

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ibn Khaldoun de Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière

Département de Chimie



Polycopié de

Cours de Chimie minérale

Elaboré par

HENNI MERIEM

Docteur en Chimie des matériaux - Maître de Conférences B

Année universitaire : 2018/2019

Avant-propos

Le présent ouvrage est un cours de Chimie minérale destiné essentiellement aux étudiants de 2^{ème} année licence chimie (LMD) de la filière sciences de la matière et à d'autres spécialités éventuellement. Ce polycopié est élaboré dans le but de faciliter à l'étudiant l'assimilation et la compréhension des cours dispensés.

Il porte essentiellement sur les notions fondamentales relatives à la chimie et d'aider à la meilleure compréhension car il regroupe l'essentiel d'information en chimie minérale.

Ce cours s'articule autour de sept chapitres, le premier chapitre est dédié à la classification périodique des éléments où seront traités plusieurs points (principe de la classification périodique, lois et propriétés, propriétés physiques et chimiques des familles d'éléments, les familles chimiques).

Le deuxième chapitre est réservé à les liaisons chimiques dans le quel, différentes liaisons ont été traitées : covalente dans la théorie de Lewis, la liaison covalente polarisée, la liaison ionique, la liaison métallique, moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison, le Schéma de Lewis des atomes et des molécules, molécules polaires et solvants polaires et apolaires.

Le troisième chapitre est consacré à exposés les principaux propriétés de l'hydrogène (l'état naturel, les isotopes, les hydrures, propriétés acido-basiques et redox, applications et production de l'hydrogène).

Le quatrième chapitre décrit de façon, simple, claire et facile les caractéristiques de l'élément azote à savoir l'état naturel, les dérivés d'azote, les propriétés physiques chimiques, applications et la production d'azote.

Le cinquième chapitre est réservé à des notions de base sur l'élément oxygène (l'état naturel, obtention du dioxygène, propriétés chimiques de l'oxygène, action de l'oxygène sur les corps simples ou composés, les dérivés oxygénés tel que l'ozone et les oxydes).

Le sixième chapitre expose les caractéristiques de l'élément soufre (l'état naturel, les dérivés du soufre, les propriétés physicochimiques, les applications et la production du soufre et d'acide sulfurique).

Enfin, le septième et dernier chapitre concerne l'étude de la famille des halogènes ; à savoir ces propriétés physicochimiques, ces dérivés, ces applications et sa production.

Je souhaite que ce polycopié puisse contribuer à aider les étudiants à l'étude et à la compréhension de la chimie minérale.

Abréviation

A : Affinité électronique

A_r : Masse atomique relative

C_f : Charges formelles

d : Distance entre les deux noyaux

E_i : Energie d'ionisation

F_a : La force d'attraction

Δ_r H⁰₂₉₈ : Enthalpie molaire standard de formation

ΔH^o : Energie de dissociation

Δ_r G⁰₂₉₈ : Enthalpie libre molaire standard de formation

r_c : Rayon covalent

r_w : Rayon De van Der Waals

χ : Electronégativité

T_f : Température de fusion (°C)

T_{eb} : Température d'ébullition (°C)

q : Charge en coulomb C

μ : Moment dipolaire (en debyes)

μ_i : Le moment dipolaire de la liaison i

δ : Le caractère ionique

E^o_{X₂/X⁻} : Potentiel standard du couple redox (X₂/X⁻)

Z : Numéraux atomique

Sommaire

Chapitre I : Classification périodique des éléments

<i>I. La classification périodique</i>	1
<i>I.1 Historique</i>	1
<i>I.2 La classification périodique actuelle</i>	1
<i>I.2.1. Description du tableau périodique</i>	1
<i>I.3 Les familles chimiques</i>	3
<i>I.3.1. Notion de famille chimique</i>	3
<i>I.3.2. Famille des Alcalins</i>	3
<i>I.3.3 Famille des Alcalino-terreux</i>	3
<i>I.3.4. Famille des métaux de transition</i>	3
<i>I.3.5. Famille des métaux terreux</i>	4
<i>I.3.6. Famille des Carbonides</i>	4
<i>I.3.7. Famille des Azotides</i>	4
<i>I.3.8. Famille des Sulfurides ou chalcogènes</i>	5
<i>I.3.9. Familles des Halogènes</i>	5
<i>I.3.10. Famille des gaz rares</i>	5
<i>I.4 Périodicité des propriétés chimiques</i>	5
<i>I.4.1 Rayons atomiques</i>	5
<i>I.4.2 Energie d'ionisation</i>	6
<i>I.4.3 Affinité électronique</i>	8
<i>I.4.4. Electronegativité</i>	8
<i>I.4.5. Le pouvoir oxydant</i>	9
<i>I.4.6. Le caractère métallique et non métallique</i>	10

Chapitre II Liaisons chimiques

<i>I.1 Introduction</i>	12
<i>I.2 . Modèle de Lewis et la liaison covalente</i>	12
<i>I.2.1 Définition</i>	12
<i>I.2.2 Schéma de Lewis d'un atome</i>	12
<i>I.2.3 Schéma de Lewis d'une molécule</i>	13

<i>I.2.4 Formule de Lewis et réactivité chimique</i>	14
<i>I.2.5. Règle de l'octet</i>	14
<i>I.2.6 Valence d'un atome</i>	14
<i>I.2.7 Les limites du modèle de Lewis</i>	15
<i>I.3. Liaison covalente</i>	16
<i>I.3.1 Différents types de liaisons covalente</i>	16
<i>I.4 Liaison ionique et liaison polarisée</i>	18
<i>I.4.1 Moment dipolaire, liaison polarisée</i>	18
<i>I.4.2 La liaison ionique</i>	19
<i>I.5 La liaison métallique</i>	20
<i>I.6 Liaisons intermoléculaires</i>	20
<i>I.6.1 Liaisons de Van Der Waals</i>	21
<i>I.6.2 Liaison Hydrogène</i>	21
<i>I.7. Molécules polaires</i>	22
<i>I.7.1 Propriétés des molécules polaires</i>	23
<i>I.7.2 Solvants polaires et apolaires</i>	23
<i>1.7.2.1 Les solvants</i>	23
<i>I.8 Le nombre d'oxydation</i>	23
<i>I.8.1 Définition du nombre d'oxydation</i>	23
<i>I.8.2 Les règles de calcul du nombre d'oxydation</i>	24

Chapitre III L'Hydrogène

<i>I. Introduction</i>	25
<i>I.2 L'état naturel</i>	25
<i>I.3 Isotopes</i>	25
<i>I.4 L'hydrogène solide</i>	26
<i>I.5 Propriétés physique de l'hydrogène</i>	26
<i>I.6 Composés de l'hydrogène</i>	27
<i>I.6.1 Hydrures ioniques</i>	27
<i>I.6.2 Composés d'insertion</i>	27
<i>I.6.3 Composés non métalliques</i>	27
<i>I.7 Propriétés acido-basiques et redox</i>	28
<i>I.7.1 Propriétés acido-basiques</i>	28
<i>I.7.2 Propriétés redox</i>	28

<i>I.8 Applications</i>	29
<i>I.9 Production</i>	31

Chapitre IV L'azote

<i>I.1 Introduction</i>	32
<i>I.2 Etat naturel</i>	32
<i>I.3 Propriétés physiques chimiques d'azote</i>	32
<i>I.4 Composés chimiques</i>	33
<i>I.4.1 Combinaison avec l'hydrogène</i>	33
<i>I.4.2 Combinaison avec les halogènes</i>	34
<i>I.4.3 Combinaison avec l'oxygène</i>	34
<i>I.5 Propriétés acido-basique et redox</i>	34
<i>I.5.1 Propriétés acido-basiques</i>	34
<i>I.5.2 Propriétés redox</i>	35
<i>I.6 Applications</i>	35
<i>I.7 Production</i>	36
<i>2. Acide nitrique</i>	36
<i>2.1 Introduction</i>	36
<i>2.2 Caractéristiques</i>	36
<i>2.3 Propriétés de l'acide nitrique</i>	36
<i>2.3.1 Propriétés acides</i>	36
<i>2.3.2 Propriétés redox</i>	37
<i>2.4 Applications</i>	37
<i>2.5 Production</i>	37

Chapitre V L'oxygène

<i>1. Introduction</i>	39
<i>I.1 L'oxygène à l'état naturel</i>	39
<i>I.2 Obtention du dioxygène</i>	39
<i>3 L'atome d'Oxygène</i>	39
<i>I.3.1 Propriétés chimiques de l'oxygène</i>	39
<i>I.4 La molécule de dioxygène</i>	40
<i>I.5 Propriétés physiques du dioxygène</i>	40

<i>I.6. Propriétés chimiques du dioxygène</i>	41
<i>I.7 Action de l'oxygène sur les corps simples ou composés</i>	42
<i>2. Le trioxygène ou ozone</i>	43
<i>2.1 Obtention de l'ozone</i>	43
<i>2.2 Structure de l'ozone</i>	43
<i>2.3 L'ozone est un oxydant</i>	43
<i>3. Classification des oxydes</i>	44
<i>3.1 Classification chimique</i>	44
<i>3.1.1 Oxydes basiques</i>	45
<i>3.1.2 Oxydes acides</i>	45
<i>3.1.3 Oxydes amphotères</i>	45
<i>3.1.4 Oxydes neutres</i>	45
<i>3.2 Classification structurale</i>	46

Chapitre VI Le soufre

<i>I.1 Introduction</i>	47
<i>I.2 Etat naturel</i>	47
<i>I.3 Propriétés physicochimiques du soufre</i>	47
<i>I.4 Le corps pur simple soufre</i>	49
<i>I.5 Les dérivés du soufre</i>	49
<i>I.5.1 Les sulfures</i>	50
<i>I.5.2 Combinaison avec les halogènes</i>	50
<i>I.5.3 Combinaison avec l'oxygène</i>	50
<i>I.6 Propriétés acido-basiques et redox</i>	51
<i>I.6.1 Propriétés acido-basiques</i>	51
<i>I.6.2 Propriétés redox</i>	52
<i>I.7 Applications</i>	52
<i>I.8 Production</i>	53
<i>2 L'acide sulfurique</i>	54
<i>2.1 Caractéristiques</i>	54
<i>2.2 Propriétés acido-basiques et redox</i>	55
<i>2.2.1 Propriétés acides</i>	55
<i>2.2.2 Propriétés redox</i>	55
<i>2.3 Applications</i>	56

2.4 Production.....	56
2.4.1 Procédé « des chambres de plomb ».....	56
2.4.2 Procédé de contact.....	57
2.4.3 Préparation en laboratoire.....	57

Chapitre VII Les halogènes

I. Introduction.....	58
I.2 Propriétés physicochimiques des halogènes.....	58
I.2.1 Les éléments.....	58
I.2.2 Les molécules.....	59
I.3 Degrés d'oxydation.....	61
I.4 Composés chimiques.....	61
I.4.1 Composés ioniques.....	61
I.4.2 Composés covalents.....	62
I.5. Propriétés acido-basiques et redox.....	64
I.5.1 Propriétés acido-basiques.....	64
I.5.2 Propriétés redox.....	64
I.6. Applications.....	65
I.6.1 Applications du fluor.....	65
I.6.2 Applications du chlore.....	65
I.6.3 Applications du brome.....	66
I.6.4 Applications de l'iode.....	66
I.7. Production.....	67
I.7.1 Production du fluor.....	67
I.7.2 Production du chlore.....	67
I.7.3 Production du brome et de l'iode.....	67

Références Bibliographiques

Chapitre I Classification périodique des éléments

I. La classification périodique

I.1 Historique

Döbereiner (chimiste russe) fut le premier en 1817, à établir un lien entre la masse atomique et les propriétés chimiques des éléments. Il suggéra l'existence de triades d'éléments, tels que le chlore, le brome et l'iode. En 1850, les chimistes avaient réussi à établir une vingtaine de «triades ». Ce type de classement ne rendait pas compte d'une certaine périodicité.

En 1865, Chancourtois en collaboration avec un chimiste britannique, Newlands, proposa concrètement une classification des éléments suivant l'ordre des masses atomiques (nombre de masse) croissantes.

En 1869, la classification proposée par Mendeleïev (chimiste russe) eut un succès considérable car il sut en tirer des prévisions. Il plaça les éléments en lignes et en colonnes de telle sorte que: 1: d'une ligne à l'autre et de gauche à droite, les masses atomiques augmentent et que 2: les éléments d'une même colonne aient des propriétés chimiques en parties semblables.

Le tableau de Mendeleïev contenait 7 colonnes (t appelées groupes) et 12 lignes (appelées périodes).

Ce tableau contenait des cases vides car tous les éléments n'avaient pas encore été découverts: on en connaissait une soixantaine à l'époque.

I.2 La classification périodique actuelle

On connaît actuellement 109 éléments, dont 90 existent dans la nature ; les autres ont été préparés artificiellement par réactions nucléaires. Le tableau périodique actuel classe les éléments par numéro atomique Z croissant. Il diffère peu de la classification selon l'ordre croissant des masses atomiques, c'est pourquoi on l'appelle parfois tableau de Mendeleïev. Ce tableau devrait comporter 32 colonnes et 7 lignes, mais pour diminuer l'encombrement du tableau on représente deux séries d'éléments de $Z = 58$ à 71 et de $Z = 90$ à 103 en dessous du tableau principal qui comporte 18 colonnes (groupes) et 7 lignes (périodes).

I.2.1 Description du tableau périodique

C'est le tableau de Mendeleïev de 1869 qui a servi de base à la construction de la classification actuelle.

Les principales caractéristiques sont les suivantes :

- Les éléments sont rangés par numéro atomique croissant.
- Le tableau périodique est constitué de 7 lignes appelées "périodes" et de 18 colonnes appelées "familles" ou "groupes".

- Le numéro atomique Z croît de gauche à droite dans une période et de haut en bas dans une colonne.
- Les 18 colonnes du tableau sont réparties en 9 groupes :
 - Sous-groupe A : contient les éléments dont la couche externe est $ns np$.
 - Sous-groupe B : contient les atomes qui possèdent un état d .

Les indices I, II, III,... indiquent le nombre d'électrons sur la couche externe, appelés électrons de valence.

- Les éléments d'une même période ont la même valeur de n .
- Les éléments appartenant à une même colonne ont la même structure électronique externe.

a) Procédure de détermination du groupe et sous-groupe A

Il suffit de faire la somme des électrons de la dernière couche (couche de valence, couche périphérique).

Exemples :

${}_{37}\text{Rb}$: $[\text{}_{36}\text{Kr}] 5s^1$: 1 électron de valence \Rightarrow Rb appartient au groupe I et sous groupe A.

${}_{33}\text{As}$: $4s^2 4p^3$: $(2+3) = 5$ électrons de valence \Rightarrow As appartient au groupe V et sous groupe A.

b) Procédure de détermination du groupe et sous-groupe B

Pour les éléments appartenant au groupe et sous -groupe B, la couche de valence sera de la forme $n s^x (n-1)d^y$

La somme $(x+y)$ des électrons nous renseignera sur le groupe de l'élément:

- Quand $3 \leq (x+y) \leq 7 \Rightarrow$ les éléments correspondants appartiendront aux groupes: III_B , IV_B , V_B et VII_B .
- Quand $8 \leq (x+y) \leq 10 \Rightarrow$ les éléments correspondants appartiendront au groupe: VII_B .
- Quand $(x+y) > 10$:
 - $(n-1) d^{10} n s^1 \Rightarrow$ groupe I_B
 - $(n-1) d^{10} n s^2 \Rightarrow$ groupe II_B

Remarque :

- Les éléments des blocs s et p appartiennent au sous groupe A.
- Les éléments des blocs d et f appartiennent au sous groupe B.

c) **Les anomalies** : Dans le tableau périodique il existe quelques « anomalies » de remplissage, assurant un niveau de stabilité supérieure pour les éléments concernés. Les éléments $Z = 29$,

47 et 79 devraient être en $ns^2(n-1)d^9$. Ils sont en réalité en $ns^1(n-1)d^{10}$. Les éléments $Z = 24$ et 42 devraient être en $ns^2(n-1)d^4$. Ils sont en réalité $ns^1(n-1)d^5$. Les éléments La ($Z = 57$) et Ac ($Z = 89$) devraient être en $ns^2(n-1)d^0(n-2)f^1$. Ils sont en réalité $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^0$. Ils sont donc casés avec les éléments d. Les éléments de $Z = 58$ et 90 sont en $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^1$ et sont les premiers éléments f des lanthanides et actinides.

I.3 Les familles chimiques

I.3.1. Notion de famille chimique

Une famille chimique est constituée de l'ensemble des éléments chimiques appartenant à une même colonne de la classification périodique. Les éléments appartenant à une même famille chimique possèdent des propriétés chimiques similaires.

I.3.2. Famille des Alcalins (1^{ère} colonne)

La première colonne correspond à la famille des métaux alcalins. Elle comprend le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium et le francium. (Sauf l'hydrogène).

- Ces éléments sont malléables, c.-à-d. qu'on peut les déformer sans provoquer de rupture.
- Ils ont un électron sur leur couche externe qu'ils perdent facilement pour donner des cations monovalents : Li^+ , Na^+ , K^+ ...
- Ce sont des métaux mous qui réagissent très vivement avec l'eau pour former une base hydroxylée ou alcaline $Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$

I.3.3 Famille des Alcalino-terreux (2^{ème} colonne)

C'est la famille du béryllium (Be), du magnésium (Mg), du calcium (Ca), strontium, le baryum (Ba) et le radium (Ra) qui se trouve dans la deuxième colonne.

- Ils sont très électropositifs.
- Ce sont des métaux légers, mous, très réactifs.
- Ce sont des métaux qui réagissent de manière violente avec l'eau et le dioxygène.
- Ils donnent des cations bivalents : Mg^{2+} , Ca^{2+} ..

I.3.4. Famille des métaux de transition

C'est la famille des éléments qui se retrouvent entre les colonnes 2 et 13 du tableau périodique. Ce sont des éléments qui possèdent les orbitales d incomplètement remplies

- . Tous les éléments de cette famille sont des métaux et pour la majorité, ils ont les particularités propres aux métaux: durs, forts, et ils leurs faut beaucoup de pression pour bouillir.
- Ils ont aussi, une tendance à s'unir entre eux, ou avec d'autres familles pour former des alliages.
- Mais le plus étonnant dans cette famille, c'est la perte ou le gain des électrons : ils n'obéissent pas à la règle de l'octet.
- ils peuvent accueillir plus de 8 électrons dans leur couche de valence. Certains éléments peuvent même en accueillir jusqu'à 32.

I.3.5. Famille des métaux terreux (13^{ème} colonne)

La famille du bore est l'une des plus particulières du tableau. En effet elle ne possède que très peu de caractéristiques propres Cette famille est composée du bore (B), de l'aluminium (Al), du gallium (Ga), de l'indium (In), du thallium (Tl) et de l'ununtrium (Uut).

