



Université Ibn Khaldoun de Tiaret

Faculté des sciences de la matière

Département de chimie

Cours et exercices de :

Chimie minérale

Destiné aux étudiants de deuxième année LMD-SM

Numéro atomique: 6 C Symbole de l'élément
Principaux nombres d'oxydation (le plus fréquent en gras)
Nom: Carbone
Masse atomique: 12,011
Électronégativité

(s): deux électrons orbitales
(d): trois autres électrons

1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											13	14	15	16	17	18
3	4											13	14	15	16	17	18
11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	...						
			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	

Métaux Métaux de transition Non métaux Gaz rares et autres

* Signifie élément radioactif (instable)

Réalisé par :

Dr. TANDJAOUI Nassima

Maitre de conférences B à l'université

Ibn Khaldoun de Tiaret

2020

Avant-propos

Ce polycopié est le fruit de 4 ans d'enseignement de chimie minérale, il est destiné essentiellement aux étudiants de deuxième année LMD spécialité chimie. Il s'adresse aussi à tous les étudiants des filières scientifiques qui voudraient élargir leur connaissance en chimie minérale. Dans ses différents volets, le programme de la matière est exposé d'une façon détaillée et au même temps très simplifiée. L'étudiant serait capable de saisir et de maîtriser la majorité des théories fondamentales qui gèrent la chimie minérale à travers une multitude d'exemples et d'exercices d'application qui illustrent les points délicats de cours.

Le premier chapitre est consacré à l'étude du tableau périodique, il illustre la classification périodique des éléments, les différentes familles ainsi que les différentes propriétés périodiques qui sont des notions indispensables. Ce chapitre fait le point aussi sur la liaison chimique et ses différents types. Les théories fondamentales des orbitales atomiques et moléculaire ainsi que la théorie d'hybridation atomique et la règle de Gillespie sont prises en détail.

Le deuxième chapitre est une initiation à la chimie de coordination qui est basée sur les éléments chimiques du bloc d. Dans ce chapitre nous avons donné l'essentiel pour que l'étudiant reçoive et saisisse les notions de base sur les composés de coordination tels que : leur structure, les propriétés et la classification des ligands ainsi que la théorie de la liaison de valence.

La suite des chapitres (du chapitre III au chapitre X) est une représentation descriptive des éléments les plus importants du tableau périodique à l'instar de l'hydrogène, l'oxygène, les halogènes, le soufre, l'azote, le phosphore l'arsenic et l'antimoine, le silicium et les métaux.

Dr.TANDJAOUI. Nassima

Table des matières

Chapitre I : Tableau périodique	1
I.1. Introduction.....	1
I.2. Constitution du tableau périodique.....	1
I.2.1. Présentation d'une case de tableau.....	2
I.2.2. Groupes (familles).....	2
I.2.3. Périodes.....	3
I.2.4. Les familles des éléments.....	3
I.3. Périodicité des propriétés physico-chimiques.....	5
I.3.1. Rayon atomique covalent.....	5
I.3.2. Rayon ionique r_i	6
I.3.3. Energie d'ionisation.....	6
I.3.4. Affinité électronique.....	8
I.3.5. Electronégativité.....	8
I.3.5.1. Electronégativité selon Mulliken.....	8
I.3.5.2. Electronégativité selon Pauling.....	8
I.3.6. Propriétés métalliques.....	8
I.3.7. Propriétés magnétiques.....	9
I.4. La liaison chimique.....	9
I.4.1. Théorie de Lewis.....	9
I.4.1.1. Diagramme de Lewis.....	9
I.4.1.2. Règle de l'octet.....	10
I.4.2. Différents types de liaison chimique.....	10
I.4.3. Liaison covalente polarisée et moment dipolaire.....	13
I.4.4. Caractère ionique partiel (CIP).....	14
I.5. Les orbitales moléculaires.....	14
I.5.1. Différents types des orbitales moléculaires.....	15
I.5.1.1. OM liantes et antiliantes.....	15
I.5.1.2. Critère de combinaison des orbitales atomiques.....	16
I.5.1.3. Les OM σ et les OM π	16
I.5.2. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires.....	18
I.5.2.1. Diagramme des molécules diatomiques homonucléaires.....	18
I.5.2.2. Diagramme des molécules diatomiques hétéronucléaires (A-B).....	20

I.5.2.3. Propriétés magnétiques.....	21
I.5.3. Ordre de liaison.....	21
I.6. Hybridation.....	21
I.6.1. Différents types d'hybridation.....	21
I.6.1.1. Hybridation sp	22
I.6.1.2. Hybridation sp^2	23
I.6.1.3. Hybridation sp^3	24
I.6.1.4. Hybridation sp^3d	25
I.6.1.5. Hybridation sp^3d^2	25
I.6.2. Théorie de Gillespie (VSEPR) et géométrie des molécules.....	26
I.7. Moment des molécules.....	28
Chapitre II : Les complexes de coordination	29
II.1. Généralités.....	29
II.2. Classification des ligands (L).....	29
II.3. Etude de la liaison chimique dans les complexes.....	30
II.3.1. Théorie de la liaison de valence (théorie de Pauling).....	30
II.3.2. Théorie du champ cristallin.....	32
II.3.2.1. Cas d'un champ octaédrique.....	32
II.3.2.2. Cas d'un champ tétraédrique.....	33
II.4. Propriétés magnétiques des complexes.....	34
II.5. Energie de stabilisation du champ cristallin.....	35
II.6. Influence des ligands sur la couleur.....	36
II.7. Formation et stabilité des complexes.....	37
II.8. Nomenclature des complexes	38
Chapitre III : L'hydrogène	39
III.1. Généralités sur l'hydrogène.....	39
III.2. Etat naturel.....	39
III.3. Propriétés physico-chimiques de dihydrogène.....	39
III.3.1. Propriétés physique.....	39
III.3.2. Propriétés chimiques.....	40
III.4. Préparation de l'hydrogène.....	41
III.4.1. Reformage à la vapeur.....	41
III.4.2. Production de H_2 par électrolyse de l'eau (H_2O).....	41
III.5. Les composés de l'hydrogène.....	41

III.5.1.Composés moléculaires.....	41
III.5.2.Hydrures salins.....	42
III.5.3.Hydrure métalliques.....	42
Chapitre IV : L'oxygène	
IV.1. Introduction.....	43
IV.2. Etat naturel.....	43
IV.3. Propriétés physico-chimique.....	44
IV.3.1 Propriétés physiques.....	44
IV.3.2 Propriétés chimiques.....	44
IV.4. Production de l'oxygène.....	45
IV.4.1.Production industrielle.....	45
IV.4.2.Préparation au laboratoire.....	45
IV.5. Utilisation.....	46
IV.6. Les composés à base de l'oxygène.....	46
IV.6.1. Les oxydes.....	46
IV.6.1.1. Formation des oxydes métalliques.....	46
IV.6.1.2. Formation des oxydes non métalliques.....	47
IV.6.1.3.Les oxydes en solution aqueuse.....	47
IV.6.2. Les peroxydes et superoxyde.....	47
Chapitre V : Les halogènes	
V.1. Introduction.....	48
V.2. Etat naturel.....	48
V.3. Propriétés physico-chimiques.....	48
V.3.1. Propriétés physiques.....	48
V.3.2. Propriétés chimiques.....	49
V.4. Réactivité chimique.....	49
V.5.Obtention des halogènes.....	50
V.1. Production de fluor et du chlore.....	50
V.1. Production du brome et de l'iode.....	51
V.6. Utilisation des halogènes.....	51
Chapitre VI : Le soufre	
VI.1. Introduction.....	53
VI.2. Etat naturel.....	53
VI.2.1. Le soufre à l'état solide.....	53

VI.2.2. Soufre à l'état de liquide.....	54
VI.3. Propriétés physico-chimiques.....	54
VI.3.1. Propriétés physiques.....	54
VI.3.2. Propriétés chimiques.....	55
VI.4. Composés de soufre.....	55
VI.4.1. La pyrite (FeS ₂).....	55
VI.4.2. L'acide sulfurique H ₂ SO ₄	55
VI.4.3. Le sulfure d'hydrogène (H ₂ S).....	56
VI.4.4. Oxydes de soufre.....	56
Chapitre VII : L'azote	58
VII.1. Généralités.....	58
VII.2. Etat naturel.....	58
VII.3. Propriétés physico-chimiques.....	58
VII.4. La molécule de diazote N ₂	59
VII.5. Obtention de l'azote.....	59
VII.6. Les produits de l'azote.....	59
VII.6.1. L'ammoniac (NH ₃).....	59
VII.6.2. Les oxydes et les oxacides de l'azote.....	59
VII.6.2. Acide nitreux HNO ₂	60
VII.6.3. Acide nitrique HNO ₃	60
Chapitre VIII : Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine	62
VIII.1. Généralités.....	62
VIII.2. Le Phosphore P.....	62
VIII.3. L'arsenic (As).....	64
VIII.4. L'antimoine (Sb).....	64
Chapitre IX : Le silicium	66
IX.1. Généralités.....	66
IX.2. Propriétés physico-chimiques.....	66
IX.3. Production.....	66
IX.4. Les composés de silicium.....	66
IX.4.1. La silice.....	66
IX.4.2. Le silicate.....	67
IX.4.3. Le verre.....	67

IX.4.4. Les silicones.....	67
Chapitre X : les métaux	68
X.1. Généralités sur les métaux.....	68
X.2. Métaux de bloc s (alcalins et alcalino-terreux).....	69
X.3. Métaux de bloc d.....	70
X.4. Les métaux pauvres.....	70
Exercices d'application.....	71
Solution de quelques exercices.....	80
Références bibliographiques.....	96

Liste des figures

Figure I.1. Evolution de l'énergie d'ionisation dans le tableau périodique.....	7
Figure I.2. Formation d'une liaison covalente dans la molécule de H ₂	11
Figure I.3. Liaison de coordination dans l'ion ammonium.....	11
Figure I.4. La liaison ionique dans la molécule NaCl.....	12
Figure I.5. Un nuage électronique.....	12
Figure I.6. Un pont hydrogène entre deux molécules d'eau.....	13
Figure I.7. Diagramme énergétique des molécules diatomique ($Z < 7$).....	18
Figure I.8. La différence d'énergie entre les orbitales 2S et 2P de Li au F.....	19
Figure I.9. Diagramme énergétique des molécules diatomiques homonucléaires avec $Z > 7$	20
Figure I.10. Polarité de la molécule d'eau.....	28
Figure II.1. Orbitales 3d dans un métal de transition.....	32
Figure II.2. Champ exercé par les ligands dans une symétrie octaédrique.....	32
Figure III.1. Diagramme énergétique de H ₂	40
Figure III.2. Hydrures métalliques.....	42
Figure IV.1. Abondance de l'oxygène dans la croûte terrestre.....	43
Figure IV.2. Distillation fractionnée de l'air liquide.....	45
Figure V.1. Cellule de production de F ₂	50
Figure VI.1. Dépôt volcanique de soufre (A) , galets de soufre (B).....	53
Figure VI.2. Le cyclooctasoufre.....	53
Figure VI.3. Diagramme de phase de soufre.....	54
Figure IX.1. Structure de silicone.....	67
Figure X.1. Les métaux dans le tableau périodique.....	68

Liste des abréviations

- Z : Numéro atomique
- $r(a)$: Rayon atomique covalent
- r_i : Rayon ionique
- E_i : Energie d'ionisation
- A_e : Affinité électronique
- χ : Electronegativité
- N_v : Nombre des électrons de valence
- μ : Moment dipolaire
- μ_i : Moment ionique
- d : Longueur de la liaison
- CIP : Caractère ionique partiel
- OA : Orbital atomique
- OM : Orbital moléculaire
- OL : Ordre de liaison
- Δ_t : Eclatement du champ cristallin tétraédrique
- Δ_o : Eclatement du champ cristallin octaédrique
- ESCC : Energie de stabilisation de champ cristallin
- μ_B : Magnéton du Bohr
- P : Energie d'appariement des électrons
- h : Constante de Planck
- C : Vitesse de la lumière
- λ : Longueur d'onde
- ΔH : Enthalpie
- E° : Potentiel standard
- T_f : Température de fusion
- T_{eb} : Température d'ébullition
- M : Masse molaire
- ρ : Masse volumique

Chapitre I : Tableau périodique

I.1. Généralités

Les éléments chimiques sont classés dans un tableau périodique. La forme actuelle du tableau périodique fut proposée par le chimiste russe Dimitri MENDELEIEV qui a fait sa découverte en un seul jour de réflexion, le 17 février 1869. Il classa sous forme d'un tableau les 63 éléments chimiques alors connus en mettant en exergue les similitudes de comportement chimique.

La connaissance du tableau permet de saisir facilement et rapidement les concepts et les propriétés physico-chimiques des éléments.

I.2. Constitution du tableau périodique

Le tableau périodique est constitué de lignes et de colonnes. Les colonnes sont appelées « groupes ou famille » et les lignes sont appelées « périodes ». Les éléments sont rangés dans chaque ligne et colonne par ordre croissant de leur numéro atomique Z .

Le tableau périodique se présente sous forme de quatre blocs :

- Le premier bloc regroupe les éléments de configuration s^1 et s^2 et correspond donc aux deux premières colonnes. Il s'agit du **bloc s**.
- Le deuxième bloc, qualifié de **bloc p** rassemble les éléments de configuration p^n . Il débute à la deuxième ligne par le bore et se termine par le néon. Ce bloc se poursuit verticalement dans le reste de la classification.
- Le troisième bloc ou **bloc d** s'insère entre le bloc S et le bloc p. Il s'étend actuellement sur quatre lignes et correspond à des sous-couches d en cours de remplissage.
- Le quatrième bloc ou **bloc f** est regroupé en bas de classification périodique et s'intercale à partir de la troisième période d'éléments de transition d. Il est constitué de deux lignes (lanthanides et actinides).

I.2.1. Présentation d'une case de tableau

Numéro atomique Z	→	13		
Symbole de l'élément	→		Al	
Nom de l'élément	→		Aluminium	
Masse atomique	→		26.98	
Energie d'ionisation (ev)	→	5.98		1.5 ← Électronégativité de Pauling
Principaux degrés d'oxydation	→		+3	[Ne]3s ² 3p ¹ ← Configuration électronique

I.2.2. Groupes (familles)

Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes. Les éléments de mêmes groupes ont tous le même nombre d'électrons dans la couche externe (même nombre d'électrons de valence).

Exemple

1	
1 H	<u>1s¹</u>
3 Li	1s ² <u>2s¹</u>
11 Na	1s ² 2s ² 2p ⁶ <u>3s¹</u>

Les 18 colonnes sont regroupées en 9 groupes qui sont aussi divisés en deux sous-groupes A et B :

Groupe	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		O
Sous-groupe	I _A	I _B	II _A	II _B	III _A	III _B	IV _A	IV _B	V _A	V _B	VI _A	VI _B	VII _A	VII _B	8,9,10	18	
colonne	1	11	2	12	13	3	14	4	15	5	16	6	17	7			

Le numéro en chiffre romain indique le numéro de groupe

- **Les sous-groupes A :** sont caractérisés par une couche externe (ns np) les électrons de valence sont s ou p

- **Les sous-groupes B et ce de triade (VIII) :** dans ces colonnes les électrons d interviennent comme électrons de valence et leur structure est : $ns^2 (n-1)d^x$. on les appelle « éléments de transition ».
- **Le groupe O :** les éléments de groupe « O » (gaz rare, gaz inerte) terminent les différentes périodes. Leur structure est $ns^2 np^6$

Exemple

${}_{9}\text{F} : 1s^2 \underline{2s^2 2p^5}$ (7 e^- de valence) , il se trouve dans le groupe VII_A (colonne 17)

${}_{25}\text{Mn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^5}$ (7 e^- de valence) ,il se trouve dans le groupe VII_B (colonne 7)

I.2.3. Périodes

Le tableau périodique est constitué de 7 périodes (lignes). Dans une même ligne, les atomes des éléments ont le même nombre de couches électroniques.

Exemple

Période 2

${}_{3}\text{Li}$	${}_{4}\text{Be}$
-------------------	-------------------

${}_{5}\text{B}$	${}_{6}\text{C}$
------------------	------------------

Pour ces éléments ${}_{3}\text{Li} : 1s^2 \underline{2s^1}$

${}_{4}\text{Be} : 1s^2 \underline{2s^2}$

${}_{5}\text{B} : 1s^2 \underline{2s^2 2p^1}$

${}_{6}\text{C} : 1s^2 \underline{2s^2 2p^2}$

On remarque que chacun de ces éléments est caractérisé par deux couches électroniques

I.2.4. Familles des éléments

- a) **Les alcalins :** ils représentent la 1^{ère} colonne de tableau périodique à l'exception de l'hydrogène (Li ,Na , K, Rb, Cs, Fr). Ce sont tous des métaux mous, argentés qui fondent à basse température. Ils produisent tous de l'hydrogène lorsqu'ils sont au contact de l'eau. La configuration électronique de valence est : ns^1

Exp : $n=2$ ${}_{3}\text{Li} : [\text{He}]2s^1$

$n=3$ ${}_{11}\text{Na} : [\text{Ne}] 3s^1$

b) Les alcalino-terreux : ils représentent les éléments de la 2^{ème} colonne (Be , Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) . Ces éléments ressemblent sous plusieurs aspects aux métaux alcalins .Les alcalino-terreux ont pour configuration électronique ns^2 .

Exp : béryllium ${}_4\text{Be} : [\text{He}]2s^2$

Magnésium ${}_{12}\text{Mg} : [\text{Ne}] 3s^2$

c) Métaux de transition : Les groupes de 3 à 12 contiennent les métaux de transition. Ils sont des éléments structurellement important comme le Titane (Ti) , Fer (Fe) , Cuivre (Cu), Argent (Ag)etc.

Les métaux de transition tirent leur nom collectif de leur rôle de pont entre les métaux chimiquement actifs des groupes 1 et 2 et les métaux beaucoup moins actifs des groupes 13 et 14 .Ils sont caractérisés par une sous-couche d incomplète.

d) Les halogènes : Les éléments de la colonne 17 sont appelés halogènes (F, Cl, Br, I). ils se caractérisent par une configuration électronique de valence de la forme ns^2np^5

Exp : Fluor ${}_9\text{F} : [\text{He}] 2s^22p^5$

${}_{17}\text{Cl} : [\text{Ne}] 3s^23p^5$

Ils donnent des anions monovalents : F^- , Cl^- , Br^- , I^- .

e) Le carbone et les éléments du groupe IV_A

Les éléments du groupe IV_A sont :

Non métal	carbone	C
Semi métal	Silicium	Si
	Germinium	Ge
Métaux	Etain	Sn
	Plomb	Pb

La configuration électronique de valence est : $ns^2 np^2$

f) L'azote et les éléments du groupe V_A

Les éléments de groupe V_A sont : l'azote (N), le phosphore (P), l'Arsenic (As), l'Antimoine (Sb) et le Bismuth (Bi). L'azote et le phosphore ont des propriétés similaires, ce sont des non métaux.

- As, Sb, Bi sont des solides à caractère métallique.
- La configuration électronique de valence est $ns^2 np^3$

g) L'oxygène et les éléments du groupe VI_A

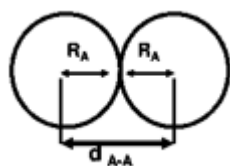
Les éléments de la colonne 16 sont aussi appelés les chalcogènes. On distingue : l'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se), le Tellure (Te), le polonium (Po).

- La configuration électronique est : $ns^2 np^4$
- Ils donnent des anions bivalents exp : O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}

I.3. Périodicité des propriétés physico-chimiques

I.3.1. Rayon atomique covalent

Le rayon atomique (r_a) d'un élément est défini comme étant la moitié de la distance expérimentale entre les noyaux de deux atomes voisins.

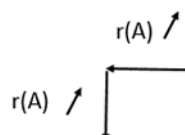


$$r_a = \frac{d_{A-A}}{2} \quad (1.1)$$

Exemple :

Elément	$r(a) A^\circ$	Elément	$r(a) A^\circ$
H	0.37	K	2.03
Li	1.23	Rd	2.16
Na	1.57	Cs	2.34

- Généralement, le rayon atomique varie régulièrement dans le tableau périodique.
- Le rayon covalent augmente du haut vers le bas dans un groupe ($Z \uparrow$, $r(a) \uparrow$). Dans une période, le nombre quantique principal reste constant ($n = \text{cst}$) si le $Z \uparrow$, $r(a) \downarrow$



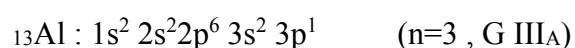
I.3.2. Rayon ionique r_i

D'une manière générale :

- Les cations sont plus petits que leurs atomes parents : $r_i(A^+) < r(A)$
- Les anions sont plus gros que leurs atomes parents : $r_i(A^-) > r(A)$

Exemple : Classer les éléments ${}_5\text{B}$, ${}_9\text{F}$, ${}_{13}\text{Al}$, ${}_8\text{O}$ par ordre croissant de rayon atomique ?

Pour classer les éléments on commence par la localisation de ces éléments dans le Tableau périodique (période, groupe).



- Donc les éléments ${}_5\text{B}$, ${}_9\text{F}$, ${}_8\text{O}$ se trouvent dans la 2^{ème} période avec $Z_{\text{F}} > Z_{\text{O}} > Z_{\text{B}}$ alors $r_{\text{F}} < r_{\text{O}} < r_{\text{B}}$
- Le Al se trouve dans la 3^{ème} période donc $r_{\text{F}} < r_{\text{O}} < r_{\text{B}} < r_{\text{Al}}$

Pour les anions ayant la même configuration électronique exp (S^{2-} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , Ti^{4+} ...) si $Z \uparrow \Rightarrow r_i \downarrow$

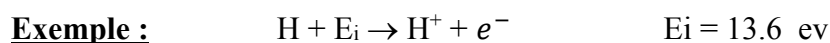
Exemple



Tous les ions ont la même structure après l'ionisation donc si $Z \uparrow \Rightarrow r_i \downarrow$

I.3.3. Energie d'ionisation

L'énergie de la première ionisation de X est l'énergie nécessaire pour arracher, à l'état gazeux, un premier électron du cortège électronique de l'atome X.



On peut ainsi définir:

- L'énergie de la première ionisation E_{i1} : c'est l'énergie de l'arrachement de l' e^- le moins solidement lié à l'atome.
- L'énergie de la 2^{ème} ionisation E_{i2} : c'est l'énergie de l'ionisation de cation résultant et ainsi de suite ($A^+ \rightarrow A^{2+} + e^-$)

Exemple

Le carbone ${}_6\text{C}$: $1s^2 2s^2 2p^2$

N (ordre d'ionisation)	1	2	3	4	5	6
Ei (ev)	11.26	24.38	47.89	64.49	392.07	489.98

Comme à chaque ionisation le rayon atomique diminue (Force d'attraction \uparrow) alors :

$$E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} < E_{i4} < E_{i5} < E_{i6}$$

Dans le tableau périodique, l' E_i varie régulièrement. Nous observons que l'énergie de première ionisation augmente globalement de gauche à droite sur une ligne et augmente de bas en haut dans une colonne.

- Dans une colonne si $Z \uparrow \Rightarrow E_i \downarrow$
- Dans une période si $Z \uparrow \Rightarrow E_i \uparrow$

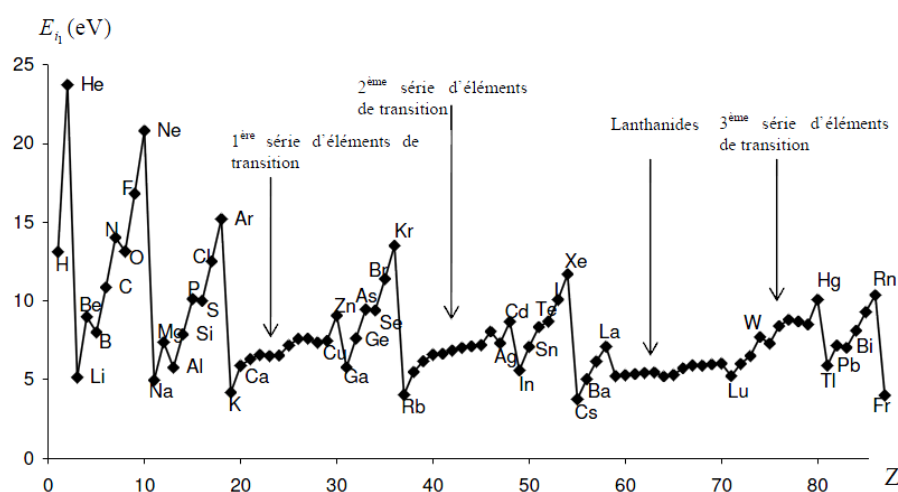
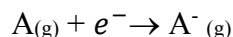


Figure I.1. Evolution de l'énergie d'ionisation dans le tableau périodique

D'après la figure, nous accepterons que de gauche à droite sur une ligne de la classification périodique, les électrons de valence se révèlent de plus en plus liés au noyau et sont de plus en plus difficilement arrachés pour conduire à un cation.

