

Université Pierre et Marie Curie

Licence de Chimie – 2^{ème} année (L2)

**UPMC – Licence de Chimie
Année 2005-2006**

Cours de Chimie Inorganique

LC205

Chapitre II : Eléments des blocs s et p

L'un des buts de ce chapitre est d'illustrer les tendances périodiques dans les propriétés et la réactivité des éléments chimiques. On a vu au Chapitre I, §I.A.3, les bases de cette périodicité : dans chaque colonne du tableau de Mendéléev, sont groupés des éléments qui possèdent des configurations électroniques similaires, et notamment le même remplissage de leur couche de valence. Ainsi, le « bloc s » (colonnes 1 et 2) groupe les éléments dont l'orbitale occupée la plus élevée est une orbitale (ns), et le « bloc p » (colonnes 13 à 18) ceux dont l'orbitale occupée la plus élevée est une (np). A l'intérieur d'une même colonne, on observera des similitudes de comportement chimique, mais aussi des différences dues notamment à l'existence, à partir de la troisième période ($n = 3$), d'orbitales (nd) (possibilité de dépasser l'octet : § I.B.2.a).

II. A. Les alcalins et alcalino-terreux

Les éléments de la première colonne du tableau périodique sont appelés les alcalins (de l'arabe al-qâli, la soude). Ils possèdent une sous-couche s ouverte ; leur configuration fondamentale est (ns)¹. Suivant la valeur de n , on a successivement :

$n = 2$: lithium **Li**, [He] ($2s$)¹ ;

$n = 3$: sodium **Na**, [Ne] ($3s$)¹ ;

$n = 4$: potassium **K**, [Ar] ($4s$)¹ ;

$n = 5$: rubidium **Rb**, [Kr] ($5s$)¹ ;

$n = 6$: césium **Cs**, [Xe] ($6s$)¹ .

(Le francium, **Fr**, [Rn] ($7s$)¹, est un élément radioactif).

Les éléments de la seconde colonne ont pour configuration fondamentale (ns)². Successivement :

$n = 2$: béryllium **Be**, [He] ($2s$)² ;

$n = 3$: magnésium **Mg**, [Ne] ($3s$)² ;

$n = 4$: calcium **Ca**, [Ar] ($4s$)² ;

$n = 5$: strontium **Sr**, [Kr] ($5s$)² ;

$n = 6$: barium **Ba**, [Xe] ($6s$)² .

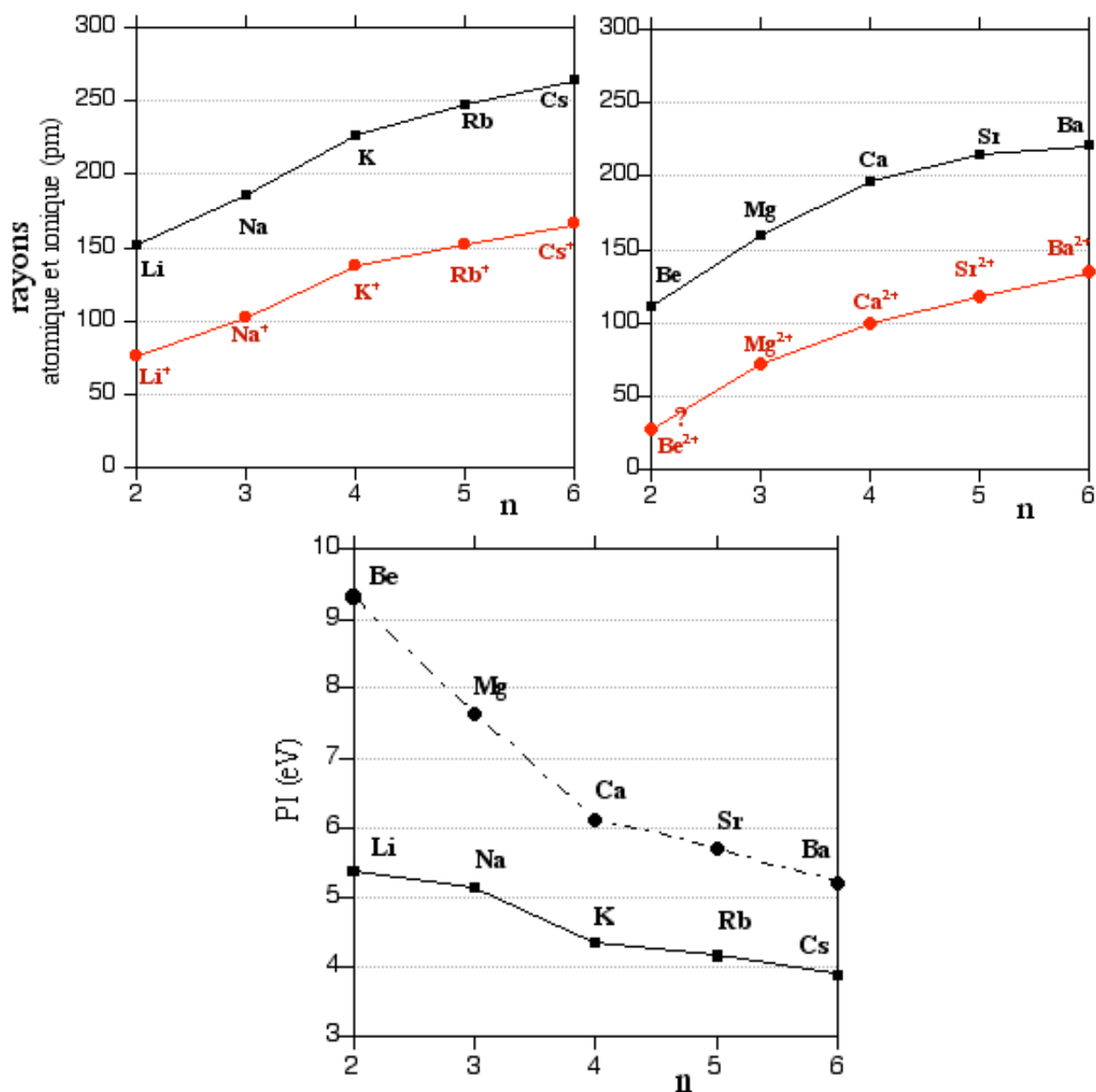
Le radium, **Ra**, [Rn] ($7s$)², est radioactif comme son nom l'indique.

II. A.1. Eléments ; propriétés atomiques.

Les éléments alcalins et alcalino-terreux se présentent en conditions normales sous forme de métaux mous, très réactifs (§ II.A.2), à faible point de fusion.

Les figures suivantes illustrent l'évolution de quelques propriétés dans les colonnes 1 et 2 : rayons métalliques (rayon de l'atome dans le solide métallique) et ionique, potentiel de première ionisation (PI). Comme prévu, les rayons augmentent, et les PI diminuent, lorsqu'on descend dans une colonne.

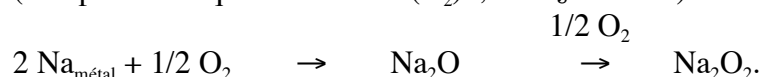
En effet, pour ioniser un élément alcalin, il faut faire passer un électron du niveau le plus haut occupé, c.a.d. du niveau (ns), vers le vide. Lorsque n augmente, les orbitales (ns) sont de moins en moins profondes et l'énergie à fournir de plus en plus faible.



La figure donne les potentiels de première ionisation ; pour les alcalino-terreux, les potentiels de seconde ionisation sont également assez faibles, de sorte que les ions X^{2+} se forment facilement.

II.A.2. Quelques composés.

Les alcalins et alcalino-terreux, étant les plus électropositifs des éléments, montrent une forte tendance à l'oxydation. En particulier, ils réagissent facilement avec le dioxygène gazeux pour former des oxydes (composés ioniques avec l'ion O^{2-}), mais aussi des peroxydes (composés ioniques avec l'ion $(O_2)^{2-}$, voir § II.C.2.b) :



On peut obtenir en conditions contrôlées des composés oxygénés de stoechiométrie différente, comme KO_2 , CaO_4 , ou Rb_4O_6 . Une application naïve des règles de calcul du degré d'oxydation laisserait penser que les cations y possèdent des degrés d'oxydation élevés (Ca^{VIII} ??). De tels calculs sont faux car ils supposent implicitement que l'oxygène est au D.O. -II (ion oxyde O^{2-}) ; en réalité, ces composés contiennent d'autres anions, et doivent être formulés comme :

$K^+O_2^-$, avec l'ion superoxyde (§ II.C.2.b)

$Ca^{2+}(O_2^-)_2$, ion superoxyde

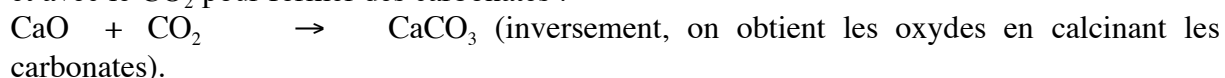
$(Rb^+)_4(O_2^{2-})(O_2^-)_2$, ions peroxyde et superoxyde.

De façon générale, les alcalins ne peuvent se trouver que sous forme de M^0 ou d'ions M^+ . En effet, le passage à un ion M^{2+} nécessiterait d'arracher un électron d'une couche de cœur, ce qui est beaucoup trop coûteux énergétiquement (potentiel de seconde ionisation trop élevé). De même, les alcalino-terreux sont présents dans de nombreux composés sous forme d'ions M^{2+} , mais pas M^{3+} .

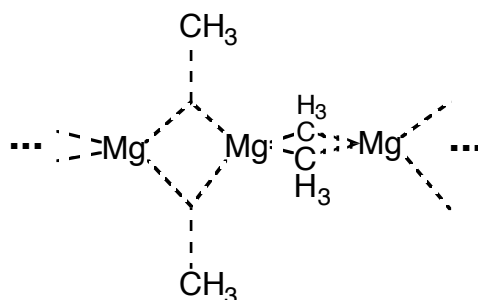
Les oxydes alcalins et alcalino-terreux réagissent sous atmosphère ambiante, avec l'eau pour former des hydroxydes, p.ex. :



et avec le CO_2 pour former des carbonates :



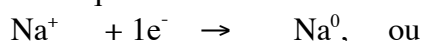
Enfin, signalons qu'il existe une **chimie organométallique** des alcalins et surtout des alcalino-terreux. Par la chimie organique, vous connaissez les réactifs de Grignard R-Mg-Cl (où R est une fonction organique, alkyl ou aryl) mais on utilise également d'autres composés organomagnésiens, dialkylmagnésium ou autres... Dans ces composés, le Mg est toujours au D.O. +II. Mais leurs formules apparemment simples peuvent cacher une réalité plus complexe ; ainsi, le diméthylmagnésium, $Mg(CH_3)_2$, solide blanc peu soluble, possède une structure consistant en des chaînes infinies où les groupes méthyl sont liés à deux atomes de magnésium à la fois :



Cette structure contient des liaisons « 2 électrons, 3 centres » (§I.B.2.b, p.19) qui se décrivent facilement dans un modèle d'orbitales moléculaires, mais pas dans un modèle de Lewis.

II. A.3. Chimie en milieu aqueux

Les métaux alcalins et alcalino-terreux sont des réducteurs forts. Les demi-réactions telles que :



ont des potentiels redox standard très négatifs, et ces métaux décomposent violemment l'eau selon p.ex. $Na^0 + H_2O \rightarrow NaOH + 1/2 H_2$.

Par conséquent la chimie du sodium en phase aqueuse est celle de l'ion Na^+ ; en général, la chimie aqueuse des alcalins se réduit à celle des cations monovalents M^+ , et de même celle des alcalino-terreux à la chimie des cations divalents M^{2+} . Tous ces cations (en fait plus ou moins hydratés, cf. § I.C.2) peuvent être engagés dans des équilibres de précipitation, et les transformations géochimiques aboutissent donc à la formation de dépôts de nombreux sels, carbonates, silicates, nitrates, sulfates, chlorures... qui constituent des sources abondantes de ces éléments.

II. B. Les halogènes

Les éléments de la colonne 17 sont appelés halogènes (du grec $\alpha\lambda\zeta$, sel, et radical - $\gamma\epsilon\nu$ -, engendrer) et se caractérisent par une configuration électronique fondamentale $(ns)^2(np)^5$, soit 7 électrons de valence.

On trouve successivement :

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

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

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

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

L'astate, **At**, [Xe] $(6s)^2(5d)^{10}(4f)^{14}(6p)^5$, est radioactif comme l'indique son nom (qui veut dire « instable »).

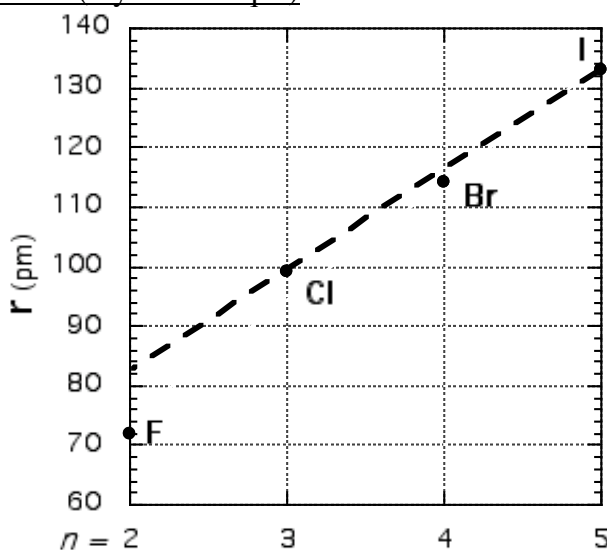
II. B.1. Propriétés atomiques.

Les propriétés atomiques des halogènes, présentées sous forme de tableau ci-dessous., sont ensuite discutées plus en détail sous forme graphique.

X	F	Cl	Br	I
Z	9	17	35	53
Conf. élect.	[He] $2s^2 2p^5$	[Ne] $3s^2 3p^5$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 5p^5$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 6p^5$
Energie d'ionisation I, kJ mol^{-1} $X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-$	1680,6	1255,7	1142,7	1008,7
Energie de fix. élect. -A, kJ mol^{-1} $X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$	-332,6	-348,5	-324,7	-295,5
Electronégativité (Pauling)	3,98	3,16	2,96	2,66
r_{cov} (pm)	71	99	114	133
r_{X^-} (pm)	133	184	196	220

Propriétés atomiques des éléments halogènes

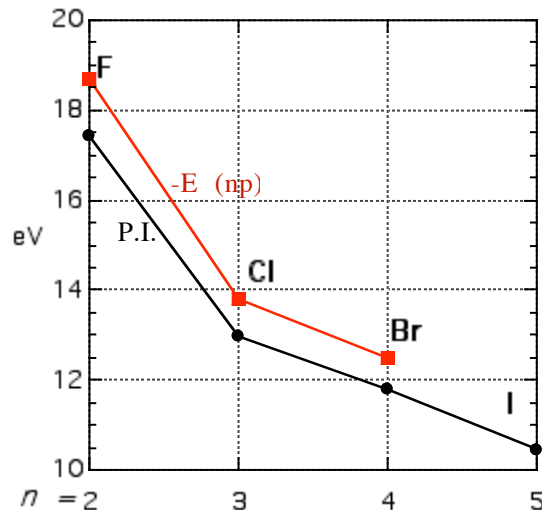
II.B.1.a Taille (rayon atomique)



Comme on s'y attend, le rayon atomique augmente lorsqu'on descend dans la colonne. Le fluor est toutefois particulièrement petit. Les électrons du fluor sont contraints à se trouver dans une petite région de l'espace, et les effets de répulsion interélectronique seront particulièrement forts.

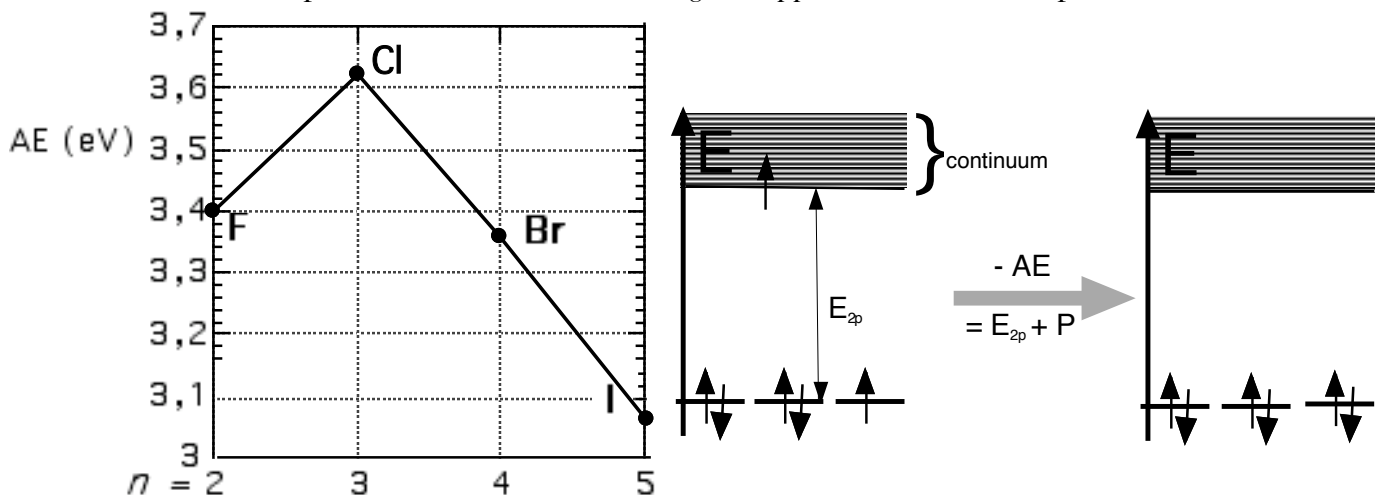
II.B.1.b Potentiel d'ionisation, affinité électronique et énergies orbitales

Pour ioniser un élément halogène, il faut faire passer un électron du niveau OMHO, c.à.d. du niveau (np), vers le vide. Comme les valeurs de Z^* sont élevées dans la colonne 17, ces orbitales (np) sont profondes et le potentiel d'ionisation correspondant est élevé. A nouveau, cet effet est particulièrement accentué pour le fluor.



