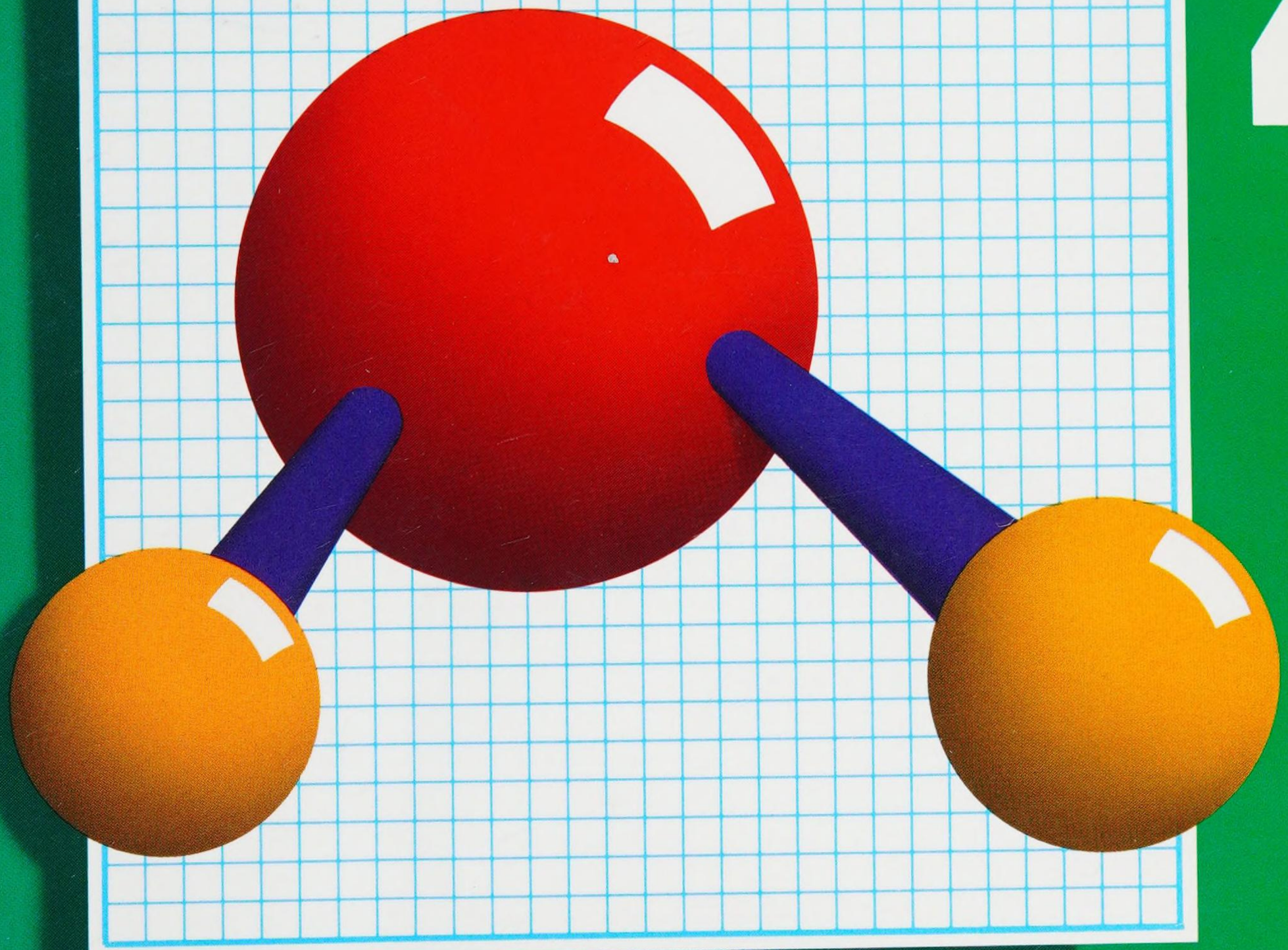
CHIMIE

MÉTAUX ET NON-MÉTAUX

4



MICHÈLE TOURNIER

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

période \ groupe	I A	II A	III A		IV A	V A	VI A	VII A	VIII			I B	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	gaz nobles
1 1s	1 **H**																		2 **He**
2 2s 2p	3 **Li**	4 **Be**												5 **B**	6 **C**	7 **N**	8 **O**	9 **F**	10 **Ne**
3 3s 3p	11 **Na**	12 **Mg**												13 **Al**	14 **Si**	15 **P**	16 **S**	17 **Cl**	18 **Ar**
4 4s 3d 4p	19 **K**	20 **Ca**	21 **Sc**		22 **Ti**	23 **V**	24 **Cr**	25 **Mn**	26 **Fe**	27 **Co**	28 **Ni**	29 **Cu**	30 **Zn**	31 **Ga**	32 **Ge**	33 **As**	34 **Se**	35 **Br**	36 **Kr**
5 5s 4d 5p	37 **Rb**	38 **Sr**	39 **Y**		40 **Zr**	41 **Nb**	42 **Mo**	43 Tc	44 **Ru**	45 **Rh**	46 **Pd**	47 **Ag**	48 **Cd**	49 **In**	50 **Sn**	51 **Sb**	52 **Te**	53 **I**	54 **Xe**
6 6s (4f) 5d 6p	55 **Cs**	56 **Ba**	57 **La**	58 → 71 **Ce → Lu**	72 **Hf**	73 **Ta**	74 **W**	75 **Re**	76 **Os**	77 **Ir**	78 **Pt**	79 **Au**	80 **Hg**	81 **Tl**	82 **Pb**	83 **Bi**	84 **Po**	85 **At**	86 **Rn**
7 7s (5f) 6d	87 **Fr**	88 **Ra**	89 **Ac**	90 → 103 **Th → Lr**	104	105	106	107											

