



Programmmation
Electricité
Physique
Cours
Résumés
Analyse
Livres
Exercices
Contrôles Continus
Langues
Thermodynamique
Multimedia
Divers
Travaux Dirigés
Chimie Organique
Informatique
Optique
Diapo
Chimie
Corrigés
Mathématiques
Mécanique
Travaux Pratiques
Algèbre

POLYCOPIÉ

de

Cours de Chimie Minérale Descriptive

Faculté des Sciences
Université Chouaïb Doukkali

INTRODUCTION

Rappels et généralités

I - Configuration électronique des éléments chimiques

Elle obéit à 4 règles :

- Principe de stabilité
- Principe d'exclusion (Pauli)
- Règle de Klechkowski
- Règle de Hund

Orbitales atomiques : $\Psi_{n,l,m}$ $s = \pm \frac{1}{2}$ $0 < n \leq 7$

$\ell=0$	$\ell=1$	$\ell=2$	$\ell=3$
ns	np	nd	nf
1 OA	3 OA	5 OA	7 OA

m prend $2l + 1$ valeurs

II - La classification périodique (Mendeleïev)

II - 1 / Familles chimiques et périodes

18 colonnes : Eléments de même configuration électronique de la couche de valence

Familles ou groupes chimiques

7 lignes \rightarrow périodes (même valeur du nb quantique principal n)

II - 2/ Blocs

Ils sont au nombre de 4

- Bloc s : ns en cours de remplissage
Alcalins ns alcalino-terreux ns^2 hydrogène $1s^1$
- Bloc p : ss-couche np en cours de remplissage
 $ns^2 np^5$ halogènes
 $ns^2 np^6$ gaz rares (inertes)
-
- Bloc d : ss - couche (n-1) d, en cours de remplissage
éléments de transition (métaux)
- Bloc f : ss- couche (n-2) f en cours de remplissage
terres rares
4f : lanthanides 5f : actinides

III – Caractéristiques des éléments chimiques

III- 1/ Rayon (atomique, ionique, covalent)

Il diminue de gauche à droite le long d'une période.

Il augmente du haut vers le bas dans une colonne.

III- 2 / Energie d'ionisation (potentiel d'ionisation)

C'est l'énergie nécessaire à l'extraction d'un électron d'un atome à l'état gazeux :



Elle augmente de gauche à droite et de bas en haut.

III – 3 / Affinité électronique

C'est l'énergie dégagée lorsqu'un électron est capté par atome à l'état gazeux



III – 4 / Electronegativité

C'est la tendance que possède un atome à attirer un électron lorsqu'il est engagé dans une liaison

Pauling $\chi_F = 4$ $\chi_{Cs} = 0,9$

Chapitre I : Les éléments du bloc s

I / L'hydrogène

I.1 / Colonne 1 du tableau périodique

${}_1\text{H} \ 1s^1$ Il existe les composés

HCl, HNO₃ comme NaCl, KNO₃

Il se combine avec tous les éléments à l'exception des gaz rares.

I.2 / Composés de l'hydrogène

I.2.1/ Les hydrures

Nom donné à tous les composés de l'hydrogène

→ composés du carbone = hydrates de carbone

On définit même la valence d'un atome par le nombre d'atomes H auxquels il est lié.

3 états d'oxydation possibles :

$1s^0 \quad \text{H}^+ \quad \text{DO} : +1$

$1s^1 \quad \text{H} \quad \text{DO} : 0$

$1s^2 \quad \text{H}^- \quad \text{DO} : -1$

I.2.2/ Alliages

Avec les métaux / Sc, Ti, Cr, Ni, Pd

Comportement analogue à des alliages de deux métaux.

I.2.3/ Colonne 17

NaH CaH₂

NaF CaCl₂

Composés covalents avec les non métaux :

H₂O, CH₄, NH₃

I-3/ Propriétés de l'hydrogène : 3 isotopes

I-3-1/ H₂

- Gaz à température ambiante et P_{atm} / O₂, N₂ incolore inodore D= D air/14
- Sous très haute pression, il possède les propriétés d'un métal (tout H₂ présent dans la planète Jupiter est sous forme métallique).

I-3-2/ Caractéristiques chimiques

E_{h1} = 1312 KJ /mole

Cs : 376 KJ/mole

F : 2372KJ/mole

χ ≈ 2 Cs : 0,9

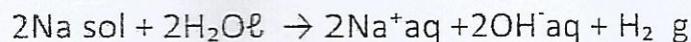
F : 4

Oxydé / éléments plus électronégatifs : H₂+Cl₂ → 2HCl

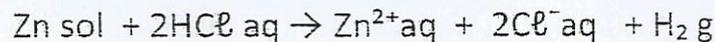
Réduit / éléments moins électronégatifs : 2Na + H₂ → 2NaH

I-3-3 /Préparation

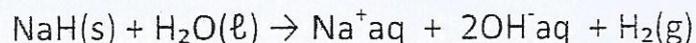
- Réaction d'un métal actif avec de l'eau :



- Réaction d'un métal moins actif avec un acide fort



- Réaction d'un hydruure de métal ionique avec l'eau :



- Décomposition de H₂O par électrolyse :



Rayon covalent : 0,0371 nm → liaison covalente forte

→ Enthalpie de dissociation de la liaison H-H : 435 KJ /mole

Une fraction : H₂(g) → étincelle 2 H_g très réactifs

Ils réagissent avec H₂O, le dégagement énergétique catalyse la suite de la dissociation → risque d'explosion (flamme)

II Les alcalins

II.1 Abondance

Sodium	Na	2,27 %	6 ^{ième}
Potassium	K	1,87%	7 ^{ième}
Autres éléments : ppm			

II.2 Propriétés :

II.2.1 / Propriétés physiques

- Rayon : ce sont les plus gros éléments de leur période
- E.I : Elle diminue du haut vers le bas → caractère réducteur de plus en plus important.
- Électronégativité la moins importante du T.P → électropositifs
- Points de fusion très faibles et diminuent de

Li	à	Cs
181		20° C
- Densité : $d < 1$, Ils flottent sur l'eau et Li même sur le pétrole
- Effet photo-électrique : Ils émettent des électrons sous l'effet d'une énergie lumineuse suffisante :
 - Cs et K → Cellules photoélectriques

Li de plus en plus utilisé pour des batteries (piles au lithium)

→ identification en spectroscopie de flamme (coloration caractéristique)

- Ions monovalents : diamagnétiques et incolores (sauf si l'anion est coloré : CrO_4^{2-} , MnO_4^-)
- La conductivité des solutions à concentration égale / $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$
Li⁺ plus hydraté que Cs⁺, sels de Li⁺ et Na⁺ hydratés
Sels de K⁺ peu Rb⁺ et Cs⁺
- Indice de coordination : NaCl : [6,6] Cs Cl : [8,8]

II-2 -2/ Propriétés chimiques

Minerais : aluminosilicates et halogènes (NaCl)

Configuration ns¹ : très réactifs

Métaux monovalents, malléables.

→ DO : 0 ne se rencontre pas naturellement (conservation sous pétrole)
(manipulation dangereuse)

Ils se ternissent très rapidement à l'air pour former des oxydes ou des nitrures pour le lithium

→ DO : +1 composés alcalin – autre élément

→ Grande différence d'électronégativité liaison ionique

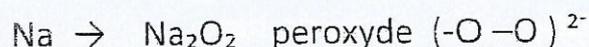
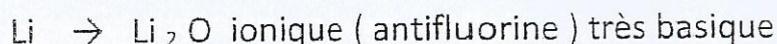
De Li à Cs, la réaction avec l'eau est de plus en plus violente



-Acido-basicité : Les hydroxydes sont des bases très fortes

NaOH est produit en grandes quantités par électrolyse de saumure ou par traitement de Na₂CO₃ avec de la chaux ou de l'oxyde ferrique.

La combustion des métaux conduit à l'oxyde

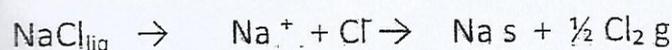


oxydants M = K, Rb, Cs → MO₂ superoxyde (O₂⁻) paramagnétiques, colorés

Les hydrures ioniques (salins)

Li H source de H₂ (électrolyse action sur H₂O)

Les alcalins sont les réducteurs les plus forts, pour les obtenir → électrolyse en bain fondu



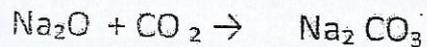
-Electronégativité :

$\chi < 1$ pour tous les éléments de la famille : Li 0.8 \rightarrow Cs 0.6

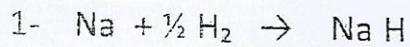
Les liaisons chimiques avec ces éléments sont toutes ioniques \rightarrow avec des non métaux

Corps composés : électrolytes

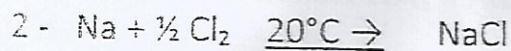
-Action des acides et oxacides :



-Réactivité : fonction de la différence d'électronégativité

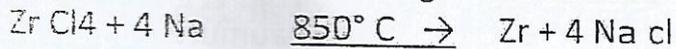


Ex d'application : décapage des métaux oxydés

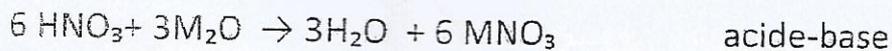
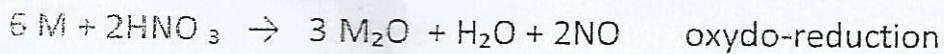


Grande affinité pour les halogènes

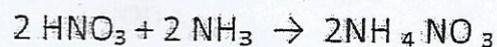
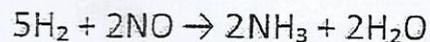
Ex d'application : métallurgie des métaux rares



-Réaction avec l'acide nitrique :

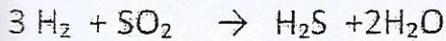
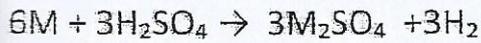
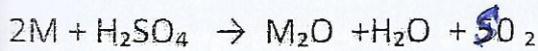


Mélange équimolaire : $10 \text{M} + 10 \text{HNO}_3 \rightarrow 10\text{MNO}_3 + 5 \text{H}_2$



Résumé : $16 \text{M} + 20\text{HNO}_3 \rightarrow \text{oxyde basique} \rightarrow 16\text{MNO}_3 + 2 \text{NH}_4\text{NO}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$

Réaction avec l'acide sulfurique :



Résumé : $8M + 5H_2SO_4 \rightarrow$ oxyde $\rightarrow 4M_2SO_4 + H_2S + 4H_2O$

III - Les alcalino-terreux

III - 1 Abondance :

