

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Oran 1 Ahmed Ben Bella

Faculté des Sciences Exactes et Appliquées

Département de Chimie

COURS DE CHIMIE MINERALE ET APPLICATIONS

pour les

L2-CHIMIE et L2-GP

par

Mme BOUCHIBA NABILA

SOMMAIRE

NOTIONS FONDAMENTALES 1

1.1 PROPRIETES DES ELEMENTS

1.1.1 REPRÉSENTATION D'UN ATOME OU D'UN ION

1.1.2 NOTIONS DE MOLE, MASSE MOLAIRES ET CONCENTRATION

NOTIONS FONDAMENTALES 2

2.1. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

2.1.1. NOMBRES QUANTIQUES ET ORBITALES ATOMIQUES

2.1.2. ORBITALES ATOMIQUES ET ORDRE DE REMPLISSAGE DES ATOMES

Les orbitales s

Les orbitales p

Les orbitales d

Principe de stabilité

Principe de Pauli

Règles de Hund

2.1.3 LE TABLEAU PÉRIODIQUE ET LES PROPRIÉTÉS PÉRIODIQUES

Loi périodique

Groupes, périodes

Propriétés périodiques

Énergie d'ionisation

Affinité électronique

Rayon atomique

Électronégativité

LA CHIMIE DE L'HYDROGENE 3

- 3.1 ÉTAT NATUREL, PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES
 - 3.1.1 ÉTAT NATUREL
 - 3.1.2 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES
 - 3.1.3 PRÉPARATION OU SYNTHÈSE DE L'HYDROGÈNE
 - 3.1.4 PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET UTILISATION

LA CHIMIE DE L'OXYGENE4

- 4.1 ÉTAT NATUREL ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'OXYGÈNE
 - 4.1.1 ÉTAT NATUREL
 - 4.1.3 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES
- 4.2 PRÉPARATION DE L'OXYGÈNE ET PROPRIÉTÉS CHIMIQUES
 - 4.2.1 PRÉPARATION
 - 4.2.2 PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

LES HALOGENES 5

- 5.1. GENERALITES
- 5.2. PROPRIETES ATOMIQUES
- 5.3. MOLECULES DIHALOGENES
 - 5.3.a. PROPRIETES PHYSIQUES
 - 5.3.b. REACTIVITE DES DIHALOGENES
- 5.4. HALOGENURES D'HYDROGENE HX
 - 5.4.a. PROPRIETES PHYSIQUES
 - 5.4.b. REACTIVITE DES HALOGENURES D'HYDROGENE
- 5.5. DEGRES D'OXYDATION DES HALOGENES
 - 5.5.a. COMPOSES FLUOR/OXYGENE
 - 5.5.b. COMPOSES DES AUTRES HALOGENES

LE SOUFRE 6

6.1. GENERALITES

6.2 LES SULFURES

6.3. LES OXYDES DE SOUFRE

6.4. LES OXACIDES DU SOUFRE

L'AZOTE ET LE PHOSPHORE 7

7.1. GENERALITES

7.1.a. PROPRIETES ATOMIQUES

7.1.b. CONFIGURATION ELECTRONIQUE ET PROPRIETES PHYSIQUES

7.2. HYDRURES

7.2.a. HYDRURES D'AZOTE

7.2.b. HYDRURES DE PHOSPHORE

7.3. OXYDES, OXACIDES

7.3.a. OXYDES ET OXACIDES D'AZOTE

7.3.b. OXYDES ET OXACIDES DE PHOSPHORE

AVANT PROPOS

Enseignant la **chimie minérale** depuis plusieurs années, et devant le manque d'ouvrages dans cette discipline, il nous a paru plus que nécessaire de proposer aux étudiants du premier cycle, un cours complet de chimie minérale qui englobe l'étude des éléments du tableau périodique et celle des composés qu'ils engendrent.

Cet ouvrage didactique est avant tout destiné aux étudiants pour les aider à comprendre le contenu de cette spécialité qui a des applications dans la plupart des aspects de l'industrie chimique, surtout en science des matériaux, et en chimie de l'environnement.

Loin d'être exhaustifs, les énoncés de ces parties font l'objet de sept (07) chapitres proposés.

Nous espérons que ce polycopié rendra des services aux étudiants de la filière chimie et des autres filières et qu'il constituera un bon outil de réflexion à la réponse aux questions qui seront posées dans les différents exercices.

L'auteure sera reconnaissante à tout lecteur de ce cours qui voudra bien lui faire part de ses impressions, ses critiques ce qui permettra donc son amélioration.

Dr N. Bouchiba

Notions fondamentales 1

1.1 PROPRIETES DES ELEMENTS

1.1.1 REPRÉSENTATION D'UN ATOME OU D'UN ION

On utilise le symbolisme suivant pour représenter un atome ou un ion:

E: représente le symbole de l'élément.

A: représente le nombre de masse.

Z: représente le numéro atomique.

N: représente la charge de l'ion.



Numéroatomique(Z)

Il représente le nombre de protons contenus dans le noyau de l'atome. Pour l'atome électriquement neutre, il correspond aussi au nombre d'électrons.

Nombredemasse(A)

Le nombre de masse représente le nombre de nucléons, c'est-à-dire le nombre total de protons et de neutrons contenus dans le noyau de l'atome. Il nous permet de déterminer le nombre de neutrons que possède un atome.

$$\text{nombre de neutrons} = A - Z$$

Isotope

On appelle **isotopes** des atomes qui possèdent le même numéro atomique mais un nombre de masse différent. Ces atomes contiennent le même nombre de protons mais un nombre différent de neutrons. Dans la nature, les éléments existent sous forme de mélanges d'isotopes.

Exemple: Isotopes de l'uranium ^{238}U et ^{235}U .

1.1.2 NOTIONS DE MOLE, MASSE MOLAIRE ET CONCENTRATION

MOLE ET MASSE MOLAIRE

Mole

Une **mole** de n'importe quelle substance contient **$6,022 \times 10^{23}$** unités de cette substance, soit le **nombre d'Avogadro**.

Exemple1:Déterminer le nombre d'atomes dans une molécule d'acide phosphorique, H_3PO_4 .

Solution: Il y a 3 atomes d'hydrogène, un atome de phosphore et 4 atomes d'oxygène, soit un total de 8 atomes dans la molécule.

Exemple2:Déterminer le nombre de moles d'atomes dans une mole de molécules d'acide phosphorique, H_3PO_4 .

Solution:

$$\frac{8 \text{ atomes}}{\text{molécule}} \times 1 \text{ mole de molécules} = 8 \text{ moles d'atomes}$$

Exemple3:Déterminer le nombre d'atomes dans une mole de molécules de H_3PO_4 .

Solution:

$$\frac{8 \text{ atomes}}{\text{molécule}} \times \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ molécules}}{\text{mole}} = 4,8 \times 10^{24} \text{ atomes dans une mole de } \text{H}_3\text{PO}_4$$

Masse molaire

La **masse molaire d'un élément** est la masse en grammes de $6,022 \times 10^{23}$ atomes de cet élément. C'est la masse qui apparaît sur le tableau périodique.

La **masse molaire d'un composé** est la masse de $6,022 \times 10^{23}$ molécules de ce composé. On la calcule à partir de la formule moléculaire du composé, comme le montrent les exemples suivants:

Exemple1:Déterminer la masse molaire de H_3PO_4 .

$$\begin{array}{lcl} \text{Solution:} & \text{Masse de 3 moles de H} & = 3 \times 1,00794 \text{ g} \\ & \text{Masse de 1 mole de P} & = 30,97376 \text{ g} \\ & \text{Masse de 4 moles de O} & = \underline{4 \times 15,9994 \text{ g}} \\ & \text{Masse de 1 mole de } H_3PO_4 & = 97,99518 \text{ g} \end{array}$$

Exemple2:Déterminer le nombre de moles présent dans 10g de H_3PO_4 .

$$\text{Solution:} \quad \frac{10 \text{ g } H_3PO_4}{98 \text{ g/mol}} = 1,02 \times 10^{-1} \text{ mole de } H_3PO_4$$

On peut en tirer l'équation suivante:

$$\frac{\text{masse de composé}}{\text{masse molaire du composé}} = \text{nombre de mole}$$

Exemple3:Déterminer le nombre de molécules dans 10g de H_3PO_4 .

Solution:

$$10 \text{ g } H_3PO_4 \times \frac{1 \text{ mol } H_3PO_4}{98 \text{ g}} = 1,02 \times 10^{-1} \text{ mole de } H_3PO_4$$

$$1,02 \times 10^{-1} \text{ mol } H_3PO_4 \times \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ molécules}}{\text{mole}} = 6,14 \times 10^{22} \text{ molécules}$$

CONCENTRATION MOLLAIRE VOLUMIQUE

On définit la **concentration molaire volumique**, c , comme étant le rapport entre le nombre de moles de soluté, n , et le volume de la solution, V , exprimé en litres.

$$\text{Concentration molaire volumique} = c = \frac{n}{V} = \frac{\text{Moles de soluté}}{\text{Litres de solution}}$$

Exemple: Calculer la concentration molaire volumique d'une solution préparée en dissolvant 15g de NaOH dans suffisamment d'eau pour faire 250mL de solution.

Solution: On détermine le nombre de moles de soluté.

$$n = \frac{15 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 0,375 \text{ mole de NaOH}$$

Ensuite, on divise le nombre de moles par le volume de la solution en litres.

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,375 \text{ mol}}{0,250 \text{ L}} = 1,5 \text{ mol NaOH/L}$$

Notions fondamentales 2

2.1. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

2.1.1. NOMBRES QUANTIQUES ET ORBITALES ATOMIQUES

Orbitale atomique : région de l'espace, entourant le noyau, où l'on a une certaine probabilité de trouver l'électron.

Pour identifier l'orbitale associée à un électron, on utilise les trois nombres quantiques n , l , m . Chaque combinaison possible de ces trois nombres quantiques décrit une orbitale différente.

Valeurs permises des nombres quantiques

Les nombres quantiques ne peuvent prendre que certaines valeurs déterminées.

Nombre quantique principal, n

Il désigne le niveau d'énergie principal de l'électron par rapport au noyau.

Les valeurs que peut prendre n sont les valeurs entières égales ou supérieures à 1.

$$n=1,2,3,\dots,\infty$$

Nombre quantique secondaire ou azimutal, l

Le nombre quantique l est nécessaire car les électrons d'un même niveau principal peuvent occuper des niveaux d'énergie légèrement différents appelés sous-niveaux.

Les valeurs que prend l sont les valeurs entières comprises entre 0 et $n-1$, incluant ces deux valeurs.

$$l=0,1,2,\dots,n-1$$

À chaque valeur de l correspond une forme d'orbitale différente. Les formes des orbitales seront décrites un peu plus loin.

Nombre quantique magnétique, m

Le nombre quantique m est nécessaire car les orbitales d'un même sous-niveau ne sont pas orientées dans une même direction par rapport au noyau.

Les valeurs que prend m sont les valeurs entières allant de $+l$ à 0 à $-l$.

$$m = +l, \dots, 0, \dots, -l$$

À chaque valeur de m correspond une orientation différente de l'orbitale. Les électrons ayant les mêmes valeurs de n et de l mais des valeurs de m différentes ont la même énergie.

Nombre quantique de spin, s

Le nombre quantique s représente la rotation de l'électron autour de son axe.

Les valeurs que prend s sont $+1/2$ et $-1/2$. Contrairement à l et à m les valeurs des ne dépendent pas de celles des autres nombres quantiques.

$$s = +1/2 \text{ ou } -1/2$$

On représente l'orbitale associée à un électron par la notation suivante:

<u>Valeur de l</u>	<u>orbitale correspondante</u>
$l = 0$	s
$l = 1$	p
$l = 2$	d
$l = 3$	f

Exemple1: Quel est le nombre d'orbitales $1s$?

Réponse: Pour l'orbitale $1s$, $n=1$, $l=0$ et $m=0$

Puisque m prend une seule valeur, il y a seulement une orbitale $1s$.

Exemple2: Quel est le nombre d'orbitales $2p$?

Réponse: Pour l'orbitale $2p$, $n=2$, $l=1$ et $m=+1,0,-1$

Puisque m prend 3 valeurs, il y a 3 orbitales $2p$ soit $2p_{+1}, 2p_0, 2p_{-1}$

La description de l'état quantique de l'électron est incomplète si on donne seulement la valeur des trois nombres quantiques n , l et m . Il nous faut également spécifier la valeur du nombre quantiques.

Un électron peut avoir un spin de $+1/2$ ou $-1/2$. Un trait au-dessus de la notation de l'orbitale indique un spin de $-1/2$. L'absence de trait indique un spin de $+1/2$.

Exemple 3: La notation $4f_{+2}$ correspond, pour un électron, aux valeurs suivantes:

$$n=4, l=3, m=+2, s=+1/2$$

2.1.2. ORBITALES ATOMIQUES ET ORDRE DE REMPLISSAGE DES ATOMES À PLUSIEURS ÉLECTRONS

Les orbitales s

Ayant toutes la même valeur de l ($l=0$), les orbitales s ($1s, 2s, 3s, \dots$) sont caractérisées par la même forme sphérique. On dit qu'elles sont de symétrie sphérique car la probabilité de présence de l'électron est la même dans toutes les directions autour du noyau. La taille de ces orbitales augmente avec la valeur de n .

