



Université de Ain Temouchent –Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Science de la Matière

Polycopié pédagogique

Dr. BERRICHI Amina

Titre

Cours chimie minérale

Cours destiné aux étudiants de
Licence 3^{ème} année : chimie organique

Année : 2023-2024

PREFACE

Ce polycopié présente le cours de chimie minérale présenté qui s'adresse principalement aux étudiants de deuxième année licence chimie de Semestre 3, système LMD. Il servira également de support pédagogique aux étudiants des autres cycles qui trouveront des informations. Cet ouvrage consacré aux familles chimiques du tableau périodique comme les métaux, les halogènes, cela permet d'une part d'étudier l'évolution des propriétés physico-chimique des éléments et relier ces propriétés à leurs structures électroniques. Ce cours est développé dans l'ordre du programme officiel proposé par nos instances pédagogiques du domaine sciences de la matière, filière Chimie.

Table de Matière

Chapitre I

Les éléments de Tableau périodique

I-	Le tableau périodique.....	1
II-	Les liaisons chimiques.....	7
III-	Géométrie des molécules.....	9
IV-	La théorie des orbitales moléculaires.....	10
V-	La théorie de l'hybridation.....	13
VI-	Moment dipolaire.....	16

Chapitre II

Les complexes

I-	Les éléments de transition.....	18
II-	Ligands et complexes.....	20
III-	Nomenclature des complexes.....	22
IV-	Géométrie de coordination et isomérie.....	23
V-	Modèle des liaisons dans les complexes.....	27
VI-	Propriétés magnétiques des complexes.....	29

Chapitre III

L'hydrogène

I-	Généralités.....	33
II-	Propriétés physiques et chimiques.....	34
III-	Les hydrures.....	35
IV-	Réparation d'hydrogène.....	36
V-	Utilisation de l'hydrogène.....	37

Chapitre IV

L'Oxygène

I-	Généralités.....	38
II-	Propriétés physiques et chimiques.....	38
III-	Réactivité de l'oxygène.....	39
IV-	Les oxydes.....	41
V-	Utilisation d'oxygène.....	42

Chapitre V

Le soufre

I-	Généralités.....	43
II-	Propriétés physiques et chimiques.....	43
III-	Réactivité de soufre.....	44
IV-	Utilisation de soufre.....	46

Chapitre VI

Les halogènes

I-	Généralités.....	47
II-	Le Chlore.....	47
III-	Propriétés chimiques.....	47
IV-	Réactivité de Chlore.....	48
V-	Utilisation de chlore.....	49

Chapitre VII

Les éléments du groupe VB

I-	Généralités.....	50
II-	L'azote.....	51
III-	Le phosphore.....	54

Chapitre VIII

Les éléments du groupe IVB

I-	Généralités.....	57
II-	Le carbone.....	58
III-	Silicium.....	62

Chapitre IX

Les métaux

I-	Généralités.....	63
II-	Les métaux alcalins.....	65
III-	Les métaux alcalino-terreux.....	68
IV-	Les métaux de transition.....	70

Références

.....	71
-------	----

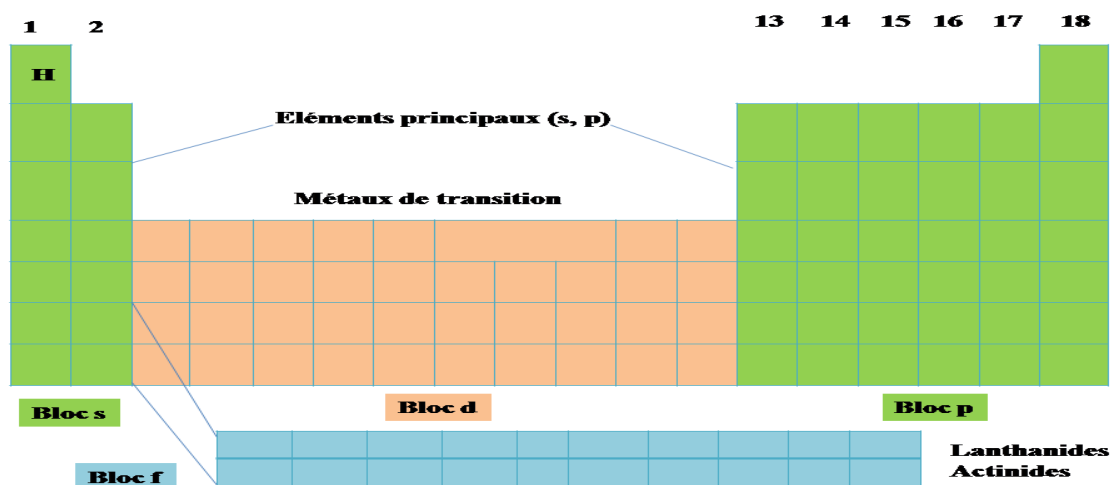
I- Le tableau périodique

En 1869, Mendeleïev est le premier à avoir l'idée de classer les éléments chimiques par masse atomique croissant en s'appuyant sur les propriétés chimiques et physiques des éléments chimiques.

Le tableau de Mendeleïev est très important pour le chimiste également il rassemble les principales informations sur un élément chimique. Ce tableau est constitué par le tableau des lignes et des colonnes,

Leurs principales caractéristiques sont :

- ✦ Les éléments sont rangés par numéro atomique croissant.
- ✦ A chaque ligne appelée période, on remplit une couche électronique différente (Pour la 1^{ère} on remplit la couche K, pour la seconde on remplit la couche L, pour la troisième on remplit la couche M).
- ✦ Les éléments dont les atomes ont le même nombre d'électrons sur leur couche externe ou périphérique sont disposés dans une même colonne.



Il est souvent commode de diviser la classification en différentes régions : les blocs s, p, d et f comme indiqué dans la classification ci-dessus. Ces blocs correspondent respectivement au remplissage des sous-couches s, p, d et f [1].

I-1- Période :

Le tableau périodique contient 7 lignes où les éléments d'une même ligne constituent une période.

Dans une même ligne ou période, les atomes des éléments ont le même nombre de couches électroniques occupées.

Première ligne : couche K,

Deuxième ligne : couche L,

Troisième ligne : couche M.

I-2- Groupe :

Le tableau périodique contient 18 colonnes. La numérotation en chiffres romains est la numérotation traditionnelle celle recommandée par l'IUPAC.

I-3- Situer un élément dans le tableau périodique :

Avant de situer l'élément chimique dans le tableau périodique, il faut d'abord écrire la structure électronique correctement. En vue les quatre nombres quantique n , l , m , s et l'ordre de remplissage des électrons dans les sous couches électroniques.

I-3- 1-Les nombres quantiques :

Chaque électron est caractérisé par quatre nombres quantiques qui donnent leur état fondamental (n , l , m , s)

n : C'est le nombre quantique principale, qui détermine la couche ou le niveau énergétique.

$$n \geq 1$$

l : C'est le nombre quantique secondaire ou disant le nombre quantique d'orbitale, il donne la sous couche pour une couche donnée.

$$0 \leq l \leq n-1$$

L= 0	s	2 é
L= 1	p	6 é
L= 2	d	10 é
L= 3	f	14 é

m : c'est le nombre quantique magnétique, il définit l'orbital atomique où l'électron se présente.

Pour calculer le nombre d'orbitale dans une sous couche (l), on utilise la relation suivante :

$$m=2l+1$$

Les valeurs possible de m sont compris entre les valeurs de l : $-l \leq m \leq +l$

s : le nombre quantique de spin est relié au mouvement intrinsèque de l'électron autour de lui-même.

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

Exemple :

n=1 :

$$0 \leq l \leq n-1 \text{ donc } l=0,$$

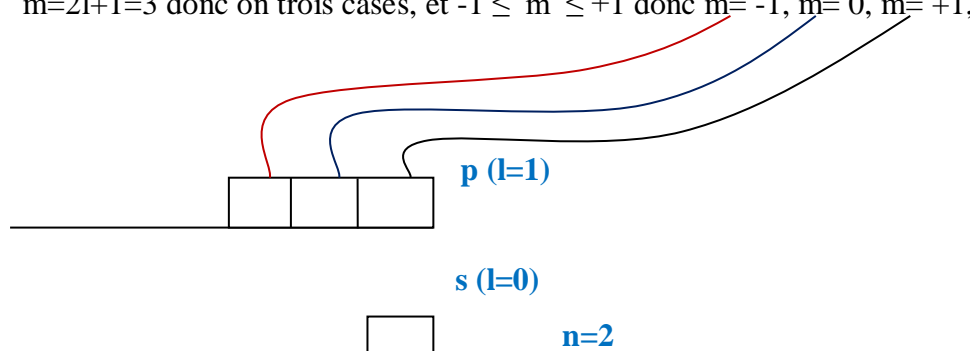
$$m=2l+1=1 \text{ donc on a une seule case, et } -1 \leq m \leq +1 \text{ donc } m=0,$$



n=2 :

$$0 \leq l \leq 1 \text{ donc } l=0, l=1$$

$$m=2l+1=3 \text{ donc on a trois cases, et } -1 \leq m \leq +1 \text{ donc } m=-1, m=0, m=+1,$$



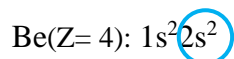
I-3- 2-Remplissage des électrons :

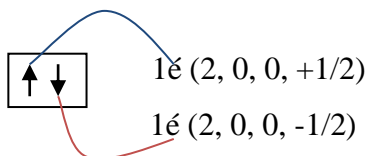
• **Principe d'Exclusion de Pauli :**

Dans un atome, on peut trouver des électrons de même nombre quantique n, l, m mais le nombre de spins est différent.

Un électron célibataire se représente par une seule flèche, et s'il y a deux électrons dans la même orbitale atomique ou autrement dit une case quantique, l'un se représente avec une flèche positive et l'autre négative.

Exemple : Ecrire les quatre nombres quantiques de la couche de valence



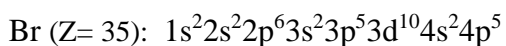
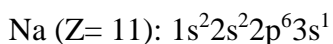


• **Le placement des électrons dans l'état fondamental : Règle de Klechkowski**

Le remplissage des états d'énergies se fait dans l'ordre de $(n + \ell)$ croissant avec la plus petite valeur de n suivant le tableau ci-dessous.

n/L	0	1	2	3
1	1s			
2	2s	2p		
3	3s	3p	3d	
4	4s	4p	4d	4f
5	5s	5p	5d	5f
6	6s	6p	6d	6f
7	7s	7p	7d	7f

Exemple :

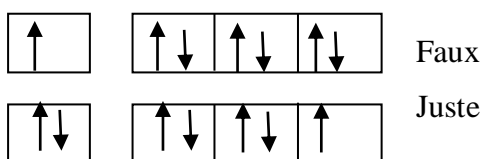


• **La règle de Hund :**

Lors du remplissage des états d'énergie, les électrons occupent le maximum des orbitales atomiques avant de passer à une autres sous couche.

Exemple :

Présentation des électrons de la dernier couche de Br dans les orbitales atomique ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 3d^{10} 4s^2 4p^5$)



I-3- 3-Déterminer la période et le groupe d'un élément chimique :

Le tableau périodique est disposé en 18 colonnes et 7 lignes.

- **Les lignes :** se représente la couche ou le niveau énergétique, pour déterminer la période de l'élément chimique (n), on représente la dernier sous couche électronique

Exemple :

Na (Z= 11): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, n=3 donc le sodium se trouve dans la troisième période ou ligne de tableau périodique

- **Les groupes :**

Sous groupe A : se sont les éléments qui ont la couche de valence sous la forme $ns^a np^b$.

On détermine le groupe par $(a+b) A$

Exemple :

Si la couche de valence d'un élément se termine par $ns^2 np^4$, donc le groupe est VIA.

Sous groupes A

1		2										13		14		15		16		17		18	
IA		IIA		Sous groupes B								IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA		VIIIA	
				3		4		5		6		7		8		9		10		11		12	
				III B		IV B		V B		VI B		VI B		VIII B		VIII B		VIII B		IB		II B	

7

Sous groupe B :

Les groupes B sont les colonnes 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 et 12 sachant que les colonnes 8, 9 et 10 ont le même groupe VIII B.

- ✦ Si la structure électronique de la dernier sous couche est sous forme $ns^x(1-n)d^z$ et $z \leq 8$ le groupe est $(z+2)B$

- ✦ Si la structure électronique de la dernière sous couche est sous forme $ns^x(1-n)d^z$ et $z > 8$ le groupe est le nombre d'électrons qui se trouvent dans l'orbitale s.

Exemple : déterminer le groupe et la période des éléments chimiques suivants :

${}_{21}\text{Sc}$, ${}_{23}\text{V}$, ${}_{33}\text{Ge}$, ${}_{55}\text{Cs}$ et ${}_{84}\text{Po}$

${}_{21}\text{Sc}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ période: 4 , groupe: IIIB

${}_{23}\text{V}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ période: 4 , groupe: VB

${}_{33}\text{Ge}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$ période: 4 , groupe: IVA

${}_{55}\text{Cs}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$ période: 6 , groupe: IA

${}_{84}\text{Po}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$ période: 6 , groupe: VIA

I-4- les propriétés périodiques :

a- Le rayon atomique (r) :

C'est la distance entre le noyau et l'électron de la couche de valence.

- Dans la même période r_i diminue avec le numéro atomique Z qui augmente c.-à-d. parcourir de gauche vers la droite dans le tableau périodique
- Dans le même groupe r_i augmente quand Z augmente c.-à-d. parcourir de haut en bas dans le tableau périodique.
- Si l'élément est électropositif, le rayon d'un cation est inférieur au rayon de l'atome correspondant, et si l'élément est électronégatif, le rayon de l'anion est supérieur.

b- Energie d'ionisation (E_i) :

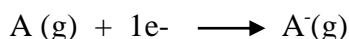
- Ioniser un atome, c'est lui enlever un ou plusieurs électrons
- Energie d'ionisation d'un élément K donnée ; c'est l'énergie de première ionisation d'un atome qui est l'énergie nécessaire pour extraire un électron de l'atome à l'état gazeux. On peut parler aussi de deuxième, troisième... tel que $E_{i1} < E_{i2} < E_{in}$



- Dans la même période E_i augmente avec le numéro atomique Z c.-à-d. parcourir de gauche vers la droite dans le tableau périodique
- Dans le même groupe E_i diminue quand Z augmente c.-à-d. parcourir de haut en bas dans le tableau périodique

c- **Electronégativité (E_v):**

L'électronégativité mesure la tendance d'un atome à prendre ou capter des électrons en présence d'un autre atome.



- Dans la même période E_v augmente avec le numéro atomique Z c.-à-d. parcourir de gauche vers la droite dans le tableau périodique
- Dans le même groupe E_v diminue quand Z augmente c.-à-d. parcourir de haut en bas dans le tableau périodique

II- **Les liaisons chimiques**

La liaison chimique est formée par les forces intramoléculaires attractives qui existent entre les éléments chimiques. Cette force peut être une attraction de deux ions de signes différents ou de deux électrons entre deux noyaux. Ces deux liaisons sont appelées, liaison ionique et covalent respectivement. [2]

Il y a aussi des forces entre les molécules avec une intensité faible appelé les intermoléculaires qui peut donner aussi des liaisons comme :

-la force de Van der Waals

Se sont des forces attractives entre molécules neutres. L'origine de ces forces peut être diverse : interaction dipôle-dipôle, entre molécules polaires (possédant des dipôles permanents) ; interaction dipôle-dipôle induit: entre une molécule polaire et une molécule nonpolaire; Interaction dipôle induit-dipôle se traduit entre deux molécules non polaires.

-les liaisons hydrogène

Elle se forme entre une molécule possède une liaison X-H (X : O, N ou F) et une autre molécule possède un élément Y (Y : O, N ou F). Elle résulte de l'interaction entre le dipôle de la liaison polaire XH et les électrons de Y.

Exemples : $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H}$; $-\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H}$

II-1-La liaison ionique :

La liaison entre deux ions de signes opposés résulte de la force électrostatique d'attraction. Par exemple ; NaCl ou NaOH.

Le NaCl est connu comme un solide ionique où les électrons rendus disponible par la formation de cation qui sont captés pour former l'anion voisin.

II-2- La liaison covalente :

La liaison covalente est la liaison chimique fondamentale qui assure la cohésion des molécules diatomiques, polyatomiques ou des macromolécules. Elle résulte fondamentalement de la mise en commun entre deux atomes d'une ou plusieurs paires électroniques. Cette liaison peut être simple, double ou triple. On peut établir la liaison suivant la présentation de Lewis [3].

II-2-1-Théorie de Lewis :

Lewis a proposé l'idée qu'une liaison covalente se forme lorsque deux atomes voisins partagent un doublet électronique. Les doublets électroniques de la couche de valence non partagés appelés doublet libre et ils influent sur la forme de la molécule et leur propriétés chimiques [4].

◆ Règle de l'octet :

Les atomes d'une molécule échangent les doublets d'électrons de valence nécessaire pour réaliser une configuration électronique identique à celle d'un gaz rare (ns^2np^6). C'est-à-dire, le nombre maximal de liaison qui se forme est $8-N$ telle que N est le nombre d'électrons de valence.

On peut construire une structure de Lewis en trois étapes :

-définir le nombre des électrons dans la structure en additionnant tous les électrons de valence.

-disposer les éléments chimiques de façon à montrer ceux qui sont lié telle que l'atome central est le moins électronégative. Par contre dans certain molécules, l'élément le plus électronégative est l'atome central tell que H_2O et NH_3 .

-répartir les électrons de façon qu'il y'ait un doublet électronique entre chaque pair atomique, jusqu'à ce que chaque atome ait l'octet (8 électrons).

III- Géométrie des molécules

III-1-Modèle VSEPR :

On peut déterminer la structure d'une molécule par le model de Lewis mais on ne distingue pas leur géométrie. Alors, Gillespie a donner une règle pour déterminer la répartition spatiale des paires électroniques autour de l'élément centrale de la molécule [5].

On peut déterminer la structure spatiale des éléments en tenant compte les liaisons liants et non liants au atome centrale AX_pE_q tel que :

P : est le nombre de liaisons liantes au l'atome X

Q : est le nombre de liaisons non liantes avec l'atome X ou autrement dit les doublets électroniques libre.

Exemple :

AX_2E_0 : on a deux liaisons liantes et aucun doublet libre non liant (CO_2)

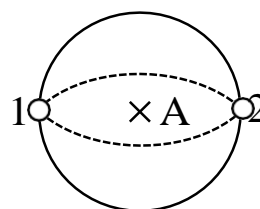
AX_2E_1 : on a deux liaisons liantes et une liaison non liante (NO_2^-)

AX_3E_1 : on a deux liaisons liantes et une liaison non liante (NH_3)

1^{er}Cas: $p+q=2$: On a une structure linéaire.