I.3.4. Affinité électronique

L'affinité électronique (A_e) correspond à l'énergie libérée par un atome pour la capture d'un électron en phase gazeuse.



I.3.5. Électronégativité

On peut caractériser la tendance des atomes à gagner ou perdre des électrons par une seule grandeur : l'électronégativité (χ). Plus $\chi \uparrow \Rightarrow$ l'élément tend à conserver ses électrons et éventuellement à en capter d'autres.



I.3.5.1. Électronégativité selon Mulliken

Elle est définie comme la moyenne arithmétique de l'énergie d'ionisation E_i et l'affinité électronique :

$$\chi = K \left(\frac{1}{2} (E_i + A_e) \right) \quad (1.2) \quad \text{Avec } K=0.317 \text{ eV}^{-1}$$

I.3.5.2. Électronégativité selon Pauling

La définition de Pauling est basée sur la valeur des énergies de dissociation des liaisons

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.102 \sqrt{E_{AB} - (E_{A-A} + E_{B-B})^{1/2}} \quad (1.3)$$

Où E_{AB} , E_{A-A} , E_{B-B} respectivement sont les énergies de dissociation des molécules AB , A_2 , B_2 en KJ.mol^{-1} .

- Elle s'exprime par un nombre entre 0.7 et 4 avec le fluor l'élément le plus électronégatif dans le tableau périodique.
- L'électronégativité augmente de gauche à droite et de bas vers le haut (exception pour les gaz rares qui n'ont pas d' χ dans cette échelle).
- Notons que l'hydrogène fait exception à cette évolution et possède une électronégativité voisine de celle du carbone. Ce résultat est important en chimie organique.

I.3.6. Propriétés métalliques

Les métaux ont une tendance à perdre facilement leurs électrons de valence afin d'obtenir la configuration des gaz rares. Les non métaux ont une tendance à capter des e^- afin d'obtenir la configuration des gaz rares

Les métaux sont caractérisés par :

- Une bonne conductivité électrique et thermique
- Un reflet métallique
- Une Malléabilité et une ductibilité

I.3.7. Propriétés magnétiques

- Un élément est dit diamagnétique si l'atome possède que des e^- appariés.
- Un élément est dit paramagnétique si son atome possède des e^- célibataires.

I.4. La liaison chimique

Une liaison chimique est une force qui maintient des atomes ensemble afin de former une molécule.

I.4.1. Théorie de Lewis

Afin de former une molécule, les atomes ne s'unissent pas au hasard, mais selon des règles bien précises dont l'objectif est d'accueillir une stabilité maximale.

I.4.1.1. Diagramme de Lewis

C'est un schéma plan qui permet de visualiser les atomes d'une molécule ou d'un ion ainsi que les doublets liants ou non. Afin de l'établir, il est conseillé de suivre les démarches systématiques ci-dessous :

1. Déterminer le nombre d' e^- de valence.
2. Un e^- libre est représenté par un point (•).
3. Un doublet libre est représenté par un tiret sur l'atome.
4. Une liaison est représentée par un tiret entre les atomes.

Exemple

Le diagramme de Lewis de quelques atomes

${}_6\text{C}$	$1s^2\underline{2s^2}2p^2$ 4 e^- de valence	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot$
${}_8\text{O}$	$1s^2\underline{2s^2}2p^4$ 6 e^- de valence	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}\cdot$
${}_9\text{F}$	$1s^2\underline{2s^2}2p^5$ 7 e^- de valence	$\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{F}}}\cdot$

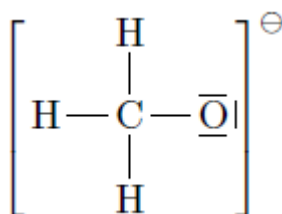
I.4.1.2. Règle de l'octet

Les atomes ont tendance à accueillir, donner ou partager des électrons jusqu'à ce que leur configuration électronique externe corresponde à huit électrons (configuration des gaz rares)

Pour représenter une molécule donnée selon le diagramme de Lewis, on suit les étapes montrées en dessous :

Exemple : le diagramme de la molécule CH₃O⁻

1. Il y a toujours un atome central dans la molécule ou l'ion étudié. Les autres atomes sont les atomes externes. Il faut alors faire un schéma où l'atome central est au milieu et les atomes externes autour.
2. On sait que $N_v(C) = 4$, $N_v(O) = 6$ et $N_v(H) = 1$. On en déduit : $N_t = 4 + (3 \times 1) + 6 + 1 = 14$. Il y a donc 7 doublets disponibles ($14/2 = 7$)
3. On forme ensuite des liaisons simples entre les atomes en utilisant les doublets disponibles.
4. On complète ensuite l'octet de chaque atome externe en lui ajoutant le nombre de doublets non liants nécessaires.
5. On termine la représentation de Lewis en entourant l'édifice avec deux crochets et en indiquant sa charge électrique globale.

**I.4.2. Différents types de liaison chimique****a) Liaison covalente**

Elle se forme par la mise en commun d'une paire d'électrons entre deux atomes identiques ou ayant des électronégativités voisines.

Exemple

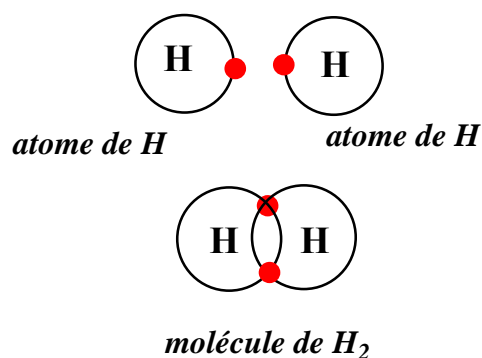


Figure I.2. Formation d'une liaison covalente dans la molécule de H₂

Dans ce type de liaison il y a une répartition symétrique de nuage électronique assurant la liaison entre les deux atomes

b) Liaison dative (de coordination)

Cette liaison est établie entre deux atomes possédant les propriétés suivantes : un atome possède un doublet libre sur sa couche externe et un atome possède une case vide.

Exemple : NH₄⁺

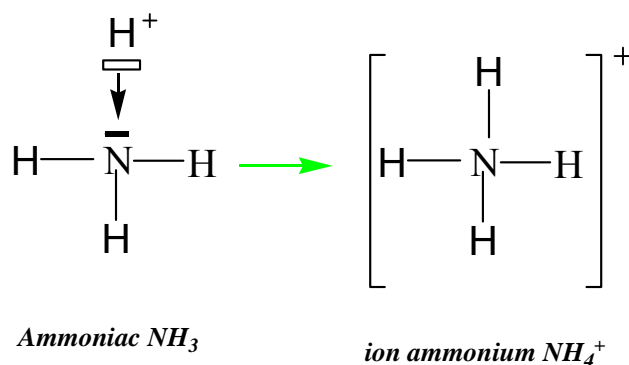
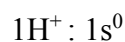
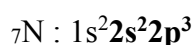


Figure I.3. Liaison de coordination dans l'ion ammonium.

c) Liaison ionique

Elle se forme entre 2 atomes entre les quelle existe une grande différence d'électronégativité, un atome très électronégatif et un atome de très faible électronégativité. En général, la liaison ionique s'établit entre les atomes métalliques donateurs d'électrons des familles I_A, II_A et III_A et les atomes non métalliques accepteurs d'électrons des familles VI_A et VII_A.

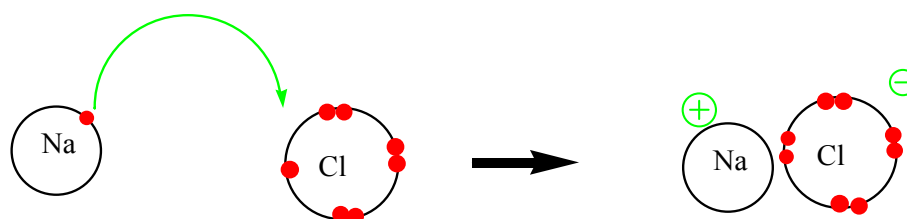
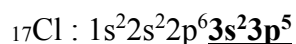
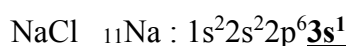
Exemple

Figure I.4. La liaison ionique dans la molécule NaCl

La liaison ionique est assurée par une force d'attraction électrostatique.

d) Liaison métallique

Dans le cas de la liaison métallique, un grand nombre d'atomes perdent leurs électrons de valence situés sur la dernière couche électronique et viennent occuper les positions classiques d'un réseau cristallin. Naviguant dans ce squelette de structure cristalline, les électrons de valence libérés sont mis en commun pour tous les atomes. Ils forment une sorte de « gaz d'électrons » en mouvement constant et désordonné.

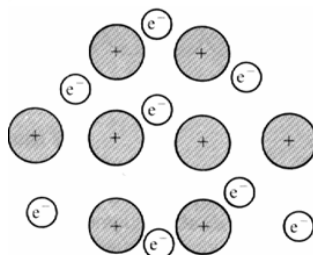


Figure.I.5.Un nuage électronique

e) Les liaisons faibles

- ✓ **Liaison de Vander Wals** : Elle s'agit d'une interaction électrique de faible intensité entre deux atomes ou molécules
- ✓ **Liaison hydrogène (ponts hydrogène)** : Elle correspond à une interaction globalement attractive entre un atome d'hydrogène portant une forte charge partielle positive venant d'un groupe polaire tel que O-H , N-H et un autre atome très électronégatif portant un doublet libre.

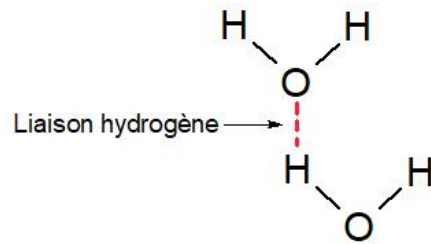


Figure I.6. Un pont hydrogène entre deux molécules d'eau

I.4.3. Liaison covalente polarisée et moment dipolaire

Lorsque la liaison covalente se forme entre deux atomes d'une grande différence d'électronégativité, le doublet liant n'est pas équitablement partagé entre les 2 atomes. Il est très proche de l'atome le plus électronégatif.

Entre les deux atomes la répartition des deux électrons liants n'est pas symétrique et dans ce cas il apparaît un dipôle électrique. Le dipôle électrique est caractérisé par un moment dipolaire μ



Le μ est dirigé de l'atome le moins électronégatif vers l'atome le plus électronégatif.

$$\mu = q \cdot d \quad (1.4)$$

d : longueur de liaison entre A et B

q : la charge effective avec $q = |\delta| \cdot e$ (1.5)

L'unité de μ est Debye avec $1D = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$

Exemple



Une molécule de $\mu = 0$ est une molécule non polaire

Une molécule de $\mu \neq 0$ est une molécule polaire

I.4.4. Caractère ionique partiel (CIP)

Si une liaison covalente est polarisée, on dit qu'elle possède un caractère ionique partiel (CIP).

- Soit la liaison A—A covalente non polarisée ($\mu=0$)
- Soit la liaison $A^{+\delta}$ — $B^{-\delta}$ covalente polarisée ($\mu=\delta.e.d$)
- Soit la liaison A^+ — B^- ionique ($\mu_i=e.d$)

Le caractère ionique partiel est défini comme : $CIP (\%) = \frac{\mu}{\mu_i} \times 100$ (1.6)

Si : $CIP=0 \Rightarrow$ liaison purement covalente.

$0 < CIP < 100 \Rightarrow$ liaison covalente à CIP.

$CIP=100\% \Rightarrow$ liaison purement ionique.

Exemple

La molécule HF est caractérisée par $d=0.92\text{Å}$, $\mu=1.98\text{ D}$, calculer son CIP ?

On applique la loi de CIP directement :

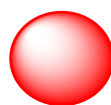
$$CIP = \frac{\mu}{\mu_i} = \frac{1.98.3.33.10^{-30}}{1.6.10^{-19}.092.10^{-10}} \times 100 = 45\%$$

I.5. Les orbitales moléculaires

Une orbitale moléculaire est le domaine de présence de l'électron dans l'espace, elle est obtenue par une résolution approximative de l'équation de Shrodinger. Une orbitale moléculaire est le résultat de recouvrement de deux orbitales atomiques (OA).

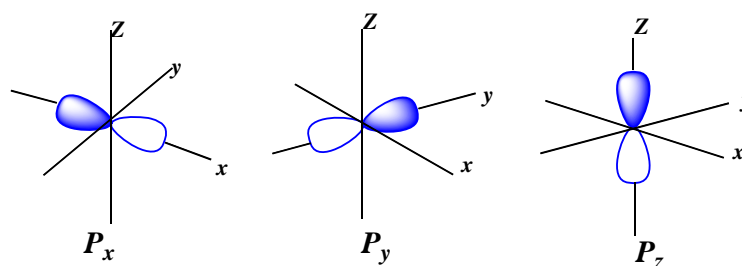
Rappelant que des différents types des orbitales atomiques sont les suivant :

- ✓ Les orbitales ns sont sphériques :

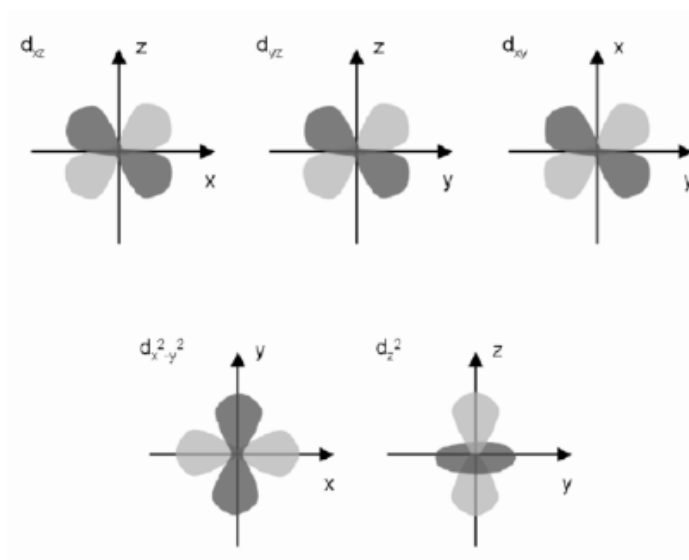


OA ns

- ✓ Les orbitales np ont la forme de deux sphères tangentes (Haltères)



- ✓ Les orbitales d ont la forme de deux Haltères croisés



Deux orbitales atomiques peuvent se recouvrir si et seulement si leurs énergies sont voisines, seules les e^- de valence entrent dans la formation des orbitales moléculaires.

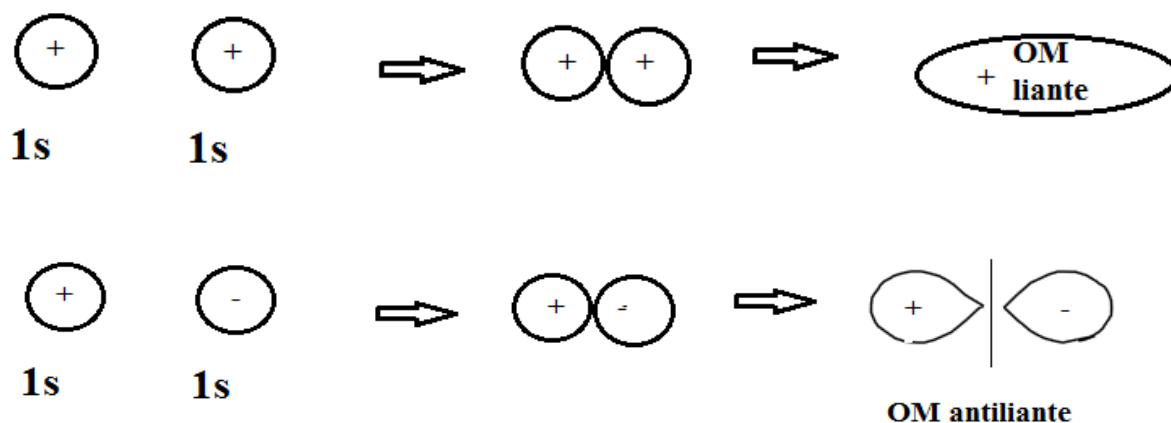
I.5.1. Différents types des orbitales moléculaires

I.5.1.1. OM liantes et antiliantes

- Les OM liantes sont des combinaisons d'OA de même signe dans la région de recouvrement (recouvrement positif). L'OM liante assure la cohésion entre les deux noyaux, elle permet l'établissement de la liaison.
- Les OM antiliantes sont relatives à des OA de signes contraires dans la zone de recouvrement (recouvrement négatif). L'OM antiliante s'oppose à la formation de liaison.

Exemple

La molécule H_2 représente le recouvrement de 2 OA de type s



- Une orbitale liante occupée fait diminuer l'énergie de la molécule.
- Une orbitale antiliante occupée augmente l'énergie de la molécule.

I.5.1.2. Critère de combinaison des orbitales atomiques

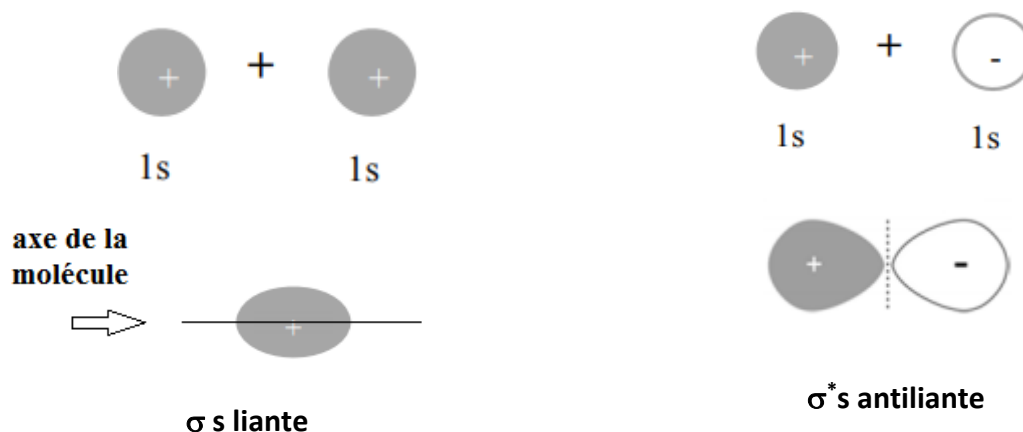
Le recouvrement s est nul entre des OA de type de symétrie différente. Leur combinaison ne conduit à aucune liaison

- une OAs d'un atome et OA_{px} ou OA_{py} de l'autre atome
- Une OA_{pz} d'un atome et OA_{px} ou OA_{py} de l'autre atome
- Une OA_{py} d'un atome et OA_{px} ou OA_{pz} de l'autre atome

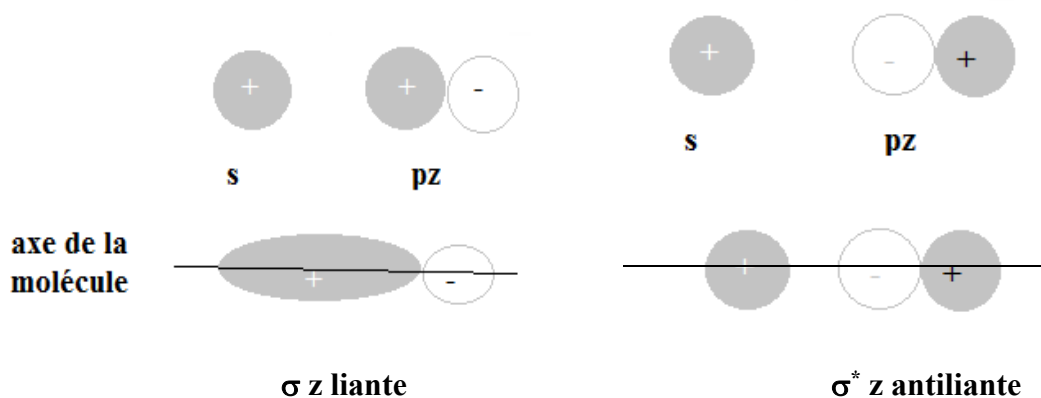
I.5.1.3. Les OM σ et les OM π

a) les OM σ : obtenues par recouvrement axial de 2 OA, elles possèdent une symétrie autour de l'axe de la molécule. Ces orbitales se forment dans les cas suivants :

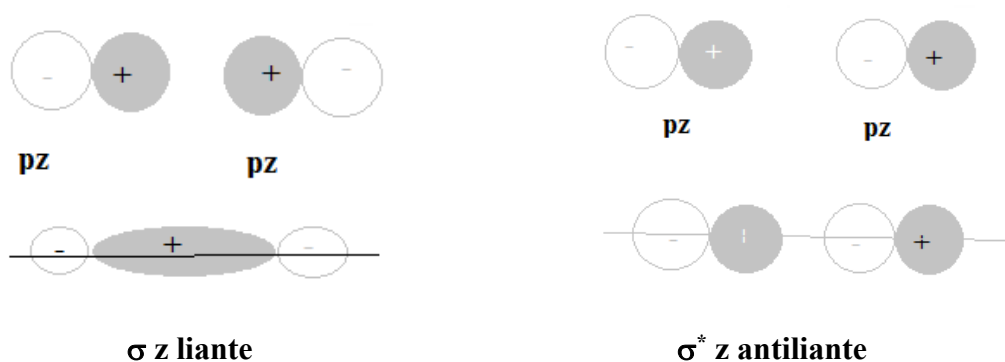
- **Recouvrement de 2 OA de type s**



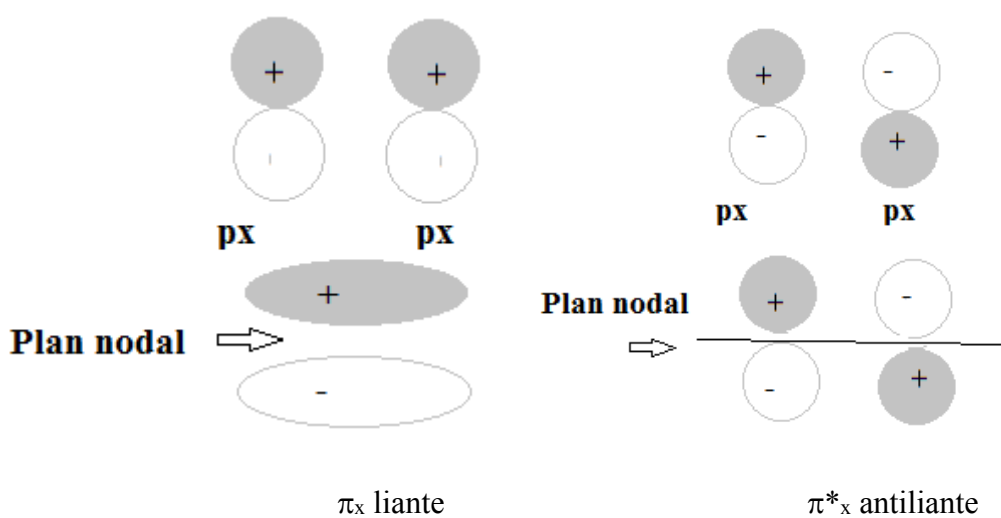
➤ Recouvrement de 2 OA de type s et de type pz



➤ Recouvrement de 2 OA de type pz



a) les OM π : obtenues par recouvrement latérale des OA, elles possèdent une symétrie par rapport à un plan nodal qui contient l'axe de la molécule. Elles se forment par la combinaison des 2 OAp_x ou 2OA p_y



I.5.2. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires

I.5.2.1. Diagramme des molécules diatomiques homonucléaires

a) modèle avec interaction (Atomes avec $Z \leq 7$)

Quand les orbitales atomiques S-P ont des énergies voisines, l'interaction s et pz existe ce qui va perturber le niveau énergétique de l'OM σ_z . De ce fait σ_z sera moins stable par rapport les orbitales ($\pi_x ; \pi_y$) (inversion des niveaux σ_z et ($\pi_x ; \pi_y$)). Le diagramme a la forme suivante :