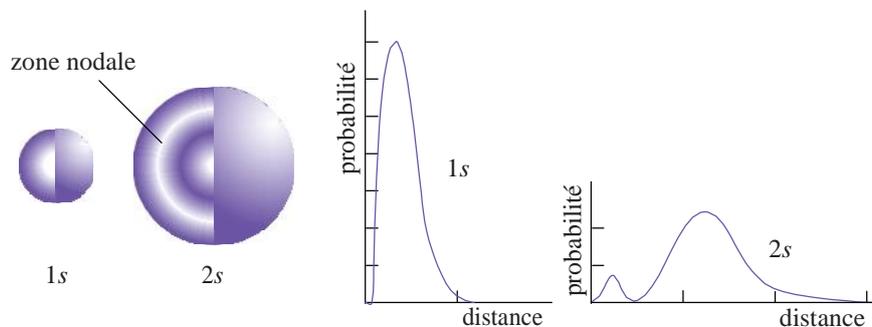


Figure 2.1: Caractéristiques des orbitales s

Les orbitales p

Les orbitales p correspondent à la valeur $l=1$. Elles sont de forme bilobée. Puisque pour $l=1$, le nombre quantique m prend trois valeurs distinctes ($m=+1, 0, -1$), il y a trois orientations possibles pour les orbitales p . Les axes de référence xyz sont utilisés pour les identifier. La taille des orbitales p augmente avec la valeur de n .

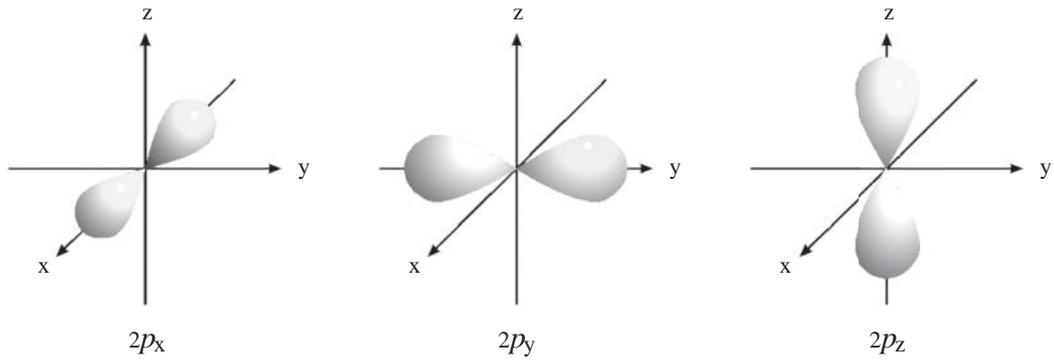


Figure 2.2: Les orbitales p

Les orbitales d

Les orbitales pour lesquelles $l=2$ sont désignées orbitales d . Puisque cinq valeurs sont permises pour m ($m=+2,+1,0,-1,-2$), il existe cinq orientations différentes pour les orbitales d . Les orbitales d existent sous deux formes de base : quatre des cinq orbitales d ont quatre lobes orientés selon les axes indiqués (d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$). La cinquième orbitale, d_{z^2} a une forme particulière: deux lobes sont orientés selon l'axe des z , de part et d'autre d'un anneau. Encore une fois, la taille des orbitales d augmente avec la valeur de n .

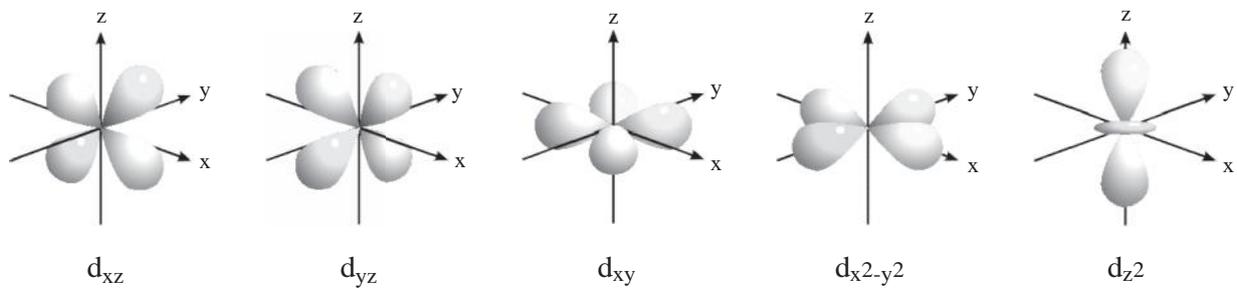


Figure 2.3: Les orbitales d

ORDRE DE REMPLISSAGE DES ORBITALES ATOMIQUES

Pour donner la configuration électronique des atomes à leur état fondamental, on se base sur trois principes et règle: le principe de stabilité, le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund.

Principe de stabilité À l'état fondamental, les électrons d'un atome occupent les orbitales de plus faible énergie en premier.

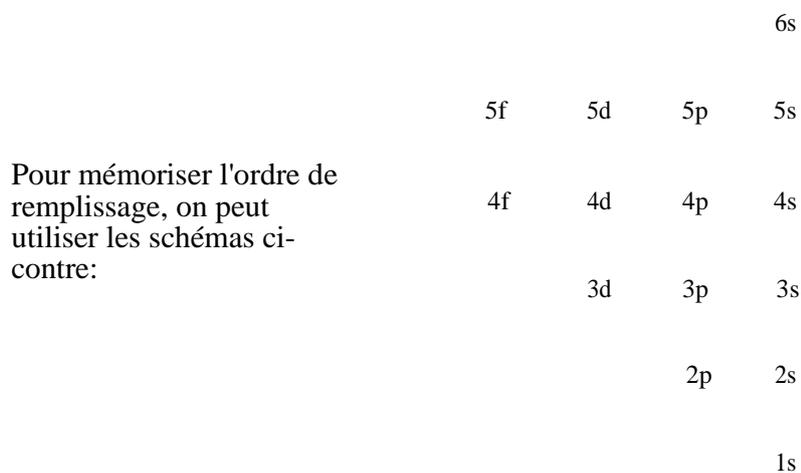


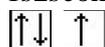
Figure 2.4: Ordre de remplissage des orbitales atomiques

Principe de Pauli Dans un atome, il ne peut y avoir deux électrons ayant leurs quatre nombres quantiques identiques. Par conséquent, une orbitale peut contenir, au maximum, deux électrons ayant comme valeurs de spin $+1/2$ et $-1/2$.

Exemple: A l'aide des cases quantiques, donner la configuration électronique du Lithium.

Lithium(3électrons)

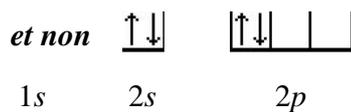
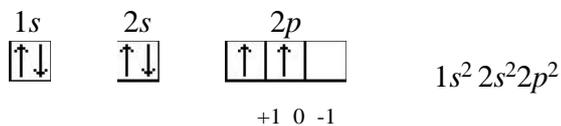
1s2s configuration: $1s^2 2s^1$



Règles de Hund Les électrons occupent toutes les orbitales de même type avant d'en saturer une. De plus, les électrons commencent par occuper les orbitales caractérisées par la plus grande valeur de m .

Exemple: À l'aide des cases quantiques, donner la configuration électronique du carbone.

Réponse: Carbone(6électrons)



2.1.3 LE TABLEAU PÉRIODIQUE ET LES PROPRIÉTÉS PÉRIODIQUES

Loi périodique

Les propriétés physiques et chimiques des éléments sont des fonctions périodiques de leur numéro atomique.

Tableau périodique des éléments

1 IA																		18 VIII
1 H	2 IIA	Alcalino-terreux										13 III A	14 IV A	15 V A	16 VI A	17 VII A	18 He	
3 Li	4 Be	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII B	9 VIII B	10 VIII B	11 IB	12 IIB	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113 Uuq	114 Uuq	115 Uuh	116 Uuh	Halogènes		
		Alcalins																
		Lanthanides																
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			
		Actinides																

- Métaux A bloc *s* et *p*
- Métalloïdes B bloc *d* et *f* (éléments de transitions)
- Non-métaux

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18

1 H Hydrogène 1,008	2 He Hélium 4,0026											3 Li Lithium 6,94	4 Be Béryllium 9,0122	5 B Bore 10,81	6 C Carbone 12,011	7 N Azote 14,007	8 O Oxygène 15,999	9 F Fluor 18,998	10 Ne Néon 20,180	11 Na Sodium 22,990	12 Mg Magnésium 24,305	13 Al Aluminium 26,982	14 Si Silicium 28,085	15 P Phosphore 30,974	16 S Soufre 32,06	17 Cl Chlore 35,45	18 Ar Argon 39,948																																												
19 K Potassium 39,098	20 Ca Calcium 40,078	21 Sc Scandium 44,956	22 Ti Titane 47,867	23 V Vanadium 50,942	24 Cr Chrome 51,996	25 Mn Manganèse 54,938	26 Fe Fer 55,845	27 Co Cobalt 58,933	28 Ni Nickel 58,693	29 Cu Cuivre 63,546	30 Zn Zinc 65,38	31 Ga Gallium 69,723	32 Ge Germanium 72,630	33 As Arsenic 74,922	34 Se Sélénium 78,971	35 Br Brome 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 Molybdène 95,95	43 Tc Technétium (98)	44 Ru Ruthénium 101,07	45 Rh Rhodium 102,91	46 Pd Palladium 106,42	47 Ag Argent 107,87	48 Cd Cadmium 112,41	49 In Indium 114,82	50 Sn Étain 118,71	51 Sb Antimoine 121,76	52 Te Tellure 127,60	53 I Iode 126,90	54 Xe Xénon 131,29	55 Cs Césium 132,91	56 Ba Baryum 137,33	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium 178,49	73 Ta Tantale 180,95	74 W Tungstène 183,84	75 Re Rhénium 186,21	76 Os Osmium 190,23	77 Ir Iridium 192,22	78 Pt Platine 195,08	79 Au Or 196,97	80 Hg Mercure 200,59	81 Tl Thallium 204,38	82 Pb Plomb 207,2	83 Bi Bismuth 208,98	84 Po Polonium (209)	85 At Astate (210)	86 Rn Radon (222)	87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89-103 Actinides	104 Rf Rutherfordium (267)	105 Db Dubnium (268)	106 Sg Seaborgium (269)	107 Bh Bohrium (270)	108 Hs Hassium (277)	109 Mt Meitnérium (278)	110 Ds Darmstadtium (281)	111 Rg Roentgenium (282)	112 Cn Copernicium (285)	113 Nh Nihonium (286)	114 Fl Flérovium (289)	115 Mc Moscovium (290)	116 Lv Livermorium (293)	117 Ts Tennessee (294)	118 Og Oganesson (294)
																		57 La Lanthane 138,91	58 Ce Cérium 140,12	59 Pr Praséodyme 140,91	60 Nd Néodyme 144,24	61 Pm Prométhium (145)	62 Sm Samarium 150,36	63 Eu Europium 151,96	64 Gd Gadolinium 157,25	65 Tb Terbium 158,93	66 Dy Dysprosium 162,50	67 Ho Holmium 164,93	68 Er Erbium 167,26	69 Tm Thulium 168,93	70 Yb Ytterbium 173,05	71 Lu Lutécium 174,97	89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium 232,04	91 Pa Protactinium 231,04	92 U Uranium 238,03	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Américium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkélium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendélévium (258)	102 No Nobélium (259)	103 Lr Lawrencium (260)																								

Les masses atomiques entre parenthèses sont celles de l'isotope le plus stable ou le plus commun.

Groupes, périodes

Groupes: Les éléments d'une même colonne font partie d'un même groupe ou famille chimique. Les éléments d'un même groupe possèdent des propriétés chimiques similaires parce que leurs configurations électroniques se terminent de la même façon.

Exemple:	Groupe I A	Groupe VIIA
	Li: [He] $2s^1$	F: [He] $2s^2 2p^5$
	Na: [Ne] $3s^1$	Cl: [Ne] $3s^2 3p^5$
	K: [Ar] $4s^1$	Br: [Ar] $4s^2 4p^5$

Périodes: Les rangées horizontales du tableau périodique constituent les périodes. Il y a sept périodes contenant respectivement 2, 8, 8, 18, 18, 32 éléments et, pour la septième période, une possibilité de 32 éléments (la septième période étant incomplète).

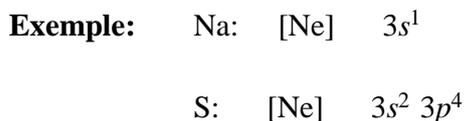
Gazrares(GroupeVIII)

Ces éléments sont caractérisés par des sous-niveaux s et p complètement remplis. Comme on le verra plus loin, cette configuration particulière leur confère une grande stabilité.

Exemple: Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$

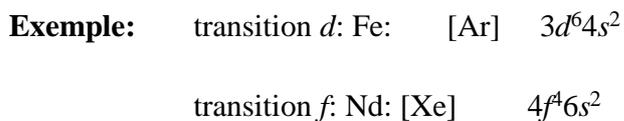
Éléments représentatifs (Groupes A)

Ilyaseptgroupesreprésentatifs(IAàVIIA).Laconfigurationélectroniquedecesélémentsseterminetoujoursurun sous-niveausou p .



Éléments de transition (Groupes B)

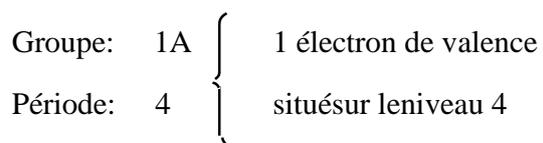
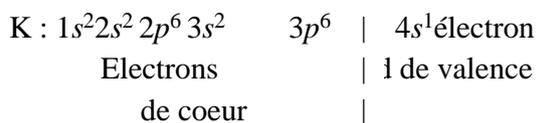
La configuration électronique de ces éléments se termine sur un sous-niveau d ou f . Les premiers sont appelés éléments de transition d et les seconds, éléments de transition f ou de transition interne. Ces derniers renferment les terres-rares, c'est-à-dire la série des lanthanides et des actinides.