Exemple:

CO_2 : $O=C=O$; AX_2E_0



2^{ème}Cas: $p+q=3$: On a une géométrie de triangle équilatéral

On s'arrange pour avoir 1, 2 et A sur le plan de la feuille

3^{ème}Cas: $p+q=4$: On a une géométrie tétraédrique

Exemple : CH_4 AX_4

NH_3 AX_3E_1

H_2O AX_2E_2

4^{ème}Cas: $p+q=5$: On a une géométrie pyramide à base carrée ou bipyramide à base triangulaire

Exemple: PCl_5 AX_5

5^{ème}Cas: $p+q=6$: On a une géométrie Octaédrique ou bipyramide à base carrée

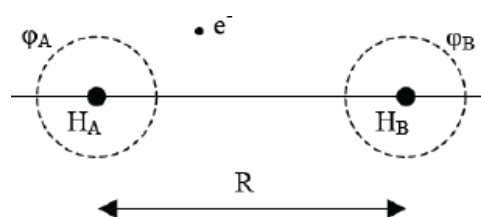
Exemple: SF_6 AX_6

IV- La théorie des orbitales moléculaires

Cette théorie a été développée dans les années 1930. Elle est apparue nécessaire car, ni la théorie de Lewis, ni la théorie de l'hybridation (ou de la liaison de valence) ne permettaient de décrire convenablement le comportement de molécules [6].

IV-1- Combinaison Linéaires des Orbitales Atomiques: CLOA

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



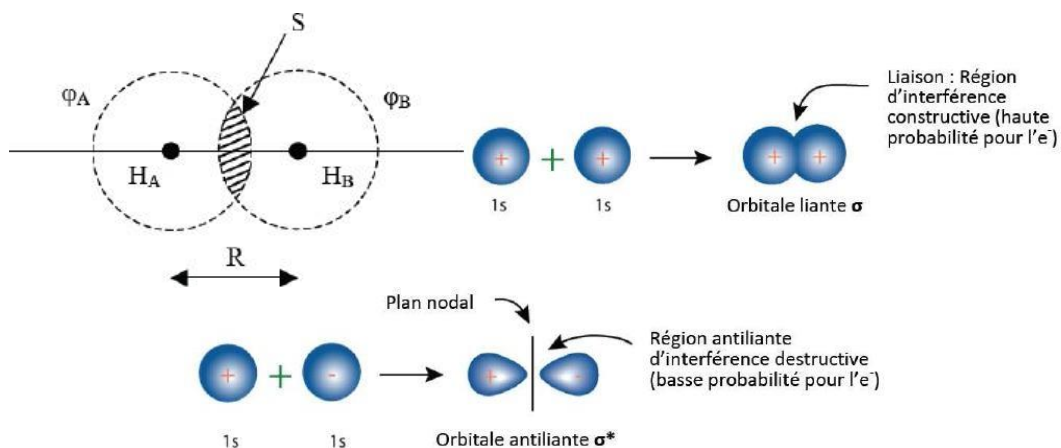
L'approximation consiste à considérer qu'au voisinage de H_A un électron ne subit que l'attraction du noyau A, et sa fonction d'onde est ϕ_A (1s), alors qu'au voisinage de H_B sa fonction d'onde est ϕ_B (1s). $\psi = \phi_A + \phi_B$

- On appellera orbitale moléculaire (OM) toute combinaison linéaire d'orbitales

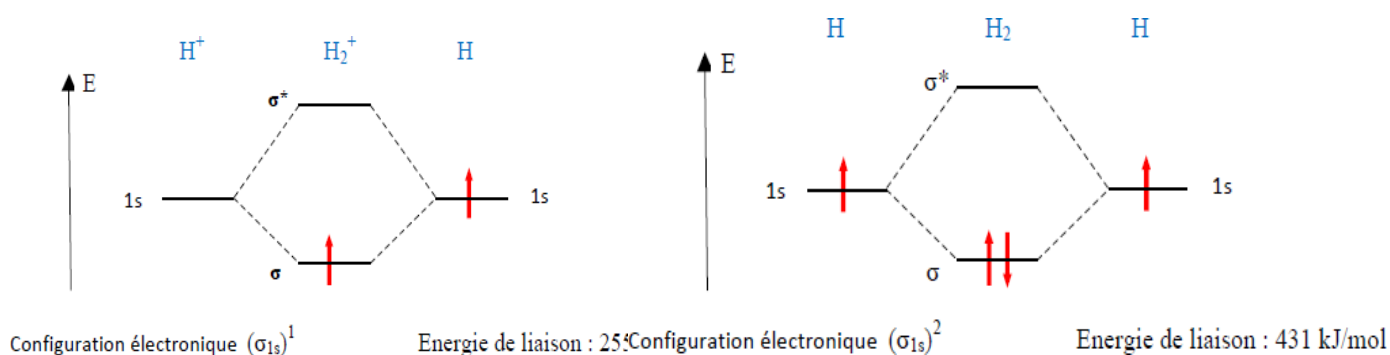
atomiques (OA). Les orbitales moléculaires doivent obéir aux conditions suivantes:

1-Elles sont normées par la relation : $\int \psi^2 d\mathbf{v} = 1$

2-Elles correspondent à des extrêmes de l'énergie du système (un système physique tend toujours à avoir une énergie minimale)



*Le recouvrement de deux orbitales atomiques donne deux orbitales moléculaires. Ce qui donne en terme énergétique:

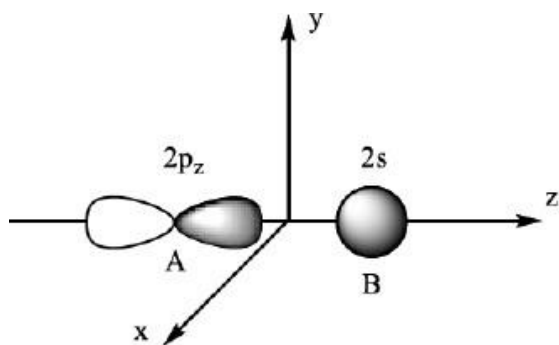


**On définit l'ordre de liaison par la relation: $OL = (\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons anti liant}) / 2$

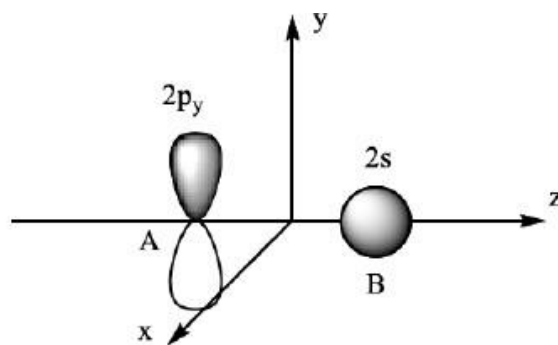
Nous remarquons bien que H_2^+ possède un ordre de liaison de $1/2$ alors que H_2 possède un $OL = 1$

IV-2- Autres molécules diatomiques

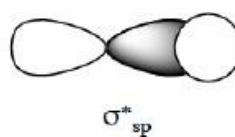
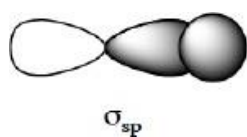
Par un raisonnement similaire nous pouvons introduire maintenant les orbitales p dont le recouvrement entre elles ou avec l'orbitales donne:



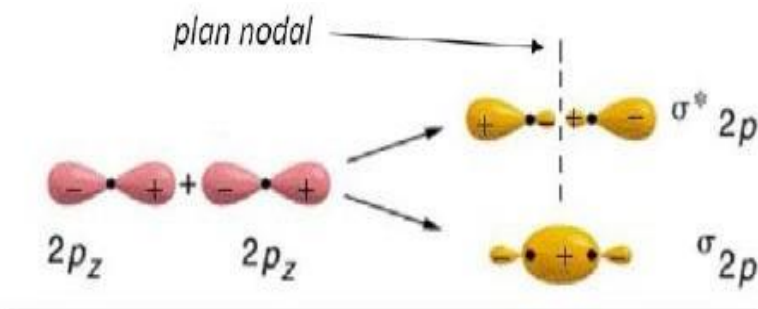
Interaction liante entre l'orbitale $2p_z$ de l'atome A et l'orbitale $2s$ de l'atome B



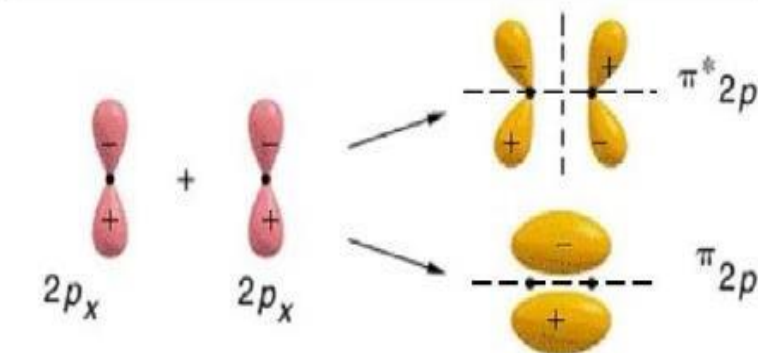
Pas d'interaction entre l'orbitale $2p_y$ de l'atome A et l'orbitale $2s$ de l'atome B



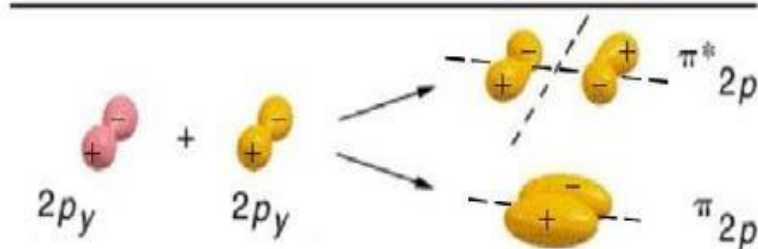
*Recouvrement axial



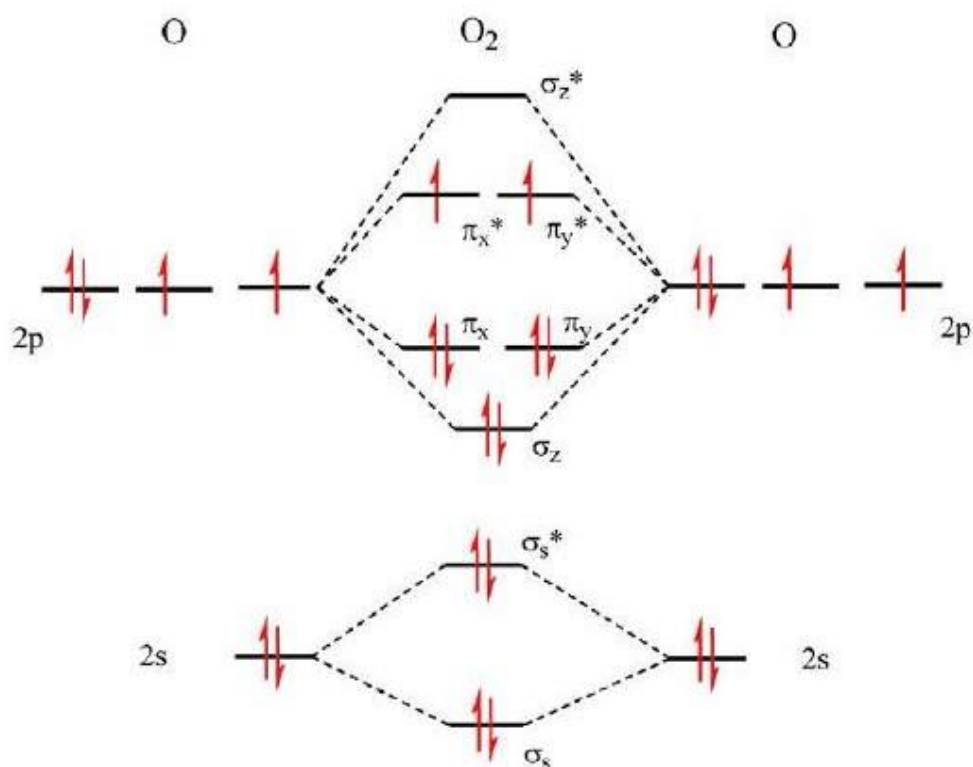
*Recouvrement latéral



*Recouvrement latéral



Pour la molécule d'oxygène les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires ainsi que la distribution des électrons est comme suit :



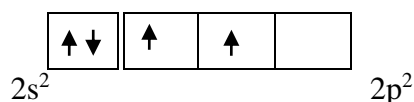
V- La théorie de l'hybridation

C'est une théorie descriptive de la liaison chimique qui eu, et a encore, un grand succès en chimie organique, car elle rend assez bien compte de faits expérimentaux, absolument incompréhensibles par la théorie de Lewis, tels que l'existence de liaisons σ et π [7].

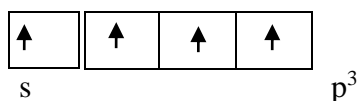
V-1- l'hybridation sp³

On prend l'exemple de molécule de méthane CH₄, le carbone étant donnée leur structure électronique 1s²2s²2p². Si on va utiliser directement cette structure pour présenter la molécule, on ne peut pas trouver la solution, donc il faut mélanger les électrons pour avoir le carbone avec 4 électrons célibataire.

-Présentation électronique de la couche de valence de carbone :



-Carbone hybridé sp^3



Les quatre électrons qui se trouvaient dans les deux sous-couches 2s et 2p se retrouvent, maintenant, répartis de façon uniforme dans chacune des quatre orbitales atomiques hybrides sp^3 . Cette répartition uniforme des quatre électrons est expliquée par l'équivalence des quatre liaisons chimiques dans la molécule de méthane.

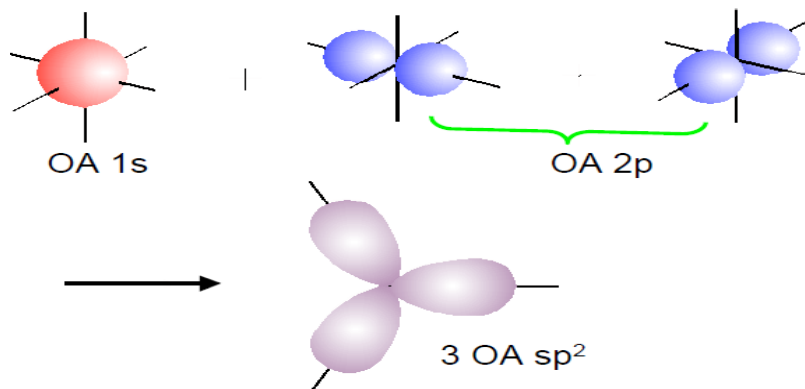
Les quatre électrons, contenus chacun dans une orbitale hybride sp^3 , se positionneront dans quatre directions faisant entre elles, deux à deux, des angles de $109^\circ 28'$. C'est la façon qui minimise au maximum les répulsions inter électroniques entre quatre charges ponctuelles de même nature dans l'espace.

V-2- l'hybridation sp^2

On prend l'exemple de molécule de l'éthylène: C_2H_4

On travaillera sur l'un des deux atomes de l'élément carbone de la molécule. Par symétrie on traitera alors le second atome de carbone. En écrivant la structure électronique de l'atome de carbone, pris dans son état fondamental, on ne comprend toujours pas, comme pour l'exemple du méthane précédemment, la tétravalence du carbone dans la molécule C_2H_4 . Ainsi on imagine la structure électronique $1s^2 2s^1 2p^3$ pour l'atome de carbone, au lieu de $1s^2 2s^2 2p^2$

A partir de là on hybride les orbitales atomiques suivantes de l'atome de carbone: 2s, $2p_x$ et $2p_y$. On laisse volontairement, et arbitrairement, l'orbitale $2p_z$ non hybridée. On réalise alors la combinaison suivante pour les trois orbitales atomiques, d'énergie voisine, de l'atome de carbone



V-3- l'hybridation sp

On prend le cas de la molécule d'éthylène C_2H_2

Comme précédemment, on ne comprend pas la tétravalence du carbone si l'on n'imagine pas la structure électronique suivante pour ce dernier: $1s^2 2s^1 2p^3$. A partir de là on choisit, le plus arbitrairement du monde, d'hybrider, pour chaque atome de carbone, une orbitale atomique 2s avec une orbitale atomique 2p. On laisse donc de côté, pour chaque atome de carbone, deux orbitales atomiques, les orbitales atomiques $2p_x$ et $2p_z$.

Comme chaque orbital hybride possède un électron, la seule façon qui minimise au maximum les répulsions inter électroniques est l'alignement des deux orbitales hybrides, faisant entre elles un angle plat de 180° .

Donc on peut dire que :

1. Un recouvrement axial de deux orbitales hybrides "sp", provenant chacune d'un atome de carbone différent. On obtient ainsi une orbitale moléculaire de type " σ " entre les deux atomes de carbone.
2. Un recouvrement latéral de deux orbitaux non hybridés, $2p_x$, provenant chacune de deux atomes de carbone différent. On obtient ainsi une orbitale moléculaire de type " π " entre les deux atomes de carbone.
3. Une seconde fusion axiale entre les deux orbitaux atomiques non hybridés $2p_z$, provenant là aussi, de deux atomes de carbone différents. On obtient ainsi une seconde orbitale moléculaire de type " π " entre les deux atomes de carbone.

V-3- L'hybridation sp^3d

Dans ce cas on prend la molécule PCl_5 , au contraire aux cas précédentes, cette molécule n'existe pas si l'on s'en tient au modèle de Lewis où la règle de l'octet n'est pas satisfaite puisque le phosphore est entouré de 10 électrons de valence, et non pas de huit.

On a $P(Z=15): [Ne]3s^2 3p^3$, $Cl (Z = 17) : [Ne] 3s^2 3p^5$

Afin d'expliquer la valence 5 du phosphore il faut alors imaginer de réarranger les électrons des sous-couches 3s et 3p du phosphore, en les combinant, le plus arbitrairement qui soit, mais en tenant compte d'énergies voisines de ces différentes sous-couches, avec une partie de la sous-couche 3d.

On aura alors comme structure électronique de l'atome de phosphore la structure suivante:
 $[\text{Ne}] 3s^1 3p^3 3d^1$

Chacune de ces cinq orbitaux atomiques hybrides contiens électron, puisque le phosphore contient cinq électrons sur sa couche externe.