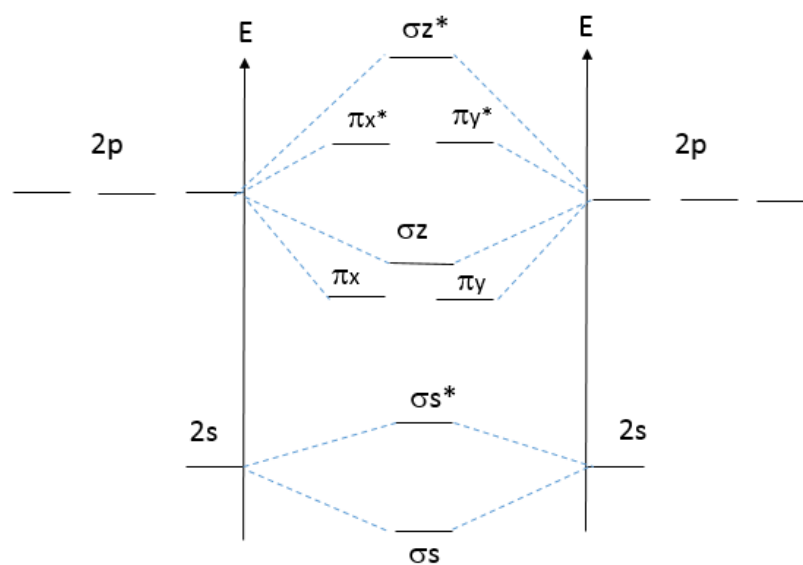


Figure.I.7. Diagramme énergétique des molécules diatomique ($Z < 7$)

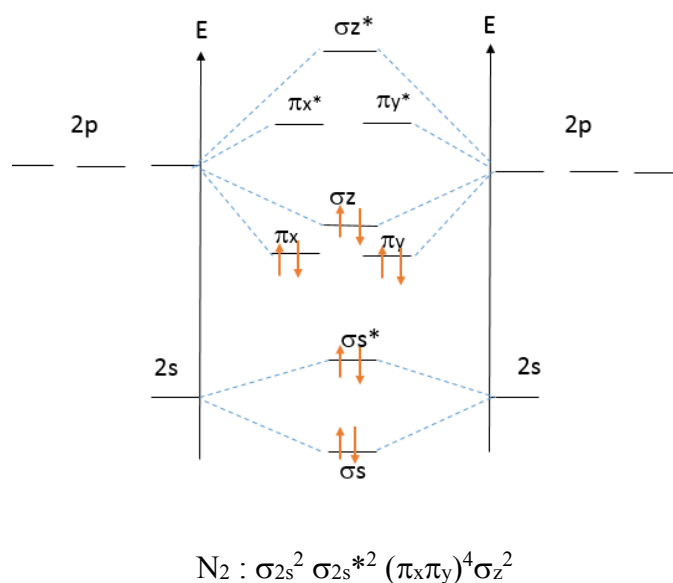
Règles de remplissage

Le remplissage des OM s'effectue en tenant compte de :

- ✓ Principe de stabilité, on commence par occuper les OM de plus basse énergie
- ✓ Principe d'exclusion de Pauli : au maximum 2 électrons par OM
- ✓ Règle de Hund : on occupe le maximum d'OM de même énergie

Exemple : La molécule de N₂

${}^7\text{N} : 1s^2 \underline{2s^2 2p^3}$ 5e⁻ de valence de N alors 10 e⁻ pour la molécule N₂ (les e⁻ qui vont participer à la formation de la liaison)



b) modèle sans interaction (Atomes avec $Z > 7$)

Les données théoriques ont montré que si la différence énergétique des orbitales S-P est relativement grande, il n'y aurait que des interactions 2S-2S et 2P-2P. Dans ce cas, on remarque la stabilisation des orbitales σ_z par rapport aux orbitales π_x et π_y . Dans le tableau périodique, la distance s-p augmente de Li à F comme le montre la figure suivante :

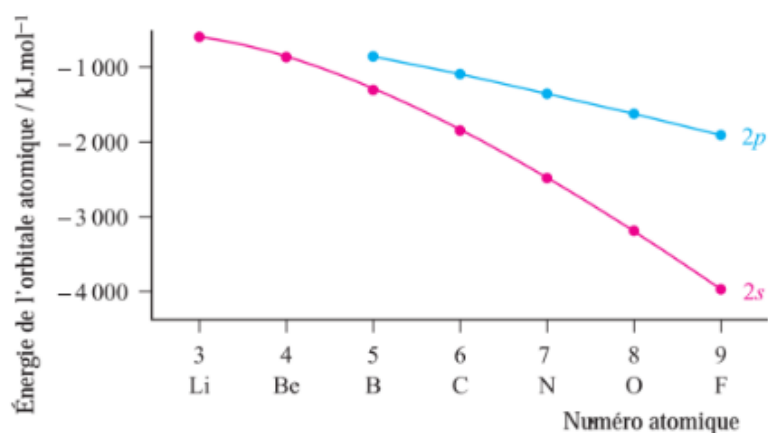


Figure I.8. La différence d'énergie entre les orbitales 2S et 2P de Li au F

On admet généralement que pour les atomes avec $Z > 7$, et c'est le cas de O_2 , F_2 , Les diagrammes ont la forme suivante :

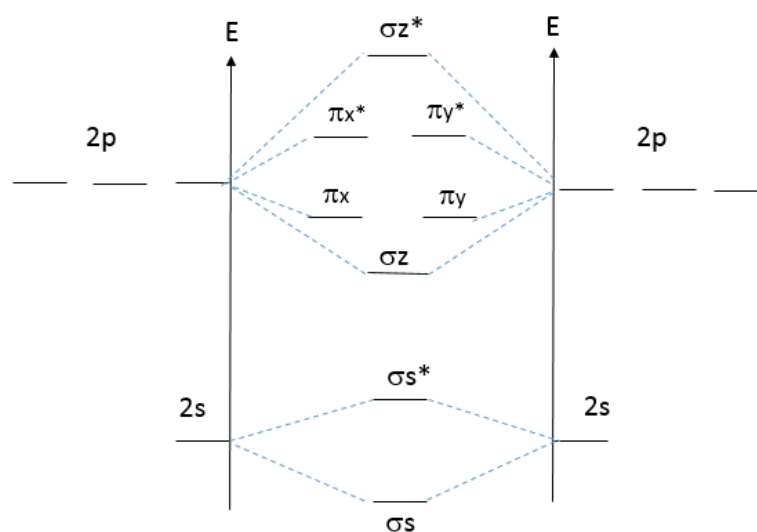
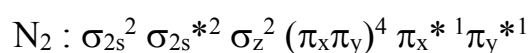
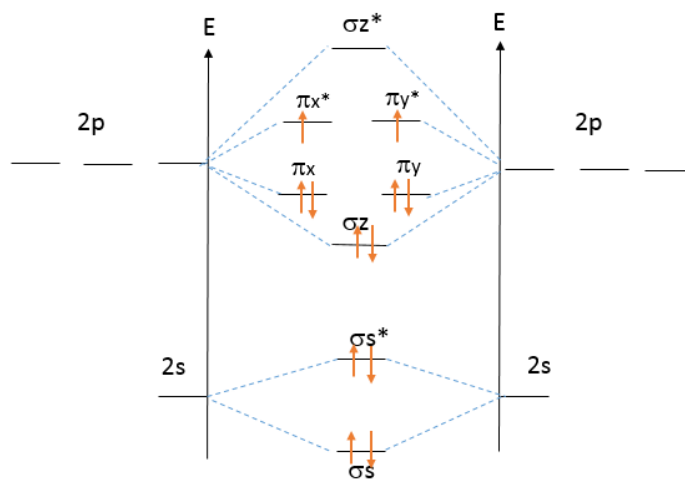


Figure I.9. Diagramme énergétique des molécules diatomiques homonucléaires avec $Z > 7$

Exemple : La molécule de O_2

${}_8O: 1s^2 \underline{2s^2 2p^4}$ $6 e^-$ de valence de O alors $12 e^-$ pour O_2



I.5.2.2. Diagramme des molécules diatomiques hétéronucléaires (A-B)

Dans Ce modèle, la différence d'électronégativité entre les deux atomes n'est pas nulle. L'atome le plus électronégatif possède des niveaux énergétique des orbitales atomiques plus

bas. Dans ces diagrammes, il faut aussi prendre en considération la différence énergétique des orbitales s-p pour voir si les orbitales s et p_z interagissent ou pas.

I.5.2.3. Propriétés magnétiques

Une molécule est paramagnétique si elle possède des e⁻ dont les spins ne sont pas appariés donc elle est attirée par un champ magnétique. Cependant, un composé est dit diamagnétique si tous ses e⁻ sont appariés

I.5.3. Ordre de liaison

L'ordre de la liaison indique le nombre des liaisons dans une molécule. Il donne aussi une indication sur la force d'une liaison (plus OL ↗ la force de la liaison ↗)

$$OL = \frac{\sum e^- \text{liants} - \sum e^- \text{antiliants}}{2} \quad (1.7)$$

e⁻liants : nombre des e⁻ dans les orbitales liantes.

e⁻antiliants : nombre des e⁻ dans les orbitales antiliantes

Exemple : d'après le diagramme énergétique de N₂

$$OL = \frac{8-2}{2} = 3$$

Donc 3 liaisons existent dans la molécule de N₂

I. 6. Hybridation

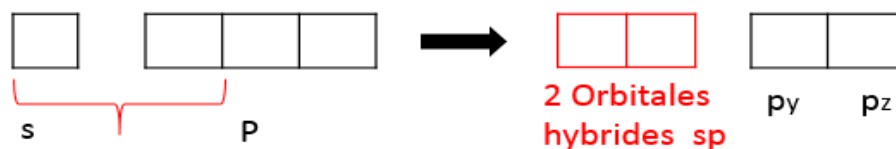
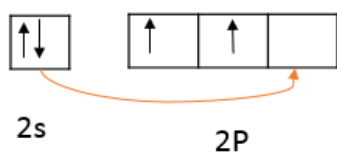
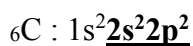
L'hybridation consiste à la combinaison de différentes orbitales atomiques d'un atome au cours de la formation d'une molécule.

I.6.1. Différents types d'hybridation

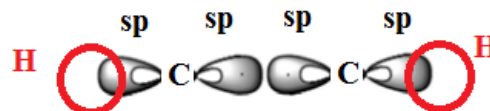
Chaque type d'hybridation correspond à une géométrie bien déterminée de la molécule dans l'espace.

I.6.1.1. Hybridation sp

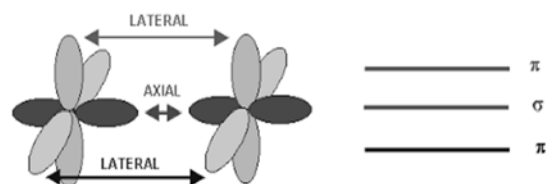
Elle fait intervenir une orbitale de type s et une orbitale de type p. Au tour de l'atome central, il existe deux orbitales hybrides sp qui sont situées à 180° l'une de l'autre. Les orbitales p_y et p_z non inclus dans cette hybridation donnent des recouvrements π .

**Exemple**

La molécule est donc linéaire



Formation de 3 liaisons σ et 2 liaisons π

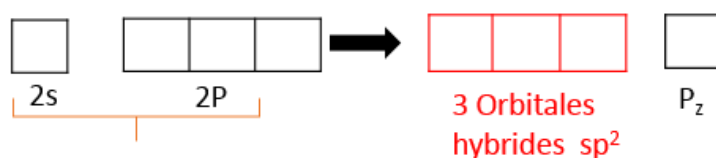


Donc autour de chaque atome de carbone il y a 2 orbitales hybrides sp qui ont la forme suivante :



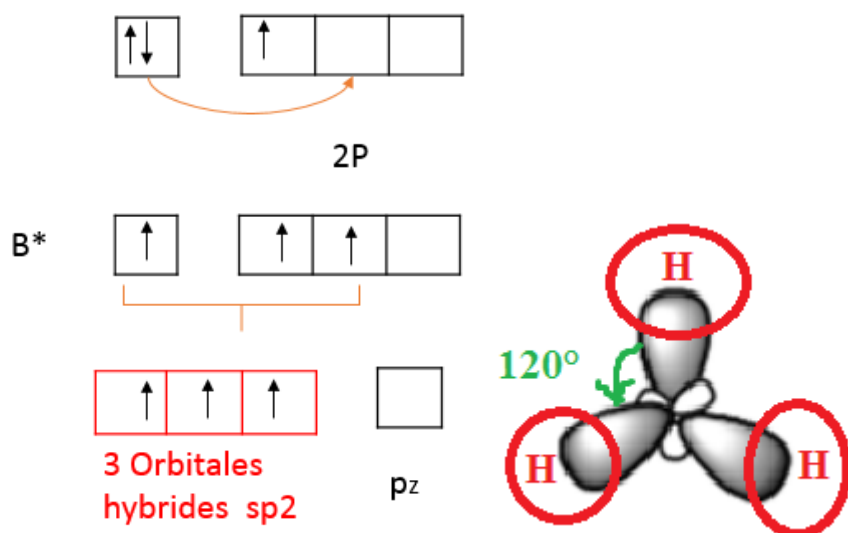
I.6.1.2. Hybridation sp^2

Elle résulte de la combinaison d'une orbitale s et deux orbitales p d'un même atome. Les répulsions sont minimales entre ces orbitales pour un angle de 120° .

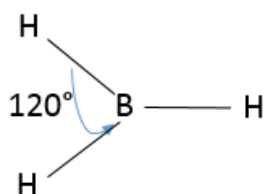


Exemple : la molécule BH_3

${}_5B : 1s^2 \underline{2s^2 2p^1}$ 3 e^- de valence

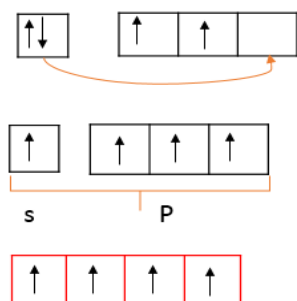
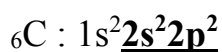
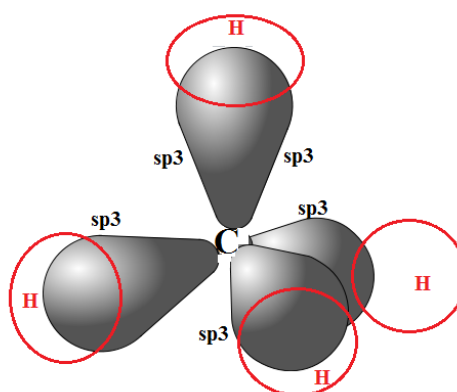


Donc l'atome B est entouré par trois orbitales hybrides sp^2 équivalentes. La molécule BH_3 est trigonale avec un angle de 120° entre les axes.

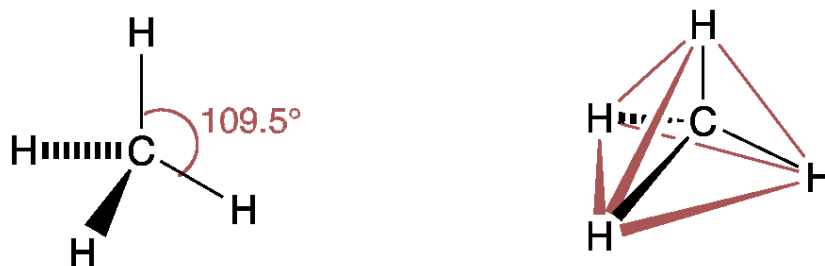


I.6.1.3. Hybridation sp^3

Cette hybridation résulte de la combinaison d'une orbitale s et 3 orbitales p d'un même atome. L'angle entre les axes est égal à 109.5° .

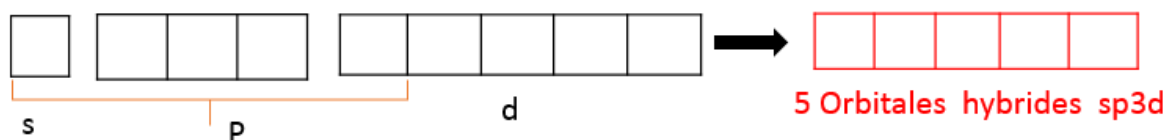
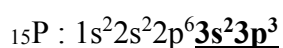
4 orbitales hybrides sp^3 **Exemple : CH_4** 4 Orbitales hybrides sp^3 

Donc la molécule CH_4 est tétraédrique avec un angle de 109.5° entre les axes

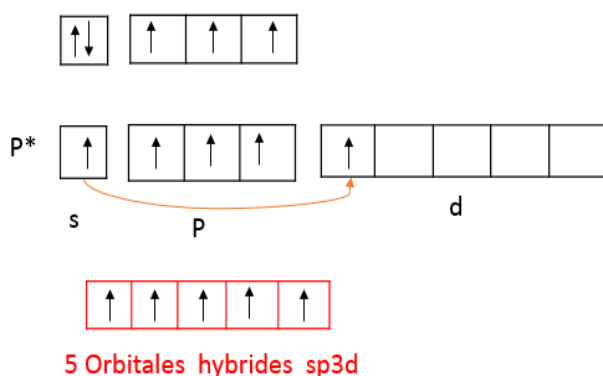


I.6.1.4. Hybridation sp^3d

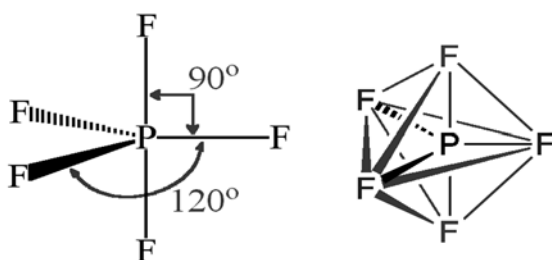
C'est une combinaison d'une orbitale s, 3 orbitales p et une orbitale d pour donner lieu à cinq orbitales hybrides de types sp^3d comme suivant :

**Exemple : PF_5** 

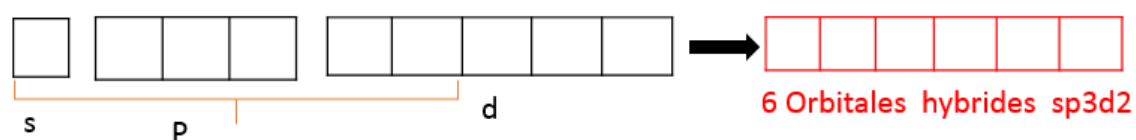
La couche de valence de P est la suivante

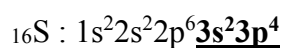


Le P établit donc 5 liaisons simples avec les atomes de F. La molécule est donc sous la forme d'une bipyramide trigonale

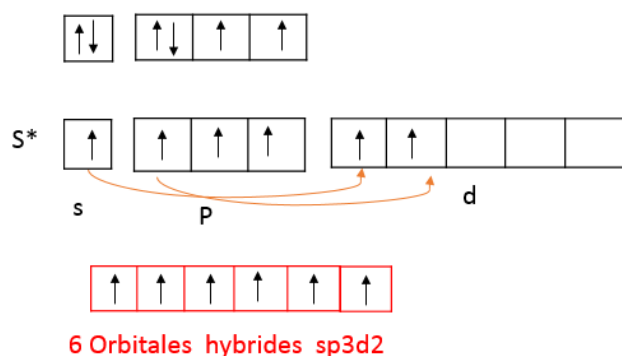
**I.6.1.5. Hybridation sp^3d^2**

Cette hybridation résulte de la combinaison de d'une orbitale s, 3 orbitales p et deux orbitales d pour donner lieu à six orbitales hybrides de types sp^3d^2 comme suivant :

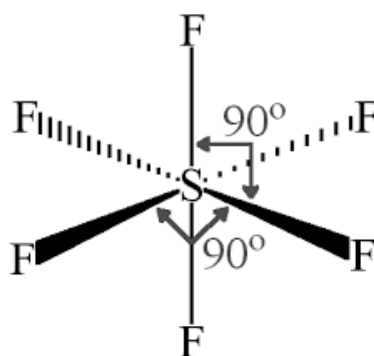


Exemple : SF₆

La couche de valence de S est la suivante



Le S établit 6 liaisons avec les atomes de F. La molécule d'hexafluorure de soufre est octaédrique.

**I.6.2. Théorie de Gillespie (VSEPR) et géométrie des molécules**

Cette théorie était fondée en 1957, par le chimiste R.J Gillespie, elle est aussi connue par la méthode VSEPR (Valence Shell Electron Paire Repulsion) ou (Répartition des paires électroniques de valence autour de l'atome central). Dans cette technique la molécule est symbolisée par :



Ou : A est l'atome central

n : représente le nombre des atomes X liés à A

m : nombre des doublets non liants E de la couche de valence de A

La géométrie d'une molécule donnée est celle pour laquelle les répulsions des doublets électronique sont minimales c'est-à-dire le plus loin possible les unes des autres.

Les différentes formes VSEPR sont montrées dans le tableau suivant :

Molécule de type	Nombre total de doublets (n+m)	dénomination	angle	Exemples	hybridation
AX_2	2	linéaire	$\alpha = 180$	$BeCl_2$; CO_2	sp
AX_3	3	Trigonal	$\alpha = 120$	BF_3 ; $AlCl_3$	Sp^2
AX_2E_1		Coudée ou forme en V	$\alpha < 120$	SO_2 ; $SnCl_2$	
AX_4	4	tétraédrique	$\alpha = 109.5$	CH_4 ; $SiCl_4$	Sp^3
AX_3E		Pyramide trigonal	$\alpha < 109.5$	NH_3 ; H_3O^+	
AX_2E_2		Coudée	$\alpha \ll 109.5$	H_2O ; H_2S	
AX_5	5	Bipyramide trigonal	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 120^\circ$	PCl_5	Sp^3d
AX_4E_1		Molécule bipyramide à base triangulaire déformée	$\alpha < 90^\circ$ $\beta < 120^\circ$	SF_4	
AX_3E_2		Molécule en forme T	$\alpha < 90^\circ$	ICl_3 ; ClF_3	
AX_2E_3		Molécule plane (linéaire)	$\alpha = 180^\circ$	XeF_2	
AX_6	6	octaédrique	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$	SF_6	Sp^3d^2
AX_5E_1		Pyramide carré	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$	IF_5 ; BrF_5	
AX_4E_2		Plan carré	$\alpha = 90^\circ$	XeF_4	

I.7. moment des molécules

Dans une molécule polyatomique, chaque liaison est caractérisée par un moment dipolaire appelé moment de liaison. Le moment total d'une molécule polyatomique (μ total) est égal à la somme géométrique des moments des liaisons. A titre d'exemple la molécule d'eau (Figure I.10) présente un moment égal à 1.85D

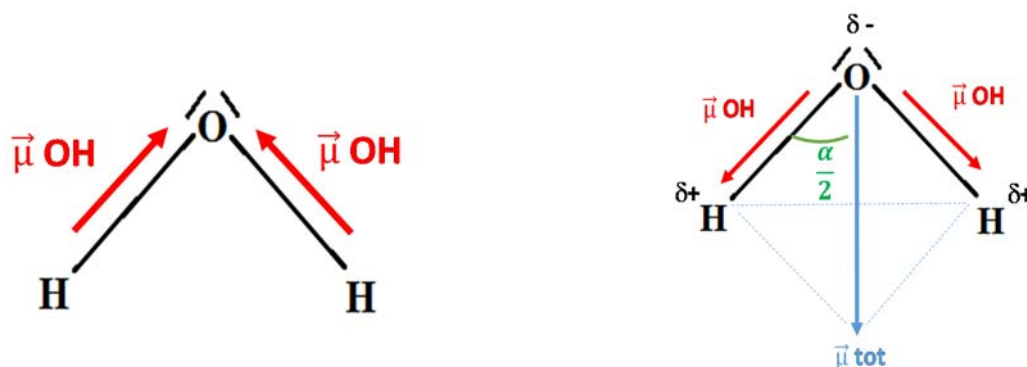


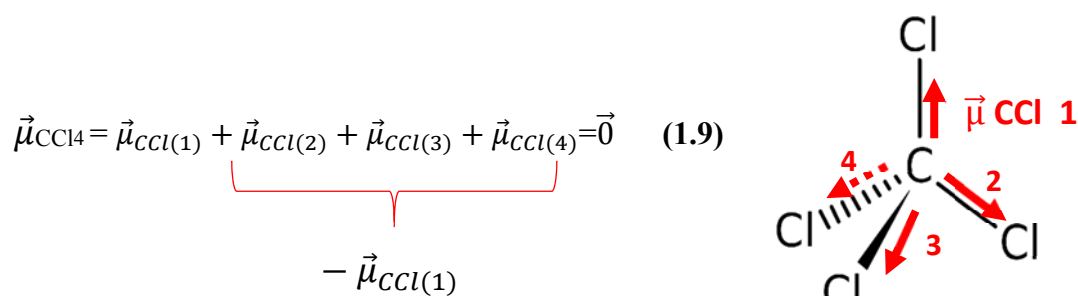
Figure I.10. Polarité de la molécule d'eau

La molécule d' H_2O est électriquement équivalente à un dipôle dont la charge négative se situe sur l'oxygène et la charge positive se trouverait en un point virtuel équidistant des deux hydrogènes.