Ils peuvent perdre ces électrons pour donner des cations du type X^{3+} . Les ions obtenus ont une couche externe saturée : ils sont donc très stables, cette structure électronique est la même que celle de l'atome de gaz rare situé la ligne au-dessus.

I.3.6. Famille des Carbonides (14^{ème} colonne)

Le carbone (C) et le silicium (Si) appartiennent à la région des métalloïdes. Ce qui les différencie des non-métaux. Ces éléments sont sujets à s'oxyder assez facilement. D'ailleurs, leurs points de fusion et d'ébullition sont très élevés.

Le germanium (Ge), l'étain (Sn), le plomb (Pb) et l'ununquadium (Uuq) font partie de la région des métaux pauvres. Ils sont malléables, on peut les déformer sans provoquer de rupture. De plus, l'étain et le plomb réagissent avec les acides, une des caractéristiques des métaux. Ses membres possèdent tous quatre électrons sur la couche de valence, donc ils peuvent en céder ou en attirer pour se saturer.

I.3.7. Famille des Azotides (15^{ème} colonne)

L'azote (N), le phosphore (P), l'arsenic (As), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi) et l'ununpentium (Uup) sont des éléments importants et très étudiés qui constituent la 15^{ème} colonne du tableau périodique des éléments.

Leur comportement non-métallique diminue lorsque la masse atomique augmente. On peut donc considérer comme non-métallique, l'azote et le phosphore, comme semi-métallique, l'arsenic et l'antimoine, et comme métallique, le bismuth et l'ununpentium.

Ils peuvent perdre ces électrons pour donner des anions du type X^{3-} .

I.3.8. Famille des Sulfurides ou chalcogènes (16^{ème} colonne)

L'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se), le tellure (Te), le polonium (Po) et l'ununhexium (Uuh) font parti de la famille Oxygène situé sur la 16^{ème} colonne du tableau. On constate que chacun des atomes possède six électrons périphériques.

Ils peuvent perdre ces électrons pour donner des anions bivalents : O^{2-} , S^{2-} ..

Ils donnent des oxydes acides (SO_2 , SO_3 ...): $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

I.3.9. Familles des Halogènes

L'avant dernière colonne est celle des halogènes : elle comprend le fluor (F) , le chlore (Cl) , le brome (Br) , l'iode (I) et l'astate (At). Tous ces éléments sont des non-métaux qui ont en commun certaines caractéristiques : ils ne conduisent pas le courant électrique, ils ont un aspect terne, ils ne sont pas malléables. C'est la seule famille du tableau périodique où l'on retrouve des éléments à l'état liquide, gazeux et solide. Ces éléments ont une très grande réactivité aux métaux. Ils ont 7 électrons sur leur couche externe et vont donc gagner un pour former des anions monovalents : F^- , Cl^- , Br^- , I^- et At^- .

I.3.10. Famille des gaz rares (nobles ou inertes)

La dernière colonne correspond à la famille des gaz rares aussi appelés gaz noble Elle comprend l'hélium (He), le néon (Ne), l'argon (Ar), le krypton (Kr), le xénon (Xe) et le radon (Rn). Ils possèdent tous une couche externe complète ce qui les rend (d'après les règles du duet et de l'octet) très peu réactifs. Ils ne forment pas d'ion et ne participent à aucune molécule. Ils se séparent tous par liquéfaction et distillation fractionnée à l'exception du radon. ils sont par conséquent très stables et inertes chimiquement.

I.4 Périodicité des propriétés chimiques

Le grand intérêt de la classification périodique est d'organiser les éléments chimiques de telle sorte que leurs propriétés physicochimiques puissent être largement prédites par leur position dans la table. Ces propriétés évoluent différemment selon qu'on se déplace verticalement ou horizontalement dans le tableau.

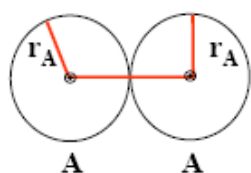
I.4.1 Rayons atomiques

a) Rayon De van Der Waals r_w

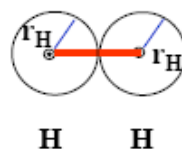
Le rayon de Van der Waals est égal à la moitié de la distance d'approche de deux noyaux de deux atomes identiques dans le gaz.

Exemples :**H** 0,120 nm**He** 0,147 nm**Li** 0,180**C** 0,170**N** 0,155**O** 0,150**F** 0,147**Ne** 0,154**Cl** 0,175**Br** 0,185**I** 0,190**b) Rayon atomique (rayon de covalence) r_c .**

Le rayon atomique d'un atome est égal à la moitié de la distance qui sépare les 2 noyaux d'une molécule diatomique homonucléaire liés par une liaison de covalence simple.



$$d_{A-A} = 2 r_A$$

EX : $H_2(g)$ **H H**

$$\Rightarrow r_H = 37 \text{ pm}$$

$$d_{H-H} = 2 r_H = 74 \text{ pm}$$

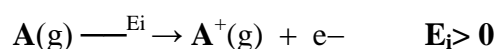
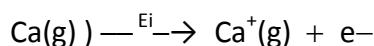
On observe que :

a) r_c diminue dans une période (effet de charge) car $Z \uparrow \Rightarrow F_a \uparrow$

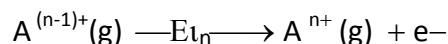
b) r_c augmente dans une colonne (effet distance) car le nombre de couches \uparrow .

I.4.2 Energie d'ionisation (E_i)

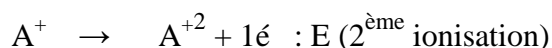
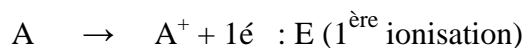
L'énergie d'ionisation E_i (ou potentiel d'ionisation) est l'énergie minimale à fournir pour arracher un électron à l'atome à l'état gazeux dans son état fondamental selon la réaction :

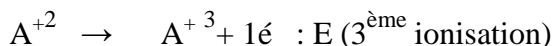
**Exemple :**

- L'énergie de $n^{\text{ième}}$ ionisation E_{i_n} correspond à la réaction :

**Remarque 1 :**

Il est possible d'arracher à un élément plusieurs électrons de manière successive:





Les énergies mises en jeu dans ces différentes ionisations sont telles que:

$$E(1^{\text{ère}} \text{ ionisation}) < E(2^{\text{ème}} \text{ ionisation}) < E(3^{\text{ème}} \text{ ionisation})$$

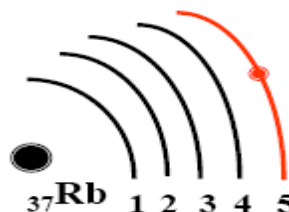
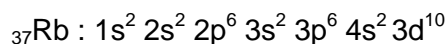
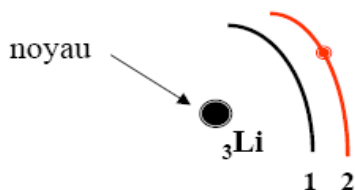
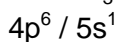
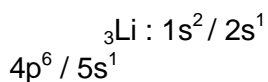
Il y a une limite à l'ionisation positive des éléments qui sont représentés par l'épuisement de la couche externe.

a) Variation de l'énergie d'ionisation E_i dans le tableau périodique

✓ Dans une colonne, lorsque Z augmente (en allant de haut en bas)

- le nombre de couches augmente,
- la distance noyau-électron périphérique augmente (le rayon atomique augmente) \Rightarrow «effet distance»,
- la force d'attraction noyau- e^- périphérique diminue (e^- de plus en plus libre) \Rightarrow l'énergie d'ionisation diminue.

Exemple :



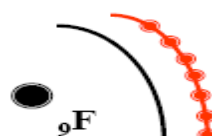
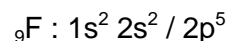
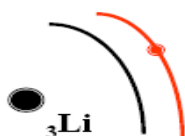
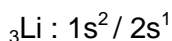
Effet distance : $E_{i1}(\text{Rb}) < E_{i1}(\text{Li})$

$$E_{i1}(\text{Rb}) = 402 \text{ kJ.mol}^{-1} ; E_{i1}(\text{Li}) = 520 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

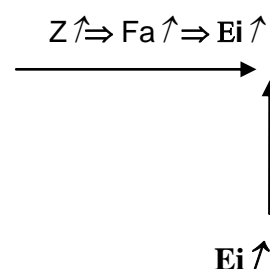
✓ Dans une période, lorsque Z augmente (en allant de gauche à droite)

- le nombre de couches est le même; mais Z augmente (le nombre de charges + dans le noyau augmente) \Rightarrow « effet de charge »,
- la force d'attraction noyau- e^- périphérique augmente,
- la distance noyau-électron périphérique diminue (le rayon atomique diminue) \Rightarrow l'énergie d'ionisation augmente.

Exemple :



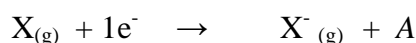
Effet de charge : $E_{i1}(F) > E_{i1}(Li)$ $E_{i1}(F) = 1681 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $E_{i1}(Li) = 520 \text{ kJ.mol}^{-1}$



- Sur une même période : si Z augmente alors Ei augmente.
- Sur un même groupe : si Z augmente alors Ei diminue.

I.4.3 Affinité électronique (A)

C'est le phénomène inverse de l'ionisation. L'affinité électronique d'un atome X est l'énergie dégagée lorsque cet atome capte un électron. Contrairement à l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique peut être positive ou négative.

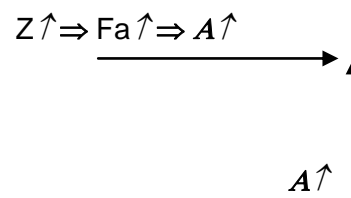
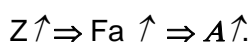


Remarque : L'affinité électronique A est d'autant plus grande que l'énergie dégagée est plus élevée.

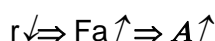
a) Variation de l'affinité électronique dans le tableau périodique

Si $A > 0$: $X^-_{(g)}$ a alors une énergie plus faible que $X_{(g)}$: l'ion $X^-_{(g)}$ est plus stable que $X_{(g)}$.

Dans la même période : en allant de gauche vers la droite

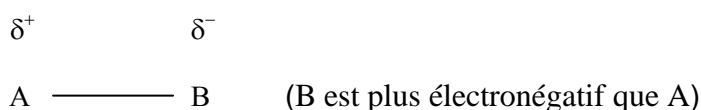


Dans la même colonne : du bas vers le haut



I.4.4. Electronegativité (χ)

C'est une grandeur qui mesure l'aptitude d'un élément à attirer vers lui les électrons au sein d'une liaison de covalence \Rightarrow apparition de charges partielles.



L'électronégativité χ d'un élément X peut être défini selon plusieurs échelles :

a) Echelle de Mulliken: L'électronégativité d'un élément dans l'échelle de Mulliken est égale à la moyenne arithmétique de l'énergie de première ionisation, E_{i_1} , et de l'affinité électronique, A .

$$\chi(x) = \frac{E_{i_1}(x) + A(x)}{2} \text{ (en eV)}$$

b) Echelle de Pauling :

$$\chi(X) - \chi(Y) = 0,102 \cdot \Delta_{XY}^{1/2} \text{ (en eV}^{1/2}\text{)}$$

Avec $\Delta_{XY} = E_{XY} - (E_{X_2} \cdot E_{Y_2})^{1/2}$

E_{XY} : énergie de liaison de la molécule XY

E_{X_2} et E_{Y_2} : énergies de liaison des molécules X_2 et Y_2 .

Pauling a fixé arbitrairement l'électronégativité du Fluor (élément le plus électronégatif) :

$$\chi(F) = 4 \text{ (en eV}^{1/2}\text{)}.$$

Remarque :

- Un élément attracteur est dit électronégatif et possède un χ élevé.
- Un élément donneur est dit électropositif et χ est faible.

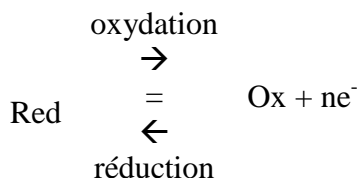
c) Evolution de l'électronégativité dans le tableau périodique

Sur une même ligne : $\chi \nearrow$ lorsque $Z \nearrow$

Sur une même colonne : $\chi \searrow$ lorsque $Z \nearrow$

I.4.5 Pouvoir oxydant

a) Définition Il est lié à la faculté de capter des électrons



Les éléments à gauche et au milieu du tableau périodique sont électropositifs, ce sont par conséquent des éléments chimiques préférentiellement réducteurs (métaux).



Au contraire, les non-métaux, placés à droite du tableau périodique sont électronégatifs et constituent les éléments oxydants.

Remarque :

- Un élément est dit oxydant quand il gagne facilement (1 ou plusieurs électrons).
- Un élément est dit réducteur quand il perd (1 ou plusieurs électrons).

b) Evolution du pouvoir oxydant dans le tableau périodique

Il varie comme E_i et A . Le pouvoir réducteur varie en sens inverse.

I.4.6. Le caractère métallique et non métallique

On peut répartir les éléments du tableau périodique en deux sous ensembles, en se basant sur la tendance à gagner ou perdre des électrons ou autrement dit selon le caractère métallique ou non métallique.

Les métaux	Les non métaux
perdent des électrons	gagnent des électrons
forment des cations en solution aqueuse	forment des anions
sont des réducteurs	sont des oxydants
sont conducteurs d'électricité et de chaleur	sont des isolants électrique et thermique
sont des éléments électropositifs	sont des éléments électronégatifs

a) Les éléments intermédiaires (H, B, Si, Ge, As, Sb, Te et Po)

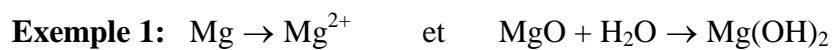
- -Les éléments intermédiaires appelés aussi (semi métaux), sont situés à la frontière des deux catégories précédentes.
- Ils présentent à la fois le caractère des métaux et des non métaux.
- Si un tel élément est en présence d'un métal, il se comportera en non-métal

Remarque : L'hydrogène est un cas à part : c'est un gaz moléculaire (H_2) à $25^\circ C$. Il se comporte:

- comme un métal ($H \rightarrow 1 e^- + H^+$) avec les non métaux (HCl).
- comme un non métal ($H + 1 e^- \rightarrow H^-$) avec les métaux (LiH).

b) Critères de reconnaissance chimique

Les métaux donnent des cations et leurs oxydes sont basiques.



Les non-métaux donnent des anions et leurs oxydes sont acides.

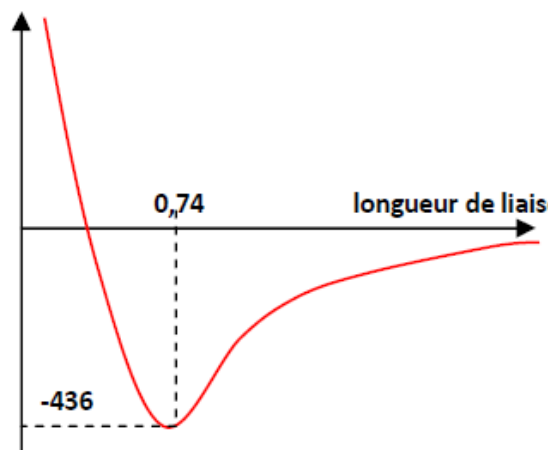


Chapitre II Liaisons chimiques

I.1 Introduction

Les atomes n'existent que très rarement à l'état isolé (gaz rares, hydrogène), Ils s'associent pour former des édifices plus stables que les atomes isolés, pouvant être soit des molécules, soit des ions dans les cristaux. La figure II.1 montre la variation de l'énergie totale qui intervient lorsque deux atomes d'hydrogène se rapprochent, les orbitales 1s de l'Hydrogène se rapprochent et se couvrent pour former un espace où les électrons des deux atomes vont pouvoir se mouvoir.

L'apparition du recouvrement va provoquer la baisse d'énergie du système jusqu'à une distance qu'on appelle distance d'équilibre et ensuite la répulsion nucléaire va prendre le dessus et l'énergie remonte pour devenir répulsive. Le point correspondant à l'énergie la plus basse est l'énergie de liaison de la molécule H_2 :



436KJ/mol, la distance d'équilibre étant de 0.74 Å. **Figure II.1** : Diagramme d'énergie de H_2

On distingue deux grandes catégories de liaisons chimiques :

- Des liaisons qu'on peut décrire par une mise en commun d'électrons (liaisons covalentes et liaisons datives).
- Des liaisons qu'on peut décrire par le biais d'interactions électrostatiques entre charges de signes opposés, telles que les liaisons ioniques et les liaisons intermoléculaires.

I.2 . Modèle de Lewis et la liaison covalente

I.2.1 Définition

La formule de Lewis d'une molécule est une représentation sur laquelle figurent tous les doublets d'électrons, qu'ils soient liants ou non liant. Par conséquent elle diffère peu d'une formule développée qui comporte déjà les liaisons (doublets liants), et sur laquelle il suffit d'ajouter les doublets non liants pour qu'elle devienne une formule de Lewis.

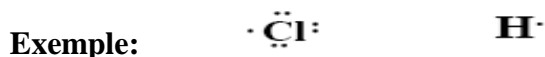
I.2.2 Schéma de Lewis d'un atome

Dans le modèle de Lewis, seuls les électrons de valence sont pris en compte. On identifie chaque électron de valence autour du symbole de l'atome. Les électrons célibataires dans leur case quantique sont notés par un point et les électrons formant une paire dans chaque case quantique sont notés par un trait : c'est un doublet électronique.

La démarche est la suivante :

- Identifier les électrons de valence dans la configuration électronique
- Ecrire les électrons dans leurs cases quantiques
- Ajouter autour du symbole chimique autant de points que d'électrons célibataires et autant de traits que de paires d'électrons.

Remarque : Chaque atome est entouré d'un nombre de points égal au nombre d'électrons de valence.



I.2.3 Schéma de Lewis d'une molécule

La structure de Lewis consiste à définir l'allocation des électrons sur ou entre les atomes de la molécule. Seuls les électrons de valence sont considérés. On obtient ainsi une certaine vision de la structure électronique de la molécule par ses doublets libres, ses doublets liants (liaisons σ et π), ses lacunes et ses éventuels électrons célibataires (dans le cas des radicaux)

- Les atomes s'unissent en mettant chacun en commun un ou plusieurs électrons appartenant à leur couche de valence.