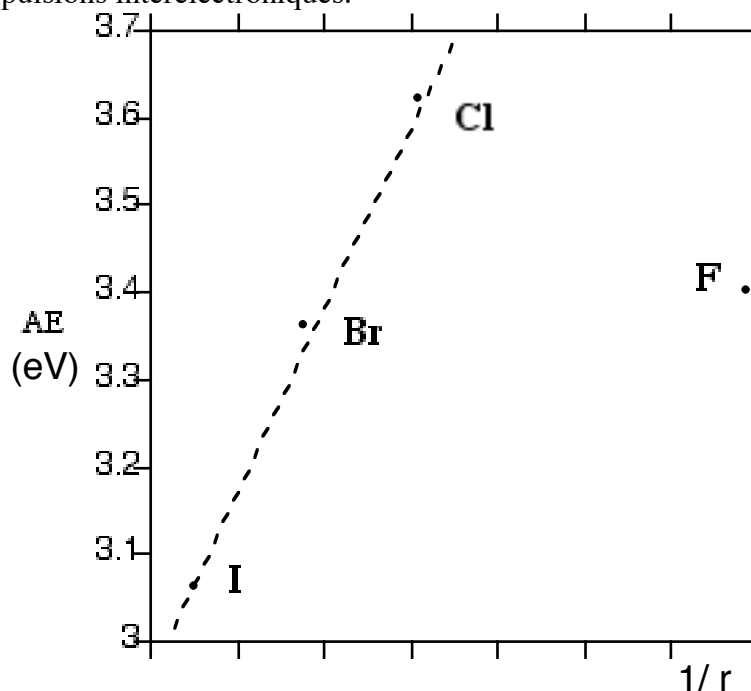
NB: On voit toutefois que le P.I. est un peu inférieur à $-E(np)$. En effet, les répulsions interélectroniques sont un peu moins fortes dans l'ion X^+ (config. $(np)^4$) que dans l'atome non ionisé (config. $(np)^5$). L'énergie à fournir pour l'ionisation est donc un peu moins élevée que prévu d'après l'approximation orbitalaire.

Les affinités électroniques sont beaucoup plus faibles que les P.I.s. En effet, la capture d'un électron aboutit à passer de la configuration $(np)^5$ de l'élément halogène, à la configuration $(np)^6$ de l'anion correspondant. L'électron supplémentaire est forcé d'occuper la deuxième place d'une orbitale p déjà à demi-remplie, ce qui induit une répulsion considérable; on parlera dans ce cas d'une *énergie d'appariement*, notée P, positive et élevée.



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

Cette « anomalie du fluor » est souvent discutée en termes d'un modèle de physique classique des atomes et des ions. Dans ce modèle simplifié, la formation de l'anion reviendrait à fixer un électron à une distance r_{at} du noyau ; l'énergie potentielle de cet électron supplémentaire devrait alors être égale à $\frac{-Z * e^2}{4\pi\epsilon^0 r_{at}}$, et l'affinité électronique, qui est l'opposé de cette quantité, serait donc proportionnelle à $(1/ r_{at})$. Le diagramme ci-dessous montre que cette relation est bien obéie pour la série I, Br, Cl, mais pas pour F, dont la petite taille interdit de négliger les répulsions interélectroniques.



II. B.2. Molécules dihalogènes.

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

X_2	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Etat physique (conditions usuelles)	gaz incolore	gaz jaune-verdâtre	liquide rouge-orangé	solide violet foncé à l'éclat métallique
T_f (°C)	-218,6	-101,0	-7,25	113,6
T_{eb} (°C)	-188,1	-34,0	59,5	185,2
ΔH_f^0 (kJ mol ⁻¹)	0,51	6,41	10,57	15,52
$\Delta H_{\text{éb}}^0$ (kJ mol ⁻¹)	6,54	20,41	29,56	41,95
ΔH_{diss}^0 (kJ mol ⁻¹) $X_2(g) \rightarrow 2X(g)$	158,8	242,58	192,77	151,10
X-X (pm) (gaz)	143	199	228	266
X-X (pm) (solide)	149	198	227	272
plus courte distance intermoléculaire X...X (pm) (solide)	324	332	332	350

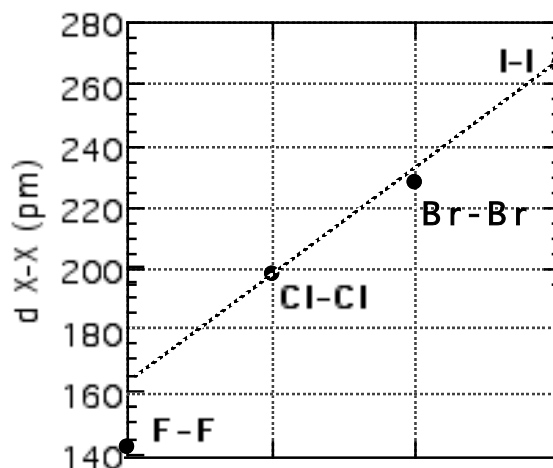
Propriétés physiques des molécules dihalogènes

X	F	Cl	Br	I
$\frac{1}{2}X_2(g) \Rightarrow X(g)$ $\Delta_{\text{diss}}H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	79,4	121,29	146,37	75,55
$X(g) + e^- \Rightarrow X^-(g)$ -A (kJ mol ⁻¹)	-332,6	-348,5	-324,7	-295,5
$X^-(g) \Rightarrow X^-(aq)$ $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	-515	-381	-347	-305
$X_2(aq) + 2e^- \Rightarrow 2X^-(aq)$ E^0 (V)	2,866	1,395	1,087	0,536

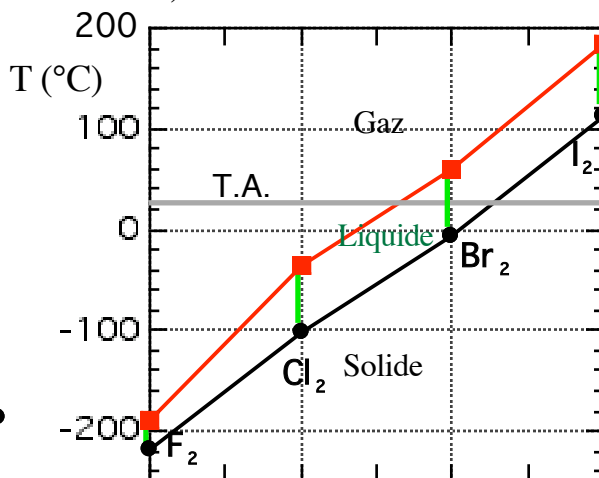
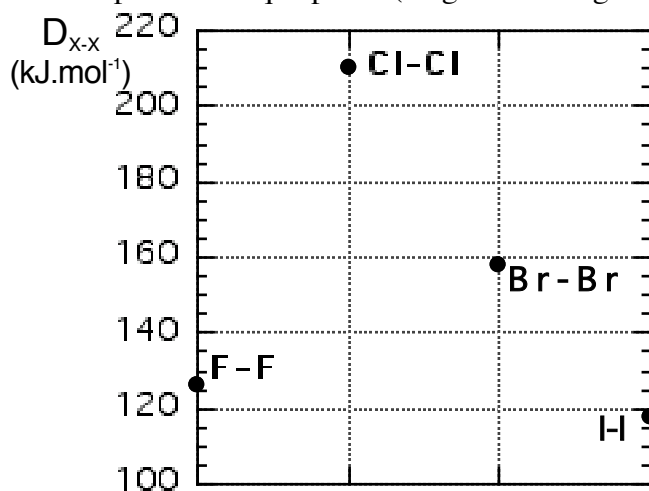
Quelques propriétés chimiques des molécules dihalogènes.

II.B.2.a. Propriétés physiques

Longueurs de liaison : cf. graphe. On notera la faible distance entre les noyaux des atomes de fluor dans F₂.



Cette approche intime cause une répulsion entre les paires libres des deux fluor (si l'on décrit la molécule dans le cadre du modèle de Lewis), et est responsable d'une énergie de liaison plus faible que prévu (diagramme de gauche ci-dessous) :



Enthalpies de dissociation de la liaison X-X

Les températures de fusion et d'ébullition augmentent avec le numéro atomique. Il semble que cela soit dû principalement à la plus grande polarisabilité des éléments lourds, qui

Températures de fusion et d'ébullition

augmente les interactions intermoléculaires de type dipôle / dipôle induit (en effet, les molécules X_2 n'interagissent entre elles que par des interactions de type van der Waals - §I.B.1.e, p.16).

II.B.2.b Liaison, orbitales et propriétés spectroscopiques

Le diagramme d'O.M.s du difluor a été présenté au §I.B.2.c, v) (p.24). Rappelons que la configuration fondamentale est $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g^*)^4(2\sigma_u^*)^0$. L'orbitale OMHO est donc $(1\pi_g^*)$, l'OMBV est $(2\sigma_u^*)$.

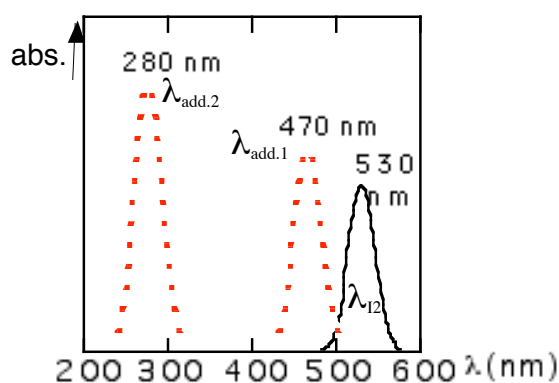
Les dihalogènes plus lourds ont plutôt une configuration fondamentale $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_g)^2(1\pi_g^*)^4(2\sigma_u^*)^0$: comme dans le diazote (même §, p. 25), l'interaction entre les OA ($2s$) et ($2p_z$) est suffisamment élevée pour causer une inversion des niveaux $(2\sigma_g)$ et $(1\pi_u)$. La nature des orbitales OMHO et OMBV n'est pas affectée.

Les **couleurs** caractéristiques des dihalogènes (incolore, mais absorbant dans l'UV pour F_2 , jaune-verdâtre pour Cl_2 , rouge pour Br_2 , violet pour I_2) sont la conséquence de transitions électroniques OMHO-OMBV : c'est à dire que l'absorption de lumière induit le passage d'un électron de l'orbitale $1\pi_g^*$ à l'orbitale $2\sigma_u^*$, ce qu'on note $(1\pi_g^*) \rightarrow (2\sigma_u^*)$. La spectroscopie indique que l'énergie de cette transition va décroissant dans l'ordre $F_2 \rightarrow Cl_2 \rightarrow Br_2 \rightarrow I_2$. C'est logique puisque la séparation des deux orbitales impliquées va aussi décroissant dans le même sens.

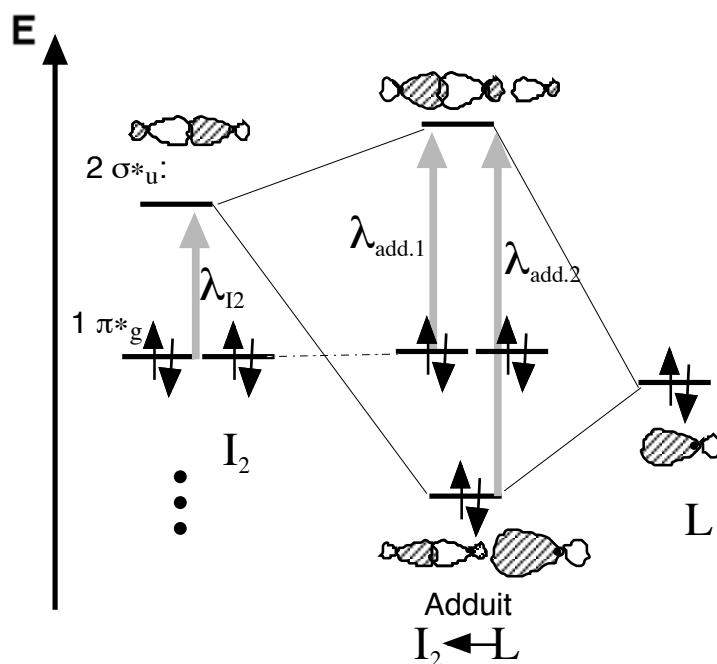
II.B.2.c Formation d'adduits

Le diiode I_2 se dissout dans CCl_4 sans changement de couleur notable ; par contre, dans des solvants L basiques au sens de Lewis (c.a.d. possédant une ou plusieurs paires électroniques libres, ex. amines, alcools, éthers), il donne des solutions de couleur fortement variable.

L'étude spectroscopique révèle dans ce cas, non plus une, mais deux bandes dans l'UV-visible, correspondant à deux transitions électroniques distinctes (cf. figure ci-dessous ; la plus énergétique, notée $\lambda_{add.2}$, se trouve dans l'Ultra-Violet et ne contribue pas à la couleur perçue).



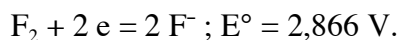
Ces propriétés nouvelles sont dues à la formation d'un *adduit* $L \rightarrow I_2$ où le diiode se comporte comme acide de Lewis. On peut représenter l'effet de cette réaction sur un diagramme d'OM simplifié (page suivante) ; la paire libre de la base de Lewis se trouve dans une orbitale de symétrie axiale, p.ex. une orbitale hybride (sp_3).



NB : Les autres dihalogènes ne forment pas d'adduits, car leurs OM sont plus basses en énergie et ne peuvent pas interagir efficacement avec l'OM du solvant qui contient la paire libre.

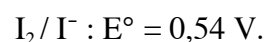
II.B.2.d Réactivité des dihalogènes

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



Cette valeur élevée de E° indique que le difluor peut oxyder l'eau en O_2 à n'importe quel pH.

La réactivité diminue quand on descend dans la colonne. On trouve alors des oxydants de moins en moins forts, ce qui est en rapport avec une moindre électronégativité des éléments correspondants. Les potentiels standard des couples redox X_2 / X^- sont respectivement :



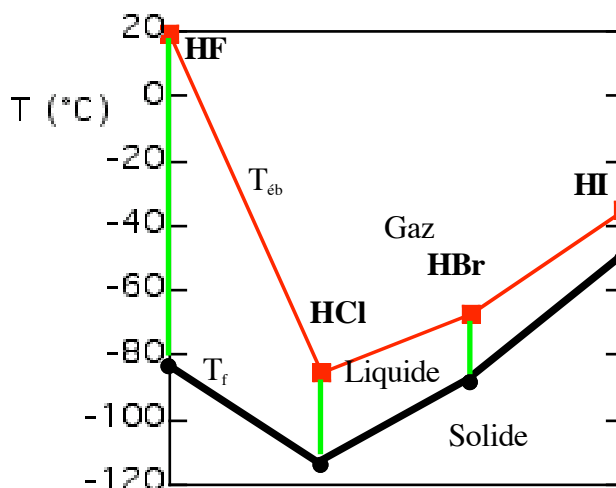
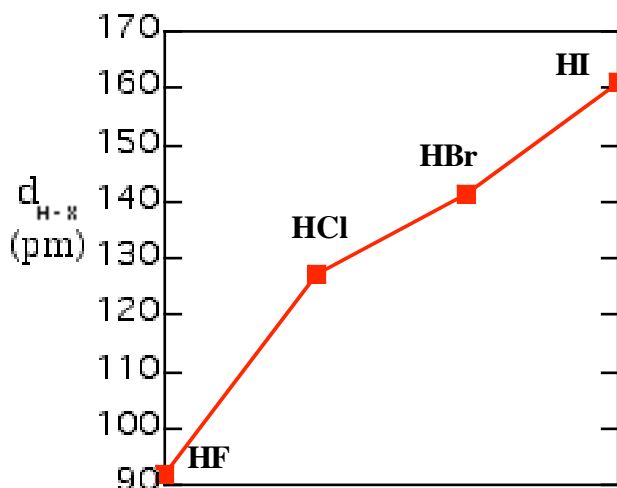
II.B.3 Halogénures d'hydrogène HX

II.B.3.a Propriétés physiques

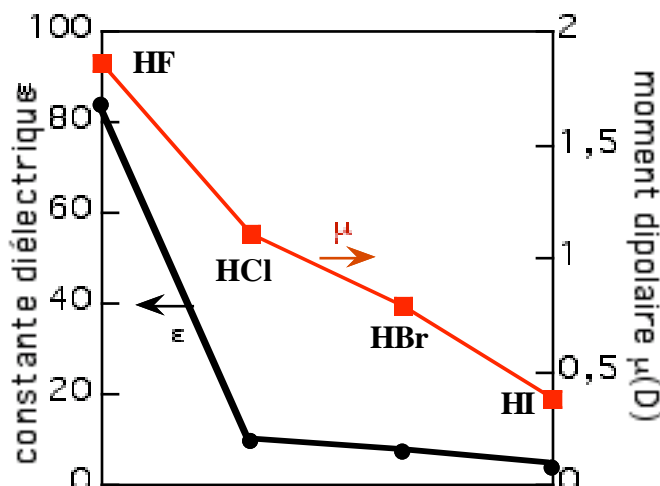
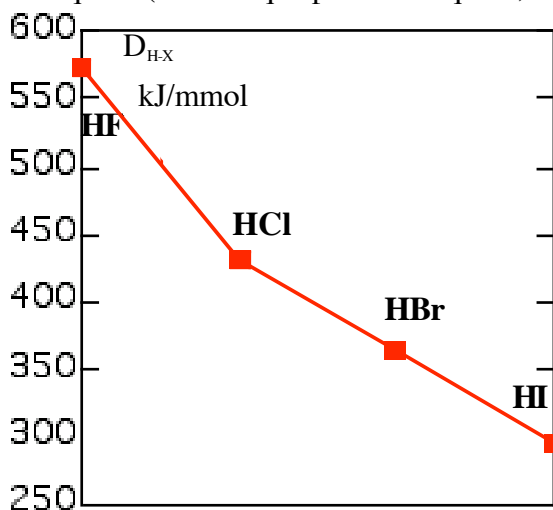
Les graphes de la page suivante donnent $d_{\text{H-X}}$, T_f et $T_{\text{éb}}$. On remarquera le large domaine d'existence de HF liquide (cf. § I.C.1).

