  $90^\circ\text{C}$ -  $100^\circ\text{C}$ . A l'anode, il y a oxydation des ions  $\text{F}^-$  :



Et à la cathode, réduction des ions  $H^+$  :



## V.4. Le chlore Cl

### V.4.1. Introduction

Le chlore tire son nom de la couleur de son gaz, un peu verdâtre. En grec ancien, "khlôros" désignait un jaune un peu verdâtre.

Le premier homme à avoir isolé le chlore est un chimiste suédois répondant au nom de Carl Wilhelm Scheele. Cette découverte eu lieu en 1774. C'est en versant quelques gouttes d'acide chlorhydrique sur du dioxyde de manganèse que la réaction se produisit.

Il appela tout d'abord ce gaz de l'acide muriatique déphlogistiqué, pensant tout d'abord à un gaz composé. Il était en réalité question de dichlore.

Le phlogistique était une théorie avant la découverte de l'oxygène au XVIII<sup>e</sup> siècle par Lavoisier. Elle était censée expliquer le phénomène de combustion en considérant l'existence d'un élément-flamme fluide qui aurait été présent dans toutes les substances combustibles.

Carl Wilhelm Scheele est un chimiste d'origine suisse et allemande. Il a vécu entre 1742 et 1786. On lui doit la découverte de nombreux composés chimiques comme l'oxygène, la glycérine ou encore le chlore. Il était connu pour effectuer ses expériences de manière simple et sans avoir recours à l'utilisation d'instruments compliqués.

Il a été membre de la prestigieuse Académie Royale des Sciences de Suède.

A l'abandon du phlogistique, il devint alors naturel de croire que le chlore était en réalité composé d'oxygène.

Il faudra cependant attendre 1809 pour qu'un chimiste britannique, Humphry Davy, prouve que le chlore est un gaz simple et finisse par lui donner son nom définitif.

### V.4.2. État naturel

La plus grosse présence du chlore à l'état naturel est combinée dans le sel, chlorure de sodium, de formule NaCl. On peut aussi le trouver dans certaines espèces minérales comme la sylvine et la carnallite.



*La sylvine est une espèce minérale à base de chlorure, découverte en 1823.*

Le chlore se trouve sous forme ionique dans l'ion chlorure de formule  $\text{Cl}^-$  dans les océans, dissout dans l'eau de mer. Environ 2 % de la masse de l'eau de mer de la Terre est celle des ions chlorure qu'elle contient.

#### **V.4.3. Propriétés physiques et chimiques du chlore $\text{Cl}$**

Le chlore pur est sous la forme d'un gaz, le dichlore de formule  $\text{Cl}_2$ . On peut le rendre liquide en passant en dessous de la barre des  $-34\text{ }^\circ\text{C}$ . Le chlore est une molécule très réactive, ce qui signifie qu'on peut facilement la faire réagir avec d'autres molécules. Ce qui est le cas de tous les éléments appartenant au groupe des halogènes, comme le chlore.

On peut donc aisément dissoudre du chlore dans de l'eau. A  $10\text{ }^\circ\text{C}$  et à pression atmosphérique normale, il est possible de dissoudre 3,10 L de chlore dans 1 L d'eau. Plus la température augmente, moins il est facile de le dissoudre. Par exemple, une fois arrivé à  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , il n'est plus possible que de dissoudre 1,77 L de chlore dans 1 L d'eau.

**Tableau V.2.** Caractéristiques du chlore

Elément	Cl
R covalent (Å)	0,99
Electronégativité de Pauling	3,1
Affinité électronique (kJ.mol <sup>-1</sup> )	349
Energie d'ionisation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	1251,2
Température de Fusion (°C)	-101
Température d'ébullition (°C)	-34
Longueur de liaison (Å) (X <sub>2</sub> )	1,99
Energie de Liaison (X <sub>2</sub> ) (kJ.mol <sup>-1</sup> )	243
Solubilité dans l'eau (X <sub>2</sub> ) (mol/l)	0,10

#### V.4.4. Utilisations du chlore



*Le chlore est utilisé comme biocide, c'est à dire afin de tuer les bactéries. Il est aussi utilisé comme blanchisseur de linge.*

- ✓ La principale utilisation du chlore est celle qui tire profit de ses propriétés biocides. On appelle biocide un produit dont le rôle est de détruire ou de neutraliser des organismes

nuisibles, tels que des bactéries par exemple, en ayant recours à une action chimique ou biologique. Le chlore entre dans la composition de l'eau de Javel, un désinfectant qui est utilisé pour purifier et donc rendre potable l'eau. Du chlore est ajouté dans l'eau publique afin de tuer les bactéries et microbes qui se trouvent dans les canalisations.

- ✓ Il est aussi dissout dans les piscines sous la forme de chloro-isocyanurates pour les traitements au chlore choc et sous la forme d'acide trichloroisocyanurique pour les cures au chlore lent qui se présentent toutes deux sous la forme solide, plus facile d'utilisation.
- ✓ Il est aussi utilisé en médecine pour produire des antiseptiques ou des médicaments, mais aussi comme pesticides.
- ✓ C'est également un agent blanchissant qui était jadis utilisé pour le blanchiment du papier. Cependant, cette technique étant trop polluante, elle a été abandonnée au profit du blanchiment par peroxyde d'hydrogène.
- ✓ En géologie, on utilise l'un de ses isotopes, le chlore 36, qui provient des rayons cosmiques, afin de dater des surfaces ou calculer leur érosion.

En chimie, le chlore est fréquemment utilisé comme oxydant ou alors comme substituant de l'hydrogène.

#### **V.4.5. Dangers liés au chlore**

- ✓ Une exposition prolongée au chlore peut causer des problèmes respiratoires, comme de l'asthme ou des allergies.
- ✓ Il a été prouvé que les personnes qui respirent souvent l'eau de piscine sont plus sujettes à ces pathologies.
- ✓ En effet, le chlore a un effet irritant sur les voies respiratoires en détruisant les cellules de Clara, cellules ayant un effet protecteur sur les poumons.
- ✓ Pur, sous forme gazeuse il est très irritant pour les muqueuses tandis qu'à l'état liquide il peut brûler la peau. Si sa présence excède les 1000 ppm, il est mortel après l'avoir respiré moins d'une minute.
- ✓ Il peut aussi régir avec l'eau qu'il est censé désinfecter en créant des produits tels que les chloramines au contact de la sueur et de l'urine notamment. Ces sous-produits sont



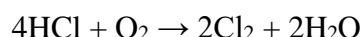
toxiques et peuvent causer des malformations génétiques lors de la reproduction, on dit qu'ils sont génotoxiques, ou simplement causer des cancers.

#### V.4.6. Production du chlore

Le chlore peut être préparé par électrolyse ou par oxydation des halogénures :

- ✓ Le chlore est obtenu par électrolyse de NaCl ou de KCl. Cl<sub>2</sub>, se dépose à l'anode et à la cathode se forme NaOH (KOH).
- ✓ Cl<sub>2</sub> peut être également obtenu par oxydation de HCl en présence d'un catalyseur

CuCl<sub>2</sub> à 400°C :



- ✓ L'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de manganèse (IV) conduit au chlorure de manganèse (II) et au chlore :



### V.5. Le brome

#### V.5.1. Introduction

Le mot "brome" vient du latin *bromus* signifiant "puanteur" à cause de son odeur piquante. Il a d'abord été appelé "muride" dérivant du latin *muria* qui signifie "saumure" en 1826 par Antoine-Jérôme Balard jusqu'à ce que l'Académie impose la forme actuelle.

Cette forme provient du latin *bromos* signifiant "avoine", lui-même emprunté au grec ancien *bromos* signifiant "sorte de graine" dérivé de *brémô* signifiant "gronder" (comme le tonnerre) car, à l'époque, on pensait que la plante de cette graine protégeait des coups de foudre.

C'est dans l'Antiquité que remonte la première utilisation de composé de brome. En effet, le poupre de Tyr, mentionné dans la Bible et connu des Romains dérive du brome et était, à l'époque, extrait de l'escargot *Murex brandaris*. Pour préparer 1,5 g de colorant, il fallait 12 000 escargots.

Mais le brome a été découvert par Antoine-Jérôme Balard dans les eaux mères obtenue après la cristallisation du chlorure de sodium et de sulfate de sodium des prés-salés de Montpellier. Monsieur Balard, à 23 ans, avait remarqué que cette eau se colorait en jaune-soutenu lorsqu'on y ajoutait du dichlore.

Il procéda à une extraction par l'éther et la potasse pour obtenir un sel (KBr) qu'il traita par le dioxygène de manganèse en présence d'acide sulfurique, obtenant ainsi un liquide rouge (Br<sub>2</sub>).

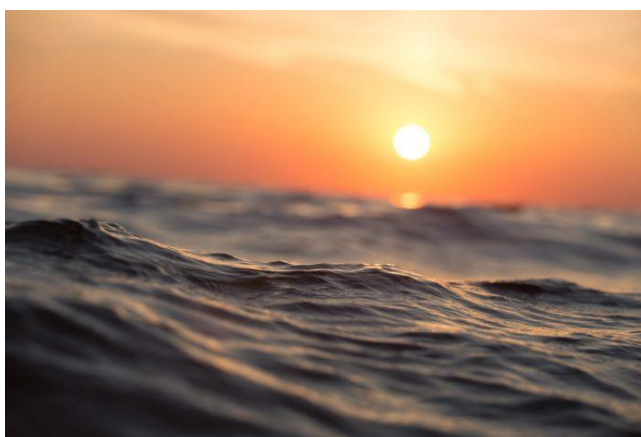
Balard développa la chimie du brome et reconnut son caractère élémentaire en le comparant avec le mono-chlorure d'iode qui avait isolé il y a 15 ans de ça.

Le brome, tout comme le chlore et l'iode, a une place importante dans l'histoire de la chimie, notamment pour comprendre la structure des composés organiques. En effet, en 1838, Jean-Baptiste Dumas formulait une théorie concernant la substitution, une règle dont l'une des règles indique que, lors d'une déshydrogénation par le chlore, le brome ou l'iode, un atome d'hydrogène était remplacé par un atome d'halogène.

### **V.5.2. État naturel**

La source de bromure en Amérique est la saumure d'Arkansas qui en contient quatre à cinq mille ppm. L'Europe, quant à elle, s'approvisionne dans les eaux de la mer Morte.

L'eau des océans reste une source très utilisée puisque, dans la nature, il n'est jamais présent sous forme de dibrome mais de bromure. A cause du lessivage des roches et de sa grande solubilité, le brome s'est accumulé dans les océans.



*L'océan est le plus grand réservoir qui soit !*

### **V.5.3. Propriétés physiques et chimiques**

Dans des conditions normales de température et de pression, le brome, plus souvent présent sous sa forme de dibrome, est un liquide de couleur brunâtre. Il est de formule  $\text{Br}_2$ . Sa densité est supérieure à 3, ce qui est élevé en comparaison aux liquides usuels mais beaucoup moins que le mercure.