Conservation métal sous pétrole

Mg, Ca constituants majeurs 8^{ième} 5^{ième} rangs 1.94 % 3.39%

Sr, abondance moitié de Ca

Be très peu abondant (béryl : silicate double de Be et Al

Mg dolomie Ca : calcite avec Cr₂O₃ émeraude)

Baryte : sulfates

III - 2 Propriétés

- Configuration électronique : ns²

DO : + I se dismute

DO : + II

M (E 1^{ère} ionisation) \rightarrow M⁺ (E 2^{ième} ionisation) \rightarrow M⁺⁺

- Electronégativité : Be Mg Ca Sr Ba Ra
1.40 1.25 0.95 0.9 0.8 0.8

Liaison covalente pour Be sauf avec O et F ionique

Liaison ionique pour Ca, Sr, Ba, Ra

Liaison ionique pour Mg avec O, F, Cl

covalente avec les autres métaux

- Avec les métaux : alliages

Mg a un domaine de miscibilité assez large \rightarrow solutions solides de substitution

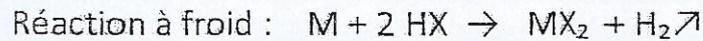
"Zical" Mg, Zn et Cu dissous dans Al

- Oxydo- réduction

-Réducteurs forts : $E_0 (M^{2+} / M^+) = -2 \rightarrow -3 \text{ V}$

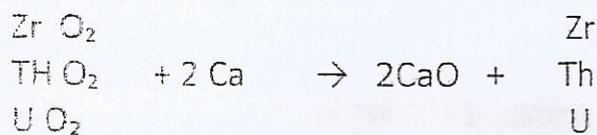
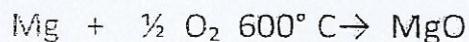
-Acides

$$* E_0 (H^+ / H_2) = 0 \text{ V}$$



Avec $\text{H}_2 \text{SO}_4$ dilué, formation de CaSO_4 insoluble (gypse) \rightarrow passivation (couche protectrice)

$$* \text{Oxygène : } E_0 (\text{O}_2 / \text{O}^{2-}) = 1,23 \text{ V}$$

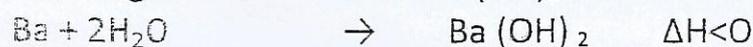
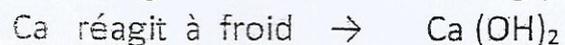


$$* E_0 (\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2) = -0,83 \text{ V}$$

Formation d'une couche protectrice :

Passivation qui diminue quand $Z \nearrow$

Be réagit à 100°C



-Acides oxydants :

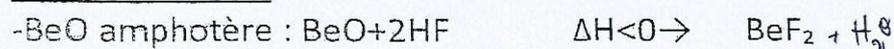
Attaque \pm facile à cause de la formation d'une couche protectrice

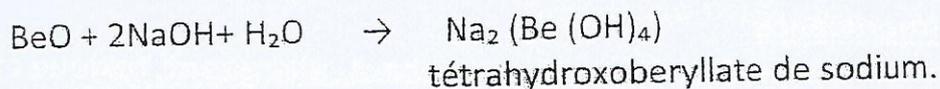
1) Oxydation \rightarrow oxyde basique \rightarrow neutralisation \rightarrow sel

$$E_0(\text{NO}_3^- / \text{NO}) = 0,96 \text{ V}$$

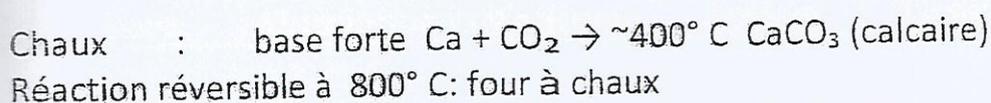
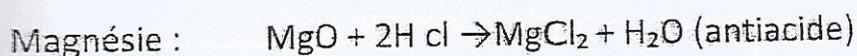
2) $\text{HNO}_3 \rightarrow$ mélanges de sels (nitrates du métal + nitrate d'ammonium)

-Acido-basité :





-Tous les autres oxydes sont basiques

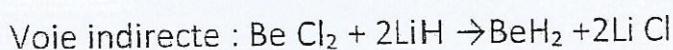


-Réactivité : Fonction de la différence d'électronégativité et de la chaleur d'atomisation des réactifs

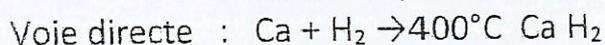
Avec des températures de réaction qui dépendent du réactif considéré.

*Grande réactivité avec les non-métaux pour Ca, Sr, Ba, Ra moindre pour Mg et faible pour Be.

*Avec H_2 : Be et Mg hydrures covalents

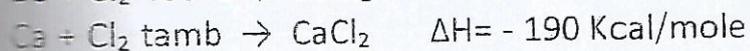
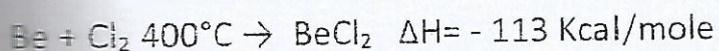


Ca à Ra hydrures ioniques

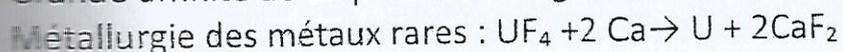


Réducteurs utilisés en métallurgie

*Avec Cl_2 $\Delta H_{\text{atom}} = 28,6 \text{ Kcal/mole}$ $\chi_{\text{Cl}} \sim 3$, la réactivité augmente avec Z (T diminue)



Grande affinité de Ca pour les halogènes



→ Masses volumiques très supérieures à celle des alcalins : 2000 à 5000 kg/m³ (alcalins 500 à 2000)

→ Coördinance 12 → Températures de fusion très supérieures à celles des alcalins > 700°C

-Importance

- Toxicité : Be est irritant, allergisant, toxique et cancérigène
- Mg et Ca : rôle de structure (squelettes, coquilles)
régulation de Na^+ et K^+
- Sr : n'est pas considéré toxique
- Be : découvert vers 1800
- Mg, Ca, Sr, Ba : isolés par électrolyse à la même époque
- Ra : Marie Curie

→ complexes dissociables à partir de Mg^{2+} ,
 Be^{2+} stable énergie des orbitales inoccupées trop élevée
(pas de complexes)

→ précipités de plus en plus insolubles avec SO_4^{2-} et CO_3^{2-} .

Chapitre II : Eléments du bloc p

I/13 ème colonne : Famille du bore

B Bore	Al Aluminium	Ga Gallium	In Indium	Tl Thallium
------------------	------------------------	----------------------	---------------------	-----------------------

* Importance naturelle :

- Al représente 8,3% des constituants de la lithosphère

* Importance industrielle :

- L'aluminium est un métal léger, bon conducteur, peu oxydable et peu coûteux.

- L'alumine (avec la chaux et la silice) intervient dans la fabrication des ciments.

I/1) Propriétés physiques

2 groupes distincts : B d'une part et Al, Ga, In et Tl d'autre part.

- **B** : ΔH_{gaz} élevé $\uparrow \Rightarrow$ structure covalente macromoléculaire : les atomes de B sont disposés régulièrement selon un réseau 3D avec des liaisons fortes obtenues par mise en commun (covalence) des électrons entre chacun des atomes.

- **Al, Ga, In et Tl** : Valeurs quelconques compatibles avec l'état métallique.
Aucune conclusion structurale, car ce sont des métaux

\Rightarrow Températures de changement d'état (fusion et ébullition) :

	B	Al	Ga	In	Tl	Unité
Tf	2300	660	29,78	156,4	302	°C
Teb	2550	2327	2403	2000	1457	°C

\Rightarrow Ce sont donc des solides à température ordinaire, pour Ga possibilité de surfusion \Rightarrow donc possibilité d'être un liquide à température ordinaire.

\Rightarrow Dans tous les cas, $\Delta H_{\text{gaz}} \equiv \Delta H_{\text{atom}}$. car métal, donc pas de molécules, ou structure macromoléculaire.

I/2) Propriétés chimiques

Structure électronique : $ns^2 np^1$

I/ 2-1) **Degrés d'oxydation** : degrés d'oxydation théoriques maximum et intermédiaire.

D.O. - V : DO négatif et ionisation impossible à cause du caractère électron-donneur exclusif des métaux pour Al à Tl. Il n'est jamais observé pour le B.

D.O. + III : DO positif maximum possible.

D.O. + I : DO positif intermédiaire possible surtout qd $Z \nearrow$ car les états s et p se distinguent alors suffisamment d'un pt de vue énergétique d'autant plus que la sous-couche n-1 d vient s'intercaler entre les deux.

E.I.	B	Al	Ga	In	Tl	Unité
1ère ionis.	191	138	138	133	141	kcal/mole
2ème ion.	580	434	435	387	471	kcal/mole
3ème ion.	874	656	705	643	685	kcal/mole
4ème ion.	5798	2583	1471	1333	1165	kcal/mole

(Les valeurs acceptables sont généralement ≈ 100 Kcal/mole)

\Rightarrow Eléments trivalents (stœchiométrie théorique : $AlCl_3$, etc...) ou monovalents (Tl_2O).

\Rightarrow Tendance aux cations qd Z augmente pour le D.O. intermédiaire : 1 seul électron à arracher.

I/ 2-2) Electronegativité :

	B	Al	Ga	In	Tl
χ_{+III}	1,95	1,65	1,75	1,60	1,60
χ_{+I}					1,20

3 groupes distincts : $B \Leftrightarrow Al, Ga$ et $In \Leftrightarrow Tl^{+I}$

B = semi-métal $\Rightarrow \chi \approx 2$ par contre,

Al à Tl = métaux $\Rightarrow \chi < 2$.

- Ionicité des liaisons :

- Liaisons de type covalent \Rightarrow c'est le cas du D.O. +III en général, car χ est trop élevé.
- Liaisons de type ionique \Rightarrow dans le cas du D.O. +III, c'est exceptionnel, seulement avec F pour le bore et avec O et F pour les autres éléments.
- Liaisons de type ionique \Rightarrow c'est le cas du D.O. +I (Tl uniquement) avec les éléments dont le $\chi > 2,4$ (moitié des non-métaux)

I/ 2-3) Acido-baslicité des oxydes :

- Amphotères pour le D.O. +III : avec évolution de B_2O_3 (plutôt acide) jusqu'à In_2O_3 (plutôt basique).