Dans cette géométrie, l'angle α est égal à 120°

$$\cos \frac{\alpha}{2} = \frac{\mu_{\text{tot}}}{2\mu_{\text{OH}}} \quad (1.8)$$

Remarque : Il peut arriver qu'une molécule dont les liaisons sont polarisées ne soit pas globalement polaire. Cela se produit si la géométrie de la molécule est telle que la résultante des moments de liaison est nulle. A titre d'exemple la molécule de CCl_4 est tétraédrique, son moment dipolaire totale est nul.



Chapitre II : Les complexes de coordination

II.1. Généralités

Un complexe est une molécule constituée d'un atome central métallique lié à un certain nombre de ligands (coordinants). Ceux-ci peuvent être des atomes (H, O, Cl), des ions (OH^- , Cl^- , CN^- ), des fragments moléculaires (PR_3 , NR_2 ,), ou des molécules stables (NR_3 ; $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$).

La formule générale d'un complexe est : $[\text{ML}_n]^q$

- M : atome métallique central
- L : ligands
- n : indice de coordination (nombre des ligands)
- q : charge de complexe.

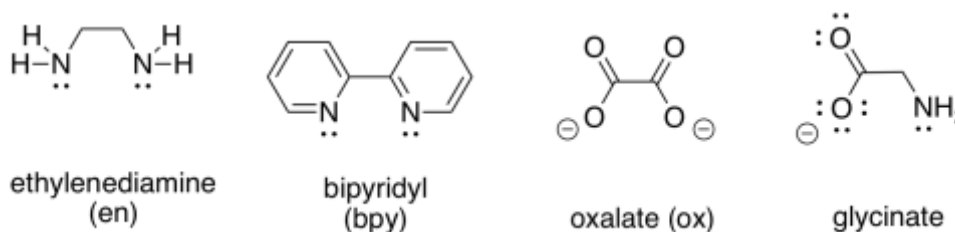
L'atome central est dit un acide de Lewis, car il possède plusieurs lacunes électroniques (orbitales atomiques vides), les ligands sont des bases de Lewis, ils possèdent un ou plusieurs doublets d'électrons libres. L'atome métallique central est souvent un élément de transition : Ag^+ , Co^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} etc.

L'indice de coordination d'un complexe est défini comme le nombre de liaisons simples établies entre le métal et les ligands.

II.2. Classification des ligands (L)

- a) **Selon la charge** : il existe des ligands anioniques, exemple : F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- aussi des ligands neutres, par exemple : H_2O , NH_3 , CO , NO etc.
- b) **Selon le type de l'atome donneur** : c'est l'atome directement lié au métal M, tels que :
 - O**: H_2O , OH^- , R-COO^- , ONO^-
 - N**: NH_3 , NO_2^- , NCS
 - S**: SCN^- , R_2S
 - C**: CO , CN^- ,
 - X**: Cl^- , F^- , Br^- , I^-
- c) **Le nombre d'atomes donneurs** : on distingue
 - Ligands monodentates** : qui n'engage qu'une liaison avec le métal M exp : H_2O , NH_3 , X^- , OH^- .

Ligands polydentates : qui engagent plusieurs liaisons (de plusieurs atomes) avec le métal exemple :



II.3. Etude de la liaison chimique dans les complexes

L'étude est basée sur trois théories qui sont :

- 1- Théorie de la liaison de valence
- 2- Théorie du champ cristallin
- 3- Théorie des orbitales moléculaires

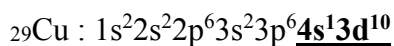
II.3.1. Théorie de la liaison de valence (théorie de Pauling)

Dans cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre les ligands qui apportent des doublets électroniques et le métal qui possède des orbitales vides pour former des liaisons de coordination.

Le modèle utilise l'hybridation des orbitales $(n-1)d$, ns , np . La géométrie de complexe dépend de type d'hybridation des OAs externes du métal M.

Nombre de coordination	hybridation	Géométrie
2	sp	Linéaire
3	sp^2	Tigonal plan
4	sp^3	tétraédrique
	dsp^2	Plan-carré
5	dsp^3 , d^3sp	Bipyramide- trigonal
	d^2sp^2 , d^4s	Pyramide base carré
6	d^2sp^3 , sp^3d^2	Octaédrique

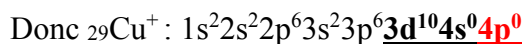
Pour déterminer la géométrie d'un complexe de coordination, les étapes montrées dans les exemples suivants sont à suivre :

Exemple 1 : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 

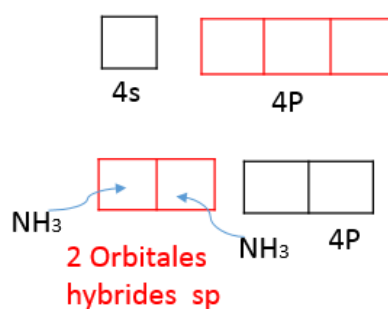
Dans ce complexe le Cu présente un degré d'oxydation de + I calculé comme suite :

$$\text{Do}_{\text{Cu}} + 2(0) = +1$$

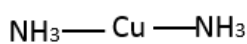
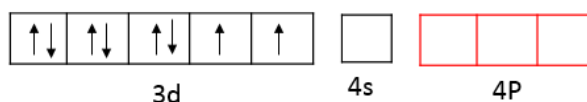
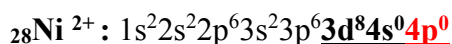
$$\text{Donc Do}_{\text{Cu}} = +1$$



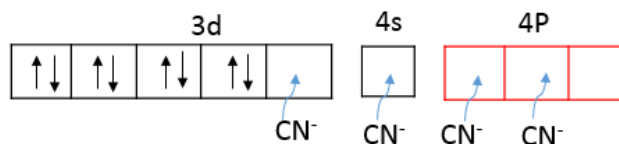
Pour accueillir les 2 doublets libres de NH_3 , il faut fournir deux orbitales atomiques vides du métal, donc dans ce cas



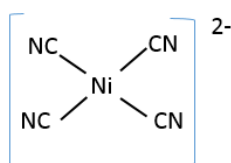
L'hybridation obtenue est sp et la géométrie correspondante est linéaire

**Exemple 2 : $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$** 

Le CN^- est un ligand à champ fort, donc en sa présence, les e^- des orbitales d s'apparient ce qui va libérer une OA d comme suivant :



L'hybridation obtenue dans ce cas est dsp^2 , la géométrie de ce complexe est alors plan carré



II.3.2. Théorie du champ cristallin

On considère les orbitales 3d dans la première série des métaux de transition (Sc-Zn). Dans l'atome il y a 5 orbitales énergétiquement dégénérées.

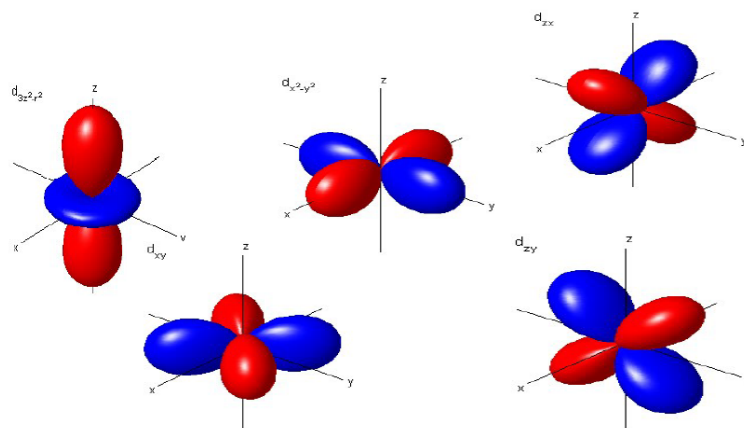


Figure II.1. Orbitales 3d dans un métal de transition

Une fois l'atome métallique se met en contact avec des ligands, ces derniers se comportent comme des petites charges ponctuelles négatives qui vont repousser les électrons potentiels dans les orbitales 3d. Donc les orbitales seront déstabilisées d'une quantité d'énergie ΔE

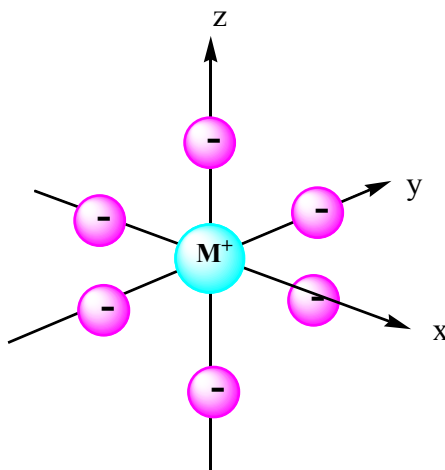
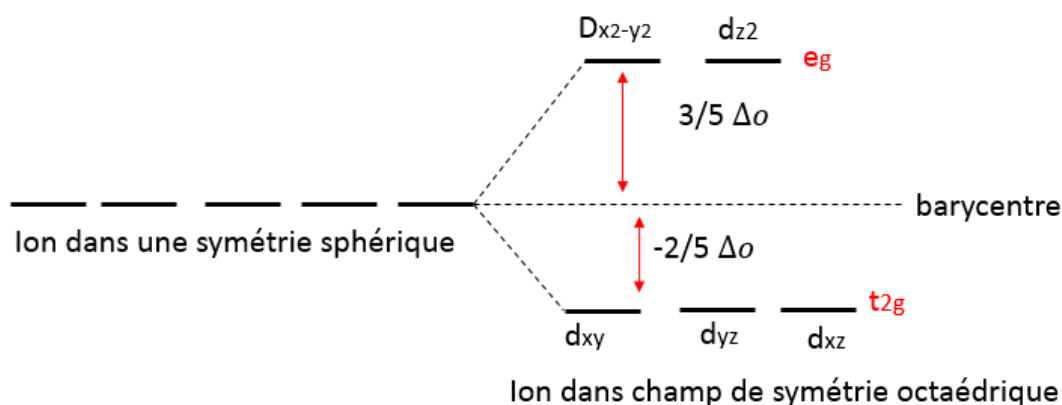


Figure II.2. Champ exercé par les ligands dans une symétrie octaédrique.

II.3.2.1. Cas d'un champ octaédrique

- Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} sont stabilisées, donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont appelées t_{2g} .

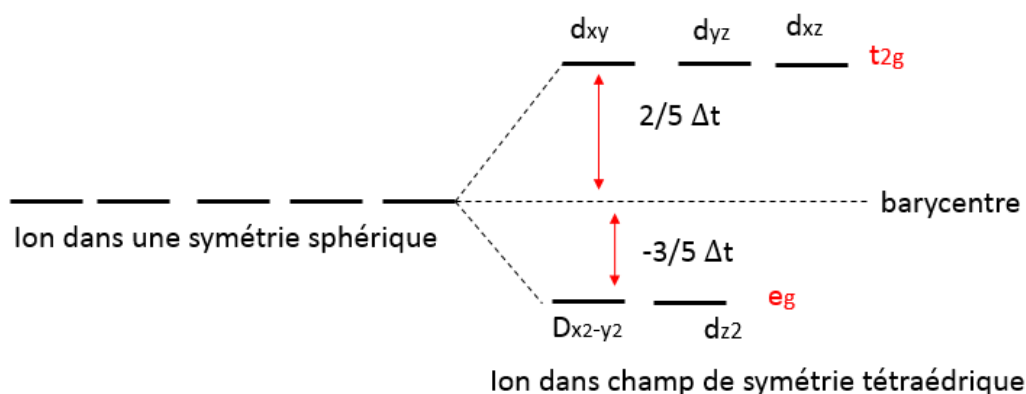
- Les orbitales dx^2-y^2 , dz^2 sont déstabilisées, car elles sont dirigées directement vers les ligands. l'énergie de ces orbitales augmente, elles sont appelées e_g .



Si l'on représente par Δ_o la différence d'énergie entre les deux groupes d'orbitales et si l'on choisit le barycentre des orbitales d dans le complexe (il s'agit du niveau des orbitales d dans un complexe hypothétique de symétrie sphérique) les énergies des orbitales t_{2g} et e_g sont respectivement égales à $-\frac{2}{5} \Delta_o$ et $+\frac{3}{5} \Delta_o$.

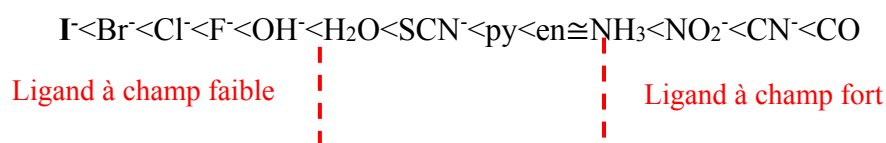
II.3.2.2. Cas d'un champ tétraédrique

Dans le cas des complexes tétraédriques, la séparation des orbitales d se fait de la même manière mais les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} (t_{2g}) sont cette fois davantage déstabilisées que les orbitales dx^2-y^2 et dz^2 (e_g).

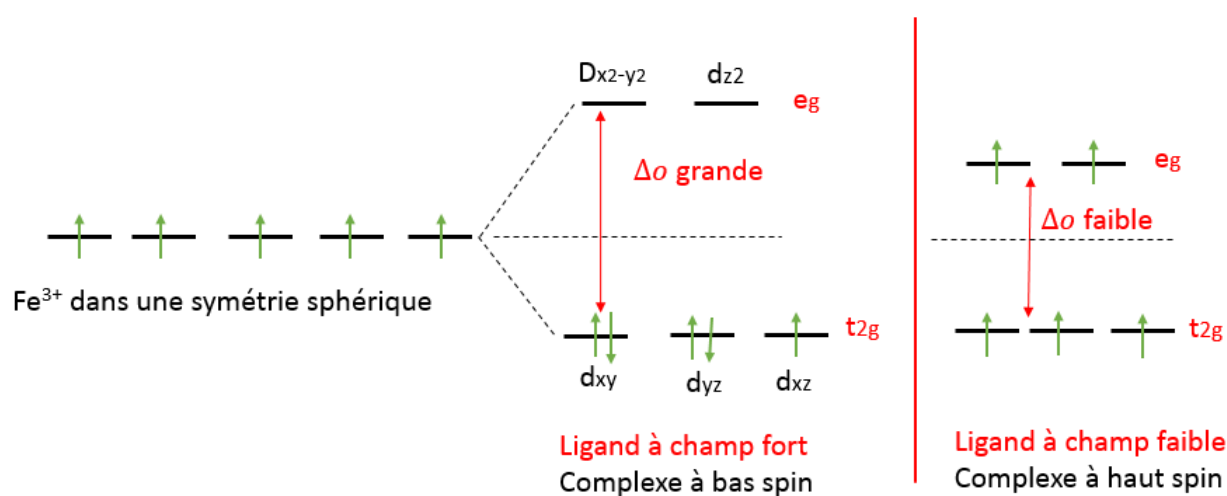


La taille de la séparation entre les orbitales 3d perturbées par le champ des ligands dépend du ligand lui-même. Si les ligands ont un fort pouvoir séparateur, on parle de ligands à champ fort. Dans le cas contraire on parle de ligands à champ faible. Le classement des ligands selon

leur capacité à dédoubler les orbitales d est appelé série spectrochimique. Dans cette série les ligands classiques sont classés comme suite :



A titre d'exemple dans un complexe octaédrique de Fe^{3+} , selon l'intensité de champ des ligands on peut prévoir deux configurations :



Dans le cas des ligands à champ fort, l'avantage énergétique de remplir les orbitales plus basses en énergie est plus important, dans ce cas le complexe est dit à bas spin. Le cas contraire, produit un complexe à haut spin.

II.4. Propriétés magnétiques des complexes

Le moment magnétique d'un complexe est donné par la formule :

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B \quad (2.1)$$

Où n est le nombre des e^- non appariés. Si n est différent de zéro, le moment magnétique sera aussi non nul ce qui rend le complexe paramagnétique. Dans le cas contraire ($\mu=0$) le complexe devient diamagnétique.

II.5. Energie de stabilisation du champ cristallin

L'ESCC est la différence d'énergie entre les e^- d dans un champ cristallin octaédrique et les e^- d dans un champ cristallin sphérique. Elle est donnée par la relation :

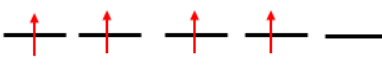
$$ESCC = \sum n_i E_i + \delta P \quad (2.2)$$

Ou

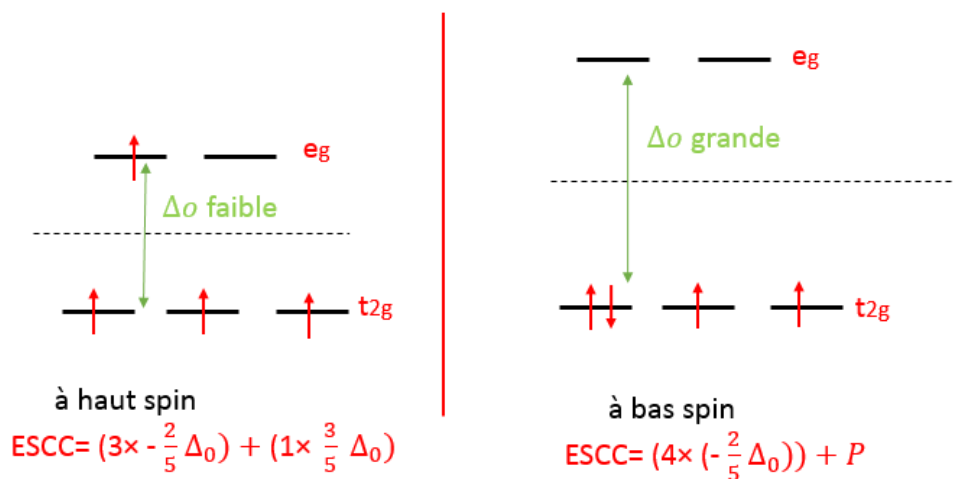
- n_i est le nombre d'électrons dans l'orbitale d d'énergie E_i .
- δ est la différence entre les nombres de paires d'électrons d dans le complexe réel et dans le complexe hypothétique.
- P est l'énergie d'appariement des électrons.

Exemple 1 :

Soit une configuration d^4

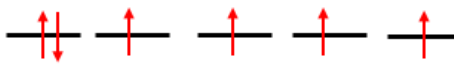
Dans un champ sphérique : 

Dans un champ octaédrique on constate 2 cas :

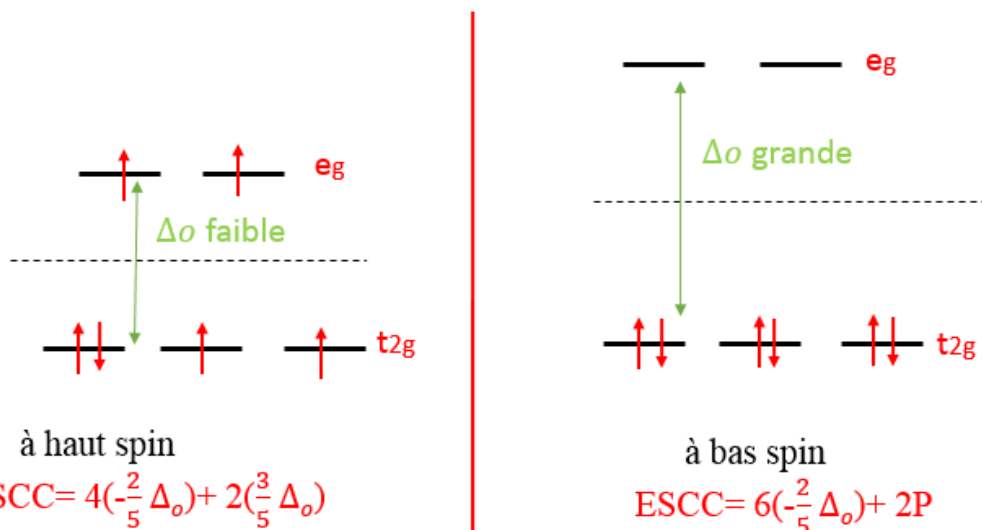


Exemple 2 :

Soit une configuration d⁶

Dans un champ sphérique : 

Dans un champ octaédrique on constate 2 cas :

**II.6. Influence des ligands sur la couleur**

Les propriétés optiques des composés de coordination varient aussi avec la force du champ de ligand. La séparation champ de ligand, ΔE , est telle que l'énergie d'excitation est souvent dans le visible. En variant les ligands, on varie ΔE et donc la longueur d'onde λ de la lumière absorbée par le complexe.

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.3)$$

Exemple :

Complexe vert : $\lambda = 700nm \Rightarrow E = 171 \text{ KJ.mol}^{-1}$

Complexe rouge $\lambda = 500nm \Rightarrow E=239 \text{ KJ.mol}^{-1}$

II.7. Formation et stabilité des complexes

En solution, la formation d'un complexe suit la réaction suivante :



- Le sens direct est le sens de formation de complexe.
- Le sens inverse est le sens de dissociation de complexe.

On définit la constante de stabilité (constante de formation) par :

$$K_f = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (2.4)$$

On définit la constante d'équilibre dans le sens inverse comme la constante de dissociation K_d

$$K_d = \frac{1}{K_f} = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} \quad (2.5)$$

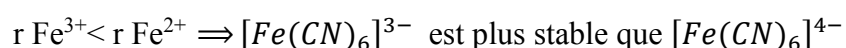
- Si $K_f \nearrow \Rightarrow$ la formation de complexe $\nearrow \Rightarrow$ la stabilité \nearrow
- Si $K_d \nearrow \Rightarrow$ l'instabilité \nearrow

La stabilité d'un complexe dépend aussi du rapport $\frac{q}{r^2}$

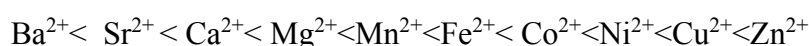
Où : q est la charge de métal et r est son rayon ionique

Les cations fortement chargés possédant un petit rayon ionique donnent généralement des complexes stables contrairement aux cations faiblement chargés.

Exemple :



La stabilité des complexes est ainsi évaluée par la série d'**Irvinig Williams** ou la constante de formation pour les ions M^{2+} augmente pour des ligands similaires comme suivant :



II.8. Nomenclature des complexes

Dans la nomenclature des composés de coordination, les règles en-dessous sont à suivre :

- 1) Le nom de l'ion métallique est donné en dernier, les ligands sont nommés par ordre alphabétique.
- 2) Le nombre d'oxydation de l'atome central est indiqué par un chiffre romain.
- 3) Lorsque le complexe est anionique, le nom de l'atome central est muni du suffixe **-ate**, exp : Fe : Ferate ; Ag : Argentate. Les complexes cationiques et neutres n'ont aucune terminaison particulière.
- 4) Nom de ligands :
 - ✓ Les ligands anioniques reçoivent le suffixe « O », a titre d'exemple : Cl⁻ : Chloro ; F⁻ : fluoro ; CN⁻ : cyano ; OH⁻ : hydroxo ; NO₂⁻ : nitro ; SO₄²⁻ : sulfato ; CO₃²⁻ : carbonato.
 - ✓ Les noms des ligands neutres sont conservés : Exp :éthylènediamine, pyridine . toutefois , Il y a 4 exceptions importantes : H₂O : aqua ; NH₃ : amine ; CO : carbonyle ; NO : nitrosyle.
 - ✓ Les ligands cationiques gardent leurs noms.
 - ✓ La multiplicité d'un ligand est désignée par un préfixe : di – tri- tétra- penta –hexa- hepta- octa- nona- deca.

Exemple :

[Fe(CN)₆]⁴⁻ : ion hexacyanoferrate (II)

[Cu (H₂O)₄]²⁺ : ion tetraaquacivre (II)

[CoCl₂(NH₃)₄] Cl : chlorure de dichlorotétraaminocobalt (III)

Chapitre III : L'hydrogène

III.1. Généralités sur l'hydrogène

L'hydrogène est l'atome le plus abondant de l'univers. Il doit son nom au français Lavoisier (hydro=eau ; gène =producteur) il existe 89% de H₂ dans l'univers, mais peu de H₂ libre existe sur terre car il est léger et échappe à la gravitation terrestre.

H₂ est le principal constituant du soleil :

Soleil = hydrogène (92%) +Hélium (7%) + traces d'éléments lourds (N%)

III.2. Etat naturel

Sur terre, l'hydrogène ne se trouve pas à l'état pur, la plus grande quantité de H₂ se trouve sous forme d'eau H₂O (eau de mer, océans) ; et aussi dans la matière organique combiné au carbone (matière organique). L'hydrogène se trouve aussi combiné aux autres atomes exp : soufre (H₂S) , Nitrogène (NH₃)...etc.