Le dibrome est non-métallique à pression ordinaire mais le devient à très haute pression. Il est très volatile et s'évapore en formant un gaz irritant et toxique : ses vapeurs sont suffocantes avec une odeur s'apparentant à celle du dichlore.

Il est légèrement soluble dans l'eau et constitue avec cette dernière une solution d'eau de bromure. Elle est surmontée de vapeur de dibrome qui est d'autant plus colorée que la solution est concentrée.

Le dibrome est également très soluble dans les solvants organiques.

Il semble jouer un rôle de catalyseur dans le phénomène préoccupant des "pluies de mercure".

Les pluies de mercure sont des phénomènes pluvieux violents et soudains qui surviennent quand l'atmosphère est tellement chargée en mercure que la pluie qui tombe du ciel a une concentration très élevée en mercure. Ces pluies causent de graves problèmes écologiques car le mercure est très toxique pour les sols et les milieux aquatiques. Les physiciens s'expliquent encore mal ce phénomène.

**Tableau V.3.** Caractéristiques du brome

Elément	Br
R covalent (Å)	1,14
Electronégativité de Pauling	2,9
Affinité électronique (kJ.mol <sup>-1</sup> )	324,7
Energie d'ionisation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	1139,9
Température de Fusion (°C)	-7,3
Température d'ébullition (°C)	59
Longueur de liaison (Å) (X <sub>2</sub> )	2,28
Energie de Liaison (X <sub>2</sub> ) (kJ.mol <sup>-1</sup> )	193
Solubilité dans l'eau (X <sub>2</sub> ) (mole/l)	0,23

#### V.5.4. Utilisations du brome



*Le dibrome est un retardateur de feu.*

- ✓ Le brome est couramment utilisé pour la désinfection de l'eau des piscines ;
- ✓ En 1840, le AgBr était impliqué dans les procédés photographiques. L'utilisation du bromure d'argent a été un procédé gros consommateur d'élément chimique brome ;
- ✓ Le bromure de potassium (KBr), en 1857, était utilisé comme sédatif et anti-convulsant dans le traitement de l'épilepsie. Il a aussi été utilisé pour calmer ou inhiber les désirs sexuels des soldats en opération à cause de ses propriétés de perturbateur endocrinien ;
- ✓ On trouve encore du brome dans certaines lampes halogènes, dans les extincteurs ou encore les colorants en cosmétique, tels que ceux pour les cheveux ;
- ✓ Le brome est constitutif de nombreux intermédiaires de synthèse en chimie fine. Il le substitue à d'autres groupements lors d'étapes ultérieures de synthèse ;
- ✓ Le brome figure parmi les composés retardateurs de flamme très couramment utilisés dans les isolants, matières plastiques et les textiles. Il est devenu aujourd'hui un contaminant courant de l'environnement ;
- ✓ Les traces de dibrome dans l'atmosphère terrestre proviennent du gaz "halon" relâché par l'utilisation des extincteurs mais aussi par la transformation de certains produits agricoles.

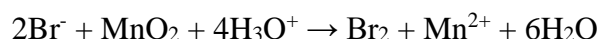


*Le brome était utilisé pour soigner l'épilepsie.*

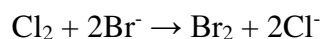
### V.5.5. Production du brome

Br<sub>2</sub> peut être obtenu par oxydation de HBr en présence d'oxydants puissants :

- ✓ L'action des ions bromures sur l'oxyde de manganèse (IV) en milieu acide conduit aux ions Mn<sup>2+</sup> et au brome :



- ✓ L'injection de Cl<sub>2</sub> (g) dans une solution riche en ions halogénures Br<sup>-</sup> conduit à la formation de l'halogène Br<sub>2</sub> :



## V.6. L'iode

### V.6.1. Introduction

Le mot iode est formé à partir du grec ancien signifiant "de couleur violette". En effet, le diiode, qui est la forme simple de l'iode, prend cette couleur lorsqu'il s'évapore à cause de la chaleur. Ce sera le chimiste et physicien français Louis Joseph Gay-Lussac qui nommera cet élément ainsi dans sa publication du 1<sup>er</sup> août 1814.

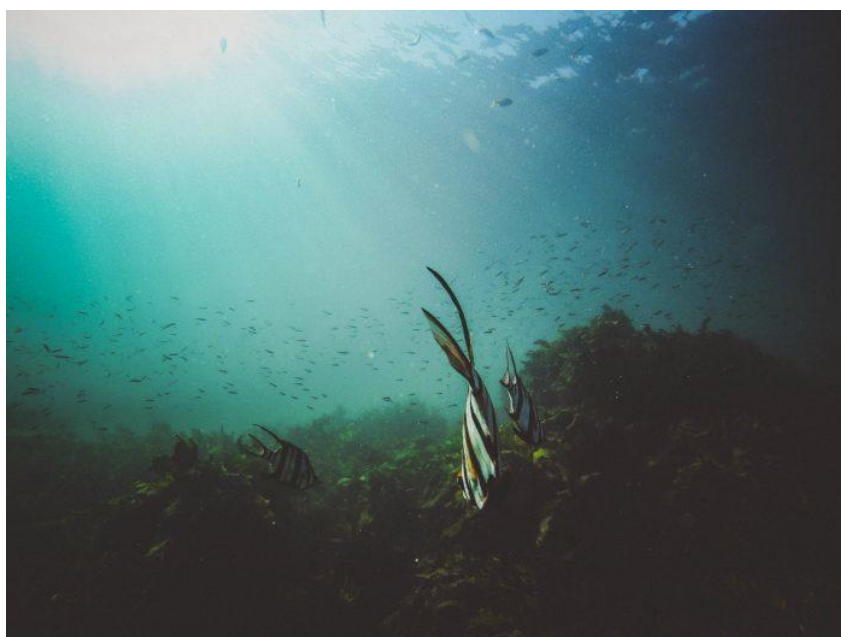
L'iode a été découvert en 1811 par le chimiste français Bernard Courtois. Ce dernier était aussi producteur de salpêtre, donc de nitrate de sodium, qui était utilisé à l'époque pour fabriquer de la poudre à canon.

La production de salpêtre nécessitait du carbonate de sodium obtenu en brûlant des algues dont les cendres étaient mélangées à de l'eau afin d'y dissoudre le carbonate.

Les résidus inutiles de cendres étaient alors habituellement éliminés par de l'acide sulfurique. Un jour, Bernard courtois ajouta accidentellement cet acide en fort excès ce qui conduisit à la formation de vapeurs violettes se condensant sur les parois froides non pas en gouttelettes mais en cristaux sombres.

Courtois soupçonne alors qu'il s'agit d'un nouvel élément chimique mais, n'ayant pas les moyens financiers de conduire des recherches, il confia des échantillons à des chimistes parmi lesquels Louis Joseph Gay Lussac et Humphry Davy qui confirmèrent cette hypothèse et comparèrent rapidement les propriétés de ce nouvel élément à celles du chlore.

### V.6.2. Etat naturel



#### *L'eau de mer est très concentrée en iode*

L'iode est un élément assez rare dans le système solaire. En effet, il est, par abondance décroissante, le 47<sup>e</sup> élément le moins abondant de la croûte terrestre.

L'iode est un oligo-élément, il est même l'oligo-élément le plus lourd que l'on puisse retrouver dans la plupart des formes de vie.

L'iode est également un composant des hormones thyroïdiennes qui sont, comme leur nom l'indique, synthétisées par la thyroïde.

L'iode est également présent dans de nombreux minéraux comme le caliche qui est une roche sédimentaire du Chili. Mais il existe également certaines grandes algues qui sont extrêmement

riche en iode. Cela est dû à leur métabolisme qui capture les iodures présents dans l'eau de la mer et qui s'accumule alors par accident dans la paroi cellulaire exposée aux différents stress.

En plus de cela, il existe dans le sol des bactéries qui participent au cycle biogéochimique de l'iode.

### V.6.3. Propriétés physiques et chimiques

➤ L'iode

L'iode est un élément peu soluble dans l'eau, contrairement à ses sels, des iodures et des iodates, qui le sont beaucoup plus. En effet, la concentration en iode est beaucoup plus importante dans l'eau de mer que dans les roches.

➤ Le diiode



*Voici à quoi ressemble des cristaux de diiode, ils sont plutôt jolis ! Vous ne trouvez pas ?*

Le diiode, comme tous les dihalogènes, est très réactif mais moins que les autres membres de sa famille. Il réagit en particulier avec les métaux alcalins et alcalino-terreux.

Dans des conditions normales de pression et de température, le diiode est présent sous la forme d'un solide gris-noir qui possède des éclats violets métalliques. Lorsque la température augmente, et ce dès température ambiante, le diiode subit une réaction de sublimation et forme un gaz violet très irritant.

La réaction de sublimation permet également d'éliminer les impuretés présentes dans le diiode du commerce. On peut également obtenir le diiode sous une forme ultrapure en faisant interagir

avec de l'iodure de potassium, de formule KI, avec du sulfate de cuivre de formule  $\text{CuSO}_4$ . Cette réaction formera alors progressivement de l'iodure de cuivre (II), de formule  $\text{CuI}_2$ , qui se décomposera spontanément en iodure de cuivre (I), de formule  $\text{CuI}$ , et en diiode de formule  $\text{I}_2$ .

**Tableau V.4.** Caractéristiques de l'iode

Elément	I
R covalent (Å)	1,33
Electronégativité de Pauling	2,6
Affinité électronique ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	259,2
Energie d'ionisation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	1008,4
Température de Fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	113,5
Température d'ébullition ( $^{\circ}\text{C}$ )	184
Longueur de liaison (Å) ( $\text{X}_2$ )	2,67
Energie de Liaison ( $\text{X}_2$ ) ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	151
Solubilité dans l'eau ( $\text{X}_2$ ) (mole/l)	0,12

#### V.6.4. Utilisations de l'iode

- ✓ La première utilisation de l'iode fut par la médecine chinoise qui avait remarqué que la poudre d'éponge marine, donc riche en iode, permettait de lutter contre les goitres. Lors que cette découverte arriva en Europe, l'enthousiasme fut tel qu'il y eut beaucoup d'intoxication à cause de l'excès d'iode qui, bien que consommé à petite dose, était pris durant une période trop longue.
- ✓ Durant la première guerre mondiale, plus précisément en 1917, du sel iodé sera distribué aux goitreux et dans des régions goitreuses. Cela se révéla efficace dans la prévention du crétinisme et du goitre endémique.
- ✓ L'iode est également utilisé, dans la majorité des cas, dans la production d'acide acétique, de formule  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , en tant que catalyseur.
- ✓ Utilisé par les éleveurs, l'iode est donné au bétail et aux animaux domestiques pour prévenir les carences en iode.