Électrons de valence

Ce sont les électrons les moins bien liés au noyau car ils sont situés à une plus grande distance du noyau. Ce sont ces électrons qui interviennent lors des réactions chimiques.

Exemple: Potassium



Propriétés périodiques

Énergie d'ionisation

Définition: L'énergie de première ionisation d'un atome X est l'énergie nécessaire pour extraire un électron de cet atome pris isolément à l'état gazeux.

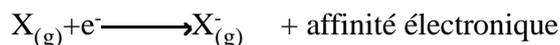


À l'intérieur d'une période : L'énergie d'ionisation augmente du groupe IA au groupe VIII à cause de l'augmentation de la charge du noyau.

À l'intérieur d'un groupe: L'énergie d'ionisation diminue de $n=1$ à $n=7$.

Affinité électronique

Définition: On définit l'affinité électronique d'un atome X comme étant l'énergie dégagée lorsque cet atome, pris isolément à l'état gazeux, capte un électron pour devenir un ion de charge -1.



Rayon atomique

On considère que le rayon atomique d'un élément est la moitié de la distance qui sépare les noyaux de deux atomes identiques dans une molécule (la distance entre les deux noyaux correspond à la longueur de liaison). Ce rayon atomique est aussi appelé rayon de covalence.

À l'intérieur d'une période: Le rayon atomique diminue progressivement à mesure que le numéro atomique augmente.

À l'intérieur d'un groupe: Le rayon atomique augmente au fur et à mesure que le numéro atomique augmente.

Dans le cas des rayons ioniques, le cation est toujours plus petit que l'atome correspondant. Le fait d'enlever un électron diminue la répulsion électronique ce qui

entraîne une compression du nuage électronique. Pour un même élément, plus la charge positive est grande, plus le rayon ionique est petit.

Exemple: Cu:0,122nm Cu⁺:0,096nm Cu²⁺:0,072nm

Électronégativité

Définition: C'est la tendance qu'a un atome d'une molécule d'attirer vers lui le doublet d'électrons qui l'unit à un autre atome.

À l'intérieur d'une période: L'électronégativité augmente du groupe IA au groupe VIIA,

À l'intérieur d'un groupe: L'électronégativité diminue de $n=1$ à $n=7$

La chimie de l'hydrogène 3

3.1 ÉTAT NATUREL, PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

3.1.1 ÉTAT NATUREL

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers : 90% des atomes de notre univers sont des atomes d'hydrogène. L'hélium vient au second rang avec environ 9%. L'ensemble des autres éléments se partage le 1% qui reste.

Tableau 3.1: Abondance de l'hydrogène

Composition de l'Univers		Composition de la Terre		Composition de l'eau de mer		Composition du corps humain	
% DU NOMBRE TOTAL D'ATOMES							
H	90	O	47	H	66	H	63
He	9	Si	28	O	33	O	25,5
O	0,10	Al	8	Cl	0,33	C	9,5
C	0,06	Fe	4,5	Na	0,28	N	1,4
Ne	0,012	Ca	3,5	Mg	0,033	Ca	0,31
N	0,01	Na	2,5	S	0,017	P	0,22
Mg	0,005	Mg	2,2	Ca	0,006	Cl	0,03
Si	0,005	Ti	0,46	K	0,006	K	0,06
Fe	0,004	H	0,22	C	0,0014	S	0,05
		C	0,19	Br	0,0005	Na	0,03

Il y a très peu d'hydrogène moléculaire (H₂) dans l'atmosphère de la Terre. On explique cela par sa faible masse volumique 0,0899 g/L (environ 14,5 fois moins dense que l'air). H₂ étant un gaz léger l'attraction gravitationnelle terrestre ne peut le retenir et il s'échappe naturellement dans l'atmosphère.

Isotopes de l'hydrogène

Les isotopes de l'hydrogène les plus connus sont : Le protium (1H), le deutérium (2H) et le tritium (3H).

- 1) **Protium** 1H ou hydrogène léger : le plus abondant (~99,98 % de l'hydrogène naturel), son noyau est constitué d'un proton et ne possède pas de neutron. C'est un isotope stable.
- 2) **Deutérium** 2H (ou D) : beaucoup moins abondant (~0,015 % de l'hydrogène naturel). Le noyau est constitué d'un proton et d'un neutron, c'est un isotope stable. Sur Terre, il est essentiellement présent sous forme d'eau deutérée HDO (eau semi-lourde).
- 3) **Tritium** 3H (ou T) : présent en quantité infime dans l'hydrogène naturel, son noyau est constitué d'un proton et de deux neutrons. C'est un isotope radioactif.

Remarque: il existe également le quadrium ou tétradium 4H (ou Q) l'isotope le plus instable de l'hydrogène sa demi-vie est de $1.39 \cdot 10^{-22}$ secondes et l'hydrogène 7H l'isotope le plus riche en neutrons jamais isolé, sa demi-vie est de 10^{-21} secondes.

Tableau 3.2: Abondance et masse des isotopes de l'hydrogène

NOM	SYMBOLE	ABONDANCE	MASSE (u)
Protium	1H	99,985 %	1,00783
Deutérium	2H ou D	0,015 %	2,0140
Tritium	3H ou T	1×10^{-4} %	3,01605

Pour évaluer la **masse atomique moyenne** de l'hydrogène à l'état naturel, il faut tenir compte de la masse et de l'abondance de chaque isotope.

Exercice 3.1 : Calculer la masse atomique moyenne du carbone sachant qu'il possède deux isotopes, le ^{12}C dont l'abondance est de 98,89 % et la masse atomique de 12,00000 u et le ^{13}C dont l'abondance est de 1,11 % et la masse atomique de 13,00335 u.

3.1.2 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le dihydrogène est un gaz incolore, inodore, insipide (sans saveur) et très peu soluble dans l'eau (0,0185 l/l). Il a une grande facilité de diffusion et une bonne conductibilité calorifique ($C_v = 2,5$ kcal/kg.K ; $C_p = 3,5$ kcal/kg.K.).

Dans les trois cas (liquide, solide, gaz), H_2 n'est pas conducteur de courant électrique. Car la liaison H-H est purement covalente (pas d'électrons ou d'ions libres).

Le tableau 3.4 résume les principales propriétés physiques de l'hydrogène et du deutérium.

Tableau 3.4: Propriétés physiques de l'hydrogène et du deutérium

PROPRIÉTÉS	H ₂	D ₂
Température de fusion (°C)	-259,2	-254,4
Température d'ébullition (°C)	-252,8	-249,5
Masse volumique à TPN (g/L)	0,0893	0,1786
Longueur de liaison (nm)	0,0742	0,0742
Énergie de dissociation (kJ/mol)	436	442

L'énergie dégagée lors de la formation de la molécule de H_2 est élevée + 436 kJ ce qui indique que les molécules de H_2 sont très stables et explique pourquoi l'hydrogène n'existe pas à l'état atomique (sauf de manière transitoire) aux basses et moyennes températures.

Cependant, on peut dissocier la molécule de H_2 en la soumettant à de hautes températures (environ 2000 à 4000°C) ou à un rayonnement ultra Violet.

Le caractère fortement exothermique de la réaction, est exploité dans le chalumeau à hydrogène pour la soudure des métaux ou pour la coupe de pièces de métal très épaisses.

Les basses températures de liquéfaction et de solidification du dihydrogène sont dues aux interactions intermoléculaires qui sont très faibles (forces de Vander Waals) dans le cas du dihydrogène.

3.1.3 PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET REACTIONS DE L'HYDROGENE

L'hydrogène n'appartient ni à la famille des alcalins, ni à celle des halogènes. L'hydrogène peut perdre son électron comme les alcalins et donner un cation H^+ , ou compléter sa couche de valence par un électron comme les halogènes et donner un hydruure H^- .

Contrairement aux alcalins et alcalinoterreux, la liaison de l'hydrogène avec les non métaux est covalente à caractère ionique. Exemple (H^+Cl^-) et (Na^+Cl^-).

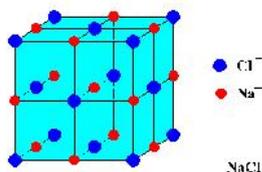
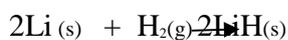
L'hydrogène ne possédant pas d'électrons de cœur, l'ion H^- se lie très rapidement aux doublets libres des atomes voisins. Ainsi, la dissociation des acides en solution aqueuse conduit à la formation d'ions H_3O^+ mais pas à celle d'ions H^+ .

La combinaison de l'hydrogène avec les métaux alcalins et alcalinoterreux conduit à des liaisons ioniques. Exemple : Li^+H^-

La combinaison de l'hydrogène avec les métaux de transitions conduit à des liaisons métalliques. Exemple : VH

Les hydruures ioniques

L'hydrogène forme avec les alcalins et les alcalinoterreux (éléments peu électronégatifs) des hydruures ioniques dans lesquels il se trouve à l'état d'ion H^- (K^+H^- , Na^+H^- , $Ca^{2+}2H^-$). Les hydruures alcalins sont des composés ioniques à structure type $NaCl$ ou chaque motif est formé de 4 anions et 4 cations. Les hydruures alcalins sont obtenus par action du métal sur le dihydrogène, ils sont solides, incolores, très réactifs et conducteurs d'électricité. Plongés dans l'eau, ils réagissent violemment avec dégagement de dihydrogène.



Les dérivés hydrogénés des non métaux

Ce sont des composés essentiellement covalents. Exemple : HCl ; NH_3 ; H_2O ... la liaison entre l'hydrogène et le non métal possède un caractère ionique partiel fonction de l'électronégativité du non métal. HCl plus ionique que HI donc HCl moins stable que HI .

1. Réaction de l'hydrogène avec l'oxygène (combustion)

La combustion de l'hydrogène est décrite par la réaction suivante :



La combustion de l'hydrogène est très exothermique l' énergie dégagée est de 285 kJ/mol la réaction est amorcée par une étincelle ou un catalyseur (mousse de platine). Une fois amorcée cette réaction est explosive mais cela dépend des proportions engagées. Avec l' air, la proportion du dihydrogène dans le mélange doit être comprise entre 5 et 70%.

2. Réaction avec les halogènes

L'hydrogène réagit avec chaque halogène pour former un halogénure. La réaction avec le difluor, est explosive à température ambiante et elle est encore très vive avec le dihydrogène liquide(-252°C).

Le dihydrogène ne réagit pas avec le dichlore à température ordinaire si le mélange $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ se trouve à l' obscurité. Avec Br_2 et I_2 , il faut chauffer le mélange pour obtenir HBr et HI .

3. Réaction avec l'azote

La réaction directe entre le dihydrogène et le diazote permet de synthétiser l' ammoniac NH_3 selon la réaction:

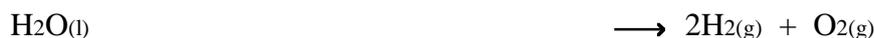


3.2 PRÉPARATION OU SYNTHÈSE DE L'HYDROGÈNE

3.2.1 Industriellement

Électrolyse de l'eau

Un courant électrique permet de décomposer l'eau en oxygène et en hydrogène. Avec un appareillage approprié, on recueille l'oxygène à l'anode et l'hydrogène à la cathode.



Ce procédé est utilisé pour obtenir de l'hydrogène très pur. Il est dispendieux car la réaction consomme une grande quantité d'électricité.

Action de la vapeur d'eau sur les hydrocarbures

Cette méthode est préférée à celle de l'électrolyse car elle requiert des substances peu dispendieuses. On utilise des hydrocarbures (alcanes), de formule générale C_nH_{2n+2} , sur lesquels on fait passer de la vapeur d'eau en présence de catalyseurs et à une température élevée.

Exemple: Soit la réaction de l'hexane (C_6H_{14}) avec la vapeur d'eau. Comme $n = 6$, on aura comme produits de réaction:



Action de la vapeur d'eau sur le carbone

On obtient de l'hydrogène en faisant passer de l'eau sur du charbon chauffé au rouge ($1000^\circ C$).



3.2.2 Au laboratoire

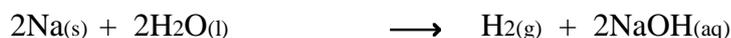
Action d'un acide dilué sur un métal

Par exemple, en faisant réagir de l'acide chlorhydrique sur du magnésium on obtient de l'hydrogène et du chlorure de magnésium.



Action d'un métal sur l'eau (Na, Li, Ba, Ca, Sr,...)

Les métaux alcalins et certains métaux alcalino-terreux, comme le calcium, sont de puissants réducteurs qui réagissent spontanément avec l'eau. La réduction de l'eau par le sodium est décrite par la réaction suivante :



Action de l'eau sur les hydrures métalliques (CaH₂, LiH, etc..)



3.3 UTILISATIONS DE L'HYDROGENE

- 50% de production de l'hydrogène pour la synthèse de l'ammoniac.
- 37% dans le raffinage des hydrocarbures.
- 12% synthèse du méthanol.
- Hydrogénation des graisses et des huiles, synthèse d'alcool et d'aldéhydes à partir d'oléfines et la fabrication de HCl.
- Le deutérium ²H est utilisé dans des applications nucléaires pour ralentir les neutrons.

Exemple 1: Quelle sera la pression exercée par un échantillon d'hydrogène gazeux pesant 2 grammes et occupant un volume de 10 litres à 0° C ?

Exemple 2: Calculer la masse volumique de l'hydrogène à TPN.

La chimie de l'oxygène 4

4.1 ÉTAT NATUREL ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'OXYGÈNE

4.1.1 ÉTAT NATUREL

Dans l'univers, l'oxygène est le 3^{ème} élément le plus abondant, après l'hydrogène et l'hélium (tableau 3.1). Sur Terre, l'oxygène est l'élément le plus abondant. Il constitue 50% de la masse de la lithosphère (croûte terrestre) et 88,8% de la masse de l'hydrosphère.