La façon qui minimise au maximum les répulsions inter électroniques entre cinq électrons est la disposition géométrique en forme de bipyramide à base triangulaire.

** la différence entre sp^3d et dsp^3 résulte de niveau « d » utilisé. Si **d** appartient au même niveau que s et p, on aura sp^3d . Si **d** appartient au niveau inférieur (n-1), alors l'hybridation est notée dsp^3 , ce cas est rencontrée souvent dans les complexes.

V-4- L'hybridation sp^3d^2

On prendra l'exemple de l'ion hexachlorophosphore, PCl_6^- .

Il faut, ici, tâcher d'expliquer la création de six liaisons chimiques autour de l'atome de phosphore. On va procéder de la façon artificielle suivante: on va créditer l'atome de phosphore d'un électron supplémentaire, de façon à créer l'ion formel P^- . A cet ion P^- on va ajouter six atomes de chlore Cl de façon à créer l'ion hexachlorophosphore, PCl_6^- .

Afin de créer six liaisons à partir de l'ion formel P^- on va réarranger arbitrairement, les six électrons de la couche externe du phosphore auquel on a rajouté un électron supplémentaire en: $[\text{Ne}] 3s^1 3p^3 3d^2$

Afin de répartir dans l'espace de la façon qui minimise au maximum les répulsions inter électroniques entre les six électrons contenus dans chacune de ces orbitaux atomiques hybrides, on crée une figure appelée octaèdre, qui correspond à deux pyramides d'Egypte qui seraient collées par la base. On se retrouve alors avec une figure géométrique à huit faces, bref, **un octaèdre**.

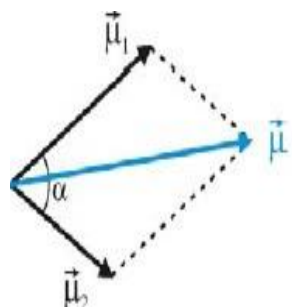
VI- Moment dipolaire

Une liaison qui n'est pas purement covalente possède un moment dipolaire électrostatique. On dit que la liaison est polaire [5].

Dans une liaison A-B, dans le cas où l'électronégativité de B est supérieure à celle de A, on écrit:
 $A^{\delta+} \rightarrow B^{\delta-}$.

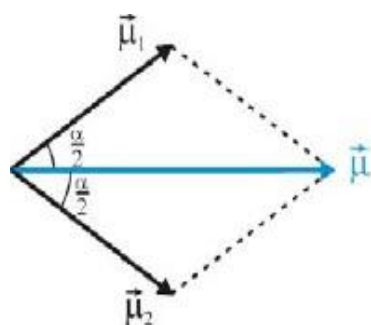
Si une molécule possède plusieurs liaisons polaires, les moments dipolaires s'additionnent. Le moment dipolaire de la molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires de toutes ses liaisons.

La somme vectorielle de deux moments dipolaires faisant un angle α entre eux s'écrit :



$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \alpha}$$

Dans le cas particulier d'une molécule possédant des liaisons identiques, comme H_2O , on écrira :



$$\mu = 2\mu_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

- Il est important de connaître la géométrie de la molécule. Les angles formés entre les différentes liaisons pour pouvoir calculer le moment dipolaire d'un composé.
- Le moment dipolaire est le produit $q \cdot d$ (q étant la charge et d la distance).
- L'unité du moment est le Debye, et $1\text{D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$

I- Les éléments de transition

Les éléments de transition sont des éléments présentant une configuration électronique incomplète de la sous-couche de valence **d** (ou **f** pour les éléments de transition profonde) dans au moins un des degrés d'oxydation (bloc **d** ou **f**). Le premier élément de transition est Sc (scandium) avec une configuration électronique de valence $3d^14s^2$. Le cuivre est aussi un élément de transition car le degré d'oxydation Cu(II) présente une configuration $[Ar]3d^9$, donc avec une sous couche **d** incomplète [8].

I-1- La première série des éléments de transition

est formée par des éléments Sc, Ti (titane), V (vanadium), Cr (chrome), Mn (manganèse), Fe (fer), Co (cobalt), Ni (nickel), Cu (cuivre). La première série est complétée par le zinc (colonne 12) avec une configuration $[Ar] 3d^{10} 4s^2$, donc avec la sous-couche **d** complète.

✓ Dans la première série deux éléments présentent une configuration anormale, c'est à dire qu'elle n'est pas du type $[Ar] 3d^x4s^2$, mais $[Ar]3d^{x+1}4s^1$. Ces éléments sont le chrome et le cuivre.

I-2- La deuxième série des éléments de transition

C'est les éléments de transition où on a le remplissage de la sous-couche **4d**, cette série est formée par Y (yttrium), Zr (zirconium), Nb (niobium), Mo (molybdène), Tc (technétium), Ru (ruthénium), Rh (rhodium), Pd (palladium), Ag (argent). L'élément de la colonne 12 avec la sous-couche **d** complète est Cd (cadmium).

I-3- La troisième série des éléments de transition

Cette série concerne le remplissage de la sous-couche **5d**, elle est formée par les éléments: La (lanthane), Hf (hafnium), Ta (tantale), W (tungstène), Re (rhénium), Os (osmium), Ir (iridium), Pt (platine) et Au (or). L'élément terminant cette série est le mercure (Hg).

I-4- Les éléments de transition profonde

Se sont les éléments complétant la sous- couche **f**. Il y a deux séries d'éléments **f**. Le remplissage de la sous-couche **4f** définit les **lanthanides** ou éléments des **terres rares** (en

réalité certains ne sont pas si rares); il y a 14 éléments du cérium au lutétium. Le remplissage de la sous- couche **5f** définit la série des **actinides** du thorium au lawrencium.

Tous les éléments de transition ont **quelques propriétés communes** ce sont des métaux, ils sont relativement durs, et ont une température de fusion élevée. Les atomes sont liés par liaison métallique, ils conduisent la chaleur et l'électricité et ils forment des alliages.

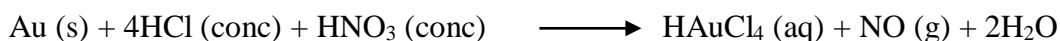
Tableau 1. Température de fusion des métaux

Métal	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
T _f (K)	1670	1933	2000	2176	1517	1808	1670	1728	1357

Dans leur majorité ils sont électropositifs, c'est-à-dire qu'ils réagissent avec les acides minéraux non-oxydants, par exemple:



- ✓ Les métaux nobles présentent un potentiel d'oxydo-réduction très positif ; ils ne réagissent généralement pas avec les acides minéraux, seulement sous des conditions spéciales :



- ✓ Une caractéristique importante des éléments alcalins ou alcalino-terreux est qu'ils ne peuvent exister à l'état combiné que dans **un seul état d'oxydation** positif : +I (alcalins) ou +II (alcalino-terreux). Par contre l'existence des **plusieurs états d'oxydation** est une caractéristique des éléments de transition.

L'élément vanadium (colonne 5) a cinq électrons de valence, et le degré d'oxydation maximal est cinq (V^V), par exemple dans V_2O_5 . Le même degré d'oxydation maximum est caractéristique des éléments niobium et tantale. Dans la solution aqueuse le vanadium peut exister sous forme de cations V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^+ . Le rayon ionique du cation diminue et le champ électrique augmente avec le degré d'oxydation. Le pouvoir polarisant du cation augmente donc avec l'augmentation du degré d'oxydation et la conséquence est la formation de liaisons de plus en plus covalentes. Ce phénomène est illustré par l'existence du cation VO^{2+} et non du cation V^{4+} (aq).

Nombre d'oxydation du vanadium	II	III	IV	V
Couleur	Violet	Vert	Bleu	Jaune

✓ Les éléments de la colonne 6 existent également dans différents états d'oxydation

Allant jusqu'à VI: Cr^{II} , Cr^{III} , CrO_4^{2-}

✓ Les éléments de la colonne 7 existent dans des états d'oxydation allant jusqu'à VII:

Mn^{II} , Mn^{III} , Mn^{IV} , MnO_4^{3-} , MnO_4^{2-} , MnO_4^- . Avec Mn^{II} ont un caractère plutôt ionique, et les liaisons Mn^- dans l'anion permanganate sont covalentes.

✓ L'existence des plusieurs états d'oxydation a pour conséquence la coloration des composés des métaux de transition. Par exemple $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{aq})$ est vert, $\text{Co}^{\text{II}}(\text{aq})$ est rose, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{aq})$ est bleu. La coloration est due à la possibilité de transfert électronique entre les orbitales de l'atome central.

Avec le changement d'état d'oxydation il y a un changement de la configuration électronique. Par exemple pour les composés du vanadium (tableau 2)

Tableau 2. Changement de la configuration électronique avec l'état d'oxydation de métal

Etat d'oxydation	II	III	IV	V
Configuration	d3	d2	d1	d0

II- Ligands et complexes

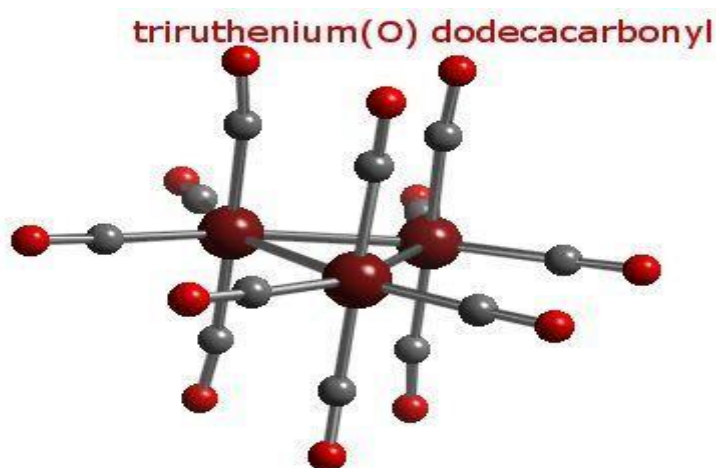
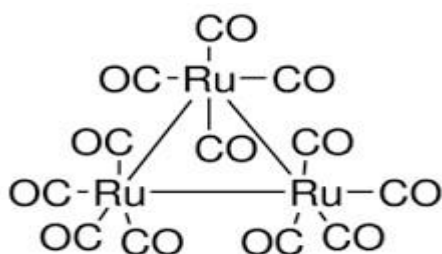
Tous les éléments de transition forment facilement des **composés de coordination** ou des **complexes**. Un complexe contient un ou plusieurs **atomes centraux** M qui sont coordonnés par les ligands L (atomes, molécules ou ions), dont le nombre dépasse celui correspondant au nombre de voisins de l'atome central dans les composés covalents. La **coordinnence**, c'est à dire le nombre de liaisons métal-ligand M-L, peut être variable et conditionne la géométrie de ces espèces [9].

Le complexe contenant un seul atome central est **mononucléaire**, par ex. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

ou $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Les espèces contenant deux ou plusieurs atomes centraux sont **di-, tri- ou polynucléaires** ; dans ce cas il y a deux possibilités:

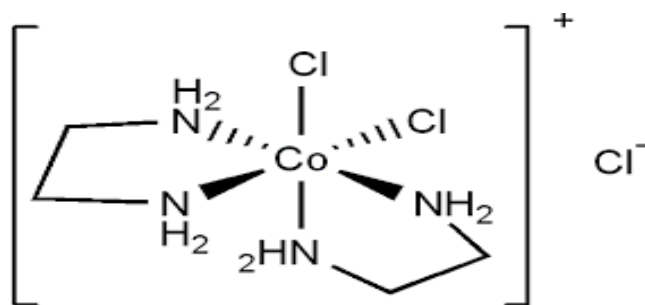
Les atomes centraux M sont liés par les ligands de pont (m-L), par ex. dans l'acétate de cuivre (II), deux atomes du cuivre sont liés par 4 groupes acétato ;

1. Les atomes centraux forment des liaisons directes métal-métal et on parle de la formation d'agrégats appelés "cluster" en anglais, par. ex. $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.



La manière dont les ligands peuvent se coordonner est appelée **denticité**. Nous connaissons des ligands monodentate, bidentate, tridentate, etc.

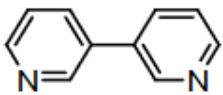
- Les ligands **monodentates** se coordonnent par une seule liaison métal-ligand. Par exemple la molécule d'ammoniac (le ligand ammine), la molécule d'eau (le ligand aqua), ou les espèces chargées comme Cl^- (le ligand chloro), CN^- (le ligand cyano).
- Les ligands **bidentates** forment deux liaisons M-L avec le même atome central ou avec deux atomes centraux différents. Dans le premier cas il s'agit d'un ligand bidentate chélatant, par ex. 1,2-diaminoethane ou éthylènediamine $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-H}_2\text{N}$ (en).



III- Nomenclature des complexes

Dans la partie suivante nous donnons des **exemples de ligands** courants. Il faut noter que tous les ligands **anioniques** se terminent par la lettre **o**. Le nom de l'élément central dans un anion complexe se modifie par l'addition du suffixe – **ate**. Le nombre des ligands est précisé par un préfixe. Il faut faire attention et ne pas confondre les noms ammine (ligand NH_3) et amine (dérivé aminé organique).

Tableau 3. Nomenclature des ligands

ligands	Le nom	ligands	Le nom
Ligands anioniques		Ligands neutres	
Cl^-	Chloro	NH_3	ammine
F^-	Fluoro	H_2O	Aqua
I^-	Iodo	CO	carbonyl
Br^-	Bromo	NO	nitrosyl
H^-	Hydruro	CH_3NH_2	Méthylamine
O^{2-}	Oxo	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	pyridine
SCN^-	Thiocyanato	ligands bidentates neutres	
NCS^-	Isothiocyanato	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}_2\text{H}$	Ethylènediamine= (en)
NO_2^-	nitro (nitrito-N)		Bipyridine = (bpy)
ONO^-	nitrito	ligands bidentates anioniques	
CN^-	Cyano	CO_3^{2-}	Carbonato

NC^-	Isocyano (cyano N)	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato
SO_4^{2-}	Sulfato	Exp.	
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosulfato	$[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{2-}$ = ion hexacyanoferrate (II)	
CH_3COO^-	Acétato	$[\text{Cu}^{2+}\text{Cl}_4]^{2-}$ = ion tétrachlorocuvrate (II)	
O_2^{2-}	Peroxo	$[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ = ion hexa-aquanickel (II)	
S^{2-}	Thio	$[\text{Cr}^{3+}(\text{Br})_3(\text{NH}_3)_3]^0$ = tribromotriamine	
HS^-	mercapto	chrome (II)	

IV- Géométrie de coordination et isomérisation

La grande variété des complexes existants est causée aussi par la variabilité du **nombre de liaisons métal-ligands** formées par l'atome central, c'est-à-dire par la **coordination**. La coordination est variable et conditionne la géométrie des espèces formées. Les coordinences les plus courantes sont 4 et 6, mais les études structurales montrent la coordination peut aller de 2 jusqu'à 12. La situation se complique lorsqu'une coordination donnée peut présenter des géométries différentes.

Coordination 2 géométrie linéaire,

Coordination 3 géométrie triangulaire,

Coordination 4 géométrie tétraédrique ou carrée,

Coordination 5 géométrie pyramide à base carrée ou bipyramide trigonale (ligands quatoriaux et axiaux),

Coordination 6 octaédrique (isomérisation géométrique: cis-trans, optique, fac-mer, isomérisation de position, isomérisation de coordination) et trigonale prismatique,

Coordination 2:

Implique une géométrie (quasi) linéaire. Elle est observée pour les atomes centraux avec la configuration électronique d^{10} , c'est-à-dire Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II).

Exemples:

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ anion dicyanoargentate (I) ($4d^{10}$)

$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ diméthyl mercure (II) ($5d^{10}$): c'est un composé organométallique avec une liaison métal-carbone d'un ligand alkyl

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{H}_3\text{N}-\text{Cu}-\text{NH}_3]^+$ cation diammine cuivre (I) ($3d^{10}$)

Coordinnence 3

Cette coordinnence, très rare, correspond à une géométrie triangulaire plane ou à une géométrie pyramidale. Dans le second cas trois orbitales participent à la formation des liaisons métal-ligand et la quatrième orbitale est occupée par un pair électronique libre. La coordinnence 3 se rencontre souvent avec les ligands volumineux.

Exemples :

$[\text{HgI}_3]^-$ anion triiodomercurate (II) ($5d^{10}$)

$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ anion tricyanocuvrate (I) ($3d^{10}$)

Coordinnence 4

Les complexes avec la coordinnence 4, très courante, présentent deux arrangements des ligands possibles: tétraédrique (T_d) ou carrée (D_{4h}).

La coordinnence **tétraédrique** est avantageuse pour les atomes centraux sans orbitales d ou ayant une symétrie sphérique : c'est le cas des configurations électroniques d^5 et d^{10} . Les atomes centraux avec d'autres configurations électroniques peuvent former des complexes avec une géométrie tétraédrique ou carrée. La géométrie **carrée** est préférée par les ions avec une configuration électronique d^8 .

Exemples :

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ation tétraammine zinc (II) d^{10} (T_d)

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ anion tétracyanonickelate (II) d^8 (D_{4h})

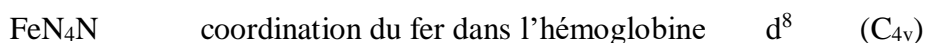
Coordinnence 5:

Elle présente deux géométries limites : **bipyramide trigonale** (D_{3h}) (plus fréquente) ou **pyramide à base carrée** (C_{4v}). Dans le premier cas (D_{3h}) on a trois ligands équatoriaux placés dans le plan trigonal (plan équatorial) et deux ligands axiaux placés aux deux sommets de la bipyramide.

Dans une pyramide à base carrée les ligands placés dans le plan basal sont les ligands équatoriaux, le ligand placé au sommet de la pyramide est nommé ligand apical.

Expérimentalement on trouve souvent un polyèdre déformé, avec une géométrie intermédiaire entre les deux extrêmes.

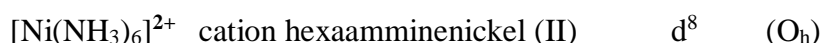
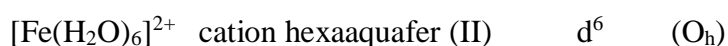
Exemples



Coordinnence 6:

C'est la plus courante. Elle correspond à une géométrie octaédrique (O_h), rarement à une géométrie trigonale prismatique. La géométrie octaédrique est caractéristique pour les composés hexaammine, hexaaqua, hexahalogeno ou hexacyanometallate.