$2 B_2O_3 + 2 NaOH \xrightarrow{(T \text{ amb})} Na_2B_4O_7 + H_2O$ tétraborate de sodium	$B_2O_3 + 6 HF \xrightarrow{(\text{à chaud})} 2 BF_3 + 3 H_2O$
$B_2O_3 + 2 NaOH \xrightarrow{(1000^\circ C)} 2 NaBO_2 + H_2O$ monoborate ou métaborate de sodium	
$Al_2O_3 + 2 NaOH + 3 H_2O \xrightarrow{(160^\circ C)} 2 Na[Al(OH)_4]$ tétrahydroxoaluminate de sodium	$Al_2O_3 + 6 HCl \longrightarrow 2 AlCl_3 + 3 H_2O$
Ga_2O_3 et Tl_2O_3 réagissent comme Al_2O_3	Ga_2O_3 et Tl_2O_3 comme Al_2O_3
In_2O_3 ne réagit qu'avec les bases fondues...	In_2O_3 réagit comme Al_2O_3

- Basiques pour le D.O. +I : Tl_2O

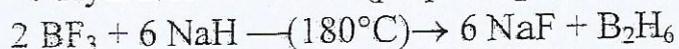
$Tl_2O + NaOH \longrightarrow$ pas d'action <i>il n'y a pas de réaction acide</i>	$Tl_2O + H_2SO_4 \xrightarrow{(T \text{ ord})} Tl_2SO_4 + H_2O$
--	---

I/3) Réactivité : fonction de $\delta\chi$ et de ΔH_{atom} ou ΔH_{gaz} (2 grandeurs équivalentes dans cette famille).

I/3-1) Avec les non-métaux :

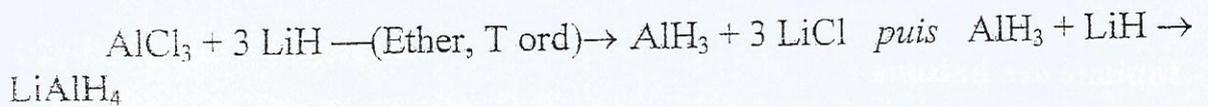
$\Rightarrow H_2 : \Delta H_{atom} = 52 \text{ kcal/mol}$ et $\chi_{H^1} = 1,95$

\Rightarrow Hydrures covalents (préparés par voie indirecte) :



* Le diborane : une nouvelle chimie "organique", par analogie avec les alcanes...

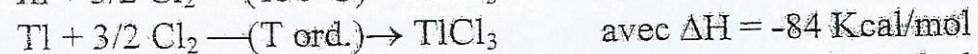
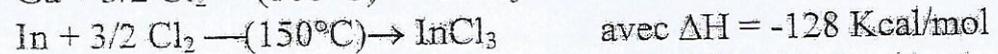
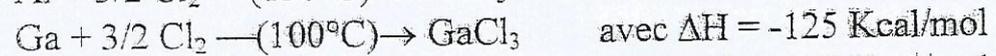
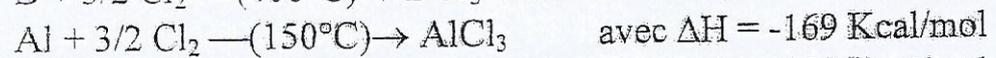
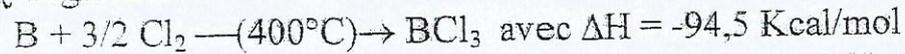
* La molécule d'hydrure de bore existe réellement sous la forme du dimère B_2H_6 et non pas sous celle du monomère BH_3 .



* Hydrure mixte de lithium et d'aluminium.

Réactions identiques avec GaCl_3 , InCl_3 et TlCl_3 .

$\Rightarrow \text{Cl}_2 : \Delta H_{\text{atom}} = 28,6$ et $\chi_{\text{Cl}^-} = 3,10 \Rightarrow$ la réactivité augmente qd Z augmente car $\delta\chi$ augmente.



usqu'au DO max = DO +III, car le chlore est un oxydant très énergique

* Caractère d'acide de Lewis et peuvent donner des réactions de neutralisation avec les bases de Lewis.

I/3-2) Avec les métaux :

\Rightarrow Al à Tl : pas de composés chimiques \Rightarrow des **alliages** avec un domaine de miscibilité assez étendu.

* Le "**Duralumin**" = Al 94%, Cu 4%, Mg 0,6%, Mn 0,6%, Si 0,6%, densité = 2,65, c'est faible, donc application en aéronautique.

\Rightarrow Cas du **bore** : il diffuse dans les métaux en donnant des composés de formules variables = les **borures**.

* Ce sont des semi-conducteurs réfractaires et d'une très grande dureté.

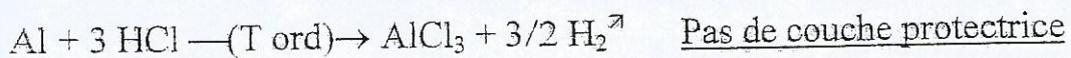
I/4) Potentiels redox et oxydoréduction :

I/4-1) Potentiels redox E_0 :

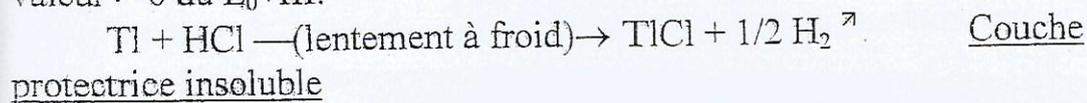
	B	Al	Ga	In	Tl	Unité
$E_0(\text{M}^{3+}/\text{M}^0)$	-0,73	-1,67	-0,52	-0,34	+0,72	volt (V)
$E_0(\text{M}^+/ \text{M}^0)$					-0,34	volt (V)

* **Rq** : Al possède un caractère réducteur aussi fort que les métaux alcalino-terreux.

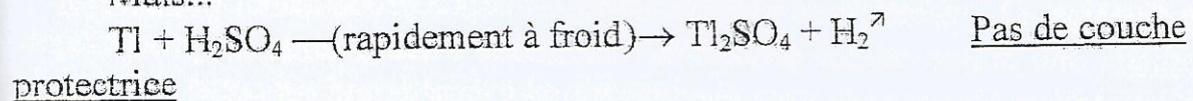
I/ 4-2) **Acides réducteurs** : $H^+ / \frac{1}{2} H_2$ ($E_0 = 0V$) : réaction rapide à froid, sauf si couche protectrice...



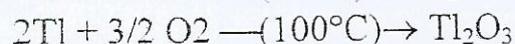
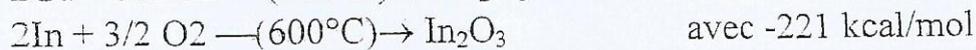
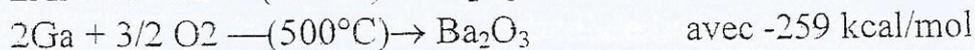
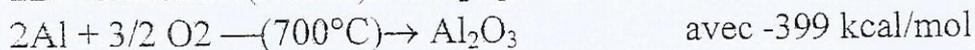
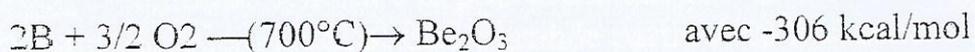
Dans le cas du Tl, la réaction s'arrête au sel de thallium +I du fait de la valeur > 0 du E_{0+III} .



Mais...

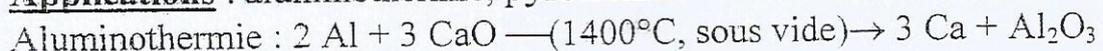


I/ 4-3) **Avec l'oxygène** : $\frac{1}{2} O_2 / O^{2-}$ ($E_0 = +1,23V$) : réaction à chaud.



Avec de l'Al finement divisé, la réaction vite explosive, démarre très facilement.

Applications : aluminothermie, pyrotechnie.



* **Conséquence** : La très grande affinité du B et de l'Al pour l'oxygène fait que leurs minerais sont des oxydes et que pour leur réduction, la voie électrolytique est la seule praticable dans l'industrie.

I/ 4-4) **Avec l'eau** : H_2O / OH^- ($E_0 = -0,83V$) : seul Al devrait réagir à froid pour donner un hydroxyde.

Mais pas d'action à cause de la formation d'une couche protectrice d'alumine.

* Tous réagissent à chaud, couple de l'oxygène, pour donner l'oxyde M_2O_3 .

I/ 4-5) **Acides oxydants** : $\frac{1}{2} O_2 / O^{--}$:

Action prévisible, mais les produits obtenus en fin de réaction dépendent de l'acido-basicité des produits intermédiaires :

Avec HNO_3 : le bore \Rightarrow acide borique : H_3BO_3

le thallium \Rightarrow nitrate : $Tl(NO_3)_3$

l'aluminium \Rightarrow pas de réaction car passivation

Avec H_2SO_4 concentré, réagit à chaud sur l'aluminium

Application : Le principe de la passivation est mis à profit dans l'aluminium anodisé : une mince couche protectrice d'alumine très uniforme est produite par une oxydation obtenue par voie électrolytique à l'anode qui est constituée par la pièce à traiter.

I/5) **Résumé** :

- Minerais :

\Rightarrow **Ga, In et Tl**, sont généralement des sous-produits de l'extraction du Zn et de l'Al.

\Rightarrow **B** : borax : $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ = tétraborate de sodium décahydraté.

\Rightarrow **Al** : bauxite (du nom du village des Baux) : de couleur rouge, c'est un mélange d'alumine dihydratée, $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ (qui est de couleur blanche lorsqu'elle est pure) + 10 à 20% d'oxydes de fer Fe_2O_3 (qui donnent sa couleur rouge à la bauxite) + 2 à 12% de silice, SiO_2 + 4% d'oxyde de titane, TiO_2 .

- On trouve aussi l'aluminium dans la cryolithe, $AlF_3 \cdot 3NaF$, les aluminosilicates, les argiles, le kaolin, et aussi, sous forme de silicates et phosphates complexes dans les topazes et les turquoises.

- L'alumine est une roche très dure, parfois incolore = le corindon, ou colorée en présence d'impuretés : rouge : le rubis, bleu : le saphir et vert : l'émeraude.

- L'émeri est de l'alumine en très petits fragments, au fort pouvoir abrasif, colorés en brun ou en noir par de l'oxyde de fer \Rightarrow toile émeri.

Chapitre II : Eléments du bloc p

II/14 ème colonne : Famille du carbone

C Carbone	Si Silicium	Ge Germanium	Sn Etain	Pb Plomb
---------------------	-----------------------	------------------------	--------------------	--------------------

II/1) Abondance

* Le **Carbone** existe à l'état natif : le charbon, le graphite et le diamant
Il existe aussi sous formes combinés : pétrole, gaz naturel et toutes les roches calcaires (carbonates).