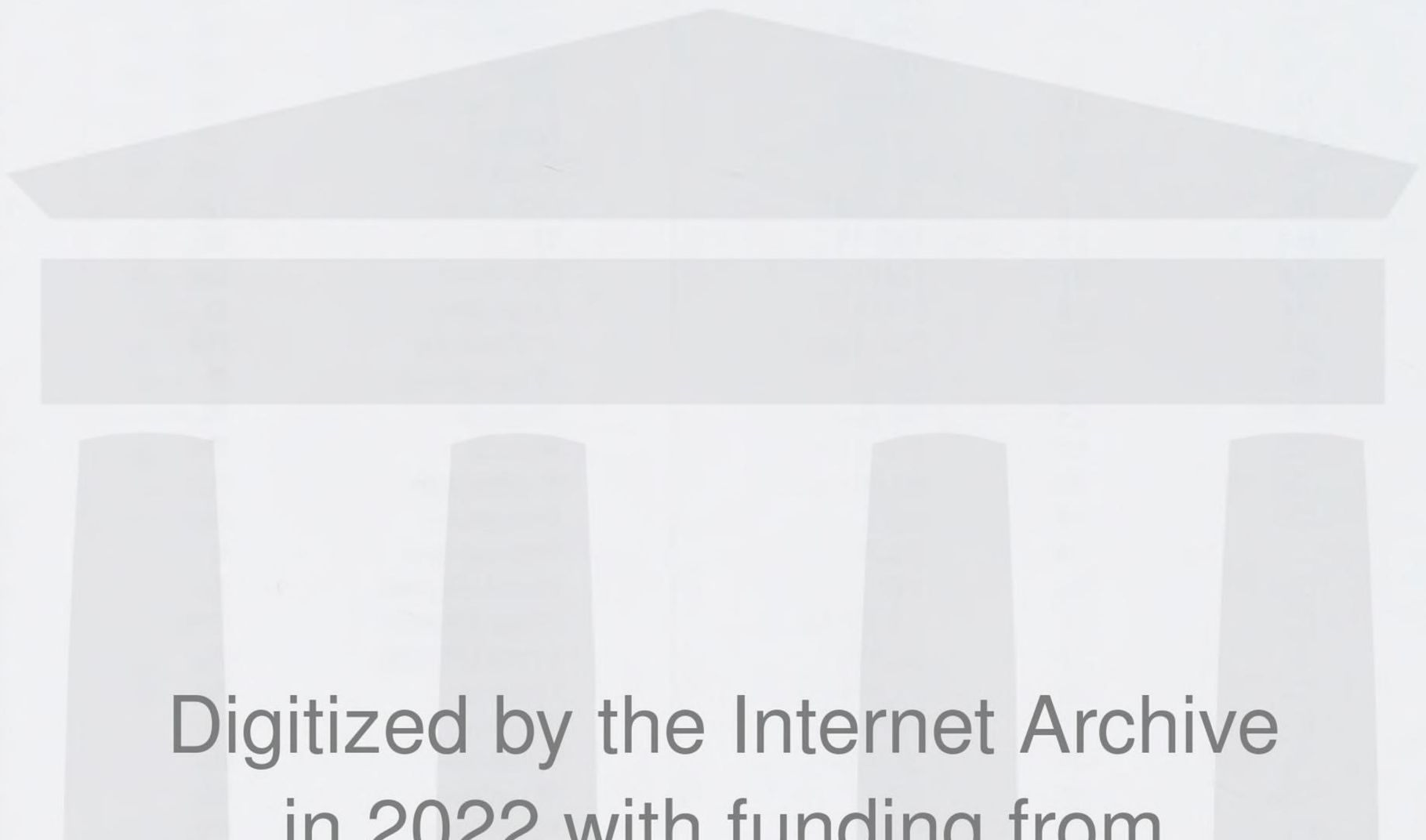
Série des lanthanides (4f)	58 **Ce**	59 **Pr**	60 **Nd**	61 Pm	62 **Sm**	63 **Eu**	64 **Gd**	65 **Tb**	66 **Dy**	67 **Ho**	68 **Er**	69 **Tm**	70 **Yb**	71 **Lu**
Série des actinides (5f)	90 **Th**	91 **Pa**	92 **U**	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