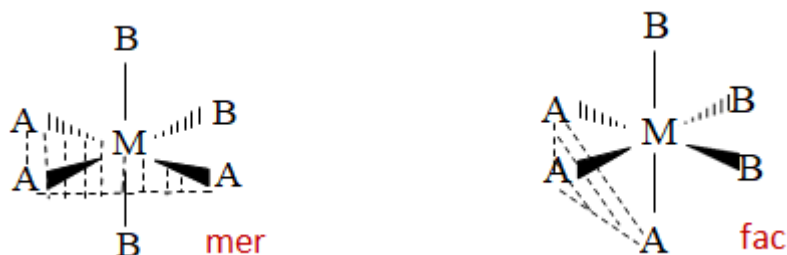
Exemples:



Les complexes de coordinnence 6 avec des ligands différents (formules générales MA_4B_2) forment des **isomères géométriques (cis-trans)**:



Les isomères géométriques **fac** et **mer** existent pour les complexes de type MA_3B_3 . Le terme **fac** signifie que les trois ligands A sont sur la même face de l'octaèdre, par contre dans l'isomère **mer** les trois ligands A occupent les sites correspondant à un plan méridional :



Le mode différent de coordination est aussi typique du ligand thiocyanato SCN^- qui peut se lier par l'atome de soufre (S-thiocyanato), mais aussi par l'atome d'azote NCS^- (N-thiocyanato ou isothiocyanato). Le mode de coordination de cet anion peut être déterminé à partir de la position de la bande d'absorption due à la vibration d'élongation $\nu(\text{C-S})$ dans le spectre IR. Les valeurs pour les isomères de coordination d'un complexe de palladium sont les suivantes:

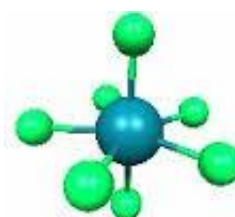
690-720 cm^{-1}	780-860 cm^{-1}
$ \bar{\text{S}} - \text{C} \equiv \text{N} $	$\langle \text{S} = \text{C} = \text{N} \rangle$
Liaison S-C simple	Liaison S-C double
$[\text{Pd}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$	$[\text{Pd}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2]$

Coordinances 7 à 12

Les coordinances plus élevées que 6 se rencontrent rarement parmi les éléments de la 4^{ème} période (rayon ionique petit) ; par contre on la trouve plus souvent parmi les éléments placés plus bas dans la classification périodique, avec un rayon ionique plus grand. C'est le cas des lanthanides et des actinides qui peuvent atteindre la coordinance 12.

Exemple :

ReF_7 heptafluorure de rhenium(VII) bipyramide à base pentagonale



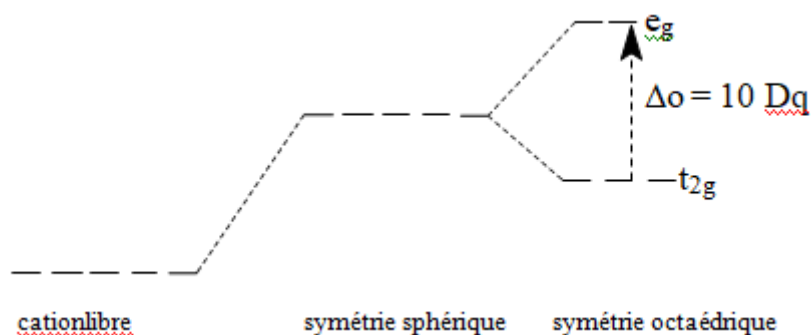
V- Modèle des liaisons dans les complexes

Le modèle du champ électrostatique des ligands suppose que les ligands sont représentés par des charges ponctuelles négatives (par ex. le ligand chloro) ou par des dipôles orientés avec la paire libre (charge négative partielle) vers l'atome central (cas du ligand aqua). Ces charges placées autour de l'atome central forment un champ électrostatique dont l'action modifie l'énergie des orbitales atomiques d.

V-1- complexes octaédriques

Les orbitales atomiques d non perturbées présentent une dégénérescence de 5. Si on les place dans un champ sphérique (d^0 , d^5 , d^{10}), l'énergie des orbitales d sera plus élevée, mais la dégénérescence ne sera pas diminuée.

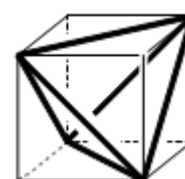
La situation va changer lorsque les orbitales d seront dans un champ de symétrie **octaédrique**. On observe une **levée partielle de dégénérescence**, trois orbitales d seront stabilisées et les deux autres seront déstabilisées.



L'écart énergétique Δ_o (énergie de dédoublement des orbitales d) sépare les orbitales t_{2g} et e_g . Les orbitales t_{2g} abaissent leur énergie, elles seront plus stables et la stabilisation correspond à $-2\Delta_o/5$ par électron. Par contre, l'énergie des orbitales e_g va monter, la déstabilisation va correspondre à $+3\Delta_o/5$ par électron.

V -2- complexes tétraédriques

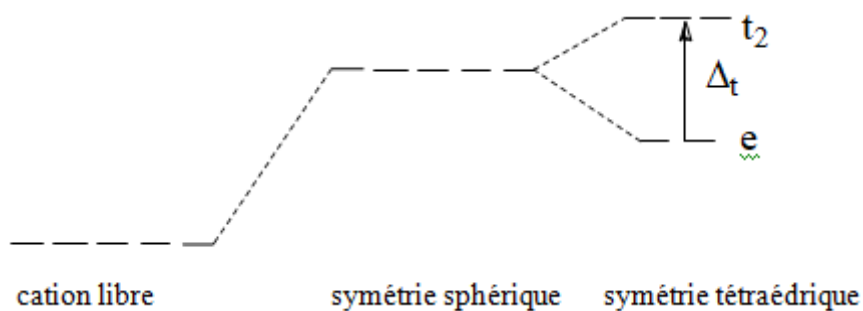
Dans les cas des complexes tétraédriques (champ tétraédrique), les ligands sont placés dans les positions entre les axes x, y, z (en réalité ils occupent 4 sommets du cube).



On observe une levée de dégénérescence correspondant à l'écart Δt (énergie de dédoublement des orbitales d pour une symétrie tétraédrique), qui sépare les orbitales **e** et **t₂**.

Dans ce cas-là les orbitales d_{x-y^2} et d_z^2 sont stabilisées (dégénérescence 2, symbole **e**) et la stabilisation va correspondre à $-3\Delta t/5$ par électron. Par contre, les orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} sont déstabilisées (dégénérescence 3, symbole **t₂**), la déstabilisation va correspondre à $+2\Delta t/5$ par électron.

Dans le cas du champ tétraédrique, l'énergie de dédoublement est plus petite que dans le cas du champ octaédrique. Pour le même ligand et les mêmes distances M-L, le rapport des deux valeurs est $\Delta t = 4/9\Delta o$.

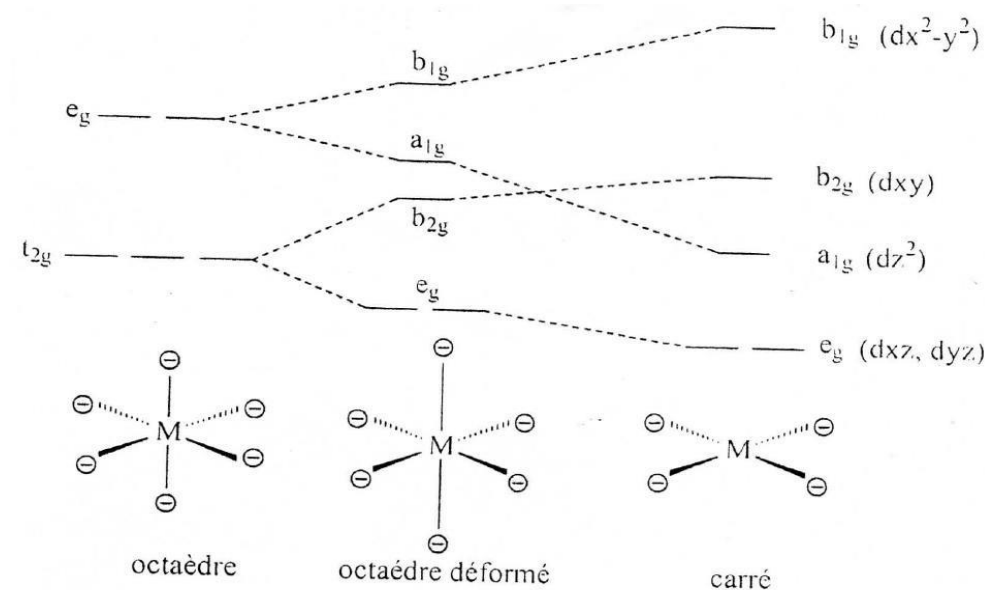


V-3- Géométrie carrée d⁸

La perturbation des orbitales atomiques **d** est différente dans le cas du champ électrostatique pour une **bipyramide à base carrée**, lorsque les deux ligands axiaux sont plus éloignés (ou plus rapprochés) que les quatre ligands équatoriaux. Dans ce cas on observe un élevé de dégénérescence supplémentaire par rapport au cas du champ octaédrique.

l'ordre énergétique des orbitales **d** sera: $d_{xz} = d_{yz}$ (eg), d_{xy} (b2g), d_{z^2} (a1g), $d_{x^2-y^2}$ (b1g).

Si les ligands axiaux sont plus proches du centre métallique, l'ordre sera : d_{xy} (b2g), $d_{xz}=d_{yz}$ (eg), $d_{x^2-y^2}$ (b1g), d_{z^2} (a1g)



VI- Propriétés magnétiques des complexes

VI-1- Diamagnétisme d'un élément

Lorsqu'un composé ou un ion ne présente aucun électron célibataire (tous les électrons sont appariés), il est diamagnétique. C'est le cas des molécules organiques et d'un grand nombre de composés minéraux. Tous les cations avec une configuration électronique d^0 (cations des métaux de transition au degré d'oxydation maximal du groupe) ou d^{10} (éléments de la colonne 12) sont aussi diamagnétiques. La susceptibilité magnétique χ a une valeur négative, elle est faible et indépendante de la température.

Lorsque le composé contient un ou plusieurs électrons célibataires. Il est paramagnétique et il est possible par une mesure expérimentale du moment magnétique de trouver le nombre d'électrons célibataires et donc la configuration électronique. La susceptibilité magnétique χ des composés paramagnétiques est positive.

Le nombre des électrons célibataires n est relié avec le Moment magnétique effectif μ_{ef} du composé par l'équation:

$$\mu_{ef} = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$$

** μ : est le magnétique de Bohr ($eh/4\pi me$).

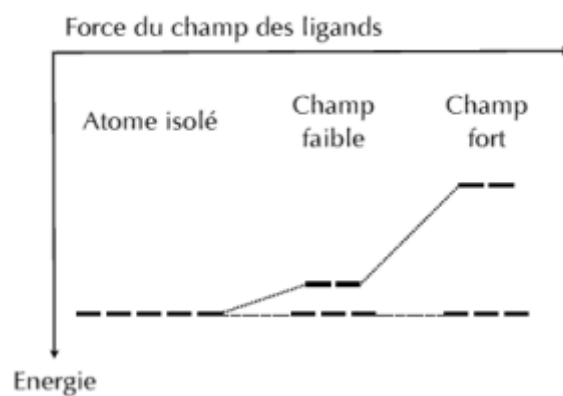
VI-2- Complexes à spin faible et à spin élevé

Il y'a des ligands qui ont un faible champ et d'autres qui ont un champ fort.

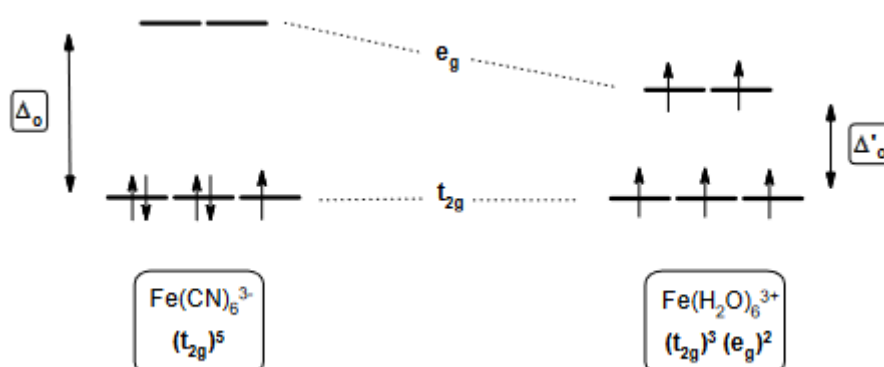
Un ligand qui a un champ fort ; partage facilement son doublet d'électrons et perturbe fortement les électrons « d ». La force du champ de ligands et donc l'éclatement des orbitales d va dépendre du ligand coordinat. Plus un ligand va induire un champ fort plus l'éclatement sera grand.

On classe les ligands selon la valeur Δ : échelle « spectroscopique » relative (par force croissante)

$I < Br < Cl^- < F < OH^- < C_2O_4^{2-} \sim H_2O < EDTA < NH_3 < En < NO_2^- < CN^- < CO$



Exemple :



VI-3- Energie de stabilisation du champ des ligands (ESCL)

Dans un champ octaédrique les orbitales t_{2g} ont un niveau énergétique abaissé par $-2/5\Delta_o$. Par contre, les orbitales eg ont une énergie plus élevée de $+3/5\Delta_o$ par rapport au champ sphérique. Si le nombre d'électrons dans les orbitales d est différent de 0, 5 ou 10, on a une stabilisation énergétique du système par rapport au champ sphérique. Le gain énergétique s'appelle énergie de stabilisation (ES).

Pour une symétrie **sphérique** : de configuration d^n , on a l'énergie E

Pour une symétrie **Octaédrique**, de configuration $(t_{2g})^p(eg)^q$, on a $E-2/5*p*\Delta_o+3/5*q*\Delta_o$

Pour une symétrie **Tétraédrique**, de configuration $(e)^p(t_2)^q$, on a $E-3/5*p*\Delta_t.+2/5*q*\Delta_t$

Avec $n= p+q$

Par exemple, pour la configuration d^3 dans un champ octaédrique tous les électrons sont placés dans les orbitales t_{2g} ; on a $p = 3$, $q = 0$ et l'effet de la stabilisation ΔE en unité Δ_o est :

$$\Delta E = -(2/5)*3*\Delta_o = -6/5*\Delta_o$$

- Le remplissage par quatre électrons peut être effectué de deux façons différentes:

-si on a un champ fort, le quatrième électron est placé dans l'orbital t_{2g} , ce qui nécessite un appariement des deux électrons. Le gain énergétique est diminué par l'énergie d'appariement P . Dans ce cas le gain énergétique sera $\Delta E = -8/5\Delta_o + P$

-si on a un champ faible, la configuration électronique sera $t_{2g}^3e_g^1$ et l'énergie de la stabilisation sera $\Delta E = -(2/5)*3*\Delta_o + (3/5)*\Delta_o = -3/5*\Delta_o$

- L'effet de la stabilisation (ES) dans un **champ tétraédrique** est plus petit, car l'écart énergétique $\Delta t = 4/9*\Delta_o$ est plus faible. La stabilisation dans le cas de la configuration d^2 (e^2) est égale à $\Delta E = -6/5*\Delta_t$, ce qui fait à peu près $-1/2*\Delta_o$; nous pouvons le comparer avec la valeur approximative de $-3/4*\Delta_o$ pour le champ octaédrique. On voit, que la stabilisation est plus importante pour le champ octaédrique. Aussi dans le cas du champ tétraédrique les configurations électroniques d^0 , d^5 et d^{10} ne présentent aucun effet de stabilisation.

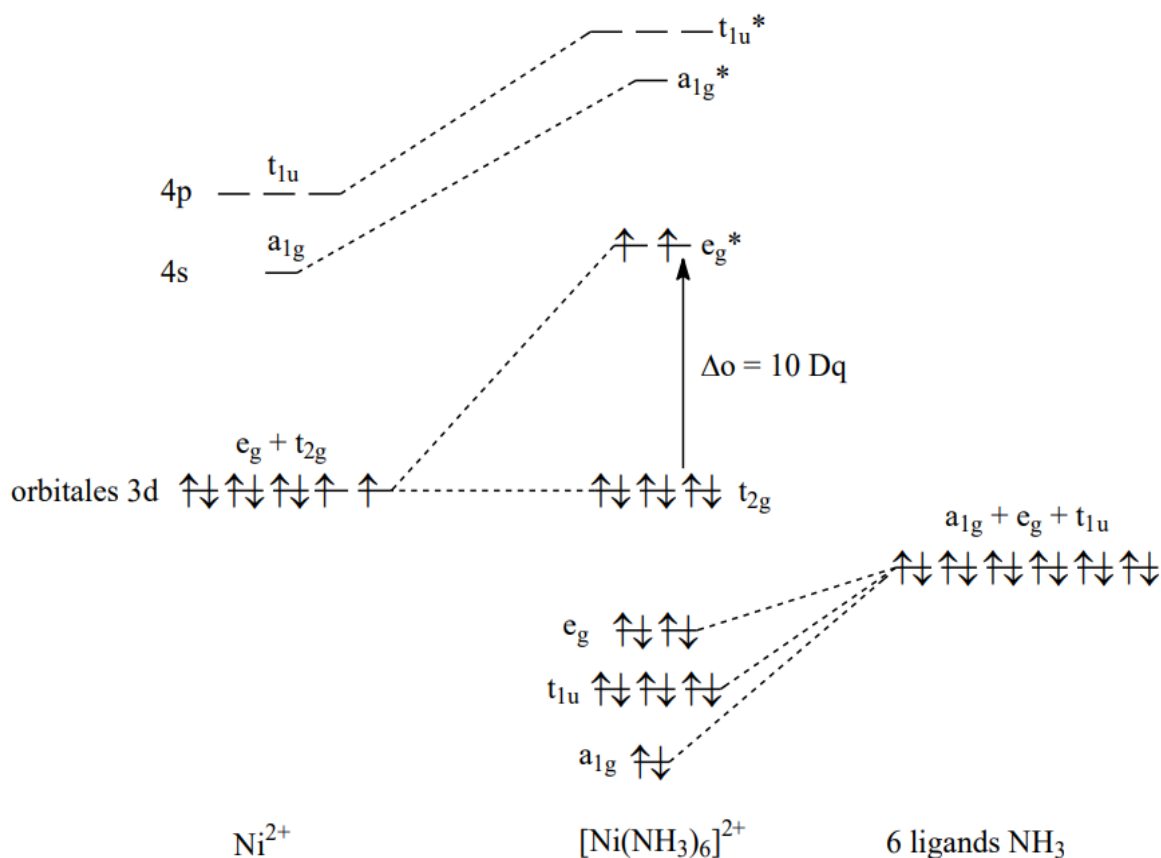
VI-4- Modèle des orbitales moléculaires dans les complexes

Un modèle de liaisons plus élaboré que le modèle du champ électrostatique des ligands est le modèle des orbitales moléculaires.