* Les autres éléments n'existent que sous formes combinées :

- le sable (silice = dioxyde de silicium),
- la cassitérite (dioxyde d'étain),
- la galène (sulfure de plomb).

- Carbone :

- charbon : combustible fossile le plus anciennement connu
- carbonates de calcium, le calcaire : grande partie de la lithosphère et des organismes vivants
- dioxyde, en proportion très faible dans l'atmosphère mais impact très important en effets divers (effet de serre).
- * chimie organique : monde inerte (pétrole, matières plastiques, ...) ou celle du monde vivant (végétaux et animaux) : éléments constitutifs de la vie.

* variétés naturelles du carbone : le graphite et le diamant

- **Silicium** : silex = cailloux (granit) : le 2^{ème} sur terre après l'oxygène (27% de la lithosphère) : rôle très important dans l'industrie électronique

la silice (le sable) avec l'alumine et la chaux intervient dans la fabrication des ciments.

- Germanium :

utilisé auparavant comme semi-conducteur à l'état solide : mauvaise tenue à l'échauffement.

- **Etain** : depuis l'âge préhistorique du bronze, le plus ancien des alliages (étain + cuivre).

- **Plomb** : avec l'étain, il donne la soudure des électriciens et des plombiers.

II/2) Propriétés physiques

II/2-1) Enthalpies de gazéification : $\Delta H_{\text{gaz}} \approx \Delta H_{\text{atom}}$

	C	Si	Ge	Sn	Pb	Unité
ΔH_{gaz}	170 et 171	105	88	71	44	kcal/mole

* 2 groupes distincts : C, Si, Ge = non métaux et Sn, Pb = métaux

- C, Si, Ge : ΔH_{gaz} élevé $\uparrow \Rightarrow$ structure covalente macromoléculaire avec pour le Carbone deux variétés allotropiques de cristallisation : **diamant** et **graphite**

- Sn, Pb : état métallique.

	C	Si	Ge	Sn	Pb	Unité
Tf		1420	959	232	327	°C
Teb		2477	2830	2687	1755	°C

Rq : Pour le carbone, sublimation à 3466°C.

II/2-2) Structure et conductivité

\Rightarrow Ce sont donc des solides à température ambiante.

$\Rightarrow \Delta H_{\text{gaz}} \equiv \Delta H_{\text{atom}}$: métal, donc pas de molécules

C graphite : hexagonal : semi métal C diamant CFC isolant

Si et Ge semi-conducteur

Sn et Pb métaux

II/3) Propriétés chimiques :

Structure électronique $ns^2 np^2$

II/ 3-1) **Degrés d'oxydation** : degrés d'oxydation théoriques maximum et intermédiaire.

D.O. - IV : DO négatif possible pour les non-métaux de la famille.

D.O. - I : DO négatif intermédiaire, le carbone.

D.O. + IV : DO positif max possible.

D.O. + II : DO positif intermédiaire possible surtout qd $Z \nearrow$

Rq : DO + IV et - IV \Rightarrow fonction de la valeur de χ :

* $\chi < 2 \Rightarrow$ seul le DO positif est permis, les métaux sont exclusivement donneurs.

* $\chi > 2 \Rightarrow$ le DO négatif pour les non métaux accepteurs.

II/ 3-2) Energie d'ionisation

E.I.	C	Si	Ge	Sn	Pb	Unité
1 ^{ère} ionis.	260	188	182	169	171	kcal/mole
2 ^{ème} ionis.	562			335	346	kcal/mole
3 ^{ème} ionis.	1104					kcal/mole
4 ^{ème} ionis.	1487					kcal/mole
5 ^{ème} ionis.	9039					kcal/mole

* tétravalents (stoechiométrie théorique : CH_4 , SiO_2 , etc.) ou divalents (PbO).

* Faible tendance à donner des cations même qd $Z \nearrow$ augmente.

II/3-3) Electronegativité :

	C	Si	Ge	Sn	Pb
χ_{+IV}	2,50	1,90	1,90	1,75	1,60
χ_{+II}				1,40	1,25
χ_{-IV}	2,15				
χ_{-I}	2,40				

3 groupes distincts : C \Leftrightarrow Si et Ge \Leftrightarrow Sn^{+II} et Pb^{+II}

* **Ionicité des liaisons** (engagées avec des non-métaux) :

- D.O. + IV \Rightarrow caractère covalent prédominant.
- D.O. + II \Rightarrow caractère ionique plus marqué surtout qd Z \nearrow :

* DO négatifs, carbone...

- D.O. - IV \Rightarrow caractère covalent, sauf vis à vis des métaux alcalins et alcalino-terreux.
- D.O. - I \Rightarrow caractère ionique encore plus marqué vis à vis des métaux alcalins et alcalino-terreux .

Ex : CaC₂ : Tf = 2300°C, k (T > 200°C) = 2,04 S/cm

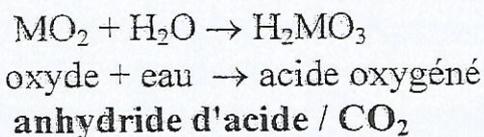
II/3-4) Acido-basicité des oxydes :

Caractère allant de acide vers basique qd Z \nearrow et D.O. \searrow

- * C +IV \Rightarrow CO₂ : oxyde acide = anhydride de l'acide carbonique.
- * Si +IV \Rightarrow SiO₂ : oxyde amphotère acide.
- * Ge, Sn et Pb +IV \Rightarrow GeO₂, SnO₂ et PbO₂ : oxydes amphotères.
- * Sn et Pb +II \Rightarrow SnO et PbO : oxydes amphotères basiques

$\text{GeO}_2 + 2 \text{NaOH} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $\text{Na}_2\text{Ge}[(\text{OH})_6]$ hexahydroxogermanate de sodium	$\text{GeO}_2 + 4 \text{HCl} \longrightarrow \text{GeCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
$\text{SnO}_2 + 2 \text{NaOH} \xrightarrow{\text{fusion}} \text{Na}_2\text{SnO}_3$ stannate de sodium	$\text{SnO}_2 + 4 \text{HI} \xrightarrow{(95^\circ\text{C})} \text{SnI}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
$\text{PbO}_2 + \text{CaO} \xrightarrow{(200^\circ\text{C})} \text{CaPbO}_3$ plombate de calcium	$\text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{(\text{T ord})} \text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
	$\text{PbO} + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Rq: * Les **oxydes covalents** ont un **caractère acide** ne s'exprimant qu'en solution :



Rq : Le monoxyde de carbone CO n'est pas un anhydride d'acide car il ne réagit pas avec l'eau, dans les conditions normales.

III/ 3-5) Réactivité :

- La réactivité avec les non-métaux \nearrow qd $Z \nearrow$ (car $\Delta\chi \nearrow$)
- La réactivité avec les métaux \searrow qd $Z \nearrow$ (car $\Delta\chi \searrow$)

→ Non-métaux :

- Avec H_2 :

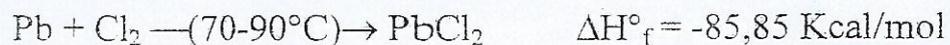
* Carbone \Rightarrow Carbures d'hydrogène (covalents)
composés faciles à décomposer à chaud.



* Autres éléments \Rightarrow Hydrures covalents : préparés par voie indirecte

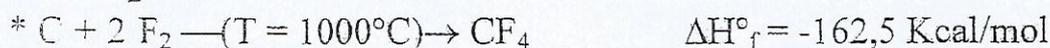


- Avec Cl_2 : $C + 2 Cl_2 \xrightarrow{(T \uparrow \uparrow)} \text{pas de } CCl_4$



Anomalie : Cl est très oxydant et devrait donner le DO max, mais $PbCl_4$ est instable et commence à se décomposer dès $15-20^\circ C$.

- Avec F_2



→ Avec les Métaux :

- C \Rightarrow Carbures.

* ioniques, si χ du métal est $< 1,05$ (alcalins et alcalino-terreux : carbure de calcium, CaC_2 générateur d'acétylène, C_2H_2).

* Sinon, carbures interstitiels (insertion à chaud d'atomes de C dans le réseau cristallin du métal) : alliages

C-Fe : fer doux, aciers, fontes avec [C] toujours $< 10\%$ (solutions solides si [C] compris entre 0,1 et 5 %).

- semi-métaux **Si** et **Ge**, même si on appelle les composés obtenus siliciures ou germaniures, alliages avec un domaine de miscibilité assez étendu.

- métaux **Sn** et **Pb** : alliages avec un domaine de miscibilité très étendu.

Pb-Sn = miscibilité totale, "soudure" azéotrope : composition définie, point de fusion fixe.

II/4) Oxydoréduction :

Potentils redox E_0 :

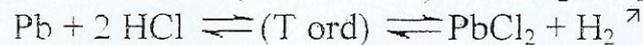
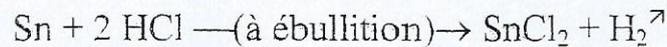
	C	Si	Ge	Sn	Pb	Unité
$E_0(M^{4+}/M^0)$	0,21	-0,86	-0,15	0,00	1,57	volt (V)
$E_0(M^{2+}/M^0)$			-0,23	-0,14	-0,13	volt (V)

⇒ **Ac. réducteurs** : couple (H^+ / H_2) avec $E_0 = 0$ V

→ C : Pas de réaction

→ Si ou Ge : couche protectrice de SiO_2 ou GeO_2 insoluble dans HCl.

→ Sn et Pb :



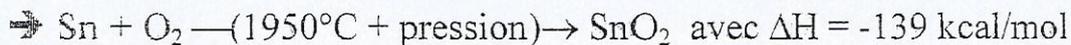
* Le dichlorure de plomb est très peu soluble en milieu chlorhydrique => réaction limitée.

* Dégagement caractéristique de dihydrogène.

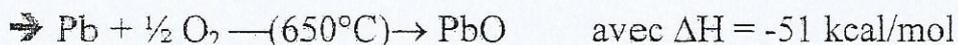
⇒ **Oxygène** : couple (O_2 / O^{2-}) avec $E_0 = +1,23$ V : oxydation directe à haute température.



- La couche protectrice de dioxyde de silicium perturbe la réactivité.



- Ce qui explique que Sn soit souvent qualifié d'inoxidable...