Remarque : le schéma de Lewis ne rend pas compte de la disposition dans l'espace des atomes.

a) Méthode : A partir de la formule brute de la molécule :

- Ecrire la structure électronique de chaque atome.
- Déterminer le nombre d'électrons (ne^-) de la couche externe de chaque atome
- Calculer le nombre total (n_t) d'électrons externes intervenant dans la molécule en faisant la somme des différents (ne^-).
- En déduire le nombre total (n_d) de doublets liants et non liants
- Répartir les doublets de la molécule en doublets liants (liaisons covalentes) ou en doublets non liant de façon à ce que chaque atome respecte la règle de l'octet (ou du duet pour l'atome d'hydrogène).
- Lorsqu'il y a plus de deux atomes différents dans la molécule, c'est l'atome qui doit gagner le plus d'électrons qui est au centre de la molécule

b) Charges formelles

Pour compléter un diagramme de Lewis, on calcule les charges formelles (C_f) de chaque atome. La somme des charges formelles est toujours égale à la charge globale (z) de l'édifice.

Une règle simple permet leur calcul à priori : $C_f = N_v - N_l - 2 \times D_l$

N_v : nombre d'électrons de la couche de valence de l'atome considéré dans son état fondamental isolé.

N_l : nombre de liaisons formées par l'atome considéré dans la molécule étudiée.

D_l : nombre de doublets libres pour l'atome considéré dans la molécule étudiée.

I.2.4 La Formule de Lewis et réactivité chimique

La formule de Lewis présente un intérêt particulier pour expliquer la réactivité chimique de certaines espèces et pour décrire les « mécanismes réactionnels » (les étapes intermédiaires d'une transformation chimique). En effet, les doublets liants correspondent à des zones de « concentration électronique » susceptibles de manifester une affinité pour les zones de « déficit électronique » ce qui permet d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons entre certains groupements lors de la description d'un mécanisme réactionnel.

I.2.5. Règle de l'octet

Les atomes d'un édifice chimique partagent autant de paires d'électrons qu'il est nécessaire pour acquérir au total 8 électrons, c'est à dire un octet, ce qui est la configuration d'un atome de gaz rare dont les électrons de valence sont en $ns^2 np^6$ et qui est très stable chimiquement.

• Gaz rares \Rightarrow Configuration stable \Rightarrow Huit électrons sur la couche externe (sauf pour He: 2 électrons) \Rightarrow OCTET

• Chaque atome engagé dans une liaison cherche à acquérir la configuration électronique du gaz rare qui le suit dans la classification périodique : \Rightarrow OCTET.

Remarque :

- Les atomes de la première période suivent la règle du duet.
- Les atomes des deux périodes suivantes suivent la règle de l'octet.
- Les atomes dont une sous-couche d est incomplète suivent fréquemment la règle des 18 électrons.

I.2.6 Valence d'un atome

La valence d'un atome est le nombre de doublets liants qu'il forme avec ses voisins dans une molécule ; c'est généralement (mais pas toujours), le nombre d'électrons qui lui manque dans sa couche externe.

Exemples : Voici la valence des principaux atomes de la classification périodique.

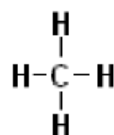
Atome monovalent	Atome divalent	Atome trivalent	Atome tétravalent
H, Li, Na, K...	Be, Mg, Ca...	B, Al...	C, Si...
F, Cl, Br, I...	O, S...	N, P...	

Remarque : En général, le carbone C est tétravalent, l'azote N est trivalent, l'oxygène est divalent et le fluor F est monovalent.

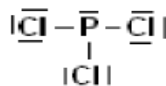
Exemple : Dans le méthane CH_4 (${}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$ possède deux électrons de valence impairs, donc devrait former deux liaisons covalentes). Pour pouvoir contracter les 4 liaisons, le carbone doit disposer de 4 électrons impairs, ce qui est obtenu par l'état de valence (état excité de C).



D'où la structure du méthane:



Exemple. Molécule de trichlorure de phosphore : PCl_3



I.2.7 Limites du modèle de Lewis

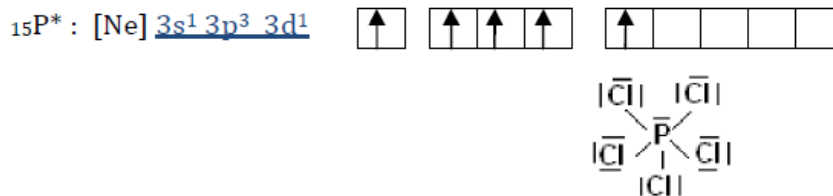
Le modèle de Lewis n'est qu'une manière de décrire l'agencement des atomes et des liaisons au sein d'un édifice polyatomique. Beaucoup d'observations expérimentales sont inexplicables dans ce modèle

- Elle ne permet pas de déterminer la géométrie des molécules sans faire intervenir le modèle VSEPR.
- Elle ne fait aucune différence entre les différents types de liaisons
- Elle n'explique pas le paramagnétisme de la molécule d'oxygène O_2 .
- La théorie de Lewis ignore les énergies et ne permet pas d'expliquer les différences d'énergie à fournir pour casser une liaison.
- Dans certains cas, il ne permet pas de trouver une formule unique. Pour SO_2 faut-il écrire:



f) Le phénomène d'hypervalence : Certains éléments à partir de la 3^{ème} période (S, P, Cl) peuvent regrouper autour d'eux plus de 8 électrons (utilisation des O.A. d). En dépassant 8 électrons, ils transgressent la règle de l'octet. On dit qu'ils sont en hypervalence.

Exemple : Molécule de pentachlorure de phosphore : PCl_5



I.3. Liaison covalente : la description la plus simple de la liaison covalente a été proposé par Lewis en 1915, la liaison entre deux atomes provient du partage (ou de la mise en commun de deux électrons de valence)

Exemple : La molécule de dihydrogène résulte de la mise en commun de leurs électrons par les deux atomes : $\text{H} \cdot \cdot \text{H} \rightarrow \text{H} \text{---} \text{H}$

Cette paire d'électrons localisée entre les deux atomes assure un lien très fort entre les deux noyaux et constitue un doublet électronique liant.

Remarque :

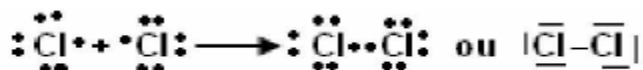
- Un doublet électronique partagé entre deux atomes voisins est appelé doublet liant.
- Un doublet électronique localisé sur un atome et qui lui appartient en propre est appelé doublet non-liant.

I.3.1 Différents types de liaisons covalentes

a) **Covalence propre :** chacun des deux atomes fournit un électron de sa couche externe occupant seul une case quantique.

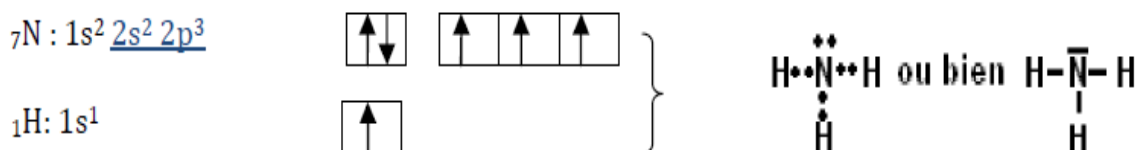


Exemple 1 : formation de la molécule Cl_2 :

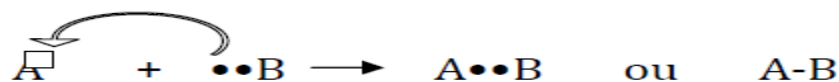


(diagramme de Lewis de Cl_2) chaque atome de chlore est entouré par 8 électrons (la règle de l'octet est respecté).

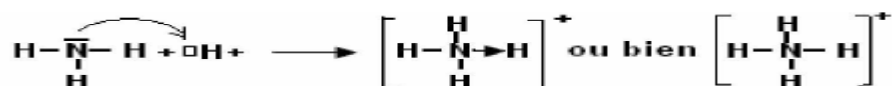
Exemple 2 : Formation de la molécule d'ammoniac NH_3 :



b) Coordinance : Dans la liaison de coordination ou dative, l'un des atomes (le donneur) fournit un doublet d'électrons de sa couche externe, l'autre (l'accepteur) reçoit le doublet dans une case vide de sa couche externe.

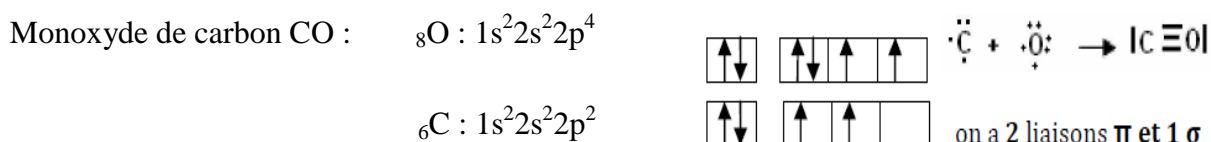
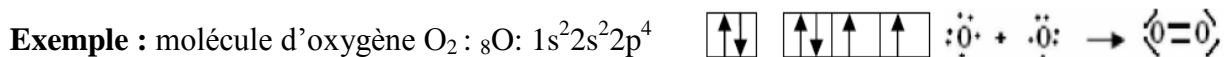


Exemple 3 : formation de l'ion ammonium à partir de l'ammoniac NH₃



- **Electrons liants et non liants** : Dans la molécule d'eau, l'oxygène possède deux doublets liants et deux non liants : H••O••H ou H-O-H

c) Liaison multiples : Deux atomes peuvent mettre en commun plus d'un doublet électronique, ils s'unissent par une liaison double (2 doublets) ou triple (3 doublets).



Les deux ou trois liaisons n'ont pas des caractéristiques identiques, en particulier, il y correspond des énergies de liaisons différentes. Les électrons qui assurent la liaison σ sont appelés électrons σ , ceux de la liaison π sont dits électrons π .

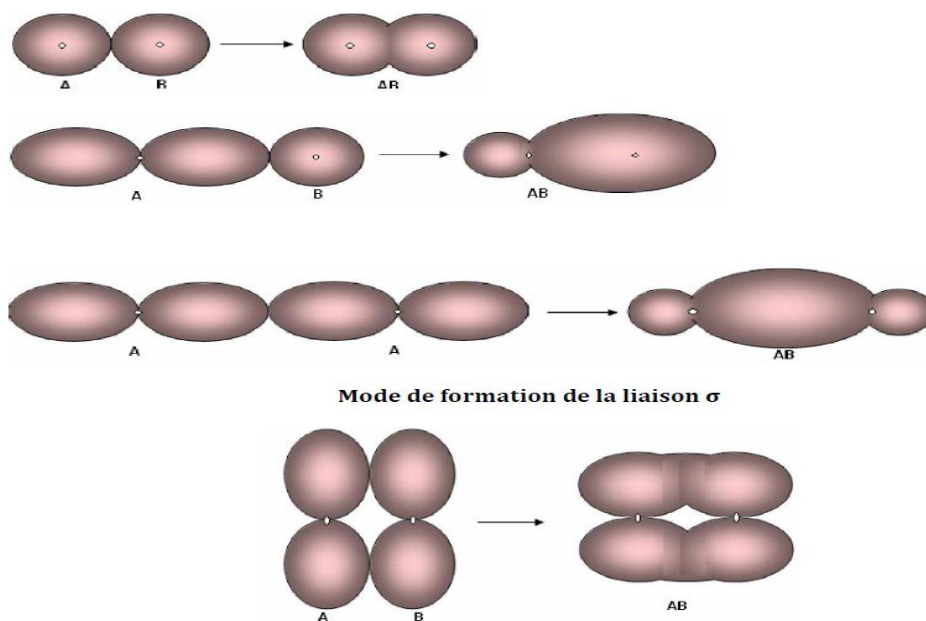


Figure II.1. Mode de formation de la liaison π

Exemple : le diazote N_2 (1 liaison σ +2 liaison π)

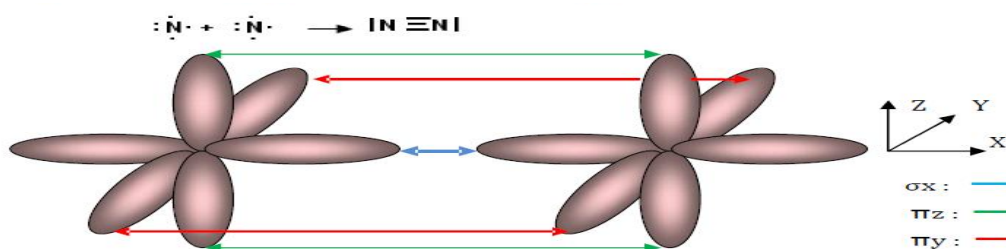


Figure II.2.Recouvrement entre les orbitales 2p des deux atomes d'azote : N

I.4 Liaison ionique et liaison polarisée

I.4.1 Moment dipolaire, liaison polarisée

Lorsque deux atomes liés par covalence sont identiques tel que H_2 , Cl_2 ... le doublet d'électrons qu'ils ont en commun est partagé entre eux, l'ensemble du nuage électronique est symétrique et équidistant des noyaux. Mais si les deux atomes ne sont pas les mêmes comme pour HCl , CO ..., l'un est plus électronégatif que l'autre, et il attire fortement le doublet électronique. Le nuage électronique n'est plus symétrique, il est déplacé vers l'atome le plus électronégatif.



H-Cl

$\mu = q \cdot d$: moment dipolaire. (en Debye D) avec $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

d : distance entre les deux noyaux (longueur de liaison en m)

q : charge en coulomb C

Remarque : Si la liaison était 100 % ionique la charge q serait égale à la charge élémentaire e on a ($\mu = e \cdot d$). Si la liaison était purement covalente 0 % ionique on a $\mu = 0$

On définit le caractère ionique tel que ; $\delta = (q/e) \cdot 100$

Tableau II.1.Le caractère ionique de certains composés

Composé	Valeurs ($\chi_A - \chi_B$)	Caractère ionique
NaCl	$3 - 0.9 = 2.1$	67%
KCl	$3 - 0.8 = 2.2$	92%
NaF	$4 - 0.9 = 3.1$	70%

Tableau renfermant les % ioniques de quelques sels

a) Molécules polyatomiques

Le moment dipolaire d'une molécule polyatomique est la résultante des moments dipolaires des liaisons polarisées entre atomes d'électronégativités différentes.

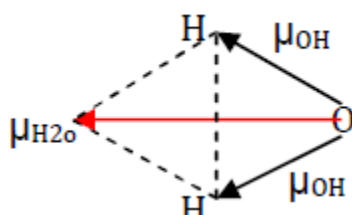
Le moment dipolaire est calculé à partir de la somme vectorielle des moments dipolaires partiels :

$$\mu = \sum \mu_i$$

μ_i : le moment dipolaire de la liaison i

Remarque : Il peut être nul par compensation des moments dipolaires partiels dans les molécules symétriques.

Exemple : molécule d'eau H_2O : $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{O-H}} + \mu_{\text{O-H}} = 1.85\text{D}$



$\alpha/2=52.5^\circ$ donc $\mu_{\text{OH}}=1.51\text{ D}$ (pour chaque liaison)

Autres exemples :

Molécule CCl_4 : pas de moment dipolaire	Molécule CH_3F Moment dipolaire résultant	Molécule NH_3 : moment dipolaire résultant

I.4.2 La liaison ionique

a) Définition la liaison ionique s'établit entre deux éléments d'électronégativités différentes, telle que : $\chi_{\text{B}} - \chi_{\text{A}} > 2$, ce qui représente la force d'attraction qui lie l'ion A à l'ion B. Il y'a transfert d'électrons de l'élément le moins électronégatif vers l'élément le plus électronégatif et formation de deux ions :



Cette liaison est assurée par des forces d'origine électrostatique. de telles liaisons donnent naissance à des composés ioniques.

Exemple : $\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{Na}^+ \text{Cl}^-$ ce type de liaison se produit généralement entre les éléments des groupes I_A , II_A et les éléments des groupes VI_A , VII_A .

Remarque : la liaison ionique on la rencontre dans les cristaux ioniques suivants:

- ✓ les halogénures alcalins : sel gemme $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$, sylvine $\text{K}^+ \text{Cl}^-$;
- ✓ les halogénures alcalino-terreux : $\text{Mg}^{2+} \text{Cl}^-$, $\text{Ba}^{++} \text{Cl}_2$
- ✓ les oxydes : $\text{Ca}^{2+} \text{O}^-$, $\text{Mg}^{2+} \text{O}^-$, ...

I.5 La liaison métallique

Les liaisons des atomes, dans les métaux, sont différentes des liaisons des atomes dans les composés covalents ou ioniques. L'atome d'un métal ne possède généralement qu'un ou deux électrons externes et il ne peut pas, en s'unissant par paires d'électrons avec les atomes voisins, réaliser l'octet.

Le modèle actuel de la liaison métallique considère que les électrons externes des atomes métalliques sont "délocalisés" c'est-à-dire qu'ils sont mis en commun pour former un nuage dans lequel ils passeraient aisément d'un atome à l'autre.

Le métal apparaît donc comme constitué d'ions positifs (l'atome sans ses électrons externes) qui sont disposés en réseau et qui baignent dans une mer d'électrons mobiles. L'union entre les atomes dans les métaux est très forte, au point qu'il n'est pas aisé de les séparer.

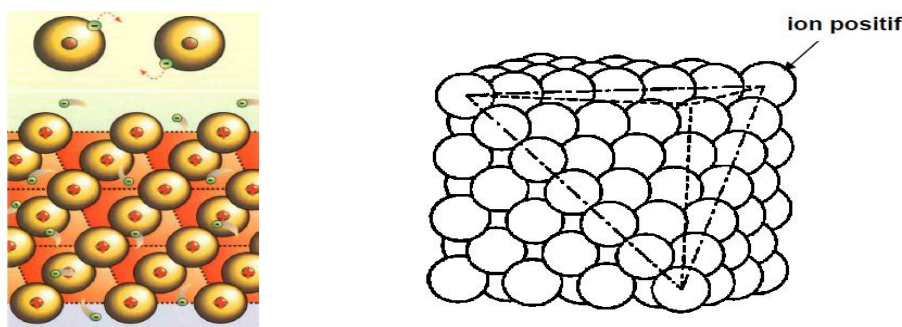


Figure II.3. Le réseau métallique

Les forces de liaisons issues d'un atome sont distribuées sphériquement avec autant d'autres atomes qu'il est possible d'en assembler autour de lui. Il s'ensuit:

- une masse volumique élevée due à l'empilement compact des atomes.
- une bonne conductibilité électrique et calorifique due à la présence des électrons mobiles.

I.6 Liaisons intermoléculaires

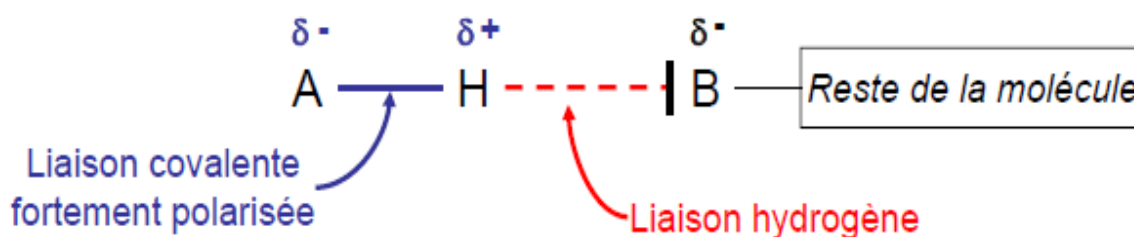
Entre les molécules existent des liaisons qui assurent la cohésion de la matière. Ces liaisons sont de nature électrostatiques comme les liaisons interatomiques, mais d'énergie beaucoup plus faibles. On distingue : les liaisons de Van Der Waals et les liaisons hydrogène.