Ce modèle suppose la formation des orbitales moléculaires du complexe par recouvrement des orbitales atomiques de l'atome central avec les orbitales des ligands (atomiques ou moléculaires). Les nouvelles orbitales moléculaires (OM) perdent leur identité purement atomique et sont multi centrées (délocalisées). La formation d'une orbitale moléculaire est conditionnée par des symétries identiques et des niveaux énergétiques proches des orbitales atomiques.

Exemple :

Le complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$



I- Généralités

L'hydrogène à l'état naturel se trouve sous forme gaz diatomique H_2 , c'est l'élément le plus abondant dans l'univers, ainsi il présente le carburant naturel du soleil : 600 millions de tonnes d'hydrogène sont converties en hélium chaque seconde.

-l'hydrogène possède trois isotopes: 1H (99.985 %), 2D (0.015%), 3T (10-15%, élément radioactif).

- le tableau 1 présente quelques propriétés de l'hydrogène

Tableau 1. Propriétés de l'hydrogène

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

L'atome d'hydrogène peut perdre ou gagner un électron:

- H^+ Pour perdre un électron la réaction $H \rightarrow H^+ + e^-$ consomme 13,6 eV. Il a un rôle important dans la chimie en solution (acides protoniques).
- H^- Le gain d'un électron fournit 0,7 eV dans la réaction $H + e^- \rightarrow H^-$. Cet ion H^- (ion hydrure) existe seulement combiné à des cations très électropositifs comme les alcalins, les

alcalinoterreux (exp: Hydrure de sodium NaH, hydrure de calcium CaH₂). H⁻ possède des propriétés basiques en solution (réduction de l'eau): NaH + H₂O \rightleftharpoons NaOH + H₂ ou
 H⁻ + H₂O \rightleftharpoons OH⁻ + H₂

II- Propriétés physiques et chimique

II-1- Propriétés physiques

- L'hydrogène un gaz incolore, inodore, sans saveur et très peu soluble dans l'eau. Mélange explosif avec l'air en présence d'une flamme ou étincelle.
- Les températures de fusion (T_f) et d'ébullition (T_{eb}) de l'hydrogène (H₂) sont très basses: T_f = 14K (-259°C) et T_{eb} = 20K (-253°C). Ceci est dû aux forces de Van der Waals qui sont très faibles dans le cas du dihydrogène étant donné la très petite taille des molécules.
- Les molécules H₂ sont très stables car l'énergie dégagée lors de la formation de la molécule H₂ est élevée.
$$H + H \longrightarrow H_2 \quad + 436 \text{ kJ}$$
- H₂ est meilleur conducteur de la chaleur que les autres gaz. Chaleurs massiques : C_v = 2,5 kcal/kg.K ; C_p = 3,5 kcal/kg.K.

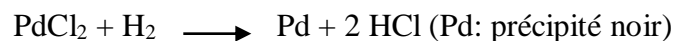
II-2- Propriétés chimique

L'hydrogène participe à plusieurs types de réactions.

- A température ordinaire il est peu réactif en raison de son énergie de liaison élevée (104.5Kcal/mol). Sauf avec F₂, sa réaction est explosive dans toutes les conditions (même à l'état solide).



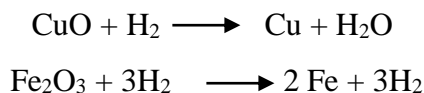
- Des sels métalliques (oxydes, halogénures) peuvent être réduits par l'hydrogène à température ambiante.



- La réaction de combustion du dihydrogène ne s'opère à température ordinaire que si elle est amorcée par une étincelle ou un catalyseur (comme la mousse de platine).



- Réaction photochimique ou radicalaire. Possible sous irradiation UV, ($\lambda = 300$ nm) et léger chauffage.
- Réaction catalytique: $\text{N}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_3$ (sur catalyseur constitué de fer métallique comme phase active, déposé sur alumine)
- A haute ou moyenne températures: H_2 se comporte comme un réducteur



III- Les hydrures

III-1- Les hydrures ioniques

L'hydruire d'un élément est peut électronégatif, le doublet de la liaison est attiré par l'hydrogène et on a la formation de deux ions M^+ et H^- . L'hydrogène prend ainsi la structure stable d'hélium.

Exemple :

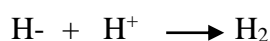
*Hydruire de sodium (NaH): une base puissante utilisée en chimie organique

**Tétrahydruroaluminate de lithium (LiAlH_4), puissant réducteur utilisé en chimie organique

Ils sont des solides (stables), incolores, cristallisés, ionique à point de fusion élevée. Ils sont très réactifs. Tous sont oxydés facilement et certains brûlent dans l'air à la température ambiante.

Si l'hydruire de lithium est chauffé à 680 °C, l'agitation thermique des ions est suffisante pour permettre l'effondrement du réseau cristallin. C'est la température de fusion.

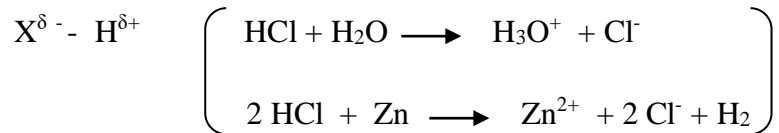
L'ion hydruire peut être considéré comme un réducteur et une base forte. En effet, le nombre d'oxydation des atomes d'hydrogène engagé dans la réaction: sont (-1) pour H^- (charge réelle de l'ion), (+1) pour l'hydrogène dans H_2O et OH^- (charge fictive attribuée en tenant compte des électronégativités de H et O et (0) pour H_2 ;



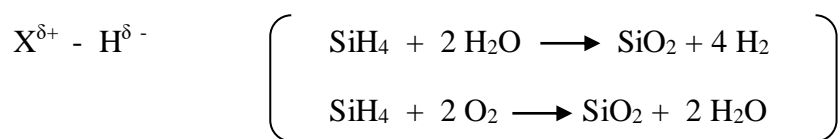
Par suite H^- qui cède un électron à H^+ est un réducteur. Autre interprétation: H^- s'emparant d'un proton est à priori, selon la définition de Bronsted, une base.

III-2- Les hydrures à liaison covalente

Les hydrures avec une charge positive partielle ('protiques') peuvent agir comme acides ou comme agents oxydants :



Les hydrures avec une charge négative partielle peuvent agir comme bases ou comme agents réducteurs :

**IV- Réparation d'hydrogène****IV-1- Synthèse industrielle**

L'hydrogène peut être préparé par différentes méthodes:

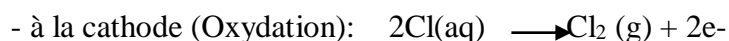
- ✓ Crackage du pétrole (400 °C):



- ✓ Gazéification du charbon La gazéification du charbon étant un processus endothermique, de l'énergie est requise.

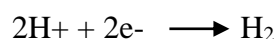


- ✓ Electrolyse des solutions salines (l'hydrogène est un sous produit de la production industrielle du chlore et du sodium).



- ✓ Electrolyse de l'eau

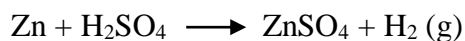
- à la cathode :



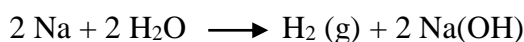
- à l'anode : $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

IV-2- Synthèse en laboratoire

La méthode la plus utilisée pour la préparation du dihydrogène au laboratoire est l'action d'un acide sur un métal :



• On peut aussi obtenir du dihydrogène au laboratoire en faisant agir de l'eau sur les métaux électropositifs.



Egalement en faisant agir de l'eau sur le dihydrure de calcium CaH_2 :



V- Utilisation de l'hydrogène

L'hydrogène est l'élément fondamental pour la construction des molécules, des gaz, des produits chimiques, naturels et artificiels. Ci-dessous quelques exemples

- Fabrication des dérivés hydrogénés importants comme: l'ammoniac NH_3 et les engrais azotés

- Préparation de CH_3COOH (matière première pour la fabrication de plusieurs produits: solvants, matières plastiques, polymères, produits pharmaceutiques..).

- Saturation des huiles végétales (fabrication de la margarine)

-Élimination des non-métaux dans les dérivés organiques



-En énergie chimique L'hydrogène est un combustible non polluant (pas d'émission de CO_2) et très énergétique:



-Fabrication des piles à combustible

I- Généralités

-A 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) [9].

- C'est un non-métal qui forme très facilement des oxydes avec pratiquement tous les autres éléments chimiques sauf les gaz rares (He, Ne, Ar) et quelques métaux de transitions (Ar, Pt).

-L'oxygène possède trois isotopes : ^{16}O (99.75 %), ^{17}O (0.037 %), et ^{18}O (0.203 %). Son numéro atomique $Z = 8$ et sa structure électronique est : $1s^2 2s^2 2p^4$.

- Le degré d'oxydation de l'oxygène le plus fréquemment rencontré est II.

II- Propriétés physiques et chimiques

II-1- Propriétés physiques

Le dioxygène O_2 est un gaz incolore, inodore, sans saveur et peu soluble dans l'eau (à 0 °C, environ 50 cm³ de dioxygène peuvent se dissoudre dans un litre d'eau à pression atmosphérique) [11].

Les températures de solidification et liquéfaction de la molécule O_2 sont respectivement, $T_s O_2 (l) = 54K (-219^\circ C)$, $T_{eb} O_2 (l) = 90K (-183^\circ C)$.

Plusieurs ions du dioxygène O_2 peuvent exister:

ion peroxyde O_2^{2-} , ion superoxyde O_2^- , ion dioxygènyle O_2^+ .

-Une autre espèce chimique différente contenant que des atomes d'oxygène est le trioxygène O_3 est un gaz d'odeur piquante qui se liquéfie à $-112^\circ C$ et se solidifie à $-193^\circ C$. Ces températures sont plus élevées que celles du dioxygène, cela s'explique par le fait que les molécules O_3 sont plus volumineuses que les molécules O_2 et donc que les interactions de Van der Waals s'exerçant entre elles sont plus intenses.

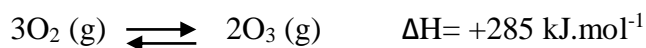
Le trioxygène est beaucoup plus soluble dans l'eau que le dioxygène (à 0 °C, environ 490 cm³ de O_3 peuvent se solubiliser dans 1 litre d'eau). O_3 est très légèrement bleuté à l'état gazeux (ozone); tandis qu'il est bleu foncé à l'état liquide et bleu violet à l'état solide.

II-2- Propriétés chimique

Le dioxygène a une dissociation endothermique en atomes:

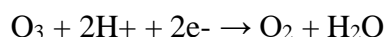


Il peut également se transformer en ozone (gaz bleu):



L'ozone O_3 est instable par rapport à O_2 .

Chimiquement, il s'agit d'un oxydant très fort.



III- Réactivité de l'oxygène

III-1- La réactivité avec les alcalins

Il a une 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 .

III-2- La réactivité avec les alcalino-terreux

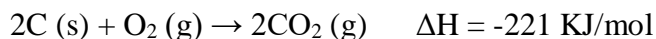
Il a aussi une action violente également mais à température légèrement supérieure (400-500 °C) (par exemple, l'oxydation de la poudre de Mg a longtemps été utilisée pour les flashes photographiques). Les peroxydes sont d'autant plus stables que est élevé ; il faut chauffer BaO_2 pour le dissocier en $\text{BaO} + 1/2 \text{O}_2$.

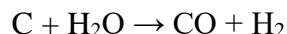
III-3- La réactivité avec les éléments de la colonne III

Le bore () réagit totalement avec l'oxygène vers 700 °C pour donner B_2O_3 qui est liquide à cette température. L'aluminium (Al) réagit entièrement à la fusion (~ 700 °C) pour donner l'alumine Al_2O_3 , qui est solide.

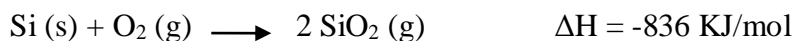
III-4- La réactivité avec les éléments de la colonne IV

Le carbone forme deux oxydes différents : CO et CO_2 à 500 °C,





Le dioxyde de carbone, peu toxique et stable aux basses températures, se transforme en monoxyde (très toxique) à haute température. Le silicium réagit avec l'oxygène entre 500-800 °C:



Cette réaction est utilisée en microélectronique pour fabriquer une couche d'isolant électrique (SiO₂) sur une couche de semi-conducteur (Si).

III-5- La réactivité avec les éléments de la colonne V

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



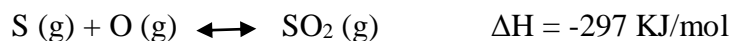
Le monoxyde d'azote (NO) est directement oxydable à froid par le dioxygène et qui se transforme en un mélange d'oxydes de degrés d'oxydation divers (N₂O, NO, NO₂) appelé « NO_x » et dont le rôle dans la pollution atmosphérique est bien connu.

- Le Phosphore et l'Arsenic donnent des oxydes de degrés d'oxydation divers: à 50 °C



III-6- La réactivité avec les éléments de la colonne VI

-Le Soufre forme un dioxyde gazeux à 450°C:



- Mais, comme pour l'azote, cet oxyde peut se transformer partiellement en trioxyde SO₃ (intermédiaire-clé dans la synthèse d'acide sulfurique).

IV- Les oxydes

Les combinaisons d'oxygènes avec les autres éléments peuvent être classées suivant divers critères :

- ❖ Comportement chimique des oxydes en solution aqueuse ce qui conduit à Des oxydes basiques, acides et d'autres amphotères;
- ❖ Comportement structurale, les oxydes peuvent être repartis en oxyde ionique ou semi ionique, oxyde moléculaire ou macro moléculaires.

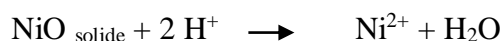
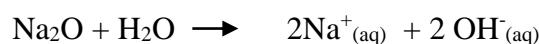
IV-1- Classement chimique des oxydes

D'une façon générale si on compare les oxydes formés avec les éléments du tableau périodique on trouve que les éléments peu électronégatifs, à caractère métallique marqué forment les oxydes basiques (gauche et au bas) alors que les éléments situés à droite et au haut du tableau périodique c'est à dire les non-métaux caractérisés par une électronégativité forte forment les oxydes acides. A la diagonale entre les deux zones on a les oxydes amphotères.

✓ Les oxydes basiques

On peut dire qu'un oxyde est basique s'il libère un OH^- , ou accepte un hydrogène.

Exemple



✓ Les oxydes acides

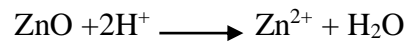
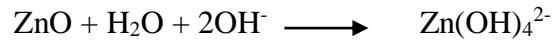
On peut dire qu'un oxyde est un acide s'il libère un H^+ , ou il peut réagir avec une base

Exemple



✓ Les amphotères

Se sont les oxydes qui jouent le rôle d'un acide et une base



V- Utilisation d'oxygène

L'oxygène est utilisé dans différents domaines industriels et chimiques ainsi que dans la vie quotidienne sachant qu'il compose la molécule d'eau H_2O qui est le cœur du monde.

- La sidérurgie consomme environ la moitié de l'oxygène industriel. Nous pouvons citer comme exemple, l'affinage de la fonte de l'acier dans les convertisseurs d'oxygène.
- L'industrie chimique est le second consommateur, parmi les réactions qui appellent à l'utilisation d'oxygène sont les réactions d'industrie pétrolière comme : l'oxydation de l'ammoniac, l'oxydation du dioxyde de soufre et la conversion des hydrocarbures
- Le découpage des métaux, les carburants de certains fusés, les piles à combustible, les mélanges respirables (plongeurs sous-marins, pilotes)

I- Généralités

Assez abondant dans l'écorce terrestre et dans l'eau de mère (0,12 % en masse). C'est un élément connu depuis l'antiquité. Les deux mots qui sont utilisés dans la nomenclature sont: sulfure et thio et qui viennent respectivement du latin et du grec.

- A l'état naturel c'est un solide jaune clair. Les plus grands gisements se trouvent aux Etats Unis avec une production de 5,5 millions tonnes par an et au Mexique avec 3 millions tonnes par an sur une production annuelle de 9.5 millions par an.
- A l'état combiné, il se trouve sous forme de sulfure sousulfates:(minerais) FeS₂: pyrite, ZnS: blende, PbS: galène, CaSO₄: anhydrite, CaSO₄, 2H₂O: gypse [9, 10]

II- Propriétés physiques et chimiques

II-1- Propriétés physiques

- Le soufre est un très mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

- Il existe plusieurs variétés allotropiques de soufre : Le soufre : octaédrique, rhomboédrique ; sa masse volumique vaut 2060 kg.m⁻³.

Le soufre : clinorhombique, en aiguilles ; sa masse volumique vaut 1960 kg.m⁻³.

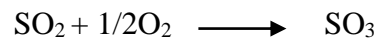
- Les degrés d'oxydation du soufre sont : -II, - I, 0, +I, +II, +IV, + V et +VI, mais les composés les plus courants peuvent se subdiviser en trois catégories qui sont :

- Les composés dans lesquels il a le nombre d'oxydation (-2), soit le sulfure de dihydrogène ou H₂S et ses dérivés métalliques (Na₂S, NaHS).

- Les composés dans lesquels il a le nombre d'oxydation (+4), soit le dioxyde de soufre SO₂ et ses dérivés métalliques (Na₂SO₃, NaHSO₃, CaSO₃, etc.).



- Les composés dans lesquels il a le nombre d'oxydation (+6), soit le trioxyde de soufre SO_3 et ses dérivés métalliques (Na_2SO_4 , KHSO_4 , CaSO_4).
- Le SO_3 industriellement, est préparé par oxydation du dioxyde de soufre:



II-2- Propriétés chimique

- Sa combinaison la plus simple avec l'hydrogène est le sulfure d'hydrogène H_2S , un gaz toxique qui présente une odeur caractéristique d'œufs putréfiés.
- Le soufre combiné avec l'oxygène donne plusieurs oxydes, dont le dioxyde de soufre SO_2 et le trioxyde de soufre SO_3 , de nombreux oxo-acides et dans les oxo-anions correspondants.
- Ses combinaisons avec le carbone se trouvent dans le pétrole, les gisements de gaz naturels et dans certains acides aminés.
- Ses combinaisons avec les métaux sont essentiellement sous formes de sulfures et de sulfates.