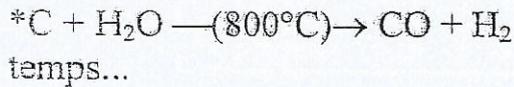


- Action superficielle seulement à froid

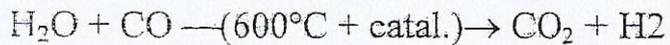
⇒ **Eau** : couple (H_2O / OH^-) avec $E_0 = -0,83$ V

→ Seul, Si devrait réagir à froid, mais pas d'action du fait de la formation d'une couche protectrice de silice SiO_2 .

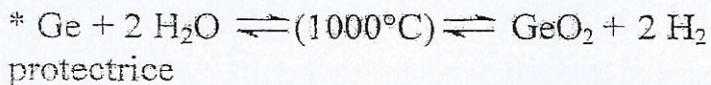
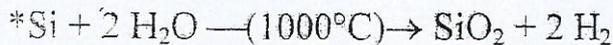
→ Tous réagissent à chaud pour donner l'oxyde.



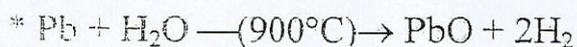
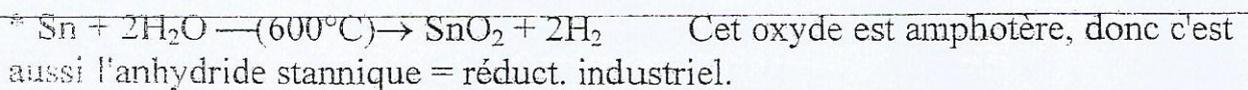
puis dans un deuxième



Fabrication du "gaz à l'eau"



Formation d'une couche

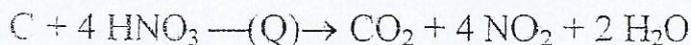


Attaque rapide et totale, mais à une température anormalement élevée : présence d'une couche initiale d'oxyde qui protège le métal.

⇒ **Acides oxydants** : couples ($\text{O}_2 / \text{O}^{2-}$) et ($\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$)

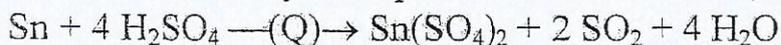
* Les produits obtenus en fin de réaction varient selon le corps simple considéré ⇒ oxyde acide (C ou Si) ou oxyde amphotère (Ge ou Sn) ou oxyde basique (Pb).

→ C : on obtient un oxyde acide, CO_2 , qui donne un dégagement gazeux et donc pas de réaction secondaire.



→ Si, Ge et Pb : formation d'une couche protectrice d'oxyde, donc peu ou pas d'attaque.

→ Sn : on obtient un oxyde amphotère et donc à la fin, des sels de Sn+IV.



CHAPITRE II :ELEMENTS DU BLOC P

III/ 15 ème colonne

N Azote	P Phosphore	As Arsenic	Sb Antimoine	Bi Bismuth
-------------------	-----------------------	----------------------	------------------------	----------------------

- Abondance naturelle : L'azote représente 80% de l'air.
- Importance:
 - L'azote se trouve aussi dans les acides aminés, les bases organiques et les déchets organiques.
 - L'azote et le phosphore, sous forme minérale combinée (nitrates, ammoniacque, phosphates) sont les engrais de base de l'agriculture.
Le nitrate d'ammonium (ammonitrate) est un explosif puissant.
 - Le phosphore se trouve sous la forme de phosphates, d'origine minérale (apatite : $3Ca_3(PO_4)_2$, CaF_2 ou $CaCl_2$) ou organique (guano : déjections d'oiseaux), et que,
 - Le phosphore participe à la balance phosphocalcique, au cycle énergétique basé sur l'ATP, etc. Sous forme organique, le phosphore est à la base de nombreux pesticides (organophosphorés).
 - Les phosphates et polyphosphates présents (de moins en moins) dans les détergents sont la cause de l'eutrophisation des lacs.
- L'arsenic se trouve dans l'arséniosulfure de Fe II. L'anhydride arsénieux (As_2O_3) est un poison violent.
- L'antimoine dans le sulfure d'antimoine III.
- Les dérivés de Sb et As ont une activité antiparasitaire.
- Le bismuth dans la bismuthine : sulfure de bismuth III.
- Les nitrates de bismuth en association avec la magnésie (magnésie bismurée) : rôle de protection de la muqueuse gastrique.

III/1/ CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

1) -Enthalpies de gazéification :

	N	P blanc	As jaune	As gris	Sb	Bi	Unité
ΔH_{gaz}	1,5	17	35	41	63	48	kcal/mole

3 groupes différents : N ; P, As ; Sb et Bi

N: $\Delta H_{\text{gaz}} \downarrow \Rightarrow$ structure covalente moléculaire

P et As : $\Delta H_{\text{gaz}} \approx \Rightarrow$ structure covalente polyatomique : molécules tétra-atomiques, P_4 et As_4 , associées entre elles.

Sb et Bi : état métallique

2) Températures de changement d'état :

	N	P	As	Sb	Bi	Unité
Tf	-210	44	(817)	630	271	°C
Teb	-196	280		1440	1420	°C
Tsublim			633			°C

3) Densité :

$d_{\text{calc}} (N_2) = 2 \times M / 29 = 0,97$ (avec $M = 14$), $d_{\text{exp}} (20^\circ\text{C}) = 0,967$.

R_d : Corps simple : diazote :

- force de liaison interatomique (intramoléculaire) considérable : 225 kcal/mole

- force d'interaction intermoléculaire très faible : 1,5 kcal/mole.

4) Degrés d'oxydation

Structure électronique : $ns^2 np^3$

D.O. - III : DO négatif pour les non-métaux de la famille.

D.O. + V : DO positif possible.

D.O. + III : DO positif intermédiaire lorsque $n \nearrow$

E.I.	N	P	As	Sb	Bi	Unité
1 ^{ère} ionis.	335	254	226	199	168	kcal/mole
2 ^{ème} ion.	683				385	kcal/mole
3 ^{ème} ion.	1094				590	kcal/mole
4 ^{ème} ion.	1786				1040	kcal/mole
5 ^{ème} ion.	2256				1284	kcal/mole
6 ^{ème} ion.	12727				2025	kcal/mole

5) Electronégativité :

	N	P	As	Sb	Bi
$\chi+V$	2,95	2,15	2,05	2,00	2,00
$\chi+IV$	2,95				
$\chi+III$	2,90	1,95	1,90	1,90	1,90
$\chi+II$	2,90				
$\chi+I$	2,85				
$\chi-III$	2,80	1,55			

- Ionicité des liaisons :

- D.O. +V ou +III : \Rightarrow caractère covalent prédominant
- D.O. -III \Rightarrow caractère ionique possible avec N seulement si combiné avec des éléments/alcalins et alcalino-terreux).

III/2) Acido-basicité des oxydes: évolution progressive du caractère acide au caractère amphotère basique quand $n \nearrow$ (avec $\chi O^{-II} = 3,50$).

1) N :

- N_2O (DO +I) : protoxyde d'azote ou gaz hilarant = utilisé en anesthésie.
 - NO (DO +II) : monoxyde d'azote = Système Nerveux Central
 - NO_2 (DO +IV) : dioxyde d'azote = polluant
 - N_2O_3 (DO +III) : anhydride de l'acide nitreux HNO_2 .
 - N_2O_5 (DO +V) : anhydride de l'acide nitrique HNO_3 .
- \Rightarrow Ce sont des oxydes covalents indifférents ou acides.

2) P et As :

- P_4O_{10} (DO +V) : anhydride de l'acide ortho-phosphorique H_3PO_4 .
- P_4O_6 (DO +III) : anhydride de l'acide phosphoreux H_3PO_3 .
- As_4O_6 (DO +III) : anhydride de l'acide arsénieux H_3AsO_3 .

3) Sb et Bi :

- Sb_4O_6 (DO +III).
- Bi_2O_3 (DO +III).

amphotères

$Sb_4O_6 + 4 KOH + 6 H_2O \longrightarrow 4 K[Sb(OH)_4]$ antimonite ou tétrahydroxoantimonate de potassium	$Sb_4O_6 + 12 HCl \longrightarrow 4 SbCl_3 + 6 H_2O$
$Bi_2O_3 + 2 NaOH + 3 H_2O \longrightarrow 2 Na[Bi(OH)_4]$ bismuthite ou tétrahydroxobismuthate de sodium	$Bi_2O_3 + 3 H_2SO_4 \text{ (T amb)} \longrightarrow Bi_2SO_4 + 3H_2O$

III/3) Réactivité :

	N	P _{blanc}	As _{jaune}	Sb	Bi	Unité
ΔH_{atom}	113	79	69	63	48	kcal/mole

$\Delta H_{\text{atom}} = \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dissoc}}$ pour une molécule diatomique

Ex : pour N_2 , $\Delta H_{\text{atom}} = \frac{1}{2}(225,2) = 112,6$ kcal/mole

1) Réactivité avec les non-métaux/ \nearrow qd n \nearrow (car $\delta\chi \nearrow$ et $\Delta H_{\text{atom}} \searrow$)

-Avec H_2 : $\Delta H_{\text{atom}} = 52$ kcal/mol et $\chi(H^{-1}) = 1,95$ ou $\chi(H^{+1}) = 2,10$

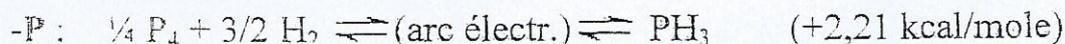
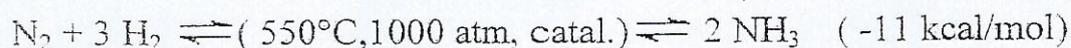
-hydrures :

: -avec l'azote = nitrures, synthèse par voie directe dans certaines conditions (rendements très faibles)

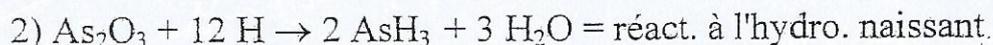
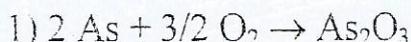
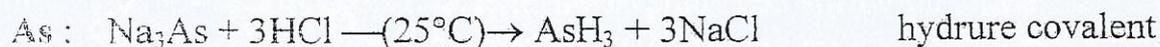
Pour le phosphore $\chi H = \chi P$

- Dans tous les cas : $\delta\chi \searrow \Rightarrow$ composés covalents : hydrures par voie indirecte..