- ✓ En tant qu'halogène, l'iode est utilisé dans les lampes halogènes dans le but d'augmenter la durée de vie de l'ampoule en permettant au filament métallique de retrouver son état initial.
- ✓ L'iode est utilisé lors des examens aux rayons X en tant qu'agent de contraste, sous forme injectable. En effet, il possède une forte opacité aux rayons X et permet alors d'opacifier les organes.
- ✓ L'iode, plus précisément ses isotopes radioactifs, sont également utilisés en tant que traceur dans le corps humain pour des examens médicaux, comme la scintigraphie de la thyroïde.
- ✓ L'iode radioactif est également utilisé dans les cas de cancer de la thyroïde. En effet, l'iode radioactif va se fixer sur les cellules cancéreuses pour les réduire voire les détruire grâce à un rayonnement interne.



*Des pilules d'iode sont distribuées en cas d'accident nucléaire pour saturer la thyroïde en iode et empêcher ainsi toute fixation d'iode radioactif.*

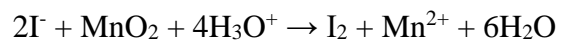
### **V.6.5. Toxicité**

Chez l'être humain, une surcharge en iode pour révéler ou provoquer des altérations dans le fonctionnement de la thyroïde mais elle peut aussi provoquer une acidose extrêmement grave ou une insuffisance rénale provoquant des nécroses. Dans la plupart des cas, cela est dû à un mauvais dosage dans un traitement ou l'exposition d'une plaie profonde par de la bétadine.

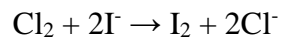
### **V.6.6. Production de l'iode**

$I_2$  peut-être obtenus par oxydation de HI en présence d'oxydants puissants :

- ✓ L'action des ions iodures sur l'oxyde de manganèse (IV) en milieu acide conduit aux ions  $Mn^{2+}$  et à l'iode :



- ✓ L'injection de  $\text{Cl}_2$  (g) dans une solution riche en ions halogénures  $\text{I}^-$  conduit à la formation de l'halogène  $\text{I}_2$  :



## Chapitre VI : Soufre

### VI.1. Introduction

Le mot soufre dérive du latin sulphur désignant l'élément soufre dans son état natif.

Le soufre, dans son état natif mais aussi certains de ses composés sont connus depuis l'Antiquité. En effet, le soufre est mentionné par Homère comme étant un élément "éloignant la vermine" tandis que Dioscoride décrit le soufre comme étant un corps jaune que l'on peut facilement réduire en poudre et qui brûle en formant une flamme bleue et une fumée irritante utilisée dans les stratégies militaires afin de faire fuir l'ennemi. Les Grecs utilisaient également le soufre sous sa forme dioxyde de soufre afin de désinfecter leurs habitations.

Le soufre était également connu des Chinois dans les environs du XII<sup>e</sup> siècle puisque ceux-ci inventèrent la poudre à canon en mélangeant du salpêtre, c'est à dire du nitrate de potassium, au charbon. A l'époque, le soufre était également utilisé pour produire du feu grégeois, une arme incendiaire extrêmement destructrice.

Il faudra cependant attendre les années 1770 pour que le scientifique Antoine-Laurent de Lavoisier convainc la communauté scientifique de reconnaître le soufre comme un élément chimique à part entière et non pas un composé chimique.

### VI.2. Etat naturel



*Vous reconnaîtrez tous l'odeur si particulière du soufre, c'est celle de l'œuf pourri. C'est pourquoi il est utilisé dans les bombes puantes !*

Le soufre est le dixième élément le plus abondant de l'Univers. Il est présent dans les météorites mais également sur Io, un satellite de Jupiter possédant de nombreux volcans, sous formes solide, fondue et gazeuse.

Le soufre est présent sur Terre en grande quantité que ce soit à l'état natif ou sous forme de composé après avoir été associé à d'autres éléments. On le trouve notamment sous forme de :

- Pyrite, de formule  $\text{FeS}_2$  ;
- Cinabre, de formule  $\text{HgS}$  ;
- Galène, de formule  $\text{PbS}$  ;
- Stibine, de formule  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ;
- Sulfates comme le gypse.

Mais le soufre est présent dans les régions volcaniques mais également présent dans de nombreux gisements de charbon, de pétrole ou encore de gaz. Il faut alors l'éliminer avant d'utiliser les combustibles. En effet, la combustion risque de produire de l'anhydride sulfureux qui se combinera dans les gouttelettes de pluie, c'est à dire l'eau présente dans l'atmosphère, et ainsi provoquer des pluies acides provoquant de lourds dégâts.

### **VI.3. Position de l'oxygène dans le tableau périodique**

Le soufre (S), est un élément chimique de la famille des chalcogènes constituant le sous-groupe VIA (ou le 16<sup>ième</sup> groupe) de la classification périodique. Sa structure électronique externe est :  $3s^2 3p^4$ . Dans les conditions normales de température et de pression, le soufre est un solide friable, inodore, insipide et insoluble dans l'eau mais soluble dans l'ammoniac et dans le sulfure de carbone,  $\text{CS}_2$ .

## VI.4. Propriétés chimiques



*Voici des échantillons de soufre sous forme cristalline*

**Tableau.VI.1.** Caractéristiques de l'atome de soufre

Numéro atomique	16
Masse atomique	32,065
Rayon atomique (Å)	1,27
Electronégativité de Pauling	2,58
Affinité électronique (kJ.mol <sup>-1</sup> )	200,4
Energie d'ionisation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	999,6
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	2,07 (rhomboédrique), 2,00 (monoclinique)
Température de Fusion (°C)	115,21
Température d'ébullition (°C)	444,61

### VI.5. Propriétés physiques

Le soufre est un non métal de couleur jaune. Celui-ci est capable de se combiner avec de l'hydrogène afin de former le sulfure d'hydrogène, un gaz toxique possédant une odeur facilement reconnaissable, celle de l'œuf pourri.

Lorsqu'il est brûlé, il forme une flamme bleue et un gaz suffoquant qui est en réalité du dioxyde de soufre de formule  $\text{SO}_2$ .

Le soufre est formé de molécules cycliques  $\text{S}_8$ . Il existe deux variétés allotropiques du soufre, rhomboédrique et monoclinique. C'est un mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

A  $119^\circ\text{C}$ , le soufre est un liquide jaune clair, si la température dépasse  $160^\circ\text{C}$ , le liquide devient de plus en plus visqueux et noircit, il y a rupture des cycles  $\text{S}_8$  sous l'effet de l'agitation thermique. Vers  $400^\circ\text{C}$ , le liquide brun est constitué essentiellement de molécules  $\text{S}_2$  paramagnétiques, et de molécules  $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_6$  et  $\text{S}_4$ . A  $1700^\circ\text{C}$ , il ne reste plus dans le gaz que des molécules  $\text{S}_2$ .

De plus, le soufre est un élément qui est insoluble dans l'eau contrairement aux solvants apolaires, aux hydrocarbures et au sulfure de carbone, de formule  $\text{CS}_2$ , dans lequel il est soluble.

### VI.6. Composés à base de soufre

- La pyrite, de formule  $\text{FeS}_2$ , est un minéral dans lequel le soufre est combiné au fer, formant ainsi un sulfure de fer. Sa couleur dorée peut le laisser confondre avec de l'or et pour cette raison il a été surnommé "l'or des fous". Il s'agit d'une des sources de soufre les plus exploitées.
- L'acide sulfurique, de formule  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , est un acide fort qui, en solution aqueuse, se dissocie totalement pour former des ions sulfate. C'est aussi l'un des acides les plus utilisés par l'industrie chimique.
- Le sulfure d'hydrogène, de formule  $\text{H}_2\text{S}$ , est un gaz dont l'odeur nauséabonde rappelle celle de l'œuf pourri. Il est ajouté en très faible quantité aux gaz de ville tels que le méthane ou le butane, qui sont naturellement inodores, afin que son odeur très prononcée permette de détecter d'éventuelles fuites. C'est un acide fort qui, en solution aqueuse, se dissocie totalement en formant des ions sulfure.

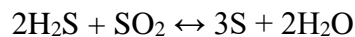
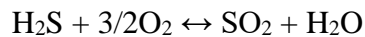
- Le dioxyde de soufre, de formule  $\text{SO}_2$ , est un gaz ayant une odeur très prononcée. Il peut être naturellement rejeté par les volcans ou produit par la combustion du soufre natif. Dans un air humide, il se combine à l'eau pour former de l'acide sulfureux, de formule  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Il est également l'un des principaux responsables du phénomène des pluies acides. Utilisé comme conservateur (code additif E220), on le trouve par exemple dans les boissons alcoolisées, les fruits secs et les viandes.



*Le soufre est naturellement rejeté par les volcans*

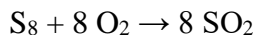
### VI.7. Production du soufre

Le soufre peut être récupéré à partir du gaz naturel ou à partir de  $\text{H}_2\text{S}$  suivant les réactions (procédé Clauss) :

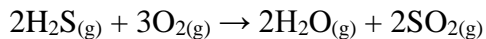


Le dioxyde de soufre,  $\text{SO}_2$ , peut être obtenu par différentes méthodes :

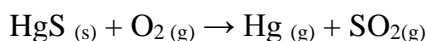
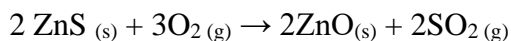
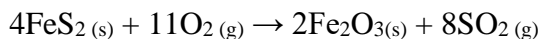
- ✓ Oxydation du soufre :



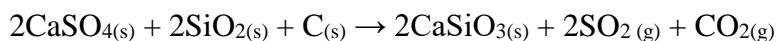
- ✓ Oxydation du sulfure d'hydrogène :



- ✓ Oxydation des minéraux sulfurés :



- ✓ Produit résiduel dans la fabrication du ciment ( $\text{CaSiO}_3$ )



- ✓ Oxydation de la limaille de cuivre par l'acide sulfurique à chaud :



## VI.8. Le sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S

### VI.8.1. Caractéristiques

Le sulfure de dihydrogène H<sub>2</sub>S (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<sub>2</sub>S est angulaire comme la molécule H<sub>2</sub>O, 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<sub>2</sub>S est beaucoup moins polaire que la molécule H<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>S comme il en existe entre molécules H<sub>2</sub>O, d'où des températures de fusion et d'ébullition de H<sub>2</sub>O plus élevées que celles de H<sub>2</sub>S.