	HF	HCl	HBr	HI
T_f (°C)	-83,4	-114,7	-88,6	-51,0
$T_{\text{éb}}$ (°C)	19,5	-84,2	-67,1	-35,1
H-X (pm)	91,7	127,4	141,4	160,9
moment dipolaire μ (Debye)	1,74	1,07	0,788	0,382

Propriétés physiques des halogénures d'hydrogène



Les deux schémas suivants représentent la variation de l'enthalpie de dissociation D_{H-X} , et des propriétés diélectriques des halogénures d'hydrogène. Plus on monte dans la colonne, plus la liaison H-X est polaire, ce qui se traduit par une constante diélectrique élevée des molécules HX à l'état liquide (on a vu que pour HF liquide, elle est même supérieure à celle de l'eau).

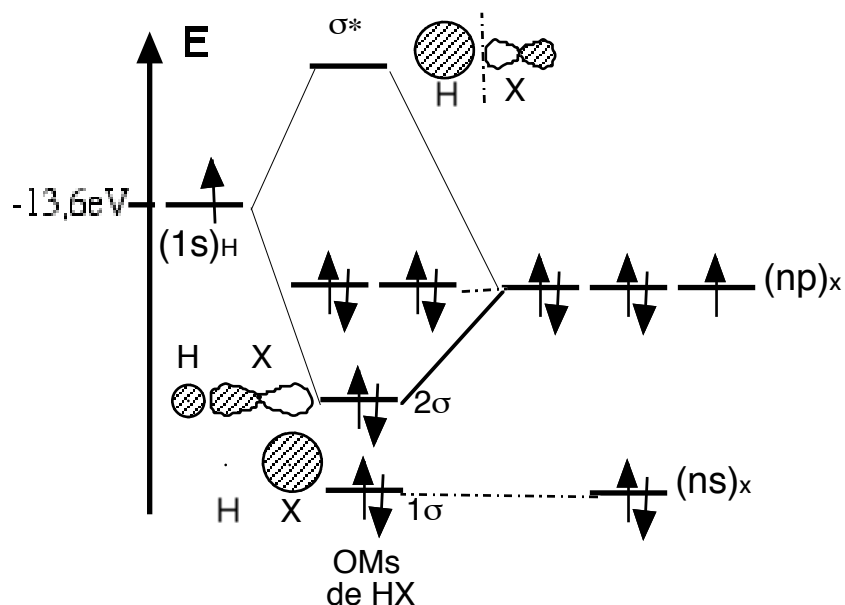


II.B.3.b Liaisons intramoléculaires, orbitales moléculaires

On comparera le diagramme d'OMs de HX, donné page suivante, avec celui de LiH (§ I.B.2.c iv), p.23). La différence principale est la profondeur des orbitales de valence des halogènes, beaucoup plus profondes que celle du Li, et plus profondes même que la (1s) de l'hydrogène (l'ordre d'énergie est prévisible d'après les différences d'électronégativité).

Il en résulte que l'OM liante 2σ de HX a essentiellement un caractère $(np_z)_X$, tandis que l'OM antiliante σ^* a plutôt un caractère hydrogène. En première approximation, l'orbitale (ns) est trop basse en énergie pour interagir avec la $(1s)_H$: $2\sigma = (ns)_X$, non liante pour raisons énergétiques ; d'autre part, les OAs $(np_x)_X$ et $(np_y)_X$ fournissent aussi des OMs non liantes, cette fois pour raisons de symétrie.

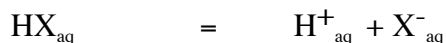
Pour HF (orbitales de valence très profondes), ce diagramme est une bonne approximation. Notamment les électrons liants se trouvent dans une orbitale à caractère fluor prononcé, ce qui explique la forte polarisation de la liaison.



Pour les autres halogènes, l'OA $(ns)_x$ est située plus haut en énergie. On ne peut plus négliger son interaction avec les autres orbitales de symétrie σ . Les trois OAs se combinent pour former des OMs ; par rapport au diagramme approché ci-dessus, il en résulte une stabilisation de 1σ , qui acquiert un certain caractère liant, une déstabilisation de 2σ , dont le caractère liant diminue (et une déstabilisation de la σ^* , vacante).

II.B.3.c. Réactivité des halogénures d'hydrogène

HCl, HBr, et HI sont des acides de Brønsted forts en solution aqueuse. Cela signifie que les réactions de déprotonation :

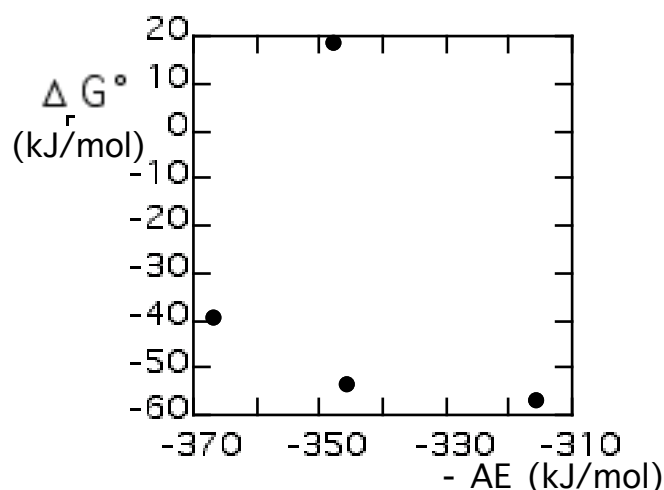


sont favorisées, en d'autres termes que leur $\Delta_r G^\circ$ est négatif, ou encore, que le pK_a de ces acides est négatif ($pK_a = \frac{\Delta_r G^\circ}{2,3RT}$). Celui de HF est par contre positif : HF est un acide assez faible.

Acide	$\Delta_r G^\circ$ (kJ/mol)	pK_a
HF	+ 18,1	3,2
HCl	- 39,7	-7
HBr	- 54,0	-9,5
HI	- 57,3	-10

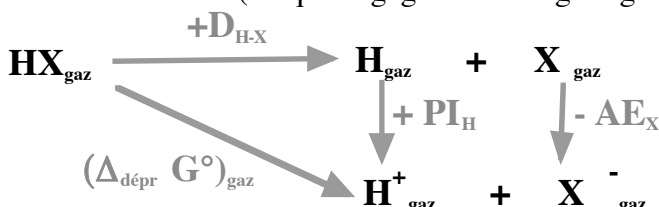
On peut se demander à quelle(s) propriété(s) fondamentales les constantes d'acidité pK_a sont corrélées.

i) On pourrait penser que « plus l'anion est stable, plus HX est acide ». Or, la stabilité de l'anion est mesurée par l'affinité électronique (AE) de l'élément correspondant. La figure suivante teste cette hypothèse en comparant les grandeurs énergétiques $\Delta_r G^\circ(\text{HX})$ et $AE(\text{X})$:

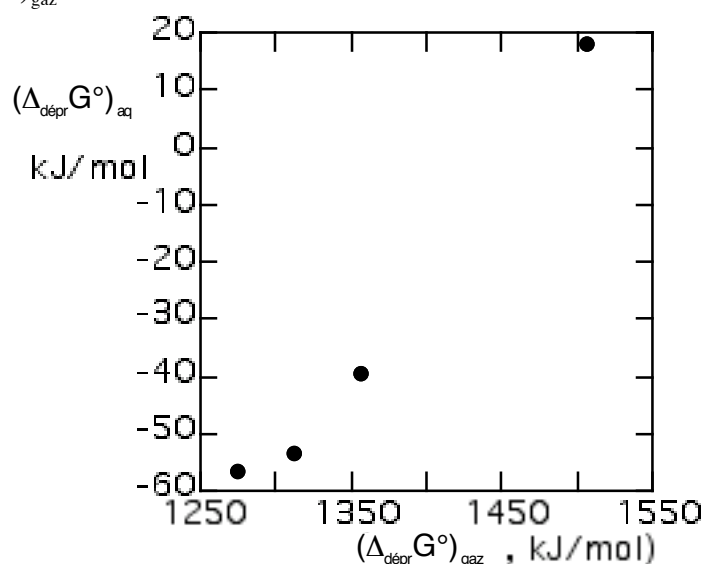


Il n'y a visiblement pas de corrélation significative ; le raisonnement est insuffisant.

ii) On peut alors tenter de décomposer la déprotonation en plusieurs étapes, afin d'obtenir un *cycle thermodynamique*. Pour transformer HX en $\text{H}^+ + \text{X}^-$, il faut successivement dissocier la liaison H-X, enlever un électron à l'atome H (ce qui nécessite une énergie égale au P.I. de H, +1320,2 kJ/mol), puis fixer cet électron sur l'atome X (ce qui dégage une énergie égale et opposée à l'affinité électronique de X):



Mais les $\Delta_r G^\circ$ qu'on obtient ainsi se rapportent à une déprotonation en phase gazeuse ($(\Delta_{\text{dépr}} G^\circ)_{\text{gaz}}$ sur le schéma). Non seulement elles ne sont pas égales aux $(\Delta_{\text{dépr}} G^\circ)_{\text{aq}}$ en phase aqueuse (cf. tableau), mais elles sont fortement positives, ce qui signifie que la déprotonation en phase gazeuse est très défavorisée. Pourtant, il y a cette fois une nette corrélation entre $(\Delta_{\text{dépr}} G^\circ)_{\text{aq}}$ et $(\Delta_{\text{dépr}} G^\circ)_{\text{gaz}}$:



iii) Ce qui manque dans le cycle précédent est la considération des *énergies d'hydratation*. Le passage de la phase gazeuse à la phase aqueuse s'accompagne en fait d'un $\Delta_{\text{hydratation}} G^\circ$ très négatif, car les molécules dissoutes forment des liaisons (non covalentes) avec les molécules d'eau qui les entourent. Le cycle thermodynamique complet doit s'écrire :

II.B.4.a Composés des autres halogènes .

i) Variabilité du D.O. : oxydes et oxacides.

Les éléments Cl, Br, I, moins électronégatifs que O, forment des oxydes au sens strict. Comme ils peuvent dépasser l'octet, on observe des composés à divers degrés d'oxydation ; leur réaction avec l'eau fournit des oxacides. Il en résulte une chimie très riche. Bon nombre des oxydes sont *métastables* (leur enthalpie libre de formation est positive ; comme leur *enthalpie* de formation est aussi positive, on les dit « endothermiques ») et se décomposent violemment s'ils sont activés. Les halogènes ayant 7 électrons de valence, on doit considérer tous les D.O.s de +I à +VII.

D.O. + I

Cl₂O : gaz jaunâtre,
explose au chauffage

Oxacide : HClO, acide **hypochloreux** ; pKa = 7,54

Base conjuguée : ClO⁻, anion **hypochlorite**.

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

Oxacide : HBrO, acide **hypobromeux**.

Base conjuguée : BrO⁻, anion **hypobromite**.

(I₂O) : inconnu actuellement

Oxacide : HIO, acide **hypoiodeux**.

Base conjuguée : IO⁻, anion **hypoiodite**.

Les solutions d'hypochlorites (eau de Javel) sont parmi les agents oxydants/désinfectants les plus utilisés. On se sert aussi des acides hypohaleux pour l'halogénéation des molécules organiques.

D.O. + II

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

D.O. + III

Cl₂O₃ : solide brun foncé
Explose à T > 0°C

Oxacide : HClO₂, acide chloreux (instable pur)
pKa = 1,95

Base conjuguée : ClO₂⁻, anion chlorite.

Br₂O₃ : solide orange*,
Instable à T > -40°

Oxacide : HBrO₂, acide bromeux (faible stabilité)

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

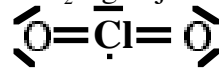
(I₂O₃) : inconnu

Oxacide : HIO₂ ? inconnu

Base conjuguée : IO₂⁻ ? Inconnue.

Les seuls composés halogénés significatifs au D.O. + III sont les chlorites. Na(ClO₂) est commercialisé comme agent oxydant.

D.O. + IV

ClO₂ : gaz jaune, explose à TA (température ambiante) et P > 6,7 kPa. Structure de Lewis : . Bien qu'ayant un électron libre, cette molécule ne dimérise pas (l'électron est stabilisé par délocalisation sur toute la structure). Utilisé comme agent de blanchiment de la pulpe de papier.

* synthétisé en 1993 seulement.

NB : il existe un autre radical de même formule, mais de structure différente : $\overline{\text{Cl}}-\overline{\text{O}}-\overline{\text{O}}\cdot$ (radical **peroxyde** ; le Cl a un D.O. = +I).

Les espèces radicalaires BrO_2 et IO_2 n'existent que de façon transitoire.

D.O. + V

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

? Oxacide : HClO_3 , acide **chlorique** (assez stable à TA en solution) ;
pKa = 0.

Base conjuguée : ClO_3^- , anion **chlorate**.

? Oxacide : HBrO_3 , acide **bromique** (assez stable à TA en solution, acide fort)

Base conjuguée : BrO_3^- , anion **bromate**.

I_2O_5 : solide cristallin blanc, Oxacide : HIO_3 , acide **iodique** (stable) ; pKa = 0,804
hygroscopique Base conjuguée : IO_3^- , anion **iodate**.

Applications industrielles : surtout NaClO_3 , intermédiaire dans la synthèse de ClO_2 .

Chimie intéressante (ex. réactions d'oxydation « oscillantes » de Belousov-Zhabotinskii)

D.O. + VI

On connaît les espèces radicalaires instables ClO_3 , BrO_3 et IO_3 en phase gazeuse. Il existe aussi un oxyde de formule brute Cl_2O_6 (liquide rouge sombre, assez instable) : on a longtemps pensé qu'il s'agissait du dimère de ClO_3 , mais les études récentes indiquent une autre structure, avec deux chlores à des D.O.s différents (cf. infra).

D.O. + VII

Cl_2O_7 : liquide visqueux incolore Oxacide : HClO_4 , acide **perchlorique** (stable) pKa = -9
Stable à TA Base conjuguée : ClO_4^- , anion **perchlorate**.

? Oxacide : HBrO_4 , acide **perbromique**
(instable en concentration élevée).

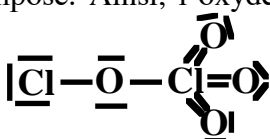
Base conjuguée : BrO_4^- , anion **perbromate** (assez stable).*

? Oxacide : HIO_4 , acide **periodique** ou « métaperiodique » (cf. ii)
Base conjuguée : IO_4^- , anion **periodate** (stable).

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

D.O.s mixtes : composés contenant des halogènes non équivalents

Parfois, la seule considération de la formule brute ne permet pas de prédire correctement le D.O. d'un composé. Ainsi, l'oxyde « Cl_2O_4 » (liquide jaune pâle, instable à

TA) a pour structure de Lewis $\overline{\text{Cl}}-\overline{\text{O}}-\text{Cl} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{=O} \end{matrix}$ et devrait plutôt s'écrire « $\text{Cl}^{\text{I}}\text{OCl}^{\text{VII}}\text{O}_3$ », 

* On pensait jusqu'en 1968 que les perbromates n'existaient pas.

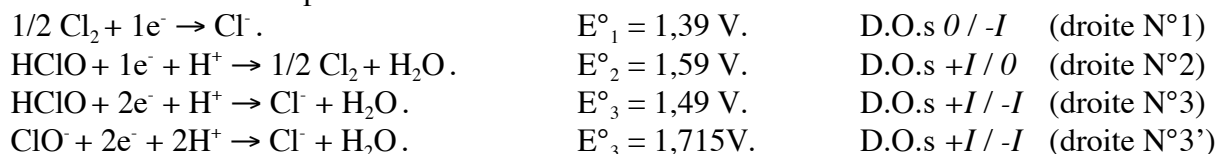
avec un chlore au D.O. +I et l'autre au D.O. +VII. Quant au composé Cl_2O_6 , une étude par diffraction des rayons X (1980) a révélé qu'il possède en fait, à l'état solide, une structure ionique avec 2 chlores non équivalents : $(\text{Cl}^{\text{V}}\text{O}_2)^+ (\text{Cl}^{\text{VII}}\text{O}_4)^-$.

ii) Réactivité des composés oxygène/halogènes.