- Azote : Synthèse de l'ammoniac (réversible)



-As, Sb ou Bi : pas de réaction, voie indirecte :

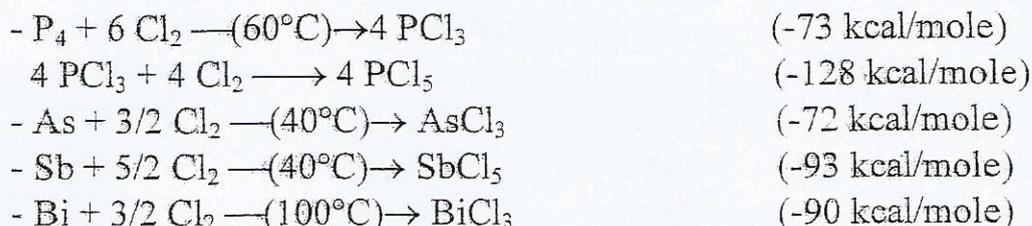


Rq : l'hydrure d'arsenic est très peu stable (affinité faible)

-Avec Cl_2 : $\Delta H_{\text{atom}} = 28,6$ et $\chi(Cl^{-1}) = 3,10 \Rightarrow$ réactivité augmente qd Z \nearrow , car la différence des électronégativités augmente aussi.

- Azote : le chlorure d'azote est très peu stable, donc synthèse indirecte dans des conditions de température particulières.

-Autres éléments de la colonne



2) Réactivité avec les métaux :

- Avec N et P : ioniques (nitrures) ou covalents (nitrures et phosphures).

- Nitrures, beaucoup de composés de type interstitiels.

- Alliages métalliques (aciers cémentés Fe_4N = très grande dureté).

- As, Sb et Bi : Alliages nombreux :

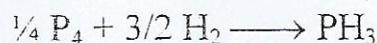
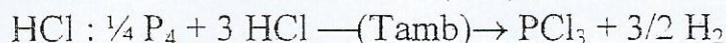
$Pb_x As_y$, $Sb_x Bi_y$; Bi Cd Co

III/4) Oxydo-réduction :

Potentiel redox E_0 :

	N	P	As	Sb	Bi	Unité
$E_0(M^{5+}/M^0)$	1,25	-0,49	0,38		1,03	volt (V)
$E_0(M^{3+}/M^0)$	1,45	-0,50	0,25	0,21	0,32	volt (V)
$E_0(M^0/M^{3-})$	0,27	0,06				volt (V)

- Avec les acides réducteurs : $1/2 H_2 / H^+$ (0 V) : seul P devrait réagir :

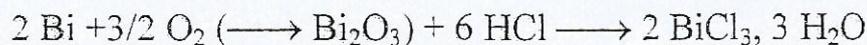


équation bilan : $1/2 P_4 + 3 HCl \xrightarrow{(T_{amb})} PCl_3 + PH_3$

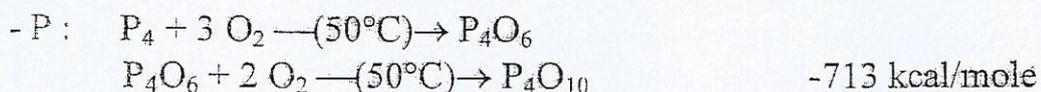
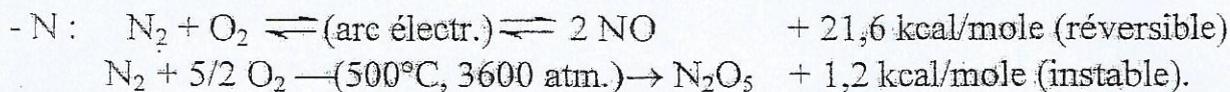
milieu réducteur.

Même réaction bilan avec HBr, suivie de : $HBr + PH_3 \rightarrow PH_4Br$

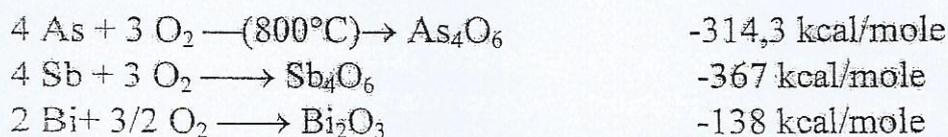
-Rq : Bi réagit, seulement s'il est oxydé



- Oxygène : $\frac{1}{2} \text{O}_2 / \text{O}^{2-}$ (+1,23V)



- As, Sb et Bi :



- Avec les acides oxydants $\frac{1}{2} \text{O}_2 / \text{O}^{2-}$: on distingue 2 groupes :

- N : pas d'action car son potentiel normal E_0 est $> 1,23 \text{ V}$.

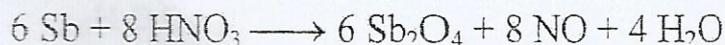
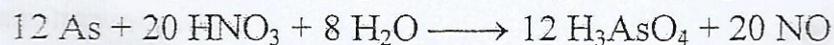
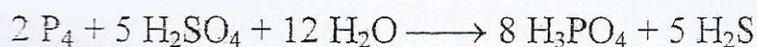
- P, As, Sb et Bi : 2 étapes

formation - Oxyde acide avec P.

- Oxyde amphotère dont l'acidité \searrow de As à Bi.

évolution - caractère acide prédominant : oxydes ou acides oxygénés si action sur H_2O .

- caractère basique prédominant : sels.

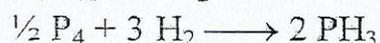
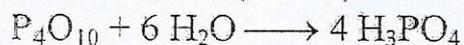
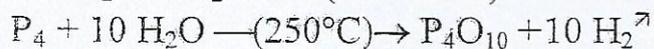


oxyde mixte III et IV ne réagit pas avec l'eau

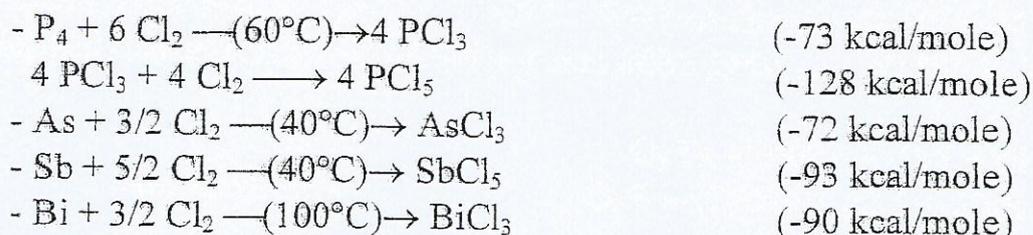
- Bi : sels de Bi^{+III}



- $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ (-0,83 V) : action possible à chaud.



-Autres éléments de la colonne



2) Réactivité avec les métaux :

-Avec N et P : ioniques (nitrures) ou covalents (nitrures et phosphures).

-Nitrures, beaucoup de composés de type interstitiels.

-Alliages métalliques (aciers cémentés Fe_4N = très grande dureté).

- As, Sb et Bi : Alliages nombreux :

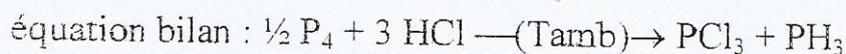
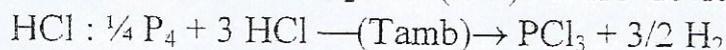
$Pb_x As_y$, $Sb_x Bi_y$; Bi Cd Co

III/4) Oxydo-réduction :

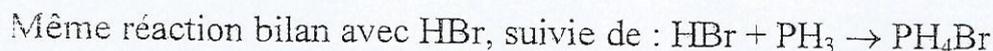
Potentiels redox E_0 :

	N	P	As	Sb	Bi	Unité
$E_0(M^{5+}/M^0)$	1,25	-0,49	0,38		1,03	volt (V)
$E_0(M^{3+}/M^0)$	1,45	-0,50	0,25	0,21	0,32	volt (V)
$E_0(M^0/M^{3-})$	0,27	0,06				volt (V)

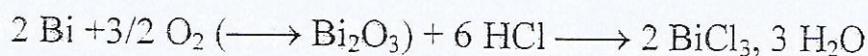
-Avec les acides réducteurs : $1/2 H_2 / H^+$ (0 V) : seul P devrait réagir :



milieu réducteur.



-Rq : Bi réagit, seulement s'il est oxydé



CHAPITRE II : ELEMENTS DU BLOC P

IV/ 16 ème colonne : les chalcogènes

O Oxygène	S Soufre	Se Sélénium	Te Tellure	Po* Polonium
---------------------	--------------------	-----------------------	----------------------	------------------------

- Importance naturelle :

- 50 % des éléments, à l'état libre (air : O₂) ou combiné (oxydes : H₂O, Fe₂O₃, SiO₂ ou carbonate : CaCO₃).
- Le soufre, à l'état natif et sous forme d'oxydes provenant de l'activité volcanique, sulfures dans de nombreux minerais.

IV/1) Caractéristiques physiques :

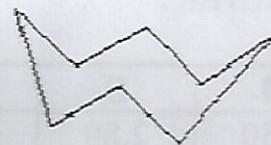
1) Enthalpies de gazéification :

	O	S	Se	Te	Po*	Unité
ΔH_{gaz}	1,6	27	24	32	25 = ΔH_{vap}	kcal/mole

3 groupes distincts : O, S ; Se ; Te, Po

- O : $\Delta H_{\text{gaz}} \downarrow \Rightarrow$ structure covalente moléculaire (moléc. discrètes, non associées).

- S, Se et Te : $\Delta H_{\text{gaz}} \approx \Rightarrow$ structure covalente : soit des molécules cycliques (S₈ et Se₈), soit des enchaînements (Te_n).



Cycles à 8 atomes de S₈ et Se₈ :

- Po : état métallique: $\Delta H_{\text{gaz}} \equiv \Delta H_{\text{atom}}$

2) Températures de changement d'état :

	O	S	Se	Te	Po*	Unité
Tf	-219	113	217	450	254	°C
Teb	-183	445	649	1390	962	°C
Rq	gaz	solides à température ambiante				

3) Densité :

$$d_{O_2 \text{ calc}} = 2M/29 = 1,103 \quad d_{\text{exp}}(25^\circ\text{C}) = 1,105 \quad (M = 16)$$

Rq : dioxygène O_2 = oxygène moléculaire et trioxygène O_3 = ozone.

4) Degrés d'oxydation : Structure électronique : $ns^2 np^4$

D.O. - II : non-métaux de la famille lorsque $n \leq 4$.