I.6.1 Liaisons de Van Der Waals

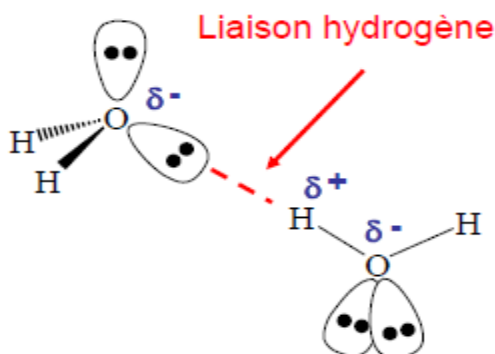
Elles résultent de l'interaction des électrons d'une molécule par les noyaux des molécules voisines. Elles sont faibles ($E_l < 10$ KJ/mol et de longueur de liaison variant entre 0,3 et 0,5 nm).

I.6.2 Liaison Hydrogène

L'Hydrogène lié à un atome ayant une électronégativité très élevée est capable de former une deuxième liaison avec un autre atome fortement électronégatif (N, O, S, F, Cl, Br etc.) d'une autre molécule. Cette liaison dipôle-dipôle entre molécules par pont hydrogène est appelé liaison hydrogène. C'est une liaison de type Van Der Waals, mais beaucoup plus énergétique. Dans cette liaison, l'hydrogène est toujours le pôle positif.



Exemple : Liaison hydrogène entre les molécules d'eau



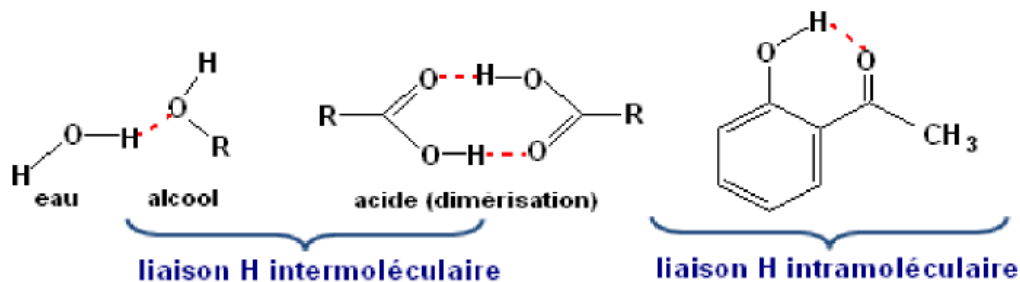
La liaison hydrogène permet d'expliquer certaines propriétés physiques tel que la température d'ébullition, température de fusion, chaleur de changement d'état ...

Exemple : La liaison hydrogène assure la cohésion entre les chaînes du nylon (polyamide 6-6) et elle est responsable de son point de fusion important.

La liaison hydrogène maintient les molécules de protéines dans leur configuration géométrique normale.

Par exemple l'eau a une température d'ébullition plus élevée compte tenu de sa faible masse moléculaire, le passage de l'eau à l'état de vapeur nécessite la rupture des liaisons H. Ce qui impose un apport d'énergie important donc une T_{eb} élevée.

Remarque : La liaison H peut se former entre deux groupements fonctionnels d'une même molécule : C'est la liaison hydrogène intramoléculaire.



I.7. Molécules polaires

Les molécules possèdent souvent plusieurs vecteurs dipôles. Ces vecteurs s'additionnent pour former un dipôle résultant.

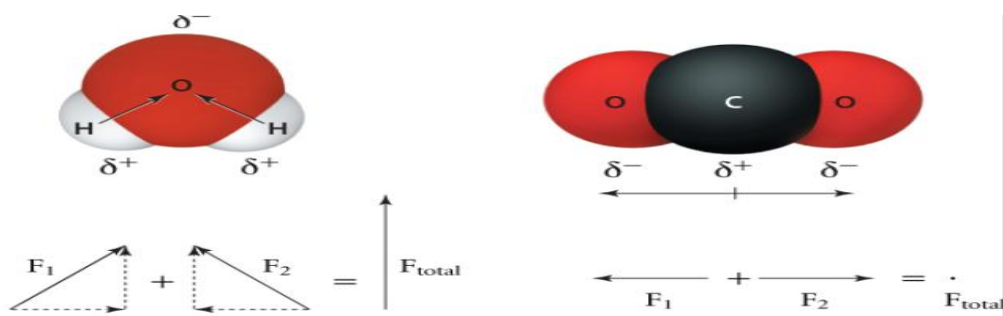
Exemples:



La molécule d'eau possède un dipôle résultant dirigé vers l'atome d'oxygène, la molécule d'ammoniaque un dipôle résultant dirigé vers l'atome d'azote.

Pour qu'une molécule soit polaire, elle doit remplir deux conditions :

1. Elle doit contenir au moins une liaison polaire
2. la forme doit permettre l'asymétrie de la répartition des charges partielles



I.7.1 Propriétés des molécules polaires

Les molécules polaires, ayant des charges partielles, vont s'attirer les une avec les autres, ayant donc une tendance à «se tenir» plus que les molécules non polaires. Donc, les points d'ébullition et de fusion des molécules polaires sont généralement plus hauts que ceux des molécules non polaires.

Par exemple, CO_2 , non polaire, est un gaz à température ambiante.

H_2O , polaire, est un liquide à température ambiante.

I.7.2 Solvants polaires et apolaires

1.7.2.1 Les solvants : substances, généralement liquides qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances.

a) Solvant polaire

Un solvant est dit polaire s'il est composé de molécules polaires.

Ses molécules :

- comportent des liaisons polarisées
- comprennent des atomes portant des charges partielles positives ou négatives.
- possède un moment dipolaire non nul
- constituent des dipôles électriques
- établissent entre elles des liaisons de Van der Waals (entre dipôles permanents)

b) Solvant apolaire

Un solvant est dit apolaire si ses molécules sont elles mêmes apolaires.

Ses molécules :

- soit ne comportent aucun liaison polarisée soit possède des liaisons dont les polarisations se compensent globalement.
- ont un moment dipolaire nul.
- établissent entre des liaisons de Van der Waals entre dipôles instantanés.

I.8 Le nombre d'oxydation

I.8.1 définition du nombre d'oxydation (N.O.) : permet "d'attribuer" aux atomes d'une molécule les électrons de liaison. Il indique l'importance de la perte ou du gain d'électrons de l'atome dans la molécule par rapport à l'atome libre

1) Lorsque la liaison est une liaison covalente pure, on attribue "totalement" un électron de liaison à chaque atome. Son nombre d'oxydation est nul. « Le nombre d'oxydation des éléments est nul ».

2) Lorsque le composé est ionique, le transfert d'électrons est total. Le nombre d'oxydation est égal à la charge de l'ion, signe compris.

3) Dans toutes les autres liaisons, la paire d'électrons est complètement attribuée à l'atome le plus électronégatif.

I.8.2 Les règles de calcul du nombre d'oxydation (N.O.)

- La somme des nombres d'oxydation de tous les éléments présents dans une molécule est nulle.
- Dans les ions polyatomiques, la somme du no est égale à la charge portée par l'ion :
$$\sum no = z$$
- L'état d'oxydation d'un atome dans un élément est 0
- L'état d'oxydation d'un ion monoatomique est égal à sa charge.
- Le fluor possède toujours un nombre d'oxydation de -1.
- Lorsqu'il est combiné avec d'autres éléments, les métaux du groupe I ont un nombre d'oxydation de +1.
- Lorsqu'il est combiné avec d'autres éléments, les métaux du groupe II ont un nombre d'oxydation de +2
- L'oxygène a généralement un nombre d'oxydation égal à -2, sauf dans les peroxydes (H_2O_2) où il est égal à -1 et dans les composés avec le fluor (OF_2) où il est égal à -1.
- L'hydrogène dans un composé a un nombre d'oxydation de +1, à l'exception des hydrures métalliques où c'est -1
- La somme des nombres d'oxydation dans un composé doit valoir la charge totale du composé.

Chapitre III L'Hydrogène

I. Introduction

L'atome d'hydrogène, le plus simple de tous, est le constituant essentiel de l'Univers. Son intérêt théorique se double, pour le dihydrogène, d'un intérêt pratique notable. Certains voient notamment en lui un combustible d'avenir énergétique et non polluant, après stockage éventuel dans des « éponges » à hydrogène. A cela s'ajoute l'espoir lointain de maîtriser la « fusion » des noyaux d'hydrogène, source de l'énergie solaire. L'atome d'hydrogène est constitué d'un noyau avec une charge positive et d'un électron. La molécule d'hydrogène est constituée de deux atomes d'hydrogène ; c'est la plus simple de toutes les molécules. A température ambiante et sous pression normale, l'hydrogène est un gaz incolore, inodore et non toxique, plus léger que l'air et que l'hélium. L'hydrogène brûle avec une flamme bleue pâle, presque invisible. A des températures inférieures (vers -253°C), l'hydrogène est à l'état liquide.

I.2 l'état naturel

Dans la croûte terrestre, l'hydrogène ne représente que 0,22 % des atomes, loin derrière l'oxygène (47 %) et le silicium (27 %). Il est présent en grande quantité dans les étoiles, les planètes gazeuses. Il est également le principal composant des nébuleuses et du gaz interstellaire. Les nuages de dihydrogène sont à la base du processus de la formation des étoiles. Il est également rare dans l'atmosphère terrestre, ne représentant en volume que 0,55ppm des gaz atmosphériques. Sur Terre, la source la plus connue d'hydrogène est l'eau dont la molécule est constituée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. L'hydrogène est surtout le principal constituant (en nombre d'atomes) de toute matière vivante et représente 63 % des atomes du corps humain. Il est associé au carbone dans tous les composés organiques.

I.3 Isotopes

L'hydrogène possède plusieurs isotopes avec des noms spécifiques en raison de leur masse qui passe du simple (^1H) au double (^2H) ou au triple (^3H) (figure III.1):

- l'hydrogène léger ou protium (^1H) est le plus abondant (~99,98 %). C'est un isotope stable constitué uniquement d'un proton,
- le deutérium (^2H ou D) est beaucoup moins abondant (~0,015 %) et représente 0,0184 à 0,0082 % de l'hydrogène naturel. C'est un isotope stable constitué d'un proton et d'un neutron. Il est essentiellement présent sur Terre sous forme d'eau deutérée HDO (eau demi-lourde).

- le tritium (^3H ou T), instable, est le seul isotope radioactif de l'hydrogène. Il est constitué d'un proton et de deux neutrons, et n'est présent qu'en infime quantité (un atome de tritium pour 10^{18} atomes d'hydrogène). Il peut se transformer en ^3He par émission d'un électron (radioactivité β^-). ^2H et ^3H peuvent participer à des réactions de fusion nucléaire.
- le quaternium ou le tétradium (^4H ou Q) est l'isotope le plus instable. Il émet des neutrons. Sa demi-vie est très courte ($1,39 \cdot 10^{-22}$ secondes).
- l'hydrogène 7 est l'isotope le plus riche en neutrons. Sa demi-vie est de l'ordre de 10^{-21} secondes.



Figure III.1. Isotopes de l'hydrogène

I.4 L'hydrogène solide

L'hydrogène solide est obtenu en diminuant la température en dessous du point de fusion de l'hydrogène ($-259,14^\circ\text{C}$). L'état solide a été obtenu pour la première fois en 1899 par J. Dewar. L'hydrogène métallique est une phase de l'hydrogène qui survient lorsqu'il est soumis à une très forte pression (autour de 400 GPa) et à de très basses températures.

I.5 Propriétés physiques de l'hydrogène

L'hydrogène, de symbole H et de numéro atomique 1 ($1s^1$) appartient au sous-groupe I_A (ou 1^{er} groupe). C'est l'élément chimique le plus simple, avec un proton et un électron. Le tableau 1 présente certaines caractéristiques de l'atome d'hydrogène.

Tableau III.1. Caractéristiques de l'atome d'hydrogène

Numéro atomique	1
Masse atomique	1,00794
R covalent ($^\circ\text{A}$)	0,37
Electronégativité de Pauling	2,2
Energie d'ionisation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1311
Affinité électronique ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	72,8
Température de Fusion ($^\circ\text{C}$)	-259,2
Température d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	-252,8
Solubilité dans l'eau (l/l)	0,0185

I.6 Composés de l'hydrogène (les hydrures)

A la température ambiante, l'hydrogène n'est pas très réactif, à moins qu'il ne soit activé, par un catalyseur approprié. A des températures élevées, il est fortement réactif. Trois processus électroniques contrôlent la chimie de l'hydrogène : l'ionisation (H^+), la réduction (H^-) et la formation d'une seule liaison covalente due à la présence d'un seul électron.

L'hydrogène avec une électronégativité moyenne de 2,2 peut se combiner avec les métaux pour donner des hydrures, les métaux de transition pour donner des composés d'insertion et les non-métalliques pour former des composés covalents.

I.6.1 Hydrures ioniques

L'ion H^- donne des hydrures ioniques de formule MH avec les alcalins et de formule MH_2 avec les alcalino-terreux. Les hydrures sont des solides cristallisés blancs de structure type $NaCl$. Ils sont obtenus par synthèse directe à hautes températures (200-500°C).

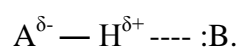
I.6.2 Composés d'insertion

Avec les éléments de transition, les atomes d'hydrogène s'insèrent dans les sites interstitiels tétraédriques et/ou octaédriques de la structure de l'élément métallique. On obtient ainsi des solutions solides (alliages). Le palladium peut absorber de l'hydrogène jusqu'à 900 fois son propre volume à température ambiante. C'est un réservoir d'hydrogène qui peut être utilisé comme une pile.

I.6.3 Composés non métalliques

Dans les composés covalents, l'hydrogène forme une seule liaison avec les non-métaux. Les composés les plus abondants sont la molécule d'hydrogène (H_2), la molécule d'eau (H_2O) et les composés organiques (l'hydrogène est lié aux atomes de carbone, oxygène et azote). Avec les halogènes (X), l'hydrogène forme des hydracides de formule HF , HCl , HBr et HI . Avec certains non- métaux (éléments du bloc p) et l'oxygène, il forme des oxoacides de formule $X(OH)_mO_n$ (formules usuelles : H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , $HClO_4$).

L'hydrogène lié à un atome électronégatif A peut être également lié à un autre atome électronégatif B par l'intermédiaire d'une liaison appelée liaison hydrogène (A et B appartenant à la deuxième période peuvent être l'oxygène, l'azote ou le fluor). La liaison hydrogène est une interaction électrostatique secondaire (figure III. 2). L'atome B doit posséder au moins une paire d'électrons libres pouvant agir comme une base :



Cette liaison joue un rôle important en chimie organique.

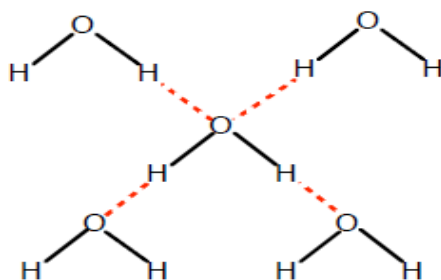


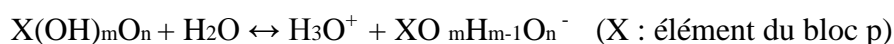
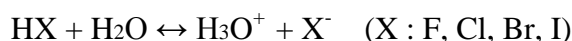
Figure III.2 : Liaisons hydrogène entre les molécules d'eau

I.7 Propriétés acido-basiques et redox

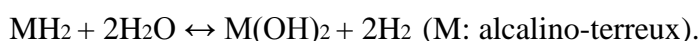
I.7.1 Propriétés acido-basiques

L'atome d'hydrogène peut perdre son unique électron pour donner l'ion hydrogène H^+ . Ce dernier représente le noyau de l'atome d'hydrogène d'où l'appellation « proton » pour désigner l'ion hydrogène H^+ . Son rayon est très petit, environ $1,5 \cdot 10^{-15}$ m contre $5,0 \cdot 10^{-11}$ m pour l'atome. L'ion H^+ n'existe pas à l'état libre. Il est toujours lié au nuage électronique d'une molécule possédant des doublets d'électrons libres. En solution aqueuse, il est solvaté sous forme H_3O^+ (ion oxonium).

En solution aqueuse, les halogénures d'hydrogène et les oxoacides ont des propriétés acides :

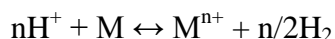


En solution aqueuse, les hydrures ont des propriétés basiques :

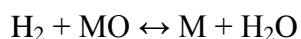


I.7.2 Propriétés redox

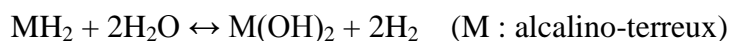
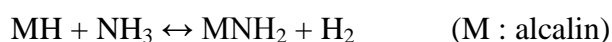
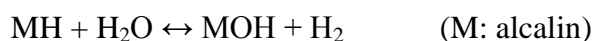
L'ion hydrogène H^+ a des propriétés oxydantes. En solution, il peut oxyder certains métaux M (zinc, fer) en ion métallique M^{n+} :



L'hydrogène a des propriétés réductrices, à haute température, il peut réduire les oxydes métalliques, MO en métal M :



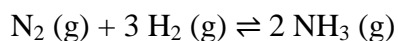
Les hydrures ont des propriétés basique et réductrice :



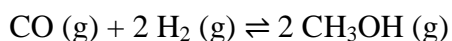
I.8 Applications

L'hydrogène est utilisé dans plusieurs procédés :

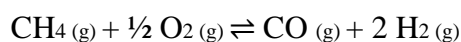
- synthèse de l'ammoniac : « procédé Haber (1909) ». En pratique, la réaction est effectuée à une température élevée (~ 450 °C) et haute pression (250 atm) pour permettre d'obtenir une quantité appréciable d'ammoniac dans un temps satisfaisant.



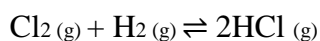
- synthèse du méthanol : la réaction est réalisée en présence de catalyseur Cu-Zn-O/Al₂O₃ à une pression de 5 à 10 MPa (50 à 100 atmosphères) et une température de 250 °C.