### VI.8.2. Toxicité

H<sub>2</sub>S est un poison. On considère comme dangereuse une concentration de H<sub>2</sub>S de l'ordre de 10<sup>-3</sup> mol/m<sup>3</sup>, il produit des vertiges et des syncopes à des concentrations de l'ordre de 5\*10<sup>-2</sup> mol/m<sup>3</sup>, tandis qu'une concentration de l'ordre de 5\*10<sup>-2</sup> mol/m<sup>3</sup> 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, H<sub>2</sub>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 H<sub>2</sub>S que l'on considère comme acceptable est d'environ 4,5\*10<sup>-7</sup> mol/m<sup>3</sup> pour une période de 1 heure.

## VI.9. L'acide sulfurique

### VI.9.1. Caractéristiques

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). 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.

### VI.9.2. Fabrication de l'acide sulfurique

La préparation industrielle de l'acide sulfurique se fait selon deux procédés : le procédé dit « des chambres de plomb » (John Roebuck, 1746) et celui dit « de contact », qui est le plus utilisé.

#### ✓ Procédé « des chambres de plomb »

Le procédé moderne « Petersen » des chambres de plomb correspond à la réaction entre le dioxyde de soufre et l'eau en présence du dioxyde d'azote pris comme catalyseur selon les réactions suivantes :



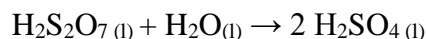
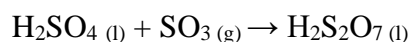
Le procédé des chambres de plomb fournit un acide sulfurique moins concentré et contenant plus d'impuretés, utilisé dans la fabrication des superphosphates.

#### ✓ Procédé de contact

Le « procédé de contact » est le procédé industriel mis en œuvre actuellement. Il est composé de trois phases :

1. purification du dioxyde de soufre, nécessaire pour éviter l'empoisonnement du catalyseur par des impuretés contenues dans l'air,
2. oxydation de  $\text{SO}_2$  en présence de  $\text{V}_2\text{O}_5$  utilisé comme catalyseur,
3. le trioxyde de soufre ( $\text{SO}_3$ ) est ensuite refroidi dans un échangeur thermique et recueilli dans une tour d'absorption où il est dissous dans de l'acide sulfurique concentré afin de produire de l'oléum.

L'acide sulfurique est ensuite obtenu par hydratation de  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (l) (rendement moyen de 30 %) :



#### ✓ Préparation en laboratoire

L'acide sulfurique peut être préparé en petite quantité en faisant brûler du soufre pour produire du dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  et ce dernier est oxydé par le peroxyde d'hydrogène. Les réactions mise en jeu sont les suivantes :



### VI.9.3. Utilisations de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique constitue, actuellement l'acide le plus important aussi bien dans les quantités produites que dans la diversité de ses applications. Il est utilisé dans :

- ✓ La fabrication d'engrais (superphosphates),
- ✓ L'industrie du textile (polyamide),
- ✓ Le traitement des minerais (lessivage),
- ✓ La synthèse de composés chimiques (colorants, explosifs, détergents, acides phosphorique et fluorhydrique...),
- ✓ Le raffinage du pétrole,
- ✓ La déshydratation des aliments (fruits secs),
- ✓ Dans les réactions de déshydrations des alcools, sulfonation, estérification,
- ✓ Le décapage des métaux en sidérurgie,
- ✓ Le traitement de l'eau, sert à faire diminuer le pH du sol,
- ✓ L'industrie de traitement de surface des matériaux.

## Chapitre VII : Azote

### VII.1. Introduction

L'azote a été isolé par Rutherford (1772), Lavoisier (1786) a choisi le nom *azote*, signifiant en grec « *privé de vie* », du fait que contrairement à l'oxygène, il n'entretient pas la vie. Le terme anglais pour désigner l'azote est *nitrogen*. Il existe aussi le nom *nitrogène* en français, mais l'appellation *azote* est la plus fréquente. Le symbole chimique N provient du nom latin nitrogenium.

### VII.2. Etat naturel

L'azote constituant majoritaire de l'atmosphère terrestre, représente environ les 4/5<sup>e</sup> de l'air. L'azote est le 34<sup>e</sup> élément constituant la croûte terrestre par ordre d'importance. L'azote ne présente aucun effet nocif pour l'environnement tel que l'effet de serre ou destruction de la couche d'ozone.

### VII.3. Isotopes de l'azote

Les isotopes de l'azote les plus stables sont : <sup>14</sup>N (99,634%), <sup>15</sup>N (0,366%). <sup>13</sup>N est obtenu par réaction nucléaire à partir de <sup>13</sup>C en utilisant des particules β<sup>-</sup> et <sup>16</sup>N à partir de <sup>16</sup>O en utilisant des particules β<sup>-</sup>.

### VII.4. Position de l'azote dans le tableau périodique

L'azote (N), est un élément chimique de la famille des pnictogènes constituant le sous-groupe VA (ou le 15<sup>ième</sup> groupe) de la classification périodique. Sa structure électronique externe est :  $2s^2 2p^3$ . Dans les conditions normales de température et de pression, l'azote est sous forme de molécule diatomique, N<sub>2</sub>, gaz incolore et inodore. La triple liaison entre les deux atomes d'azote, rend N<sub>2</sub> très peu actif, expliquant ainsi sa coexistence avec les autres éléments sous les conditions normales.

## VII.5. Propriétés de l'azote

**Tableau VII.1.** Caractéristiques de l'atome d'azote

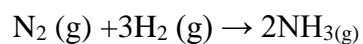
Numéro atomique	7
Masse atomique	14,0067
Electronégativité de Pauling	3,04
Affinité électronique (kJ.mol <sup>-1</sup> )	7
Energie d'ionisation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	1402,3
Energie de liaison (kJ.mol <sup>-1</sup> )	943 (N≡N)
Température de Fusion (°C)	-210
Température d'ébullition (°C)	- 195,7
Rayon atomique (Å)	0,65
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1,2506

La solubilité de l'azote dans l'eau égale à  $22,0 \cdot 10^{-6}$  mol/L à 15°C et sous pression atmosphérique, représente la moitié de celle de l'oxygène.

## VII.6. Obtention de l'azote

L'azote gaz (N<sub>2</sub>) est généralement obtenu par liquéfaction de l'air.

L'ammoniac est synthétisé par le procédé de Haber qui est un des procédés industriels les plus importants :



Cette réaction est réalisée en présence d'un catalyseur à haute température (400°C) et haute pression (250 atm).

## VII.7. Acide nitrique

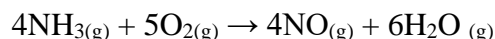
### VII.7.1. Introduction

L'acide nitrique de formule  $\text{HNO}_3$  est un oxoacide. La molécule  $\text{HNO}_3$  est plane avec N hybridé en  $sp^2$ , les deux angles ONO sont légèrement différents ( $116^\circ$  et  $114^\circ$ ). C'est un liquide incolore et inodore et sa densité augmente avec sa concentration et atteint le maximum (1,513) pour une teneur en acide de 100% (acide nitrique fumant), sa température d'ébullition est alors de  $86^\circ\text{C}$ . A température ambiante, il libère des fumées rouge ou jaune, du fait de sa décomposition partielle en dioxyde d'azote sous l'effet de la lumière. L'acide nitrique commercial (solution jaunâtre) est en général à 58-70%, avec une densité de 1,31 et 1,42 et une température d'ébullition de  $116\text{-}121^\circ\text{C}$ .

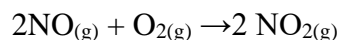
### VII.7.2. Préparation de l'acide nitrique

La préparation industrielle de l'acide nitrique se fait selon le procédé d'Ostwald qui est composé de 3 étapes :

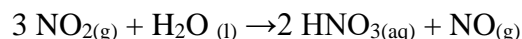
1. oxydation de l'ammoniac par l'oxygène en présence de platine utilisé comme catalyseur.



2. oxydation du monoxyde d'azote par l'oxygène.



3. dissolution du dioxyde d'azote dans l'eau.



Le monoxyde d'azote est recyclé.

### VII.7.3. Utilisation de l'acide nitrique

L'acide nitrique est généralement utilisé sous forme de solution aqueuse dans :

- ✓ La fabrication d'explosifs, d'engrais, de produits pharmaceutiques, photographiques et colorants,
- ✓ Des procédés d'oxydation, de nitration,
- ✓ La préparation des sels de nitrates métalliques et organiques.

## VII.8. L'ammoniac

### VII.8.1. Propriétés physiques

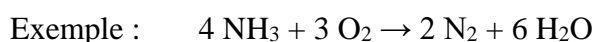
La structure de la molécule d'ammoniac  $\text{NH}_3$  est celle d'une pyramide trigonale avec des distances interatomiques N-H de 101,5 pm et des angles de liaison de  $107^\circ$ . La molécule  $\text{NH}_3$  est un dipôle avec un moment dipolaire  $\mu = 1,44\text{D}$ . Dans les conditions normales, 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 kJ/mol à  $-33^\circ\text{C}$ , d'où la manipulation facile du liquide et son utilisation comme fluide frigorigène.

### VII.8.2. Propriétés chimiques du gaz et de sa solution aqueuse

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

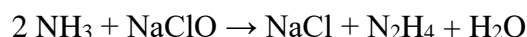
#### VII.8.2.1. $\text{NH}_3$ réducteur

L'oxydation s'accompagne de l'augmentation du nombre d'oxydation de l'azote.



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 :

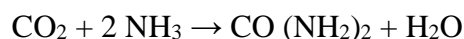


Le degré d'oxydation de l'azote est passé de  $-III$  dans  $\text{NH}_3$  à  $-II$  dans  $\text{N}_2\text{H}_4$ .

#### VII.8.2.2. $\text{NH}_3$ 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 (148 pm) est du même ordre que celui du rubidium.

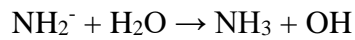
### VII.8.2.3. NH<sub>3</sub> acide

L'ammoniac est susceptible de donner naissance, dans les conditions convenables, aux anions NH<sub>2</sub><sup>-</sup> amidure, NH<sub>2</sub><sup>2-</sup> imidure et N<sup>3-</sup> nitrure.



Les couples acide-base correspondants, par exemple NH<sub>3</sub>/NH<sub>2</sub><sup>-</sup> ont des pK<sub>a</sub> supérieurs à 14.

Autrement dit la base NH<sub>2</sub><sup>-</sup> plus forte que OH<sup>-</sup> est nivelée dans l'eau :



### VII.9. Les oxydes et les oxacides de l'azote

Par réaction avec l'oxygène, l'azote forme plusieurs oxydes regroupés sous la formule NO<sub>x</sub> : NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Les oxydes d'azote NO et NO<sub>2</sub> résultent de l'oxydation de l'azote de l'air (N<sub>2</sub>) par l'oxygène de l'air (O<sub>2</sub>). L'air pénètre dans le moteur des véhicules et comme la température est très élevée, il y a réaction entre ces deux éléments :



NO<sub>2</sub>, gaz polluant, réagit à son tour avec l'eau de pluie pour donner de l'acide nitrique, HNO<sub>3</sub> qui entrainera la formation des nitrates dans les sols.