MASSES ATOMIQUES RELATIVES BASÉES SUR $^{12}C = 12,0000$

Nom	Symbole	Numéro atomique	Masse atomique relative
Actinium	Ac	89	227,028
Aluminium	Al	13	26,9815
Américium	Am	95	(243)
Antimoine	Sb	51	121,75
Argent	Ag	47	107,868
Argon	Ar	18	39,948
Arsenic	As	33	74,9216
Astate	At	85	(210)
Azote	N	7	14,0067
Baryum	Ba	56	137,33
Berkélium	Bk	97	(247)
Béryllium	Be	4	9,01218
Bismuth	Bi	83	208,9808
Bore	B	5	10,81
Brome	Br	35	79,904
Cadmium	Cd	48	112,41
Calcium	Ca	20	40,08
Californium	Cf	98	(251)
Carbone	C	6	12,011
Cérium	Ce	58	140,12
Césium	Cs	55	132,9054
Chlore	Cl	17	35,453
Chrome	Cr	24	51,996
Cobalt	Co	27	58,9332
Cuivre	Cu	29	63,546
Curium	Cm	96	(247)
Dysprosium	Dy	66	162,50
Einsteinium	Es	99	(252)
Erbium	Er	68	167,26
Étain	Sn	50	118,71
Europium	Eu	63	151,96
Fer	Fe	26	55,847
Fermium	Fm	100	(257)
Fluor	F	9	18,9984
Francium	Fr	87	(223)
Gadolinium	Gd	64	157,25
Gallium	Ga	31	69,72
Germanium	Ge	32	72,59
Hafnium	Hf	72	178,49
Hélium	He	2	4,00260
Holmium	Ho	67	164,930
Hydrogène	H	1	1,00794
Indium	In	49	114,82
Iode	I	53	126,905
Iridium	Ir	77	192,22
Krypton	Kr	36	83,80
Lanthane	La	57	138,906
Lawrencium	Lr	103	(260)
Lithium	Li	3	6,941
Lutécium	Lu	71	174,967
Magnésium	Mg	12	24,305
Manganèse	Mn	25	54,9380
Mendélévium	Md	101	(258)
Mercure	Hg	80	200,59
Molybdène	Mo	42	95,94
Néodyme	Nd	60	144,24
Néon	Ne	10	20,1179
Neptunium	Np	93	237,048
Nickel	Ni	28	58,69
Niobium	Nb	41	92,9064
Nobélium	No	102	(259)
Or	Au	79	196,967
Osmium	Os	76	190,2
Oxygène	O	8	15,9994
Palladium	Pd	46	106,4
Phosphore	P	15	30,9738
Platine	Pt	78	195,08
Plomb	Pb	82	207,2
Plutonium	Pu	94	(244)
Polonium	Po	84	(209)
Potassium	K	19	39,0983
Praséodyme	Pr	59	140,908
Prométhéum	Pm	61	(145)
Protactinium	Pa	91	231,0359
Radium	Ra	88	226,025
Radon	Rn	86	(222)
Rhénium	Re	75	186,207
Rhodium	Rh	45	102,906
Rubidium	Rb	37	85,4678
Ruthénium	Ru	44	101,07
Samarium	Sm	62	150,36
Scandium	Sc	21	44,9559
Sélénium	Se	34	78,96
Silicium	Si	14	28,0855
Sodium	Na	11	22,9898
Soufre	S	16	32,06
Strontium	Sr	38	87,62
Tantale	Ta	73	180,9479
Technétium	Tc	43	(98)
Tellure	Te	52	127,60
Terbium	Tb	65	158,925
Thallium	Tl	81	204,383
Thorium	Th	90	232,038
Thullium	Tm	69	168,934
Titane	Ti	22	47,88
Tungstène	W	74	183,85
Uranium	U	92	238,029
Vanadium	V	23	50,9415
Xénon	Xe	54	131,29
Ytterbium	Yb	79	173,04
Yttrium	Y	39	88,9059
Zinc	Zn	30	65,39
Zirconium	Zr	40	91,224

Les masses atomiques qui précèdent concernent les éléments que l'on trouve dans les matériaux d'origine terrestre et certains éléments artificiels.

Les nombres entre parenthèses représentent la masse atomique de l'isotope dont la demi-vie est la plus longue.



Digitized by the Internet Archive
in 2022 with funding from
Kahle/Austin Foundation

https://archive.org/details/chimie0000tour_e6s8

CHIMIE

(3e ÉDITION)

MÉTAUX ET NON-MÉTAUX

MICHÈLE TOURNIER

CEC
Centre Educatif et Culturel inc.
8101, Boul. Métropolitain, Montréal (Québec) H1J 1J9 Tél.: (514) 351-6010

(9-86, 1-89)

Remerciements

Je tiens à exprimer de très sincères remerciements à tous mes collègues du département de chimie du collège de Maisonneuve pour l'aide précieuse qu'ils m'ont procurée, et surtout pour le soutien moral qu'ils m'ont sans cesse apporté. Je suis tout particulièrement reconnaissante envers Jean-Louis CHARBONNEAU qui, avec une inlassable patience, a bien voulu me faire bénéficier de son savoir et de son expérience, et a également relu le manuscrit avec beaucoup d'attention. Je remercie aussi chaleureusement Marcelle SERVANT, professeure au collège Ahuntsic, pour ses suggestions, ses conseils et ses critiques, qui m'ont beaucoup aidée à élaborer la présentation et le contenu de cette série de modules.

Michèle Tournier

3e édition

© 1986, **Centre Éducatif et Culturel inc.**
8101, boul. Métropolitain est
Montréal (Québec) H1J 1J9
Tous droits réservés.

Dépôt légal : 2e trimestre 1986
Bibliothèque nationale du Québec
Bibliothèque nationale du Canada

Il est interdit de reproduire, d'adapter
ou de traduire tout ou partie de cet ouvrage
sans l'autorisation écrite du propriétaire
du copyright.

ISBN 2-76170343-X
Imprimé au Canada

Table des matières

Avant-propos 7

1 — Propriétés physiques 12

1.1. Les métaux 13
1.2. Les semi-métaux 16
1.3. Les non-métaux 18

2 — Tendance à former des cations et propriétés réductrices 20

2.1. Composés des métaux 21
2.1.1. Composés des alcalins et des alcalino-terreux 21
2.1.2. Composés des métaux de transition 26
2.1.3. Composés des métaux des groupes IIIB et IVB 28
2.2. Propriétés réductrices des métaux 29
2.3. Cas particulier de l'hydrogène 31

3 — Tendance à former des anions et propriétés oxydantes 34

3.1. Les anions monoatomiques 34
3.2. Les anions polyatomiques 35

4 — Composés binaires de l'oxygène 36

4.1. Oxydes basiques 36
4.2. Oxydes acides 39
4.3. Oxydes amphotères 42
4.4. Variation du caractère basique ou acide des oxydes d'un même élément 42

5 — Composés binaires de l'hydrogène 43

5.1. Hydrures ioniques 44
5.2. Hydrures d'insertion 44
5.3. Composés covalents de l'hydrogène 45
5.3.1. Composés dérivés des éléments du groupe VIIB 45
5.3.2. Composés dérivés des éléments du groupe VIB 45
5.3.3. Composés dérivés des éléments du groupe VB 47
5.3.4. Composés dérivés des éléments du groupe IVB 49
5.3.5. Hydrures de bore 54