Le mélange gazeux CO et H₂ appelé « gaz de synthèse » est produit à partir de l'oxydation du méthane:



- synthèse de l'acide chlorhydrique : l'hydrogène et le chlore sont mis dans une chambre de combustion où ils réagissent en présence d'une flamme qui permet d'atteindre une température supérieure à 2000°C. L'absence d'humidité dans les réactifs est primordiale, pour éviter la corrosion de l'installation. Par précaution, on utilise une installation en silice ou en graphite. Un léger excès d'hydrogène (1-2%) est utilisé pour éliminer toute trace de chlore. HCl(g) est ensuite barboté dans l'eau.



- pile à combustible : elle est constituée de deux électrodes (figure III.3), à l'anode (pôle négatif de la pile) l'hydrogène subit une oxydation ($\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) et l'oxygène intervenant au niveau de la cathode (pôle positif de la pile), subit une réduction ($\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2^-$). Cette réaction nécessite un catalyseur, en général du platine. La réaction chimique ($\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$) produit de l'électricité, de la chaleur et de l'eau.

L'eau est évacuée sous forme de vapeur avec l'excès de l'oxygène moléculaire. La molécule d'hydrogène, combustible propre, est une source d'énergie d'avenir

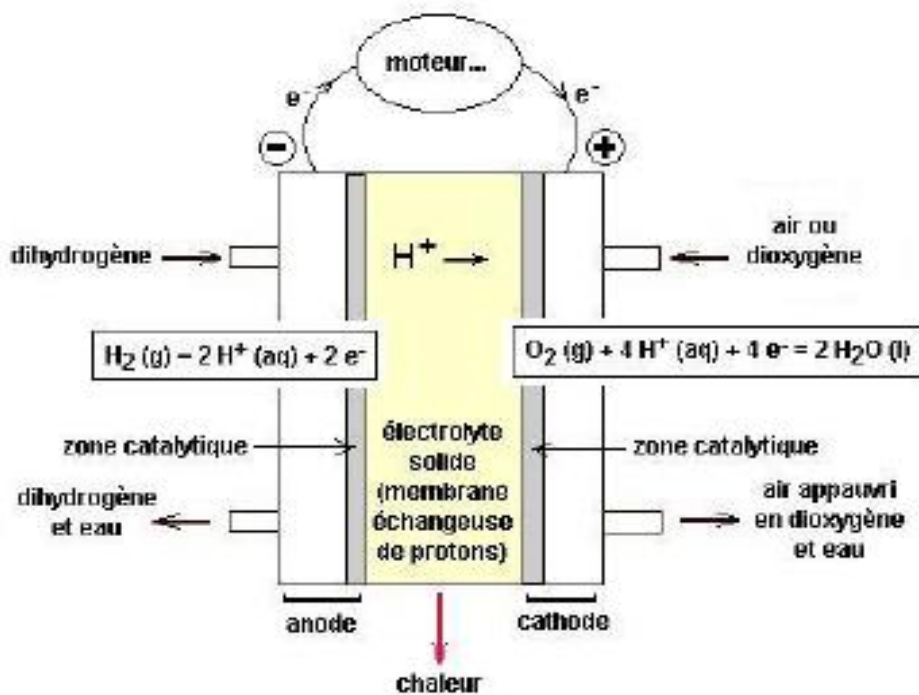


Figure III.3. Schéma d'une pile à combustible

On peut utiliser un électrolyte alcalin (M_2CO_3 ou $NaOH$), acide (H_3PO_4) ou une membrane protonique (H^+) ou anionique (OH^-). La membrane échangeuse de protons bloque le passage des électrons et laisse passer les ions H^+ . La puissance dans ces piles varie entre 10 et 250MW. On peut également utiliser un réservoir d'hydrogène, constitué de MH (M : élément de transition) qui fournit l'hydrogène moléculaire stocké dans les interstices du réseau. H_2 subit une oxydation à l'anode et O_2 intervenant au niveau de la cathode subit une réduction, il y a ainsi formation d'eau.

- hydrogénation des composés organiques : alcènes et alcynes
- carburant pour fusées, utilisé dans les ballons, il est 14 fois plus léger que l'air,
- le deutérium (D) est utilisé comme modérateur dans les centrales nucléaires pour ralentir les neutrons, dans les études mécanistiques de réactions (traceur isotopique, la présence de D ralentit la vitesse de réaction), comme solvants en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, RMN (les atomes de deutérium ne sont pas détectés en RMN) et dans les études spectroscopiques, en Infra-rouge (IR), les H n'ont pas la même fréquence de vibration que les D.
- le tritium (3H) est utilisé dans la construction de bombes atomiques, comme traceur radioactif (métabolisme de médicaments), dans les études hydrologiques (mouvements des eaux souterraines).

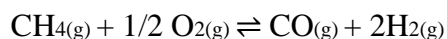
I.9 Production

L'hydrogène peut être produit à partir de :

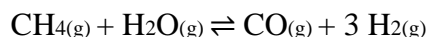
- la décomposition thermique du méthane :



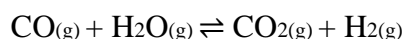
- l'oxydation ménagée du méthane par l'oxygène moléculaire:



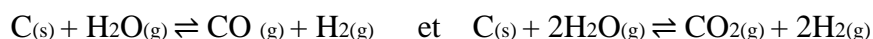
- l'oxydation ménagée du méthane par l'eau :



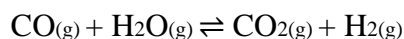
Entre 900 et 1000 °C, la réaction est rapide et pratiquement totale. Dans une seconde étape, on obtient encore plus d'hydrogène en faisant réagir le CO formé avec l'eau : (réaction de Water Gas Shift) :



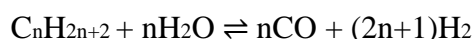
- l'oxydation du coke par l'eau :



- l'oxydation de l'oxyde de carbone par l'eau :



- l'oxydation des alcanes par l'eau :



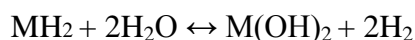
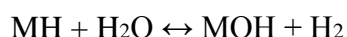
Toutes ces réactions nécessitent la présence d'un catalyseur, généralement à base de nickel, et une température élevée (500-900°C).

L'hydrogène peut être également produit par :

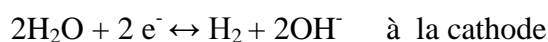
- action d'un acide sur un métal:



- action de l'eau sur un hydrure métallique:



- électrolyse de l'eau :



La réaction globale est la suivante : $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$

L'électrode utilisée est généralement en nickel.

Chapitre IV L'azote

I.1 Introduction

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

I.2 Etat naturel

L'élément azote est relativement peu abondant en moyenne dans la croûte terrestre. Il est en fait, surtout présent dans l'atmosphère sous forme de diazote avec 75.5% en masse (80% en volume). A ce titre, c'est le plus abondant des corps purs simples accessibles. Il est produit industriellement par distillation de l'air liquide.

L'azote est indispensable à la vie. C'est l'un des constituants fondamentaux des engrais. L'ammoniac de synthèse, base des engrais azotés, est dépassée seulement en masse par l'acide sulfurique, N₂ sert également à la température ambiante comme atmosphère inerte et à l'état liquide comme réfrigérant.

I.3 Propriétés physiques chimiques d'azote

L'azote (N), est un élément chimique de la famille des pnictogènes constituant le sous groupe V_A (ou le 15^{ième} groupe) de la classification périodique. Sa structure électronique externe est : 2s² 2p³. Dans les conditions normales de température et de pression, l'azote est sous forme de molécule diatomique, N₂

N₂ est dans les conditions usuelles un gaz incolore inodore et sans saveur, diamagnétique, proche de l'état parfait (T_f : 63,1K, T_{eb} : 77,3K).

Les deux atomes sont liés avec une triple liaison pouvant se justifier par les trois électrons célibataires de chaque atome ou par un diagramme d'orbitales moléculaires.

L'énergie de liaison est donc élevée.



La distance internucléaire est corrélativement petite 109,7 pm. Pour la liaison simple N-N les deux valences correspondantes sont 164 kJ.mol⁻¹ et 140 pm. Noter que E (N≡N) > 3 E (N-N).

Cette stabilité de la molécule, jointe à son absence de polarité, rend le diazote inerte chimiquement à la température ambiante.

La réactivité de N₂ est plus notable à chaud, éventuellement en présence de catalyseurs.

Citons : $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CaNCN}$ (cyanamide calcique);

Les isotopes de l'azote les plus stables sont : ^{14}N (99,634%), ^{15}N (0,366%).

Tableau IV.1. Propriétés physiques d'azote

Numéro atomique	7
Masse atomique	14,0067
Electronégativité	3,04
Affinité électronique (kJ. mol^{-1})	7
Energie d'ionisation (kJ. mol^{-1})	1402,3
Energie de liaison (kJ. mol^{-1})	943 ($\text{N} \equiv \text{N}$)
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	-210
Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	-195,7
Rayon atomique (Å)	0,65
Masse volumique (g/cm^3)	1,2506

I.4 Composés chimiques

L'azote possède plusieurs degrés d'oxydation (-III; II;III ; IV et V). Avec le degré d'oxydation -III, l'azote peut se combiner à l'hydrogène, et avec des degrés d'oxydation positifs, il se combine à l'oxygène et aux halogènes (fluor et chlore).

I.4.1 Combinaison avec l'hydrogène

La combinaison de l'azote avec l'hydrogène conduit à la formation de l'ammoniac NH_3 et à celle de l'hydrazine $\text{NH}_2\text{--NH}_2$.

Dans les conditions normales de pression et de température, l'ammoniac, NH_3 , est un gaz incolore, à odeur suffocante. L'angle de liaison est de 107° et la longueur de liaison N-H de $1,09\text{Å}$ et l'azote est hybridé en sp^3 . Sous forte pression, le mélange air-ammoniac s'enflamme et explose violemment.

Dans les conditions normales de pression et de température, l'hydrazine $\text{NH}_2\text{--NH}_2$ est un liquide incolore, corrosif et fortement hygroscopique. Les longueurs de liaison N-N et N-H sont de $1,45$ et $1,02\text{Å}$ respectivement et l'azote est hybridé en sp^3 .

Le tableau VI.2 présente certaines caractéristiques de l'ammoniac et de l'hydrazine. Les températures de changement de phase sont élevées en raison de la présence de la liaison hydrogène.

Tableau IV.2. Caractéristiques de l'ammoniac et de l'hydrazine

Composés	Ammoniac	Hydrazine
Masse moléculaire (g/mol)	17,031	32,0462
Masse volumique (g.cm ⁻³)	0,75 à -33°C	1,01 à 25°C
Température de fusion (°C)	-77,7	2
Température d'ébullition (°C)	-33,35	114
Solubilité dans l'eau (g/l)	540 (20°C)	Miscible
Moment dipolaire (D)	1,47	1,75

I.4.2 Combinaison avec les halogènes

Avec le fluor et le chlore, l'azote donne des molécules covalentes telles que NO₂F (fluorure de nitrile) et NO₂Cl (chlorure de nitrile).

I.4.3 Combinaison avec l'oxygène

Par réaction avec l'oxygène, l'azote forme plusieurs oxydes regroupés sous la formule **NO_x** : NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₄ et N₂O₅.

Les oxydes d'azote NO et NO₂ résultent de l'oxydation de l'azote de l'air (N₂) par l'oxygène de l'air (O₂). L'air pénètre dans le moteur des véhicules et comme la température est très élevée, il y a réaction entre ces deux éléments :



NO₂, gaz polluant, réagit à son tour avec l'eau de pluie pour donner de l'acide nitrique, HNO₃ qui entrainera la formation des nitrates dans les sols.

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

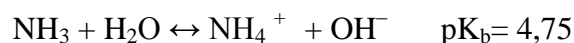
Les oxydes d'azote sont également responsables de la formation de l'ozone dans les basses couches de l'atmosphère.

I.5 Propriétés acido-basique et redox

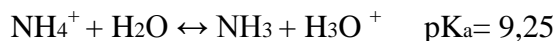
I.5.1 Propriétés acido-basiques

a) Ammoniac, Hydrazine

NH₃ est une base de Lewis (présence d'un doublet d'électron libre) et de Brønsted. En solution aqueuse, l'ammoniac se comporte comme une base faible:



L'ion ammonium, NH₄⁺, est un acide faible en milieu aqueux :

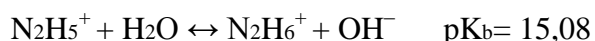
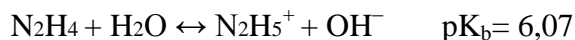


Avec un moment dipolaire élevé (1,44D), l'ammoniac peut se comporter comme un amphotère et jouer le rôle d'un solvant et l'équilibre d'autodissociation est le suivant :



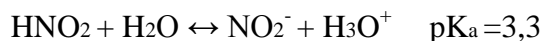
L'ion amidure NH_2^- est une base forte.

En solution aqueuse, l'hydrazine, $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ se comporte comme une base faible. Les équilibres de dissociation sont les suivants:

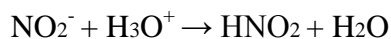


b) Acide nitreux

L'acide nitreux HNO_2 est un oxoacide qui n'existe qu'en solution aqueuse. La solution est bleue. L'équilibre de dissociation est le suivant :



A cause de son instabilité, l'acide nitreux ne peut être préparé qu'in-situ à partir d'un mélange aqueux de son sel, NaNO_2 (nitrite de sodium) et d'un acide fort (HCl) :

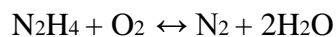
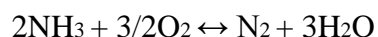


Les nitrites alcalins et alcalino-terreux (NaNO_2 , KNO_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$) sont obtenus par décomposition des nitrates correspondants vers 1 200 °C. Ils sont solubles dans l'eau et stables à $\text{pH} = 7$.

I.5.2 Propriétés redox

a) Ammoniac, Hydrazine

L'ammoniac et l'hydrazine ont des propriétés réductrices. En présence d'oxygène, NH_3 et N_2H_4 s'oxydent selon les équations suivantes :



b) Acide nitreux

HNO_2 est particulièrement instable et se dismute à température ambiante selon l'équation suivante :



NO est oxydé à son tour par l'oxygène pour donner NO_2 : $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$

I.6 Applications

Les composés de l'azote ont de multiples applications:

- N_2 est utilisé dans les musées pour la conservation des objets antiques sensibles à certains insectes parasites, dans le gonflage de pneumatiques pour maintenir une pression constante

même en cas d'échauffement intense du pneumatique, dans les installations d'extinction, parfois en association avec de l'argon ou du dioxyde de carbone, l'ammoniac NH_3 est utilisé dans la synthèse des polymères, d'explosifs, d'engrais, ou comme fluide réfrigérant dans certains installations industrielles,

- l'hydrazine et autres dérivés sont utilisés comme combustibles de fusée et explosifs,
- le nitrate d'ammonium, NH_4NO_3 , sulfate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, monophosphate d'ammonium, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, entrent dans la composition des engrais chimiques.

I.7 Production

- L'azote gaz (N_2) est généralement obtenu par liquéfaction de l'air.

- L'ammoniac est synthétisé par le procédé de Haber qui est un des procédés industriels les plus importants : $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$

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

2. Acide nitrique

2.1 Introduction

L'acide nitrique a été synthétisé pour la première fois à partir du mélange ($\text{KNO}_3 + \text{CuSO}_4 + \text{KAl}(\text{SO}_4)_2$) par Jâbir Ibn Hayyân connu sous le nom de Geber (fin du VIII^e siècle). Johann Rudolf Glauber (XVII^e siècle) obtient l'acide nitrique en utilisant KNO_3 et H_2SO_4 . Antoine Lavoisier (XVIII^e siècle) a montré que l'acide nitrique était composé d'oxygène et d'azote. Henry Cavendish (XVIII^e siècle) précisa sa composition.

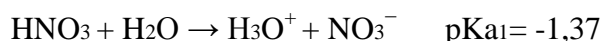
2.2 Caractéristiques

L'acide nitrique de formule HNO_3 est un oxoacide. La molécule HNO_3 est plane avec N hybridé en sp^2 , les deux angles ONO sont légèrement différents (116° et 114°). C'est un liquide incolore et inodore et sa densité augmente avec sa concentration et atteint le maximum (1,513) pour une teneur en acide de 100% (acide nitrique fumant), sa température d'ébullition est alors de 86°C . A température ambiante, il libère des fumées rouge ou jaune, du fait de sa décomposition partielle en dioxyde d'azote sous l'effet de la lumière. L'acide nitrique commercial (solution jaunâtre) est en général à 58-70%, avec une densité de 1,31 et 1,42 de masse volumique $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et une température d'ébullition de $116\text{-}121^\circ\text{C}$.

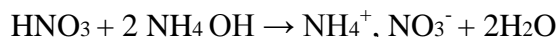
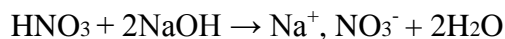
2.3 Propriétés de l'acide nitrique

2.3.1 Propriétés acides

L'acide nitrique est un acide fort de Brønsted :

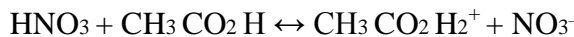


HNO₃ réagit avec toutes les bases pour donner le sel (nitrate) et l'eau :



Les nitrates sont des sels très solubles dans l'eau.

HNO₃ réagit avec les acides plus faibles que lui (pK_a > -1,37), en cédant un proton

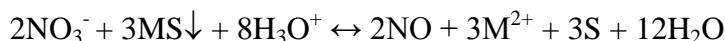
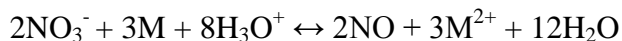


HNO₃ réagit avec les acides plus forts que lui (pK_a < -1,37), en acceptant un proton :



2.3.2 Propriétés redox

L'acide nitrique est un agent oxydant puissant et met en jeu les couples redox NO₃⁻/NO (E°= 0,96 V). Il peut attaquer certains métaux (M : Cu, Sn...) et dissoudre les sulfures très peu solubles (NiS, CuS, CoS, Ag₂S...) :



2.4 Applications

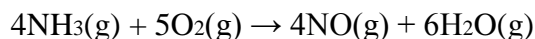
L'acide nitrique est généralement utilisé sous forme de solution aqueuse dans :

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

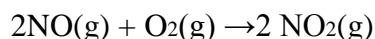
2.5 Production

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

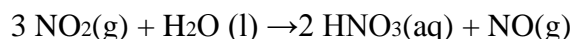
1. oxydation de l'ammoniac par l'oxygène en présence de platine utilisé comme catalyseur



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



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



Le monoxyde d'azote est recyclé.