Les autres oxydes d'azote proviennent des dégagements industriels utilisant l'acide nitrique comme réactif (fabrication de l'acide adipique, matière de base pour la production du nylon).

Les oxydes d'azote sont également responsables de la formation de l'ozone dans les basses couches de l'atmosphère.

**Tableau VII.2.** Noms et caractéristiques des oxydes d'azote.

Oxydes d'azote	Nom	Etat
$N_2O$	Hémioxyde d'azote ou oxyde d'azote (I)	gaz incolore (gaz hilarant)
$NO$	monooxyde d'azote ou oxyde d'azote (II)	gaz incolore
$N_2O_3$	Hémitrioxyle d'azote	solide bleuté
$NO_2$	Dioxyde d'azote ou oxyde d'azote (IV)	gaz brun roux
$N_2O_4$	Hémitétraoxyde d'azote	liquide incolore
$N_2O_5$	Hémipentaoxyde d'azote	solide incolore

L'azote donne également des oxoacides de formule  $HNO_2$  et  $HNO_3$ .



## Chapitre VIII : Phosphore, arsenic et antimoine

### VIII.1. Le phosphore

#### VIII.1.1. Introduction

Le nom phosphore vient du grec "phos" (la lumière) et phoros (porteur), qui signifie donc "porteur de lumière".

Ce nom, qui était aussi celui de la planète Venus pour les Grecs, a été choisi en référence au phénomène lumineux qui le caractérise : il émet une lumière visible dans l'obscurité, s'il a été auparavant exposé à une source lumineuse. Ce phénomène est appelé phosphorescence.

Le phosphore n'est pas l'unique élément ou molécule à posséder cette propriété, mais c'est à partir du phosphore que ce phénomène a été identifié.

#### VIII.1.2. Etat naturel

Le phosphore a été découvert en 1669 par l'alchimiste allemand Hennig Brandt.

A la recherche de la pierre philosophale, hypothétique pierre qui aurait la propriété de transformer certains métaux en métal précieux, il distille de grande quantité d'urine humaine. Parmi les résidus solides qu'il obtient, se trouvent de petits cristaux blancs qui brillent dans l'obscurité et peuvent brûler en émettant une lumière aveuglante, c'est le phosphore.

A cette époque, il n'est pas encore identifié comme un élément simple, constituant de la classification périodique.

Suite à ces résultats, d'autres chimistes essayèrent à leur tour d'isoler ce composé à partir de résidus biologiques (urines, os...). Plusieurs "recettes" sont proposées.

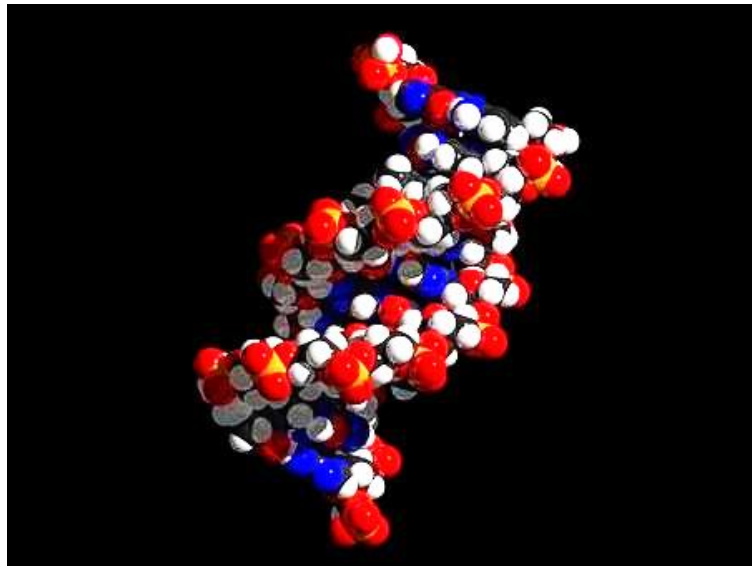
Quelque temps avant l'automne 1803, l'Anglais John Dalton a pu expliquer les résultats de certaines de ces études en supposant que la matière est composée d'atomes et que tous les échantillons d'un composé donné sont constitués de la même combinaison de ces atomes.

Dalton a également noté que, dans une série de composés, les rapports des masses du second élément qui se combinent avec un poids donné du premier élément peuvent être réduits en petits nombres entiers (la loi de proportions multiples). Ce fut une preuve supplémentaire pour l'existence des atomes.

Comme pour de nombreux éléments, ce sont les travaux de Lavoisier qui a permis la description de l'atome de phosphore tel que nous la connaissons aujourd'hui.



*Minerai contenant des phosphates*



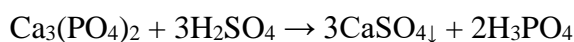
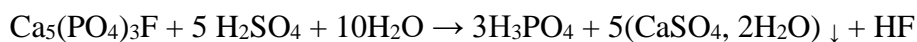
*Le groupement phosphate (le phosphore en jaune, oxygène en rouge) permet de lier les acides aminés entre eux. Sans phosphore pas d'ADN.*

### **VIII.1.3. Position de l'oxygène dans le tableau périodique**

Le phosphore (P) est un élément chimique de la famille des pnictogènes constituant le sous-groupe VA (ou le 15<sup>ème</sup> groupe) de la classification périodique. Sa configuration électronique externe est  $3s^23p^3$ . Dans les conditions normales de température et de pression, le phosphore est un solide qui se trouve sous plusieurs variétés allotropiques, phosphore rouge, noir et blanc.

#### VIII.1.4. Production du phosphore

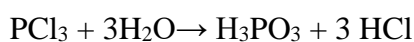
- ✓ L'acide phosphorique,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , est généralement obtenu par attaque du fluorophosphate de calcium,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  ou phosphate de calcium par l'acide sulfurique,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Le sulfate de calcium dihydraté ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) précipite, l'acide phosphorique est récupéré après filtration.



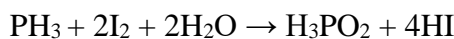
$\text{H}_3\text{PO}_4$  est également obtenu par hydrolyse de son anhydride  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  :



- ✓ L'acide phosphoreux,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  est obtenu par action de l'eau sur  $\text{PCl}_3$  :

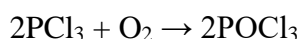


- ✓ L'acide phosphonique,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  est obtenu par action de l'iode  $\text{I}_2$  sur  $\text{PH}_3$  en milieu aqueux :

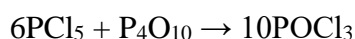


- ✓ Le trichlorure de phosphoryle,  $\text{POCl}_3$ , peut être préparé par action :

de l'oxygène moléculaire sur le chlorure de phosphore (III) :



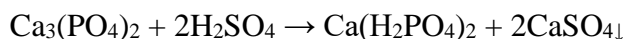
ou du pentoxyde du phosphore sur le chlorure de phosphore (V):



#### VIII.1.5. Utilisation du phosphore

Le phosphore a de multiples applications :

- ✓ Dans l'allumette, c'est le phosphore rouge qui brule et le soufre a pour rôle de contrôler la combustion du phosphore (le soufre rend la combustion du phosphore plus lente). Après l'inflammation, le bois imbibé avec de paraffine brule lentement,
- ✓ Le monohydrogénophosphate,  $\text{CaHPO}_4$  ou dihydrogénophosphate,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  est utilisé comme engrais. La réaction suivante est généralement utilisée pour la synthèse des engrais :



- ✓ L'acide phosphorique,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est utilisé comme détartrant pour les appareils sanitaires et ménagers (cafetière électrique) et agent acidifiant dans les boissons gazeuses (additif alimentaire E 338). Il est également utilisé contre la corrosion des aciers. Le trempage des pièces métalliques dans cet acide permet d'obtenir une pellicule noire, fine, stable et poreuse qui est une excellente base dans l'accrochage des peintures antirouille ;

- ✓ Les phosphates de sodium ou de potassium sont utilisés comme additif stabilisant (E339, E340) dans des compositions alimentaires ;
- ✓  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  et  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  sont utilisés dans la pâte de dentifrice.

## VIII.2. L'arsenic

### VIII.2.1. Introduction

#### *L'arsenic est un poison mortel.*

Arsenic" provient du latin "arsenicum" et du grec "arsenikon", ce qui signifie "mâle" ou "virile".

L'arsenic est connu depuis l'Antiquité. L'homme l'utilise en métallurgie pour la fabrication de quelques outils et aussi en peinture pour la fabrication de pigments. L'arsenic soigne aussi les ulcères par exemple et est pris à titre préventif la syphilis et le cancer notamment.

Dès l'âge du Bronze où il était utilisé en alliage avec le bronze et le cuivre afin d'augmenter la brillance du métal et améliorer son durcissement.

Au XVIII<sup>e</sup> siècle, on commence à utiliser l'arsenic comme poison, son action étant indécélable et laissant croire à une intoxication alimentaire.

Dans les années 1700 on commence par l'utiliser dans le domaine industriel pour sa toxicité. Le Vert de Paris par exemple est un puissant pesticide et raticide à base d'arsenic. Cependant en 1808 son utilisation devient interdite, car beaucoup trop dangereuse pour l'homme.

Les recherches sur l'arsenic continuent mais cette fois dans le domaine de la médecine. En 1908, Paul Ehrlich synthétise le Salvarsan que l'on considère comme le premier agent anti-infectieux et le premier médicament de chimiothérapie.

Ensuite, lors de la Première Guerre mondiale, on se sert de l'arsenic en temps qu'arme chimique. Son utilisation en 1916 est finalement surveillée par l'état français qui oblige tout producteur d'arsenic à consigner ses stocks et surveiller ses ventes afin de limiter son utilisation en tant que poison humain.

### VIII.2.2. Etat naturel

L'arsenic est un élément assez répandu à la surface de la Terre. Son clarke est à 5 g par tonne.

Il se trouve dans la nature dans les arséniures et sulfo-arséniures de fer, de nickel et de cobalt. L'arsenic est donc facilement combinable avec de nombreux autres métaux, notamment le soufre. On le trouve aussi assez souvent associé aux métaux précieux comme l'or et l'argent. Il est donc aussi trouvé dans les gisements aurifères.

**Remarque :** Le clark d'un élément chimique définit sa présence moyenne dans la croûte terrestre. Il s'exprime sous la forme d'une fraction massique en pourcentage, ppm (partie par million), ou ppb (partie par milliard).

### **VIII.2.3. Production de l'arsenic**

La majorité de l'arsenic est produit par métallurgie à partir du cuivre, du plomb, du zinc, du cobalt, de l'or et de l'argent.

### **VIII.2.4. Utilisation de l'arsenic**

De nos jours, l'arsenic est utilisé dans l'industrie, en pharmacie et en agriculture.