III- Réactivité de soufre

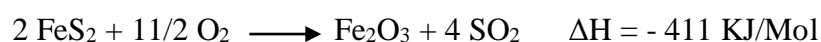
III-1- Formation des oxydes

Il existe plusieurs oxydes de soufre (neutres) S_nO_m parmi lesquels deux ont une importance industrielle [12], le dioxyde de soufre SO_2 et le trioxyde de soufre SO_3 .

- Pour l'obtention de SO_2 , la source principale en est le soufre :



-il peut être préparé par le minerai; par exemple à partir de la pyrite FeS_2 :



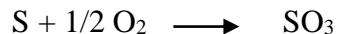
- Ou encore par oxydation de H_2S contenu dans le gaz naturel :



Ici le SO_2 (Anhydride sulfureux), le degré d'oxydation du soufre est: D.O = +IV

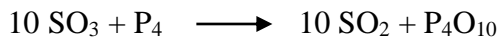
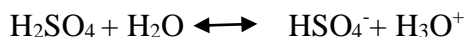
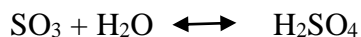
- Pour l'obtention de SO_3 , il existe plusieurs méthodes telle que :

- Procédé de contact: Il a été découvert en 1831 à Bristoll. En 1891, BASF découvre le catalyseur le plus efficace : le pentoxyde de divanadium V_2O_5 pour l'oxydation de soufre à une température égale à $785\text{ }^\circ\text{C}$.



- Il existe un autre procédé industriel : le procédé des chambres de plomb, qui est le plus ancien où l'oxydation de SO_2 s'effectue dans de grandes cloches à parois de plomb et les catalyseurs employés sont des oxydes d'azote NO et NO_2 . Par ailleurs la fixation de SO_3 par H_2O s'effectue en pulvérisant de l'eau dans les chambres de plomb. On obtient ainsi un acide dilué que l'on peut directement employer pour la fabrication des superphosphates.

- Le trioxyde de soufre ne présentant plus de doublet libre sur le soufre, il est uniquement un acide de Lewis, réagissant avec l'eau, avec l'acide sulfurique, et donnant de nombreuses réactions d'oxydation violentes :



III-2- Les oxacides

Les acides sulfurique, H_2SO_4 (degré d'oxydation +VI), et sulfureux, H_2SO_3 (degré d'oxydation +IV), sont bien connus. H_2SO_4 est l'acide fort le plus utilisé dans l'industrie.

-C'est un liquide huileux, incolore, de masse volumique élevée ($1,8\text{ g/cm}^3$), ses températures de fusion et d'ébullition sont respectivement égales à $10,36$ et $290\text{ }^\circ\text{C}$.

-L'acide sulfurique (H_2SO_4) possède essentiellement quatre propriétés : diacide fort, oxydant, agent sulfonant, agent déshydratant.

-Les formes basiques de l'acide sulfurique sont l'ion hydrogénosulfate HSO_4^- et l'ion sulfate SO_4^{2-} .

-Le H_2SO_3 n'existe pas à l'état pur, mais ses sels, les sulfites, sont répandus. Il existe des oxacides de soufre polymériques, comme: Acide disulfurique $H_2S_2O_7$ (degré d'oxydation +VI)

III-3- Les Nitrures de soufre

Il existe aussi des nitrures de soufre S_xN_y , on peut trouver:

- le tétranitride de tétrasoufre S_4N_4 .
- le dinitride de disoufre S_2N_2 .
- le monosulfure de monoazote SN .
- le polythiazyle $(SN)_x$, et on peut trouver aussi le disulfure d'azote S_2N .

III-4- Les Thiosulfates

Le thiosulfate (hyposulfite) est un ion qui a pour formule $S_2O_3^{2-}$. Le thiosulfate de sodium: $Na_2S_2O_3$ et le thiosulfate de d'ammonium: $(NH_4)_2S_2O_3$

IV- Utilisation de soufre

- Fabrication de l'acide sulfurique;
- Vulcanisation de caoutchouc et des élastomères;
- Produits chimiques et pharmaceutiques;
- Explosifs (poudre noir) et isolants (ébonite);

I- Généralités

Les halogènes sont les éléments du groupe VIIB, Fluor, Chlore, Brome, Iode, Astatine. Ce sont tous des non-métaux, de structure externe $n s^2 n p^5$.

-Le mot halogène provient de la dénomination halogénures pour décrire les sels que forment facilement ces éléments. Il provient donc du grec hals (sels) est désigné souvent par X.

-Aucun des corps purs X_2 n'existe dans la nature, du fait de leur grande réactivité.

-L'électronégativité décroît du F à At. Le fluor, le plus **électronégatif** réagit uniquement comme oxydant.

-Le Cl, le Br sont encore fortement oxydants, mais peuvent être aussi réducteurs puisque avec le fluor ou l'oxygène ils donnent des composés à des degrés d'oxydation positifs.

-Le caractère réducteur se renforce plus pour l'iode puisqu'il peut être oxydé par F, Cl, O, HNO_3 et d'autres composés oxygénés [13]

II- Le Chlore

Le chlore représente 0,19% de la lithosphère, Il a été découvert par Scheele (1774) en oxydant l'acide chlorhydrique par MnO_2 .

Le corps simple provient essentiellement de $NaCl$ qui est cristallisé à partir des eaux marines soit extrait des mines. Le gaz Cl_2 se forme lors de la fabrication de la soude par électrolyse d'une solution aqueuse de $NaCl$ c'est également un sous produit de la fabrication du sodium métallique [14].

-Il est utilisé comme blanchissant, bactéricide et pour la désulfuration des eaux.

III- Propriétés chimiques

L'état d'oxydation du chlore illustre la multitude des corps qu'il peut former

L'état d'oxydation (-1) : Cl^-

L'état d'oxydation (0) : Cl_2

L'état d'oxydation (+1) : $HClO$

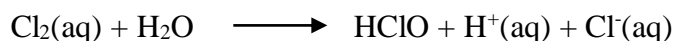
L'état d'oxydation (+3) : $HClO_2$

L'état d'oxydation (+5) : $HClO_3$

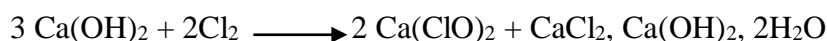
L'état d'oxydation (+7) : $HClO_4$

VI- Réactivité de Chlore

- Avec le degré d'oxydation (+1), le chlore est formé par chlore gazeux après solvatation réagit avec l'eau ou une réaction de dismutation suivant l'équation:



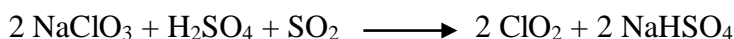
- HClO: acide hypochloreux est peu stable, c'est un oxydant est un acide faible $\text{pK}_a = 7,3$
-L'ion hypochlorite contenu dans l'eau de javel et le chlorure de chaux donne à ses produits des propriétés décolorantes et désinfectantes.



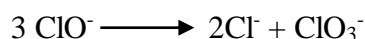
NaOCl: hypochlorite de sodium (eau de javel)

CaCl₂ : Chlorure de chaux

- Avec le degré d'oxydation (+3, +4), le ClO₂ peut s'obtenir par la réduction du chlorate de sodium, c'est un gaz jaune, paramagnétique, peu stable et très réactif



- Avec le degré d'oxydation (+5, +7), l'élévation de température favorise la dismutation de l'ion hypochlorite:



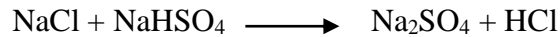
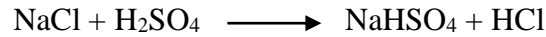
- Le KClO₃ est utilisé comme explosif et pour la fabrication des allumettes.
l'électrolyse des chlorates à 65°C permet l'obtention des perchlorates:

- KClO_4 et NH_4ClO_4 sont utilisés comme explosifs et propergols pour fusés.



➤ Avec le degré d'oxydation (-1),

-Synthèse au sulfate: c'est un procédé en régression



-Le Na_2SO_4 est utilisé en verrerie, alors que K_2SO_4 est utilisé comme engrais.

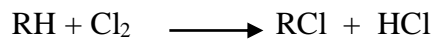
-Synthèse directe: Réaction global:



-Dans cette réaction, le H_2 est utilisé en légers excès, Le gaz obtenu est très pur, la réaction se passe dans des brûleurs en silice. C'est un procédé stationnaire, la tendance actuelle serait l'inverse.

-Chlorure d'hydrogène de récupération:

HCl est un sous produit des chlorations organiques:



IV- Utilisation de chlore

-Le chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ sert à la fabrication de polyvinyle (textile, plastiques).

-HCl est utilisé dans le décapage des métaux

-Fabrication des colles

-Synthèse des molécules

I- Généralités

Les éléments de groupe VB comprend l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth. La structure externe du groupe est ns^2np^3 .

L'accroissement du caractère métallique du haut vers le bas de la colonne est ici encore particulièrement net. L'azote et le phosphore sont des non-métaux, l'arsenic et l'antimoine sont des métalloïdes, le bismuth quant à lui est un métal.

Compte tenu de leur électronégativité, les éléments de cette famille réagissent comme des réducteurs vis à vis notamment de l'oxygène, mais les vitesses de réactions sont très différentes. L'azote déjà très électronégatif, ne réagit qu'à très haute température suivant une réaction d'équilibre conduisant à l'oxyde NO. Le phosphore à l'état divisé s'enflamme spontanément à l'air et donne l'oxyde P_2O_5 . As, Sb, et Bi s'oxydent facilement à chaud en donnant l'oxyde M_2O_3 . Par contre, avec les éléments très électropositifs (métaux) N, P et As réagissent comme oxydant et donnent respectivement des nitrures, des phosphures et arséniures. Ils apparaissent le plus souvent au degré - 3. Pour Sb et surtout Bi les composés correspondants sont de véritables alliages métalliques et il ne convient plus de leur attribuer un degré d'oxydation [1].

-Les éléments de cette famille présentent dans leurs composés de nombreux degrés d'oxydation (de -3 à +5). Les degrés caractéristiques sont les degrés +5 et +3, ce dernier correspondant à l'effet du doublet inerte.

-Tous les composés sont essentiellement covalents. Toute fois, les composés de degré +3 représentent un caractère ionique plus marqué. Et l'azote est assez électronégatif pour former des vrais ions N^{3-} (nitrures) avec le lithium par exemple.

Caractère oxydo-réducteur

➤ Le caractère oxydant du degré + 5 augmente de l'azote au bismuth, mais non régulièrement. Il faut tenir compte de l'habituelle discontinuité entre le premier et le second élément d'une colonne et l'acide métaphosphorique HPO_3 par exemple et moins oxydant que l'acide nitrique.

➤ Les degrés intermédiaires (de -2 à +4) peuvent évidemment suivant le cas apparaître comme oxydants ou comme réducteurs. Le plus important le degré + 3 est réducteur mais de moins en moins quand le numéro atomique augmente.

➤ Le degré -3 est évidemment toujours réducteur mais sa stabilité décroît rapidement de NH_3 (ammoniac) à BiH_3 .

Caractère acido-basique

- L'acidité de l'oxyde supérieur M_2O_5 décroît de haut en bas de la colonne, tandis que la basicité de l'oxyde M_2O_3 augmente. Ainsi N_2O_3 et P_2O_3 sont des acides As_2O_3 et SbO_3 sont amphotères alors que Bi_2O_3 presque uniquement basique.
- Les dérivés hydrogénés sont basiques et donnent avec H^+ des ions du type NH_4^+ .

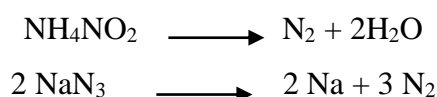
Caractère de complexations

- L'azote ne peut former des complexes parce qu'il ne possède pas d'orbitales d accessible, cette possibilité existe pour les autres éléments de la famille mais notons que les complexes formés sont peu stables.

II- L'azote

L'azote existe à l'état naturel sous forme de diazote N_2 mélangé dans l'atmosphère essentiellement au dioxygène. Il est obtenu industriellement par liquéfaction et distillation de l'air. Cet azote contient des traces d'oxygènes et d'eau et de l'argon. Il est vendu comprimé sous 150 bars dans des bouteilles en acier à ogive peinte en noir [14].

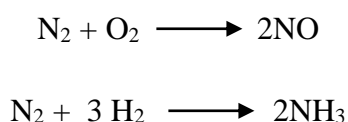
De l'azote très pur peut être obtenu au laboratoire par décomposition thermique de nitrite d'ammonium ou de l'azoture de sodium

**II-1- Propriétés chimiques**

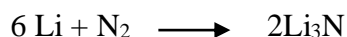
-L'azote terrestre est composé d'azote 14 et d'environ 0,4 % d'azote 15 utilisés pour le marquage isotopique.

-Dans la molécule d'azote N_2 les deux atomes sont liés par une triple liaison. Si on loge les e- de valence dans les orbitales moléculaires on obtient trois doublets liants (1 σ et 2 π).

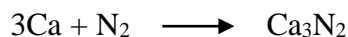
-Le diazote est stable et remarquablement inerte. Malgré cette inertie il peut se combiner dans des conditions convenables avec l'oxygène et l'hydrogène



-Parmi les métaux, seul le Lithium se combine à des températures modérées, par la réaction:



-Les éléments du groupe IIA se combine avec l'azote à des températures rapprochent de 1000 °C.



II-2- Degré d'oxydation de l'azote

L'azote possède 5 e- de valence dont un doublet et 3 e- découplés. Il ne possède pas d'orbitales d, il ne peut contenir plus de 8 e- de valence. L'électrovalence de l'azote est rare et correspond à la fonction d'ions nitrures N^{3-} . L'azote est plus souvent covalent et peut présenter différente stéréochimie. Il a la possibilité de contracter des liaisons multiples. L'azote présente plusieurs degrés d'oxydation qui varie entre - 3 et + 5.

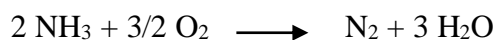
Degré d'oxydation	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5
composé	NH_3	N_2H_4	NH_2OH	N_2	N_2O	NO	$\text{N}_2\text{O}_3, \text{HNO}_2$	NO_2	$\text{N}_2\text{O}_5, \text{HNO}_3$
Nom	ammoniac	hydrazine	hydroxylamine		Oxyde de diazote	Oxyde d'azote	Sesquioxyde d'azote, acide nitreux	Dioxyde d'azote	Pentoxyde de diazote, acide nitrique

➤ Azote de degré d'oxydation -3

Possède la forme d'une pyramide aplatie : $\text{HNH}: 107^\circ$ $\text{NH}: 0,94\text{\AA}$

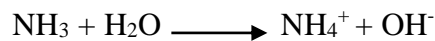
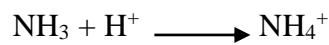
C'est un gaz incolore, d'odeur forte, suffocant, toxique. Il est plus léger que l'air ($d=0,596$), très soluble dans l'eau (1200 Lgaz/L à 0 °C) facilement liquéfiable

L'ammoniac liquide présente une forme de stockage et de transport de l'ammoniac. Il présente une analogie notable avec l'eau c'est un liquide associé par des liaisons d'hydrogène et présente des constantes physique relativement élevée. Il présente trois propriétés chimique: réductrice, basique et substitution. La propriété réductrice est justifiée par le degré -3 de l'azote



L'hydrazine et ses dérivés méthylés associé à N_2O_4 constituent des bons propergols pour fusées.

Une propriété Basique: présence du doublet libre qui peut fixer un proton:



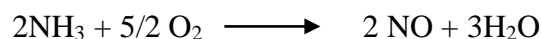
La réaction est équilibré ce qui revient à dire que la base est faible $K_b=1,8110^{-5}$ ($pK_b=4,75$)

II-3- L'oxyde d'azote

-l'oxyde d'azote **NO**, peut être obtenu directement à température élevée mais avec un rendement faible



Industriellement, il l'oxyde d'azote NO est obtenu par la réaction :



C'est un gaz incolore, paramagnétique, la distance azote-oxygène est de 1,14 Å, elle correspond à un ordre de liaison intermédiaire entre 2 (1,18 Å) et 3 (1,06 Å).

-Le dioxyde de l'azote NO_2 donne le tetraoxyde de diazote N_2O_4 par la réaction



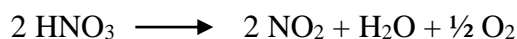
Le dioxyde rouge est paramagnétique, il est en équilibre avec son dimère qui est diamagnétique.

Les deux oxydes de degré d'oxydation + 4 réagissent sur l'eau en donnant par dismutation un mélange d'acide nitrique + 5 et d'acide nitreux + 3



II-4- L'acide nitrique HNO_3

C'est un liquide incolore de masse volumique $1,54 \text{ g.cm}^{-3}$ ses températures de fusion et d'ébullition sont: $-42 \text{ }^\circ\text{C}$ et $84,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Il est peu stable et facilement décomposé par la chaleur ou par la lumière :



Les propriétés chimiques peuvent être classées en 3 classes: oxydant énergétique, monoacide fort, c'est un agent nitrant.

L'acide a un pouvoir oxydant qui est dû à la faible stabilité de l'acide nitrique et au degré d'oxydation le plus élevé + 5



$E^0 = 0,95 \text{ V}$, cette valeur de potentiel permet d'oxyder tous les métaux sauf l'or.

-Le monoacide est totalement dissocié en solution aqueuse



III- Le phosphore

III-1-Les propriétés chimiques

Le phosphore peut acquérir une structure électronique excitée avec cinq électrons découplés et donc avoir la possibilité de la penta valence [15].

Dans les conditions normales il est plus réactif que N_2 et présente des degrés d'oxydations entre - 3 et + 5.

Valence (-3) : PH_3 , PH_4^+

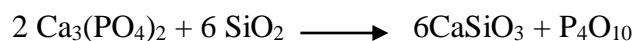
Valence (0) : P_4 ; le phosphore blanc

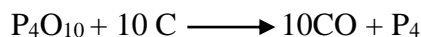
Valence (+3) : PCl_3 , P_4O_6

Valence (+5) : PCl_5 , H_3PO_4 , P_4O_{10}

-Le phosphore représente 0,12% en masse de l'écorce terrestre. Il se trouve sur tout sous forme de phosphates de calcium simples ou complexes comme $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ou $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

-Le phosphate de calcium est présent dans les os et les dents. Le phosphore est présent dans les protéines A.D.N. Il est l'un des trois constituants fondamentaux des engrais avec N et K. Il est préparé par réduction à 1500 °C et en présence de coke et de silice du phosphate tricalcique.