6 — Propriétés particulières des métaux de transition 55

6.1. Nombres d'oxydation 55
6.2. Tendance à former des ions complexes 56
6.3. Coloration des composés 57

Questions et exercices 58

Réponses 69

Bibliographie 73

Index 75

Avant-propos

Ce module est le quatrième d'un ensemble pédagogique, publié en plusieurs étapes, et destiné à l'enseignement de la chimie inorganique et de la chimie physique au niveau collégial. Cet ensemble pédagogique couvrira le contenu du cours de Chimie générale et le contenu du cours de Chimie des solutions. Il comprendra au total dix modules, soit cinq modules pour le cours de Chimie générale et cinq modules pour le cours de Chimie des solutions. Les cinq modules prévus pour le cours de Chimie générale sont les suivants :

1. *Nomenclature et stœchiométrie*
2. *Structure de l'atome et périodicité*
3. *Liaison chimique*
4. *Métaux et non-métaux*
5. *Chimie nucléaire*

Cette présentation sous forme de modules, le plus possible indépendants les uns des autres, a été adoptée pour la souplesse qu'elle offre, tant aux professeur(e)s qu'aux étudiant(e)s. Les modules **1** et **5** sont complètement autonomes, tandis que les modules **2**, **3** et **4** forment une suite logique. Il n'est toutefois pas indispensable d'avoir couvert au complet le contenu du module **2** pour comprendre celui du module **3**, de même qu'il n'est pas indispensable d'avoir couvert au complet le contenu des modules **2** et **3** pour comprendre celui du module **4**. Une présentation relativement succincte des configurations électroniques et des propriétés périodiques des éléments pourrait permettre à l'étudiant(e) d'aborder directement le module **3**, et pour le module **4**, il faudrait ajouter un survol rapide des différents types de liaisons chimiques.

Outre l'objectif fondamental, qui est celui de traiter le contenu du cours de Chimie générale, les objectifs plus particuliers qui ont guidé l'élaboration de ces modules sont les suivants :

1. Inciter les étudiant(e)s à lire le texte

Pour atteindre cet objectif, on s'est tout d'abord efforcé d'employer un style accessible, et d'indiquer toutes les étapes du cheminement de pensée qui conduit à la compréhension d'un concept ou d'un phénomène donné. Mais surtout, on a ajouté délibérément, à la fin de chaque chapitre ou de chaque module, un grand nombre de questions dont la réponse est donnée *mot-à-mot* dans le texte : cela devrait constituer un guide d'apprentissage susceptible d'amener l'étudiant(e) à faire une lecture complète du texte, même s'il (si elle) a commencé à répondre aux questions et exercices sans avoir lu ou étudié au préalable.

2. Fournir aux étudiant(e)s le moyen de combler leurs lacunes

Une partie importante du contenu du 1er module constitue un retour sur les principales notions qui sont censées avoir été acquises au

niveau secondaire (ex. : formule chimique, équation chimique, mole, stœchiométrie, etc.).

3. Permettre aux étudiant(e)s de s'auto-évaluer

Grâce aux longues séries de questions et exercices, dont les réponses se trouvent à la fin de chaque module, les étudiant(e)s devraient être en mesure de vérifier :

— leur acquisition et leur compréhension des connaissances ;
— leur capacité d'appliquer ces connaissances ;
— leur capacité de mettre en relation plusieurs connaissances et de faire les synthèses auxquelles on peut s'attendre à ce niveau.

4. Faire le lien entre la théorie et la pratique

Grâce à de nombreux exemples concrets (problèmes de pollution, sources d'énergie chimique, produits d'usage domestique, préparations industrielles importantes, propriétés de divers matériaux, présence des divers éléments à l'état naturel, etc.), les étudiant(e)s devraient être à même de prendre conscience des nombreuses applications de la chimie dans la vie de tous les jours, ainsi que de l'apport essentiel de la chimie à la compréhension du monde qui nous environne.

5. Illustrer la démarche scientifique

En présentant les principales étapes du cheminement scientifique qui a conduit à la conception actuelle de l'atome, on s'est efforcé de montrer comment l'observation des faits peut suggérer une hypothèse, laquelle mérite ensuite le titre de théorie si elle est corroborée par d'autres résultats. Par ailleurs, on a souligné le fait qu'une théorie scientifique ne peut jamais être définitive, puisqu'elle n'est jamais à l'abri de nouvelles observations expérimentales susceptibles de la contredire : à cet égard, on a expliqué comment les progrès technologiques, en permettant de faire des observations de plus en plus précises, ont une influence déterminante sur l'évolution des théories scientifiques.

6. Fournir des compléments aux plus intéressé(e)s

Pour répondre aux goûts et aux attentes diversifiés des étudiant(e)s, de nombreux compléments ont été ajoutés en marge, ou intercalés en petits caractères dans le texte principal. Selon le cas, ces compléments peuvent avoir pour objet une application pratique, une anecdote historique, ou encore un approfondissement théorique. Compte tenu de leur présentation typographique différente, ils ne devraient pas gêner la lecture de ceux (celles) qui préfèrent s'en tenir à l'essentiel, tout en fournissant à d'autres la possibilité d'en savoir un peu plus, sans avoir pour cela à consulter un texte d'accès plus difficile.