#### **VIII.2.4.1. Utilisation de l'arsenic dans l'industrie**

On le produit beaucoup en alliages, que ce soit avec du cuivre, du plomb, de l'or, afin d'augmenter sa dureté.

- ✓ Il entre dans la composition de beaucoup d'éléments électroniques :
  - Batteries,
  - Toner pour imprimantes,
  - Lumières à LED,
  - Cellules photovoltaïques,
  - Cartes à puces.
- ✓ Il est utilisé en tant qu'agent décolorant dans l'industrie du verre et aussi comme pigment de peinture une fois associé au cuivre.
- ✓ L'industrie du tabac en insère aussi dans les cigarettes et ce malgré sa toxicité.
- ✓ Pour finir on traite le bois industriel à l'arsenic afin d'empêcher son altération par des insectes. Il a donc un rôle de conservateur pour des matières organiques.

#### **VIII.2.4.2. Utilisation de l'arsenic en pharmacie**

D'après certaines études, l'arsenic aurait une action curative. Des sujets ayant consommé de l'eau avec quelques gouttes d'arsenic auraient se seraient vues moins exposées aux risques de dépression.

De nos jours l'arsenic ne rentre plus dans la composition de médicaments, sa seule utilisation thérapeutique se limite à celui contenu dans l'eau thermale. Sa réputation est de traiter les affections respiratoires comme l'asthme, les allergies et la majorité des problèmes ORL.

#### **VIII.2.4.3. Utilisation de l'arsenic en agriculture**

L'arsenic est utilisé comme pesticide mais son action est aussi fongicide. On l'utilise beaucoup en viticulture pour traiter les vignes contre les insectes.

### **VIII.3. L'antimoine**

#### **VIII.3.1. Introduction**

Le mot "Antimoine" provient du latin "antimonium", dont l'origine n'est pas connue avec certitude. Plusieurs hypothèses sur son origine sont émises :

Selon la première hypothèse, il aurait été choisi en référence aux nombreux décès par empoisonnement accidentel qu'il aurait provoqué chez les alchimistes.

La seconde hypothèse veut qu' "antimoine" dérive du grec "anti" "monos" qui signifie "jamais seul", en référence au fait qu'il soit souvent, à l'état naturel, combiné à d'autres éléments.

La troisième hypothèse suppose qu'il dériverait d'un terme égyptien progressivement altéré désignant le khol (produit cosmétique dans lequel il est présent sous forme de sulfure).

Le symbole Sb a été proposé par le chimiste suédois Jons Jacob Berzelius en référence au terme grec "stibium" qui désignait le sulfure d'antimoine.

#### **VIII.3.2. Etat naturel**

L'Antimoine (corps simple ou bien sous forme d'oxydes, de sulfures ou encore associés à d'autres métaux tels que le Plomb, le Cuivre, le Zinc, l'Argent...) est connu depuis l'Antiquité.

Il était en particulier utilisé depuis le troisième millénaire avant Jésus Christ comme constituant principal de produits cosmétiques (par exemple dans du fard à paupières). On le retrouve également dans certains artefacts sous forme métallique pure ou bien associé à d'autres métaux.

Il est peu abondant dans la croûte terrestre.

### **VIII.3.3. Production de l'antimoine**

Lorsqu'on dispose de minerais à haute teneur, la stibine, très fusible, est directement fondue vers 600 °C avec du fer, qui se sulfure tandis que l'antimoine liquide coule sous la scorie. Dans la plupart des cas, les stibines naturelles subissent une fusion préalable qui les débarrasse de leur gangue et qui donne l'antimoine « cru » à l'aspect vitreux, que l'on grille dans un courant d'air. L'oxyde obtenu est réduit par du charbon de bois, en présence de carbonate de sodium. L'antimoine de haute pureté résulte d'une électrolyse.

### **VIII.3.4. Utilisation de l'antimoine**

#### **VIII.3.4.1. Intérêt thérapeutique**

Le métal est toxique à forte dose : il provoque alors une intoxication aiguë se traduisant par des vomissements et des diarrhées (syndrome cholériforme = choléra stibié).

Les composés minéraux, très utilisés au XVII<sup>e</sup> siècle, sont à peu près abandonnés, sauf le trichlorure  $SbCl_3$  obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur la stibine. Les composés organiques sont des antiparasitaires. Le plus ancien est l'émétique, préparé par dissolution d'oxyde d'antimoine dans du tartrate acide de potassium.

C'est un solide pulvérulent, de couleur blanche, assez soluble dans l'eau. Connu comme vomitif énergique, c'est aussi un dépresseur du système nerveux central et périphérique, du système musculaire, de la respiration et de la circulation. On lui a préféré le dérivé sodé, plus soluble et moins toxique, administré par injection sous-cutanée ou intramusculaire dans le traitement de certaines maladies tropicales : bilharziose, kala-azar, leishmaniose, etc. D'autres dérivés sont administrés maintenant par voie intraveineuse dans le traitement de ces mêmes maladies ; ce sont en général des dérivés de la stibamine  $H_2NC_6H_4SbO_3H_2$ .

#### **VIII.3.4.2. Emploi dans les alliages**

Près de la moitié de la production mondiale annuelle (qui s'élève à 70 000 t environ) est consommée comme élément durcissant dans les alliages à base d'étain et surtout de plomb. Les plaques des batteries d'accumulateurs, qui doivent présenter une grande résistance, sont constituées de plomb allié à environ 6 p. 100 d'antimoine. Ce dernier confère en plus une meilleure coulabilité et une meilleure résistance à la corrosion chimique.

Ce pourcentage d'antimoine peut s'élever jusqu'à 20 p. 100 dans l'alliage ternaire (plomb, antimoine, étain) des caractères d'imprimerie, lorsque la meilleure définition possible de ces derniers est recherchée. On utilise alors la propriété qu'a l'antimoine, à l'inverse du plomb et de l'étain, de se dilater légèrement au refroidissement.



## Chapitre IX : Le silicium

### IX.1. Introduction

Le nom de l'élément 14, silicium, dérive du mot latin *silex*, signifiant cailloux, auquel a été ajouté le suffixe *-ium* désignant les métaux. Ce nom a été donné à cet élément par le scientifique anglais Sir Humphry Davy en 1808 en s'inspirant du mot *silica* désignant la silice, un oxyde de silicium. En effet, le *silex* est une variété de quartz, un minéral de formule  $\text{SiO}_2$  très concentré en silice.

Le silicium est connu depuis l'Antiquité par le biais d'un de ses composés, la silice qui est un dioxyde de silicium. D'ailleurs, les alchimistes considéraient la silice comme un élément à part entière puisque ce composé est très abondant dans les minéraux.

Le silicium sera isolé pour la première fois par le scientifique Jöns Jacob Berzelius en 1823 mais il faudra attendre 1854 pour que le scientifique Henri Sainte-Claire Deville obtienne du silicium sous sa forme cristalline.

### IX.2. Etat naturel

Le silicium est un élément chimique qui possède un claque très élevé, il est d'ailleurs l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène.

Le claque d'un élément chimique définit sa présence moyenne dans la croûte terrestre. Il s'exprime sous la forme d'une fraction massique en pourcentage, ppm (partie par million), ou ppb (partie par milliard).

On peut retrouver le silicium sur Terre principalement sous forme minérale, plus particulièrement sous la forme de silicates qui, à eux seuls, correspondent à eux seuls 28% de la croûte terrestre comme le sable.

### IX.3. Position du silicium dans le tableau périodique

Le silicium (Si) est un élément chimique constituant le sous-groupe IVA (ou le 14<sup>ème</sup> groupe) de la classification périodique. Sa configuration électronique externe est  $3s^23p^2$ . Dans les conditions normales de température et de pression, le silicium est un solide cristallisé qui se trouve sous forme d'aiguilles de couleur gris-noir. Il a une structure cubique de type diamant.

#### IX.4. Propriétés chimiques



*Voici un échantillon de silicium, on peut voir que cet échantillon est gris foncé et brillant*

**Tableau IX.1.** Caractéristiques de l'atome de silicium

Numéro atomique	14
Masse atomique	28,0855
Rayon atomique (Å)	1,32
Rayon ionique (Å)	2,71 (pour C <sup>4+</sup> ); 0,41 (pour C <sup>4+</sup> )
Electronégativité de Pauling	1,8
Affinité électronique (kJ.mol <sup>-1</sup> )	133,6
Energie d'ionisation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	786,5
Température de Fusion (°C)	1410
Température d'ébullition (°C)	2355
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	2,33

#### IX.5. Propriétés physiques

Le silicium est un élément dont la couleur varie en fonction de sa forme. Il peut être :

- Gris sous sa forme cristallisée cubique ;
- Gris foncé présentant des reflets bleutés sous sa forme de cristaux de silice ;
- Brun sous sa forme amorphe.

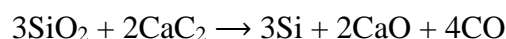
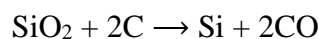
En plus de cela, le silicium est un élément possédant des caractéristiques semi-conductrice. En effet, il est beaucoup moins conducteur que de nombreux métaux.

Le silicium est un élément insoluble dans l'eau et beaucoup moins ductile que les métaux.

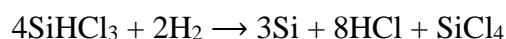
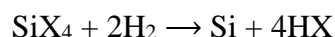
### IX.6. Production du silicium

Le silicium commercial est obtenu par :

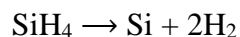
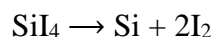
- ✓ Réduction de la silice  $\text{SiO}_2$  avec du carbone ou  $\text{CaC}_2$  dans un four électrique ( $2000^\circ\text{C}$ ):



- ✓ Réduction des halogénures de silicium  $\text{SiX}_4$  (X : Cl, Br) ou  $\text{SiHCl}_3$  par l'hydrogène :



- ✓ Décomposition thermique de  $\text{SiI}_4$  ou  $\text{SiH}_4$  en utilisant un filament chaud :

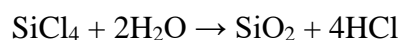


La silice commerciale est obtenue par :

- ✓ Action d'un acide fort ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sur une solution de silicate de sodium :



- ✓ Hydrolyse de  $\text{SiCl}_4$  à  $1000^\circ\text{C}$ .

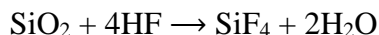


### IX.7. Oxydes de silicium

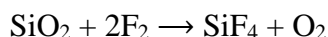
Le silicium réagit avec l'oxygène pour donner de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) ou des ions silicates  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Les anions  $\text{SiO}_4^{4-}$  s'associent à des cations pour assurer la neutralité électrique de l'ensemble du matériau. Dans la silice, le silicium est dans une structure tétraédrique avec des atomes d'oxygène aux sommets du tétraèdre. Les motifs  $\text{SiO}_4$  sont liés entre eux par les atomes d'oxygène de façon régulière.