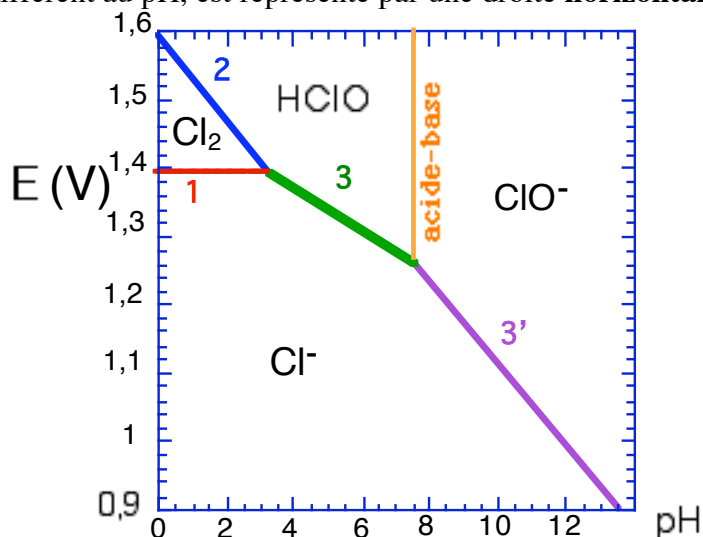
On a déjà mentionné la réactivité acide de Brønsted (déprotonation des oxacides en leurs bases conjuguées).

- Equilibres redox ; dismutations.

Les halogènes étant susceptibles d'exister sous différents D.O.s en solution aqueuse, ils peuvent donc participer à de nombreux couples redox. Pour le chlore en solution aqueuse, et en se limitant aux espèces stables :

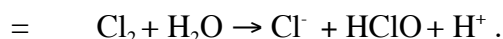
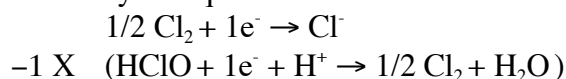


Ces équilibres peuvent être représentés sur un *diagramme de spéciation** qui renseigne sur l'espèce chimique prédominante en fonction du pH et du potentiel électrochimique. L'équilibre (1), indifférent au pH, est représenté par une droite **horizontale**.



Les autres équilibres redox sont représentés par des droites obliques de pente $-\tau q/n$ (q : nombre de protons, n : nombre d'électrons ; $\tau = 0,059 \text{ Volt à TA}$).

Le domaine de stabilité de Cl_2 dissous s'étendra jusqu'au point de croisement des droites (1) et (2), qui correspond à $E^\circ_1 = E^\circ_2 - \tau \text{pH}$, d'où $\text{pH} = 3,33$. A pH plus basique, Cl_2 subit une *dismutation* ou *disproportionation*. En effet, la réaction suivante devient thermodynamiquement favorable :



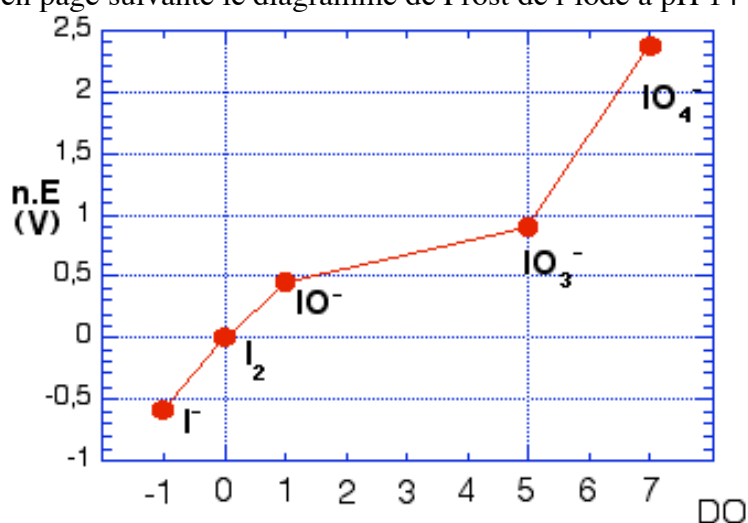
Dans cette réaction, la même espèce chimique (le dichlore, Cl_2) joue le rôle d'oxydant et celui de réducteur.

* ou « diagramme de Pourbaix ».

Les réactions de dismutation redox sont fréquentes en chimie des halogènes. Par exemple, la fabrication industrielle des chlorates implique une étape de disproportionation de l'hypochlorite :



Lorsqu'on s'intéresse à un élément présentant plusieurs degrés d'oxydation reliés par des réactions redox, on peut résumer les données thermodynamiques sur ces réactions dans un **diagramme de Frost**,* représentant en abscisse le D.O., et en ordonnée ($n \cdot E^\circ$), où E° est le potentiel redox standard du couple constitué de l'espèce considérée et de l'élément au D.O. 0, tandis que n est le nombre d'électrons transférés lors de cette réaction. A titre d'exemple, on trouve en page suivante le diagramme de Frost de l'iode à pH 14 :



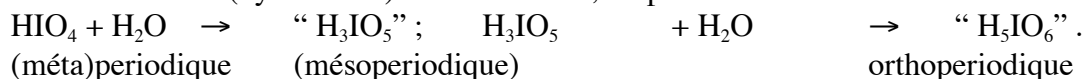
L'espèce (IO^-), par exemple, est représentée par un point en (+I, 0,42V). Cela signifie que la 1/2 réaction redox: $\text{IO}^- + 1e \rightarrow 1/2 \text{I}_2$ ($n = 1$) a un $E^\circ = 0,42 \text{ V}$.

L'espèce (IO_3^-) est représentée par un point en (+V, 0,91 V) puisque la 1/2 réaction redox: $\text{IO}_3^- + 5e \rightarrow 1/2 \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5$) a un $E^\circ = 0,182 \text{ V}$ (donc $nE^\circ = 0,91 \text{ V}$).

On peut facilement évaluer le E° d'une réaction redox reliant deux espèces quelconques. Il est simplement égal à la pente de la droite reliant ces deux espèces sur le diagramme. Cette propriété permet de prédire facilement les dismutations : p.ex. la dismutation de l'hypoiodite selon : $3 \text{IO}^- \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{IO}_3^-$ est favorable, puisque la pente de la droite I^- / IO^- est supérieure à celle de la droite $\text{IO}^- / \text{IO}_3^-$ (elles se croisent avec une concavité vers le bas).

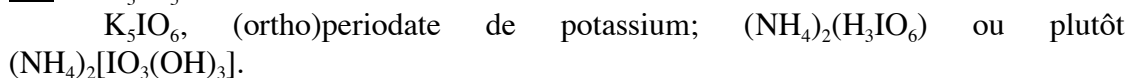
- Periodates : hydratation, hypervalence, polymérisation.

L'iode, beaucoup plus que les autres halogènes, a tendance à augmenter sa coordinence (et donc son nombre d'électrons de valence : *hypervalence*) par fixation de molécules d'eau (hydratation). Formellement, on peut écrire :



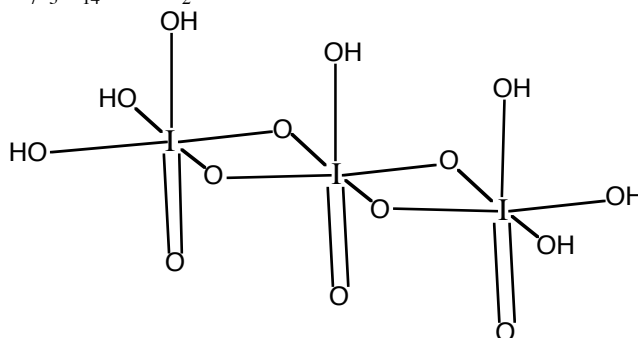
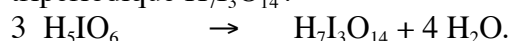
(méta)periodique (mésoperiodique) orthoperiodique

Ces espèces hydratées sont des polyacides, et forment des sels stables par déprotonation :



* ou « diagramme de Latimer »

On trouve enfin des acides et anions polymériques, dont la formation peut se comprendre comme une réaction de condensation des espèces hydratées. Par exemple, l'acide triperiodique $H_7I_3O_{14}$:



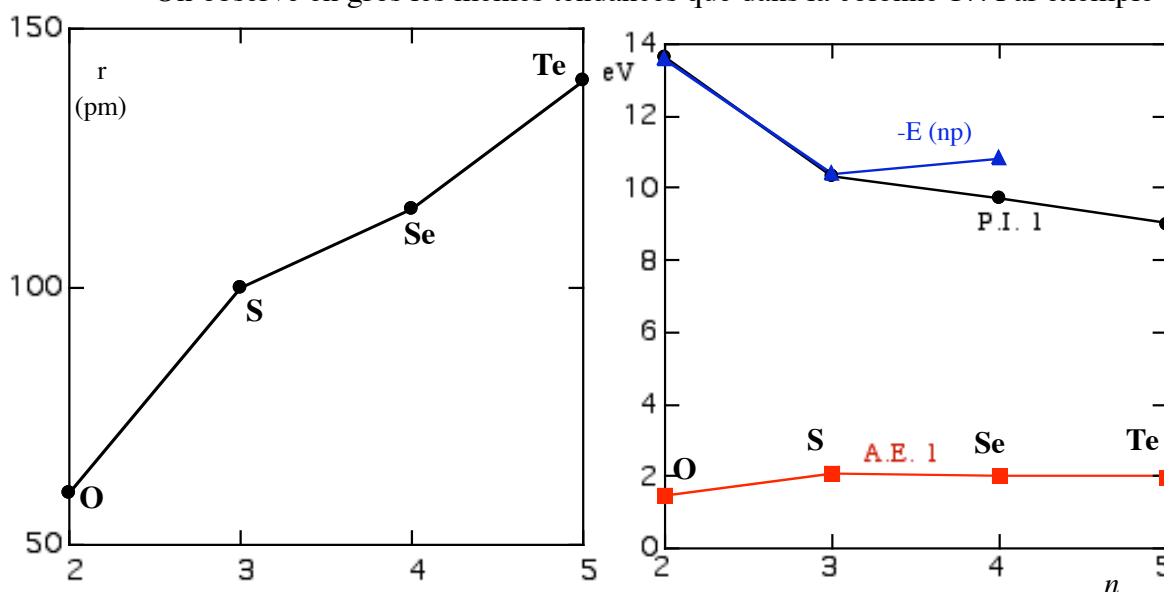
La nomenclature de ces composés est obscure et confuse, mais leur chimie est intéressante.

II.C. Colonne 16 : les Chalcogènes

Les éléments de la colonne 16 se caractérisent par une configuration électronique fondamentale $(ns)^2(np)^4$, soit 6 électrons de valence. On traitera surtout l'oxygène ($[He] (2s)^2(2p)^4$) et le soufre ($[Ne] (3s)^2(3p)^4$); les propriétés du sélénium ($Se, [Ar] (4s)^2(4p)^4$) et du tellure ($Te, [Kr] (5s)^2(5p)^4$) sont assez différentes. Le polonium ($Po, [Xe] (6s)^2(5d)^{10}(4f)^{14} (6p)^4$) est un métal radioactif.

II. C.1. Propriétés atomiques

On observe en gros les mêmes tendances que dans la colonne 17. Par exemple :



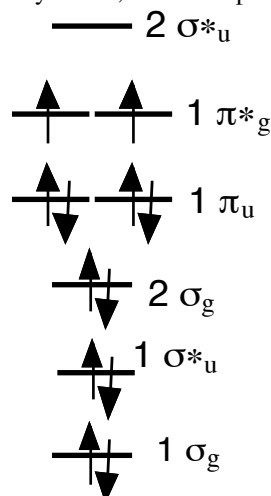
II.C.2. L'élément oxygène : O_2 et O_3

II.C.2.a O_2 triplet et O_2 singulet

Le diagramme d'OM du dioxygène est semblable à celui du difluor. Il n'y a bien sûr que 16 électrons de valence; la configuration fondamentale de O_2 est par conséquent : ... $(1\pi_u)^4(1\pi_g^*)^2(2\sigma_u^*)^0$ (ordre de liaison ou O.L. = $(8-4)/2 = 2$).

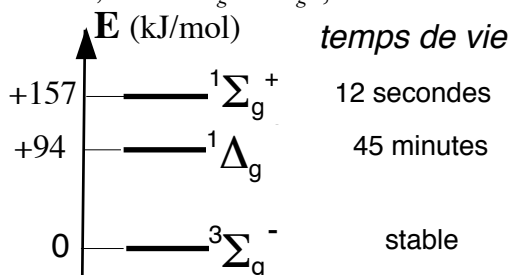
L'application de la règle de Hund aboutit à représenter deux électrons célibataires au niveau $1\pi_g^*$, plutôt que de les appairer. Cela devrait correspondre à une valeur du spin total $S = 2 \times 1/2 = 1$ ("triplet" de spin: $2S+1 = 3$)

Un traitement complet des interactions électroniques aboutit effectivement à montrer que l'état fondamental est un état triplet; le terme spectroscopique correspondant est noté $^3\Sigma_g^-$ (attention: le “ - ” fait partie de l'étiquette de symétrie, il ne note pas une charge!)



La théorie des O.M.s prévoit donc un spin non nul dans l'état fondamental, donc un comportement paramagnétique, qui est confirmé par l'expérience. On notera que la structure de Lewis $\text{O}=\text{O}$ ne permet pas de justifier ce comportement.

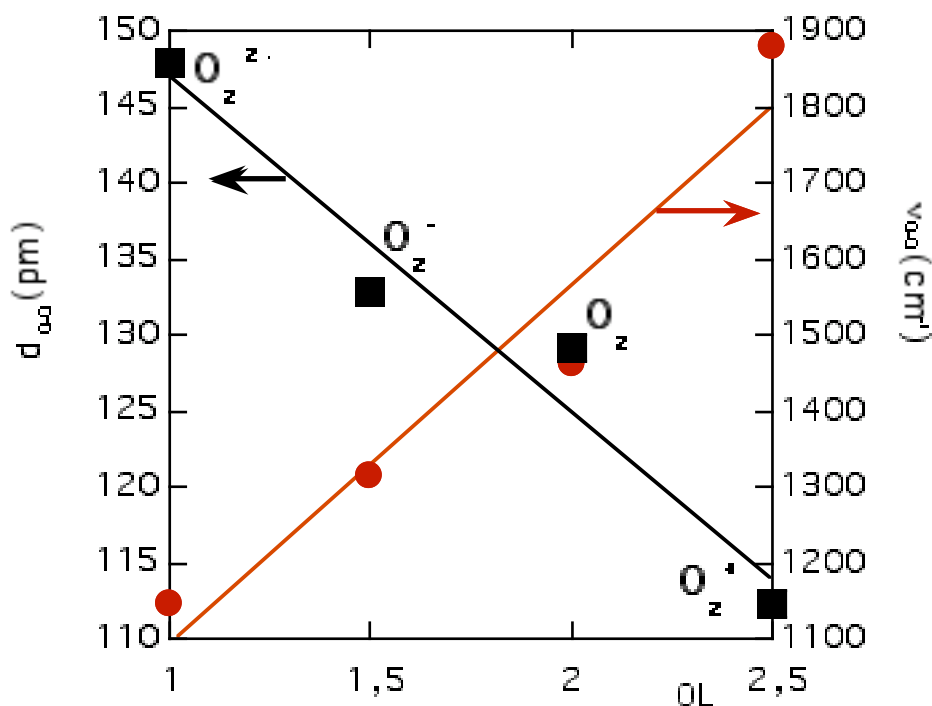
Toutefois, ce terme ne rend compte que de 3 microétats, alors qu'il doit y en avoir 6 (6 possibilités de disposer 2 électrons indiscernables dans 4 spinorbitales). Il y aura donc des *termes excités*, notés $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$, issus de la même configuration.



Ces états excités sont métastables : ils finissent par relaxer en oxygène triplet, mais le processus est assez lent pour qu'on puisse étudier leur réactivité. Certaines réactions chimiques (eau oxygénée + hypochlorite) produisent de l'oxygène singulet, oxydant fort. Cette espèce joue aussi un rôle important dans les processus de vieillissement (aussi bien pour les matériaux organiques que dans le métabolisme cellulaire).

II.C.2.b Ions dérivés de O_2

Les espèces $(\text{O}_2)^+$ (cation dioxygényle), $(\text{O}_2)^{\cdot -}$ (ion **superoxyde**), et $(\text{O}_2)^{2-}$ (ion **peroxyde**) sont connues. Dans tous les cas, l'OMHO est la $1\pi_g^*$; dans la série $(\text{O}_2)^+$, O_2 , $(\text{O}_2)^{\cdot -}$, $(\text{O}_2)^{2-}$, elle contient respectivement 1, 2, 3 et 4 électrons, et l'ordre de liaison vaut 2,5, 2, 1,5, 1, respectivement. L'indice de liaison est négativement corrélé à la longueur de liaison (plus la liaison est forte, plus elle est courte) et positivement à l'énergie vibrationnelle mesurée par $\nu_{\text{O-O}}$ (plus la liaison est forte, plus elle vibre à haute énergie) :

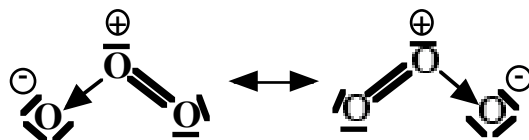


II.C.2.c L'ozone, O_3

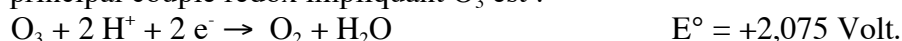
L'ozone est un gaz bleu, diamagnétique (pas d'électrons célibataires), dont l'odeur caractéristique est détectable dès 0,01 ppm dans l'atmosphère. Cette molécule possède un $\Delta_{formation}G^\circ$ très positif (+163,2 kJ/mol) et est donc thermodynamiquement instable : à l'équilibre, la réaction de décomposition spontanée de l'ozone $2 O_3 \rightarrow 3 O_2$ (triplet) doit donc être extrêmement déplacée à droite. Mais la cinétique de cette réaction est lente et l'ozone est donc *métastable*. Une fois formé, par exemple par voie photochimique dans la haute atmosphère, il peut subsister longtemps. Il joue un rôle important dans la protection contre le rayonnement ultra-violet : la molécule de O_3 absorbe en effet fortement la lumière entre 220 et 290 nm.