Le présent module fournit une vue d'ensemble des propriétés des éléments et de leurs principaux composés. Tout en insistant davantage sur les éléments les plus importants, on s'est particulièrement attaché à

illustrer l'évolution de l'aspect physique et du comportement chimique, lorsqu'on parcourt la classification de gauche à droite (et de bas en haut). À l'aide d'exemples concrets, on a montré également comment cette évolution peut s'interpréter, en grande partie, en faisant appel aux variations des propriétés dites périodiques : énergie d'ionisation, affinité électronique, électronégativité, dimensions atomiques. Par exemple, on a utilisé comme base la tendance à former des cations, dont l'évolution est directement liée à celle de l'énergie d'ionisation. On s'en est notamment servi pour interpréter la nature des composés que forment les divers éléments, laquelle évolue, grosso modo, de la façon suivante : les alcalins et les alcalino-terreux, situés tout à fait à gauche de la classification, forment exclusivement des composés ioniques, dans lesquels ils existent à l'état de cations ; les métaux de transition, situés au centre, forment encore des composés ioniques, dans lesquels ils existent à l'état de cations, mais aussi des composés covalents polaires, dans lesquels ils adoptent un nombre d'oxydation positif ; les éléments situés un peu plus à droite forment principalement des composés covalents polaires, dans lesquels ils adoptent un nombre d'oxydation positif ; enfin, les halogènes et l'oxygène, situés tout à fait à droite (exception faite des gaz nobles, qui ne se combinent pas chimiquement), forment des composés ioniques, dans lesquels ils existent à l'état d'anions, ou des composés covalents polaires, dans lesquels ils adoptent presque toujours un nombre d'oxydation négatif. Par ailleurs, on a consacré une section aux composés binaires de l'oxygène, et une autre section aux composés binaires de l'hydrogène. Cela a permis de présenter plusieurs composés dont les applications pratiques sont importantes, notamment les hydroxydes des alcalins et des alcalino-terreux, les halogénures d'hydrogène, l'eau, l'ammoniac, les hydrocarbures. Enfin, pour compléter cette vue d'ensemble, on a donné dans la dernière section un aperçu général des propriétés des métaux de transition.

Nous savons déjà que, dans la classification périodique, les éléments peuvent être regroupés en deux grandes catégories : les **métaux**, situés à gauche, et les **non-métaux**, situés à droite. La frontière entre métaux et non-métaux est toutefois loin d'être nette, et il existe, autour de cette frontière, une catégorie d'éléments auxquels on donne le nom de **semi-métaux**, car leurs propriétés sont intermédiaires entre celles des métaux et celles des non-métaux [1] (tableau 1).

Fondamentalement, les métaux se distinguent des non-métaux par le fait que leurs énergies d'ionisation, leurs affinités électroniques et leurs électronégativités sont faibles. Ce sont les différences relatives à ces propriétés atomiques qui se traduisent concrètement par des différences au niveau des propriétés chimiques et des propriétés physiques. Comme les énergies d'ionisation et les électronégativités [2] augmentent de façon graduelle lorsqu'on parcourt la classification de gauche à droite et de bas en haut, le comportement métallique des éléments diminue en conséquence. Ainsi, en partant de la gauche, on constate que le caractère métallique s'estompe plus rapidement dans les premières périodes, et qu'il persiste de plus en plus longtemps lorsque le rang de la période augmente. Il s'ensuit que **la frontière entre métaux et non-métaux n'est pas une verticale, mais une oblique rejoignant approximativement le bore à l'astate** (tableau 1). En outre, la transition entre métaux et non-métaux s'effectue par l'intermédiaire des **semi-métaux, qui se situent précisément dans une zone oblique comprise entre le bore et l'astate.**

Ayant de faibles énergies d'ionisation, de faibles affinités électroniques et de faibles électronégativités, les métaux retiennent mal leurs électrons de valence, et manifestent une forte tendance à les libérer pour former des **cations**. Les non-métaux, au contraire, retiennent bien leurs propres électrons de valence, et peuvent même en capter de supplémentaires, d'où leur tendance à former des **anions**. Nous allons voir que la tendance des métaux à former des cations, et la tendance opposée des non-métaux à former des anions, explique un grand nombre de leurs propriétés. En même temps, nous aurons l'occasion d'observer que la tendance à former des cations diminue graduellement lorsqu'on parcourt la classification de gauche à droite, et qu'elle est peu à peu remplacée par la tendance à former des anions, laquelle atteint

1. **Remarque** : Il faut souligner toutefois que, pour l'ensemble de leurs propriétés, les semi-métaux sont plus proches des non-métaux que des métaux. C'est la raison pour laquelle, lorsque le contexte n'exige pas une distinction entre semi-métaux et non-métaux, on peut considérer que les éléments forment deux catégories principales : les métaux et les non-métaux, ces derniers incluant alors les semi-métaux.

2. **Remarque** : Rappelons que les variations des affinités électroniques sont beaucoup moins régulières que celles des énergies d'ionisation et des électronégativités.

															H		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po ?	At ?	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

: métaux : semi-métaux : non-métaux

TABLEAU 1

son maximum à l'extrême droite de la classification (gaz nobles exceptés).

L'oxygène et l'hydrogène sont deux éléments qui jouent un rôle de tout premier plan en chimie, ne serait-ce que parce que ce sont les deux constituants de l'eau, omniprésente sur le globe terrestre. Nous étudierons donc les composés binaires que forment l'oxygène et l'hydrogène avec les divers éléments, ce qui nous permettra non seulement de passer en revue un bon nombre de composés très importants, mais aussi d'illustrer l'évolution de la tendance à former des cations et de celle à former des anions.

Pour terminer, nous présenterons un aperçu général des propriétés des métaux de transition, qui constituent près de 60% de tous les éléments connus.

1. Propriétés physiques

Considérés à l'état **non combiné** et à la **température ambiante**, les divers éléments nous apparaissent sous un aspect physique qui évolue graduellement lorsqu'on parcourt la classification périodique. En se

																H_2	He
Li	Be											B	C	N_2	O_2	F_2	Ne
Na	Mg											Al	Si	P_4	S_8	Cl_2	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br_2	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I_2	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po ?	At ?	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

: solide métallique — : liquide métallique — : solide covalent — : solide moléculaire

: liquide moléculaire — : gaz moléculaire

TABLEAU 2

État physique des éléments sous leur forme la plus stable à 25° C

déplaçant sur un axe, allant approximativement du cæsium au fluor (tableau 2), on rencontre successivement les **solides métalliques** (de loin les plus nombreux), les **solides covalents**, trois **solides moléculaires** (P_4, S_8, I_2), un **liquide moléculaire** (Br_2), et enfin les **gaz moléculaires** (H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2 et les gaz nobles que l'on peut considérer comme des gaz moléculaires, même si, dans leur cas, les molécules sont réduites à un seul atome). Cette évolution est liée aux changements qui se produisent dans la nature de la liaison chimique assurant la cohésion des diverses substances concernées.