4.1.2 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

L'oxygène à l'état naturel est un mélange des trois isotopes présentés au tableau 4.1.

Tableau 4.1: Isotopes de l'oxygène

Symbole	Abondance %	Masse (u)
^{16}O	99,76	15,9949
^{17}O	0,04	16,9991
^{18}O	0,20	17,9991

Dans l'atmosphère, l'oxygène existe sous trois formes allotropiques soient:

O oxygène atomique (monoatomique) **O₂**
oxygène moléculaire (diatomique) **O₃** ozone
(triatomique)

Remarque : le tétraoxygène **O₄** est instable il existe dans le dioxygène liquide.

Le dioxygène

Le dioxygène O_2 est inodore et insipide, incolore à l'état gazeux et légèrement bleu à l'état solide et liquide. Sa solubilité dans l'eau augmente avec la diminution de la température $30\text{cm}^3/\text{l}$ à 20°C et $21\text{cm}^3/\text{l}$ à 50°C sous pression atmosphérique, permet la vie aquatique.

Tableau 4.2: Propriétés physiques du dioxygène

Propriétés	
Température de fusion	$-218,3^\circ\text{C}$
Température d'ébullition	$-183,0^\circ\text{C}$
Masse volumique (TPN)	$1,429\text{ g/L}$
Longueur de liaison	$0,12\text{ nm}$
Énergie de dissociation	498 kJ / mole

Le trioxygène ou ozone

Le trioxygène O_3 est un gaz dangereux à respirer et se caractérise par une forte odeur piquante. Le trioxygène O_3 est très légèrement bleuté à l'état gazeux, bleu foncé à l'état liquide et bleu violet à l'état solide.

Le trioxygène 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_3 sont plus volumineuses que les molécules O_2 et donc les interactions de Van der Waals s'exerçant entre elles sont plus intenses. Le trioxygène est instable et explosif à l'état liquide et solide.



Le trioxygène est plus soluble dans l'eau que le dioxygène (à 0°C , environ $490\text{ cm}^3/\text{l}$).

4.2 PRÉPARATION DE L'OXYGÈNE ET PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

4.2.1 PRÉPARATION

Industriellement

À l'échelle industrielle on produit presque la totalité (95%) de l'oxygène par fractionnement ou distillation de l'air liquide.

Températures d'ébullition : $N_2 = -196^\circ C$

$Ar = -186^\circ C$

$O_2 = -183^\circ C$

Comme ce procédé est peu dispendieux, on le préfère à l'électrolyse. Toutefois, ce dernier procédé est utilisé lorsqu'on veut produire de l'oxygène très pur.

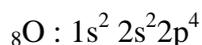
Au laboratoire

Lorsqu'on veut produire de petites quantités d'oxygène au laboratoire, on utilise des composés qui ont la propriété de perdre une partie ou la totalité de leur oxygène lorsqu'ils sont chauffés.



4.2.2. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

L'oxygène appartient à la famille des chalcogènes : 2^{ème} période, groupe 6A



- L'oxygène peut gagner deux électrons et former un ion oxyde O^{2-} dans les composés ioniques.
- Formation de deux liaisons covalentes simples ou une liaison covalente double
Exemple : H_2O et CO_2 .
- Formation d'une liaison covalente avec gain d'un électron
Exemple : l'ion hydroxyde OH^- et l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- .
- Possibilité de tricoordination exemple : H_3O^+ .

A cause de son indice d'électronégativité élevé l'oxygène réagit avec l'ensemble des éléments du tableau périodique (à l'exception des gaz rares) pour former des oxydes. Deux classifications des oxydes sont possibles, l'une fondée sur la réactivité acido-basique, l'autre sur les caractéristiques structurales.

Classifications chimiques

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

Réaction avec les non-métaux (oxydes covalents)

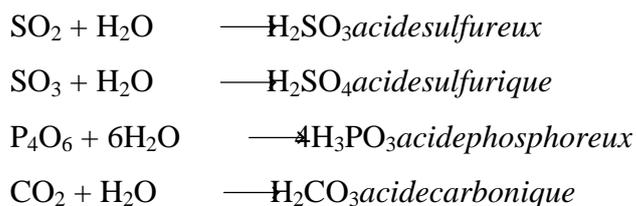
L'oxygène se combine avec les non-métaux fortement électronégatifs pour former des oxydes **covalents**.



Tableau 4.5: Températures de fusion et d'ébullition de quelques oxydes covalents

Composés	température de fusion	température d'ébullition
SO ₂	-75,46°C	-10,02°C
NO ₂	-161°C	-151°C
CO	-11,2°C	21,2°C
CO ₂	-78,5°C sublime	-192°C
SiO ₂	1550°C	2230°C

Plusieurs de ces oxydes existent à l'état gazeux à température ambiante, comme le montre le tableau 4.5. Ils réagissent avec l'eau pour former des acides d'où leur nom d'**oxydes acides**.

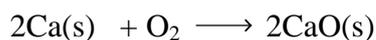


Pour les oxydes insolubles dans l'eau la dissolution en milieu basique permet de les caractériser comme des oxydesacides.

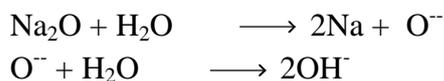


Réaction avec les métaux (oxydesioniques)

Avec les métaux, l'oxygèneforme des **oxydesioniques**.



Ces oxydes se dissocient en ions dans l'eau. L'ion O^{2-} formé par la dissociation de l'oxyde réagit ensuite avec l'eau pour donner des ions OH^- . Par conséquent, ces oxydes sont appelés **oxydes basiques**.

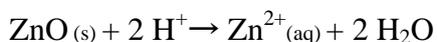


Il existe également les oxydes métalliques, dont le caractère ionique est un peu moins prononcé et qui ne se dissolvent pas ou presque pas dans l'eau, mais qui sont ce pendant considérés comme des oxydes basiques parcequ'ils se dissolvent dans les acides.



Les oxydes amphotères

Ces ont des oxydes qui selon le milieu dans lequelils se trouvent peuvent se comporter soit comme des oxydes acides, soit comme des oxydes basiques.



Les oxydes neutres

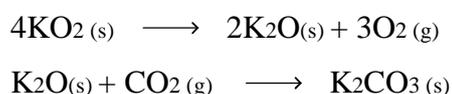
Il existe certains oxydes comme CO et N₂O, qui n'appartiennent à aucune des trois catégories citées car ils ne se dissolvent ni dans les acides, ni dans les bases : on les considère comme des oxydes neutres.

Peroxyde et superoxyde

En plus de se combiner avec un atome d'oxygène pour produire des oxydes, certains métaux alcalins et alcalino-terreux peuvent, en présence d'un excès d'oxygène, former des composés contenant deux atomes d'oxygène.

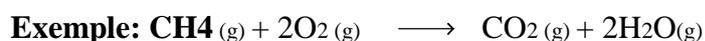
Peroxyde	Na ₂ O ₂	(état d'oxydation de l'oxygène = -1)
superoxyde	KO ₂	(état d'oxydation de l'oxygène = -1/2)

Le superoxyde de potassium, KO₂, est utilisé comme revitaliseur d'air ou dans les respirateurs autonomes utilisés par les pompiers. Il se décompose pour donner de l'oxygène et un oxyde. L'oxyde formé a, de plus, la propriété d'absorber le gaz carbonique de l'air.



Réaction avec les composés organiques

L'oxygène réagit avec les composés organiques pour donner du CO₂ et de l'eau.



Classifications structurale

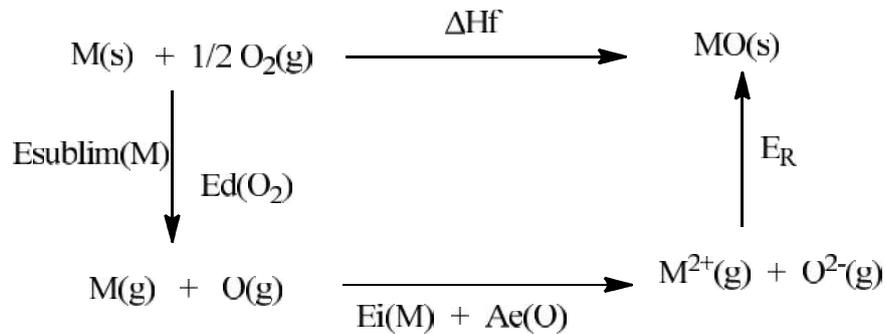
L'oxygène très électronégatif donne avec les métaux de faible électronégativité des oxydes à caractère ionique marqué.

Exemple : MgO ou Mg²⁺O²⁻ de structure type NaCl.

Les oxydes ioniques

Energie réticulaire ou cohésive

Soit un oxyde MO (M^{2+} , O^{2-}) oxyde métallique, l'énergie réticulaire est l'énergie dégagée lorsque $M^{2+}(g)$ et $O^{2-}(g)$ se rassemblent pour former MO (c). Cette énergie est déterminée par le cycle de Born Haber.



$$H_f = E_{\text{sub}}(M) + E_d(O_2) + E_i(M) + A_e(O) + E_R$$

$$E_R = - [E_{\text{sub}}(M) + E_d(O_2) + E_i(M) + A_e(O)] + H_f$$

Structure des composés ioniques

Les composés ioniques sont constitués par un arrangement dans l'espace d'ions positifs et négatifs dont la stabilité nécessite une énergie minimale.

Pour remplir cette condition il faut que :

- Les ions les plus gros (anions) situés autour d'un ion petit (cation) soient tous en contact avec lui.
- Le nombre de coordination d'un ion c.a.d le nombre de voisins de signe opposé les plus proches soit aussi grand que possible tout en satisfaisant la 1^{er} condition.

Correspondance entre compacité r^+/r^- et indice de coordination

Compacité r^+/r^-	Indice de coordination	Arrangement structural
0.732 $r^+/r^- < 1$	8	Cubique
0.414 $r^+/r^- < 0.732$	6	Octaédrique
0.225 $r^+/r^- < 0.414$	4	Tétraédrique

Exemple :déterminer la compacité du cristal chlorure de césium « CsCl » sachant que se composé cristallise dans le système cubique centré, déduire la coordinence.

4.3 IMPORTANCE DE L'OXYGENE

L'oxygène est l'élément essentiel dans les processus respiratoires de la plupart des cellules vivantes et dans les processus de combustion.

Les applications principales de l'oxygène sont dans l'ordre d'importance :

- 1) fabrication d'acier et d'autres alliages.
- 2) fabrication de l'[oxyde d'éthylène](#) (stérilisation du matériel médical), du [chlorure de vinyle](#) (fabrication PVC) par oxychloration de l'éthylène.
- 3) propulsion de fusée.
- 4) usage médical (oxygénothérapie).

4.4 ATMOSPHERE

L'atmosphère est la couche gazeuse entourant le globe terrestre, l'air atmosphérique a sensiblement pour composition :

N_2 :78.09 ; O_2 : 20.95 ; Ar :0.93 ; Ne : $1.8 \cdot 10^{-6}$; He : $5.24 \cdot 10^{-4}$; Kr : 10^{-4} ; H_2 : $5 \cdot 10^{-6}$; O_3 : 10^{-6} .

4.4.1 Pollution de l'air

La pollution chimique est liée au rejet de sous produits organiques ou minéraux issus de la combustion, par exemple : l'incinération des déchets, le chauffage, les centrales thermiques...

Les substances incriminées sont les oxydes de carbone (CO, CO₂), de soufre (SO₂, SO₃) et d'azote (NO, NO₂).

L'oxyde de soufre est à l'origine des pluies acides et des dépôts solides acides.

Le dioxyde de carbone absorbe environ 20% de l'énergie solaire (effet de serre) si non la température sur terre serait de -25°C.

Les halogènes 5

5.1. GÉNÉRALITÉS

Les éléments de la colonne **VIIA** sont appelés halogènes, ils se caractérisent par une configuration électronique fondamentale $(ns)^2(np)^5$, soit 7 électrons de valence.

On trouve successivement :

$n = 2$: fluor **F**, $(2s)^2(2p)^5$;

$n = 3$: chlore **Cl**, $(3s)^2(3p)^5$;

$n = 4$: brome **Br**, $(4s)^2(3d)^{10}(4p)^5$;

$n = 5$: iode **I**, $(5s)^2(4d)^{10}(5p)^5$.

L'astate, **At**, $(6s)^2(5d)^{10}(4f)^{14}(6p)^5$, les halogènes existent dans la nature l'état combiné.

Le chlore : est l'halogène le plus répandu, il constitue environ 0,19% de la masse de la croûte terrestre et l'eau de mer en renferme environ 19g/L. Le chlore se trouve principalement sous forme de chlorure de sodium NaCl.

Le brome : est le deuxième halogène le plus abondant après le chlore avec une teneur dans l'eau de mer de 0,1 g/L, tandis que la croûte terrestre contient environ $2 \cdot 10^{-4}$ %.

Le fluor : il constitue environ 0,065 % de la masse de la croûte terrestre et les principaux composés dans lesquels on le trouve sont: la cryolithe $AlNa_3F_6$, la fluorine CaF_2 et la fluoroapatite $Ca_5F(PO_4)_3$. Quant à la teneur de l'eau de mer en fluor, dans laquelle il se trouve sous forme d'ions fluorure F^- , elle est d'environ $6 \cdot 10^{-5}$ g/L.

L'iode : il est très peu abondant dans la croûte terrestre environ $6 \cdot 10^{-8}$ % en masse, on le trouve surtout à l'état d'iodates $Ca(IO_3)_2$ et $NaIO_3$ à l'état d'iodure (I) dans le saumures qui accompagnent les puits de pétrole. L'eau de mer renferme environ $2,3 \cdot 10^{-3}$ g/L d'iode.