La silice est peu réactive, elle ne réagit ni avec le chlore, ni avec l'hydrogène.

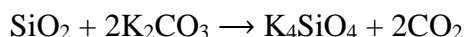
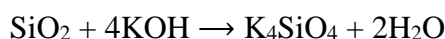
La silice résiste à l'attaque des acides à l'exception de l'acide fluorhydrique (HF), avec lequel elle réagit pour former des tétrafluorosilanes  $\text{SiF}_4$  selon la réaction suivante :



Avec le fluor, la silice donne également des tétrafluorosilanes :



Avec les bases fortes et les carbonates fondus, la silice donne des silicates :



### IX.8. 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°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.

## **IX.9. Le gel de silice**

### **IX.9.1. Définition**

Le Gel de Silice ou Silica Gel est un déshydratant avec de grandes propriétés d'absorption d'humidité. L'utilisation de gel de silice permet une protection des produits pendant le transport et le stockage grâce à sa porosité élevée qui absorbe l'excès d'humidité dans l'emballage, assurant ainsi la qualité des produits.

Le Gel de Silice ou Silica Gel est du dioxyde de silicium sous forme granulaire et translucide. Il présente une porosité élevée qui lui permet d'absorber l'excès d'humidité dans des espaces confinés.

En fonction des conditions d'humidité relative et de la température à laquelle le produit est exposé il peut absorber plus ou moins d'humidité. Ainsi, à des températures élevées la capacité d'absorption du gel de silice est faible.

Actuellement il est souvent utilisé pour protéger les produits contre la détérioration par l'humidité, aussi bien durant le transport que pendant le stockage de ceux-ci.

L'introduction du gel dans l'emballage empêche la dégradation ou la détérioration des produits susceptibles de présenter des modifications dues à l'humidité ambiante.

C'est en définitif un produit idéal pour assurer la qualité des marchandises pendant le transport ou le stockage en entrepôt et une garantie du bon état du produit à l'arrivée à destination ou après un séjour en entrepôt.

Parce que non toxique et non corrosif, ce produit est utilisé pour de nombreuses applications dans différents secteurs.

### **IX.9.2. Applications**

Il peut être utilisé dans toute application ayant besoin d'une absorption d'humidité ambiante, aussi bien dans **l'emballage** comme dans des espaces fermés. La caractéristique commune est que les espaces dans lesquels le gel est utilisé doit être clos, sinon il absorberait l'humidité ambiante ce qui provoquerait la saturation du produit.

Actuellement le Gel de Silice est utilisé dans les industries suivantes :

- Industrie alimentaire (peut être en contact direct avec les aliments grâce à un tissu de sac spécifique) ;

- Industrie pharmaceutique ;
- Industrie textile, cuir, fourrure, etc ;
- Secteur de la technologie ;
- Industrie chimique ;
- Equipement médical ;
- Instruments optiques (matériel photographique) ;
- Equipement technique ;
- Horticulture (séchage de plantes, fleurs et graines) ;
- Animaux domestiques.

Il est largement utilisé pour **l'exportation**, le transport ou le stockage de produits alimentaires ou pharmaceutiques, car il est possible de placer le Gel de Silice en contact direct avec des ingrédients alimentaires ou des principes actifs en utilisant des sachets qui répondent aux exigences de la FDA (avec des sacs type Tyvek).



*Gel de silice*

### **IX.10. 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.

## Chapitre X : Les métaux

### X.1. Généralités

Les métaux alcalins sont les éléments du groupe IA, 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 qui provient de la désintégration de l'actinium 227.

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'hydrogencarbonates ( $\text{NaHCO}_3$ ). 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 ( $\text{Li AlSi}_2\text{O}_6$  ;  $\text{Al}_2\text{K}_2\text{Li}_2\text{F}_2(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_3$  ;  $9\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

### X.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. 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 dû au fait que dans leur cas, la liaison métallique est relativement faible étant donné qu'il n'y a 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).

**Tableau X.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 $\Delta H^0_a$ 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 $\Delta H^0_{fus}$ (kJ/mol)	3,0	2,6	2,3	2,2	2,1
Energie de première ionisation $E_{I1}$ (kJ/mol)	520,2	495,8	418,8	403,0	375,7
Energie de deuxième ionisation $E_{I2}$ (kJ/mol)	7298	4562	3052	2633	2234
Rayon métallique, $r_{m\acute{e}tal}$ (pm)	152	186	227	248	265
Rayon ionique, $r_{ion}$ (pm)	76	102	138	149	170
Variation de l'enthalpie standard d'hydratation de $M^+$ , $\Delta H^0_{hyd}$ à 298K (kJ/mol)	-519	-404	-321	-296	-271
Variation de l'entropie standard d'hydratation de $M^+$ , $\Delta S^0_{hyd}$ à 298K (J/mol.K)	-140	-110	-70	-70	-60



Variation de l'enthalpie libre standard d'hydratation de $M^+$ , $\Delta G_{\text{hyd}}^0$ à 298K (kJ/mol)	-477	-371	-300	-275	-253
Potentiel standard de réduction, $E_{M^+/M}^0$ (V)	-3,04	-2,71	-2,93	-2,98	-3,03

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.

### X.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. 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.

## X.4. Le sodium

### X.4.1. Introduction

Le nom du sodium provient de de l'anglais, "sodium" également qui dérive de "soda" qui signifie la soude.

Son symbole Na provient quant à lui du natron, un minéral présent dans la nature et contenant du carbonate de sodium. De plus, dans de nombreuses langues telles que le néerlandais ou l'allemand, le sodium s'appelle natrium.

Le sodium était utilisé dès l'antiquité sous ses formes composées. Parfois comme médicament : au Moyen-Âge il servait d'anti-douleur, notamment contre les maux de tête.

Cependant, il ne fut isolé qu'en 1807 par Sir Humphry Davy, par électrolyse de soude caustique.

Le sodium est présent dans certaines espèces minérales, le natron notamment.



*Le natron est un minéral contenant du carbonate de sodium décahydraté.*

Il est aussi contenu dans la croûte terrestre sous la forme de roches feldspathiques comme l'albite sous forme de sels non solubles et dans le chlorure de l'eau de mer sous la forme de sels solubles.

### X.4.2. Fabrication du sodium

Le sodium est obtenu pour sa forme métallique par électrolyse de chlorure de sodium fondu. On peut aussi l'obtenir par électrolyse d'hydroxyde de sodium.

Pour finir, une méthode plus artisanale consiste à faire chauffer un mélange de magnésium et de soude afin d'obtenir du sodium.

### **X.4.3. Les dérivés de sodium**

Le sodium est présent dans de nombreux composés. Le plus souvent, ils y sont sous la forme d'ions sodium de formule  $\text{Na}^+$ . En voici quelques-uns :

- La soude, de formule  $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$  ;
- L'eau de Javel ;
- L'hydroxyde de sodium de formule  $\text{NaOH}$  ;
- L'hypochlorite de sodium de formule  $\text{NaClO}$  ;
- Le sel de table, chlorure de sodium, de formule  $\text{NaCl}$ .

Le sodium entre dans la composition des pigments de peinture, notamment pour la couleur indigo.

Le sodium est présent dans le sang mais en cas de surcharge, il devient dangereux et peut causer des problèmes cardiaques ou rénaux graves.

## **X.5. L'aluminium**

### **X.5.1. Etat naturel**

L'aluminium est un métal abondant sur Terre, c'est même le plus abondant dans l'écorce terrestre. Il représente à peu près 7,4% du poids total de l'écorce terrestre (la partie la plus externe de la planète). En termes d'éléments chimiques, c'est le plus abondant après l'oxygène et le silicium.

L'aluminium est rarement présent dans la nature sous sa forme pure car il est trop réactif. C'est pour cela qu'on retrouve l'aluminium combiné à d'autres éléments. La combinaison de l'aluminium avec ces éléments est appelée « minerai ». Afin d'obtenir de l'aluminium pur, il est nécessaire de l'extraire de ces minerais.

Le minerai principal où l'on trouve de l'aluminium est la bauxite. L'aluminium est alors présent sous forme d'oxyde hydraté. On peut extraire de ce minerai de l'alumine.



*La bauxite contient de l'aluminium*

### **X.5.2. Propriétés de l'aluminium**

L'aluminium est un métal remarquable notamment de par sa légèreté, sa malléabilité (il est mou), sa résistance à la corrosion grâce à la formation d'une couche d'oxydations donnant à l'aluminium sa coloration immuable.

L'aluminium est un très bon conducteur. En revanche, s'il s'oxyde, il perd cette conductivité et devient isolant.

Ce métal étant très réactif, cela en fait un bon catalyseur pour certaines réactions chimiques. Il est également reconnu pour augmenter la puissance des explosions au nitrate d'ammonium.

En solution (en milieu liquide), l'aluminium existe sous la forme d'ions  $Al^{3+}$ , il s'oxyde pour former l'alumine  $Al_2O_3$ .



*A l'état pur, il correspond à un métal mou de couleur argentée.*

### X.5.3. Obtention de l'aluminium

L'aluminium était initialement considéré comme un métal rare et précieux. Cela s'expliquait par son extraction difficile des minerais, quels qu'ils soient.

Aujourd'hui, de nombreux procédés permettent son extraction, faisant de l'aluminium un métal facile à obtenir et donc bien moins coûteux qu'auparavant.

Le procédé couramment utilisé à partir de 1886 consiste à extraire de l'alumine dans la bauxite puis à procéder par électrolyse, ce qui correspond à un milieu liquide.

*Remarque : L'extraction d'un kilogramme d'aluminium nécessite toutefois de traiter 4 à 5 kg de bauxite et beaucoup d'énergie (souvent produite par les centrales nucléaires). En outre, le procédé d'extraction par électrolyse est à l'origine de rejets de gaz à effet de serre et de certains polluants.*

### X.5.4. Utilisations de l'aluminium

- ✓ Les propriétés biologiques de l'aluminium lui valent son utilisation dans les **vaccins** en tant qu'**adjuvant** (composant pour renforcer l'effet du vaccin). En effet, l'aluminium stimule le système immunitaire, augmentant ainsi l'efficacité du vaccin administré à un patient. Toutefois, l'équilibre entre bénéfice (meilleure efficacité vaccinale) et risque (toxicité de l'aluminium) est à l'origine d'une grosse polémique depuis plusieurs années.
- ✓ En médecine, l'aluminium est également utilisé dans les dialyses pour équilibrer le taux de potassium des patients dialysés.
- ✓ En outre, après le fer, l'aluminium est le métal le plus utilisé, pour ses caractéristiques de légèreté et de conductivité principalement.
- ✓ L'aluminium pur est malléable (mou), mais allier à du cuivre, du manganèse, du magnésium ou encore du silicium, cela en fait des alliages avec des propriétés très variées permettant une grande variété d'utilisations.
- ✓ L'aluminium est couramment utilisé dans de très nombreux objets de la vie quotidienne tels que les canettes, les ustensiles de cuisine, les câblages électriques mais aussi dans l'industrie de l'aéronautique entre autres.