Chapitre V L'oxygène

1. Introduction

L'oxygène est un élément qui nous entoure de façon omniprésente, à la fois sous forme de molécule de dioxygène (air) et sous forme combinée : les oxydes. Parmi ceux-ci, on trouve la plupart des minéraux du sol et du sous-sol, et, par ailleurs, l'eau elle-même, dont tout le monde connaît l'importance pour la vie sur Terre. L'oxygène est un des éléments les plus réactifs qui soient ; en conséquence, l'état naturel sur Terre de la plupart des autres éléments est une combinaison avec l'oxygène. Ceux qui ne s'associent pas avec l'oxygène sont qualifiés de rares, nobles ou précieux (Argon, Or, Platine, etc.) Une autre conséquence de la réactivité de l'oxygène est qu'il a toujours été une source inépuisable d'énergie thermique par combustion : la réaction du dioxygène avec de nombreux éléments ou composés est exothermique.

I.1 L'oxygène à l'état naturel

L'oxygène est l'élément le plus abondant de la croûte terrestre. Il est indispensable à la vie humaine et animale. A l'état naturel, l'oxygène pur est présent à 21,45% dans l'air, sous forme moléculaire de dioxygène O_2 gaz (environ 1/5).

I.2 Obtention du dioxygène

Plusieurs méthodes sont utilisées pour obtenir du dioxygène pur :

- Par distillation fractionnée de l'air liquéfié. En effet la température d'ébullition du dioxygène est de 90 K (soit -183 °C).
- Par électrolyse de solutions aqueuses. On a alors dégagement de dioxygène à l'anode.
- Par décomposition de sels oxygénés (chlorates, nitrates, etc.), d'oxydes solides (HgO , Ag_2O , PbO_2 , MnO_2), de peroxydes solides (PbO_4 , BaO_2) ou encore de l'eau oxygénée H_2O_2 .

I.3 L'atome d'Oxygène

L'oxygène de nombre atomique $Z=8$, se situe sur la deuxième période et dans la colonne 16 du tableau périodique. L'oxygène est ainsi la tête de file d'un groupe relativement homogène d'éléments appelés quelque fois chalcogènes et comportant, outre l'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure et le polonium.

I.3.1 Propriétés chimiques de l'oxygène

-La structure électronique de l'oxygène soit $1s^2 2s^2 2p^4$ correspond pour la couche de valence, à deux paires d'électrons et à deux électrons découplés. Cette structure conduit aux possibilités suivantes :

-Gain de deux électrons, avec un atome peu électronégatif, pour donner l'ion oxyde O^{2-} dans des composés ionique ;

- Formation de deux liaisons covalentes simples ou d'une liaison covalente double (O=C=O) ;
- Formation d'une liaison covalente avec gain d'un électron par exemple l'ion hydroxyde OH⁻ ou l'ion hydrogénocarbonate :
- Possibilité de tri coordination ou (plus rarement) tétra coordination par prêt d'un (ou deux) doublets : (C₂H₅)₂O-BF₃ ou (C₂H₅)₂O BF₃

Rappelons aussi la possibilité de liaison hydrogène entre des molécules possédant le groupement -OH.

- b) L'oxygène est un mélange de trois isotopes stables ¹⁶O (99,76%), ¹⁷O(0,037%) et ¹⁸O(0,203%), la masse atomique relative A_r =15,9994 ; ¹⁷O et ¹⁶O peuvent être utilisés comme traceurs.
- c) Rappelons les valeurs des énergies d'ionisation et de fixation électronique, avec les conventions usuelles ; O → O⁻, -141 kJ.mol (exothermique) ; O⁻ → O²⁻, 798kJ.mol (endothermique).
- d) L'électronégativité de l'oxygène est élevée : 3,44 (Pauling). Elle n'est dépassée que par celle du fluor. L'oxygène est donc un non métal typique.

I.4 La molécule de dioxygène

La forme la plus courante de l'oxygène est la molécule de dioxygène O₂. Elle est à l'état gazeux à température ambiante. La température d'ébullition de O₂(l) est de 90K (-183°C) et sa température de solidification est de 54K (-219°C).

I.4.1 Propriétés physiques du dioxygène

Le plus important des corps purs simples formés avec l'oxygène est le dioxygène O₂. Nous reviendrons ultérieurement sur le trioxygène ou ozone O₃.

a) Le dioxygène est, dans les conditions usuelles, un gaz incolore inodore et insipide. Sa densité par rapport à l'air est 1,1 (d= M/29). Sa solubilité dans l'eau d'environ 30 cm³ par litre à 20°C et sous une atmosphère permet la vie aquatique. Le dioxygène solide, bleu pale fond à -219°C, et le liquide, également bleu pale, bout sous une atmosphère à -183°C. Ces valeurs correspondent à des forces intermoléculaires faibles donc à un comportement des gaz voisin de l'état parfait.

a) La dissociation de la molécule en deux atomes O₂ → 2O

met en jeu une différence d'enthalpie ${}^0\text{H}_{298} = 493,6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette valeur est supérieure à l'énergie de liaison covalente simple entre deux atomes d'oxygène (140 kJ .mol⁻¹). Par

ailleurs la distance internucléaire dans O_2 , soit 121 pm est plus faible qu'entre deux atomes d'oxygène liés par une seule liaison (148 pm). Il est donc vraisemblable que l'indice de liaison dans O_2 est supérieur à l'unité.

La présence de deux électrons découplés dans chacun des deux atomes d'oxygène plaiderait en faveur d'un schéma de Lewis comportant une double liaison covalent, en bon accord avec les remarques précédentes.

b) La molécule O_2 est cependant un oxydant puissant

Ceci est lié à l'électronégativité élevée de l'élément oxygène. L'oxydation conduit à la formation de composés (oxydes) thermodynamiquement stables avec tous les éléments sauf :

- l'azote (la réaction de formation de NO est endothermique),
- quelques métaux de transition (Au, Pt) (PtO_2 est instable),
- les halogènes lourds (Cl, Br, I) (Cl_2O peu stable),
- les gaz rares.

I.4.2 Propriétés chimiques du dioxygène

Le dioxygène est, comme l'élément oxygène, très abondant, l'atmosphère, qui correspond sensiblement à un mélange $O_2 + 4N_2$, est en effet, une source naturelle quasi inépuisable de dioxygène. Le dioxygène est par ailleurs très réactif. Il peut se combiner avec tous les éléments, sauf l'hélium, le néon et l'argon. Cette réactivité est liée à la forte électronégativité de l'élément oxygène et à la relative faiblesse de l'énergie de liaison dans la molécule O_2 .

Les degrés d'oxydation de l'oxygène sont regroupés dans le tableau V.1.

Tableau V.1. Les degrés d'oxydation de l'oxygène

-II	-I	-I/II	-I/III	0	I/II	I	II
O^{2-}	O_2^{2-}	O_2^-	O_3^-	O_2	O_2^+	O_2F_2	OF_2
Anion	Anion	Anion	Anion	O_3	Cation		
Oxyde	peroxyde	hyperoxyde	ozonide		dioxygène		
H_2O	H_2O_2			HFO	(I+)		

I.7 Action de l'oxygène sur les corps simples ou composés

Action de l'oxygène sur :

- **Alcalins** : action violente, basse température, conduisant à la formation d'oxydes « normaux » M_2O , mais aussi de peroxydes M_2O_2 , et de superoxydes MO_2 .
- **Alcalino-terreux** : action violente également mais à température légèrement supérieure (400 – 500 °C) (par exemple, l'oxydation de la poudre de Mg a longtemps été utilisée pour les flashes photographiques). Les peroxydes sont d'autant plus stables que Z est élevé ; il faut chauffer BaO_2 pour le dissocier en $BaO + \frac{1}{2} O_2$.

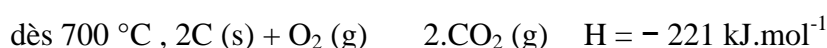
- **Colonne III :**

Le bore B réagit totalement vers 700 °C pour donner B_2O_3 qui est liquide à cette température ($H = -1254 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

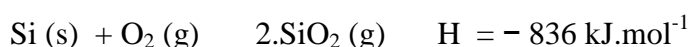
L'aluminium Al réagit entièrement à la fusion (700 °C) pour donner l'alumine Al_2O_3 , qui est solide ($H = -1672 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ainsi, l'aluminium fondu est difficile à manipuler en présence d'air, car il forme en permanence des croûtes d'alumine.

- **Colonne IV :**

Le carbone forme deux oxydes différents : CO et CO_2

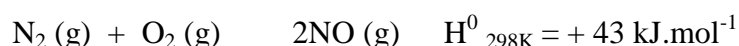


Le silicium réagit entre 500 et 800 °C :

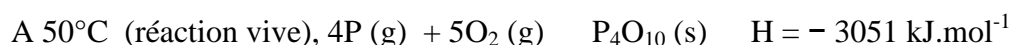


- **Colonne V :**

Le diazote réagit difficilement avec le dioxygène : la réaction de formation du monoxyde NO est endothermique et ne devient spontanée qu'au-dessus de 2000 °C.

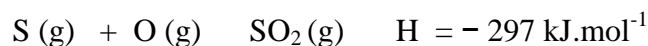


Le Phosphore et l'Arsenic donnent des oxydes de degrés d'oxydation divers :



- **Colonne VI :**

Le Soufre forme un dioxyde gazeux à 450 °C :

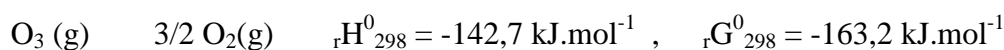


2. Le trioxygène ou ozone

2.1 Obtention de l'ozone

L'ozone O_3 est obtenu usuellement par une décharge électrique dans le dioxygène sec sous forme d'un mélange à 10% environ d'ozone. Cet ozone, dangereux à respirer, se caractérise par son odeur forte. La liquéfaction fractionnée permet d'obtenir O_3 pur. Le liquide bleu foncé ($T_{\text{eb}} : -112^\circ\text{C}$) et le solide bleu violet ($T_{\text{f}} : -193^\circ\text{C}$) sont instables et explosifs.

En effet O_3 est thermodynamiquement instable par rapport à O_2 :



Mais la décomposition spontanée d'ozone en l'absence de catalyseur ou de rayon ultraviolets est lente.

2.2 Structure de l'ozone

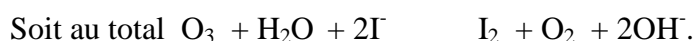
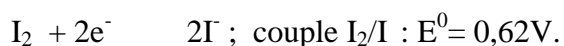
La molécule O_3 , diamagnétique, est coudée avec un angle de liaison de $116,8^\circ$ et des distances O-O de 127,8pm, ce qui laisse présager un caractère partiel de liaison double. La molécule possède un moment dipolaire de 0,66 debye. Toutes ces caractéristiques sont en bon accord avec les deux schémas limites de Lewis suivant :

2.3 L'ozone est un oxydant

L'ozone est un oxydant très énergétique aussi bien en milieu acide que basique :



Par exemple O_3 peut oxyder quantitativement l'ion iodure I^- , d'où possibilité de dosage.



L'ozone est donc un bactéricide et peut servir à désinfecter l'eau (ozonation)

3. Classification des oxydes

Deux classements sont possibles. L'un fondé sur la réactivité acido-basique des oxydes, l'autre sur leurs caractéristiques structurales.

3.1 Classification chimique

Les métaux peu électronégatifs notamment les alcalins, alcalino-terreux donnent des oxydes basiques.

- Les noms métaux fortement électronégatifs donnent des oxydes acides.
- Quelques éléments essentiellement semi-métalliques donnent des oxydes dits amphotère, se comportant selon les circonstances comme des oxydes basiques ou comme des oxydes acides.
- Enfin quelques oxydes n'ayant pas de réactivité acido-basique sont catalogués comme oxydes indifférents ou neutres.

Il découle de cette classification que le caractère basique augmente de droite à gauche et de haut en bas dans le tableau périodique. Le caractère acide diminue de façon identique.

Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅		OF ₂
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₁₀	SO ₃	Cl ₂ O ₇
K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅	SeO ₃	Br ₂ O
Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	TeO ₃	I ₂ O ₅
Cs ₂ O	BaO	Ti ₂ O ₃	PbO ₂	Bi ₂ O ₅		

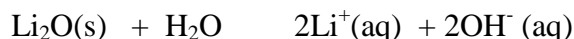
Oxydes basiques
oxydes acides

↓
 Oxydes amphotère
 ← Caractère acide croissant →
 ← Caractère covalent augmente →
 Acidité croissante

3.1.1 . Oxydes basiques

Exemple : Li_2O , CaO ..

Ces composés dissous dans l'eau augmentent la concentration des ions hydroxydes OH^- , d'où leur nom :



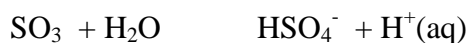
Pour les oxydes insolubles dans l'eau, la dissolution en milieu acide permet de les caractériser comme basiques.

Exemple : $\text{NiO}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \quad \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$.

3.1.2 Oxydes acides

Exemple : SO_3 , CO_2 ...

La réaction sur l'eau de ces oxydes conduit à une augmentation de la concentration des ions $\text{H}^+(\text{aq})$ ou H_3O^+ :



Pour un oxyde insoluble dans l'eau, la dissolution en milieu basique permet de la considérer comme acide :

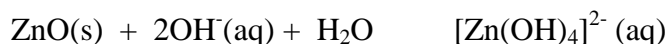
Exemple : $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{OH}^- \quad \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

L'acidité de SiO_2 peut être confirmée par réaction à l'état fondu avec un oxyde basique tel que Na_2O .

3.1.3 Oxydes amphotères

Exemple : ZnO , Al_2O_3 , BeO , ..

L'oxyde de zinc, par exemple, peut être dissous en milieu acide ou en milieu basique selon les conditions expérimentales :



3.1.4 Oxydes neutres (indiffèrent)

Exemple : CO : monoxyde de carbone, N_2O : oxyde de diazote.

3.2 Classification structurale

L'oxygène très électronégatif donne avec les métaux (de faible électronégativité) des oxydes à caractère ionique marqué, pouvant être considérés à la limite comme des composés ioniques contenant l'ion oxyde O^{2-} associé à un ou plusieurs cations métalliques.

Exemple : MgO ou $Mg^{2+} O^{2-}$ structure NaCl

Avec les non métaux les liaisons sont à caractère essentiellement covalent conduisant selon les éléments concernés à des oxydes moléculaire, par exemple CO_2 , P_4O_6 , P_4O_{10} , ou à des oxydes macromoléculaires polymérisés :

En chaînes (D) : Sb_2O_3 , SeO_2 , ...

En feuillets (2D) : As_2O_3 , SnO , ..

En édifices tridimensionnels (3D) : SiO_2 ,

Chapitre VI Le soufre

I.1 Introduction

Le soufre se place au dixième rang parmi tous les éléments de l'univers et au quatorzième rang dans la croûte terrestre. Le soufre est largement réparti dans la nature sous la forme de cristaux jaunes dans les terrains volcaniques et sous forme de sulfures et de sulfates dans la plupart des minéraux tels que FeS₂ (pyrites), PbS (galène) et CaSO₄ (gypse) et dans les hydrocarbures. C'est un élément essentiel pour tous les êtres vivants, il intervient également dans de nombreuses protéines.

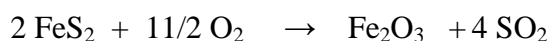
I.2 Etat naturel

Le soufre existe à l'état de corps pur simple (soufre natif) et à l'état combiné, sous forme de sulfure d'hydrogène, de sulfures métalliques, de sulfates dans l'écorce terrestre et dans les océans (ion SO₄²⁻). au total le soufre est assez abondant (seizième rang avec environ 0.05% en masse) et sa facile extraction lorsqu'il est à l'état natif justifie l'ancienneté de son utilisation.

On peut également obtenir du soufre dit de récupération (environ un quart également) à partir du sulfure d'hydrogène contenu dans certains gaz naturels mélangé essentiellement au méthane.

Enfin la troisième source important de soufre (environ 35%) est constituée par les sulfures métalliques, surtout le disulfure de fer FeS₂ ou pyrite de fer ZnS (blende), PbS (galène), HgS (cinabre), MoS₂ (molybdénite),

Ces sulfures sont généralement grillés pour donner du dioxyde de soufre et finalement de l'acide sulfurique :



Le soufre existe également sous forme de sulfates, CaSO₄ (anhydrite), CaSO₄·2 H₂O (gypse).

I.3 Propriétés physicochimiques du soufre

Le soufre (S), est un élément chimique de la famille des chalcogènes constituant le sous-groupe VI_A (ou le 16^{ième} groupe) de la classification périodique. Sa structure électronique externe est : 3s² 3p⁴. Dans les conditions normales de température et de pression, le soufre est un solide friable, inodore, insipide et insoluble dans l'eau mais soluble dans l'ammoniac et dans le sulfure de carbone, CS₂.

Les isotopes les plus stables sont : ³²S (95,02 %), ³³S (0,75 %), ³⁴S (4,21 %) et ³⁶S (0,02 %).

Le soufre est formé de molécules cycliques S₈. Il existe deux variétés allotropiques du soufre, rhomboédrique et monoclinique. C'est un mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

A 119°C, le soufre est un liquide jaune clair, si la température dépasse 160°C, le liquide devient de plus en plus visqueux et noircit, il y a rupture des cycles S₈ sous l'effet de l'agitation thermique. Vers 400°C, le liquide brun est constitué essentiellement de molécules S₂ paramagnétiques, et de molécules S₈, S₆ et S₄. A 1700°C, il ne reste plus dans le gaz que des molécules S₂.

Le tableau 1 regroupe certaines caractéristiques de l'atome du soufre.

Tableau VI.1. Propriétés physiques du soufre

Numéro atomique	16
Masse atomique	32,065
Rayon atomique (°A)	1,27
Electronégativité de Pauling	2,58
Affinité électronique (kJ.mol ⁻¹)	200,4
Energie d'ionisation (kJ.mol ⁻¹)	999,6
Masse volumique (g.cm ⁻³)	2,07
Température de fusion (°C)	115,21
Température d'ébullition (°C)	444,61

Les structures électroniques fondamentales de la couche de valence sont de forme ns²np⁴, soit deux électrons découplés et deux doublets.

Les possibilités de liaison sont, pour le soufre par exemple :

- gain de deux électrons avec formation de l'anion sulfure S²⁻.
- gain d'un électron avec formation d'une liaison covalent, par exemple, anion hydrogénosulfure HS⁻, disulfure (S-S)²⁻ ;
- formation de deux liaisons covalentes simples ou d'une liaison double sulfure d'hydrogène H₂S , sulfure de carbone CS₂(S=C=S) ;
- possibilité également d'utilisation des doublets libres dans le cas de case quantiques disponibles.

En effet, l'existence de composés tels que SF_4 , SF_6 , SeF_6 , TeF_8^{2-} , peut se justifier par une modification de la structure électronique fondamentale. Pour le soufre, par exemple, on peut invoquer la modification $3s^23p^4$ en $3s^23p^33d^1$, soit quatre électrons découplés d'où SF_4 ,

1.4 Le corps pur simple soufre

L'aptitude à la caténation rappelée ci-dessus justifie l'existence d'un grand nombre de variétés pour le soufre, certaines contenant des molécules cycliques de S_6 à S_{20} (cyclohexasoufre à cyclo-eicosasoufre), d'autres des macromolécules en chaîne S_n (caténa-polysoufre). A l'état solide, la forme thermodynamiquement la plus stable S_α (orthorhombique) est un composé jaune, isolant, diamagnétique de masse volumique $2,07 \text{ g.cm}^{-3}$.