1.1. Les métaux

Pour les métaux, tout d'abord, c'est la liaison métallique, due à la délocalisation des électrons de valence peu retenus par le noyau, qui

3. **Remarque** : Lorsqu'une orbitale moléculaire se forme par combinaison d'orbitales atomiques, le nombre de niveaux d'énergie permis aux électrons augmente. Dans un métal, où les électrons de valence sont délocalisés, on peut considérer qu'il existe une orbitale moléculaire géante, englobant tous les atomes du cristal, et que décrivent tous les électrons de valence délocalisés. Comme le nombre d'électrons occupant cette orbitale moléculaire géante est très grand, le nombre de niveaux d'énergie qui leur sont permis est très grand aussi, de sorte que les niveaux d'énergie permis sont extrêmement rapprochés les uns des autres. C'est la raison pour laquelle les métaux sont en mesure d'absorber toutes les radiations du spectre visible. Une fois ces radiations absorbées, elles sont réémises (en vertu de la tendance vers l'énergie minimale), et c'est ce qui explique *l'éclat métallique* caractéristique des métaux.

4. **Remarques** :

a) Pour simplifier, on considère souvent comme éléments de transition les éléments qui s'intercalent entre les groupes IIA et IIIB, à partir de la 4e période. Il faut cependant mentionner que la définition d'élément de transition varie avec les auteurs. Pour certains, les éléments de transition sont ceux qui possèdent des orbitales **d** ou **f** incomplètes (le fait qu'elles soient incomplètes a évidemment une influence sur les propriétés de l'élément), ce qui exclut les éléments des groupes IB et IIB. Pour d'autres, les éléments de transition sont ceux qui possèdent des orbitales **d** ou **f** incomplètes, soit à l'état non combiné, soit dans certains composés importants. Dans ce cas, les éléments du groupe IB sont inclus dans les éléments de transition, puisque les ions Cu^{2+}, Ag^{2+} et Au^{3+}, présents dans certains composés de ces éléments, possèdent des orbitales **d** incomplètes. Nous adopterons ici cette dernière définition.

b) Les alliages métalliques (constitués le plus souvent d'un mélange de métaux) sont en général beaucoup plus durs que les métaux purs, et offrent une bien meilleure résistance à la corrosion. C'est la raison pour laquelle les métaux sont presque toujours utilisés sous forme d'alliages plutôt qu'à l'état pur. Parmi les alliages courants, on peut citer :
   - *l'acier* (alliage fer-carbone renfermant moins de 1,7% de carbone) ;
   - *la fonte* (alliage fer-carbone renfermant de 2% à 5% de carbone) ;
   - *le laiton* (alliage cuivre-zinc renfermant de 5% à 45% de zinc) ;
   - *le bronze* (alliage cuivre-étain renfermant de 3% à 20% d'étain) ;
   - *le maillechort* (alliage cuivre-nickel-zinc).

assure la cohésion. Ce type de liaison confère aux métaux l'éclat métallique[3], une conductibilité électrique et une conductibilité thermique élevées, ainsi que de la malléabilité et de la ductilité. Nous avons déjà eu l'occasion précédemment d'établir un lien entre le nombre d'électrons de valence et les températures de fusion et d'ébullition des métaux. Nous en avons conclu que **la liaison métallique est d'autant plus difficile à rompre que les électrons de valence délocalisés sont en plus grand nombre**. Sans toutefois entrer dans les détails, nous allons examiner d'un peu plus près les variations considérables que l'on observe à l'égard de la dureté des métaux et à l'égard de leurs températures de fusion et d'ébullition : cela nous permettra d'interpréter le passage progressif du caractère métallique au caractère semi-métallique.

En ce qui concerne la dureté, on retiendra que les métaux alcalins, qui n'ont qu'un seul électron de valence, sont particulièrement mous : du sodium, par exemple, se coupe à l'aide d'un couteau, à peu près comme du beurre. Les métaux alcalino-terreux, qui ont deux électrons de valence, sont un peu plus durs : un ruban de magnésium, par exemple, se coupe avec une paire de ciseaux, à peu près comme un ruban de papier épais. Les métaux de transition, qui possèdent un plus grand nombre d'électrons de valence, sont pour la plupart beaucoup plus durs : pour couper du fil de fer, on emploie une pince coupante, et non une paire de ciseaux. La résistance mécanique qu'offrent les métaux de transition est d'ailleurs l'une de leurs qualités principales, que l'on exploite largement en les utilisant dans la production de nombreux alliages employés dans des domaines très variés (construction immobilière, construction automobile, construction navale, construction ferroviaire, aviation, etc.)[4]. On constate toutefois une diminution significative de la dureté vers la fin de chacune des séries de transition, notamment pour les métaux du groupe IB. Un fil de cuivre, par exemple, se déforme beaucoup plus facilement qu'un fil de fer de même diamètre. Les métaux du groupe IIB sont, quant à eux, beaucoup plus mous que les métaux de transition en général, et le mercure est même liquide à la température ambiante. On peut interpréter cette diminution de la dureté, que l'on observe vers la fin des séries de transition, en invoquant la **diminution du nombre d'électrons de valence** qui se produit à ce moment-là. On se souviendra, en effet, que les électrons **d** sont en principe des électrons de valence jusqu'au groupe VIII, et qu'ils deviennent ensuite des électrons de cœur à partir du groupe IB. Nous aurons cependant l'occasion de voir plus loin (à propos des nombres d'oxydation des éléments de transition, p. 56) que ce retrait des électrons **d** de la couche de valence semble s'amorcer à partir du fer, et se poursuivre graduellement par la suite : cela explique que l'on n'observe pas une diminution brusque de la dureté lorsqu'on passe du groupe VIII au groupe IB[5].