L'astate : il est radioactif comme l'indique son nom (qui veut dire « instable »)

5.1.1. PROPRIÉTÉS ATOMIQUES

Les propriétés atomiques des halogènes sont représentées dans le tableau 5.1 ci-dessous :

Comme on s'y attend, le rayon atomique augmente et le potentiel d'ionisation diminue lorsqu'on descend dans la colonne.

Les affinités électroniques sont beaucoup plus faibles que les P.I. En effet, la capture d'un électron fait passer la configuration $(np)^5$ de l'élément halogène, à la configuration $(np)^6$ de

l'anion correspondant. L'électron supplémentaire est forcé d'occuper la deuxième place d'une orbitale p déjà à demi-remplie, ce qui induit une répulsion considérable; on parlera dans ce cas d'une *énergie d'appariement*, notée P, positive et élevée.

Pour le fluor, l'énergie d'appariement sera particulièrement grande à cause de la petite taille des orbitales (2p), d'où une affinité électronique assez faible.

Tableau 5.1 : Propriétés atomiques des éléments halogènes

X	F	Cl	Br	I
Z	9	17	35	53
Conf. élect.	[He]2s ² 2p ⁵	[Ne]3s ² 3p ⁵	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 5p ⁵	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 6p ⁵
Energie d'ionisation I, kJ mol ⁻¹ X(g) → X ⁺ (g) + e ⁻	1680,6	1255,7	1142,7	1008,7
Energie de fix. élect. -A, kJ mol ⁻¹ X(g) + e ⁻ → X ⁻ (g)	-328,6	-348,5	-325,7	-295,5
Electronégativité	4,10	2,83	2,74	2,21
r _c (pm)	71	99	114	133
r _X (pm)	136	181	195	216

5.2 PROPRIETES DES HALOGENES

5.2.1. PROPRIETES PHYSIQUES

A l'état non combiné, les halogènes sont constitués de molécules diatomiques F₂, Cl₂, Br₂ et I₂.

Le difluor : est un gaz d'odeur irritante d'une extrême toxicité, sa réactivité lui permet d'attaquer presque n'importe quelle matière.

Le dichlore : est un gaz très toxique d'odeur suffocante et irritante, une teneur dans l'air inspiré d'environ 0,01 % entraîne la mort. Par ailleurs, il a un grand pouvoir bactéricide et on l'emploie comme désinfectant, notamment dans l'eau.

Le dibrome : est très toxique et même s'il est liquide aux conditions normales, ses vapeurs sont excessivement suffocantes, il provoque sur la peau des brûlures très douloureuses et longues à guérir et on l'utilise aussi comme désinfectant.

Le diiode : est moins réactif et moins toxique que les autres, il irrite la peau et la tache en brun et à forte dose, il provoque des vomissements et des vertiges, on l'utilise beaucoup comme antiseptique.

Tableau 5.2 : Propriétés physiques des molécules dihalogènes

X₂	F₂	Cl₂	Br₂	I₂
Etat physique (conditions usuelles)	gaz incolore	gaz jaune-verdâtre	liquide rouge-orangé	solide violet foncé à l'éclat métallique
T _f (°C)	-218,6	-101,0	-7,25	113,6
T _{éb} (°C)	-188,1	-34,0	59,5	185,2
H ^{°f} (kJ mol ⁻¹)	0,51	6,41	10,57	15,52
H ^{°éb} (kJ mol ⁻¹)	6,54	20,41	29,56	41,95
H ^{°diss} (kJ mol ⁻¹) X ₂ (g) → 2X(g)	158,8	242,58	192,77	151,10
X-X (pm) (gaz)	143	199	228	266
X-X (pm) (solide)	149	198	227	272
plus courte distance intermoléculaire X...X (pm) (solide)	324	332	332	350

Le tableau 5.2 montre que les températures de fusion et d'ébullition augmentent de F₂ à I₂, cela est attribuable au fait que les liaisons de Van der Waals s'exerçant entre ces molécules sont de plus en plus fortes au fur et à mesure que la taille des molécules augmente.

Les couleurs caractéristiques des dihalogènes sont la conséquence de transitions électroniques OMHO-OMBV.

On notera la faible distance entre les noyaux des atomes de fluor dans F_2 . Cette approche intime cause une répulsion entre les paires libres des deux fluors et conduit à une énergie de liaison plus faible.

Exercice

La coupure de la molécule Cl_2 en deux atomes de chlore Cl peut résulter de l'impact d'un photon de longueur d'onde 495 nm (dissociation photochimique).

- Ceci est-il en rapport avec la couleur du chlore ? Calculer l'énergie de liaison E ($Cl-Cl$).
- A $1227^\circ C$, sous 1 bar, 3,5% des molécules Cl_2 sont dissociées (dissociation thermique).

Calculer rG° et rS° pour la réaction $Cl_2 \longrightarrow 2Cl$

Interpréter les signes obtenus.

5.2.2. PREPARATION DES HALOGENES

1. Le dichlore Cl_2

Le procédé actuel de préparation du dichlore, consiste à électrolyser une solution aqueuse $NaCl$. Le sodium se dépose à la cathode et le gaz de Cl_2 à l'anode.

2. Le difluore F_2

Comme le dichlore, le difluor est obtenu par électrolyse d'un fluorure métallique en absence d'eau puisque F_2 réagit avec l'eau. On effectue en pratique l'électrolyse d'un mélange de fluorure de potassium et de fluorure d'hydrogène de composition $KF \cdot 2HF$ car ce mélange a une température de fusion beaucoup plus faible que celle du fluorure de potassium pur. Le difluor est obtenu au niveau de la cathode en graphite.

3. Le dibrome Br_2

Elle s'effectue par oxydation des ions Br^- par le dichlore selon la réaction :



4. Le diiode I_2

Il peut être obtenu soit à partir des ions iodure (I^-) ou des ions iodate (IO_3^-).

Pour obtenir I_2 à partir de I^- , on oxyde I^- par Cl_2 selon la réaction:



Pour obtenir I_2 à partir de IO_3^- , on procède en deux étapes :

Première étape:



Deuxième étape:

Aux ions I⁻ formés, on rajoute une quantité d'ions IO₃⁻ afin que se produise la réaction.

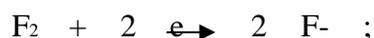


5.2.3. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

A. REACTIVITE DES DIHALOGENES

Réaction avec l'eau

Le fluor est le plus réactif des éléments. Il est aussi le plus électronégatif, ce qui fait du difluor le seul composé capable d'oxyder le dioxygène. En solution aqueuse, il se comporte comme un oxydant fort, suivant la demi-réaction :



$$E^\circ = 2,866 \text{ V.}$$

Cette valeur élevée de E° indique que le difluor peut oxyder l'eau en O₂ à n'importe quel pH.



Remarque : de petites quantités de OF₂, H₂O₂ et O₃ se forment par action de F₂ sur H₂O.

Le dichlore réagit également avec l'eau selon la réaction suivante.



Dans cette réaction, l'oxygène conserve le nombre d'oxydation -2 et le dichlore s'oxyde lui-même (réaction de dismutation), le nombre d'oxydation d'un atome de chlore passe de 0 à -1, alors que le nombre d'oxydation de l'autre atome passe de 0 à +1.

L'acide hypochloreux (HClO), est une espèce chimique instable qui se décompose lentement, sous l'effet de la lumière, selon la réaction:



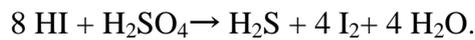
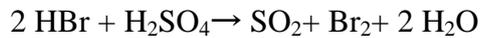
Br₂ et I₂ en solution aqueuse réagissent de la même manière que Cl₂ mais la proportion des molécules qui réagit devient très faible dans le cas de Br₂ et quasi négligeable avec I₂.

Réaction avec H₂SO₄

Le pouvoir oxydant des halogénures diminue de F₂ à I₂. Ainsi, même par action de H₂SO₄ qui est un oxydant puissant l'état d'oxydation -1 du fluor et du chlore est maintenu.



Cette méthode de préparation des halogénures d'hydrogène est pratiquée à l'échelle industrielle pour la fabrication de HF et HCl, mais ne peut être employée pour HBr et HI car ses derniers sont oxydés par H_2SO_4 selon les réactions suivantes:

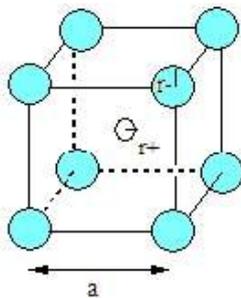


B. LES HALOGÉNURES

Il existe deux catégories principales, les halogénures ioniques et les halogénures covalents.

Les halogénures ioniques : sont ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux (excepté Be).

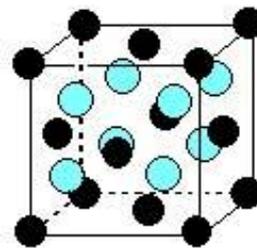
L'halogène X a le degré d'oxydation (-1), l'alcalin (+1) et l'alcalino-terreux (+2). Le caractère ionique des halogénures décroît lorsqu'on passe des fluorures aux iodures puisque l'électronégativité de l'halogène diminue. Les halogénures ioniques sont de type MX comme NaCl et CsCl ou de type MX_2 comme CaF_2 . Ils sont conducteurs de courant électrique à l'état fondu et en solution aqueuse.



CsCl

r^+ = Cs au centre

r^- = Cl aux sommets du cube



CaF₂

r^+ = Ca motif noir forme un c.f.c

r^- = F motif bleu sites tétraédriques

Les halogénures covalents : sont ceux des non-métaux comme par exemple CCl_4 et SF_6 ,

Le caractère ionique de la liaison augmente avec la différence d'électronégativité des atomes liés. Contrairement aux halogénures ioniques, les halogénures covalents ont des températures de fusion et d'ébullition faibles puisque les molécules dont ils sont constitués sont liées entre elles par des liaisons de Van der Waals bien plus faciles à rompre que la liaison ionique.

Les halogénures d'hydrogène HX:

Les halogènes se combinent avec le dihydrogène pour former les halogénures d'hydrogène de formule HX (X= F, Cl, Br et I). La réactivité des éléments décroît du fluor à l'iode. la réaction se produit à froid avec F₂ et elle est même explosive. Dans le cas de Br₂ et I₂, il faut chauffer pour que la réaction se produise. Quelques propriétés physiques des halogénures d'hydrogène sont données dans le tableau 5.3.

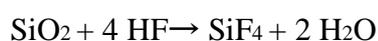
Tableau 5.3.: Propriétés physiques des halogénures d'hydrogène

H-X	HF	HCl	HBr	HI
Tf (°C)	-83,4	-114,7	-88,6	-51,0
Téb (°C)	19,5	-84,2	-67,1	-35,1
H-X (pm)	91,7	127,4	141,4	160,9
moment dipolaire μ (Debye)	1,74	1,07	0,788	0,382
pKa	3,2	-7	-9,5	-10

Nous remarquons que les températures de fusion et d'ébullition des halogénures d'hydrogène augmentent en même temps que la taille des molécules. Cela est dû au fait que les liaisons de Van der Waals qui unissent entre elles ces molécules dans le solide et le liquide sont d'autant plus intenses que les molécules sont plus volumineuses, donc plus difficiles à rompre. Les températures de fusion et d'ébullition anormalement élevées de HF, sont dues à l'existence de liaison hydrogène entre ces molécules plus fortes que les liaisons de Van der Waals.

HCl, HBr, et HI sont des acides de Brønsted forts en solution aqueuse.

L'acidité des halogénures augmente de HF à HI (PK_a diminue) alors que le caractère ionique diminue de HF à HI (moment dipolaire diminue). La faible acidité de HF (faible dissociation dans l'eau) est due à l'existence des liaisons hydrogène qui défavorisent les interactions entre les molécules de HF et les molécules de H₂O. Mentionnons également que HF possède la propriété remarquable d'attaquer le dioxyde de silicium (sable) et les silicates en général (verres, etc) selon les réactions :



Par conséquent, on ne peut se servir de récipients en verre ou en porcelaine pour manipuler le fluorure d'hydrogène. En revanche, on exploite cette propriété de HF pour la gravure du verre.

C. LES COMPOSES OXYGENES DES HALOGENES

Il faut distinguer le fluor des autres halogènes. En effet, comme il a déjà été signalé, le fluor est plus électronégatif que l'oxygène et forme des composés où l'atome de O est au D.O. +II (F₂O) ou au D.O. +I (F₂O₂).

Le fluor y est, comme toujours, monovalent (la règle de l'octet est rigoureusement obéie).

Les éléments Cl, Br, I, moins électronégatifs que O, forment des oxydes au sens strict. Comme ils peuvent dépasser l'octet, on observe des composés à divers degrés d'oxydation ; leur réaction avec l'eau fournit des oxacides.

Les halogènes ayant 7 électrons de valence, on doit considérer tous les D.O. de +I à +VII.

D.O. +I

Cl₂O : gaz jaunâtre,
au chauffage

Oxacide: HClO, acide hypochloreux ; pKa = 7,54 explose
Base conjuguée : ClO⁻, anion hypochlorite.

Br₂O : solide brunâtre,
Instable à T > -20°C

Oxacide : HBrO, acide Hypobromeux.
Base conjuguée : BrO⁻, anion hypobromite.

(I₂O) : inconnu actuellement

Oxacide : HIO, acide hypoiodeux.
Base conjuguée : IO⁻, anion hypoiodite.