Par contre, certaines espèces comme le radical ClO peuvent agir comme catalyseurs de la décomposition de O_3 ; elles fournissent une nouvelle voie, plus rapide, de destruction de l'ozone atmosphérique.

Cette molécule est isoélectronique à $(NO_2)^-$ (18 e.v., cf. infra, § II.D), et partage sa géométrie coudée. On ne peut représenter sa structure de Lewis qu'au moyen de formes de résonance :



Chimiquement, il s'agit d'un oxydant très fort. L'ion ozonure (O_3^-) existe, mais est instable. Le principal couple redox impliquant O_3 est :



II.C.3. Les oxydes

L'oxygène est susceptible de réagir avec presque tous les éléments du tableau périodique pour former des oxydes. Les propriétés de ces composés sont variées; certains sont

étudiés dans d'autres paragraphes du présent chapitre. On ne mentionnera ici que quelques grands principes de classification.

II.C.3.a Classification suivant la nature de la liaison

Oxydes

1 H						2 He
3 Li	4 Be	Moléculaires				10 Ne
11 Na	12 Mg	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F
19 K	20 Ca	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl
37 Rb	38 Sr	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br
55 Cs	56 Ba	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I
		81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At
						18 Ar
						36 Kr
						54 Xe
						86 Rn

Ioniques **Polymériques**

Avec les éléments les plus électronégatifs du tableau périodique, l'oxygène donne des édifices moléculaires de taille limitée, à liaison covalente. Avec les éléments les plus électropositifs, la liaison est ionique : on a formation d'un cation (1 ou 2 +) de l'élément électropositif, et généralement d'un anion oxyde O^{2-} . Cations et anions donnent des empilements tridimensionnels, souvent cristallins.

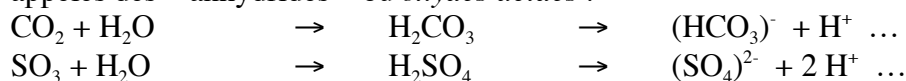
Entre ces deux comportements limites, il existe un classe d'oxydes « polymériques » où des liaisons partiellement covalentes, X-O-X, permettent la constitution d'un réseau potentiellement infini. Le « branchement » de l'élément X dépendra de sa valence : le silicium (Si), de valence 4, forme une grande variété d'oxydes polymériques.

II.C.3.b. Classification selon la réactivité

L'anion oxyde O^{2-} est une base très forte. Les oxydes qui le contiennent donnent donc, au contact de l'eau, des solutions très basiques et sont évidemment appelés *oxydes basiques* :

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2 Na^+ + 2 OH^-$$

Par contre, beaucoup d'oxydes covalents moléculaires sont susceptibles de fixer une (ou plusieurs) molécules d'eau pour donner un acide. Ces oxydes sont traditionnellement appelés des « anhydrides » ou *oxydes acides*.



Certains oxydes acides jouent un rôle important dans la chimie atmosphérique. Les pétroles bruts contiennent des quantités non négligeables de soufre dont la combustion donne des « SOx » (SO_2 et/ou SO_3). Le dégagement de ces oxydes de soufre dans l'atmosphère est à l'origine des pluies acides. Pour limiter le phénomène, une désulfuration des bruts de plus en plus sévère est imposée avant leur utilisation pour la fabrication de fiouls et carburants.

Certains oxydes sont *amphotères* : ils se comportent comme des acides en présence de réactifs basiques, et réciproquement ; on se reportera au § I.C.2.b pour le cas de l'oxyde d'aluminium ou alumine, Al_2O_3 .

Il existe enfin des *oxydes neutres* dont la dissolution n'aboutit ni à la formation de H^+ , ni de OH^- . Un exemple : le monoxyde de carbone, CO .

II.C.4. L'eau (et l'eau oxygénée).

II.C.4.a Propriétés physiques et chimiques

La molécule d'eau possède un grand nombre de propriétés remarquables, qui la distinguent d'autres petites molécules comparables.* Certaines, comme les points de fusion et d'évaporation élevés (l'eau liquide existe sur une large gamme, couvrant les températures typiques à la surface de la terre), sont indispensables à l'existence de la vie. Le § I.C.1 présente une discussion comparative des propriétés de l'eau et de solvants apparentés. On peut ajouter ici une brève mention des *propriétés de ligands* des molécules d'eau: ces molécules, en tant que bases de Brønsted, forment des liaisons datives (*liaisons de coordination*) avec de nombreux cations métalliques, y compris les cations de métaux de transition. On les appelle alors des *ligands aqua*. En milieu aqueux, ces ligands aqua sont évidemment facilement disponibles et les cations métalliques seront pour la plupart présents sous forme d'*ions complexes*, comme indiqué au § I.C.2.a.

II.C.4.b. L'eau oxygénée, H_2O_2

Structure de Lewis: $H-\underline{\underline{O}}-\underline{\underline{O}}-H$. L'oxygène s'y trouve au D.O. -I, comme dans les peroxydes.

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



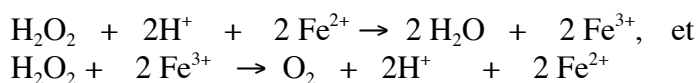
Il existe un autre couple redox où H_2O_2 joue le rôle de réducteur:



(p.ex. l'eau oxygénée réduit l'ion permanganate en solutions acides)

On voit donc que la dismutation de l'eau oxygénée selon : $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ est thermodynamiquement favorable. Mais elle est cinétiquement lente et les solutions même concentrées d'eau oxygénée peuvent être conservées assez longtemps.

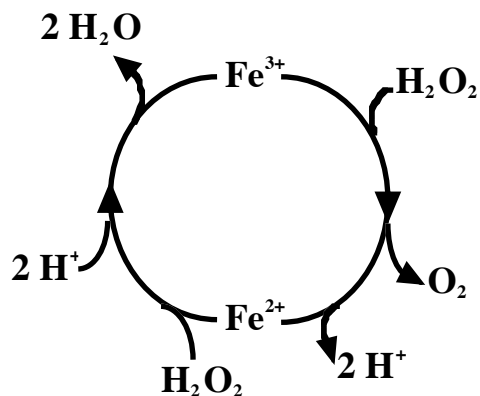
L'adjonction de certains cations (ex. Fe^{2+} ou Fe^{3+}) pouvant participer à des couples redox accélère considérablement la décomposition. En effet, le couple Fe^{3+} / Fe^{2+} a un potentiel standard de 0,77V ; les deux réactions suivantes sont donc thermodynamiquement favorables :



La somme de ces deux réactions ou *équation-bilan* s'écrit simplement :

$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$. Les ions du fer n'interviennent donc pas dans le bilan réactionnel. Ils jouent le rôle de *catalyseur* de la décomposition de l'eau oxygénée. Ce rôle peut être visualisé en écrivant le *cycle catalytique* correspondant :

* On en trouvera une liste sur le site internet : <http://www.sbu.ac.uk/water/>, qui recense pas moins de 38 « anomalies de l'eau ».

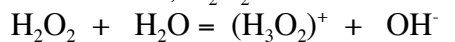


L'eau oxygénée a aussi des propriétés acido-basiques. C'est un acide faible en solution aqueuse :



L'ion HO_2^- est appelé hydroperoxyde. En milieux très basiques (NH_3 liquide pur), on peut aller jusqu'au peroxyde $(\text{O}_2)^{2-}$ (cf. supra §II.C.2.b).

Inversement, H_2O_2 est une base beaucoup plus faible que l'eau et la réaction envisageable :



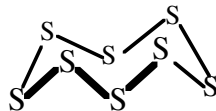
est entièrement déplacée à gauche.

II. C. 5 Le soufre et ses composés.

Les composés du soufre présentent bien sur un parallélisme avec ceux de l'oxygène, mais aussi des différences significatives.

II.C.5.a Le soufre élémentaire.

Par analogie avec le dioxygène, on pourrait imaginer une molécule diatomique S_2 présentant un diagramme d'OMs assez semblable. Cette espèce existe en effet à l'état gazeux, mais les formes ordinaires du soufre, solides à T.A., sont basés sur différents arrangements cristallins de *cyclo-S₈* formant un "cycle-couronne":



(les paires électroniques libres ne sont pas dessinées pour la simplicité du schéma)

Le soufre possède une grande quantité d'allotropes, c.a.d. de formes cristallines différentes. Les formes α , β et γ sont basées sur l'empilement de *cyclo-S₈*. La forme ϵ contient des *cyclo-S₆* ; dans d'autres formes, on connaît des *cyclo-S₇*, *cyclo-S₁₂*, *cyclo-S₁₈*, *cyclo-S₂₀* et même les "polycaténasoufres", chaînes potentiellement infinies d'atomes de soufre disposés en hélice (S_∞). Le soufre liquide contient d'autres espèces encore.

II.C.5.b Les sulfures

Le soufre peut remplacer l'oxygène dans un grand nombre de composés (cf. chimie organique). Notamment, il forme avec les métaux des sulfures polymériques ou ioniques. Les sulfures ioniques, analogues aux oxydes de même type (c.a.d. contenant l'ion S^{2-}), sont prédominants, mais il existe aussi des polysulfures (contenant S_4^{4-} , S_5^{2-} , S_6^{2-} ... alors que dans la chimie des oxydes seules existent les espèces O_2^{2-} et O_2^-).

Le sulfure d'hydrogène, H_2S , est l'analogue de l'eau. Toutefois, la différence d'électronégativité entre H et S est plus faible qu'entre H et O; la liaison est donc moins polaire, par conséquent H_2S est un moins bon donneur de liaisons Hydrogène. Le point de fusion de H_2S est seulement de $-85,6^\circ\text{C}$, son point d'ébullition de $-60,3^\circ\text{C}$; sa viscosité et sa constante diélectrique sont nettement plus faibles que celles de l'eau. En solution aqueuse, ce

composé est un acide faible et un réducteur assez faible (couple S élémentaire/H₂S: E° = -0,48 V). A l'état gazeux, il est extrêmement toxique (comparable à HCN).

Le disulfure d'hydrogène, H₂S₂, analogue de H₂O₂, n'est pourtant pas un oxydant fort: la 1/2 réaction H₂S₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → 2 H₂S a un E° = -0,52 V.

Des polysulfanes, H₂S_n, avec n = 2...8, ont été préparés. Ce sont des liquides assez réactifs, quoique beaucoup plus stables que d'éventuels analogues oxygénés.

La caténation

Nous avons vu la tendance du soufre à former des chaînes -S-S-S-... éventuellement refermées en cycles, tendance qui n'existe pas pour l'oxygène. Ce phénomène, appelé *caténation*, est plus généralement caractéristique du "coin inférieur gauche" du bloc p. Il peut être mise en rapport avec l'enthalpie de liaison correspondant à la formation d'une liaison interatomique simple (kcal/mol):

C-C 356	N-N 167	O-O 144	F-F 158
Si-Si 226	P-P 209	S-S 226	Cl-Cl 242

Les éléments donnant lieu à la caténation sont indiqués en gras. Le chlore ne présente pas ce phénomène ; par contre, il existe pour les halogènes plus lourds. Par exemple, on a obtenu des sels des polycations (I₃)⁺ et (Br₃)⁺. Le sélénium, situé en-dessous du soufre, donne une variété encore plus grande que celui-ci d'espèces *cyclo* et *caténa*.

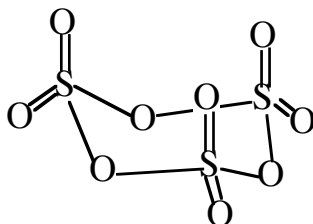
L'explication classique de ce phénomène est la suivante : lorsque les petits éléments à faible rayon covalent, comme l'oxygène, forment une liaison simple, les paires électroniques libres subsistant sur chaque partenaire se trouvent trop rapprochées l'une de l'autre ; il en résulte une interaction électrostatique défavorable, qui déstabilise la liaison.

II.C.5.c Les oxydes de soufre

Théoriquement, on pourrait s'attendre à une série de composés aux D.O.s variant de +I à +VI. En fait, tous ne sont pas représentés (on peut comparer avec le § II.B.4.a, composés halogènes/oxygène).

S₂O et SO existent mais sont instables (ils se décomposent respectivement en quelques jours, et moins d'une seconde). Les oxydes de soufre les plus significatifs sont SO₂ (anhydride sulfureux, D.O. +IV) et SO₃ (anhydride sulfurique, D.O. +VI). La combustion du soufre s'arrête normalement à SO₂; en présence d'un catalyseur (fil de platine, oxyde de vanadium supporté), il est possible d'oxyder SO₂ en SO₃ par le dioxygène. La réaction de ce dernier composé avec l'eau fournit alors l'acide sulfurique.

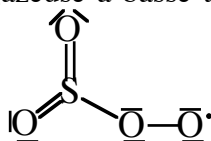
SO₃ est monomérique à l'état gazeux; à l'état solide, la forme principale est le SO₃ γ, en fait un trimère cyclique dont la formule devrait s'écrire S₃O₉ :



La forme “ β -SO₃” consiste quant à elle en chaînes hélicoïdales de formule HO(SO₂O)_xH, où x peut valoir jusqu’à 100 000. On comparera ce polymère linéaire au caténa-soufre.

SO₄ peut être préparé en phase gazeuse à basse température; c’est un radical peroxy

très instable, où le soufre est au D.O. +V:

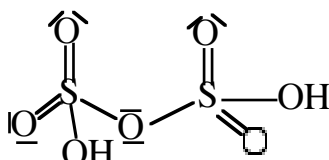


II.C.4.d. Oxacides du soufre

Les acides sulfurique, H₂SO₄ (D.O. +VI), et sulfureux, H₂SO₃ (D.O. +IV), sont bien connus. H₂SO₄ est l’acide fort le plus largement utilisé dans l’industrie. H₂SO₃ n’existe pas à l’état pur, mais ses sels, les sulfites, sont répandus. Les hydrogénosulfates et hydrogénosulfites sont aussi fréquents.

Outre ces deux composés, les oxacides de soufre montrent une plus grande variété que les oxydes :

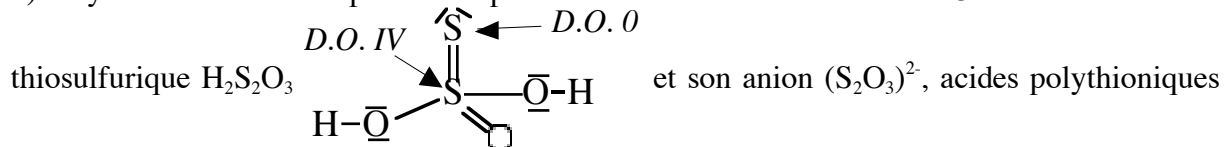
- 1) Il existe des oxacides de soufre polymériques, notamment l’acide disulfurique H₂S₂O₇ (D.O. +VI) :



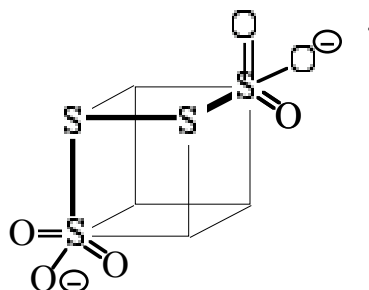
lequel peut être vu comme résultat d’une dimérisation par olation (cf. §I.C.3) de l’acide (mono)sulfurique. Suivant le même modèle, on connaît les bases conjuguées d’acides de degré de polymérisation plus élevé: trisulfate (S₃O₁₀)²⁻, pentasulfate (S₅O₁₆)²⁻...

- 2) On connaît des acides comprenant des ponts peroxy : acide peroxy(mono)sulfurique (OOSO₃)²⁻ ou (SO₅)²⁻ acide peroxydisulfurique (O₃SOOSO₃)²⁻ ou (S₂O₈)²⁻, tous deux au D.O. +VI.

- 3) Il y a aussi des acides présentant plusieurs atomes de soufre à des D.O.s différents : acide



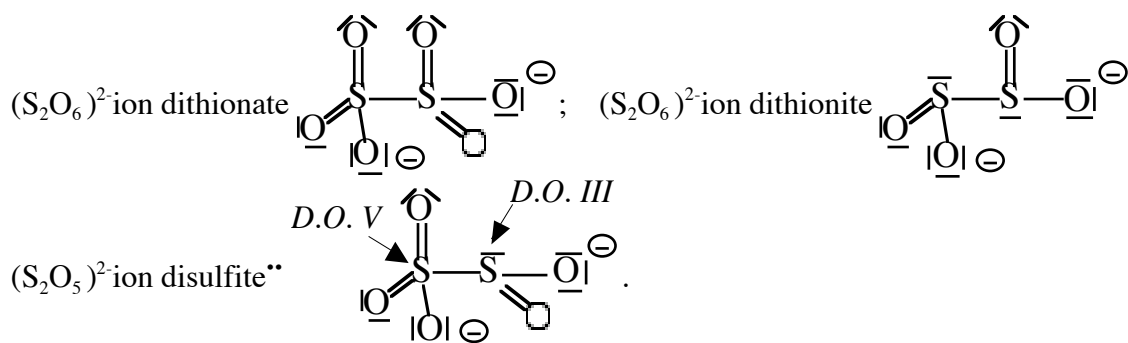
H₂S_{n+2}O₆ ; ces derniers peuvent être vus comme des chaînes polysulfures oxydées aux deux extrémités. A titre d’exemple, la structure de l’ion tétrathionate (S₄O₆)²⁻ est illustrée ci-dessous:



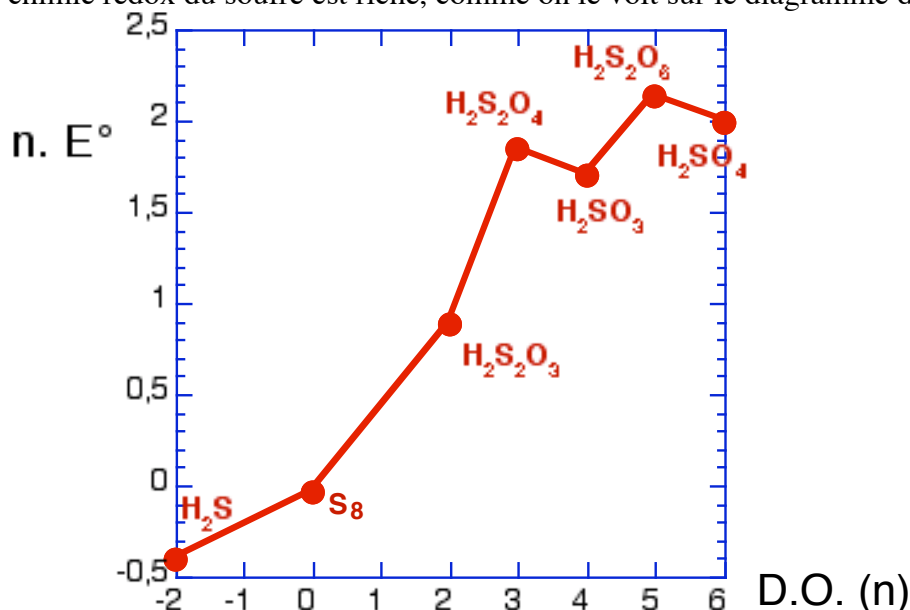
Le couple rédox: (S₄O₆)²⁻ + 2 e → 2 (S₂O₃)²⁻ est souvent employé en chimie analytique.