*Quelques-unes des multiples "transformations" possibles de l'alu dans la vie quotidien*

- ✓ Dans la vie courante, l'aluminium est parfois utilisé comme colorant alimentaire (code E173), ainsi que dans les cosmétiques et en particulier dans les déodorants. Cette dernière utilisation est à l'origine d'une polémique car l'aluminium constituerait un facteur de risque supplémentaire pour le développement de cancers du sein.

## **X.6. Le fer**

### **X.6.1. Etat naturel**

Le fer est le sixième élément le plus présent de l'Univers. Il s'y trouve comme élément final de fissions nucléaires.

A l'échelle terrestre, il représente 5 % de la croûte terrestre et le noyau de la Terre est composé d'un alliage de fer et de nickel, ce qui porte à 35 % la masse de fer dans la totalité de la masse de notre planète.

C'est le quatrième élément le plus abondant à la surface de la Terre.

Contenu dans la croûte terrestre, le fer est sous forme d'oxydes de fer dans des minerais. On le retrouve notamment dans ces espèces minérales :

- La magnétite de formule  $Fe_2O_4$ ,
- La limonite de formule  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ,
- L'hématite  $Fe_2O_3$ .

On peut aussi le retrouver à la surface de la Terre là où se sont écrasés jadis des météorites. En effet, des alliages avec du fer sont souvent contenus dans ces dernières.

### **X.6.2. Propriétés du fer**

Le fer présente différents états en fonction des conditions dans lesquelles il se trouve. Le fer dispose donc d'une allotropie. L'allotropie est la faculté de certains corps simples d'exister sous

plusieurs formes cristallines ou moléculaires différentes. Une forme allotropique peut avoir des propriétés physiques, comme la couleur et la dureté, et une réactivité chimique différentes même si elles sont composées d'atomes identiques. Les transformations d'une forme allotropique à l'autre peuvent être induites par des changements de pression et de température ou même par une réaction chimique. Certaines formes ne sont stables que sous certaines conditions définies de température et de pression.

Dans les conditions normales de température, le fer est un solide cristallin très ferromagnétique.

Un élément est dit ferromagnétique quand il possède des propriétés de ferromagnétisme. Le ferromagnétisme est le mécanisme par lequel des matériaux forment des aimants permanents ou sont attirés par d'autres aimants. Le cobalt, le nickel ou encore le fer sont des éléments ferromagnétiques.

Il a une capacité calorifique de  $0,5 \text{ kJ.kg}^{-1}$  et sa température de Curie se situe autour de  $770 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Il existe, dans un matériau dit ferromagnétique, une température de Curie (encore appelée point de Curie) notée TC qui est la température à partir de laquelle le matériau perd son aimantation permanente.

Quand la température devient élevée, à partir de  $912 \text{ }^\circ\text{C}$ , le fer devient cubique, ce qui a un impact sur son énergie interne. Le fer devient aussi paramagnétique.

On définit le paramagnétisme par un élément qui ne possède pas d'aimantation spontanée dans un milieu mais qui obtient une aimantation lorsqu'il est traversé par un champ magnétique. Son aimantation sera par ailleurs dirigée dans le même sens que le champ magnétique qui lui donne ces caractéristiques

Le fer peut redevenir un minéral possédant une maille cubique centré une fois les  $1394 \text{ }^\circ\text{C}$  dépassé tandis qu'il possède une structure hexagonale compacte lorsqu'il est, à température ambiante, soumis à une pression de 130 kilobars.

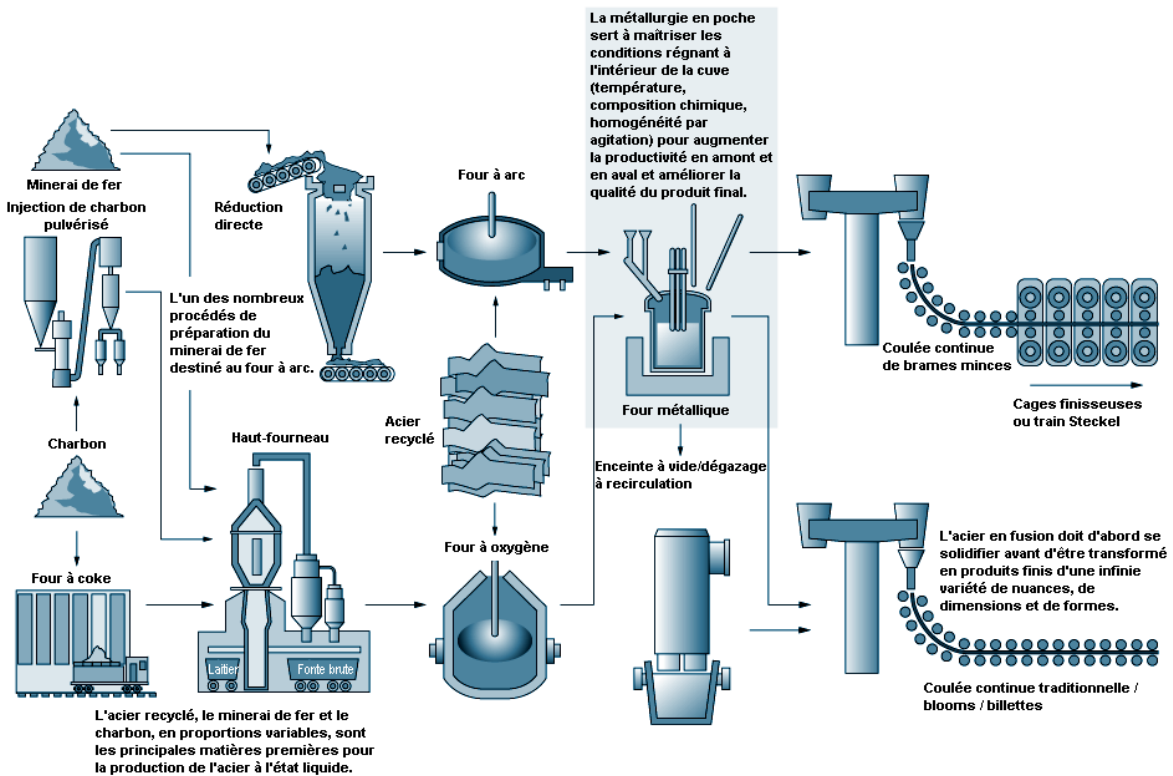
Au-delà de ses différentes structures, le fer possède des propriétés telles qu'il est insoluble dans l'eau et dans les bases mais pourtant soluble dans les acides.

De plus, lorsqu'il est exposé à l'air libre et en présence d'humidité, le fer est soumis à la corrosion. De la rouille, constituée d'oxydes et d'oxyhydroxydes ferriques hydratés, se forme. Cette rouille présente une porosité suite à une réaction d'oxydation qui peut se propager, et ce

jusqu'au cœur du métal ce qui différencie grandement le fer d'autres métaux, comme l'aluminium, qui forment une couche fine d'oxyde imperméable.

### X.6.3. Fabrication du fer

Le processus général de la fabrication du fer et de l'acier est représenté sur la figure suivante :



Source: American Iron and Steel Institute (AISI), 1995.

### Schéma de fabrication du fer et de l'acier

La fabrication du fer s'organise essentiellement autour du haut-fourneau à l'intérieur duquel s'opère la fusion (réduction) du minerai pour produire de la fonte. Le haut-fourneau est chargé par le gueulard en minerai, en coke et en castine, tandis que de l'air chaud, souvent enrichi en oxygène, est injecté par le bas. Le monoxyde de carbone produit grâce à la combustion du coke transforme le minerai en fonte, la castine jouant le rôle de fondant. A la température de 1 600 °C, la fonte se fluidifie et s'accumule à la partie inférieure du haut-fourneau, tandis que la castine se combine à la gangue pour former le laitier. La fonte est soutirée périodiquement du haut-fourneau pour être coulée sous forme de gueuses qui seront transformées ultérieurement (par exemple, dans des fonderies) ou déversée dans des poches qui permettent son transfert, à l'état liquide, jusqu'à l'aciérie.



#### **X.6.4. Utilisation du fer**

Le fer n'est pratiquement jamais utilisé de manière pure mais sous forme d'alliages. Par exemple, à partir du fer on peut obtenir :

- La fonte lorsque l'alliage contient entre 2,1% et 6,67% de carbone ;
- L'acier lorsque l'alliage contient entre 0,025% et 2,1% de carbone ;
- Le fer industriel lorsque l'alliage possède moins de 0,025% de carbone.

Depuis longtemps, le fer sous sa forme métallique, mais aussi ses oxydes sont utilisés pour fixer des informations, qu'elles soient analogiques ou numériques, sur leurs supports comme les bandes magnétiques, les cassettes audios ou les disquettes. Cependant, l'usage du fer est délaissé en faveur d'autres matériaux comme les disques durs.

### **Références bibliographiques**

C. Buess-Harman, J. Dauchot-weymeers, F. Dumont. Chimie analytique. Boeck, Bruxelles, 1997.

E. Bardez. Chimie générale. Dunod, Paris, 2009.

G. Germain, R. Mari, D. Burnel. Chimie générale. Masson, Paris, 2001.

J.F. Lambert, M. Jaber, T. Georgelin, Mini Manuel de Chimie Inorganique, Dunod, Paris, 2020.

LC205, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2006.

M. Beljean-Leymarie, J. P-Dubost, M. Galliot-Guilley. Chimie analytique Chimie des solutions. Masson, Paris, 2006.

M. Bernard, Cours de Chimie minérale, Dunod, 2ème Edition, 1994.

M. Tournier, Les familles chimiques, Diffusion Vuibert 1980.

O. Durupthy, R. Fanguet, M. Giacino, A. Jaubert. Objectif prépa chimie pour bien démarrer sa prép. Hachette, Paris, 2008.

R. Mauduit, É. Wenner. Chimie générale en 30 fiches Dunod, Paris, 2008.

R. Terreux, Orbitales moléculaires, UE1, Tutorat Santé Lyon Sud, Lyon, 2016

S. Bach, F. Buet, G. Volet. CAPES de Sciences physiques. BELIN, Paris, 2004.

S. Guermouche, C. Rabia, Chimie minérale descriptive, Editions Al-Djazair, 2013.

### **Références web**

Superprof, <https://www.superprof.fr/ressources/>

WikiSource, <https://fr.wikisource.org/wiki/Wikisource:Accueil>