Les solutions d'hypochlorites (eau de Javel) sont parmi les agents oxydants/ désinfectants les plus utilisés. Le produit vendu dans le commerce sous le nom d'eau de Javel est un mélange de NaClO (connu sous le nom d'hypochlorite de sodium) et de chlorure de sodium NaCl en solution aqueuse. On prépare l'eau de Javel en faisant réagir le dichlore avec une solution froide de NaOH (à chaud on obtient NaClO₃).



On se sert aussi des acides hypohaleux pour l'halogénéation des molécules organiques.

D.O. + II

Les espèces XO (ClO, BrO, IO) sont des radicaux très réactifs. On peut les étudier en phase gazeuse, mais elles n'existent pas en phase aqueuse. Le radical ClO joue un rôle important dans le mécanisme de destruction de la couche d'ozone.

D.O. + III

Cl₂O₃ : solide brun foncé

Oxacide : HClO₂, acide chloreux (instable)

Explose à T > 0°C pKa = 1,95

Base conjuguée : ClO₂⁻, anion chlorite.

Br₂O₃ : solide orange ,

Oxacide : HBrO₂, acide bromeux (faible stabilité)

Instable à T > -40°

Base conjuguée : BrO₂⁻, anion bromite (faible stabilité)

(I₂O₃) : inconnu

Oxacide : HIO₂? inconnu

Base conjuguée : IO₂⁻? Inconnue.

Les seuls composés halogénés significatifs au D.O. + III sont les chlorites. Na(ClO₂) commercialisés comme agents oxydants.

D.O. + IV

ClO₂ : gaz jaune, explose à TA (température ambiante) et P > 6,7 kPa.

D.O. + V

On ne connaît pas d'oxydes du chlore ni du brome au D.O. +V.

Oxacide : HClO₃, acide chlorique (assez stable à TA en solution) ; pKa= 0.

Base conjuguée : ClO₃⁻, anion chlorate.

?

Oxacide : HBrO₃, acide bromique (stable à TA en solution, acide fort)

Base conjuguée : BrO₃⁻, anion bromate.

I₂O₅ : solide cristallin blanc,

Oxacide : HIO₃, acide iodique (stable) ; hygroscopique

Base conjuguée : IO₃⁻, anion iodate.

D.O. + VI

On connaît les espèces radicalaires instables ClO₃, BrO₃ et IO₃ en phase gazeuse.

D.O. + VII

Cl_2O_7 : liquide visqueux incolore
Stable à TA

Oxacide : HClO_4 , acide perchlorique (stable) $\text{pK}_a = -9$

Base conjuguée : ClO_4^- , anion perchlorate.

?

Oxacide: HIO_4 , acide periodique ou métaperiodique»

Base conjuguée : IO_4^- , anion periodate (stable).

Les perchlorates sont des agents oxydants très forts. Stables à l'état pur, ils réagissent violemment avec la matière organique et interviennent dans la fabrication d'explosifs.

D LES COMPOSES ORGANO- HALOGENES

Ce sont des composés organiques dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par un atome d'halogène. Les composés organohalogénés ont un nombre important d'applications pratiques : solvants, isolants électriques, fluides frigorigènes, insecticides, produits ininflammables, etc ... Cependant plusieurs d'entre eux constituent des dangers énormes pour l'environnement.

Le chloroforme (CHCl_3) : solvant organique.

Le tétrafluoroéthylène $\text{CF}_2=\text{CF}_2$: est un gaz dont la polymérisation conduit à la formation du polyfluoroéthylène connu sous le nom de teflon ayant une stabilité thermique remarquable et manifestant une résistance exceptionnelle à l'attaque des corrosifs chimiques même à chaud. Ce composé est insoluble dans tous les solvants, très bon isolant électrique et doué de propriétés anti adhésives.

Le chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCl}$: est un polymère employé pour la fabrication d'emballages de produits alimentaires, tuyaux, revêtements de sols, tubes isolants et tubes protecteurs pour conducteurs électriques.

Les fréons : sont des chlorofluorométhane dont les deux plus courants, CF_2Cl_2 et CFCl_3 , connus sous les noms commerciaux de fréon 12 et fréon 11. Les fréons sont pratiquement inertes chimiquement, non toxiques, ininflammables, ne présentant pas de risques d'explosion et ont un très bon pouvoir isolant : ils ont remplacé l'ammoniac NH_3 comme fluide employé dans les unités de réfrigération et on les a beaucoup employés comme gaz propulseurs d'aérosols (parfums, désodorisants, peintures, insecticides, etc.). Toutefois, ils ont récemment fait l'objet d'une restriction draconienne de leurs usages car ils sont accusés de mettre en danger la couche d'ozone qui nous protège des rayons ultra-violet du soleil.

Le soufre 6

6.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉLÉMENTS DU GROUPE VIA

Les éléments de la colonne **VIA** sont appelés chalcogènes, ils se caractérisent par une configuration électronique fondamentale $(ns)^2(np)^4$, soit 6 électrons de valence. On trouve successivement :

$n = 2$: oxygène **O**, $(2s)^2(2p)^4$;

$n = 3$: soufre **S**, $(3s)^2(3p)^4$;

$n = 4$: sélénium **Se**, $(3d)^{10}(4s)^2(4p)^4$;

$n = 5$: tellurium **Te**, $(4d)^{10}(5s)^2(5p)^4$.

$n = 6$: Le polonium **Po**, $(4f)^{14}(5d)^{10}(6s)^2(6p)^4$.

L'oxygène (O) : L'oxygène est le plus répandu de ces éléments aussi bien dans la lithosphère que dans l'hydrosphère. Dans la lithosphère, il se trouve essentiellement sous forme de silicates (Na_2SiO_3), d'oxydes (Fe_2O_3), de nitrates (NaNO_3), de carbonates (MgCO_3), de sulfates (Na_2SO_4)... dans l'hydrosphère l'oxygène se trouve principalement sous la forme de H_2O ou dissout dans l'eau à l'état de O_2 .

Le soufre (S) : Le soufre représente environ 0,05 % de la lithosphère. Il existe dans la nature à l'état de corps pur simple, sous forme de sulfures d'hydrogène H_2S , sous forme de sulfures métalliques (CuS , ZnS ...) et sous forme de sulfates (Na_2SO_4 , CuSO_4 ...). Le pétrole, le gaz naturel et le charbon contiennent des quantités importantes de soufre provenant de la décomposition des végétaux.

Le sélénium (Se) et le tellure : Le sélénium et le tellure existent à l'état de traces dans les minerais de sulfures métalliques (10^{-5} % et 10^{-7} % de la masse de l'écorce terrestre)

Le polonium (Po) : Le polonium est un élément radioactif existe à l'état de traces dans les minerais d'uranium.

6.1.1. PROPRIÉTÉS ATOMIQUES

Les propriétés atomiques des chalcogènes sont représentées dans le tableau 6.1 ci-dessous :

Comme on s’y attend, le rayon atomique et anionique augmentent avec le numéro atomique Z lorsqu’on descend dans la colonne. Alors que, le potentiel d’ionisation et l’électronégativité diminuent.

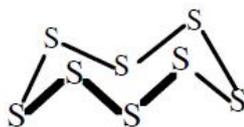
L’oxygène et le soufre sont des non métaux, le sélénium et le tellure sont des solides d’apparence métallique formés de longues chaînes d’atomes et le polonium est un métal.

Tableau 5.1 : Propriétés atomiques des éléments chalcogènes

X	O	S	Se	Te
Z	8	16	34	52
Conf. élect.	[He]2s ² 2p ⁴	[Ne]3s ² 3p ⁴	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 5p ⁴	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 6p ⁴
Energie d’ionisation I, kJ mol ⁻¹ X(g) → X+(g) + e ⁻	1314	999	941	869
Energie de fix. élect. -A, kJ mol ⁻¹ X(g) + e ⁻ → X-(g)	-141	-200	-195	-190
Electronégativité	3,5	2,44	2,48	2,01
r _c (pm)	73	102	117	135
r _x (pm)	126	170	184	207

6.2 LE SOUFRE

Par analogie avec le dioxygène, on pourrait imaginer une molécule diatomique S₂ présentant un diagramme d’orbitales moléculaires assez semblable. Cette espèce existe en effet à l’état gazeux, mais les formes ordinaires du soufre solides à température ambiante sont basées sur différents arrangements cristallins de *cyclo-S₈* formant un “cycle-couronne”:



Le soufre possède un grand nombre de molécules cycliques, on connaît des *cyclo-S₆*, des *cyclo-S₇*, *cyclo-S₁₂*, *cyclo-S₁₈*, *cyclo-S₂₀* et même les “polycaténasoufres”, chaînes infinies d’atomes de soufre disposés en hélice (*S*). La tendance du soufre à former des chaînes -S-S-S-...est appelée **caténation**.

Les formes allotropiques (formes cristallines différentes), et du soufre sont basées sur l’empilement de *cyclo-S₈*.

6.2.1 PROPRIETES CHIMIQUES DU SOUFRE

Le soufre appartient à la famille des chalcogènes : 3^{ème} période, groupe 6A.



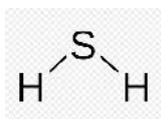
- Le soufre peut gagner deux électrons et former l’anion sulfure S^{2-} .
- Formation de deux liaisons covalentes simples ou une liaison covalente double
Exemple : H_2S sulfure d’hydrogène et CS_2 sulfure de carbone.
- Formation d’une liaison covalente avec gain d’un électron
Exemple : l’anion hydrogénosulfure HS^- et le disulfure S_2^{2-} (FeS_2).
- Autres possibilité par utilisation de l’orbitale d : SF_4

6.2.2. LES DEGRES D’OXYDATION DU SOUFRE

Le soufre peut prendre les degrés d’oxydation: -II, - I, 0, +I, +II, +IV, + V et +VI.

Degrés d’oxydation des sulfures

Le soufre au D.O (-II) peut remplacer l’oxygène dans un grand nombre de composés. Il forme avec les métaux des analogues aux oxydes (Na_2S remplace Na_2O) et avec l’hydrogène le sulfure d’hydrogène H_2S l’analogue de l’eau.



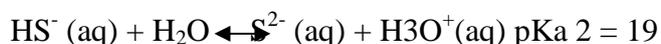
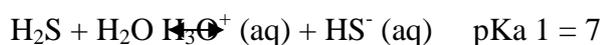
L’angle H - S - H = 92.1°

Sulfure d'hydrogène H₂S : c'est un composé formé de molécules covalentes moins polaires que celles de l'eau H₂O, non associées par des liaisons hydrogène (la différence d'électronégativité entre H et S est plus faible qu'entre H et O) donc gazeux dans les conditions usuelles. Le point de fusion de H₂S est de -85,6°C, point d'ébullition de -60,3°C sa viscosité et sa constante diélectrique sont nettement plus faibles que celles de l'eau.

H₂S est un gaz incolore, à odeur désagréable (odeur d'œufs pourris), très toxique et légèrement soluble dans l'eau.

H₂S acide

H₂S est un diacide faible, il se dissocie dans l'eau, selon les réactions :



les dérivés métalliques de H₂S sont les hydrogénosulfures, comme NaHS et Ca(HS)₂ et les sulfures, comme Na₂S, ZnS. Les hydrogénosulfures sont solubles dans l'eau, tandis que les sulfures sont insolubles à l'exception de ceux des alcalins.

H₂S réducteur.

Exemple:



Préparation

H₂S peut être obtenue par extraction de certains gaz naturels ou par action d'un acide sur un sulfure métallique.



Toxicité de H₂S

H₂S est un poison, une concentration de H₂S de l'ordre de 10⁻³ mol/m³ produit des vertiges, alors qu'une concentration de l'ordre de 5.10⁻² mol/m³ peut entraîner la mort en provoquant une paralysie de la respiration. La teneur maximale de H₂S que l'on considère comme acceptable est d'environ 4,5.10⁻⁷ mol/m³ pour une période de 1 heure.

Degrés d'oxydation des oxydes de soufre

Les oxydes de soufre les plus significatifs sont SO₂ (anhydride sulfureux, D.O. +IV) et SO₃ (anhydride sulfurique, D.O. +VI).

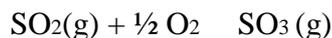
Le dioxyde de soufre SO₂

le dioxyde de soufre SO₂ est obtenu par grillage de sulfures métalliques, par exemple la pyrite de fer FeS₂, par combustion du soufre ou du sulfure de dihydrogène. C'est un composé covalent moléculaire. Dans les conditions usuelles, c'est un gaz incolore (T_{fus} = -72,7°C, T_{eb} = -10°C), suffocant, toxique et très soluble dans l'eau (40 l / l à 20°C).

Remarque : SO₂ = E220 conservateur et antioxydant (la teneur ne doit pas dépasser les 10mg/ kg ou litre dans les aliments).

Le dioxyde de soufre est un oxyde acide, (oxyde de non métal) et un réducteur S^{IV} S^{VI}.

SO₂ réducteur

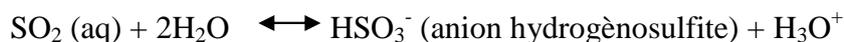


SO₂ oxydant



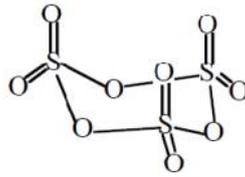
Hydratation de SO₂

L'hydratation de SO₂ se traduit par les réactions suivantes :



Le trioxyde de soufre SO₃

Le trioxyde de soufre SO₃ ou anhydride sulfurique s'obtient par oxydation du dioxyde de soufre SO₂ par le dioxygène. La réaction de ce dernier composé avec l'eau fournit alors l'acide sulfurique. Dans les conditions usuelles, le SO₃ est un liquide (T_{fus} = 16.8°C, T_{eb} = 44.8°C). à l'état solide, il se présente sous plusieurs formes, parmi lesquelles la forme et la forme .La forme est constituée de molécules cycliques (SO₃)₃ (SO₃trimérisé) et a l'aspect d'un solide cristallin, tandis que la forme est constituée de macromolécules (SO₃)_n.