Les variations des températures de fusion et d'ébullition des métaux (tableau 3) peuvent s'interpréter, grosso modo, de la même manière que les variations de leur dureté. Mis à part le mercure et le gallium, qui constituent des cas particuliers, les alcalins sont les métaux dont les températures de fusion et d'ébullition sont les plus faibles. Par ailleurs, à l'intérieur de la famille des alcalins, on observe un accroissement significatif des températures de fusion lorsqu'on se déplace du cæsium au lithium, c'est-à-dire de bas en haut dans la classification[6]. Ce phénomène s'explique par une **diminution de la taille des atomes**. En

Li 181 1347	**Be** 1278 2970 *													
Na 98 883	**Mg** 649 1090											**Al** 660 2467		
K 64 774	**Ca** 839 1484	**Sc** 1539 2832	**Ti** 1660 3287	**V** 1890 3380	**Cr** 1857 2672	**Mn** 1244 1962	**Fe** 1535 2750	**Co** 1495 2870	**Ni** 1453 2732	**Cu** 1083 2567	**Zn** 420 907	**Ga** 30 2403		
Rb 39 688	**Sr** 769 1384	**Y** 1523 3337	**Zr** 1852 4377	**Nb** 2468 4742	**Mo** 2617 4612	**Tc** 2172 4877	**Ru** 2310 3900	**Rh** 1966 3727	**Pd** 1552 3140	**Ag** 962 2212	**Cd** 321 765	**In** 157 2080	**Sn** 232 2270	
Cs 28 678	**Ba** 725 1640	**La** 920 3454	**Hf** 2227 4602	**Ta** 2996 5425	**W** 3410 5660	**Re** 3180 5627	**Os** 3045 5027	**Ir** 2410 4130	**Pt** 1772 3827	**Au** 1064 2807	**Hg** – 39 357	**Tl** 304 1457	**Pb** 328 1740	**Bi** 271 1560
Fr (27) (677)	**Ra** 700 1140	**Ac** 1050 3200												

Symbole
t_f (°C)
t_{eb} (°C)

* sous 0,7 kPa

TABLEAU 3

Températures de fusion et d'ébullition des métaux

effet, même si le nombre d'électrons de valence par atome reste le même, le nombre d'électrons de valence délocalisés par unité de volume augmente lorsque les atomes deviennent plus petits, de sorte que la cohésion augmente. Les alcalino-terreux, avec deux électrons de valence, ont des températures de fusion et d'ébullition plus élevées que celles des alcalins ; les variations de ces températures à l'intérieur du groupe sont analogues à celles déjà observées dans le cas des alcalins.

Lorsqu'on parcourt ensuite les séries de transition de gauche à droite, on observe un accroissement progressif des températures de fusion et d'ébullition jusqu'au groupe VIA : cet accroissement peut être attribué à l'augmentation du nombre d'électrons de valence disponibles pour assurer la liaison métallique. Par la suite, on constate une diminution plus ou moins régulière des températures de fusion et d'ébullition, attribuable au fait que **les électrons d quittent peu à peu la couche de valence pour devenir des électrons de cœur. Étant de moins en moins capables de se comporter comme des électrons de valence, les électrons d** sont de moins en moins disponibles pour assurer la liaison métallique, et cette dernière devient donc plus facile à détruire. Les températures de fusion et d'ébullition particulièrement faibles des éléments du groupe IIB sont vraisemblablement dues au fait que leurs électrons **d** sont devenus de véritables électrons de cœur, et n'apportent donc aucune contribution à la liaison métallique, ce qui n'était pas encore complètement le cas pour les éléments du groupe IB [7].

Les métaux des groupes IIIB, IVB et VB ont en général des températures de fusion assez peu élevées [8], compte tenu du nombre de leurs électrons de valence. Cela s'explique probablement par l'attraction

5. **Remarque** : Le fait que l'ion Cu^{2+} soit courant tend à prouver que, dans le cas des éléments du groupe IB, les électrons **d** ne sont pas encore tout à fait assimilables à des électrons de cœur : la configuration électronique des électrons périphériques de l'ion Cu^{2+} est, en effet, **$3d^9$**. Par contre, pour les éléments du groupe IIB, il semble bien que les électrons **d** soient effectivement des électrons de cœur, car on ne trouve jamais ces éléments avec une charge supérieure à + 2. Par exemple, lorsqu'un atome Zn se transforme en ion Zn^{2+}, il perd ses deux électrons de valence **4s**, et la configuration électronique de ses électrons les plus externes est **$3d^{10}$**. Cela constitue certainement un élément important permettant d'expliquer la diminution significative de la dureté, lorsqu'on passe du groupe IB au groupe IIB.

6. **Remarque** : On observe également un accroissement de la dureté du cæsium au lithium : la dureté du cæsium est semblable à celle de la cire jaune, tandis que la dureté du lithium est semblable à celle du plomb.

7. **Remarque** : Comparativement aux électrons de valence du zinc et du cadmium, il est probable que les électrons de valence du mercure sont davantage retenus par le noyau, à

cause de la contribution des 14 protons supplémentaires correspondant à l'introduction des 14 lanthanides à la 6e période. En outre, on sait que le mercure forme en solution l'ion Hg_2^{2+}, dans lequel chaque atome n'a libéré qu'un électron de valence, l'autre servant à former la liaison covalente qui unit les deux atomes. Il se pourrait donc que les atomes de mercure aient tendance à se comporter un peu de la même manière au sein du réseau métallique : ils libéreraient alors un seul de leurs électrons de valence pour assurer la liaison métallique, et conserveraient le second pour former des liaisons covalentes entre atomes. Un tel comportement expliquerait que le mercure ait une température de fusion exceptionnellement faible, en comparaison de celles du zinc et du cadmium qui, eux, ne manifestent pas une tendance semblable à former des ions Zn_2^{2+} ou Cd_2^{2+}.