- 4) Comme l’exemple précédent l’indique, la possibilité de liaisons directes S-S contribue à la variété de la chimie du soufre :

* NB : La structure cubique dessinée en surimpression n’est qu’une aide à la visualisation en 3 dimensions.



La chimie redox du soufre est riche, comme on le voit sur le diagramme de Frost :



II.C.5.e. Nitrures de soufre

Le composé S_4N_4 est connu depuis 1835. Sa structure est cyclique, alternant atomes de soufre et d'azote : . L'écriture de la structure de Lewis correspondante est un casse-tête bien connu (essayez).

On a découvert depuis 1975 qu'il existe un grand nombre de nitrures de soufre, de formule générale S_xN_y , dont certains sont supraconducteurs. L'étude de ces composés a dès lors connu un regain d'intérêt considérable.

II.D. Colonne 15: l'azote et le phosphore.

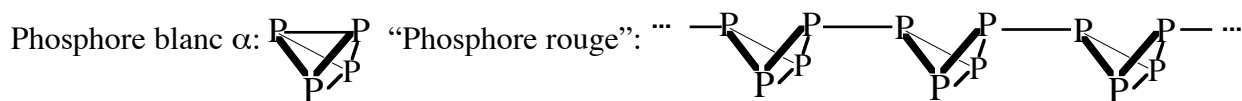
II. D.1 Les éléments

L'azote élémentaire existe sous forme de diazote. La configuration électronique fondamentale du diazote est $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_g)^2$, avec inversion des niveaux σ et π par rapport au dioxygène. Cela correspond à une triple liaison $N\equiv N$, laquelle est particulièrement stable (946 kJ/mol), et notamment plus stable que trois liaisons simples N-N (cf. § "caténation"). C'est pourquoi le diazote est très difficile à activer; certaines bactéries sont capables de fixer l'azote atmosphérique dans la matière organique, mais elles sont rares. Les

** contrairement à ce que son nom suggère, ce n'est pas un simple dimère de l'ion sulfite.

chimistes organométalliciens essayent actuellement de réaliser des complexes métalliques capables d'effectuer l'activation de l'azote en conditions ambiantes.

Au contraire, le phosphore préfère former trois liaisons simples*, ce qui résulte en des structures plus complexes :



solide blanc cireux ,

manipulation dangereuse

1,823 g.cm⁻³, T_{fus} = 44,1°C

(ignition spontanée à 35°C sous air)

solide rouge, friable, amorphe, moins réactif

2,16 g.cm⁻³, T_{fus} = 600°C.

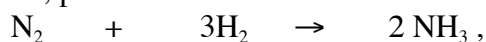
Le phosphore α donne lieu au phénomène de "phosphorescence": il s'agit d'une chimiluminescence (bleu-vert) due sans doute à certains produits d'oxydation de la molécule P₄ gazeuse.

Tout comme le soufre, le phosphore solide possède de nombreux allomorphes. Le "phosphore violet de Hittorf" est un polymère de structure très complexe contenant des cycles à 5 phosphores. Les "phosphores noirs", formes thermodynamiquement les plus stables, ont des structures covalentes polymériques tridimensionnelles (T_{éb} = 610°C).

II. D.2. Hydrures

II. D.2.a Hydrures d'azote

L'hydrure le plus connu est évidemment l'ammoniac, NH₃. Cette molécule est à la base de la chimie industrielle de l'azote. L'ammoniac est synthétisé, depuis la guerre de 1914-18, par réaction entre les éléments constitutifs:

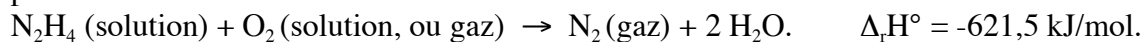


en conditions sévères de température et pression, et en présence de catalyseurs inorganiques complexes.

Nous avons discuté plus haut les propriétés physiques de l'ammoniac, et ses propriétés de solvant non-aqueux (§ I.C.1).

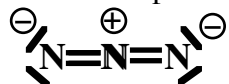
Il existe une vingtaine d'autres hydrures d'azote. Le seul qui soit important à l'heure actuelle est l'*hydrazine*, N₂H₄ (H₂N-NH₂), métastable. T_{fus} = 2°C, T_{éb} = 113,5°C, $\rho_{25^\circ\text{C}}$ = 1,00, viscosité $\eta_{25^\circ\text{C}}$ = 0,9 centipoise, $\epsilon_{r(25^\circ\text{C})}$ = 52, moment dipolaire: 1,85 Debye... propriétés très comparables à celles de l'eau.

Les usages de l'hydrazine sont basés pour une bonne part sur ses propriétés de réducteur, notamment sa réaction très exothermique avec le dioxygène, fournissant des produits non nocifs:



L'hydrazine est utilisée pour la synthèse de carburants pour fusée, ou encore pour l'élimination de traces d'oxygène en solution.

On peut finalement signaler HN₃, dont la base conjuguée, (N₃)⁻, l'ion azide ou azoture



, est un réactif très employé. Ses sels se décomposent de façon explosive s'ils sont activés : ex. NaN₃ → Na + 3/2 N₂. Cette réaction est utilisée pour le gonflage rapide des airbags.

* Energie d'une liaison triple : 490 kJ/mol ; énergie d'une liaison simple : environ 200 kJ/mol.

II. D.2.b Hydrures de phosphore

La molécule homologue à l'ammoniac, PH_3 , s'appelle la phosphine. C'est un produit fort antipathique, extrêmement toxique, inflammable, et à l'odeur d'ail.

Tout comme dans l'ammoniac, on peut remplacer les hydrogènes par des groupements organiques : R-PH_2 , R_2PH , R_3P . Toutes ces phosphines substituées possèdent un doublet électronique sur le phosphore et sont donc de bons ligands (cf. Ch. III). Ils jouent un rôle très important en chimie organométallique.

On ne connaît au moins 85 autres composés phosphore/hydrogène, mais la plupart sont très instables, y compris P_2H_4 , analogue de l'hydrazine.

II. D.3. Oxydes, oxacides

Les éléments de la colonne 15 ont 5 électrons de valence. Toute molécule monomérique obtenue par combinaison avec l'oxygène doit donc avoir un électron célibataire, comme pour les halogènes.

II. D.3.a Oxydes et oxacides d'azote.

De nombreux phénomènes de décomposition/disproportionation sont observés parmi ces composés.

D.O. + I

Oxyde : inconnu

Oxacide : $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (HON=NOH), acide **hyponitieux**

Base conjuguée : $(\text{N}_2\text{O}_2)^{2-}$, anion hyponitrite.

L'oxydation biologique de l'ammoniac semble impliquer la succession : $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{OH}$ (hydroxylamine) $\rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow (\text{NO}_2)^{2-}$ (nitrite).

L'oxyde nitreux, N_2O , contient quant à lui deux atomes d'azote non-équivalents :

$\overset{\text{D.O. 0}}{\text{N}} \equiv \overset{\text{D.O. II}}{\text{N}} \rightarrow \overset{\ominus}{\text{O}}$ (linéaire). C'est le plus ancien anesthésique connu (gaz hilarant). Il se décompose à haute température en $\text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$.

L'espèce nitroxy, HNO , peut être préparée en phase gazeuse, mais se décompose rapidement en $1/2 \text{N}_2\text{O} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$.

D.O. + II

Oxyde : NO, oxyde nitrique

Oxacide : inconnu.

NO est la molécule radicalaire stable la plus simple connue. Elle est isoélectronique à $(\text{O}_2)^+$ et possède donc un ordre de liaison = 2,5. A l'état liquide (-152°C), elle dimérise partiellement. A l'état gazeux, NO est facilement oxydé en NO_2 par l'oxygène de l'air.

D.O. + III

Oxyde : N_2O_3 (instable)

Oxacide : (HNO_2 , acide nitreux) : inconnu à l'état pur, $\text{pK}_a=3,35$ en solution.

Base conjuguée : $(\text{NO}_2)^-$, anion nitrite.

N_2O_3 existe à l'état liquide jusqu'à -100°C . A l'état gazeux, il se dismute rapidement en $\text{NO} + \text{NO}_2$.

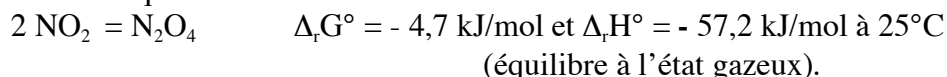
Les nitrites, utilisés comme antibactériens dans l'industrie alimentaire, sont toxiques, surtout pour les personnes sensibles. L'interconversion nitrite/nitrate est un élément essentiel du cycle de l'azote dans la biosphère (bactéries nitrifiantes/dénitrifiantes).

D.O. + IV

Oxyde : NO_2 , dioxyde d'azote

Oxacide : inconnu

Le dégagement de NO₂ dans une réaction chimique est manifesté par des vapeurs rousses d'odeur caractéristique. Cette molécule est radicalaire et se dimérise selon une réaction équilibrée :



A l'état liquide, la réaction est beaucoup plus déplacée à droite. A l'état solide, seul N₂O₄ est détectable.

D.O. +V

Oxyde : N₂O₅ solide déliquescent
Très réactif

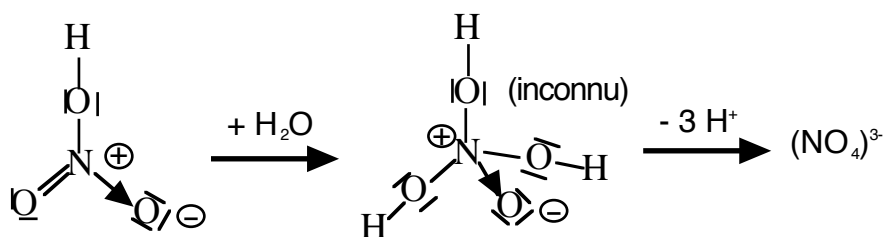
Oxacide : HNO₃, acide nitrique : acide fort
Base conjuguée : (NO₃)⁻, anion nitrate.

“N₂O₅” à l'état solide est en fait ionique : (NO₂)⁺(NO₃)⁻. La forme moléculaire existe en solution non aqueuse et à l'état gazeux (mais dans ce cas se décompose rapidement en NO₂ + O₂ + NO).

L'acide nitrique est un produit industriel important (engrais, explosifs). Pur, il constitue un solvant non aqueux intéressant, mais il est généralement utilisé sous forme de solutions aqueuses très concentrées.

Les nitrates oxydent la matière organique de façon parfois très violente (et aussi l'ion ammonium dans NH₄NO₃, réaction à l'origine de nombreux accidents industriels).

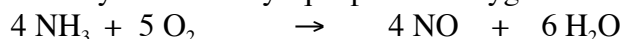
Signalons qu'on connaît un acide de formule HNO₄; il ne s'agit bien sûr pas d'un composé de l'azote au D.O. +VI, mais d'un composé peroxy (acide peroxonitrique) assez instable. Enfin, les sels “orthonitrates” contiennent l'anion (NO₄)³⁻, qui peut être vu comme le résultat d'une extension de coordination par rapport à (NO₃)⁻ (cf. periodates, §II.B.4.b,ii) :



Chimie industrielle des oxydes et oxacides d'azote

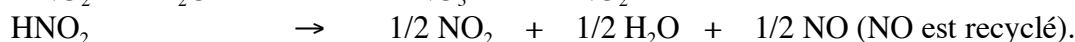
L'ammoniac (cf. supra pour la synthèse) est utilisé comme matière première pour la synthèse d'acide nitrique et de nitrates en plusieurs étapes :

1. Oxydation catalytique par le dioxygène



Il est nécessaire d'utiliser un catalyseur (toile de platine, Pt-Rh) et de travailler dans des conditions sévères de température (850°C) pour obtenir le produit souhaité.

2. Dismutation de NO₂ en phase aqueuse.

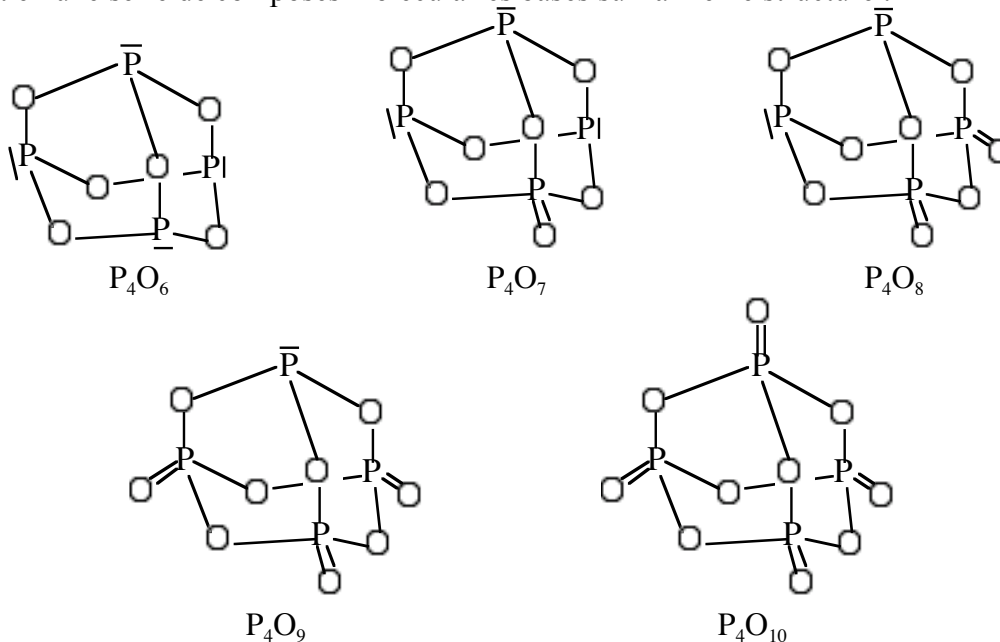


Actuellement, le problème essentiel posé par les oxydes d'azote (“NOx”) est leur élimination des gaz industriels (procédés “DÉNOx”) et des gaz d'échappement, de préférence en les transformant en N₂ (inoffensif). Pour ce faire, on peut utiliser un agent réducteur (NH₃ dans les procédés “SCR”, CO et hydrocarbures imbrûlés dans les pots catalytiques) ou parfois envisager la décomposition directe en les éléments constituants.

* exercice : suivez l'évolution du D.O de l'azote dans toutes ces réactions.

II.D.3.b Oxydes et oxacides de phosphore

La variabilité est beaucoup moins considérable en termes d'état d'oxydation. La molécule PO existe, notamment dans les nuages interstellaires, mais les seuls composés chimiquement significatifs impliquent le phosphore aux D.O.s +III et +V. Les oxydes se rangent en une série de composés moléculaires basés sur la même structure :



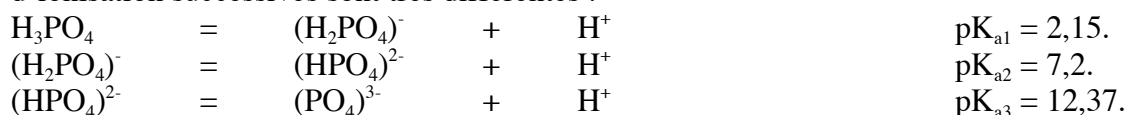
(on peut comparer avec S_3O_9 , cf. supra)

P_4O_{10} , généralement (et improprement) appelé P_2O_5 , ou anhydride phosphorique, est un agent de dessiccation efficace.

Les oxacides du phosphore présentent une grande diversité :

i) Variabilité du D.O.

L'acide orthophosphorique H_3PO_4 , le plus connu, contient un phosphore au D.O. +V. Il existe à l'état pur. En solution aqueuse, c'est évidemment un triacide; les trois constantes d'ionisation successives sont très différentes :



Aux pH physiologiques (p.ex. 7,4 dans le sang), on aura donc un mélange d'ions dihydrogénophosphate et (mono)hydrogénophosphate.

Notons des différences avec la chimie de l'azote: il n'existe pas d'espèce de coordinence réduite qui correspondrait à HNO_3 ; d'autre part, l'acide phosphorique n'est pas un oxydant fort.