Degrés d'oxydation des Oxacides du soufre

Les acides sulfurique, H_2SO_4 (D.O. +VI), et sulfureux, H_2SO_3 (D.O. +IV), sont bien connus. H_2SO_4 est l'acide fort le plus largement utilisé dans l'industrie. H_2SO_3 n'existe pas à l'état pur, mais ses sels, les sulfites, sont répandus. Les hydrogénosulfates et hydrogénosulfites sont aussi fréquents.

Acide sulfurique

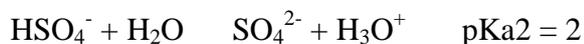
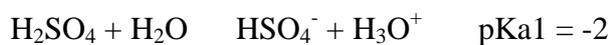
Propriétés

H_2SO_4 est un liquide incolore, visqueux, dense de masse volumique élevée ($1,827 \text{ g/cm}^3$). Les molécules sont associées par des liaisons hydrogène ($T_{\text{fus}} = 10,37^\circ\text{C}$, $T_{\text{eb}} = 337^\circ\text{C}$). L'acide sulfurique est miscible à l'eau en toutes proportions, sa dissolution est très exothermique. Il est toujours conseillé de verser l'acide dans l'eau mais pas l'inverse.

L'acide sulfurique possède essentiellement quatre propriétés : diacide fort, oxydant, agent sulfonant, agent déshydratant.

Fonction acide

L'acide sulfurique est un diacide fort, il se dissocie dans l'eau, selon les réactions suivantes :



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

Oxydant

Concentré et chaud, l'acide sulfurique est un oxydant. Le potentiel du couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ (aq) $E_0 = 0,17 \text{ V}$ permet à l'acide sulfurique de réagir sur les métaux nobles tels que Cu, Pb, Hg avec dégagement de SO_2 , exemple :



Sulfonation

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



Déshydratation

L'acide sulfurique peut jouer le rôle d'agent déshydratant. Les mélanges sulfonitriques sont utilisés pour la nitration des composés aromatiques par NO_2^+ selon la réaction de déshydratation suivante:



Préparation

La fabrication de H_2SO_4 peut se subdiviser en trois étapes principales :

- La production de SO_2
- L'oxydation de SO_2 en SO_3 : $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$
- La fixation de SO_3 par H_2O : $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

La production de SO_2 :

Combustion du soufre existant à l'état naturel ou récupéré.



Oxydation des sulfures métalliques qui existent à l'état naturel.



Oxydation de H_2S contenu dans le gaz naturel.



Oxydation de SO_2 en SO_3 :

Il existe deux procédés industriels, le procédé des chambres de plomb, qui est le plus ancien et le procédé de contact.

Procédé des chambres de plomb : l'oxydation de SO_2 s'effectue dans de grandes cloches à parois de plomb et les catalyseurs employés sont des oxydes d'azote NO et NO_2 . La fixation de SO_3 par H_2O s'effectue en pulvérisant de l'eau dans les chambres de plomb. on obtient ainsi, un acide dilué (65%) qu'on peut utiliser dans la fabrication des superphosphates.

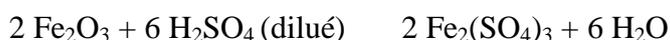
Procédé de contact : l'oxydation de SO_2 s'effectue au contact d'un catalyseur solide tel que V_2O_5 . La fixation de SO_3 s'effectue avec l'acide sulfurique concentré et froid car SO_3 est plus facilement absorbé par H_2SO_4 concentré que par l'eau. Le mélange obtenu est appelé '**acide sulfurique fumant**' ou oléum et sa dilution permet d'obtenir des solutions de H_2SO_4 de concentration souhaitée.

Les solutions diluées de H_2SO_4 sont utilisées pour la préparation d'engrais, alors que les solutions concentrées sont utilisées pour la préparation d'explosifs.

Importance de l'acide sulfurique

H_2SO_4 , intervient dans la fabrication de nombreux produits :

- Fabrication des sulfates (Na_2SO_4) industrie du papier
- Sulfonation des composés aromatiques (détergents, colorants, ...)
- Production des engrais phosphatés
- Acide minéral bon marché, utilisé dans la plus part des industries métallurgiques
- décapage des métaux (élimination de la rouille) selon la réaction:



Exercice 1

A l'état solide, le soufre existe sous deux formes cristallines, S orthorhombique et S monoclinique. Il s'agit en fait dans les deux cas de solides moléculaires S_8 .

La transformation réversible : $\text{S} \rightleftharpoons \text{S}$, s'effectue sous une atmosphère à $95,3^\circ\text{C}$.

Les enthalpies de formation de $\text{SO}_2(\text{g})$ à partir de S et de S sont respectivement de : $-296,8$; et $-299,7$ KJ/mol à 25°C .

Quelle est la variation d'enthalpie ΔH à 298 K pour la transformation : $\text{S} \rightarrow \text{S}$

En supposant cette variation indépendante de la température, calculer la variation d'entropie correspondante à $95,3^\circ\text{C}$

Réponse : $\Delta H = 2,9$ kJ/mol. $\Delta S = 7,87$ J/K mol

Exercice 2

Les énergies de liaisons covalentes S-S dans S_8 , et S=S, O-O, et O=O, sont respectivement de : 226 ; 425 ; 142 ; et 494 KJ/mol

Calculer les énergies de transformations de S_2 en S_8 et, de O_2 en O_8 (disoufre et dioxygène en cyclooctasoufre et cyclooctaoxygène). Conclusion .

Réponse : $4 \text{S}=\text{S} \rightleftharpoons 8 \text{S}-\text{S}$. $\Delta H = -108$ kJ/mol

$4 \text{O}=\text{O} \rightleftharpoons 8 \text{O}-\text{O}$. $\Delta H = 840$ kJ/mol

Transformation de O_2 en O_8 est impossible

L'azote et le phosphore 7

7.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉLÉMENTS DU GROUPE VA

Les éléments de la colonne **VA** se caractérisent par une configuration électronique fondamentale $(ns)^2(np)^3$, soit 5 électrons de valence. On trouve successivement :

$n = 2$: azote **N**, $(2s)^2(2p)^3$;

$n = 3$: phosphore **P**, $(3s)^2(3p)^3$;

$n = 4$: arsenic **As**, $(3d)^{10} (4s)^2 (4p)^3$;

$n = 5$: antimoine **Sb**, $(4d)^{10} (5s)^2 (5p)^3$.

$n = 6$: Le bismuth **Bi**, $(4f)^{14}(5d)^{10} (6s)^2(6p)^3$.

L'azote (N) : sous forme de molécules N_2 (diazote), l'azote représente environ 78% du volume de l'air. À l'état combiné, l'azote représente environ 0,03% en masse de la lithosphère et 3,0 % du corps humain.

Le phosphore (P) : il représente environ 0,12 % de la masse de la croûte terrestre et on le trouve à l'état combiné sous forme d'apatite comme $Ca_5(PO_4)_3OH$ (hydroxyapatite), $Ca_5(PO_4)_3F$ (fluorapatite), $Ca_5(PO_4)_3Cl$ (chlorapatite). Le corps humain renferme 1,2 % en masse de phosphore, contenue dans les os, les dents, ADP, ATP et ADN.

L'arsenic, l'antimoine et le bismuth : sont des éléments présents à l'état de traces dans la croûte terrestre. L'arsenic ($5 \cdot 10^{-4}$ %), l'antimoine (10^{-4} %) et le bismuth ($2 \cdot 10^{-5}$ %). On les trouve sous forme de sulfures comme As_2S_3 , As_4S_4 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , ou d'oxydes comme As_4O_6 , Sb_4O_6 , Bi_2O_3 .

7.1.1. PROPRIÉTÉS ATOMIQUES

Les propriétés atomiques des éléments du groupe VA sont représentées dans le tableau 7.1 ci-dessous :

Comme on s'y attend, le rayon atomique augmente avec le numéro atomique Z lorsqu'on descend dans la colonne. Alors que, le potentiel d'ionisation et l'électronégativité diminuent.

Un accroissement progressif du caractère métallique est observé au fur et à mesure que Z augmente.

Tableau 7.1 : Propriétés atomiques des éléments du groupe VA

X	N	P	As	Sb	Bi
Z	7	15	33	51	83
Config. élect.	[He]2s ² 2p ³	[Ne]3s ² 3p ³	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 5p ³	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 6p ³	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
Energie d'ionisation I, kJ mol ⁻¹ X(g) → X+(g) + e ⁻	1402	1012	947	834	703
Electronégativité	3,07	2,06	2,20	1,82	1,67
rc (pm)	75	110	122	143	152

7.2 L'AZOTE

7.2.1 PROPRIETES CHIMIQUES DE L'AZOTE

L'azote appartient à la 2^{ème} période, groupe VA.



- L'azote peut gagner trois électrons et former l'anion nitrure N³⁻ (Li₃N liaison ionique).
- Formation de trois liaisons covalentes simples ou une liaison covalente triple

Exemple : NH₃ ammoniac et N₂ diazote.

- Formation de deux liaisons covalentes avec gain d'un électron

Exemple : l'anion amidure NH₂⁻.

- Formation d'une liaison covalente avec gain deux électrons

Exemple : l'anion imidure NH²⁻.

- L'azote peut gagner un proton et former le cation ammonium NH₄⁺.

Le diazote

L'azote est produit industriellement par distillation de l'air liquide.

Propriétés physiques : Dans les conditions usuelles l'azote existe, sous forme d'un gaz diatomique N_2 qui se liquéfie à $-195^\circ C$ et se solidifie à $-209,9^\circ C$. Ce gaz est incolore, inodore, sans goût et peu soluble dans l'eau. Les interactions intermoléculaires sont de type Van der Waals extrêmement faibles à cause de la petite taille des molécules N_2 .

Propriétés chimiques : Les deux atomes d'azote sont liés par une triple liaison de longueur $109,76 \text{ pm}$ et d'énergie égale à -946 kJ/mol . La stabilité de la molécule N_2 et l'absence de la polarité rend le diazote inerte chimiquement à température ambiante, exception pour Li et Mg (nitride de Mg et Li) et explique son abondance dans la nature sous forme N_2 .

Remarque : l'azote est assimilé par les plantes uniquement sous forme d'ions nitrates NO_3^- , d'ammoniac NH_3 ou NH_4^+ .

L'ammoniac

Propriétés physiques

La structure de la molécule d'ammoniac NH_3 est celle d'une pyramide trigonale avec des distances interatomiques N-H de $101,5 \text{ pm}$ et des angles de liaison de 107° .

La molécule NH_3 est un dipôle avec un moment dipolaire $\mu = 1,44 D$.

L'ammoniac et dans les conditions usuelles un gaz incolore à odeur caractéristique suffocant, léger (densité par rapport à l'air est de 0,6) et très soluble dans l'eau. La solution aqueuse est appelée ammoniacale. Les valeurs relativement élevées des constantes physiques:

$T_{\text{fus}} = -77,7^\circ C$, $T_{\text{ébu}} = -33,35^\circ C$ et chaleur de vaporisation = $23,4 \text{ kJ/mol}$ à $-33^\circ C$, peut être justifié par l'existence des liaisons hydrogène intermoléculaires.

Propriétés chimiques

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

NH_3 réducteur : L'oxydation s'accompagne d'une augmentation du nombre d'oxydation de l'azote ($-III$ dans NH_3 à 0 dans N_2) et d'un dégagement d'énergie de $1266,4 \text{ kJ/mol}$.

Exemples : $4 NH_3 + 3 O_2 \rightarrow 2 N_2 + 6 H_2O$

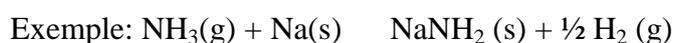
NH₃ base: NH₃ est une base de Lewis (doublet électronique de l'azote).

La réaction de l'ammoniac sur le dioxyde de carbone, industriellement a lieu à 180 bars et 140°C, soit :



Peut être interprétée également comme la réaction de NH₃ sur un acide de Lewis CO₂. Le carbamate d'ammonium obtenu peut être déshydraté en urée CO(NH₂)₂.

NH₃acide: L'ammoniac est susceptible de donner naissance, dans les conditions adéquates aux anions NH₂⁻ amidure, NH²⁻ imidure et N³⁻ nitrure.

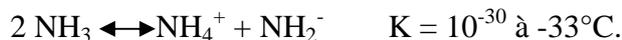


NH₂⁻ est une base plus forte que OH⁻, nivelée dans l'eau elle donne :

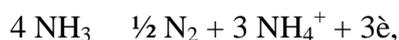


L'ammoniac liquide

C'est un solvant protonique auto-ionisé :



Sur le plan **oxydo-réduction**, l'ammoniac a un comportement voisin de celui de l'eau : Il peut s'oxyder en N₂ :

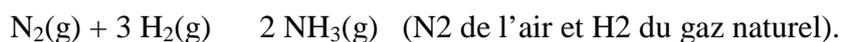


Ou réduit en H₂ :



Préparation

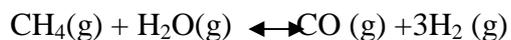
L'ammoniac est l'un des composés les plus importants sur le plan industriel car c'est sur lui que repose presque la totalité de la production des engrais chimiques azotés. La synthèse de l'ammoniac se fait selon le procédé Haber-Bosch qui consiste à favoriser la réaction exothermique :



La réaction est réalisée en plusieurs étapes.

- Désulfuration du gaz naturel : pour éviter l'empoisonnement du catalyseur métallique les composés sulfurés du gaz sont transformés en H₂S fixé par ZnO vers 350°C.