Il existe 3 isotopes d'hydrogène : ${}^1_1\text{H}$; ${}^2_1\text{H}$; ${}^3_1\text{H}$

III.3. propriété physico-chimiques de dihydrogène

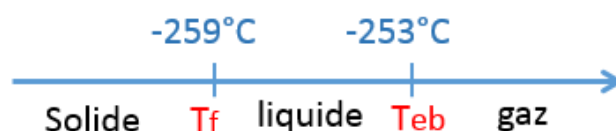
III.3.1. Propriétés physique

L'hydrogène est un gaz incolore, inodore, dangereux ses masses molaire et volumique sont :

M= 1,008g/mol

ρ = 0,0799g/L à 0°C et 1bar

Il forme un mélange explosif avec l'air en présence d'une flamme. Ses températures de fusion et d'ébullition sont montrées sur le diagramme suivant :



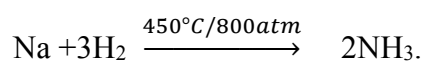
III.3.2. Propriétés chimiques

L'atome d'hydrogène peut perdre son unique électron pour donner le cation H^+ désigné couramment par le non proton elle peut aussi acquérir un second électron pour donner l'anion hydruure H^- , ce qui lui confère la in configuration de l'hélium.

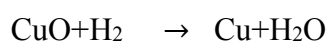
La molécule d'hydrogène est très stable thermiquement, ce qui explique sa faible réactivité à basse température. Il est donc nécessaire d'amorcer les réactions à chaud ou utiliser un catalyseur qui favorise sa dissociation.

Exemple :

- **Réaction catalysée**



- **A haute température**



Cette stabilité peut être expliquée au moyen de diagramme énergétique de la molécule qui est le suivant :

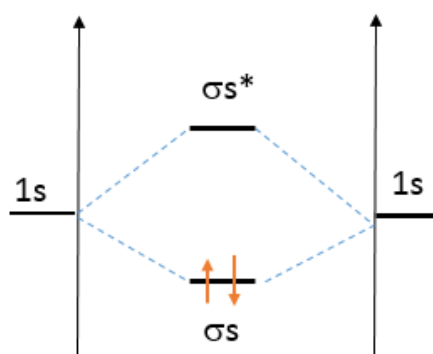


Figure III.1. Diagramme énergétique de H_2

A l'état fondamental les deux électrons se placent dans l'OM σ (configuration σ^2), et le système H_2 est plus stable de 432 KJ/mol que deux atomes d'hydrogène isolés.

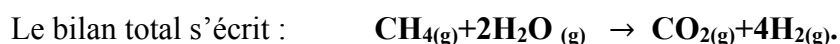
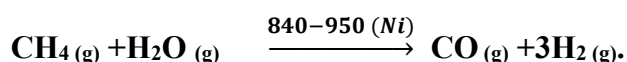
Ce qui explique que l'hydrogène n'existe pas à l'état atomique (sauf de manière transitoire) aux basses et moyennes températures. Par contre, on peut dissocier la molécule H_2 en la soumettant à de hautes températures (environ 2000 à 4000°C) ou à un rayonnement ultra-violet.

III.4. Préparation de l'hydrogène

L'hydrogène n'est pas présent en quantité significative dans l'atmosphère terrestre, mais il est produit en quantité énormes pour les besoins de l'industrie.

III.4.1. Reformage à la vapeur

Actuellement, plus de 96% d'H₂ est produit par cette technique. Elle consiste à transformer des charges légères d'hydrocarbure (méthane, gaz naturel) en gaz de synthèse composé de CO₂ et de H₂. Le rendement de cette technique est estimé à 80%



III.4.2. Production de H₂ par électrolyse de l'eau (H₂O)

L'électrolyse est le procédé de décomposition chimique de l'eau en oxygène et hydrogène sous l'action d'un courant électrique.



Cette voie est encore peu répandue car nettement plus coûteuse (2 à 3 fois plus chère que le reformage du gaz naturel) et réservée à des usages spécifiques qui requièrent un niveau élevé de pureté comme l'électronique.

Il existe d'autres méthodes de production de l'hydrogène telles que :

- La production nucléaire : l'acétylolyse de l'eau par courant électrique produit par un central nucléaire.
- Production de H₂ en utilisant la biomasse (fermentation biologique).

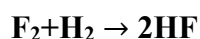
III.5. Les composés de l'hydrogène

Selon le type d'élément (famille) auquel est lié l'atome de l'hydrogène, les composés obtenus peuvent être classés selon leurs propriétés physico-chimiques en 3 classes :

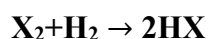
III.5.1. Composés moléculaires

Les éléments électro-négatifs du groupe III_A au VII_A donnent couramment des molécules avec de l'hydrogène comme : B₂H₆, CH₄, H₂O, H₂S.

Les halogènes réagissent avec H_2 , mais la réaction est de moins en moins facile en descendant le groupe 17. A base température, le F_2 réagissent avec H_2 de façon explosive selon la réaction :

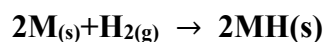


La réaction de H_2 avec les autres halogènes Cl_2 , Br_2 , I_2 ne se produisent qu'à des températures plus élevées et impliquant une coupure homolytique de la liaison X-X

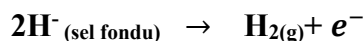


III.5.2. Hydrures salins

Les hydrures salins sont obtenus par combinaison de l'atome d'hydrogène avec les métaux alcalins, ou alcalino-terreux. Cette classe de composés est caractérisée par une électronégativité inférieure à celle de l'hydrogène, l'atome d'hydrogène se trouve sous forme d'un anion hydrure (H^-). Leur préparation se fait par chauffage du métal dans H_2 (150-700°C).



Les hydrures salins sont solubles dans l'eau. L'électrolyse de ces solutions produit de H_2 gazeux à l'anode.



III.5.3. Hydrure métalliques

Tous les métaux de transition (III_B , IV_B , V_B) forment des hydrures métalliques. A titre d'exemple : l'hydrogène se dissout dans le fer au pressions très élevés, l'hydrure de fer est très abondant au centre de la terre.

La plus parts des hydrures métallique sont des conducteur d'électricité. La qualité la plus frappante d'un certain nombre de ces composés est la mobilité de l'hydrogène à température élevée. Cette mobilité fait d'aux des moyens de stockage potentiel de l'hydrogène.

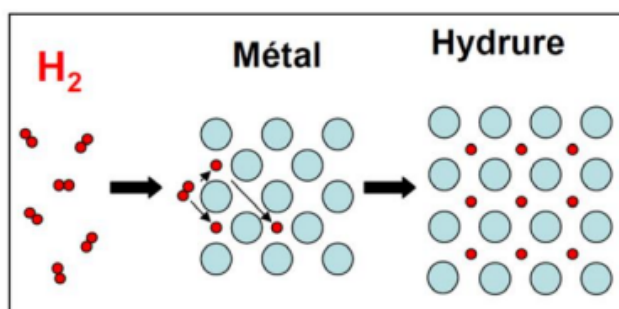


Figure III.2. Hydrures métalliques

Chapitre IV : L'oxygène

IV.1. Introduction

L'oxygène a été découvert en 1774 par Priestley. L'oxygène est l'élément le plus abondant dans l'univers après l'hydrogène et l'hélium.

IV.2. Etat naturel

A la surface de la terre, l'oxygène est l'élément le plus abondant. 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 .

Ds l'écorce terrestre, il se trouve à environ 50% en masse (Figure IV.1) . L'oxygène ne s'y trouve pas à l'état pur, mais lié à d'autres éléments pour former des minerais et des roches.

Exemple :

- ✓ SiO_2 (oxyde de silicium)
- ✓ Fe_2O_3 (oxyde de fer (III))
- ✓ $CaCO_2$ (carbonate de calcium : constituant principal du calcaire)
- ✓ dans l'eau des océans : l'oxygène constitué environ 89% en masse de la molécule de H_2O

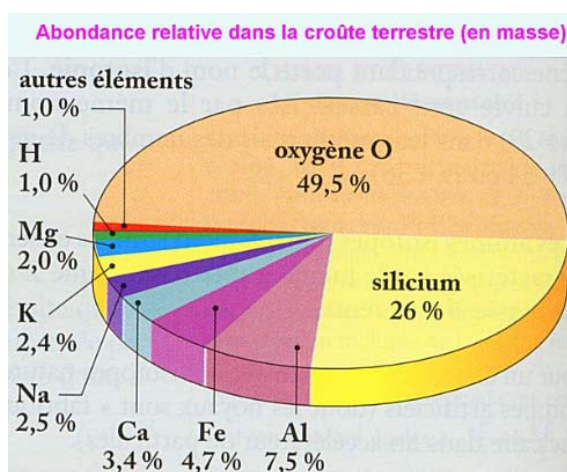
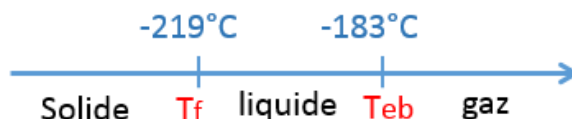


Figure IV.1. Abondance de l'oxygène dans la croûte terrestre

IV.3. Propriétés physico-chimique

IV.3.1. Propriétés physiques

L' O_2 est un gaz, incolore, inodore est sans gout , à l'état liquide il a une couleur bleu pale, caractérisé par une masse volumique $\rho = 1,429\text{g/L}$.

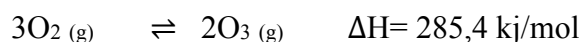


IV.3.2. Propriétés chimiques

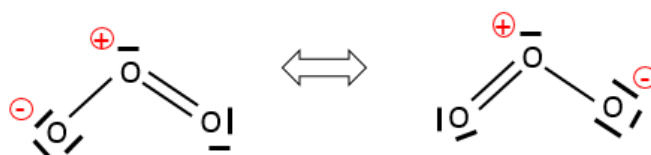
Il existe deux variétés allotropiques de l'oxygène : O_2 : dioxygène et O_3 : ozone. Le dioxygène à une dissociation endothermique en atomes :



Il peut également se transformer en ozone :

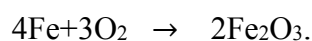
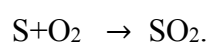
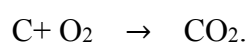


L'ozone O_3 est donc instable comparant à O_2 . L' O_3 est isoélectronique à NO_2^- , sa structure montre une forme de résonance :



Chimiquement, il s'agit d'un oxydant très fort. L'ion ozonure O_3^- existe, mais est instable. La molécule O_2 est cependant un oxydant puissant. Ceci est lié à l'électronégativité élevée de l'élément oxygène l'oxydation conduit à la formation de composés (oxydes) thermodynamiquement stables.

Exemple :



IV.4. Production de l'oxygène

IV.4.1. Production industrielle

L'oxygène est très disponible sous la forme de O₂ à partir de l'atmosphère et s'obtient à grand échelle par distillation de l'air liquide (-200°C). À cette température les constituants principaux de l'air se trouvent à l'état liquide. Lors de distillation, on observe l'évaporation de l'azote (t_{eb} = -195,8°C) en premier lieu car il est plus volatil, l'oxygène est récupéré liquide car il est moins volatil (t_{eb} = -183°C).

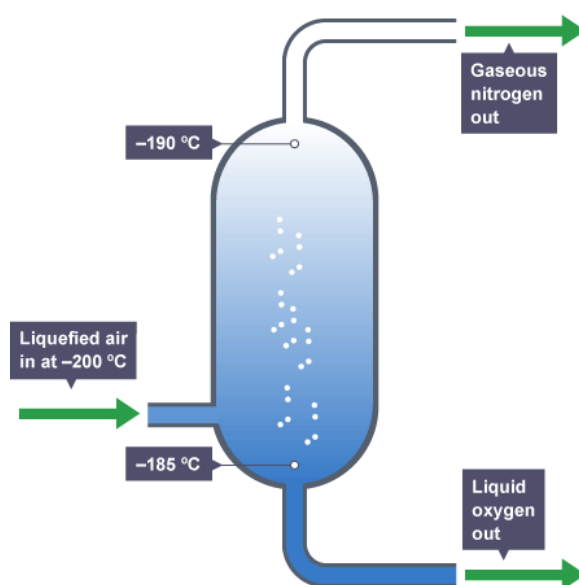
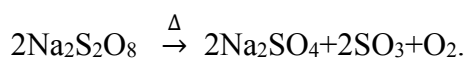
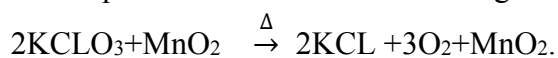


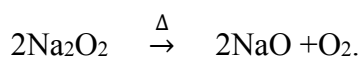
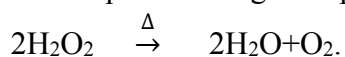
Figure IV.2. Distillation fractionnée de l'air liquide

IV.4.2. Préparation au laboratoire

- Ce procédé est basé sur le chauffage des sels riches en O₂. Exp :



- Ou par chauffage des peroxydes :



IV.5. Utilisation

1) industrie chimiques

L'oxygène est utilisé pour améliorer le rendement des procédés pétrochimiques. Il peut être utilisé pur dans des réactions d'oxydation comme la production d'oxyde d'éthylène (EO). Et des autres oxydes.

L'O₂ est aussi utilisé dans la production du gaz synthétique (H₂/CO).

2) Industrie pharmaceutique

L'oxygène est utilisé en synthèse chimique, pour l'enrichissement de l'air lors de la fermentation, pour le traitement des effluents aqueux...etc.

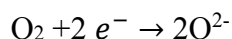
3) santé

L'O₂ est utilisé également dans le traitement des insuffisances respiratoires et réanimation.

IV.6. Les composés à base de l'oxygène

IV.6.1. Les oxydes

L'atome de l'oxygène a tendance à compléter sa couche externe afin de devenir isoélectrique du néon (gaz rare le plus proche)



Les composés contiennent l'anion O²⁻ sont dits « oxydes »

IV.6.1.1. Formation des oxydes métalliques

Ils sont obtenus par action d'O₂ sur les éléments métalliques, on distingue :

- Les oxydes des métaux alcalins : $4\text{M} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{M}_2\text{O}$
- Les oxydes des métaux alcalino-terreux : $2\text{M} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MO}$ (exp : MgO)

IV.6.1.2. Formation des oxydes non métallique

Le O₂ réagit également avec les non-métaux comme le carbone (C), le soufre (S), le silicium (Si)

Exemple : $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ / $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$.

IV.6.1.3. Les oxydes en solution aqueuse

- **Les oxydes basiques** : ce sont des composés ioniques, leurs solutions aqueuses sont basiques. Ils sont formés par union de l'oxygène avec les composés de groupe IA et IIA IIIB. **Exemple** : MgO, Na₂O, CrO, Cr₂O₇²⁻...

oxyde métallique + eau → hydroxyde métallique basique

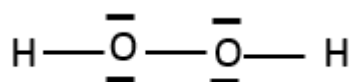
- **Oxydes acides** : Obtenus par union de l'oxygène avec des éléments non métalliques et des éléments plus électronégatifs que ceux des oxydes basiques, exp : N₂O₄, P₂O₃, SO₃

oxyde non-métallique + eau → acide

- **Oxydes ampholytes** : Ils ont un caractère acide et basique exp : Sb₂O₃, Sn₂O₃, PbO, Al₂O₃, ZnO...etc.

IV.6.2. Les peroxydes et superoxyde

Les peroxydes sont des composés contenant l'anion O₂²⁻ et Les superoxydes sont des composés contenant l'anion O₂⁻. Un des plus importants peroxydes est le peroxyde d'hydrogène H₂O₂, sa structure de Lewis est :



L'eau oxygénée est un oxydant puissant, d'où ses propriétés désinfectantes :



L'eau oxygénée a aussi des propriétés acido-basiques. C'est un acide faible en solution aqueuse : $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $pK_w = 11,65$.

L'ion HO₂⁻ est appelé hydroperoxyde. En milieux très basiques (NH₃ liquide pur), on peut aller jusqu'au peroxyde O₂²⁻.

Chapitre V : Les halogènes

V.1. Introduction

La famille des halogènes réunit les éléments de la colonne 17 de la classification périodique : fluor (F) ; chlore (Cl) ; brome (Br) ; Iode (I) et Astate (AT) ; (astate c'est un élément radioactif instable). L'appellation halogène évoque leur faculté de former des sels (du grec hals= sel).

V.2. Etat naturel

A l'exception de l'astate dont il existe que 30 g dans toute l'écorce terrestre. Les halogènes se trouvent dans une multitude de composés organiques ou minéraux à cause de leur grande réactivité.

	Fluor	Chlore	Brome	Iode
Ecorce terrestre %	0.03	0.19	0.001	0.0001
Eau de mer (kg/m³)	0.0014	21.3	0.068	0.0023

- Les halogènes ne sont jamais à l'état libre, ils se trouvent à l'état de sels.
- Le minerai principal du Fluor est la fluorine CaF_2 .
- Le minerai principal du chlore est le sel NaCl qu'on trouve dans la mer (existe aussi en KCl).
- Le brome se trouve sous forme de bromure de Potassium KBr .
- L'iode existe en très petite quantité dans l'eau de mer

V.3. Propriétés physico-chimiques

V.3.1. Propriétés physiques

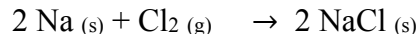
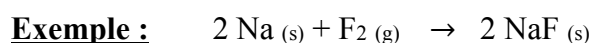
Les halogènes, dans leur état le plus stable à 25 C° et 1 bar se trouvent sous forme diatomique X_2 .

	Fluor (F₂)	Chlore (Cl₂)	Brome (Br₂)	Iode (I₂)
Etat normal	Gaz jaunâtre	Gaz jaune verdâtre	Liquide brin rougeâtre	Solide à reflet métallique
T (fusion C°)	-219 C°	-101.5	-7.2	113.7
T_{eb} (C°)	-188	-34	58.8	184.4 C°

V.3.2. Propriétés chimiques

Cette famille regroupe les éléments chimiques du groupe VII_A. Leur couche externe est de forme ns^2np^5 . Donc ils possèdent 7 e^- de valence dont 3 doublets d'où ils attribuent le caractère électronégatif et oxydant.

Les halogènes sont des non-métaux, extrêmement réactifs, donnant lieu à des réactions avec la plupart des métaux et non- métaux.



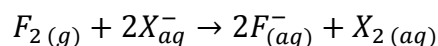
L'ion le plus stable de la famille des halogènes est X^- : $X_{(g)} + e^- \rightarrow X_{(g)}^-$

Les halogènes peuvent former une liaison covalente et s'associe entre eux sous forme de : difluor F₂ ; dichlore Cl₂ ; dibrome Br₂.

V.4. Réactivité chimique

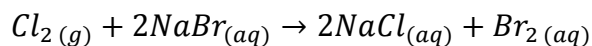
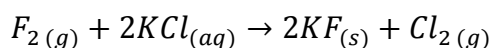
- Les halogènes réagissent avec des métaux pour former des composés ioniques exp : NaCl ; LiF
- Ils réagissent aussi avec les non- métaux pour former des composés covalents exp : HClO₃ ; oxydes halogénés (Cl₂O) ; les halogénures non- métallique exp : CIF
- Le fluor réagit pratiquement avec tous les éléments, il forme même des composés avec les gaz rares tels que : le xénon, le krypton, le radon.
- On se déplace de haut en bas dans la colonne 17 il y a une diminution de l'électronégativité ce qui donne à classer les halogènes salon leur réactivités comme suivant : F₂ > Cl₂ > Br₂ > I₂ (F le plus réactif).

- Les halogènes qui sont plus haut peuvent oxyder les anions halogénures qui sont plus bas :

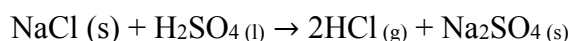
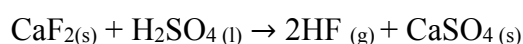


X=(Cl, Br, I)

Exemple:



- Les halogénures d'hydrogène, HF, HCl, HBr et HI sont des gaz incolores, très solubles dans l'eau dans laquelle ils forment des solutions fortement acides, à l'exception de HF. Ils sont produits par décomposition thermique à l'aide d'un acide non volatil :



V.5. Obtention des halogènes

Les halogènes sont si réactifs que seuls leurs composés existent à l'état naturel. Tous les halogènes sont fabriqués industriellement à grande échelle.

V.5.1. Production de fluor et du chlore

La production de Chlore étant les plus importantes suivies par celle de Fluor. La méthode principale de production consiste à oxyder les halogénures. Les potentiels standards positifs élevés ($E^\circ(F_2, F^-) = +2.87 \text{ eV}$; $E^\circ(Cl_2, Cl^-) = +1.36 \text{ eV}$) indiquent que l'oxydation des ions F^- et Cl^- nécessite un oxydant fort. L'oxydation électronique (figure V.1) est utilisable industriellement :

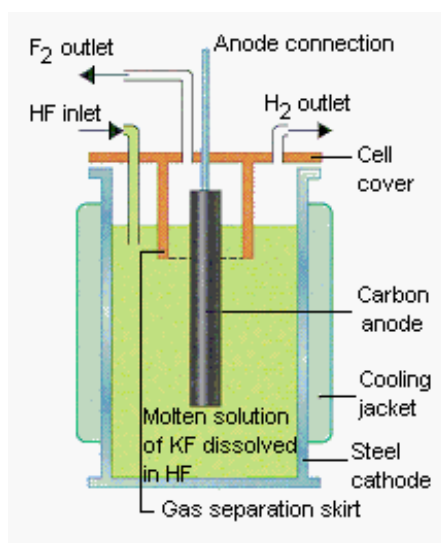
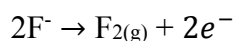


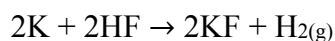
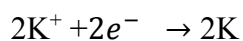
Figure V.1. Cellule de production de F_2

Dans cette cellule, l'anode utilisé est en carbone et la cathode en acier .

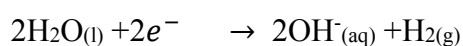
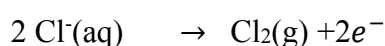
- A l'anode il y a oxydation de F^- :



- A la cathode :



Le Chlore est produit industriellement par la même technique par électrolyse d'une solution aqueuse de NaCl dans une cellule- Soude. Les demi- réaction s'écrivent :



V.5.2. Production du brome et de l'iode

On obtient le brome par oxydation des ions Br^- de l'eau de mer. On utilise un procédé similaire pour récupérer l'iode à partir de certaines saumures riches en I : On utilise le Chlore qui est un halogène plus oxydant que Br_2 et I_2 dans ces deux procédés.



V.6. Utilisation des halogènes

1) Fluor

- Le Fluor est utilisé dans les pâtes de dentifrice, il a des propriétés antiseptiques et bactéricides.
- Les sels fluoriques ont une action bénéfique pour la sensibilité des dents et des os.
- De nombreux gaz fluorés, par exemple les fréons sont utilisés en tant que fluide frigogènes.

2) Chlore

- Le Chlore est un produit important dans la purification de l'eau.
- Il est utilisé comme désinfectant, pour tuer les bactéries et autres microbes ($NaClO$, eau de Javel).
- Il est utilisé pour la production d'antiseptiques, colorants, d'insecticides, plastique (PVC).
- Dans la chimie organique pour les réactions de substitution pour donner lieu à des nombreux hydrocarbures chlorés.
- Comme agent de blanchiment en papeterie.

3) Brome

- Bromure d'Argent Ag Br est utilisé dans le domaine de photographie.
- Le KBr (Bromure de potassium) est utilisé pour le traitement de l'épilepsie.
- Dans les lampes à halogènes.

4) Iode

- Insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques tels que l'alcool.
- Utilisé comme antiseptique (exp : alcool iodé).
- Dans les lampes à halogènes.
- Comme catalyseur en synthèse organique.

Chapitre VI : Le soufre

VI.1. Introduction

Le soufre dérivé de latin « sulfure » qui désigne cet élément dans son état natif. Il a été reconnu comme un élément qu'à la fin de 18^{ème} siècle grâce au chimiste français Antoine Laurent de Lavoisier.

VI.2. Etat naturel

Le soufre existe sous plusieurs formes dans la nature. A l'état natif, dans les terrains volcaniques et certaines terres sédimentaires. Mais aussi sous forme de sulfures et de sulfates métalliques exp : FeS_2 , ZnS , PbS , CaSO_4



(A)



(B)

Figure VI.1. Dépôt volcanique de soufre (A) , galets de soufre (B) (Wiki)

VI.2.1. Le soufre à l'état solide

A température ambiante l'élément soufre se trouve à l'état solide sous forme des cycles S_8 qui cristallisent dans une structure rhomboédrique (S_α ; $d = 2,08$) caractérisés par une couleur jaune verdâtre stable jusqu'à 95°C ; entre 96°C et le point de fusion (119°C) la structure est monoclinique (S_β ; $d = 1,96$) qui sont caractérisées par une couleur jaune ambré.