On connaît aussi l'acide phosphoreux ou **phosphonique**, H_3PO_3 ; cette molécule est un diacide en solution aqueuse car l'un des hydrogènes, lié directement au phosphore (D.O. +IV) par une liaison $\equiv P-H$, n'est pas ionisable. Enfin, l'acide hypophosphoreux, ou **phosphinique**, H_3PO_2 , est un monoacide et le phosphore y est au D.O. +III.

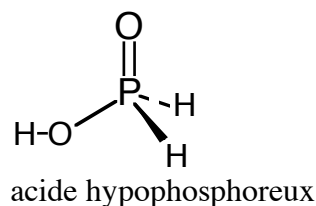
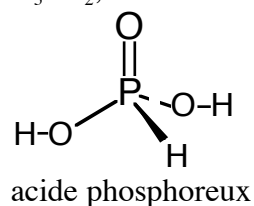
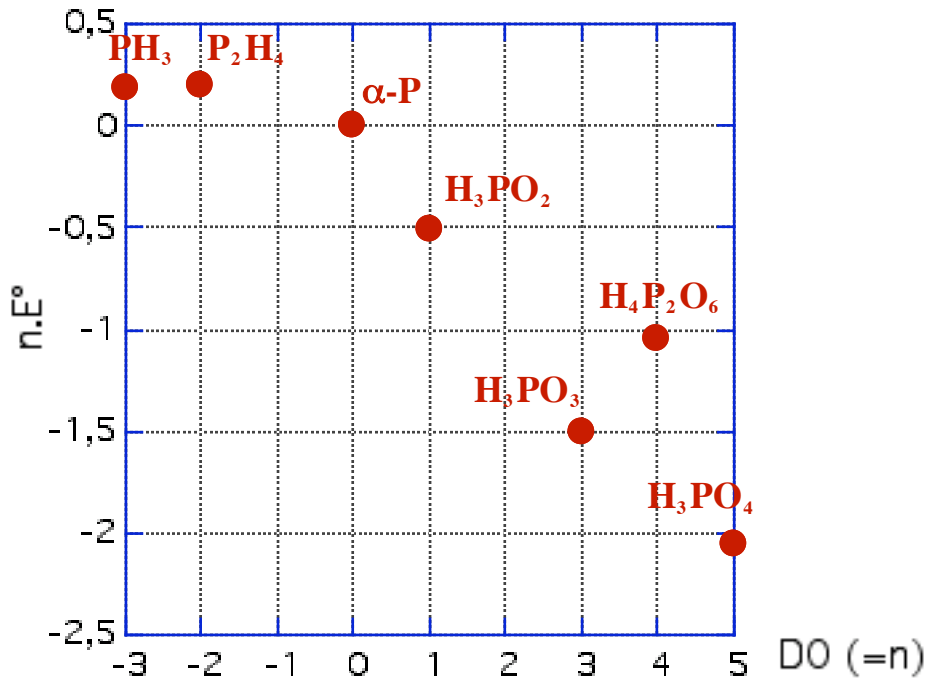


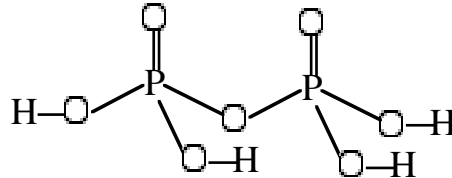
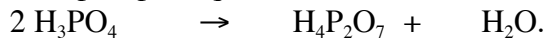
Diagramme de Frost du phosphore :



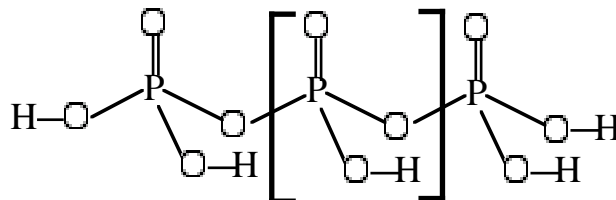
N.B: L'attribution d'un degré d'oxydation négatif au phosphore dans des composés comme PH₃ est discutable car les électronégativités de P et H sont presque égales. L'usage de cette convention est toutefois assez général.

ii) Variabilité de la nucléarité: condensation

L'existence de plusieurs groupes P-OH rend possibles les réactions de condensation. Ainsi, l'acide diphosphorique ou pyrophosphorique H₄P₂O₇ par dimérisation de l'acide orthophosphorique, avec formation d'une liaison "anhydride phosphorique" P-O-P :

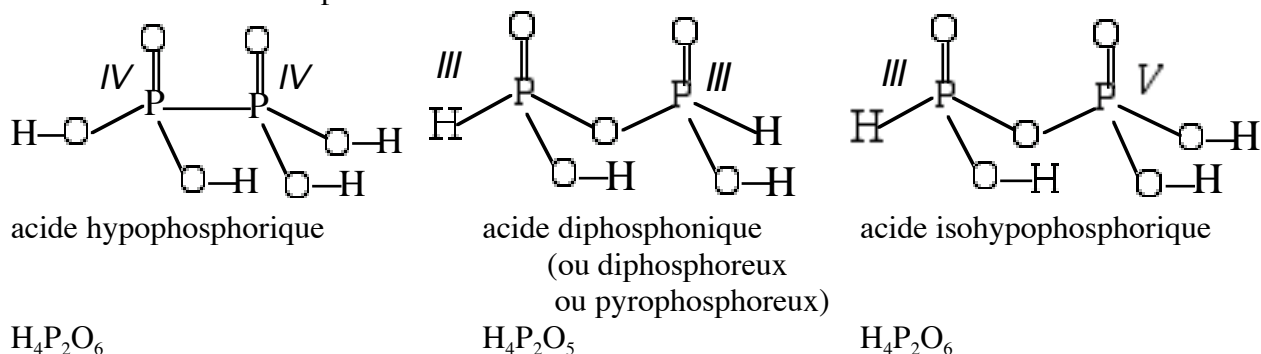


Par condensation d'unités H₃PO₄ supplémentaires, on obtient l'acide triphosphorique H₅P₃O₁₀, puis tous les *acides polyphosphoriques* dont la formule générale peut s'écrire (HO)₂PO - (HPO₃)_{n-2} - OPO(OH)₂ ou H_{n+2}P_nO_{3n+1} :



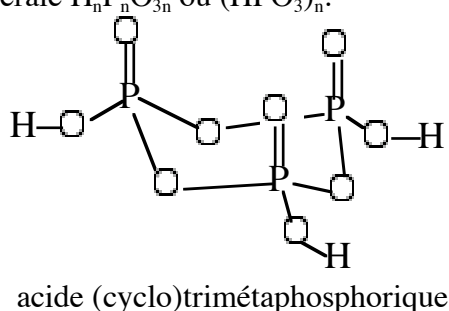
Les groupes P-OH centraux se comportent comme des acides forts (pKa < 2). Il en va de même pour la première acidité des P-OH terminaux. Les polyphosphates sont donc des *polyanions* en solutions aqueuses à pH moyen. C'est pourquoi on les utilise comme échangeurs cationiques, entre autres comme adoucissants des eaux dans les lessives (ils fixent les ions Ca²⁺ et Mg²⁺). Toutefois, ils sont de plus en plus remplacés dans cet usage par les zéolithes, car la libération de polyphosphates dans les aquifères où ils sont hydrolysés en monophosphates aboutit à l'eutrophisation des eaux.

Les deux sources de variabilité citées peuvent se combiner: on peut avoir des entités polymériques qui contiennent à la fois des liaisons P-OH et P-H, mais aussi P-O-P et P-P. Parmi les innombrables possibilités :



iii) Variabilité de la topologie

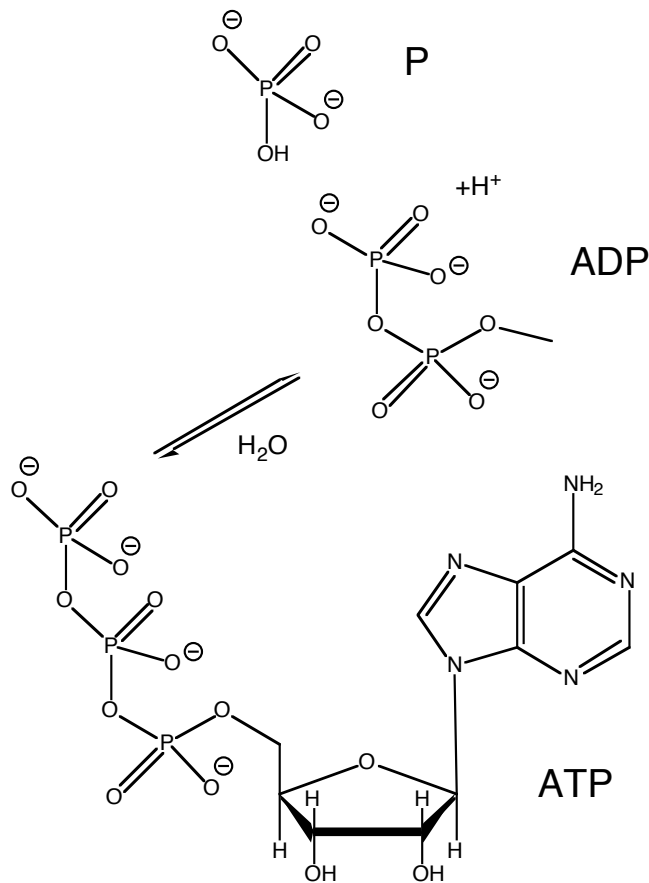
Les polyphosphates cités au § précédent sont linéaires, et parfois appelés *caténa-phosphates*. A partir du triphosphate, on peut réaliser une condensation supplémentaire des deux extrémités de la chaîne, pour obtenir des phosphates cycliques (ou *cyclophosphates* ou *métaphosphates*) de formule générale $H_nP_nO_{3n}$ ou $(HPO_3)_n$:



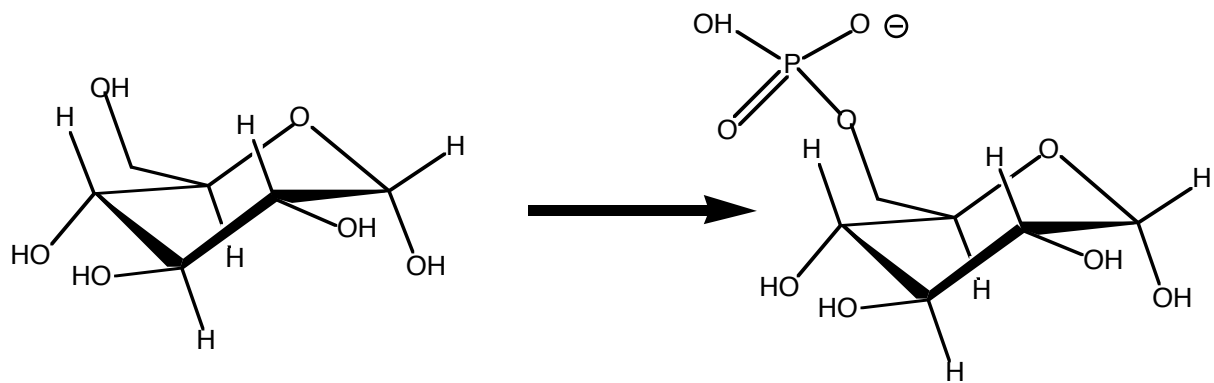
Enfin, les fonctions P-O-H qui subsistent sur les phosphores centraux des métaphosphates peuvent encore se condenser pour donner des structures ramifiées appelées *ultraphosphates*. Chaque phosphore est alors lié à 3 voisins par des liaisons P-O-P, ce qui permet de bâtir des structures tridimensionnelles. Cette chimie est toutefois limitée par l'hydrolyse facile de la liaison P-O-P.

Les phosphates en biochimie

Les groupes P-O-H peuvent se condenser, non seulement entre eux, mais avec des fonctions alcool, pour donner des liaisons P-O-R (esters phosphates, où R est un radical organique). Cette possibilité est largement utilisée en biochimie. L'adénosine triphosphate (ATP) est la "réserve d'énergie" la plus courante des organismes vivants :



Plus généralement, la phosphorylation est une voie fréquente d'activation sélective en biochimie. Elle est réalisée par des enzymes spécialisés.



Phosphorylation du glucose

II.E. Colonne 14: le carbone et le silicium.

II.E.1 Tendances dans le groupe 14

La chimie du silicium, du germanium, de l'étain et du plomb est très différente de celle du carbone. Alors que les propriétés de celui-ci sont strictement celles d'un non-métal, le caractère métallique de ses congénères augmente lorsqu'on descend dans le groupe : l'étain, et particulièrement le plomb, sont clairement métalliques.

- Tous les éléments du groupe, à l'exception du plomb, ont au moins une phase solide présentant la structure diamant. Dans le cas de l'étain, la variété diamant (étain gris) est métastable par rapport à une autre forme (étain blanc) dans laquelle chaque atome d'étain possède 6 voisins (environnement octaédrique fortement déformé). Le plomb présente une structure cubique compacte.
- L'électronégativité décroît du silicium au plomb.
- La tendance à la caténation décroît dans l'ordre $C \gg Si > Ge \approx Sn \gg Pb$, parallèlement à l'énergie de liaison E-E.
- Les liaisons $p\pi-p\pi$, qui jouent un rôle important dans la chimie du carbone, ne jouent qu'un rôle secondaire dans celle de ses congénères. Les homologues des alcènes, $R_2Si=SiR_2$, ne peuvent être isolés que si R est volumineux.
- La coordinence est limitée à 4 pour le carbone, mais elle peut dépasser 4 pour ses congénères en raison de la disponibilité d'orbitales d à partir du silicium.
- Les liaisons multiples $d\pi-p\pi$ jouent un rôle important dans la chimie du silicium (l'angle E-O-E est plus ouvert dans $R_3SiOSiR_3$ que dans ROR ; la trisilylamine, $(H_3Si)_3N$, est plane ; les silanols sont plus acides que les alcools).
- Au degré d'oxydation IV, tous les éléments forment des composés tétraédriques qui peuvent être dédoublés en énantiomères lorsque les quatre substituants sont différents.
- L'état d'oxydation II est de plus en plus stable lorsqu'on descend dans le groupe. C'est l'état le plus stable pour le plomb.
- Au degré d'oxydation II, les composés possèdent une paire libre d'électrons qui peut être stéréochimiquement active ($SnCl_3^-$ est pyramidal).

II.E.2 Comparaison du carbone et du silicium

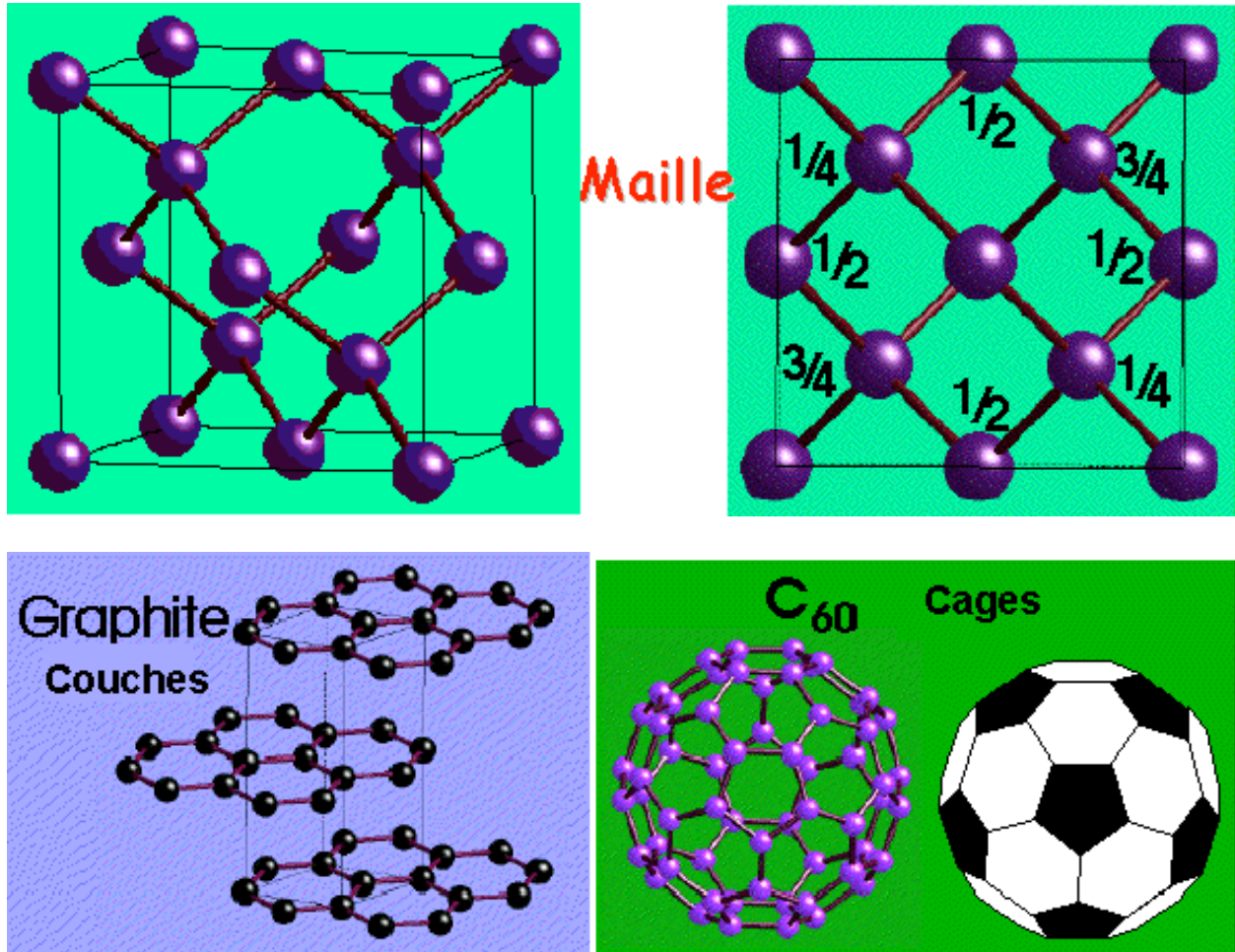
II.E.2.a. Le carbone

Les deux variétés allotropiques communes du carbone, le diamant et le graphite, ont des propriétés très différentes. Le diamant est isolant ; c'est le plus dur des composés connus (utilisation comme abrasif) ; sa durabilité, sa clarté et son indice de réfraction élevé en font une pierre précieuse particulièrement appréciée. Le graphite est conducteur, mou, noir (faible éclat métallique) et n'est pas durable.