D.O. + VI : DO positif maximum

D.O. + IV : DO positif intermédiaire, lorsque $n \geq 5$: le polonium

E.I.	O	S	Se	Te	Po*	Unité
1 ^{ère} ionis.	314	239	224	208	195	kcal/mole
2 ^{ème} ion.	811					kcal/mole
3 ^{ème} ion.	1267					kcal/mole
4 ^{ème} ion.	1785					kcal/mole
5 ^{ème} ion.	2626					kcal/mole
6 ^{ème} ion.	3185					kcal/mole
7 ^{ème} ion.	17044					kcal/mole

- divalents (H_2O , H_2S , etc.), hexavalents (SO_3) ou tétraivalents (SO_2).
Ni des cations ni des anions.

5) Electronegativité :

	O	S	Se	Te	Po*
χ_{+VI}	3,50	2,80	2,60	2,30	2,10
χ_{+IV}	3,50	2,70	2,55	2,20	1,85
χ_{-II}	3,50	2,55	2,30	1,85	

- Ionicité des liaisons :

- D.O. - II : O et S

- O : χ élevée :

- composés ioniques qd O est associé à 1 élément de $\chi < 1,75$ (la plupart des métaux) nombreux dérivés ioniques
- composés covalents lorsque O est associé à un non métal.
- S : χ moyenne :
- composés ioniques lorsque S est associé à 1 élément de $\chi < 1,3$ (métaux alcalins et alcalino-terreux)
- composés covalents qd S est associé à un autre métal ou à un non métal.
- D.O. > 0 :
- pas de composés ioniques possibles, ($\chi \text{Po}^{\text{II}} = 1,60$) avec le fluor : le fluorure de polonium PoF_2 est covalent.

IV/2) Acido-basicité des oxydes :

- Evolution progressive du caractère acide vers le caractère amphotère quand n augmente.
- SO_3 , SeO_3 et TeO_3
- SO_2 et SeO_2 anhydrides d'acides
- TeO_2 oxyde amphotère donne des tellurites TeO_3^{2-} en présence d'une base et des sels de tellure +IV, en présence d'un acide.
- PoO_2 est un oxyde amphotère donne des polonites (hexahydroxopolonates IV $[\text{Po}(\text{OH})_6]^{2-}$) et des sels de polonium IV.
- L'oxyde de polonium II (PoO) amphotère basique.

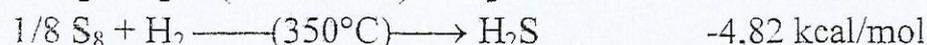
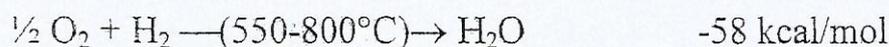
IV/3) Réactivité

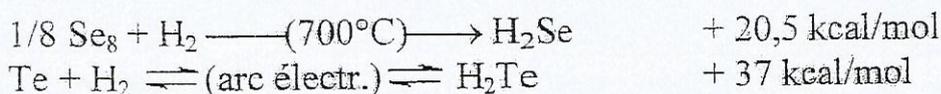
	O	S	Se	Te	Po*	Unité
ΔH_{dissoc}	118					kcal/mole
ΔH_{atom}	59	64	49	47	25	kcal/mole

1) Avec les non-métaux : augmente avec n

- H_2 : $\Delta H_{\text{atom}} = 52$ kcal/mol associé à $\chi(\text{H}^-) = 1,95$ et $\chi(\text{H}^+) = 2,10$

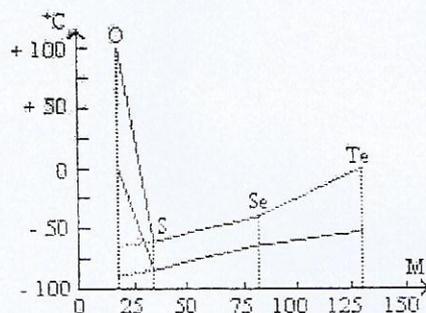
- hydrures : seulement avec le polonium.
- oxyde, sulfure ou sélénure de dihydrogène.
 $\chi \text{H} = \chi \text{Te}$, hydrogène tellureux.





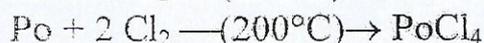
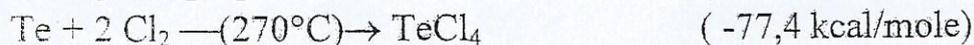
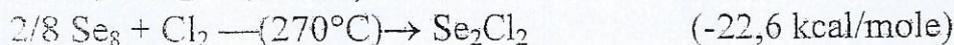
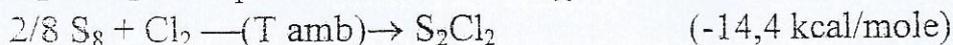
Tf et Teb de quelques d\u00e9riv\u00e9s hydrog\u00e9n\u00e9s :

Compos\u00e9	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te	Unit\u00e9
Tf	0	-85,6	-65	-53	°C
Teb	100	-60,75	-41	0	°C
M mol\u00e9c.	18	34	81	129,6	



- Cl₂ : $\Delta H_{\text{atom}} = 28,6$ associ\u00e9 \u00e0 $\chi(\text{Cl}^-) = 3,10 \Rightarrow$ la r\u00e9activit\u00e9 augmente avec n

O₂ + Cl₂ \longrightarrow pas de r\u00e9action car $\delta\chi$ est faible



Rq: D.O. +IV le plus \u00e9lev\u00e9 malgr\u00e9 le caract\u00e8re oxydant du dichlore : les tailles respectives de l'ion chlorure Cl⁻ (1,81 \u00c5) et des ions des \u00e9l\u00e9ments de cette famille (de 0,3 \u00c5 pour le S^{+VI} \u00e0 0,9 \u00c5 pour le Te^{+IV}). Au D.O. +VI, placer six ions chlorure autour de l'atome consid\u00e9r\u00e9 entra\u00eenerait un encombrement st\u00e9rique pour le soufre, et pour le s\u00e9l\u00e9nium, on observe un dim\u00e8re et le D.O. +I.

2) Avec les m\u00e9taux :

- O et S : oxydes et sulfures (ioniques ou covalents).

- S : compos\u00e9s de type semi-m\u00e9tallique (non st\u00e9chiom\u00e9triques).

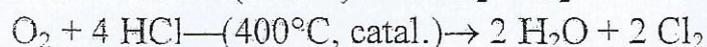
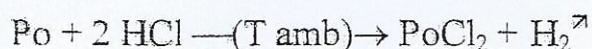
- Se, Te et Po : Alliages.

IV/4) Oxydo-réduction :

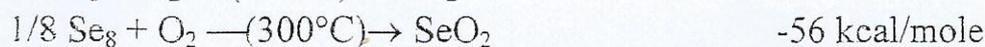
Potentiels redox E_0 :

	O	S	Se	Te	Po*	Unité
$E_0(M^{6+}/M^0)$		0,36				volt (V)
$E_0(M^{4+}/M^0)$		0,45	0,74	0,55	-0,77	volt (V)
$E_0(M^0/M^{2-})$	1,23	0,14				volt (V)

1) Acides réducteurs : $H^+ / \frac{1}{2}H_2$ (0V) :



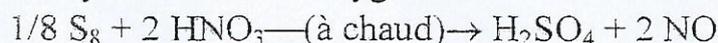
2) Oxygène : $\frac{1}{2}O_2 / O^{2-}$ (+1,23V)



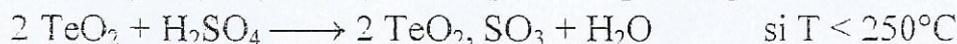
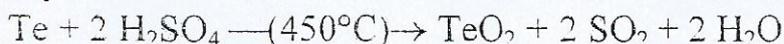
3) Acides oxydants

- $\frac{1}{2} O_2 / O^{2-}$:

- S, Se : oxydes ou acides oxygénés :

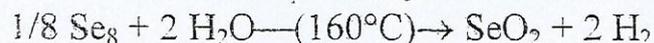


- Te : oxydes et enfin sels :



- H_2O / OH^- (-0,83V) :

à chaud formation des oxydes.



CHAPITRE II : BLOC P

V/ 17^{ème} colonne : les halogènes

F Fluor	Cl Chlore	Br Brome	I Iode	At* Astate
-------------------	---------------------	--------------------	------------------	----------------------

-Importance naturelle : Les halogènes n'existent qu'à l'état combiné, sous forme de sels, à cause de leur très grande réactivité.

- Le chlore, sous forme de chlorure de sodium, composant majeur de la lithosphère :

roche, dans les gisements de sel gemme,
corps dissous en quantité importante dans les océans.

-Le fluor: fluorine (CaF_2), cryolithe (3NaF , AlF_3),

-Le brome :bromure de potassium et de magnésium dissous dans l'eau de mer,

-L'iode : iodates en mélange avec les nitrates de sodium du Chili.

-L'astate : teneur totale sur terre très faible. Il résulte de la désintégration naturelle de l'uranium dans ses minerais.

- Importance biologique :

- Le Fluor : protection contre la carie dentaire.

- Le Chlore : équilibre ioniques.

- Le Brome : propriétés sédatives du bromure de potassium.

- L'Iode : antiseptique.

V-1) Enthalpies de gazéification :

	F	Cl	Br	I	At*	Unité
ΔH_{gaz}	1,6	5	7	14		kcal/mole

- F Cl et Br: ΔH_{gaz} faible : structure covalente moléculaire.
- I : ΔH_{gaz} moyenne : structure covalente associée.

- Structures hétérodesmiques : liaisons intermoléculaires faibles, liaisons intramoléculaires fortes.

Les températures de changement d'état augmentent avec Z :

	F	Cl	Br	I	At*	Unité
Tf	-223	-102,4	-7,3	113,7	302	°C
Teb	-187,8	-34	58,8	184,5	334	°C

A température ambiante

- F et Cl sont des gaz.
- Br est liquide.
- I et At sont des solides.

V/2) Propriétés:

- Le fluor et le chlore :

$$d_{F_2 \text{ calc}} = 2M/29 = 1,31 ; d_m (20^\circ\text{C}) = 1,32 \quad (M = 19)$$

$$d_{Cl_2 \text{ calc}} = 2M/29 = 2,45 ; d_m (13^\circ\text{C}) = 2,47 \quad (M = 35,5)$$

-Le brome et l'iode :

$$d_{Br_2 \text{ calc}} = 2M/29 = 5,51 \text{ coïncide avec } d_m (230^\circ\text{C}) = 5,52 \quad (M = 80)$$

$$d_{I_2 \text{ calc}} = 2M/29 = 8,75 \text{ coïncide avec } d_m (250^\circ\text{C}) = 8,76 \quad (M = 127)$$

- L'iode cristallise dans le système cristallin orthorhombique.

$$d(I-I)_{\text{intra moléc.}} = 2,67 \text{ \AA} \text{ contre } d(I-I)_{\text{inter moléc.}} = 3,54 \text{ \AA}$$

V/3) Structure électronique : $ns^2 np^5$

D.O. - I : anions stables.