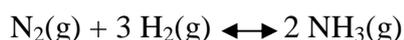
- Reformage : le méthane purifié réagit avec la vapeur d'eau en présence d'oxyde de nickel (NiO) à une température comprise entre 800 -900°C et sous une pression de 25 bars selon la réaction fortement endothermique 206,2kJ/mol :



- Conversion : Le monoxyde produit par le reformage réagit avec l'eau selon une réaction faiblement exothermique -41,1kJ/mol vers 400°C sur catalyseur Fe-Cr .



- Décarbonatation : le CO₂ restant est éliminé par lavage avec des solutions basiques sous pression entre 60°C et 100°C.
- Méthanation : le reliquat CO-CO₂ est transformé en CH₄ vers 325°C sur nickel.
- Synthèse de l'ammoniac : le diazote N₂ et le dihydrogène H₂ réagissent sur la magnétite (Fe₃O₄) en présence de KOH (accélérateur) pour fournir l'ammoniac.



Cette réaction à l'équilibre est effectuée à une pression d'environ 300 bars à une température de 500°C. Les réactifs gazeux circulent sur quatre lits de catalyseur à chaque passage 20% des réactifs sont transformés. Les réactifs qui n'ont pas réagi sont recyclés ce qui permet d'atteindre un taux de conversion de 98%.

Oxydes d'azote

Les Sept oxydes moléculaires connus sont : N₂O, NO, N₂O₃, NO₂, N₂O₄, N₂O₅ et NO₃.ces oxydes sont thermodynamiquement instables et se décomposent en N₂ et O₂. Les plus intéressants sont NO, NO₂ et N₂O₄dont l'importance industrielle est notable.

Oxyde d'azote

L'oxyde d'azote NO peut être obtenu par réduction de l'ion nitrite NO₂⁻avec l'ion iodure I⁻ selon la réaction :



NO est un gaz incolore, sa température de fusion T_{fus} = -163,6°C et d'ébullition T_{ébu} = -151,8°C. La molécule de NO est un dipôle (moment dipolaire = 0,15D), la distance internucléaire azote oxygène est de 115 pm.

L'oxyde d'azote est peu réactif, sauf vis-à-vis de O₂ et Cl₂. C'est un oxyde inerte sur le plan acido-basique selon Brönsted.

Le degré d'oxydation II de l'azote dans NO permet de prévoir, la possibilité de son oxydation et de sa réduction.

Oxydation:



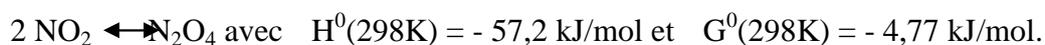
Réduction de NO :

Elle est moins fréquente que l'oxydation.

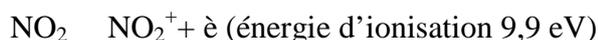


Dioxyde d'azote et tétraoxyde de diazote

Le dioxyde d'azote NO₂ est, dans les conditions usuelles un gaz rouge et le tétraoxyde de diazote N₂O₄ est un gaz incolore (T_{fus} = -11,2°C et T_{ébu} = 21,5°C). A l'état gazeux, les composés NO₂ et N₂O₄ sont en équilibre.



NO₂ s'ionise facilement en cation nitriyle.



NO₂- N₂O₄ est un oxyde acide, qui par dismutation donne en solution un mélange

d'acides nitreux et nitrique :



L'acide nitreux peu stable se dismute à son tour en HNO₃ et NO.



Industriellement, NO₂ (N₂O₄) s'obtient par oxydation spontanée à l'air de NO :



NO₂ pur peut être obtenu par décomposition du nitrate de plomb à 400°C :



VI.5.4. L'acide nitrique HNO₃

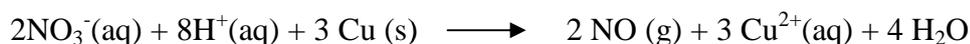
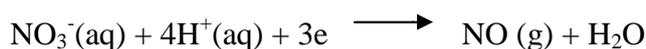
C'est un liquide incolore qui bout à 83°C et se solidifie à - 42°C. Il, se décompose facilement, sous l'action de la chaleur et de la lumière, selon la réaction:



L'instabilité de HNO₃ conduit à une coloration plus moins jaune de la solution en raison de la présence de NO₂. L'acide nitrique employé au laboratoire est une solution aqueuse de HNO₃ à 68% ayant une température d'ébullition de 120°C. Par contre, l'acide nitrique fumant est une solution de NO₂ dans HNO₃ concentré.

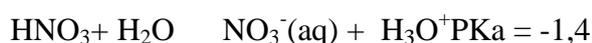
L'acide nitrique a trois propriétés, oxydant, monoacide et agent nitrant.

Oxydant : l'acide nitrique est un oxydant fort il agit sur les métaux en produisant non pas un dégagement d'hydrogène (H₂) comme les autres acides forts (HCl) mais un dégagement de vapeurs nitreuses.

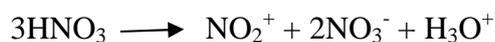


Remarque : les métaux très nobles comme l'or et le platine sont dissous dans un mélange de HNO₃ et HCl ou eau régale.

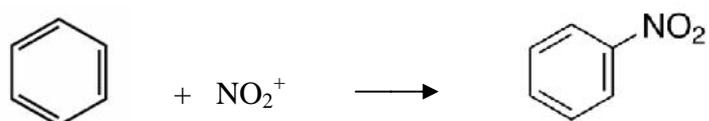
Acide : l'acide nitrique est un monoacide fort, il est très soluble dans l'eau (dissociation complète).



Agent nitrant : HNO₃ pur ou mélangé à H₂SO₄ fixateur d'eau peut nitrer les composés aromatiques.

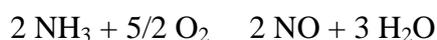


NO₂⁺ se fixe sur le noyau aromatique.



Préparation

L'acide nitrique HNO_3 est préparé industriellement à partir de l'ammoniac. La première étape est une oxydation de NH_3 en NO en présence de platine vers 750 à 900°C selon la réaction :



Le monoxyde d'azote obtenu est oxydé par l'oxygène de l'air en dioxyde NO_2 puis dissout dans l'eau selon les réactions.



NO obtenu lors de la dernière étape est recyclé.

Importance

HNO_3 est un acide industriel aussi important que H_2SO_4 et HCl . Les principaux débouchés sont :

- La production des nitrates (NH_4NO_3 , NaNO_3 ...) que l'on emploie beaucoup comme engrais.
- la fabrication des poudres et explosifs (la nitroglycérine, la TNT (Trinitrotoluène)...

7.3 Le phosphore

Le phosphore élémentaire existe à l'état solide sous forme amorphe ou cristalline. A l'état gazeux le phosphore existe sous la forme de diphosphore et de phosphore atomique.

7.3.1. Préparation

Le phosphore est préparé par réduction au four électrique vers 1500°C du phosphate naturel $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ on utilise comme réducteur un mélange de coke (C) et de dioxyde de silicium (SiO_2).

Le nombre d'oxydation du phosphore passe de +5 dans $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ à 0 dans P_4 .



7.3.2. Diphosphore

Le diphosphore thermodynamiquement stable est obtenu par décomposition du phosphore P_4

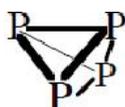
Vers 1200°C à 2000°C. Au-delà de 2000°C les molécules de diphosphore commencent à se dissocier en phosphore atomique. $d(\text{P}-\text{P}) = 189,5 \text{ pm}$.

7.3.3. Les formes allotropiques du phosphore

Le phosphore possède cinq formes cristallines et de nombreuses phases amorphes. Les formes allotropiques les plus communes sont : le phosphore blanc et le phosphore rouge, il existe également le phosphore noir et violet. Toutes les formes donnent le même liquide et la même vapeur de molécules P_4 (tétraphosphore).

Phosphore blanc

Le phosphore blanc ou tétraphosphore est formé de molécules P_4 (4 atomes P, $d(P-P) = 225\text{pm}$). C'est un solide transparent cireux ($T_{\text{fus}} = 44.2^\circ\text{C}$, $T_{\text{eb}} = 280.5^\circ\text{C}$, $\rho = 1.82\text{ g/cm}^3$) qui devient jaune en présence de la lumière, toxique, instable, très inflammable et pyrophorique (auto-allumage) au contact de l'air. Le phosphore blanc est souvent stocké dans l'eau car peu soluble. Par contre, il est soluble dans le benzène, les huiles, le sulfure de carbone et le chlorure de soufre.



Phosphore blanc

Remarque :

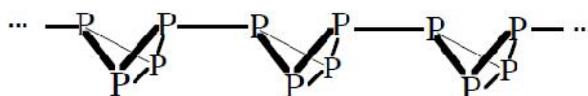
Le phosphore blanc est une arme chimique car il s'oxyde lentement dans l'air avec chimiluminescence dite phosphorescence et s'enflamme spontanément vers 35°C . Cette combustion amène la création de pentoxyde de phosphore ($P_4 + 5 O_2 \rightarrow P_4O_{10}$) qui absorbe l'humidité de l'air et des tissus vivants pour former de l'acide phosphorique, il en résulte une dissolution des tissus vivants ($P_4O_{10} + 6 H_2O \rightarrow 4 H_3PO_4$).

Phosphore rouge

Le phosphore rouge est un allotrope amorphe thermodynamiquement stable du phosphore ($T_{\text{fus}} = 600^\circ\text{C}$, $\rho = 2.16\text{ g/cm}^3$) moins inflammable que le phosphore blanc et non toxique

(le grattoir des allumettes contient du phosphore rouge). Il peut être obtenu en chauffant doucement du phosphore blanc vers 240°C ou par exposition à la lumière du soleil.

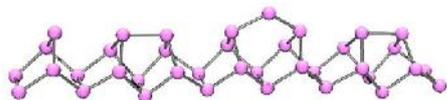
Le phosphore rouge peut être transformé en phosphore blanc à 260°C .



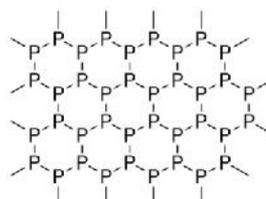
Phosphore rouge

Phosphore violet et phosphore noir

Le phosphore violet (cristal monoclinique) dit de Hittorf est un polymère de structure très complexe contenant des cycles à 5 phosphores. Le phosphore noir (cristal orthorhombique) est la forme thermodynamiquement la plus stable c'est une structure covalente polymérique tridimensionnelle ($T_{\text{eb}} = 610^{\circ}\text{C}$).



Phosphore violet



Phosphore noir

7.3.4 Les hydrures de phosphore

La molécule homologue à l'ammoniac PH_3 s'appelle la phosphine. C'est un produit extrêmement toxique, inflammable et à l'odeur d'ail. Tout comme dans l'ammoniac, on peut remplacer les hydrogènes par des groupements organiques : R-PH_2 , R_2PH , R_3P . Toutes ces phosphines substituées possèdent un doublet électronique sur le phosphore et sont donc de bons ligands ils jouent un rôle très important en chimie organométallique.

7.3.5. Les oxydes et les oxoacides du phosphore

Les plus importants des six oxydes connus P_4O_n ($n = 6, 7, 8, 9, 10$) ainsi que PO (dans les nuages interstellaires) sont P_4O_{10} et P_4O_6 .

Les oxydes P_4O_{10} et P_4O_6

Ces deux oxydes se forment par combustion du phosphore dans l'air ou dans le dioxygène.



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



L'acide orthophosphorique H₃PO₄

H₃PO₄ est dans les conditions usuelles un solide (T_{fus} = 42.35°C) fondu, le liquide est visqueux (liaisons hydrogène), se déshydrate facilement et s'auto ionise.



Contrairement à l'acide nitrique H₃PO₄ n'est pas oxydant.

H₃PO₄ est préparé industriellement en grandes quantités (production d'engrais), soit par hydratation de P₄O₁₀, soit par action de H₂SO₄ sur les phosphates selon l'équation suivante:



Importance de l'azote et du phosphore

Azote :

- On utilise le diazote gazeux pour créer des atmosphères inertes afin de protéger les produits (aliments, composés organique, etc...) de l'oxydation, la corrosion, etc...
- Gaz utilisé comme pesticide doux pour éliminer par asphyxie les vers de bois
- Gaz de gonflage des pneumatiques professionnel de l'aviation (ce gaz conserve une pression constante même en cas d'échauffement des pneumatiques).
- L'un des constituants des tissus animaux et végétaux

Phosphore :

- Synthèse des engrais pour augmenter la fertilité du sol

Exercice 1

Les énergies de liaison covalente E(N-N), E(N N), E(P-P) et E(P P) sont respectivement : 167, 942, 201 et 481 kJ mol⁻¹.

Calculer les énergies de transformation : P₂ → P₄ (diphosphore en tétraèdre tétra phosphore), et N₂ → N₄, (diazote en tétraèdre-tétraazote). Conclusion

Réponse : 2 P P → P₄. E = - 22,4 kJ/mol

2 N N → N₄. E = 882,4 kJ/mol

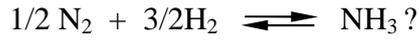
Exercice 2

A. Soit l'équilibre : $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$;

Montrer que le rapport $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{N}_2}} = 3$

B. Les tables donnent $fG^\circ_{298}(\text{NH}_3, \text{g}) = -16,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calculer la constante K de l'équilibre :
 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ à 298 K.

C. Quelle est la valeur numérique de K à 298 K si la réaction de synthèse est écrite :



Réponse : $\ln K_p = - \Delta G^\circ / RT$.

$$K_{p1} = 776,6. \quad K_{p1} = 1/K_{p2} \Rightarrow K_{p2} = 1,28 \cdot 10^{-3}$$