Dans le diamant, chaque atome de carbone utilise quatre orbitales hybrides sp^3 pour former quatre liaisons simples (154 pm) avec quatre atomes adjacents disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. Il en résulte une structure covalente tridimensionnelle. Le graphite est constitué de feuillets distants de 335 pm dans lesquels chaque atome de carbone forme trois liaisons (142 pm) avec trois atomes disposés aux sommets d'un triangle équilatéral. Chaque atome de carbone utilise trois orbitales hybrides sp^2 pour former 3 liaisons σ . Les orbitales p perpendiculaires aux feuillets se recouvrent en formant des liaisons π délocalisées. Le diamant est métastable par rapport au graphite dans les conditions normales, mais la transformation est très lente. Le diamant peut être synthétisé à température élevée (1800 °C) et sous pression (70 kbar).

Il existe des variétés de carbone partiellement cristallisées. Le noir de carbone est une forme finement divisée de carbone utilisée notamment comme pigment et dans les encres. Le charbon actif, obtenu par pyrolyse de matériaux organiques possède une surface spécifique

élevée et est utilisé pour ses propriétés d'absorption des gaz. Les fibres de carbone sont obtenues par pyrolyse contrôlée de fibres d'asphalte et de fibres synthétiques et sont utilisées dans de très nombreux produits, des raquettes de tennis aux composants pour l'aéronautique. Elles présentent une certaine similitude avec le graphite, mais les feuillets sont remplacés par des rubans parallèles à l'axe de la fibre.



Allotropie du carbone

Le carbone :

- est strictement non-métallique.
- présente une forte tendance à la caténation.
- forme presque exclusivement des composés moléculaires covalents (carbures exceptés).
- obéit à la règle de l'octet, la coordinence ne pouvant dépasser 4.
- forme des composés au degré d'oxydation II qui sont instables (intermédiaires de réaction) ou dans lesquels l'état d'oxydation II est purement formel (CO).
- forme des hydrures stables, difficiles à hydrolyser mais faciles à oxyder.
- forme des halogénures stables difficiles à oxyder et à hydrolyser.
- forme des oxydes (CO et CO₂) moléculaires. Le dioxyde de carbone (O=C=O) est gazeux dans les conditions normales.
- forme des liaisons multiples de type pπ-pπ qui peuvent être conjuguées.

II.E.2.b Le silicium

Le silicium :

- est un non-métal.
- est semi-conducteur ($E_g = 1,12 \text{ eV}$ à 25 °C).

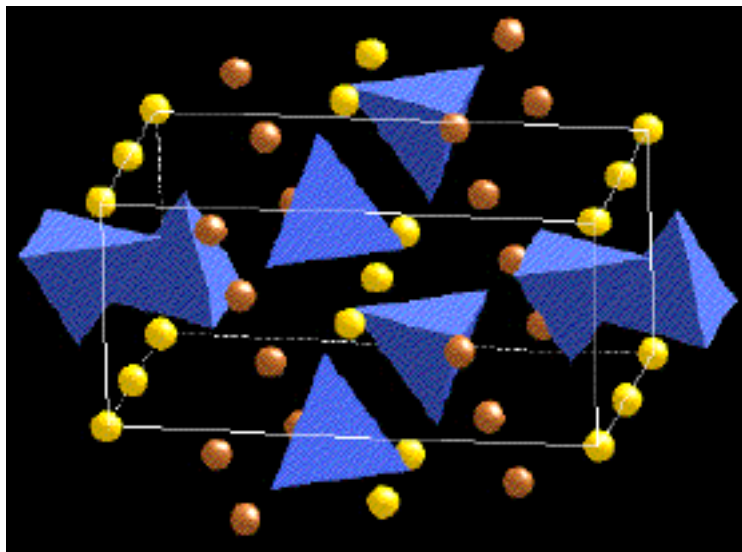
- ne présente qu'une très faible tendance à la caténation.
- forme principalement des combinaisons covalentes, ainsi que des oxoanions renfermant des liaisons covalentes.
- se prête facilement à une expansion de l'octet (exemples : SiF_5^- , SiF_6^{2-}).
- ne forme que rarement des composés au degré d'oxydation II (SiF_2 est obtenu par réduction de SiF_4 par Si à $\approx 1150^\circ\text{C}$ et sous faible pression ($\approx 10^{-6}$ atm), et est très instable).
- forme des hydrures (silanes) instables et réactifs facilement oxydés (SiH_4 s'enflamme spontanément à l'air) et rapidement hydrolysés par les bases.
- forme des halogénures moléculaires qui sont facilement hydrolysés.
- forme un oxyde (SiO_2) qui peut être considéré comme une molécule infinie (solide covalent).
- forme des liaisons multiples fortes, mais non conjuguées, de type $d\pi$ - $p\pi$, particulièrement avec O et N.

II.E.3 Silicates et zéolites

II.E.3.a. Silicates

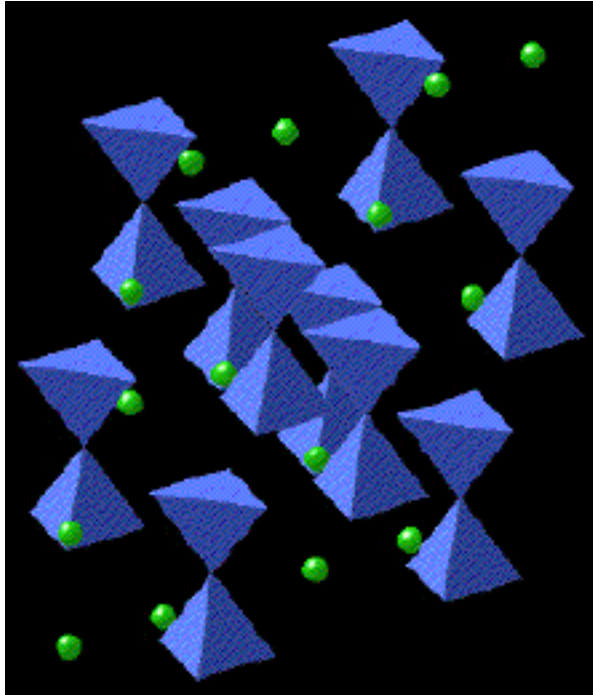
Les silicates se répartissent dans cinq familles :

- Silicates à tétraèdres indépendants ou néosilicates [exemples : forstérite, Mg_2SiO_4 (forstérite), $9\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ (olivine), Be_2SiO_4 (phénacite), Zn_2SiO_4 (willemite), ZrSiO_4 (zircon), $\text{M}^{\text{II}}_3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{SiO}_4)_3$ (grenats : $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca, Mg, Fe}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Cr, Fe}$)].

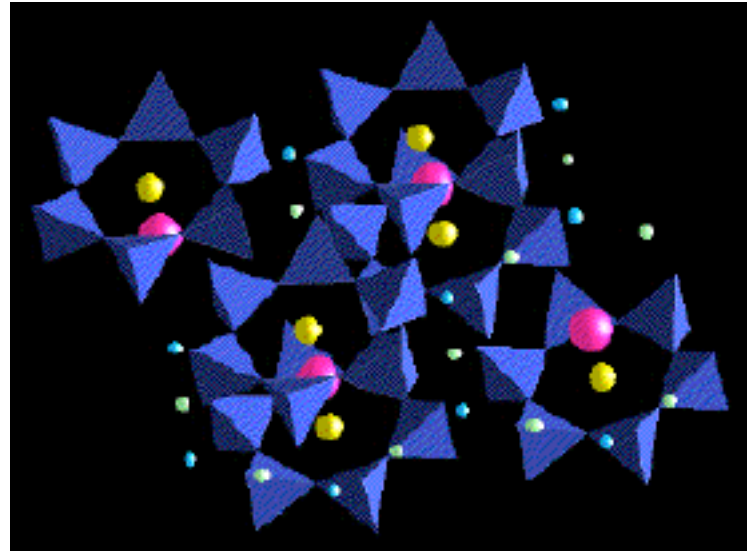


Mg_2SiO_4 (forstérite)

- Silicates à groupes finis de tétraèdres (soro-silicates et cyclo-silicates) : les tétraèdres s'associent pour former l'anion pyrosilicate, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ (exemple : $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (thortvétite) ou des anions cycliques de formule $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ [exemples : $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ (bénitoïte, $n = 3$) $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (béryl, $n = 6$)].

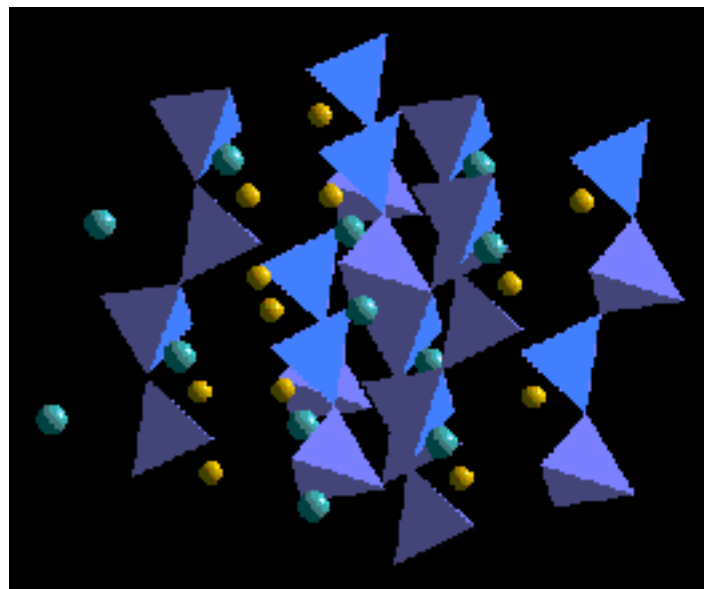


$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (thortvérite)



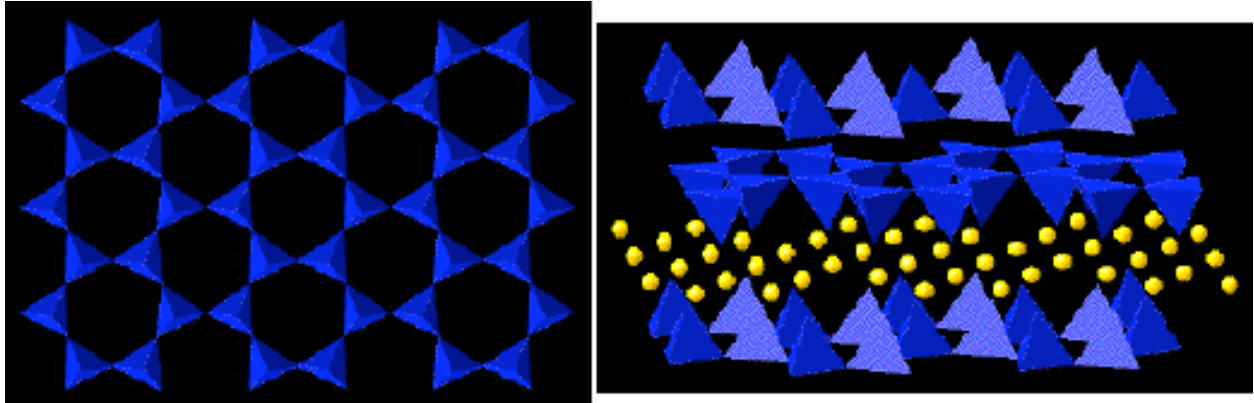
$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (béryl)

- Silicates en chaînes, ou ino-silicates : les tétraèdres s'associent pour former des chaînes linéaires infinies simples $(\text{SiO}_3)_n^{2n-} = (\text{SiO}_2\text{O}_{2/2})_n^{2n-}$ [pyroxènes, exemple : $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (diopside)] ou des doubles $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-} = [(\text{SiO}_2\text{O}_{2/2})(\text{SiOO}_{3/2})]_n^{3n-}$ [amphiboles, exemple : $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (trémolite)].



$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (diopside)

- Silicates lamellaires ou phyllo-silicates : les chaînes de tétraèdres mettent en commun certains de leurs sommets pour constituer des feuilletts de composition $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-} = (\text{SiOO}_{3/2})_n^{n-}$ [argiles (montmorillonite, kaolin, talc...), micas].

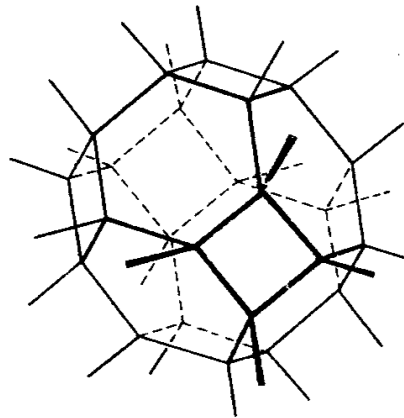


$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (talc) A gauche : représentation uniquement de la « couche tétraédrique » formée par les tétraèdres siliciques ; à droite : structure des « feuillets » montrant les cations Mg^{2+} en environnement octaédrique, entre deux couches tétraédriques⁵²

- Silicates à charpente tridimensionnelle ou tectosilicates : les tétraèdres s'associent pour former un assemblage tridimensionnel de composition $(SiO_2)_n = (SiO_{4/2})_n$ [feldspaths, zéolites]. (illustrations extraites du cours de S.J. Heyes (Université d'Oxford, 1996). Adaptation de C. Jacobini, Université du Maine.

II.E.3.b. Zéolites

Les zéolites sont des tectosilicates hydratés dont la charpente aluminosilicique $(Al,Si)_nO_{2n}$ présente de grandes cages communiquant par des tunnels plus ou moins larges où se logent les cations et les molécules d'eau. Leur formule générale peut s'écrire $(Na,K,Ca_{1/2},Ba_{1/2})_xAl_xSi_yO_{2(x+y)} \cdot zH_2O$. Il est d'usage de privilégier une représentation qui souligne la position des atomes d'aluminium et de silicium : ceux-ci se trouvent à l'intersection de quatre segments de droite (indiquant la coordinence 4 du Si) et les atomes d'oxygène pontants entre deux Si se trouvent au milieu de chacun de ces segments.

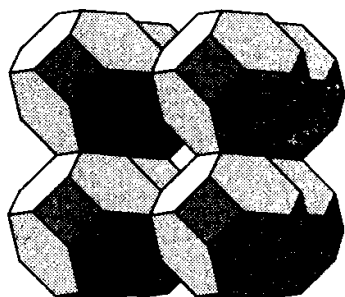


Une « cage » formée de tétraèdres siliciques connectés en un octaèdre tronqué

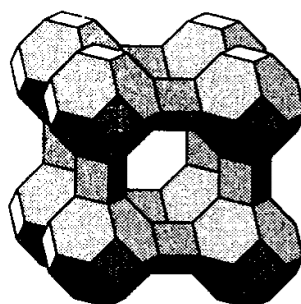
De nombreuses zéolites renferment des cages qui se présentent comme des octaèdres tronqués (chaque troncature laisse une face carrée à la place de chaque sommet et chacune des faces triangulaires de l'octaèdre initial est transformée en un hexagone régulier). Si les octaèdres sont associés par leurs faces hexagonales, on obtient une structure non poreuse. En revanche, s'ils sont associés par les faces carrées on obtient le réseau de la sodalite, $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$ et de la lazurite $Na_8[Al_6Si_6O_{24}](S_2)$ responsable de la couleur bleu vif du

⁵² Les groupes OH ne sont pas représentés.

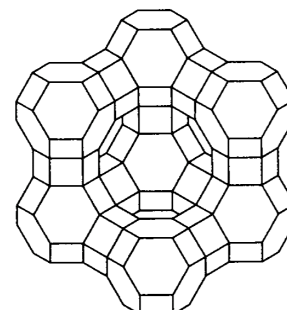
lapis-lazuli (bleu outremer). Les ions Cl^- et S_2^{2-} sont piégés à l'intérieur de la cavité centrale. Si l'on sépare les octaèdres tronqués par des cubes on obtient le réseau de la zéolite A $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]\cdot z\text{H}_2\text{O}$. Une autre possibilité consiste à utiliser des prismes droits à base hexagonale pour obtenir des cavités encore plus grandes comme celles que l'on trouve dans les faujasites ($\text{Na}_{13}\text{Ca}_{11}\text{Mg}_9\text{KAl}_{55}\text{Si}_{137}\text{O}_{384}\cdot 235\text{H}_2\text{O}$) ou les zéolites Y.



Sodalite A



zéolite A



faujasite

(B. Douglas, D. McDaniel, J. Alexander, Concepts and Models in Inorganic Chemistry, Wiley, 1994, pp. 244-246).

Les applications des zéolites sont nombreuses : catalyse (craquage du pétrole, isomérisation, décomposition des NO_x ...), adsorption et séparation (tamis moléculaires), échange d'ions (adoucissement de l'eau).