D.O. + VII, + V et + I, sauf pour le fluor : états covalents.

	F	Cl	Br	I	At*	Unité
-A.E.	-80	-64	-57	-48		kcal/mole
E.I.	402	300	273	241	220	kcal/mole

V/4) Electronégativité :

	F	Cl	Br	I	At*
χ_{+VII}	x	3,30	-	2,50	-
χ_{+V}	x	3,20	3,00	2,40	-
χ_{+I}	x	3,15	2,85	-	-
χ_{-I}	4	3,10	2,75	2,20	2,10

- Le fluor est le plus électronégatif
- L'iode possède une électronégativité proche de 2.
- A l'état solide, les cristaux d'iode ont un éclat métallique, noir brillant (semi-métal).

4-1) -Ionicité des liaisons :

- Avec les métaux :
 - F : composés ioniques avec tous les métaux.
 - Cl, Br et I : composés ioniques avec les métaux les moins électronégatifs (alcalins). Isomorphisme : MnO_4^- et ClO_4^- .
- Avec les non-métaux :
Composés covalents.

4-2) - Acido-basicité des oxydes :

- Pas d'oxyde de fluor
- Pour les autres éléments, $\delta\chi$ faible : covalence, caractère acide. Anhydrides d'acides.

D.O.	Formule oxyde	Nom	Anhydride	Formule acide	Acidité K(25°C)
+I	Cl ₂ O		hypochloreux *	[HClO]	3x10 ⁻⁸
+I	Br ₂ O		hypobromeux	[HBrO]	6x10 ⁻⁹
+IV	ClO ₂		chloreux	[HClO ₂ + HClO ₃]	1,1x10 ⁻²
+IV	BrO ₂		bromeux	[HBrO ₂ + HBrO ₃]	
+V	I ₂ O ₅		iodique	HIO ₃	0,17
+V	Cl ₂ O ₅		chlorique	HClO ₃	
+VI	Cl ₂ O ₆ [ClO ₃] ₂		de type mixte	HClO ₃ + HClO ₄	
+VII	Cl ₂ O ₇		perchlorique	HClO ₄	10 ⁸

-Le sel de sodium de cet acide, l'hypochlorite de sodium, en solution dans l'eau est l'eau de Javel.

4-3) Réactivité : Nécessité de connaître les ΔH_{atom}

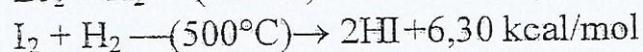
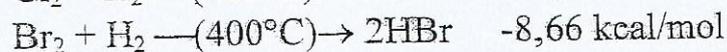
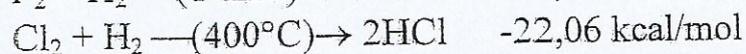
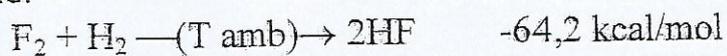
	F	Cl	Br	I	At*	Unité
ΔH _{dissoc}	37,8	57,2	45,4	35,6	27,7	kcal/mole
ΔH _{atom}	18,9	28,6	29,8	31,5	-	kcal/mole

-Forte réactivité : ΔH_{atom} moyens et électronégativités χ élevées.

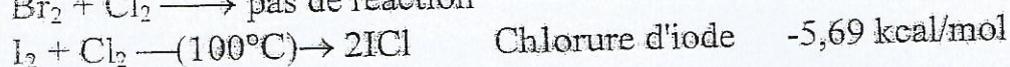
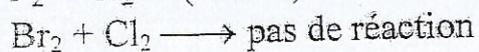
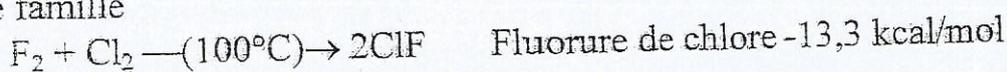
-Non-métaux :

- H₂ : ΔH_{atom} = 52 kcal/mol associé à χ(H⁺) = 2,10 donc δχ ∇ qd Z ↗ de F à I.

- L'affinité des halogènes pour l'hydrogène est une caractéristique de cette famille.



- Cl_2 : $\Delta H_{\text{atom}} = 28,6 \text{ kcal/mol}$ associé à $\chi(\text{Cl}^{-1}) = 3,10 \Rightarrow \delta\chi$ assez faible même famille



Métaux :

Sels : fluorures, chlorures, bromures et iodures.

D.O. max du métal sauf pour des raisons de stabilité thermique (cas du plomb) ou d'encombrement stérique.

V/5) Potentiels redox et oxydoréduction :

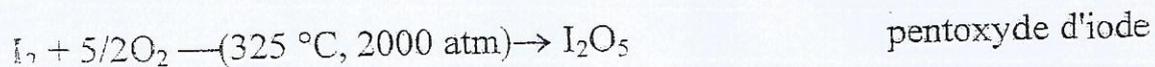
Potentiels redox E_0 :

	F	Cl	Br	I	At*	Unité
$E_0(\text{M}^{+7}/\text{M}^0)$	x	1,53	x	x	-	volt (V)
$E_0(\text{M}^{+5}/\text{M}^0)$	x	x	1,52	1,19	-	volt (V)
$E_0(\text{M}^0/\text{M}^{-1})$	2,87	1,36	1,08	0,58	-	volt (V)

- Ac. réducteurs : $\text{H}^+ / \frac{1}{2}\text{H}_2$ (0V) : aucune action possible.

Dans la réaction : $\text{HX} + \text{X}'_2 \longrightarrow \text{X}_2 + \text{HX}'$ l'halogène le plus électronégatif déplace le moins électronégatif de sa combinaison hydrogénée : réaction de déplacement

- Oxygène : $\frac{1}{2}\text{O}_2 / \text{O}^{2-}$ (+1,23V) : seulement avec l'iode avec une faible affinité.



Dissociation de l'oxyde à 350°C

- Acides oxydants : toujours avec l'iode seulement : ac. oxygéné.

L'oxyde est un anhydride d'acide : $\text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HIO}_3$ acide iodique
Instable ($\Delta H^\circ_f = + 6,2 \text{ kcal/mol}$).

- F, Cl et Br : $\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{HX} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ (à temp. ambiante pour F et à 800 et 1000°C pour Cl et Br)

-Pas de réaction avec l'iode

CHAPITRE II : BLOC P

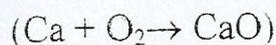
VI/ 18 ème colonne : les gaz rares ou gaz inertes

He Hélium	Ne Néon	Ar Argon	Kr Krypton	Xe Xénon	Rn* Radon
---------------------	-------------------	--------------------	----------------------	--------------------	---------------------

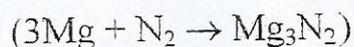
- Découverts au XVIII ème siècle

- Rayleigh :

après passage de l'air (définition de Lavoisier 20 % oxygène + 80 % azote) sur des pièges à oxygène



et à azote



le résidu (mélange de plusieurs gaz différents) n'ayant pas réagi est appelé «argon».

- Ce sont des gaz assez rares sur Terre, mais l'Hélium est le deuxième composant de l'univers après l'hydrogène.

- Ils sont généralement inertes, à quelques exceptions, dans des conditions très particulières.

- Hélium : découvert dans le spectre solaire par Janssen en 1868.

- Argon, Néon, Krypton, Xénon ont été isolés de l'air (et nommés pour les 3 derniers) en 1898 par Ramsay et Travers.

- Radon : obtenu par désintégration du radium, (Curie, 1898).

VI/1) Propriétés physiques :

Ce sont des isolants thermiques et des non métaux.

1- Enthalpies de gazéification : ΔH_{gaz} :

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn*	Unité
ΔH_{gaz}	0,03	0,5	1,8	2,7	3,8	5,1	kcal/mole

Faibles

- Structure covalente moléculaire

- Températures de changement d'état (fusion et ébullition) très faibles :

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn*	Unité
Tf	-272	-249	-189	-157	-112	-71	°C
Teb	-269	-246	-186	-153	-107	-65	°C

Gaz à température ambiante.

2- Dissociation :

- Cas de l'Hélium

- Densité expérimentale : $d_{20^\circ\text{C}} = 0,138$

- Densité calculée : $d_{\text{He}} = 0,14$ et $d_{\text{He}_2} = 0,28$ (avec $PV = nRT$, $M = 29 \times d$)
monoatomique

Applications : gaz médicaux et plongée sous-marine profonde.

- He, très léger, utilisé très loin de son point d'ébullition, il peut être considéré comme un gaz parfait, utilisé en tant que vecteur de l'oxygène.

Autres gonflage des ballons (densité \ll que celle de l'air).

VI-2) Structure électronique :

$1s^2$ pour He

$ns^2 np^6$ pour les autres :

couche de valence saturée = stabilité et inertie chimiques.

Rq : grâce aussi à cette inertie chimique, l'hélium est utilisé comme gaz médical et pour le gonflage des ballons.

L'hydrogène, préférable pour la densité et la vitesse de diffusion, est explosif.

L'oxygène pur est dangereux, il doit être dilué avec de l'hélium.

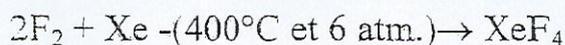
- **Degrés d'oxydation** : D.O. négatif impossible et D.O. positif exceptionnel à cause de l'énergie d'ionisation élevée (couche saturée).

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn*	Unité
E.I.	567	497	363	323	279	248	kcal/mole

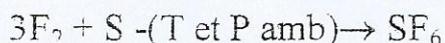
VI-3) Electronégativité et Réactivité :

- Pas de valeurs d'électronégativité

- Réactivité très faible, seul, le Xénon réagit avec le Fluor :



par analogie



- Plasma (mélange en pseudo-équilibre d'ions et de molécules) :

Torche de Langmuir : un arc électrique provoque une ionisation maintenue par les collisions entre molécules ou atomes et ions.

On peut ainsi atteindre des températures $T > 10\,000\text{ K}$

VI-4) Oxydo-réduction :

Pas de potentiel redox E_0 , donc aucune réaction d'oxydoréduction possible.