S_α se transforme réversiblement sous 1atm à $95,3^\circ\text{C}$ en S_β (monoclinique). On a peu préparé une troisième variété S_γ (monoclinique) stable vers 100°C . L'étude de ces trois variétés montre qu'il s'agit de solides moléculaires S_8 (cyclo-octasoufre). Les molécules étant associées par des liaisons de type Van der Waals, avec des formes cristallines différentes.

Des techniques de préparation convenables ont permis l'obtention de variétés cycliques à 6 ; 7 ; 8 ; 8 ; 10 ; 11 ; 12 ; 18 et 20 atomes de soufre. du soufre fondu trempé dans l'eau froide donne un soufre en chaîne dit soufre mou, insoluble dans le soufre de carbone, contrairement aux autres variétés et instable.

1.5 Les dérivés du soufre

Le soufre possède plusieurs degrés d'oxydation (-II; II; IV et VI tableau I). Avec le degré d'oxydation -II, le soufre peut se combiner avec l'hydrogène, les métaux et à certains non métaux pour donner des sulfures et avec des degrés d'oxydation positifs, il se combine à l'oxygène et aux halogènes (fluor et chlore) pour donner des oxydes et des halogénures respectivement.

Tableau VI.2. Les degrés d'oxydation de soufre

-II	-I	0	I	II	IV	V	VI
S^{-2} H ₂ S	S_2^{2-} H ₂ S ₂	S ₈ , S _n	S ₂ Cl ₂	S ₂ Cl ₂ H ₂ S ₂ O ₃	SF ₄ SO ₂ ; H ₂ SO ₃ HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻	H ₂ S ₂ O ₆	SF ₆ SO ₃ H ₂ SO ₄ SO ₄ ²⁻

I.5.1 Les sulfures

Avec l'hydrogène, on obtient le sulfure d'hydrogène (H₂S) qui est un gaz incolore et toxique avec une odeur caractéristique d'œufs pourris. H₂S est peu soluble et la solution saturée correspond à une concentration de 0,1M.

Certains métaux de transition et des non-métaux, conduisent à des sulfures très peu solubles tels que Ag₂S, PbS, ZnS, CoS, NiS, HgS et CdS, SnS, Bi₂S₃...

I.5.2 Combinaison avec les halogènes

Avec le fluor et le chlore, le soufre donne des molécules covalentes telles que SF₄ (tétrafluorure de soufre), SF₆ (hexafluorure de soufre), S₂Cl₂ (dichlorure de disoufre), SCl₂ (dichlorure de soufre), SO₂Cl₂ (chlorure de sulfuryle), SOCl₂ (chlorure de thionyle).

I.5.3 Combinaison avec l'oxygène

Avec l'oxygène, le soufre conduit à des oxydes de soufre SO₂ (dioxyde de soufre ou anhydride sulfureux) et à SO₃ (trioxyde de soufre ou anhydride sulfurique). Dans les conditions normales de température et de pression, SO₂ est un gaz dense, incolore et toxique, son inhalation est fortement irritante. SO₃ est un solide cristallisé incolore qui fond à une température de 16,9°C en donnant un liquide incolore hygroscopique (il absorbe l'humidité de l'air). A température élevée (>450°C), SO₃ se décompose en dioxyde de soufre (SO₂) et en oxygène (O₂).

Le tableau VI.3 regroupe certaines caractéristiques des oxydes de soufre.

Tableau VI.3. Caractéristiques des oxydes de soufre

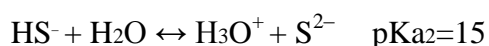
Oxyde de soufre	SO ₂	SO ₃
Température de fusion (°C)	-73	16,8
Température d'ébullition (°C)	-10	44,7
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1,25(25°C)	1,92 (°C)
Moment dipolaire (D)	1,633	0
Longueur de liaison S-O (°A)	1,43	1,43
Angle de liaison O-S-O	119,5°	120°
Solubilité dans l'eau (ml/l)	85	soluble

I.6 Propriétés acido-basiques et redox

I.6.1 Propriétés acido-basiques

- Sulfure d'hydrogène H₂S

En solution aqueuse, H₂S se comporte comme un diacide faible:



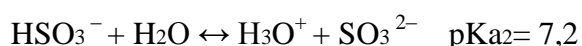
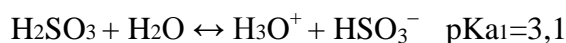
- Dioxyde d'azote SO₂

SO₂ présente les propriétés d'une base de Lewis, par son doublet libre, les propriétés d'un acide de Lewis par la présence d'OA d libres et également les propriétés d'un acide de Brønsted en solution.

SO₂ se dissout dans l'eau pour donner un oxoacide :



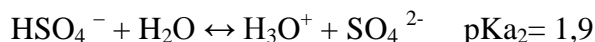
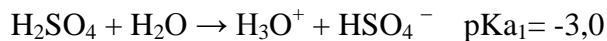
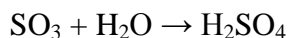
En solution aqueuse H₂SO₃, acide sulfureux donne les équilibres suivants:



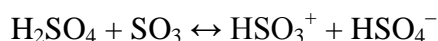
L'acide H₂SO₃ doit être conservé à l'abri de la lumière. Il réagit avec l'oxygène de l'air pour donner l'acide sulfurique. Les sels correspondant à l'acide H₂SO₃ sont appelés sulfite (sulfite de sodium : Na₂SO₃) et hydrogénosulfite (hydrogénosulfite de sodium : NaHSO₃).

- Trioxyde d'azote SO₃

Le trioxyde de soufre, en absence de doublet libre sur le soufre, se comporte uniquement comme un acide de Lewis. Il se dissout dans l'eau pour donner un oxoacide, l'acide sulfurique, H_2SO_4 . En solution aqueuse on obtient les équations suivantes:



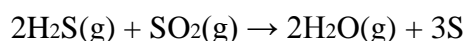
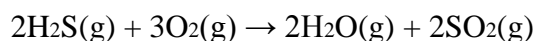
Une solution de SO_3 dans H_2SO_4 est appelée « acide sulfurique fumant » ou oléum et l'équilibre suivant a lieu:



I.6.2 Propriétés redox

a) Sulfure d'hydrogène H_2S

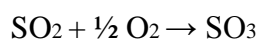
H_2S , possède des propriétés réductrices, en présence d'oxygène, il s'oxyde en SO_2 (flamme bleue avec odeur suffocante) et en présence de SO_2 en soufre:



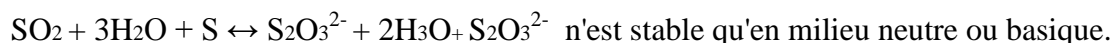
Ces deux équations correspondent au procédé de Claus, utilisé pour récupérer le soufre contenu dans le gaz naturel.

b) Dioxyde de soufre SO_2

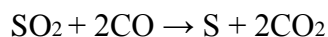
SO_2 présente des propriétés réductrices.



Avec le soufre, SO_2 peut donner l'ion thiosulfate:



En présence de CO , SO_2 subit une réduction :



Avec l'oxygène SO_2 subit une oxydation en présence de catalyseur :



I.7 Applications

Les composés du soufre ont de multiples applications:

- le soufre est principalement utilisé dans la fabrication d'engrais phosphatés, dans les allumettes, feux d'artifice, poudre à canon, production d'acide sulfurique pour batteries et comme laxatif,

- le dioxyde de soufre est utilisé comme désinfectant, antiseptique, antibactérien, gaz réfrigérant, agent de blanchiment et conservateur de produits alimentaires (fruits secs).

Dans l'industrie, le dioxyde de soufre sert surtout à la production d'acide sulfurique,

- le trioxyde de soufre permet la fabrication directe d'acide sulfurique très concentré par simple hydratation,

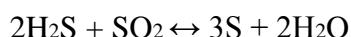
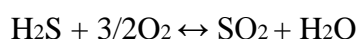
- les sulfites sont employés pour blanchir le papier,

- le thiosulfate de sodium ou d'ammonium est employé comme agent de fixation en photographie,

- le sulfate de magnésium est utilisé comme laxatif, additif de bain.

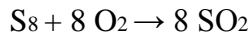
I.8 Production

Le soufre peut être récupéré à partir du gaz naturel ou à partir de H₂S suivant les réactions (procédé Clauss) :

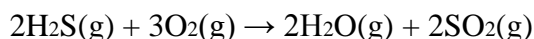


Le dioxyde de soufre, SO₂, peut être obtenu par différentes méthodes :

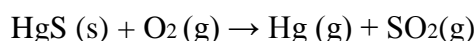
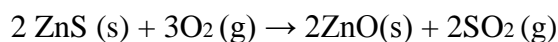
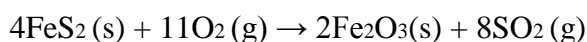
- oxydation du soufre :



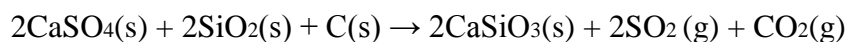
- Oxydation du sulfure d'hydrogène :



- Oxydation des minéraux sulfurés :



- Produit résiduel dans la fabrication du ciment (CaSiO₃)



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



2 L'acide sulfurique

2.1 Caractéristiques

L'acide sulfurique de formule H_2SO_4 est un oxoacide. La molécule H_2SO_4 est tétraédrique avec S hybridé en sp^3 .

C'est un liquide incolore, inodore et visqueux et sa densité augmente avec sa concentration. Elle atteint le maximum (1,8361) pour une teneur en acide de 98%, sa température d'ébullition est alors de 337°C . Cette solution est appelée mélange azéotrope ($[\text{H}_2\text{SO}_4] \approx 18\text{M}$). L'équilibre suivant est observé :

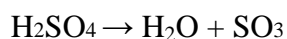


L'acide sulfurique dilué (29 à 32 %) de densité 1,250-1,280 ($[\text{H}_2\text{SO}_4] \approx 4,2\text{-}5\text{M}$) est utilisé comme électrolyte pour les batteries au plomb.

L'acide sulfurique anhydre est un liquide très polaire et également conducteur en raison de sa forte ionisation par autodissociation :



Dans les conditions normales de pression et de température, l'acide sulfurique n'est pas volatil. A partir de 30°C , il émet des vapeurs. A la température d'ébullition, SO_3 se dégage sous forme de vapeurs blanches et opaques suite à la décomposition de l'acide sulfurique selon la réaction suivante :



A 450°C , SO_3 se décompose à son tour selon la réaction suivante : $\text{SO}_3 \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{SO}_2$

Le tableau VI.4 présente quelques caractéristiques de l'acide sulfurique.

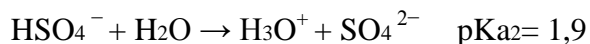
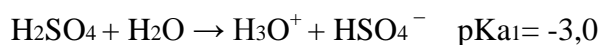
Tableau VI.4. Caractéristiques de l'acide sulfurique

Masse atomique (g/mol)	$98,078 \pm 0,006$
Moment dipolaire (D)	2,72 D
Densité	1,8361
Température de Fusion ($^\circ\text{C}$)	10,3(100%) ; 3(98%) , -32(93%)
Température d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	337
solubilité	Miscible avec l'eau et l'alcool

2.2 Propriétés acido-basiques et redox

2.2.1 Propriétés acides

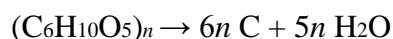
L'acide sulfurique est un acide fort de Brönsted :



Les acides plus forts que l'acide sulfurique tels que HSO_3CF_3 , HSO_3F , SbF_5 et HSbF_6 sont appelées « superacides ».

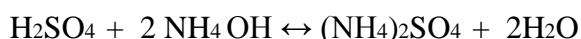
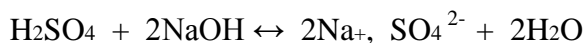
La réaction de dissociation de l'acide sulfurique dans l'eau est exothermique. L'ajout de l'eau sur l'acide peut provoquer des projections d'acide, ce qui est très dangereux. Par conséquent, une dilution d'acide se fait toujours sous refroidissement. Il faut verser l'acide dans l'eau et non l'inverse, la plus grande quantité d'eau au départ de la dilution sert à dissiper la chaleur. L'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau fait de lui un excellent agent de déshydratation. Il est utilisé dans la préparation de nombreux fruits secs.

L'acide sulfurique peut décomposer les matières organiques telles que le glucose, la cellulose et le coton :

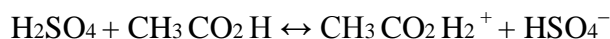


L'eau libérée par cette réaction est absorbée par l'acide sulfurique, et il ne reste qu'un résidu carboné.

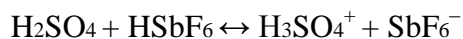
H_2SO_4 réagit avec toutes les bases pour donner le sel (sulfate) et l'eau :



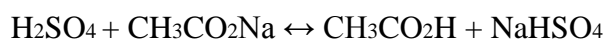
H_2SO_4 réagit avec les acides plus faibles ($\text{pK}_a > -3$), en cédant un proton :



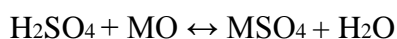
H_2SO_4 réagit avec les acides plus forts que lui ($\text{pK}_a < -3$), en acceptant un proton :



H_2SO_4 réagit avec les sels en donnant un hydrogénosulfate :



H_2SO_4 réagit avec les oxydes métalliques et les sulfures en donnant un sulfate :

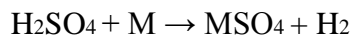


2.2.2 Propriétés redox

L'acide sulfurique concentré et chaud agit comme un agent oxydant et met en jeu le couple redox $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$. Il peut attaquer certains métaux (M: Cu, Sn...):



L'acide sulfurique dilué met en jeu le couple redox $2\text{H}^+/\text{H}_2$, et peut attaquer certains métaux (M : Fe, Zn, Mn, Mg...) :



2.3 Applications

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

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

2.4 Production

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

2.4.1 Procédé « des chambres de plomb »

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



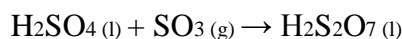
Le procédé des chambres de plomb fournit un acide sulfurique moins concentré et contenant plus d'impuretés, utilisé dans la fabrication des superphosphates.

2.4.2 Procédé de contact

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

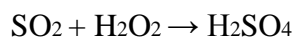
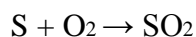
1. purification du dioxyde de soufre, nécessaire pour éviter l'empoisonnement du catalyseur par des impuretés contenues dans l'air,
2. oxydation de SO_2 en présence de V_2O_5 utilisé comme catalyseur,
3. le trioxyde de soufre (SO_3) est ensuite refroidi dans un échangeur thermique et recueilli dans une tour d'absorption où il est dissous dans de l'acide sulfurique concentré afin de produire de l'oléum.

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



2.4.3 Préparation en laboratoire

L'acide sulfurique peut être préparé en petite quantité en faisant brûler du soufre pour produire du dioxyde de soufre SO_2 et ce dernier est oxydé par le peroxyde d'hydrogène. Les réactions mise en jeu sont les suivantes :



Chapitre VII Les halogènes

I. Introduction

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

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

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

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

I.2 Propriétés physicochimiques des halogènes

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

I.2.1 Les éléments : le tableau VII.1 regroupe un certain nombre de données concernant ces éléments, représentés souvent par le symbole X.

Tableau VII.1. Les propriétés physique des halogènes

Symbole	Z	Configuration électronique	Masse atomique	$E_I(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Electronégativité
F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$	18.99	1681	4.10
Cl	17	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	35.45	1251	2.83
Br	35	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$	79.90	1140	2.74
I	53	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$	126.90	1008	2.21
At	85	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	210	890	-

1. La configuration électronique de la couche de valence dans l'état fondamentale est du type $ns^2 np^5$, soit trois paires d'électrons et un électron découplé.

- Les possibilités de liaison sont donc : gain de un électron sur un partenaire de faible électronégativité pour donner l'ion X^- ; formation d'une liaison covalente simple, par exemple, dans les molécules X_2 ; l'halogène possède encore des double libres. Il peut en prêter un, nomment par pontage, en devenant bicoordiné. Exemple : Al_2Cl_6 .

I.2.2 Les molécules

Les éléments halogènes, dans leur état le plus stable à 298K sous pression de 1 bar (état thermodynamique standard), se trouvent sous forme de molécules diatomiques X_2 .

Les corps simples correspondants sont des dihalogènes : F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 . Noter les différences d'état physique à 25°C et sous 1 atmosphère du difluor et du dichlore gazeux, du dibrome liquide et du diiode solide.

Tableau VII.1. 2 : les propriétés chimiques des dihalogènes

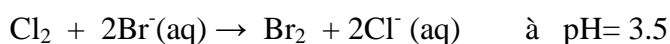
	T_f (°C)	T_{eb} (°C)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	Densité	$E^\circ_{X_2/X}$ (V)
F_2	-218,6	-188,1	157	1,31(air)	2,87
Cl_2	-101	-34,6	242	2,46(air)	1,36
Br_2	-7,2	58,8	193	3,12 g.cm ⁻³	1,08
I_2	113,5	184,3	150	4,93 g.cm ⁻³	0,62

a) **Le difluor** est dans les conditions usuelles un gaz incolore. C'est l'un des composés dont la réactivité chimique est la plus notable. Il donne des combinaisons avec tous les éléments (sauf He, Ar, Ne) et il réagit souvent de façon très vive. Cette réactivité peut se justifier par la faible énergie de dissociation de F_2 jointe à la forte électronégativité de l'élément F et à l'énergie des liaisons qu'il contracte avec les autres éléments. En particulier, le couple F_2/F^- a un potentiel redox très élevé $E^\circ = 2,87V$.

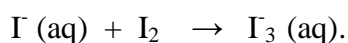
Le difluor ne peut être obtenu que par oxydation anodique de F^- avec des électrolytes tels que K^+HF^- (hydrogéno difluorure de potassium) fondus entre $70^\circ C$ et $100^\circ C$.

b) **Le dichlore** est dans les conditions usuelles, un gaz vert pale, irritant et suffocant, un peu soluble dans l'eau avec laquelle il réagit. Il peut donner la glace un clathrate $Cl_2 \cdot 7,3H_2O$. L'élément chlore est présent dans la nature, essentiellement sous forme de chlorure de sodium à l'état d'ion chlorure et dans les résidus d'évaporation d'eaux salées.

c) **Le dibrome** est, dans les conditions usuelles, un liquide rouge foncé, mobile, dense, légèrement soluble dans l'eau. Il est obtenu par chloruration des saumures :



d) **Le diiode** enfin est un solide violet foncé à éclat métallique. Chauffé en petites quantités, sa forte tension de vapeur fait qu'il se sublime avant la température de fusion en donnant un gaz violet. Il est légèrement soluble dans l'eau, beaucoup plus dans une solution aqueuse d'iodure de potassium par formation de l'ion triiodure :



Cette solution est utilisée pour les dosages iodométriques. Sa solubilité est également notable dans le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, etc. Il est préparé par oxydation de l'ion iodure I^- ou réduction de l'ion iodate IO_3^- , tous deux contenus dans des composés naturels, nitrate du Chili, par exemple. Est utilisé pour le traitement du goitre et I_2 en solution alcoolique comme antiseptique (teinture d'iode).