-Pour obtenir une tonne de phosphore, il faut environ 9 tonnes de phosphates, 4 tonnes de silice et 15 tonnes de coke et 1300KWh.

-Le phosphore se présente sous trois formes allotropiques: les phosphores blanc, rouge et noir.

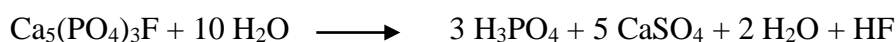
-Le phosphore blanc présente une densité de $1,83 \text{ g.cm}^{-3}$ et fond à $44 \text{ }^\circ\text{C}$ et bout à $280 \text{ }^\circ\text{C}$. Il est formé de molécules P_4 à l'état gaz. Pour des températures supérieures il passe en P_2 de même structure que N_2 .

-Le phosphore rouge est obtenu simplement à partir du blanc sous l'action de lumière. -Le phosphore noir est obtenu par chauffage du blanc sous haute pression (12 kilo bars) se présente sous forme de feuillets.

-Le phosphore est utilisé pour la fabrication de H_3PO_4 , les composés chlorés (PCl_5 , PCl_3) et les composés oxygénés (P_4O_{10} , POCl_3). Le phosphore rouge est utilisé dans la fabrication des allumettes

III-2- L'acide phosphorique

L'acide phosphorique peut être obtenu par réaction de l'acide sulfurique sur l'apatite ou par la combustion et hydrolyse du phosphore



-Le phosphore à l'état pur c'est un solide cristallin, il fond à $42,3 \text{ }^\circ\text{C}$. L'acide commercial est une solution concentré visqueuse. C'est un composé stable non oxydant à froid, contrairement à HNO_3 . C'est un triacide

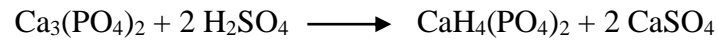
-Des esters d'acides phosphoriques sont utilisés pour l'extraction de certains ions de leurs solutions aqueuse, d'autres ont un intérêt, certains en photosynthèse, en particulier les phosphates des sucres.

III-3- Les orthophosphates

Il existe trois séries: Dihydrogénophosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), Hydrogenophosphate ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), et les phosphates ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$).

Les orthophosphates sont obtenues par la neutralisation de l'acide phosphorique par l'ammoniaque: se sont d'excellents engrais.

-Le traitement des phosphates naturels par H_2SO_4 permet d'obtenir des phosphates mono calciques et sulfate de calcium vendu sous le nom de superphosphate.



-Les sels de sodium $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)$ et Na_2HPO_4 servent de matière première pour la préparation industrielle des phosphates condensés. Ces derniers sont utilisés comme détergent.

I- Généralités

Ce groupe se compose des éléments (structure externe est ns^2np^2) suivants:

Le carbone qui est un non métal et c'est l'un des éléments le plus utilisé du tableau périodique, Le silicium, c'est un non métal mais à tendance métalloïde. Actuellement un effort considérable est effectué pour développer ce qu'on appelle la chimie du silicium à cause des propriétés analogues avec le carbone. Le germanium est un métalloïde, l'étain et le plomb sont des métaux.

Tous ces éléments sont normalement des réducteurs, mais les cinétiques de réactions (de réduction) varient d'un élément à un autre. Le carbone est inerte à T ordinaire, vers 100 °C il commence à réduire certains oxydants forts (HNO_3 , $KMnO_4$). A très haute température c'est le réducteur industriel le plus utilisé. Le Si est très réducteur, devient passif en se couvrant de silice (SiO_2). Le germanium en passant au degré 4, le Sn et le Pb au degré 2 sont des réducteurs faibles.

-Les composés minéraux de ces éléments correspond essentiellement aux degrés - 4 et - 2. L'existence de dérivés - 2 s'explique par l'effet de doublet inerte. Si on ajoute la grande série organique (C) ou même de leurs analogues (Si, Ge). Le degré d'oxydation varie entre - 4 et + 4.

-Les composés de degré +4 sont essentiellement covalents, alors que les composés +2 de Sn et Pb sont nettement ioniques.

-Le caractère oxydant de degré +4 augmente du carbone au plomb alors que le pouvoir réducteur de degré 2 diminue.

-L'acidité des oxydes MO_2 décroît du carbone au plomb, mais le caractère acide reste prépondérant. La même évolution est constatée pour le degré d'oxydation + 2. Alors que le CO est très faiblement acide, SiO est probablement neutre et les autres oxydes GeO, SnO et PbO sont amphotères à prédominance de plus en plus basique.

-En ce qui concerne la formation des complexes, elle est impossible pour les composés de carbone. Par contre elle est possible pour les autres éléments.

II- Le carbone

II-1-Généralité

Il représente 0,08 % de la croûte terrestre, à l'état natif se trouve sous forme de diamant ou de graphite. Il existe aussi dans les hydrocarbures et dans les carbonates minéraux. Aussi l'atmosphère contient 0,3 % de CO₂ qui est la source de la synthèse biologique [16].

Les carbones artificiels sont:

- Le carbone de bois, préparé par carbonisation du bois;
- Le coke préparé par carbonisation du charbon;
- Le noir animal préparé par carbonisation d'os;
- Le noir de carbone préparé par combustion incomplète du gaz naturelle.

II-2- Propriétés chimiques

Le carbone présente une structure électronique $1s^2 2s^2 2p^2$: il possède alors 2 électrons découplés et un doublet. La valence 2 du carbone est rare (carbène), elle est peu stable et est utilisée en synthèse organique comme intermédiaire. Dans la quasi-totalité des composés organiques, il est tétravalent. Le cation C⁴⁺ est inconnu alors que l'anion C⁴⁻ obtenu par un gain d'e- semble exister dans certains carbures métalliques.

Les ions carbonium (C⁺) et carbanion (C⁻), généralement peu stables, interviennent dans certaines réactions organiques.

La propriété chimique principale de carbone résulte dans la possibilité de s'unir à lui même pour former des chaînes et d'où le nombre de dérivés important qu'il puisse former. Les énergies de liaison C-C (83 Kcal/mole), C-O (84 Kcal/mole) justifient la stabilité de la chaîne.

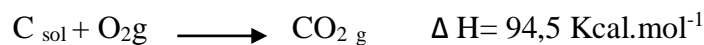
II-3- Le monoxyde de carbone (CO)

➤ *Propriétés physiques*

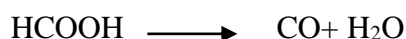
C'est gaz incolore, inodore, peu soluble dans l'eau, difficile à liquéfier (T_f = - 207 °C, T_{eb} = - 190 °C) et très toxique. Il donne avec l'hémoglobine du sang (par fixation du fer qu'elle contient) une combinaison stable la carboxyhémoglobine qui empêche l'hémoglobine de servir de transporteur d'oxygène.

-Préparation

Il est préparé par oxydation du carbone

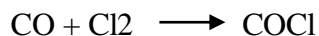
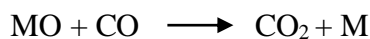
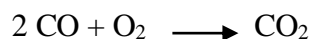


Au laboratoire, le monoxyde de carbone est obtenu en déshydratant l'acide formique par l'acide sulfurique

➤ ***Propriétés chimiques***

Dans CO le nombre d'oxydation du carbone étant + 2 ; nous pouvons avoir la possibilité d'un passage au degré +4 donc une fonction réductrice et passage à 0 (carbone) ou - 4 (méthane) donc une fonction oxydante.

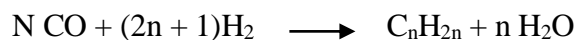
-Fonction réductrice



-Fonction oxydante



-Synthèse de Fisher-Tropsch

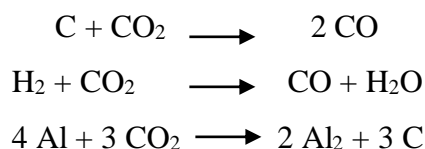
**II-4- Le dioxyde de carbone (CO₂)**

Le CO₂ est un gaz incolore, d'odeur piquante, facile à liquéfier et solidifier assez

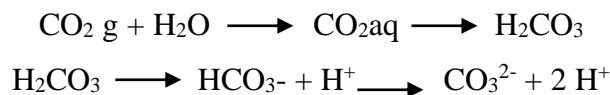
Soluble dans l'eau (1,7L). Il possède une formule linéaire O=C=O.

Il est stable à basse température, la dissociation en CO et O₂ n'est appréciable qu'à T élevée, donc son pouvoir oxydant est faible et sa réduction est difficile:



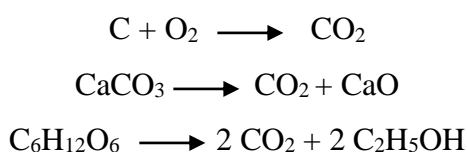


-C'est un oxyde acide au quel correspond par hydratation l'acide carbonique H_2CO_3 :



-Il réagit avec NH_3 pour donner l'acide carbamique $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OH}$.

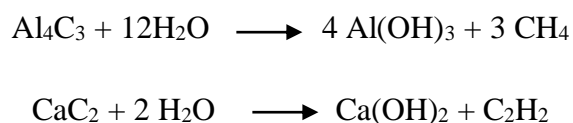
Il est obtenu par combustion du coke dans l'oxygène ou l'air, ou dissociation de carbonate de calcium, ou par fermentation alcoolique du glucose



II-5- Les carbures métalliques

Ils sont usuellement répartis en trois catégories: les carbures salins formés avec les éléments alcalins et alcalinoterreux. Les carbures d'insertion formés avec les métaux de transition, les carbures covalents, tels que B_4C et SiC . Ces carbures peuvent être préparés par union directe des éléments à température élevée ($> 2000 \text{ }^\circ\text{C}$), par réduction de l'oxyde métallique avec le carbone également à température élevée, par chauffage du métal avec un hydrocarbure.

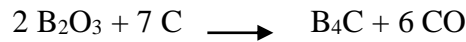
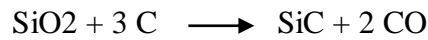
Les carbures salins sont des composés ioniques contenant les ions C^{4-} ou $(\text{C}=\text{C})^{2-}$. Ils sont décomposés par l'eau ou les acides faibles avec formation d'hydrocarbures



Le carbure de calcium possède la structure déformée du chlorure de sodium.

Dans les carbures interstitiels, les atomes de carbone occupent les sites octaédriques d'assemblages compacts d'atomes métalliques. Ainsi s'expliquent leurs points de fusion élevés ($3000 - 4800 \text{ }^\circ\text{C}$), leur grande dureté et leur conductivité électrique.

Les carbures covalents sont formés avec les deux éléments silicium et bore d'électronégativité et de taille voisine du carbone. Le carbure de silicium SiC et le carbure de bore B_4C sont très durs, réfractaires et inertes. Ils sont obtenus à partir des oxydes au four électrique



II-6- Utilisations

-extincteurs

-boissons gazeuses;

-conservation des produits alimentaires

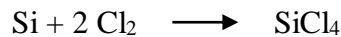
III- Silicium

III-2- Propriétés

Avec 26% en masse c'est le deuxième élément après l'oxygène. C'est l'un des constituants essentiels des roches formant l'écorce terrestre [17]. Industriellement, il est obtenu par la réaction suivante



Le Si très pur ($\text{Imp} < 10^{-9}$) utilisé comme semi-conducteur dans les diodes ou transistors est préparé par :

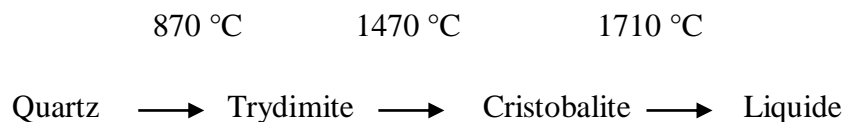


III-2- Les dérivés oxygénés du silicium

Le Si se trouve dans la majeure partie sous forme de silicates ou aluminosilicates.

➤ *La silice SiO₂*

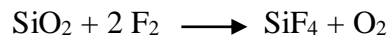
Elle se présente sous trois formes cristallines (allotropiques):



Dans la nature, elle se trouve sous forme plus ou moins pur: quartz, silex, sable, siliceux...

-La déshydratation partielle donne un solide (silica gel), possède la propriété déshydratante.

Elle est anhydre et assez inerte chimiquement seul de fluor l'attaque à température ordinaire.



➤ **Les silicates**

L'unité de base est le tétraèdre SiO_4 présent dans l'ion orthosilicate SiO_4^{4-} . Les liaisons Si-O sont covalentes, mais à caractères ionique partielle.

-Les Orthosilicates, sont des silicates qui contiennent l'ion SiO_4^{4-}

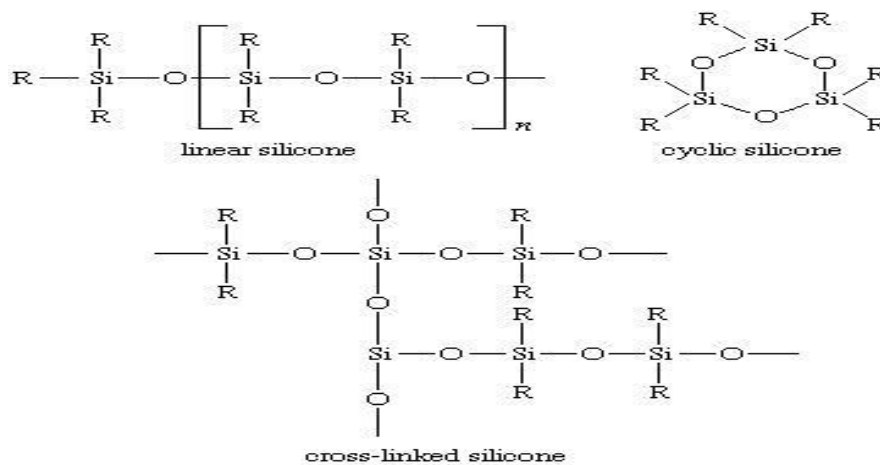
Ex: Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4

Ce sont des silicates à anions polynucléaires: deux tétraèdres SiO_4 peuvent avoir au moins un oxygène en commun.

Les silicates sont utilisés dans l'industrie du ciment et de la verrerie.

➤ **Les silicones**

Lorsque les groupements alkyles remplacent l'oxygène dans les chaines du tétraèdre on obtient des macromolécules appelées silicones



I- Généralités

Les éléments métalliques possèdent les propriétés physiques suivantes:

- conductibilité électrique et thermique;
- plasticité (malléabilité, ductilité);
- pouvoir réflecteur élevé;
- possibilité d'émettre des électrons (effet thermoélectrique et photoélectrique)

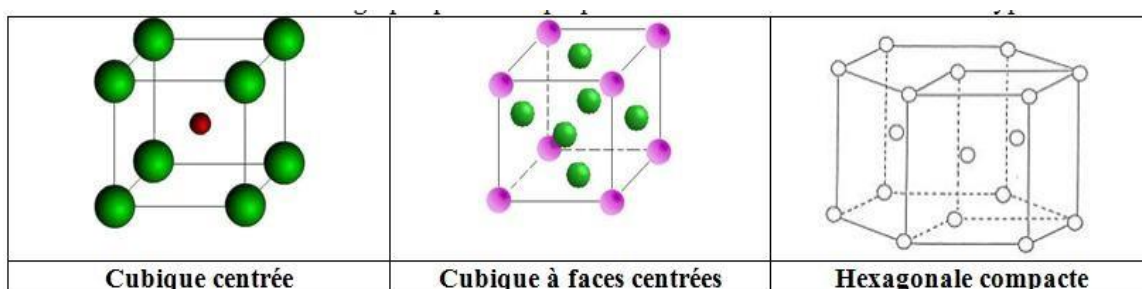
➤ D'un point de vu chimique ils sont caractérisés par les propriétés suivantes et qui ne se retrouvent pas pour les éléments non-métaux:

- la formation d'oxydes basiques et d'hydroxyde basiques;
- la formation de chlorures, sulfures et quelque fois hydrures ioniques.

Ces propriétés physiques et chimiques s'expliquent bien qualitativement, si l'on suppose que les métaux possèdent des électrons de "valence", mobiles c'est à dire un potentiel d'ionisation peu élevé (ou encore une faible électronégativité) [18].

I-1- Types structuraux

Les structures cristallographiques de la plupart des métaux se ramènent à trois types:



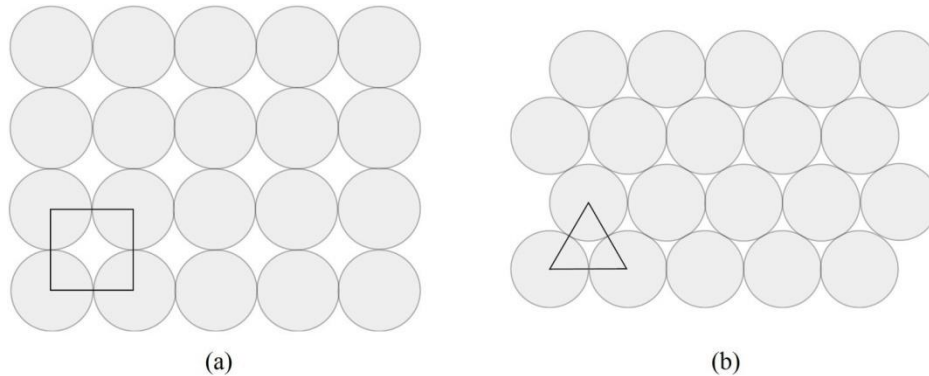
-L'examen des mailles des trois structures principaux montre que le nombre de coordination, c'est à dire le nombre des atomes les plus proches d'un atome donné est de douze pour les assemblages cubique à face centrée et hexagonal compact et de huit pour l'assemblage cubique centré. Deux remarques peuvent être faites à se sujet :

- ces nombres de coordinations élevés créent une difficulté pour l'interprétation des liaisons;
- Les trois structures fondamentales sont remarquablement compactes.

I-2- Assemblages compacts de sphères

Les structures compactes des métaux ont été en effet justifiées par empilement de sphères. Le rayon de ces sphères, c'est-à-dire la moitié de la distance d'approche de deux atomes en contact, est le rayon métallique de l'atome. Toute fois, ce rayon n'est pas rigoureusement

constant pour un atome donné. En particulier, il diminue lorsque le nombre de coordination diminue.



I-3- La liaison métallique

Toute théorie de liaison métallique doit expliquer au moins qualitativement les caractéristiques essentielles des métaux, c'est-à-dire la conduction électrique et thermique la compacité (coordination douze des empilements compacts, les propriétés mécaniques plasticité).