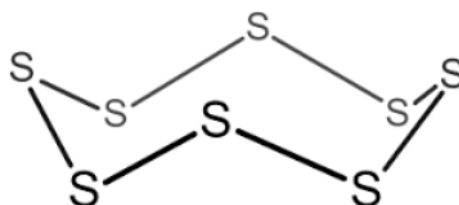


Figure VI.2. Le cyclooctasoufre

VI.2.2. Soufre à l'état de liquide

Au voisinage de sa température de fusion le soufre se trouve à l'état liquide. Le diagramme représenté sur la figure VI.3 en dessous montre clairement l'état de soufre en fonction de pression et de température.

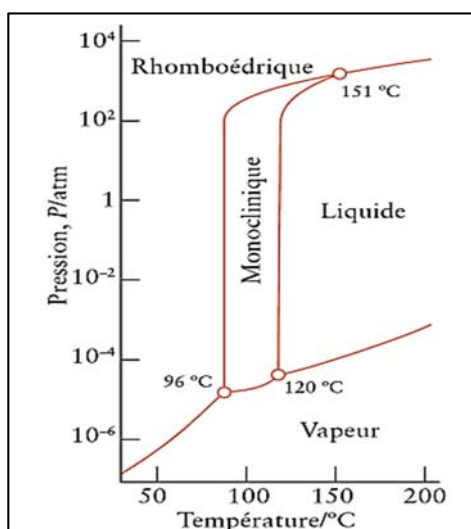


Figure VI.3. Diagramme de phase de soufre

VI.3. Propriétés physico-chimiques

VI.3.1. Propriétés physiques

Le Soufre est un élément non métallique de numéro atomique 16 et de masse molaire 32.06g/mol. Ce produit est inodore et insipide. Le soufre est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la plupart des solvants organiques (CCl₄, C₆H₆).

a) Soufre solide

	Soufre α	Soufre β
Densité à 20°C (Kg/m ³)	2070	1960
Point de fusion (°C)	112.8	119.4

b) Soufre liquide

Paramètre	Valeur
Densité à 300°C	1697 Kg/m ³
Point d'ébullition	444.6°C
Pression de vapeur à 140°C	0.11 mmHg

VI.3.2. Propriétés chimiques

- Comme l'oxygène, le soufre présente un degré d'oxydation -II, et donne des sulfures. Le soufre étant moins électronégatif que l'oxygène, il présente des degrés d'oxydation +V, +VI avec les éléments plus électronégatifs (halogènes, oxygènes), et d'autres degrés d'oxydation sont possibles :

+I	+II	+III	+V	+VI
S_2Cl_2	$S_2O_3^{2-}$	$S_2O_4^{2-}$	$S_2O_6^{2-}$	SF_6

- Le soufre possède de nombreux composés où la règle de l'octet ne s'applique plus explicitement : (SO_3 , SO_4^{2-} , SF_6 ...).
- Il existe 4 isotopes naturels de soufre : ^{32}S ; ^{33}S ; ^{34}S ; ^{36}S

VI.4. Composés de soufre

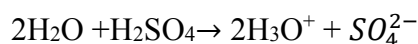
VI.4.1. La pyrite (FeS_2)

C'est un composé minéral où le soufre est combiné au fer (un sulfure de fer), il est caractérisé par une couleur dorée.



VI.4.2. L'acide sulfurique H_2SO_4

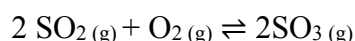
C'est un acide fort qui en solution aqueuse se dissocie totalement pour former des ions sulfates selon la réaction suivante :



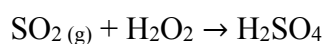
La manière la plus simple de produire H_2SO_4 est de dissoudre le SO_3 dans l' H_2O :



Le SO_3 utilisé dans cette réaction provient de l'oxydation de SO_2 :

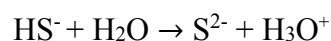
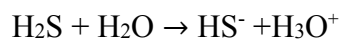


Au laboratoire le H_2SO_4 est produit comme suivant :



VI.4.3. Le sulfure d'hydrogène (H₂S)

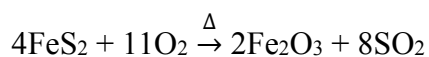
C'est un gaz dont l'odeur d'œuf pourri, très toxique. En solution aqueuse il se dissocie totalement pour former des ions sulfure.



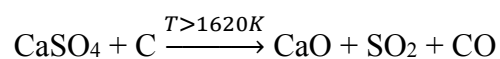
VI.4.4. Oxydes de soufre

Les oxydes de soufre les plus importants sont SO₂ et SO₃ mais il y a aussi un certain nombre d'oxydes instables **exp** : S₂O, S₈O

- Le SO₂ est fabriqué en brûlant le soufre par grillage des minerais sulfurés **exp** :



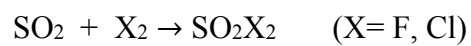
- Ou par réduction de CaSO₄



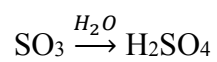
- Les propriétés majeures de ces deux oxydes sont résumées dans le tableau suivant :

Propriétés	SO ₂ (dioxyde de soufre)	SO ₃ (trioxyde de soufre)
Aspect physique	Gaz incolore dense	Solide volatile blanc
T de fusion (°C)	197.5	290
T d'ébullition (°C)	263.0	318
Géométrie de la molécule		

- Le SO₂ réagit avec O₂, F₂, Cl₂, il réagit aussi avec les fluorures des métaux alcalins :



- Le SO₃ est très réactif



Chapitre VII : L'azote

VII.1. Généralités

L'azote a été découvert en 1772. Le nom azote lui a été attribué par Lavoisier (en anglais Nitrogen) qui veut dire qu'il est un composant de nitrate de potassium (K_2NO_3).

VII.2. Etat naturel

L'azote existe à l'état libre dans l'air dont il constitue environ 78% en volume sous forme de molécule diatomique (N_2).

On le trouve également combiné dans les nitrates et les sels ammoniacaux.

VII.3. Propriétés physico-chimiques

VII.3.1. Propriétés physiques

L'azote est un gaz incolore et inodore, difficile à liquéfier et peu soluble dans l'eau. Il est caractérisé par :

T_f	-210°C
T_{eb}	-195°C
ρ	1.24g/l

VII.3.2. Propriétés chimiques

- L'azote existe avec deux isotopes : $^{14}_7N$ (99.5%), $^{15}_7N$ (0.3%)
- Sa structure électronique est de la forme : $1s^2 2s^2 2p^3$
- Le degré d'oxydation maximum est +5, et le minimum est -3 mais d'autres sont possibles (+1,+2,+3,+4)
- $\chi(N)=3$ à l'échelle de Pauling
- $E_i= 15\text{eV}$

VII.4. La molécule de diazote N₂

- Le schéma de Lewis est $|N \equiv N|$
- Le N₂ est diamagnétique et la distance (N-N) est égale à 1.09Å°, étant donné que $r(N)=0.74\text{Å}^\circ$. cette propriété lui confère le caractère d'un gaz rare pour lequel la loi des gaz parfaits est bien vérifiée.
- Le N₂ est inerte (très peu réactif, sauf à haute température ou avec catalyseur).
- Le N₂ est utilisé à l'état liquide pour assurer un refroidissement efficace, a l'état gazeux comme gaz vecteur ou inerte.

VII.5. Obtention de l'azote

L'azote industriel peut être produit soit par distillation fractionnelle cryogénique de l'air liquéfiée (voir chapitre IV) soit par séparation de l'air gazeux en utilisant l'adsorption.

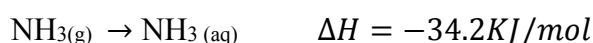
VII.6. Les produits de l'azote

VII.6.1. L'ammoniac (NH₃)

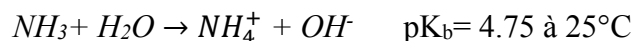
C'est un gaz incolore avec une odeur forte et toxique, très soluble dans l'eau, sa production industrielle est souvent selon la réaction :



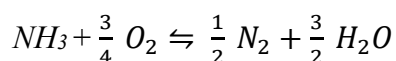
- NH₃ est une molécule polaire, elle se condense à des T° plus élevée que N₂ (T_{eb} = -33.3°C, T_f = -77.7°C).



- NH₃ est une base de Lewis forte (base de Bronsted) , en phase aqueuse :



- L'ammoniac est plus réducteur et moins oxydant que H₂O



VII.6.2. Les oxydes et les oxacides de l'azote

Avec l'oxygène, l'azote donne 5 oxydes ainsi qu'un certain nombre d'ions et oxacides :

Elément/ degré d'oxydation	I	II	III	IV	V
oxyde	N ₂ O (Hémioxyde)	NO (monoxyde)	N ₂ O ₃ (sesquioxyde)	NO ₂ (Dioxyde)	N ₂ O ₅
Ion	NO ⁺ (Nitrosonium)		NO ⁻ (Nitrosyl) NO ₂ ⁻ (Nitrite)		NO ₃ ⁻ (Nitrate) NO ₂ ⁺ (Nitryle)
Acide	H ₂ N ₂ O ₂ (Hyponitieux)		HNO ₂ (Nitieux)		HNO ₃ Nitrique

Les oxacides sont : Acide nitreux HNO₂

Acide nitrique HNO₃

VII.6.3. Acide nitreux HNO₂

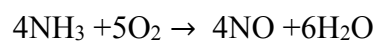
L'HNO₂ est très instable, il est préparé par l'ajout de l'acide chlorhydrique sur le nitrite de sodium selon la réaction suivante :



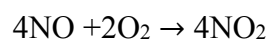
VII.6.4. Acide nitrique HNO₃

L'acide nitrique HNO₃ est un acide fort, huileux et incolore, il est produit selon le procédé Ostwald selon les étapes suivantes :

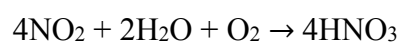
1/ Combustion de l'ammoniac à haute température



2/ Oxydation du monoxyde d'azote

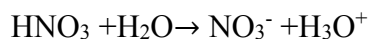


3/Absorption de l'acide

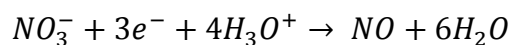
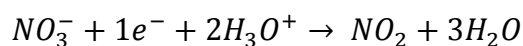
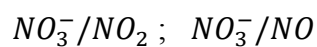


- **Réactivité de HNO₃**

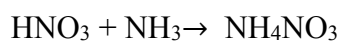
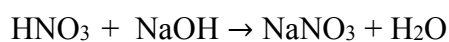
Le HNO₃ se décompose facilement dans l'eau, selon la réaction :



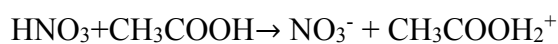
L'ion NO_3^- donne les couples redoxes suivants :



Le HNO_3 se réagit avec les bases pour former des sels :



Le HNO_3 est aussi réactif avec les acides :



- **Utilisation de l'acide nitrique HNO_3**

L'acide nitrique est utilisé communément comme un réactif de laboratoire pour :

- Les réactions de nitration de composés organiques.
- Fabriquer les engrais comme NH_4NO_3
- Fabriquer des explosifs et certains colorants
- Comme il réagit avec la plus part des métaux, il est utilisé en métallurgie.

Chapitre VIII : Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine

VIII.1. Généralités

Ces éléments appartiennent au même groupe dans la classification périodique (groupe V_A, colonne 15). Il est aussi appelé le groupe des pnicogène. Le phosphore est un élément non métallique alors que l'arsenic et l'antimoine sont des métalloïdes.

VIII.2. Le Phosphore P

VIII.2.1. Etat naturel

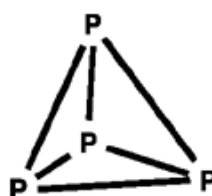
C'est l'élément le plus abondant dans la répartition massique sur terre (0.09% en masse de la croûte terrestre). Il existe sur la terre à l'état combiné sous forme de phosphates minéraux.

VIII.2.2. Propriétés physico-chimiques

VIII.2.2.1. Propriétés physiques

Il existe deux variétés de phosphore : le phosphore blanc et le phosphore rouge

- **Le phosphore blanc** : c'est l'allotrope commun de phosphore, appelé aussi tétraphosphore (P₄) il existe en tant que molécules composées de 4 atomes avec arrangement tétraédrique.



C'est un solide blanc à odeur alliacée, il est obtenu par condensation de vapeur de phosphore. Il est mou, transparent à haute température, très soluble dans le sulfure de carbone CS₂, et dans la matière grasse. Insoluble dans l'eau.

- **Le phosphore rouge** : est un allotrope amorphe de phosphore, il est plus lourd que le phosphore blanc et soluble dans le CS₂. Il peut être obtenu par chauffage de phosphore blanc doucement vers 260°C.

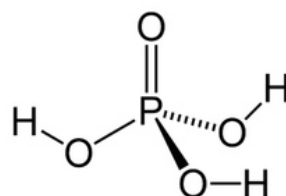
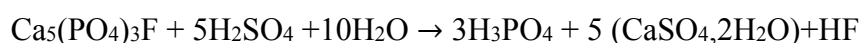
VIII.2.2.2. propriétés chimiques

configuration électronique	$_{15}\text{P} : 1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^3}$
Electronégativité (χ)	2.2
Degrés d'oxydation	-III (PH ₃) ; -II (P ₂ H ₄) ; 0 (P ₄) ; +V (H ₃ PO ₄) ; +IV (H ₄ P ₂ O ₆)

VIII.2.3. Principaux composés**a) Acide phosphorique (H₃PO₄)**

C'est un triacide stable, à température ambiante est un solide cristallin de densité 1.83, qui fond à 42.35°C . Il constitue la matière première de base de production de phosphate.

Il est généralement obtenu par l'attaque de l'apatite (principal minéral de phosphore Ca₅(PO₄)₃(F,Cl,OH)) par l'acide sulfurique H₂SO₄ .



Le phosphore dans cette molécule se trouve hybridé SP³

b) Les oxydes de phosphore

Avec l'oxygène, le phosphore donne une variété des oxydes

Oxyde	Nomenclature	Préparation
P ₄ O ₆	hexoxyde de tétraphosphore	$\text{P}_4 + 3 \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_6$
P ₂ O ₃	Anhydride phosphoreux	$\text{P}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_3$
P ₂ O ₅	pentoxyde de phosphore	$\text{P}_4 + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5$

Il existe d'autres acides tels que : P₄O₇, P₄O₈, P₄O₉, P₄O₁₀

VIII.3. L'arsenic (As)

VIII.3.1. Etat naturel

L'arsenic est le troisième élément dans la famille des pnicogène, il se trouve à l'état naturel dans des roches et des minéraux. L'arsenic est un métalloïde qui a trois formes allotropiques : jaune, noir et gris. L'allotrope le plus abondant est l'arsenic gris avec une structure rhomboédrique.

L'arsenic est un élément hautement toxique, et un polluant réglementé depuis 2005 en Europe.

VIII.3.2. Propriétés physico-chimiques

$Z=33$; $M=74.92\text{g/mol}$; $\chi=2.18$

- L'arsenic présente 3 degrés d'oxydation : -III (AsH_3) , +III (As(OH)_3) , +V (AsO(OH)_3)
- Les oxydes les plus connus sont : As_2O_3 , As_2O_5

VIII.4. L'antimoine (Sb)

L'antimoine est un élément chimique de symbole Sb (de latin stibium) de numéro atomique 51. C'est un solide brillant de couleur argentée. Il est assez rare , toutefois, il se rencontre en certains endroits , sous forme des minerais.

VIII.4.1. Propriétés physico-chimiques

L'antimoine est un métalloïde, banc bleuâtre, brillant , très fragile. Il est caractérisé par $\rho=6.7\text{g/cm}^3$; $T_f=630.7^\circ\text{C}$; $T_e=1587^\circ\text{C}$.

$Z=51$; configuration électronique $[\text{Kr}] 4d^{10}\underline{5s^25p^3}$; $M=121.75\text{g/mol}$; $\chi=1.9$

VIII.4.2. Minéraux les plus communs

a) Sulfures

L'antimoine se trouve le plus facilement sous forme des sulfures, combinés ou non avec d'autres métaux exp :

Sb_2S_3 (stibine) ; FeSb_2S_4 (berthiérite)

b) Les oxydes

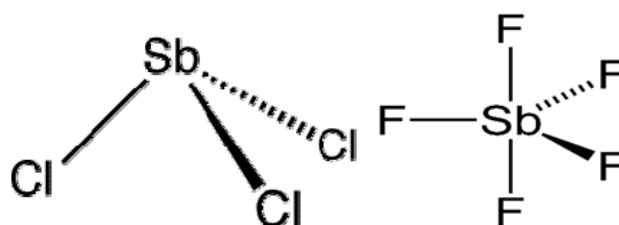
Les oxydes sont généralement très variables exp : Sb_2O_3 ; $\text{Sb}_3\text{O}_6(\text{OH})$; $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$

c) Avec l'hydrogène

Sb donne l'hydruire d'antimoine SbH_3

d) Avec les halogènes

Sb forme avec les halogènes les SbX_3 et SbX_5 , exemple : trichlorure d'antimoine SbCl_3 et le pentafluorure d'antimoine SbF_5 .



Chapitre IX : Le silicium

IX.1. Généralités

Le silicium Si est un élément chimique de la famille des cristallogènes de numéro atomique 14. Après l'oxygène, c'est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Il ne se trouve pas à l'état natif mais combinés avec des autres minéraux essentiellement sous forme des silicates. Les silicates constituent plus de 97% en poids de la croûte terrestre.

IX.2. Propriétés physico-chimiques

IX.2. 1. Propriétés physiques

Le silicium est un métal pur, gris foncé à noir avec des reflets métalliques. Il est caractérisé par :

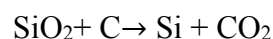
Masse volumique	Température de fusion	Température d'ébullition
2.33 g/cm ³	1420°C	2700°C

IX.2.2. Propriétés chimiques

Masse molaire	configuration	électronégativité	Degrés d'oxydation
28g/mol	[₁₀ Ne] 3s ² 3p ²	1.9	+I , +II ,+III,+IV

IX.3. Production

Pour obtenir de silicium libre, il faut le produire. Industriellement cette réaction s'effectue par électrometallurgie dans un four à arc électrique selon la réaction :



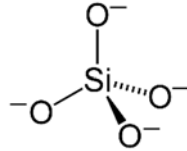
IX.4. Les composés de silicium

IX.4.1. La silice

La silice ou le dioxyde de silicium (SiO₂) se trouve dans la nature sous forme cristalline ou amorphe pure ou bien combiné à d'autres oxydes. Elle se trouve aussi compacte (galets, quartz) ou sous forme de sable plus au moins fin.

IX.4.2. Le silicate

Le silicate est un oxyde dont la structure est un tétraèdre dans lequel un atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène. La forme s'écrit $[\text{SiO}_4]^{4-}$, et la forme la géométrie correspondante est :



Le silicate se trouve additionnés d'aluminium, magnésium, fer, calcium, potassium, sodium et autres éléments.

IX.4.3. Le verre

Est fabriqué en faisant fondre du sable principalement composé de SiO_2 avec du carbonate de calcium CaCO_3 et le carbonate de sodium Na_2CO_3

IX.4.4. Les silicones

Sont des composés inorganiques constitués d'une chaîne de silicium et d'oxygène (Si-O-Si) sur laquelle des groupements méthyles se fixent sur l'atome de Si

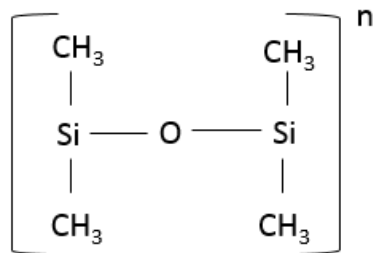


Figure IX.1. Structure de silicone

Chapitre X : Les métaux

X.1. Généralités sur les métaux

Les métaux sont naturellement présents dans la croûte terrestre. Les métaux sont des éléments lourds, concentrés dans le magma granitique. Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement mais en générale en quantité très faible.

Les métaux sont des éléments conducteurs de chaleur et de l'électricité, libérant des électrons pour former des cations, ils donnent des oxydes généralement basiques par combinaison avec l'oxygène. Les métaux sont caractérisés par :

- La dureté et résistivité.
- Un lustre brillant.
- La densité.
- La conductivité thermique et électrique.

Dans le tableau périodique comme le montre la figure dessous, on distingue :

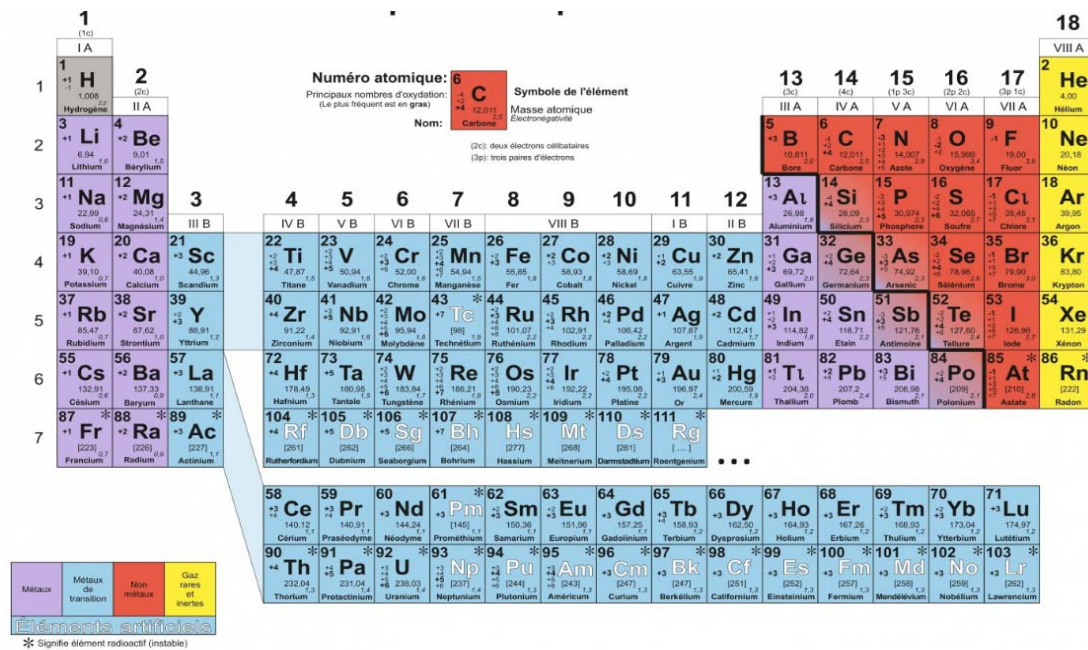


Figure X.1. Les métaux dans le tableau périodique (alloprof.qc.ca)

- Les métaux alcalins (colonne 1 à l'exception de l'hydrogène)
- Les métaux alcalino-terreux (colonne 2)
- Les métaux de transition (colonnes de 2 à 12, toute la gamme bleu)
- Les métaux pauvres (la petite zone violette en dessous des colonnes 13, 14 et 15)

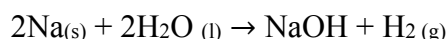
X.2. Métaux de bloc s (alcalins et alcalino-terreux)

Ce sont les éléments de la 1^{ère} et la 2^{ème} colonne de tableau périodique. Ces éléments se trouvent dans une large gamme des minéraux dans la croûte terrestre. Le tableau suivant montre les sources naturelles principales de quelques éléments et leurs méthodes d'extraction

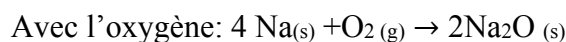
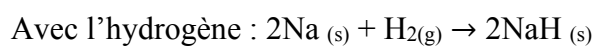
métal	Sources naturelle	Méthodes d'extraction
lithium	LiAl(SiO ₃) ₂	Electrolyse de LiCl+KCl fondus
Sodium	Sel comme NaCl , eau de mer et saumures	Electrolyse de NaCl fondu
Potassium	Sylvinite, saumures de KCl	Action de sodium sur KCl à 850°C
Béryllium	Be ₃ AlSi ₆ O ₁₈	Electrolyse de BeCl ₂ fondu
Magnésium	Dolomie CaMg(CO ₃) ₂	2MgCaO _{2(l)} +FeSi _(l) → Mg _(g) +Fe _(l) +CaSiO _{4(l)}
calcium	Calcaire CaCO ₃	Electrolyse de CaCl ₂ fondu

Ces métaux sont caractérisés par leur faible électronégativité et leur faible dureté et grande réactivité chimique.