I.3 Degrés d'oxydation

Les principaux degrés d'oxydation, illustrés par quelques exemples, figurent dans le (tableau VII.3)

Tableau VII.3. Les degrés d'oxydation des halogènes

-I	0	I	III	IV	V	VII
X ⁻	X ₂	Cl ₂ O	HClO ₂	ClO ₂	HClO ₃	HClO ₄ [*]
OF ₂		Br ₂ O	HBrO ₂		HBrO ₃	HBrO ₄
O ₂ F ₂		HXO	HIO ₂		HIO ₃ [*]	HIO ₄ [*]
HOF		XO ⁻				H ₅ IO ₆ [*]
OF ⁻					I ₂ O ₅	

X=F, Cl, Br ; I sauf HOF, OF⁻.

Pour les degrés V et VII, l'astérisque(*) signale les composés isolables de la solution aqueuse.

Au degré -I, on trouve les ions halogénures et les fluorures d'oxygène OF₂(gaz jaune) et O₂F₂ (solide orange) ; au degré I, l'oxyde de dichlore ClO₂ et les acides hypohalogénieux, par exemple, HClO acide hypochloreux et ClO⁻ anion hypochlorite.

Au degré III : l'acide chloreux ; ClO₂⁻ est l'anion chlorite.

Au degré IV : le dioxyde de chlore ; (gaz jaune paramagnétique).

Au degré V : l'acide chlorique ; ClO₃⁻ est l'anion chlorate, le pentaoxyde de diiode I₂O₅.

Au degré VII : les acides perhalogéniques notamment HClO₄, acide perchlorique, ClO₄⁻ anion perchlorate et H₅IO₆ acide orthopériodique.

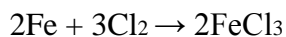
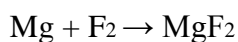
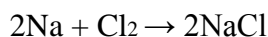
I.4 Composés chimiques

La famille des halogènes est homogène et les propriétés chimiques des différents corps simples correspondant (sauf l'astate) sont comparables avec une progression régulière de haut en bas de la classification. Il s'agit du même comportement que celui observé dans la famille des alcalins, cette similitude de comportement s'explique par le fait que chaque halogène précède un gaz de la colonne 18 et qu'un élément alcalin suit ce dernier.

I.4.1 Composés ioniques

Les halogènes avec une électronégativité élevée (2,6- 4) et l'ajout d'un électron à la configuration électronique de l'halogène (ns², np⁵) qui la rend plus stable (configuration

électronique d'un gaz rare ns^2, np^6), auront tendance à donner des liaisons ioniques avec les éléments métalliques (alcalins, alcalino-terreux et métaux de transition) :



Les ions X^- (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) sont appelés halogénures. Les halogénures de métaux comme les alcalins (sodium, potassium) ou les alcalino-terreux (magnésium, calcium) sont des solides blancs bien cristallisés, aux points de fusions élevés. Avec les ions Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , les ions Cl^- , Br^- et I^- forment des sels peu solubles. Les fluorures sont généralement peu solubles à l'exception des sels : NaF , KF , AgF et AlF_3 .

I.4.2 Composés covalents

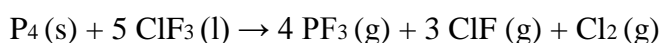
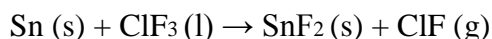
Les halogènes réagissent aussi entre eux et avec des non-métaux pour former des composés covalents.

a) Composés inter-halogènes

Les composés inter-halogènes sont obtenus par réaction entre halogènes. Ils ont pour formule, XY_n ($n= 3, 5, 7$). X , le moins électronégatif est l'atome central avec un degré d'oxydation positif. Les fluorures les plus stables sont : ClF_3 , BrF_5 , IF_7 .

b) Composés halogène-non métal

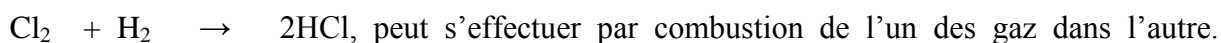
Les halogènes peuvent donner une grande variété de composés avec les non-métaux :



c) Les halogénures d'hydrogène HX

Les halogénures d'hydrogène sont des composés binaires de l'hydrogène et d'un atome de halogène (fluor, chlore, brome, iode).

La réaction de formation de HX à partir des corps purs simples, par exemple

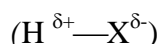


Le tableau VII.4 regroupe quelque donnée sur les halogénures d'hydrogène. Les halogénures d'hydrogène sont gazeux à l'exception de HF, liquide incolore. Les molécules HF sont, en effet, associées par liaisons hydrogène.

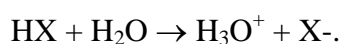
Tableau VII.4. Les propriétés chimiques des halogénures d'hydrogène

	T _f (°C)	T _{eb} (°C)	Δ _f H°(kJ.mol ⁻¹)	E (kJ.mol ⁻¹)	μ	pK _a
HF	-83,4	19,5	-271,1	574	1,74	3,18
HCl	-114,7	-84,2	-92,3	428	1,07	-7
HBr	-88,6	-67,1	-36,4	362	0,79	-9
HI	-51	-35,1	26,5	294,6	0,38	-9,5

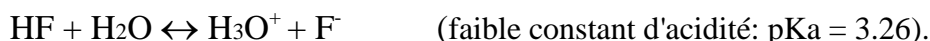
Dans les HX la liaison est covalente à caractère ionique (liaison polarisée)



- Tous les halogénures d'hydrogène sont des gaz incolores
- Ils sont solubles dans l'eau et donnent les hydracides
- HCl, HBr, HI: acides forts dans H₂O, ils s'ionisent totalement dans l'eau:

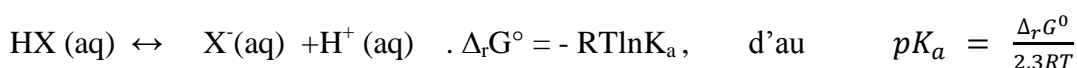


HF: acide faible dans H₂O, miscible à l'eau mais s'ionisent partiellement:



De plus les T° de fusion et d'ébullition sont anormalement élevés pour HF. Dans HF, les molécules sont liées entre elles par des liaisons hydrogène (liaison intermoléculaires fortes) qui rendent difficile la dissociation des atomes en milieu aqueux et l'état vapeur.

Les autres acides leur pK_a peut être évalué à partir de la différence d'enthalpie libre standard molaire de la réaction.



e) Composés oxygénés

Le fluor forme un composé très instable F₂O (l'oxygène est au degré d'oxydation -I) à cause de leur électronégativité élevée (4 pour le fluor et 3,44 pour l'oxygène). En revanche, le chlore, brome ou l'iode peuvent acquérir des degrés d'oxydation positifs (I, III, IV, V et VII) et donner ainsi, des oxydes halogénés (ClO₂, Cl₂O, I₂O₅ ...) et des oxoacides de formule XO_n(OH)_m (HClO, HClO₂, HClO₃, HClO₄).

Le chlore est le seul halogène qui possède tous les degrés d'oxydation. Le brome ne possède pas le degré III et l'iode ne possède pas les degrés IV, VI et III.

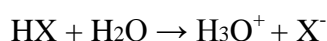
e) Halogénures organiques

Dans les composés organiques, un ou plusieurs des atomes d'hydrogène de l'alcane est/sont remplacé(s) par un (des) atome(s) d'halogène.

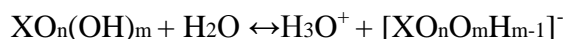
I.5. Propriétés acido-basiques et redox

I.5.1 Propriétés acido-basiques

A l'exception de HF (acide faible), en solution aqueuse, HCl, HBr et HI sont des acides forts de Brönsted :

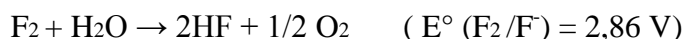


Les oxoacides, $\text{XO}_n(\text{OH})_m$ sont également des acides de Brönsted. Plus n augmente plus l'acide correspondant est fort :



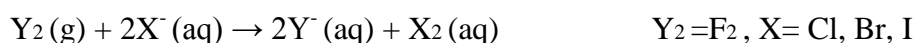
I.5.2 Propriétés redox

Parmi les halogènes, le fluor est le plus oxydant. Il est également le seul composé capable d'oxyder l'ion O^{2-} de l'eau en dioxygène O_2 et à n'importe quel pH :



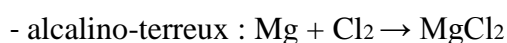
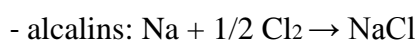
La réactivité des halogènes diminue de haut en bas du groupe. Ce paramètre est lié à l'électronégativité de l'halogène et par conséquent au potentiel redox. Les potentiels standards des couples redox X_2/X^- sont : $E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,86\text{V}$, $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,40 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,09 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$.

Les halogènes agissent comme agents d'oxydation dans la plupart des réactions. Les halogènes qui sont en haut du groupe peuvent oxyder les anions halogénures qui sont plus bas :



L'anion iodure est facilement oxydé par l'acide sulfurique concentré. L'anion bromure nécessite un oxydant plus fort tel que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). En revanche, l'anion chlorure est difficilement oxydable.

Le chlore se distingue par son pouvoir oxydant élevé. A l'exception des métaux nobles (Au, Ag, Pt), les autres métaux sont attaqués par le chlore. Les réactions sont très exothermiques et les éléments sont oxydés à leur degré d'oxydation le plus élevé. Les chlorures obtenus sont de types ionique ou covalent. Exemples de réaction d'oxydation par le chlore :



- métaux de transition : $\text{Fe} + 3/2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3$

- non-métaux : $\text{P} + 5/2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_5$

Les oxoacides ont un pouvoir oxydant très élevé. A titre d'exemples, le tableau VII.5 présente les pKa correspondant aux oxoacides HClO_n et les potentiels d'électrode des différents couples redox.

Tableau VII.5. Caractéristiques des oxoacides HClO_n

Oxoacide	Nom	pKa	Base conjuguée	Nom	Couples redox	$E^\circ(\text{V})$
HClO	Acide hypochloreux	7,5	ClO^-	Ion hypochlorite	ClO^-/Cl_2	1,61
HClO_2	Acide chloreux	2	ClO_2^-	Ion chlorite	$\text{ClO}_2^-/\text{Cl}_2$	1,63
HClO_3	Acide chlorique	-2,7	ClO_3^-	Ion chlorate	$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$	1,47
HClO_4	Acide perchlorique	-10	ClO_4^-	Ion perchlorate	$\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_2$	1,39

I.6. Applications

Les applications des halogènes sont multiples. De très nombreux médicaments contiennent des halogènes comme agents anesthésiques volatils tels que le chloroforme, halothane, enflurane et des flurane. Le bromure de potassium était utilisé comme somnifère.

I.6.1 Applications du fluor

Le fluor est utilisé :

- comme agent de synthèses organique et minérale dans l'industrie chimique. Les fréons ou CFC sont actuellement interdits,
- pour la préparation de l'hexafluorure d'uranium dans l'industrie nucléaire,
- comme agent comburant pour la propulsion des fusées dans la recherche spatiale.

I.6.2 Applications du chlore

Les chlorures et plus particulièrement NaCl , sont nécessaires à la santé humaine. Le chlore est utilisé:

- comme matière première pour la synthèse de nombreux composés organiques et minéraux,

- comme agent de blanchiment en papeterie,
- comme agent de désinfection et de stérilisation (traitement des eaux),
- dans la synthèse des polymères halogénés tels que le polychlorure de vinyle (PVC) et le polychlorure de vinyle surchloré (PVC-C),
- dans les solvants tels que le trichloroéthylène ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$), le dichlorométhane ou chlorure de méthylène (CH_2Cl_2) qui est utilisé principalement comme dégraissant dans l'industrie manufacturière, décapant de peinture mais aussi comme diluant de colles, le tétrachloroéthylène ou perchloroéthylène ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$) comme détergent pour le nettoyage à sec et comme dégraissant de pièces métalliques et le chlorobenzène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) comme solvant des peintures bitumineuses.

I.6.3 Applications du brome

Le brome est utilisé :

- dans les lampes à halogène. L'halogène oxyde le tungstène et se réduit en halogénure. Ensuite l'halogénure de tungstène ainsi formé se décompose sur les points les plus chauds du filament ce qui le régénère et allonge la durée de vie de ces lampes. L'utilisation d'un halogène limite le dépôt de tungstène sur les parois de verre de quartz plus froides,
- dans la synthèse organique telle que la formation du dibromure d'éthylène, d'ignifugeants, de pesticides, de colorants, de produits pharmaceutiques, etc...,
- dans la synthèse des bromures inorganiques,
- dans le traitement des eaux.

I.6.4 Applications de l'iode

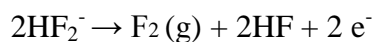
Les iodures sont nécessaires à la santé humaine. L'iode est utilisé :

- dans les lampes à halogène,
- dans la fabrication de composés organiques ou minéraux, tels que des produits pharmaceutiques ou photographiques, des désinfectants et des colorants,
- comme catalyseur en synthèse organique,
- comme réactif de laboratoire.

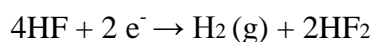
I.7. Production

I.7.1 Production du fluor

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



et à la cathode, réduction des ions H^+ :

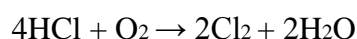


I.7.2 Production du chlore

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

- le chlore est obtenu par électrolyse de NaCl ou de KCl : Cl_2 , se dépose à l'anode et à la cathode se forme NaOH (KOH).

- Cl_2 peut être également obtenu par oxydation de HCl en présence d'un catalyseur CuCl_2 à 400°C :



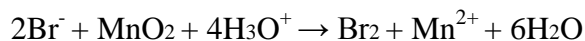
- l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de manganèse (IV) conduit au chlorure de manganèse (II) et au chlore :



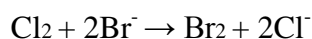
I.7.3 Production du brome et de l'iode

Br_2 et I_2 peuvent être obtenus par oxydation de HBr et HI respectivement en présence d'oxydants puissants :

- l'action des ions bromures (ou iodures) sur l'oxyde de manganèse (IV) en milieu acide conduit aux ions Mn^{2+} et au brome (iode) :



- l'injection de $\text{Cl}_2(\text{g})$ dans une solution riche en ions halogénures Br^- (I^-) conduit à la formation de l'halogène Br_2 (I_2) :



Références Bibliographiques

1. Maurice Bernard, cours de chimie minérale, 2^{ème} édition ; Editeur : Dunod, Paris, 1994;
2. Guylaine DRUT-GREVOZ, Chimie générale-chimie minérale, Editeur : Maloine, Paris, 2009
3. Saliha Guermouche - Chérifa Rabia, Chimie Minérale Descriptive ; Editions Al-Djazair Octobre 2013
4. R. Ouahès et B. Dévallez, Chimie générale, Editions OPU - Alger, 04-1993.
5. Nadia Ouabadi-Serkhane ; Précis de structure de la matière, Editions OPU - Alger, 04-2014

Annexe

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

PÉRIODE	GROUPE																	
	1 IA	2 IIA	GROUPE IUPAC										13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1	1 1.008 H HYDROGÈNE																	2 4.0026 He HÉLIUM
2	3 6.94 Li LITHIUM	4 9.0122 Be BÉRYLLIUM																10 20.180 Ne NÉON
3	11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNÉSIMUM																18 39.948 Ar ARGON
4	19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANE	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROME	25 54.938 Mn MANGANÈSE	26 55.845 Fe FER	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu CUIVRE	30 65.38 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.971 Se SÉLÉNIUM	35 79.904 Br BROME	36 83.798 Kr KRYPTON
5	37 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	39 88.906 Y YTTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NIOBIUM	42 95.95 Mo MOLYBDÈNE	43 (98) Tc TECHNÉTIUM	44 101.07 Ru RUTHÉNIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag ARGENT	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn ÉTAIN	51 121.76 Sb ANTIMOINE	52 127.60 Te TELLURE	53 126.90 I IODE	54 131.29 Xe XÉNON
6	55 132.91 Cs CÉSIUM	56 137.33 Ba BARYUM	57-71 La-Lu Lanthanides	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALE	74 183.84 W TUNGSTÈNE	75 186.21 Re RHÉNIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINE	79 196.97 Au OR	80 200.59 Hg MERCURE	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb PLOMB	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATE	86 (222) Rn RADON
7	87 (223) Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinides	104 (267) Rf RUTHERFORDIUM	105 (268) Db DUBNIUM	106 (271) Sg SEABORGIUM	107 (272) Bh BOHRIUM	108 (277) Hs HASSIUM	109 (276) Mt MEITNERIUM	110 (281) Ds DARMSTADIUM	111 (280) Rg ROENTGENIUM	112 (285) Cn COPERNICIUM	113 (285) Nh NIHONIUM	114 (287) Fl FLÉROVIUM	115 (289) Mc MOSCOVIUM	116 (291) Lv LIVERMORIUM	117 (294) Ts TENNESSE	118 (294) Og OGANESSON

MASSE ATOMIQUE RELATIVE (1)

GROUPE IUPAC

NOMBRE ATOMIQUE

SYMBOLE

NOM DE L'ÉLÉMENT

GROUPE CAS

- Métaux
- Métaux alcalins
- Métaux alcalino-terreux
- Métaux de transition
- Lanthanides
- Actinides
- Métalloïdes
- Chalcogènes
- Halogènes
- Gaz nobles

ETAT PHYSIQUE (25 °C; 101 kPa)

Ne - gaz Fe - solide

Hg - liquide Tc - synthétique



LANTHANIDES

57 138.91 La LANTHANE	58 140.12 Ce CÉRIUM	59 140.91 Pr PRASÉODYME	60 144.24 Nd NÉODYME	61 (145) Pm PROMÉTHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.05 Yb YTTERBIUM	71 174.97 Lu LUTÉTIUM
------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------

ACTINIDES

89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMÉRICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKÉLIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELÉVIUM	102 (259) No NOBÉLIUM	103 (262) Lr LAWRENCIUM
-----------------------------------	-----------------------------------	--	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

(1) Atomic weights of the elements 2013, Pure Appl. Chem., 88, 265-291 (2016)