P. Drude, physicien Allemand, (1863-1906) et H. A. Lorentz (1858-1928) Prix Nobel en 1902 ont proposé un modèle de liaison métallique qui permet d'expliquer la compacité, et la conductibilité du métal. Ils ont supposé que les électrons de valence des atomes, dont E_i est faible étaient totalement délocalisés dans tout le volume du métal. Ce gaz électronique crée ainsi une sorte de liaison communautaire entre tous les ions positifs fixés aux nœuds du réseau. Les électrons délocalisés peuvent circuler librement dans le métal.

I-4- Les alliages métalliques

Le caractère "collectif" de la liaison métallique justifie dans une certaine mesure la possibilité de remplacement dans un métal par un certain nombre d'atomes par d'autres atomes différents, c'est à dire l'obtention d'un alliage.

L'importance théorique et pratique des alliages est très grande. Les propriétés d'un métal en particulier les qualités mécaniques, la résistance à la corrosion etc...., sont en effet souvent modifiées de façon considérable par l'incorporation en pourcentages faibles d'un ou plusieurs d'autres métaux si bien que les alliages peuvent répondre à des besoins variés.

I-5- Les méthodes d'extraction des métaux

La préparation des métaux à partir des minéraux s'effectue par des méthodes très variées. Ces méthodes peuvent être classées de façon approximative en catégories suivant une position dans le tableau périodique.

Les métaux alcalins et alcalinoterreux sont très réactifs et très réducteurs, ils existent en général sous forme de composés ioniques solubles pour les alcalins (NaCl), insoluble pour les alcalinoterreux (carbonate et sulfate). Ces métaux sont préparés par des méthodes électrolytiques.

II- Les métaux alcalins

Les métaux alcalins forment le groupe IA de la classification périodique. Ils présentent une structure électronique externe ns^1 . La forme cristalline de ces métaux est la structure cubique centrée. Ces métaux sont Li, Na, K, Rb, Cs [19].

II-1- Etat naturel des métaux alcalins

-Sodium et Potassium

Sont les plus répandus des métaux alcalins, chacun d'eux représente 2,5 % en masse de la croûte terrestre, dans les eaux de mère. Ils se trouvent à l'état de chlorure et de sulfate. Un grand gisement existe en Chili sous forme de NaNO_3 (nitrate de Chili). Le potassium est extrait surtout de la potasse. Ils sont moins légers et très oxydables.

-Le Lithium

Il est extrait de l'épidolithe, qui est un fluoaluminosilicate hydrate de lithium, potassium, rubidium et césium appartenant au groupe de micas.

-Le Rubidium

Il est extrait des eaux de mères sous forme de RbCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Il est aussi extrait de l'épidolithe qui renferme 3 % de rubidium sous forme de RbO_2 .

-Le Césium

Il existe sous forme de minerais: sollicite silicate double qui renferme 13% d'oxyde CsO_2 .

-Le Francium

C'est l'un des éléments engendré par suite de transformation radioactif. Il a été découvert en 1939. Sa période est de 20 à 22 min puis se transforme en radium. C'est un élément très rare.

II-2- Propriétés chimiques

Les métaux alcalins sont des réducteurs forts (électronégativité faible). Ils s'oxydent à l'air et s'enflamme par chauffage modéré dans l'oxygène et les halogènes, réduisant l'eau (à froid) et la plupart d'oxydes à températures plus ou moins élevées. Ils réduisent même l'hydrogène en formant un hydrure M^+H^- . Ils donnent directement par chauffage dans l'oxygène un peroxyde vrai comme Na_2O_2 . On arrive même à partir du potassium, à des composés plus oxygénés de formule MO_2 , les superoxydes contenant l'ion O_2^- .

Les métaux alcalins possèdent un seul électron de valence s, et comme leur électronégativité est très faible tous leurs composés appartiennent au degré d'oxydation vrai + 1.

Très exceptionnellement ces composés sont covalents (à liaison très polarisée) comme l'éthyle sodium (NaC_2H_5), mais la majorité des cas ils sont ioniques. A l'exception de lithium, les métaux alcalins ne réagissent directement ni avec l'azote ni avec le carbone.

-Les oxydes des métaux alcalins possèdent des propriétés basiques.

II-3-Le sodium Na

Propriétés physico-chimiques

A l'état normal c'est un solide mou, gris blanc à éclat métallique sur coupure fraîche. Il présente une structure de solide cristallin à liaison métallique. A l'état gazeux (monoatomique), il est paramagnétique.

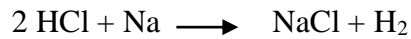
-Actions sur les corps simples

Un morceau de sodium fraîchement coupé présente un éclat brillant. Si on laisse quelque temps à l'air cette face se ternit peu à peu par oxydation notamment en présence de l'humidité. C'est pour cette raison qu'il est conservé dans l'huile de naphte, l'éther du pétrole ou dans le benzène.

Le sodium enflammé à l'air continue à brûler dans le chlore en donnant du chlorure de sodium.

-Actions sur les corps composés

-Sur l'acide Chlorhydrique



-Sur l'ammoniac: l'ammoniac liquide dissout le sodium en donnant l'amidure de sodium.

**Préparation industriel**

Electrolyse de la soude fondue à 320°C ou de chlorure de sodium fondu à 900 °C. L'électrolyse de la soude bien que nécessite une température plus basse est en voie de disparition. On procède actuellement à l'électrolyse d'un mélange NaCl - CaCl₂ (42 % - 58 %) fondant vers 500 °C. Le sodium débarrassé des traces de calcium par filtration vers 110 °C titre 99,95 %.

Propriétés cristallographiques

Il comporte 3 formes allotropiques:

- cubique centrée à température ordinaire, $a=4,28\text{Å}$;
- cubique à faces centrées à température de l'hydrogène liquide;
- hexagonal compact à 36 K

Utilisation de sodium

- Préparation de Na₂O₂ (peroxyde agent de blanchiment);
- Préparation de l'hydruure NaH (décapage des métaux);
- Préparation du cyanure NaCN (galvanoplastie);
- Il est l'agent de nombreuses synthèses organiques à partir de l'amidure (NaNH₂) ou de l'hydruure: industrie de colorants, des produits pharmaceutiques

III- Les métaux alcalino-terreux

Le groupe des métaux alcalino-terreux est situé dans la deuxième colonne de la classification, périodique, groupe comportant dans l'ordre des nombres atomiques croissants, Béryllium, Magnésium, Calcium, Strontium, Baryum et le Radium. La structure électronique externe est ns^2 [20]

III-1- Etat naturel des métaux alcalino-terreux

Le calcium et le magnésium sont assez abondants dans l'écorce terrestre: 3,4 % en masse pour le calcium et 1,9 % pour le magnésium. Les métaux n'existent pas libres.

Les principales combinaisons naturelles pour le calcium:

-Le carbonate $CaCO_3$ sous forme calcite, aragonite, marbre, craie, et calcaire

-Les sulfates $CaSO_4$ (anhydrite) et $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ appelé gypse

-Les phosphates $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_5(PO_4)_3F$ appelé apatite.

-Le calcium existe sous forme de sels dans les Os et les coquilles et sous forme de Ca^{2+} dans l'eau de mer.

-Les principaux composés contenant du magnésium sont la dolomie $MgCa(CO_3)_2$, la carnallite $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; la giobertite $MgCO_3$. Le magnésium est également présent dans l'eau de mer sous forme de Mg^{2+} .

III-2- Propriétés chimiques

Ce sont des éléments très réducteurs, s'oxydant à l'air, mais bien lentement que les alcalins.

Les alcalinoterreux vrais (Ca, Sr, Ba, Ra) réduisant l'eau à froid, mais avec le magnésium, il est nécessaire d'enflammer le métal qui continu à brûler dans la vapeur d'eau à 100 °C. Le béryllium reste passif.

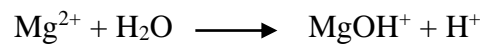
-Ils fixent directement à température plus ou élevée les halogènes, le soufre, l'azote, le carbone et même l'hydrogène en donnant l'hydrure MH_2 .

L'action réductrice, notamment celle du calcium et du magnésium sur d'autres oxydes ou halogènes métalliques, est utilisée pour la préparation de certains métaux.

Compte tenu de la structure et de l'électronégativité des éléments, tous leurs composés appartiennent au degré +2 et ces composés seront surtout ioniques avec toute fois une tendance marquée pour le béryllium à donner des composés covalents.

-L'ion M^{2+} n'est pas oxydant et les sels alcalino-terreux sont difficiles à réduire. Il faut tenir compte de la volatilité relativement grande des métaux (sauf Be) sous vide ce qui facilite la réduction de leurs composés.

-L'ion M^{2+} reste pratiquement neutre du point de vue acide-base pour les alcalinoterreux vrais il est par contre nettement acide pour le Mg et surtout pour le Be dont les chlorures sont notablement hydrolysés



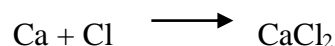
-Les hydroxydes alcalinoterreux sont peu solubles et dissociables thermiquement.

III-3- Le calcium

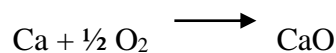
Propriétés physico-chimiques

A l'état normal, c'est un métal blanc argenté. Il cristallise à 450 °C avec une structure hexagonal compact

-Leur réaction avec le chlore: Du calcium enflammé dans l'eau, continue à brûler dans le chlore.



-Leur réaction avec l'oxygène de l'air: oxydation lente Pur le calcium enflammé brûle très vivement dans l'oxygène.



Préparations industrielles

1. calcium: électrolyse du chlorure fondu vers 780°C on réduction du même sel par le sodium ou l'aluminium sous pression de gaz inerte.
2. Oxyde de calcium ou chaux vive



Utilisations

- Calcium: élément d'addition dans de nombreux alliages dont il augmente la dureté (alliages d'aluminium, de cuir ou de plomb). Il a un rôle de décarburant ou de désulfurant d'alliages ferreux.
- Chaux vive et chaux éteinte:
- La chaux vive est utilisée en métallurgie pour l'élimination de la silice.
- La chaux éteinte, base peu soluble mais bon marché, entre dans la préparation de la soude neutralisation des acides faibles (pétrochimie, sucrerie)
- Agriculture comme engrais pour terrains acides;
- Construction: la chaux est un liant encore utilisé. La chaux hydraulique contient une teneur importante d'argile.

IV- Les métaux de transition

Les éléments de transition sont des éléments situés entre les groupes IIA et IIIA. Ces éléments sont commencés par des groupes IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB et IIB. La plupart de ces éléments sont rencontrés dans la nature mais il existe aussi des éléments synthétisés par des scientifiques. Certains éléments sont des éléments radioactifs [9, 20]

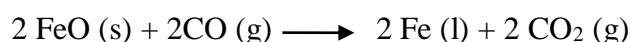
IV-1- Le Fer

Généralités et propriétés

Le fer de symbole chimique Fe et de numéro atomique 26, est l'élément de transition le plus abondant, constituant 4,7 % en masse de la croûte terrestre. Il ne se trouve pas à l'état métallique simple mais dans des minerais comme :

- Fe₃O₄ (magnétite), Fe₂O₃ (hématite, maghémite), FeCO₃ (sidérite), FeO (wustite), FeS₂ (pyrite).

Dans l'industrie, l'extraction du fer consiste à le séparer de l'oxygène, action réalisée selon un procédé utilisé dès la fin du XVIII^{ème} siècle. Elle est effectuée à température élevée par un traitement de réduction par le carbone (ou coke) dans un haut fourneau.



Le fer est recueilli à l'état liquide, formant en refroidissant la fonte. Cette dernière contient 4 à 5 % de carbone et en moindre quantité d'autres éléments. La fonte est cassante, difficile à souder et peu résistante. Pour être utilisée, elle doit donc être transformée en acier.

Propriétés Couleur : Le fer pur est un métal blanc argenté. **Malléabilité et plasticité** : Le fer est un métal très ductile et malléable.

Degré d'oxydation

Le fer se limite aux degrés d'oxydation +2 et +3.

Wustite : FeO ou oxyde de fer(II): arrangement cubique compacte d'anions O^{2-} avec les cations Fe^{2+} (partiellement remplacés par Fe^{3+}) dans les interstices octaédriques.

Maghémite : Fe_2O_3 (polymorphe γ) oxyde de fer(III): arrangement cubique compacte d'anions O^{2-} avec les cations Fe^{3+} répartis dans les interstices octaédriques et tétraédriques

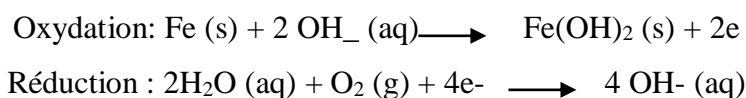
Magnétite : Fe_3O_4 oxyde de fer (II,III): arrangement cubique compact d'anions O^{2-} avec les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} répartis dans les interstices octaédriques et tétraédriques

Hématite : Fe_2O_3 (polymorphe α) oxyde de fer(III): arrangement hexagonal compacte d'anions O^{2-} avec les cations Fe^{3+} dans les interstices octaédriques.

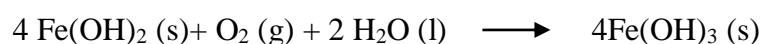
Réactivité du fer

➤ Le fer métallique est très sensible à la corrosion, réaction rédox sous l'action de l'oxygène présent dans l'air. Cette réaction a lieu en présence d'air humide transformant le métal en oxyde de fer (III), la rouille Fe_2O_3 .

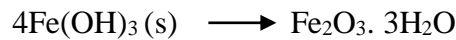
➤ Le mécanisme peut être décrit par les équations suivantes :



L'hydroxyde de fer(II) formé est rapidement oxydé en hydroxyde de fer(III),



Ce dernier se transforme spontanément en oxyde de fer(III), Fe_2O_3 hydraté tel que :



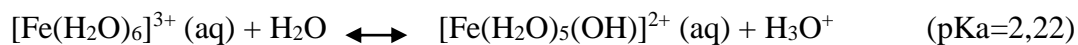
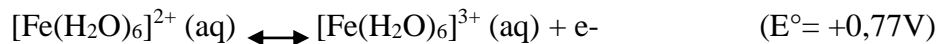
➤ Les potentiels redox montrent que le fer s'oxyde facilement: il est donc réducteur !
En effet:

$$E^0 \text{Fe}^{2+} / \text{Fe} = -0,44 \text{ V} \text{ et } E^0 \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ V.}$$

- Le cation Fe (III) est assez oxydant et le cation Fe (II) assez réducteur. À l'air, les composés de Fe (II) s'oxydent et deviennent des composés de Fe III, surtout s'ils sont en solution, le dioxygène étant oxydant vis-à-vis de Fe (II).

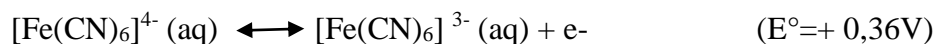
-En effet : $E^0 \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} = 1,23 \text{ V} > 0,77 \text{ V}$.

Mais l'engagement des cations du fer dans des complexes peut évidemment modifier les propriétés redox de ceux-ci.



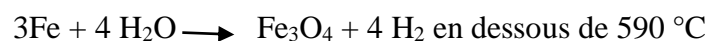
➤ Le pouvoir réducteur de Fe^{2+} augmente avec la formation de complexes. Cette propriété est utilisée en chimie analytique : le sel de Mohr de formule $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans le fer et coordiné à six molécules d'eau, permet de doser des oxydants puissants tel que MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ou H_2O_2 .

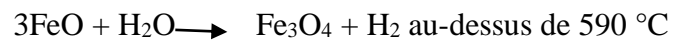
➤ Avec le cyanure, il se forme l'anion complexe cyanoferrate II: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, complexe suffisamment stable pour que les anions CN^- et Fe^{2+} soient masqués à leurs réactifs.
-Ainsi cet anion, contrairement à CN^- n'est pas toxique.



-L' anion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ est très intéressant parce qu'il permet le passage à d'autres complexes qui permettent des réactions caractéristiques : par exemple il permet la formation de nitroprussiate qui caractérise le HSpar formation d'un composé pourpre.

➤ Le fer est sensible à l'air et à l'eau, par exemple en présence d'eau selon les conditions on peut avoir les réactions suivantes:





- Les solutions d'acides minéraux attaquent le fer, formant en absence d'oxygène l'ion Fe(II) hydraté et de l'hydrogène dissous. En présence d'oxygène, l'ion Fe(II) est oxydé en ion Fe(III). L'acide nitrique concentré réagit en surface avec le fer, ce qui rend le fer passif.

Références bibliographiques

- [1] Fatiha Barka Bouiafel, Nacer Bezzi, Ellipses, Chimie générale : structure de la matière, 2021
- [2] Raymond Chang, Jason Overby, De Boeck, Chimie générale, 2019
- [3] D-F Shriver, P-W Atkins , De Boeck, Chimie Inorganique. 3eme Edition, 2001
- [4] Mauric bernard, Dunod, cours de chimie minerale, 2em edition, 2005
- [5] Gilles-Emmanuel Senon, Gilles-Emmanuel Senon, H₂O, L'indispensable de chimie organique, 3^{eme} édition, 2006
- [6] Patrick Chaquin , De Boeck, Chimie organique. Une approche orbitale, 2015
- [7] Ludovic Lopes, Ellipses, Annales BTS Chimiste - Chimie organique, 2014
- [8] Guylaine Drut-Grevoz, Maloine, Chimie générale, Chimie minérale, 2009
- [9] Youness BENJALAL, Editions universitaires europeennes, Chimie descriptive et chimie de coordination des complexes, 2019
- [10] Pierre Malbrunot, Tapan Bose, John Libbey, L'hydrogène, 2007
- [11] Gérard Borvon, Vuibert, Histoire de l'oxygène, 2012
- [12] Clément Duval , Presses Universitaires De France, Le soufre, 1967
- [13] Olivier Coutris, APMA, Le fluor et les autres halogènes, 2013
- [14] Jean-François Morot-Gaudry, Éditions Quae, Assimilation de l'azote chez les plantes, 1997
- [15] Marianne Gourg, Alinea, Le Phosphore, 1990
- [16] Bernadette Bensaude-Vincent, Sacha Loeve, Sueil, Carbone Ses vies, ses œuvres, 2018
- [17] Jean-Patrick Bonnardel, Dangles, Le silicium colloïdal - alternative naturelle aux anti-inflammatoires, 2015
- [18] Jean-Claude Fessler, Barnaud Franel, Métaux et alliages, 2008
- [19] Charles Tissier, Hachette Bnf, L'aluminium et les métaux alcalins, 2022
- [20] Louis Hackspill (Auteur), Jean Besson (Auteur), Albert Hérold (Auteur) , Presses Universitaires de France – PUF, Chimie minérale tome 2, 1968