Ces métaux n'exercent qu'un faible contrôle sur leurs électrons de valence. A cause de cette propriété ces métaux sont des réducteurs forts, et tous les métaux du groupe I , ainsi que les métaux du calcium au baryum dans le groupe II réagissent rapidement avec l'eau pour libérer de l'hydrogène, exemple :



Le sodium Na est le métal le plus abondant dans la nature il donne lieu aux plusieurs produits grâce à sa réactivité :



Les degrés d'oxydation caractéristiques des éléments du bloc s sont donnés par le numéro de leur groupe : +1 pour les métaux alcalins et +2 pour les métaux alcalino-terreux.

X.3. Métaux de bloc d

Ils représentent une large fraction de la classification périodique. Ces métaux sont plus rigides que les métaux de bloc s.

Les métaux du bloc d forment aussi une gamme beaucoup plus étendue de composés de coordination et de composés organométalliques. La multiplicité de leurs degrés d'oxydation explique les propriétés électroniques intéressantes de nombreux composés solides des éléments du bloc d.

Les éléments de la gauche de la 1^{ère} série de transition se trouvent principalement dans la nature sous forme d'oxyde métalliques, à titre d'exemple :

Élément	Minéraux principaux
Titane (Ti)	FeTiO ₃
Chrome (Cr)	Fe Cr ₂ O ₄
Molybdène (Mo)	MoS ₂
Fer	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO(OH)

A la droite de fer, le cobalt, le nickel et le cuivre se trouvent à l'état naturel essentiellement sous forme de sulfures et d'arséniure

La couche de valence est de la forme $ns^2 (n-1) dx$

X.4. Les métaux pauvres

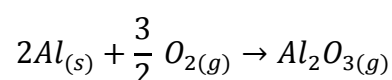
Un métal pauvre ou parfois appelé métal de post-transition est un élément chimique métallique situé dans le tableau périodique entre les métaux de transition et les métalloïdes à leur droite.

Exemple : Aluminium (Al) , gallium (Ga) , l'étain (Sn).

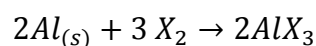
Ils sont des métaux mous, fragiles avec $T_{\text{fusion}} < T_{\text{fusion}}$ des métaux de transition.

Leur chimie est marquée à des degrés divers par une tendance de former des liaisons covalentes. L'aluminium donne lieu à plusieurs réactions :

- Réduction de l'oxygène selon la réaction



- Réduction des halogènes selon la réaction



Exercices d'application

Exercices sur la classification périodique et La périodicité des propriétés

Exercice 1.1

La dernière couche électronique d'un atome est la couche M. Elle comporte 3 électrons.

- a) Dans quelle période et dans quelle groupe se trouve l'élément chimique correspondant ?
- b) Donner son numéro atomique et l'identifier.
- c) Quel ion monoatomique est susceptible de se former à partir de cet atome ?
- d) Citer deux éléments chimiques appartenant à la même famille.

Exercice 1.2

1-Etablir les configurations électroniques et les groupes de ${}_{27}\text{Co}$, ${}_{33}\text{As}$, ${}_{9}\text{F}$, ${}_{32}\text{Ge}$, ${}_{29}\text{Cu}$, ${}_{18}\text{Ar}$

2-Quel est l'élément le plus électronégatif ?

3-Quels sont les éléments de transition ?

4-Existe-il un gaz rare parmi ces éléments ?

5-Quels sont les ions qui peuvent se former à partir de ces éléments ?

6-Classer les éléments par ordre croissant de l'énergie d'ionisation et d'électronégativité

Exercice 1.3

Les potentiels de première et deuxième ionisation des éléments suivants sont :

	PI₁ (eV)	PI₂ (eV)
He	24.58	54.4
Li	5.39	75.62
Be	9.32	?

1. Discuter ces résultats ?
2. La valeur du deuxième potentiel d'ionisation de Be est-elle plus élevée ou plus faible que celle de Li ?

Exercice 1.4

La taille de l'anion Cl^- est-elle plus proche de la taille du cation Li^+ , Na^+ ou K^+ ? Pourquoi ?

Exercice 1.5

Soient les éléments ${}_{29}\text{Cu}$, ${}_{35}\text{Br}$, ${}_{42}\text{Mo}$, ${}_{54}\text{Xe}$

1. Donner les structures électroniques de ces éléments.

2. Situer ces éléments dans le tableau périodique.
3. Quels sont parmi ces éléments ceux de transitions ?
4. Quel est l'élément inerte chimiquement, indiquer sa structure externe
5. Attribuer en appliquant les valeurs des énergies de première ionisation (PI) et des électronégativités des éléments suivants : Cu, Br et Mo

PI (eV)	7.7	11.8	7.2
Electronégativité	1.9	2.8	1.8

6. Un élément appartient à la sixième période et au groupe IV_B. Quel est sa structure ? donner son numéro atomique.

Exercice 1.6

Parmi les ions suivants, lesquels ne sont pas l'ion (le plus stable) ou (ion normal) de l'élément correspondant :

Li^- , Al^{2+} , S^{2-} , K^+ , Rb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^{2-} , I^- , Ca^+ , Ba^{2+}

Exercices sur la structure de Lewis et le diagramme énergétique

Exercice 2.1

- 1) Représenter selon Lewis les éléments suivants : ${}_3\text{Li}$, ${}_4\text{Be}$, ${}_5\text{B}$, ${}_6\text{C}$, ${}_7\text{N}$, ${}_8\text{O}$, ${}_9\text{F}$, ${}_{10}\text{Ne}$, ${}_{17}\text{Cl}$, ${}_{14}\text{Si}$; ${}_{16}\text{S}$, ${}_{15}\text{P}$
- 2) Déduire les formules de Lewis des molécules et des ions suivants : $\underline{\text{B}}\text{F}_3$; $\underline{\text{Si}}\text{O}_2$; $\text{H}_3\underline{\text{O}}^+$; $\underline{\text{P}}\text{Cl}_5$; $\underline{\text{N}}\text{H}_4^+$; $\underline{\text{N}}\text{Cl}_3$; $\text{H}\underline{\text{C}}\text{N}$; $\text{Cl}\underline{\text{O}}\text{H}$; $\underline{\text{S}}\text{O}_2$; $\underline{\text{S}}\text{O}_3^{2-}$; O_2^{2-}

Exercice 2.2

- 1) Connaissant l'électronégativité des atomes H (2,2), F(4), Cl(3,1), K(0,8), prévoir le caractère principal (ionique, polaire, covalent) des liaisons dans les molécules suivantes : K-F; H-F; K-Cl; H-Cl et H-H.
- 2) Calculer le caractère ionique partiel des liaisons dans ces molécules. Dans le tableau suivant, sont données la valeur en Å de leur distance internucléaire (d) et leur moment dipolaire (μ) en Debye (D)

	KF	KCl	HF	HCl	H₂
d (A)	2.17	2.67	0.92	1.27	0.95
μ (D)	9.62	10.10	1.82	1.07	0

Exercice 2.3

- Déterminer le degré d'oxydation de l'azote dans chacune des molécules : NO₂ ; NO ; HNO₃ ; NH₃
- Donner la formule de Lewis des molécules suivantes : NO ; NO₂ ; HNO₃
- Indiquer la polarité des liaisons N-O et N-H à l'aide d'une flèche.

Exercice 2.4

En se basant sur la valeur de l'ordre de liaison, discuter l'existence de la molécule He₂ et l'ion moléculaire He₂⁺

Exercice 2.5

Considérons le système chimique diatomique ClO

- Sachant que la différence d'énergie ΔE s-p est grande, représenter le diagramme énergétique de ClO puis donner sa configuration électronique.
- Déterminer, à partir du diagramme énergétique :
 - l'ordre de liaison.
 - la nature de chaque liaison ainsi que le nombre de doublets non liants.
 - la formule développée de ClO.
 - la propriété magnétique de ClO
- Comparer, en justifiant, les énergies de dissociation et les distances interatomiques des espèces chimiques suivantes : ClO⁻, ClO et ClO⁺

Exercice 2.6

On considère 5 éléments du tableau périodique :

Élément A : atome de ¹⁴Si

Élément B : appartient à la même période que A et au groupe de ³Li

Élément C : est sur la même ligne que D et appartient au groupe de E

Élément D : sa couche de valence est : 3s²3p⁴

Élément E : c'est l'élément le plus électronégatif du tableau périodique

- 1) identifier les éléments B, C, D, E (donner leurs configurations électroniques)
- 2) quels sont les ions les plus stables de C et D ?
- 3) attribuer à l'élément A, B, C, D leurs valeurs d'énergies de première ionisations parmi les valeurs suivantes en électronvolts (5.13, 10.36, 8.15, 13.01), justifier votre réponse de façon précise.
- 4) les atomes A et B peuvent établir des liaisons chimiques avec l'élément C pour former les molécules :AC_x et BC_y ,
 - a) donner la ou les valeurs de x et y
 - b) expliquer comment se forment les molécules AC_x et BC_y
- 5) l'atome D peut s'associer avec l'atome E pour former trois types de molécules DE_z
 - a) quelles sont les trois valeurs possibles de z.
 - b) donner pour chaque type de molécule le diagramme de Lewis, l'atome central sous la forme de Gillespie (AX_nEm) ,son hybridation et la géométrie de la molécule.
- 6) pour la molécule DE_z correspondant à la plus faible valeur de z , calculer son moment dipolaire sachant que la charge portée par E est égale à -0.228 e , que la distance D—E est de 1.556 Å et l'angle EDE= 99°
- 7) la molécule E forme avec l'hydrogène H un gaz incolore de formule chimique HE
Etablir le diagramme énergétique de cette molécule et calculer l'ordre de liaison correspondant.

Exercices sur la théorie VSEPR, l'hybridation et la géométrie des molécules

Exercice 3.1

Le moment dipolaire de H₂S, sulfure d'hydrogène est 0.95 D. L'angle que font les liaisons S-H entre elles vaut 95°.

- 1- Calculer le moment dipolaire de la liaison S-H dans cette molécule.
- 2- Calculer le caractère ionique partiel de cette liaison, connaissant la longueur de liaison S-H qui est égale à 1.3 Å

Exercice 3.2

Soit les espèces chimiques suivantes : $\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}\text{N}$, $\underline{\text{C}}\text{OS}$, $\underline{\text{C}}\text{O}_2$, $\underline{\text{S}}\text{F}_2$, $\underline{\text{C}}\text{OCl}_2$, $\underline{\text{N}}\text{O}_2\text{F}$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3^-$, $\underline{\text{S}}\text{O}_2$, $\underline{\text{S}}\text{O}_4^{2-}$

En appliquant de la théorie de (V.S.E.P.R) ,

- 1- Ecrire l'atome central sous la forme AX_nE_m et préciser son hybridation (l'atome central est souligné)
- 2- Donner la géométrie ainsi que l'angle de liaison de chaque espèce ?

Données : ${}_6\text{C}$, ${}_1\text{H}$, ${}_7\text{N}$, ${}_8\text{O}$, ${}_{16}\text{S}$, ${}_9\text{F}$, ${}_{17}\text{Cl}$.

Exercice 3.3

- 1- Quel moment dipolaire peut-on attribuer au composé $\underline{\text{C}}\text{HCl}_3$ (chloroforme) sachant que $\mu_{\text{C-H}}$ est 0,4 D et $\mu_{\text{C-Cl}}$ 1,5 D ?
- 2- Estimer la valeur de moment dipolaire des molécules suivantes : CCl_4 , AlCl_3

Données : ${}_6\text{C}$, ${}_1\text{H}$, ${}_{17}\text{Cl}$, ${}_{13}\text{Al}$

Exercice 3.4

a) On considère les molécules $\text{Br}\underline{\text{F}}_3$, $\text{H}\underline{\text{N}}\text{O}_2$ et $\text{H}_2\text{S}\underline{\text{O}}_4$ (l'atome central est souligné). Pour chaque molécule, répondre aux questions suivantes :

1. Etablir la structure de Lewis de la molécule
2. Donner la structure de l'environnement électronique dans la nomenclature VSEPR.
3. Donner la géométrie de la molécule.
4. Donner l'état d'hybridation de l'atome central.

b) On considère la molécule de formaldéhyde (H_2CO).

1. Quel est l'état d'hybridation de l'atome C dans cette molécule ?
2. Schématiser la formation des liaisons à l'aide du formalisme des cases quantiques.
3. Représenter schématiquement les orbitales atomiques hybridées et les orbitales non hybridées.
4. Distinguer sur le schéma les liaisons de type σ et π .

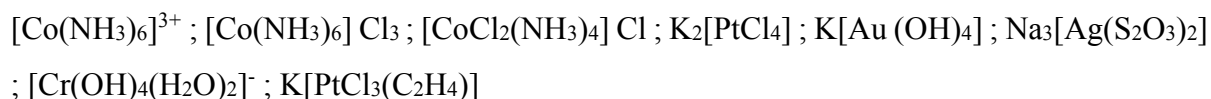
c) Donner, en le justifiant, l'évolution de l'angle de liaison dans les molécules suivantes : SiH_4 ; PH_3 ; SH_2

d) Des deux molécules BH_3 et NH_3 , quelle est celle qui possède un moment dipolaire non nul ? Justifier.

Exercices sur les composés de coordination

Exercice 4.1

1) Nommer les composés de coordination suivants :

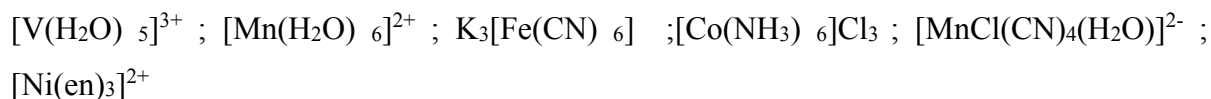


2) Ecrire les formules des ions complexes ou composés suivants :

- oxotétrafluorochromate (III) de potassium
- ion hydroxopentaaquoaluminium (III)
- ion pentacyanocarbonylferrate (II)
- octacyanotungstate (V) de potassium dihydraté
- ion tétrachlorocobaltate (II)
- bromure de tétraaquocuvivre (II)

Exercice 4.2

Pour les complexes ci-dessous Déterminer :



- le degré d'oxydation de l'ion de transition
- l'indice de coordination de métal

Exercice 4.3

L'ion $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ est un complexe diamagnétique

1- Donner la configuration électronique de l'élément Ruthénium.

2- L'existence de l'ammoniaque provoque une modification des électrons de valence de l'ion central.

- Illustrer cette modification par les cases quantiques.
- Donner l'état d'hybridation et préciser la géométrie de ce complexe.

Données : ${}_{44}\text{Ru}$

Exercice 4.4

L'ion $[\text{CoF}_6]^{3-}$ est un complexe paramagnétique

-Donner sa structure géométrique

-le complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ est un tétraèdre régulier, quel est le nombre des électrons célibataires

Données : ^{27}Co ; ^{28}Ni

Exercice 4.5

Prévoir le nombre d'électrons non appariés dans les complexes suivant en représentant le diagramme d'énergie des orbitales d d'après le modèle du champ cristallin, sachant que l'eau est un ligand à champ faible et que les ions cyanure et l'ammoniac sont des ligands à champ fort :

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$

Données : ^{24}Cr , ^{44}Ru , ^{45}Rh .

Exercice 4.6

Les complexes octaédriques suivants sont caractérisés par l'intensité du champ cristallin créé par chaque type de ligand :

Complexes	ΔE (cm^{-1})
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	10400
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	35000

ΔE est le champ cristallin représentant l'écart d'énergie entre les deux groupes orbitales d dans le complexe. L'énergie d'appariement de 2 électrons d est pour les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} respectivement 17600 cm^{-1} et 29875 cm^{-1} .

a) indiquer pour chaque complexe le degré d'oxydation de Fe.

b) donner la structure électronique des complexes en représentant le diagramme d'énergie des orbitales d d'après le modèle du champ cristallin.

c) En déduire les propriétés magnétiques de ces deux complexes (Fe : $Z = 26$).

Exercice 4.7

Les ions cobalt II et cobalt III donne des ions complexes de structure octaédrique.

1. Pour des ions cobalt, l'eau est un ligand à champ faible, l'ammoniac un ligand à champ fort, schématiser le remplissage des niveaux électroniques 3d dans les ions suivants :
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
2. Les ions ci-dessus sont-ils paramagnétiques ou diamagnétiques ?
3. Calculer l'ESCC pour les ions $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Données : D_0 énergie d'éclatement du champ cristallin ; P énergies moyenne d'appariement de 2 électrons.

	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
D_0 kJ/mol	218	274
P kJ/mol	226	226

$Z = 27$ pour le cobalt.

Solution de quelques exercices

Exercice 1.1

a) La dernière couche de l'élément est M^3 , sa structure est alors: $K^2L^8M^3$

Donc sa configuration est $1s^22s^22p^6\mathbf{3s^23p^1}$

Cet élément se trouve dans la période 3 est le groupe III_A

b) Son numéro atomique $Z=13$, c'est l'aluminium (Al)

c) Le gaz rare le plus proche est le néon $_{10}\text{Ne}$ dont la structure est $1s^22s^22p^6$, pour acquérir la structure électronique du Ne l'atome doit perdre $3e^-$, donc l'ion le plus stable qui peut être formé est Al^{3+} .

d) A la même famille de l'aluminium, on peut trouver :

	z	configuration
Bore (B)	5	K^2L^3
Ga (gallium)	31	$K^2L^8M^{18}N^3$

Exercice 1.2

1) La configuration des différents éléments est représenté dans le tableau suivant :

Elément	Configuration	Période	groupe
$_{27}\text{Co}$	$1s^22s^22p^63s^23p^6\mathbf{4s^23d^7}$	4	VIII _B
$_{33}\text{As}$	$1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^3$ $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}\mathbf{4s^24p^3}$	4	V _A
$_{9}\text{F}$	$1s^2\mathbf{2s^22p^5}$	2	VII _A
$_{32}\text{Ge}$	$1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^2$ $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}\mathbf{4s^24p^2}$	4	IV _A
$_{29}\text{Cu}$	$1s^22s^22p^63s^23p^6\mathbf{4s^23d^9}$ $1s^22s^22p^63s^23p^6\mathbf{4s^13d^{10}}$	4	I _B
$_{18}\text{Ar}$	$1s^22s^22p^63s^23p^6$	3	O

2) L'élément le plus électronégatif est bien le Fluor, $_{9}\text{F}$, car c'est l'élément le plus électronégatif dans le tableau périodique.

3) Les éléments de transition sont : $_{29}\text{Cu}$, $_{27}\text{Co}$.

4) Oui, il existe, il s'agit du l'argon : $_{18}\text{Ar}$

5) Les ions qui peuvent se former :

Pour connaître l'état ionique d'un élément donné, il faut voir sa couche de valence.

Généralement on admet que :

✓ Les éléments du bloc s et p ont tendance :

- à perdre leur e^- externes s'ils en possèdent moins de 4.
 - à compléter à 8 leur couche externe s'ils en possèdent plus de 4.
- ✓ Les éléments du bloc d (éléments de transition) deviennent des cations en perdant les deux e^- s.

Alors les ions qui peuvent se former sont :

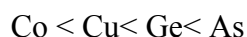


6) Classement des éléments par ordre croissant d'Ei et d'électronégativité (χ):

a) **Energie d'ionisation**

Dans une période $Z \uparrow \Rightarrow \text{Ei} \uparrow$

Donc les éléments qui se trouve dans la période 4 peuvent être classé comme suivant :



Dans une colonne $Z \uparrow \Rightarrow \text{Ei} \downarrow$

Les éléments qui se trouvent en haut de la classification périodique sont caractérisés par une énergie d'ionisation plus élevée.



b) **Electronégativité**

Dans une période $Z \uparrow \Rightarrow \text{Ei} \uparrow$

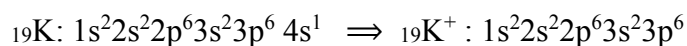
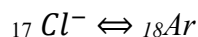
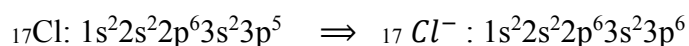
En période 4 : $\text{Co} < \text{Cu} < \text{Ge} < \text{As}$

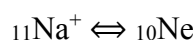
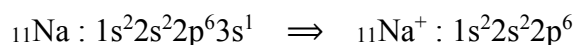
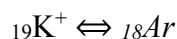
Dans une colonne $Z \uparrow \Rightarrow \text{Ei} \downarrow$

Notons que les gaz rares ne possèdent pas une valeur d'électronégativité sur l'échelle de Pauling et le fluor est l'élément le plus électronégatif dans le tableau périodique (χ). Le classement devient alors : $\text{Co} < \text{Cu} < \text{Ge} < \text{As} < \text{F}$

Exercice 1.4

Our pouvoir répondre sur cette question il faut voir la structure des 3 atomes :





En prenant un e^- supplémentaire, le Cl aura le même nombre d' e^- que l'argon, ce qui est aussi le cas de potassium K lorsqu'il perd un e^- . Cl^- est donc plus proche de la taille de cation K^+

Exercice 2.1

1) Structure de Lewis des atomes

Atome	configuration	Structure	Atome	structure	
${}_{3}\text{Li}$	$1s^2 \underline{2s^1}$	$\cdot \overset{\cdot}{\text{Li}}$	${}_{9}\text{F}$	$1s^2 \underline{2s^2 2p^5}$	$\text{F} \cdot$
${}_{4}\text{Be}$	$1s^2 \underline{2s^2}$	$\cdot \text{Be} \cdot$	${}_{10}\text{Ne}$	$1s^2 \underline{2s^2 2p^6}$	$ \text{Ne} $
${}_{5}\text{B}$	$1s^2 \underline{2s^2 2p^1}$	$\cdot \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{B}}} \cdot$	${}_{17}\text{Cl}$	$1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^5}$	$ \text{Cl} \cdot$
${}_{6}\text{C}$	$1s^2 \underline{2s^2 2p^2}$	$\cdot \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}} \cdot$	${}_{14}\text{Si}$	$1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^2}$	$\cdot \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{Si}}} \cdot$
${}_{7}\text{N}$	$1s^2 \underline{2s^2 2p^3}$	$\cdot \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}} \cdot$	${}_{16}\text{S}$	$1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^4}$	$\cdot \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{S}}} \cdot$
${}_{8}\text{O}$	$1s^2 \underline{2s^2 2p^4}$	$\cdot \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}} \cdot$	${}_{15}\text{P}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	$\cdot \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{P}}} \cdot$

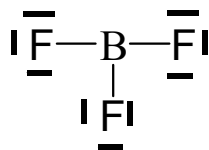
2) Structure de Lewis des molécules

Pour déterminer la structure de Lewis d'une molécule donnée, il faut :

- positionner l'atome central au centre de l'édifice.
- La deuxième étape consiste à dénombrer les e^- de valence de l'atome central et les autres atomes liés à cet atome (Nt) et le diviser par deux, ce qui va donner le nombre des doublets dans l'édifice (il ne faut pas oublier de rajouter ou enlever des e^- si la molécule en a perdu ou gagné).
- La troisième étape consiste à placer un doublet de liaison entre chaque deux atome lié.
- La quatrième étape est la règle de l'octet. En appliquant cette règle en attribuant à chaque atome des doublets pour compléter son octet.

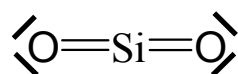
➤ **BF₃**

$Nt = \frac{3 + (7 \times 3)}{2} = 12$ la structure devra apparaître 12 doublets

➤ **SiO₂**

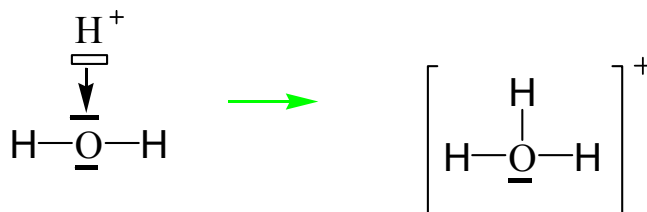
Dans cette molécule le silicium occupe la position central, avec 2 oxygènes à l'entour

$Nt = \frac{4 + (6 \times 2)}{2} = 8$,

➤ **H₃O⁺**

L'oxygène est situé au centre de la molécule et il est lié aux hydrogènes. En tenant compte de la charge positive, le nombre des doublets électroniques à distribuer est :

$Nt = \frac{6 + (1 \times 3) - 1}{2} = 4$

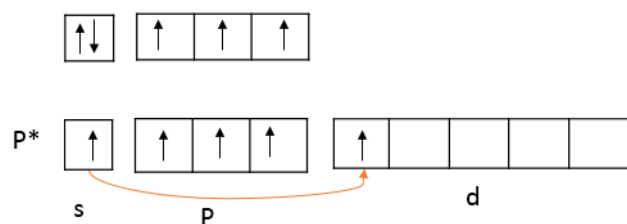


L'oxygène termine son octet par deux liaisons simples avec l'hydrogène et une liaison de coordination avec la case vide de proton H⁺

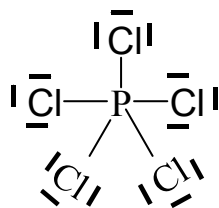
➤ **PCl₅**

$Nt = \frac{5 + (7 \times 5)}{2} = 20$

Le phosphore P possède 3 e⁻ libres et un doublet non liant, il peut former juste 3 liaison mais cette molécule existe, donc on peut conclure que le phosphore fait intervenir les orbitales d pour construire cette molécule de 20 doublets.

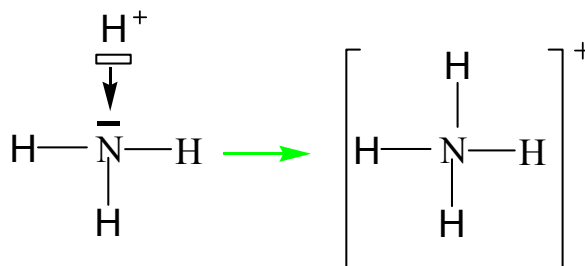


La structure de la molécule est représentée par cinq liaisons à l'entour de phosphore P



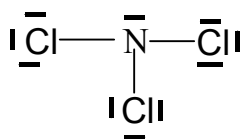
➤ NH_4^+

$$Nt = \frac{5 + (1 \times 4) - 1}{2} = 4$$



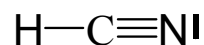
➤ NCl_3

$$Nt = \frac{5 + (7 \times 3)}{2} = 13$$



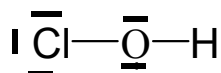
➤ HCN

$$Nt = \frac{1 + 4 + (5)}{2} = 5$$



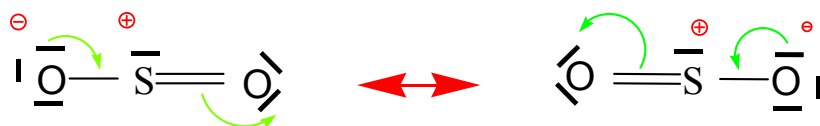
➤ ClOH

$$Nt = \frac{7 + 6 + 1}{2} = 7$$



➤ SO_2

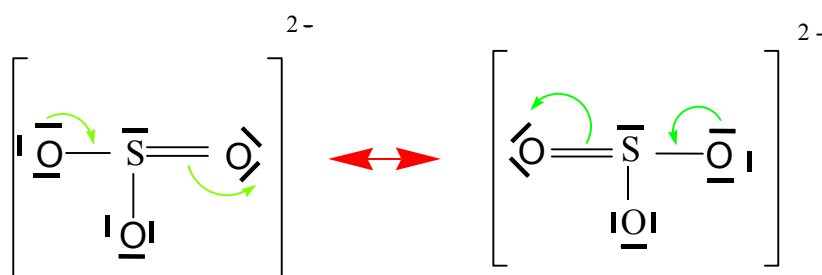
$$Nt = \frac{6 + (6 \times 2)}{2} = 9$$



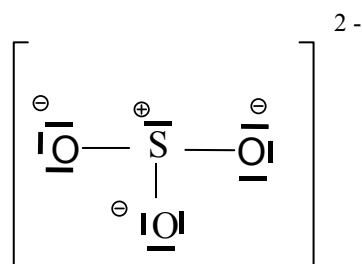
Ces deux représentations de Lewis s'appellent des formes mésomères (on peut aussi les appeler les formes limites). La molécule évolue continuellement entre ces deux formes au cours de temps.



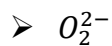
$$\text{Nt} = \frac{6 + (6 \times 3) + 2}{2} = 13$$



Les deux représentations sont correctes, bien que dans cette molécule la règle de l'octet n'est pas vérifiée. Une autre représentation peut être attribuée à cette molécule, comme suivant

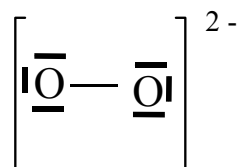


Bien que la règle de l'octet est bien vérifiée, cette écriture n'est pas stable car elle contient un nombre élevée des charges à l'intérieur comparant aux autres écritures qui ne portent que deux charges (-) sur deux atomes d'oxygène.



$$\text{Nt} = \frac{(6 \times 2) + 2}{2} = 7$$

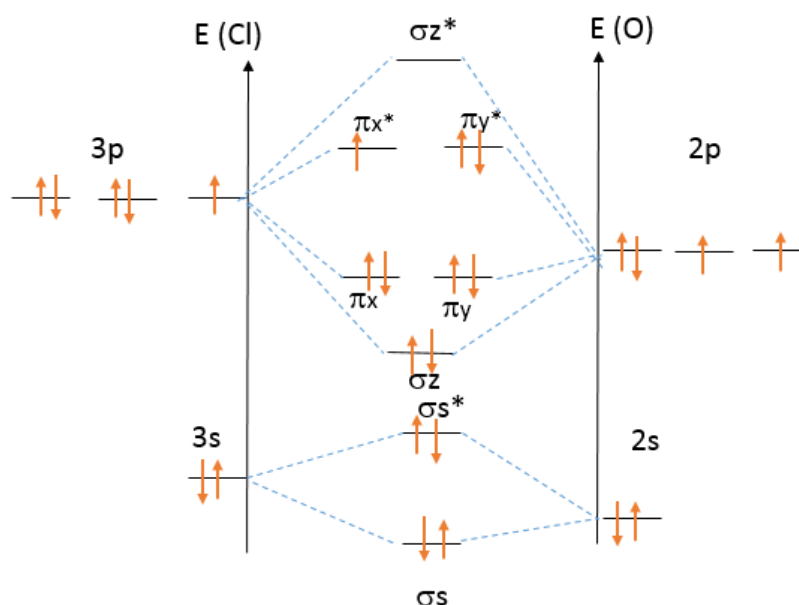
Dans cette molécule, chaque atome d'oxygène gagne un e^- de plus ce qui rend chaque atome d'oxygène entouré par trois doublet non liants.



Exercice 2.5

1) Le diagramme de la molécule ClO

Dans cette molécule la différence ΔE s-p est grande, donc l'interaction s-p_z n'existe pas. Le diagramme a la forme suivante :



La configuration électronique est : $\sigma s^2 \sigma^* s^2 \sigma_z^2 (\pi_x, \pi_y)^4 (\pi_x^*1, \pi_y^*2)$

2) a) $OL = \frac{8-5}{2} = 1.5$

b) La nature de chaque liaison : $OL_\sigma = \frac{4-2}{2} = 1$ donc il y a une liaison de type σ

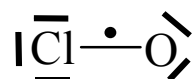
$$OL_\pi = \frac{4-3}{2} = 0.5 \quad \text{donc il y a 0.5 liaison de type } \pi$$

Nombre de doublets non liants = (nombre totale des doublets - OL)

$$= \frac{(7+6)}{2} - 1.5 = 5$$

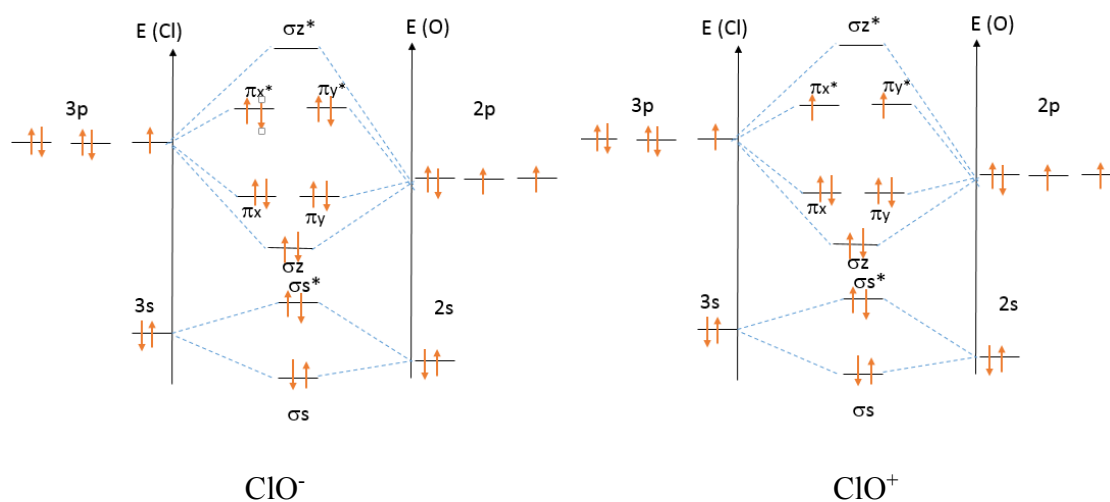
Donc il existe 5 doublets non liants.

c) La formule développée de ClO[•] :



d) Présence d'un électron célibataire : La molécule est paramagnétique

3) Pour pouvoir comparer l'énergie de liaison et les longueurs de liaison il faut calculer l'ordre de liaison de deux structures :



$$OL_{ClO^-} = \frac{8-6}{2} = 1$$

$$OL_{ClO^+} = \frac{8-4}{2} = 2$$

Si $OL \uparrow$, la liaison devient plus forte et courte :

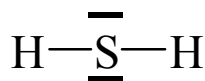
$E_{\text{dissociation}} ClO^+ > E_{\text{dissociation}} ClO > E_{\text{dissociation}} ClO^-$

$d_{ClO^+} < d_{ClO} < d_{ClO^-}$

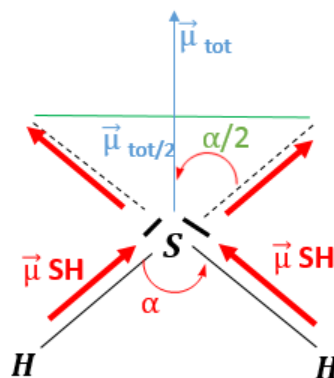
Exercice 3.1

1) Calcul de moment dipolaire de la liaison S-H:

La molécule H₂S a la structure de Lewis suivante :



le soufre présente un état d'hybridation sp^3 , la molécule est de la forme AX₂E₂ donc sa géométrie est en forme V :



$$\vec{\mu}_{tot} = 2\vec{\mu}_{SH}$$

$$\vec{\mu}_{tot} = 2\vec{\mu}_{SH} \cos \frac{\alpha}{2}$$

$$\vec{\mu}_{SH} = \frac{\vec{\mu}_{tot}}{2 \cos \frac{\alpha}{2}}$$

On calcule le moment dipolaire de la liaison S-H , on trouve :

$$\mu_{SH} = \frac{0.95}{2 \cos \frac{95}{2}} = 0.7D$$

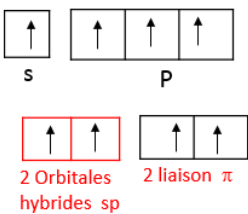
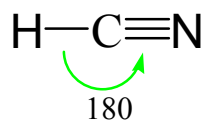
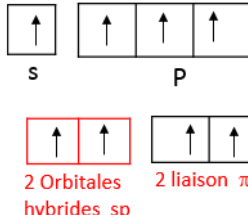
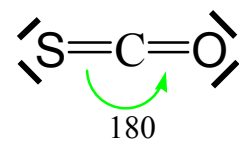
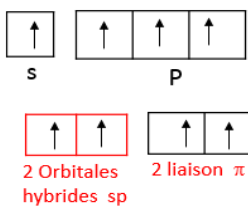
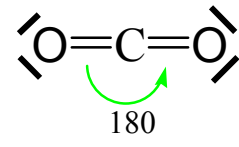
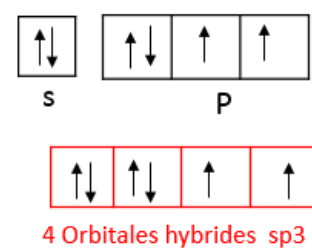
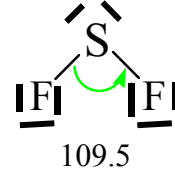
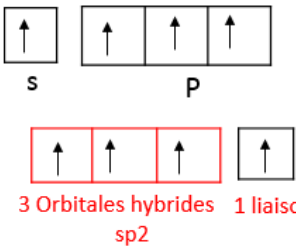
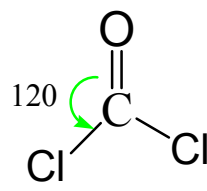
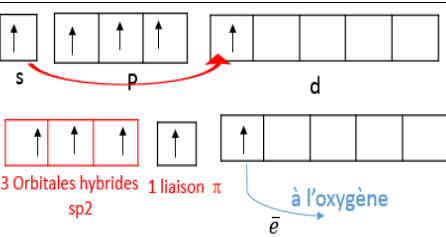
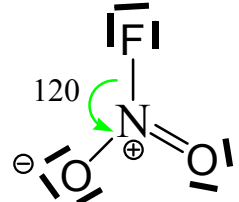
2) Calcul de caractère ionique partiel de cette liaison

$$CIP = \frac{\mu}{\mu_i} \times 100$$

$$CIP = \frac{0.7 \times 3.33 \cdot 10^{-30}}{1.6 \cdot 10^{-19} \times 1.3 \cdot 10^{-10}} \times 100$$

$$CIP = 11.3\%$$

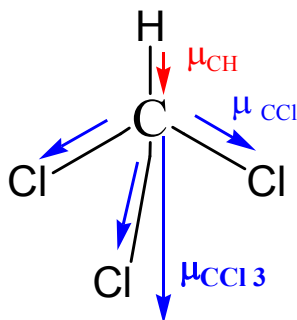
Exercice 3.2

molécule	Hybridation de l'atome central	AX _n E _m	Géométrie	angle
<u>H</u> CN	<p>C* </p> <p>2 Orbitales hybrides sp 2 liaison π</p>	AX ₂	Linéaire 	180°
<u>C</u> OS	<p>C* </p> <p>2 Orbitales hybrides sp 2 liaison π</p>	AX ₂	linéaire 	180
<u>C</u> O ₂	<p>C* </p> <p>2 Orbitales hybrides sp 2 liaison π</p>	AX ₂	linéaire 	180
<u>S</u> F ₂	<p>S </p> <p>4 Orbitales hybrides sp³</p>	AX ₂ E ₂	Coudée 	<<109.5
<u>C</u> OCl ₂	<p>C* </p> <p>3 Orbitales hybrides sp² 1 liaison π</p>	AX ₃	trigonal 	120
<u>N</u> O ₂ F	<p>N* </p> <p>3 Orbitales hybrides sp² 1 liaison π</p> <p>à l'oxygène</p>	AX ₃	trigonal 	120

$\underline{\text{CH}_3^-}$		AX ₃ E	Pyramide trigonal 	<109.5
$\underline{\text{SO}_2}$		AX ₂ E	Forme en V 	<120
$\underline{\text{SO}_4^{2-}}$		AX ₄	Tétraédrique 	109.5

Exercice 3.3

1) La molécule est tétraédrique, de la forme AX₄, $\alpha=109.5$



La somme des moments des trois liaisons C-Cl orientés vers trois sommets de tétraèdre est égale :

$$\overrightarrow{\mu_{\text{CCl}_3}} = 3\overrightarrow{\mu_{\text{CCl}}} \cos(180 - 109.5)$$

$$\overrightarrow{\mu_{\text{tot}}} = \overrightarrow{\mu_{\text{CCl}_3}} + \overrightarrow{\mu_{\text{CH}}}$$

$$\overrightarrow{\mu_{\text{tot}}} = 3\overrightarrow{\mu_{\text{CCl}}} \cos(180 - 109.5) + \overrightarrow{\mu_{\text{CH}}}$$

$$\mu_{\text{tot}} = 3(1.5 * 0.33) + 0.4$$

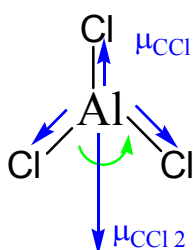
$$\mu_{\text{tot}} = 1.9D$$

2) En estimant la valeur de moment dipolaire de CCl_4 et AlCl_3

CCl_4

La molécule CCl_4 présente la même géométrie que CHCl_3 , la seule différence entre les deux est l'atome de H. Cela montre que la somme des moments des trois liaisons C-Cl orientées vers trois sommets de tétraèdre est égale et opposée au moment de la quatrième orientée vers le quatrième sommet du tétraèdre. Donc on peut considérer que le moment total est nul.

AlCl_3



$$\vec{\mu}_{tot} = \vec{\mu}_{AlCl_2} - \vec{\mu}_{AlCl}$$

$$\vec{\mu}_{tot} = 2\vec{\mu}_{AlCl} \cos(120/2) - \vec{\mu}_{AlCl}$$

$$\mu_{tot} = \mu_{AlCl}(2\cos 60 - 1)$$

$$\mu_{tot} = 0$$

Exercice 4.1

1) Nomenclature des composés :

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: ion hexaamminecobalt (III).

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$: chlorure d'hexaamminecobalt (III).

$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]$: chlorure de dichlorotétraamminecobalt (III).

$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$: tétrachloroplatinate (II) de potassium.

$\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$: tétrahydroxoaurate (I) de potassium

$[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O}_2)]^-$: trichloroéthylèneplatinate (II) de potassium.

2) Les formules des ions complexes :

- a) $K_3[CrOF_4]$
 b) $[AlOH(H_2O)_5]^{2+}$
 c) $[Fe(CN)_5CO]^{3-}$
 d) $K_3[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$
 e) $Na[Co(Cl)_2(NH_3)_4]$
 f) $[CoCl_4]^{2-}$
 g) $[Cu(H_2O)_4]Br_2$

Exercice 4.2**1) Le degré d'oxydation de l'ion de transition**

$[V(H_2O)_5]^{3+}$: $do + 5(0) = +3 \Rightarrow do = +III$, Indice = 5

$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$: $do + 6(0) = +2 \Rightarrow do = +II$, Indice = 6

$K_3[Fe(CN)_6]$:

$K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3 K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$

$do + 6(-1) = -3 \Rightarrow do = +III$, Indice = 6

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$:

$[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-$

$do + 6(0) = +3 \Rightarrow do = +III$, Indice = 6

$[MnCl(CN)_4(H_2O)]^{2-}$:

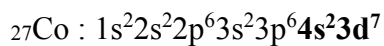
$do + (-1) + 4(-1) + (0) = -2 \Rightarrow do = +III$, Indice = 6

$[Ni(en)_3]^{2+}$

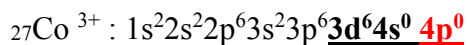
$do + 3(0) = +2 \Rightarrow do = +II$, Indice = 6

Exercice 4.4

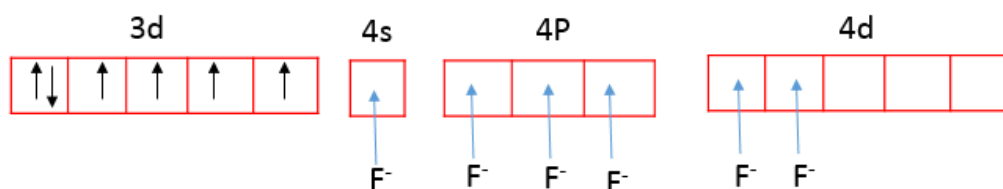
1) La structure géométrique de complexe $[\text{CoF}_6]^{3-}$



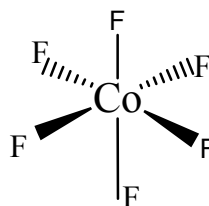
$$d_o + 6(-1) = -3 \Rightarrow d_o = +\text{III}$$



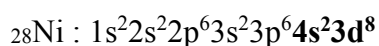
F^- est un ligand à champ faible :



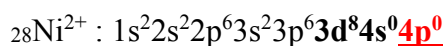
L'hybridation obtenue est sp^3d^2 , le complexe est alors octaédrique.



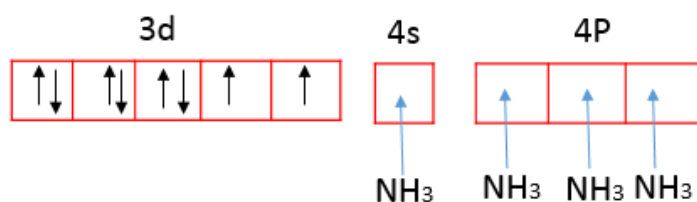
2) Le complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ a une géométrie tétraédrique, cette dernière correspond à une hybridation sp^3 ,



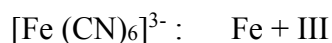
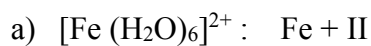
$$d_o + 4(0) = +2 \Rightarrow d_o = +\text{II}$$



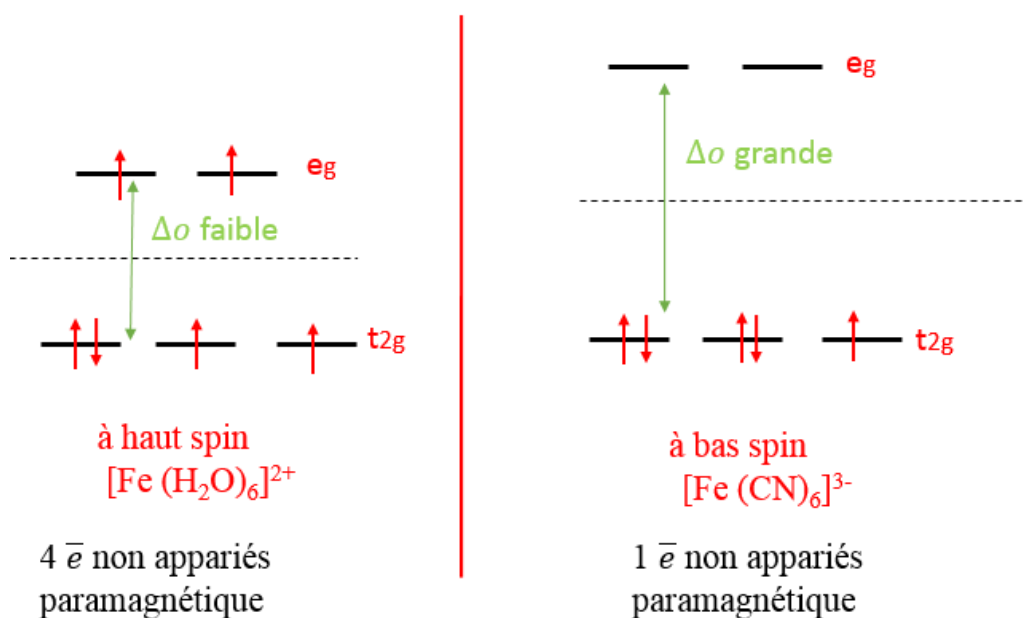
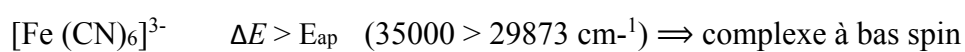
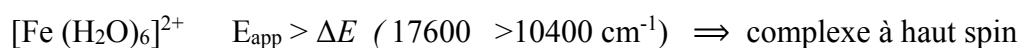
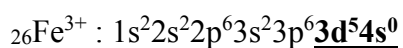
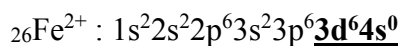
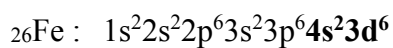
On peut conclure que NH_3 exerce un effet à champ faible



Ce complexe possède alors 2 e^- célibataires.

Exercice 4.6

b) Structure électronique des complexes



Références bibliographiques

-
- [1] B. Fosset, J.B. Baudin, F. Lahitète, (2013). Chimie tout-en-un. Dunod, Paris.
- [2] S. Housecroft, (2010). Livre chimie inorganique. De Boeck, Bruxelles.
- [3] D.F. Shriver, P. William Atkins, (2001). Chimie inorganique. De Boeck, Paris.
- [4] P.W. Atkins, L. Jones, L. Laverman, (2017). Principes de chimie. De Boeck supérieur, Paris.
- [5] F. Rouquérol, G. Chambaud, R. Lisslour, A. Boucekkine, (2013). Cours chimie générale. Dunod, Paris.
- [6] F. Rouquérol, G. Chambaud, R. Lissilour, (2008). Exercices résolus de chimie générale. Dunod, Paris.
- [7] A. Ouassas. Cours chimie inorganique descriptive SMC S4. Université Cadi Ayad
- [8] B. Faure, (2014). Cours chimie inorganique. Aix-Marseille université
- [9] P. Atkins, L. Jones, (2009). Chimie : molécule, matière, métamorphoses. De Boeck université (1998), Paris, Bruxelles.
- [10] J.C. Kotz, P.M. Treichel, (2003). Chimie générale. De Boeck, Bruxelles.
- [11] S.F.A. Kettle, (1999). Physico-chimie inorganique: une approche basée sur la chimie de coordination. De Boeck université
- [12] T. Cox, (2004). Instant notes in inorganic chemistry. Taylor & Francis, Oxford, UK.