8. **Remarque** : La mesure des distances interatomiques, dans le réseau cristallin du gallium solide, révèle que les atomes y sont regroupés deux par deux, ce qui veut probablement dire qu'au moins un des électrons de valence est employé pour assurer ces associations, et n'est donc pas disponible pour assurer la liaison métallique. Cela peut vraisemblablement expliquer la température de fusion exceptionnellement faible du gallium.

9. **Remarque** : Mis à part le nombre d'électrons de valence disponible pour assurer la liaison métallique, la structure du réseau de cristallisation adopté par le métal exerce sans doute une influence sur sa température de fusion. On peut penser en effet qu'un réseau très compact, avec un minimum d'espaces vides entre les atomes, sera plus difficile à détruire qu'un réseau moins compact. Or, les données de la cristallographie nous indiquent que les métaux n'adoptent pas tous le même réseau de cristallisation. Les deux réseaux les plus fréquents sont le réseau *hexagonal* et le réseau *cubique à faces centrées*. Ces deux réseaux sont très semblables, et sont équivalents du point vue de leur compacité, puisque chaque atome y possède 12 voisins immédiats. Par contre, quelques métaux adoptent le réseau *cubique centré*, un peu moins compact que les deux précédents, puisque chaque atome y possède seulement 8 voisins immédiats. Les alcalins, notamment, adoptent le réseau cubique centré, et cela pourrait être un facteur expliquant leurs températures de fusion particulièrement faibles. Par ailleurs, il y a aussi un certain nombre de métaux qui adoptent un réseau cristallin plus complexe que les précédents, dans lequel l'arrangement des atomes est en quelque sorte moins régulier. C'est notamment le cas du manganèse et des métaux des groupes IIB, IIIB, IVB et VB. Là de plus en plus intense que le noyau exerce sur les électrons de valence, dont la délocalisation est de plus en plus difficile. **Les conditions requises pour l'établissement de la liaison métallique sont de moins en moins réalisées**, et c'est sans doute pour cette raison que l'**on atteint à ce moment-là la frontière entre métaux et semi-métaux** [9]. On notera d'ailleurs que l'étain existe à la fois à l'état de métal (*étain blanc*) et à l'état de semi-métal (*étain gris*), ce qui tend à prouver que la transition entre métaux et semi-métaux s'effectue bien de façon progressive.

1.2. Les semi-métaux

Les semi-métaux existent, à la température ambiante, sous forme de **solides covalents**, dans lesquels chaque atome est lié à ses voisins par des liaisons covalentes. S'ils apparaissent à la suite des métaux, lorsqu'on parcourt la classification périodique de gauche à droite, c'est vraisemblablement parce que l'attraction qu'exerce le noyau sur les électrons de valence est devenue trop intense pour que leur délocalisation puisse se produire. Les électrons de valence se localisent alors entre les atomes, ce qui correspond à l'établissement de liaisons covalentes. Tout se passe donc, en quelque sorte, comme si la liaison covalente avait « pris la relève » de la liaison métallique.

Contrairement aux solides métalliques qui sont malléables, les solides covalents **se brisent** lorsqu'ils sont soumis à une traction ou à une compression trop fortes. Cela résulte évidemment de ce que les liaisons entre atomes sont établies selon des orientations bien précises, de sorte que l'édifice cristallin **ne peut se déformer** sans se rompre ou se briser. On rappelle à cet égard que, dans le **diamant**, chaque atome de carbone est au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont occupés par quatre voisins immédiats (figure 1) : les quatre liaisons que

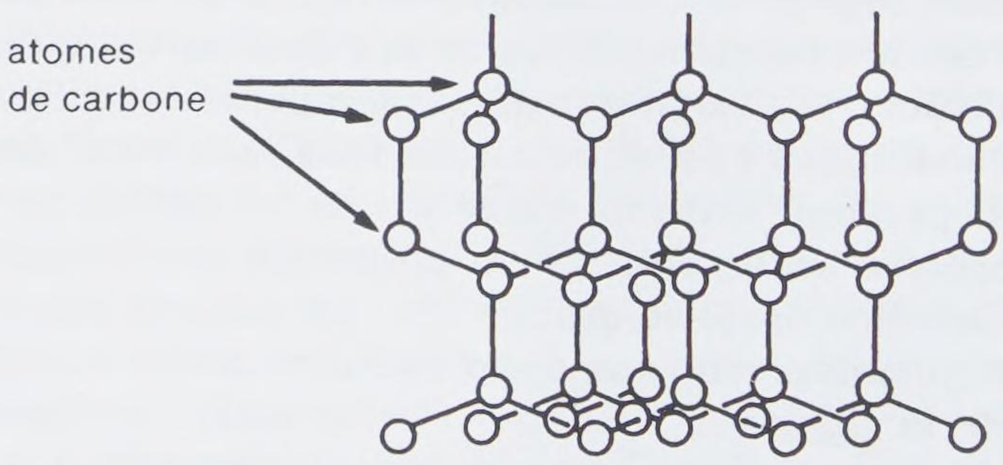


FIGURE 1

Structure du diamant

forme chaque atome de carbone font donc entre elles des angles de 109,3°. Le silicium, le germanium et l'étain gris (semi-métallique) adoptent la même structure que celle du diamant. Les autres solides covalents adoptent des structures plus complexes (que l'on trouvera dans un ouvrage plus avancé), mais dans lesquelles les liaisons entre atomes ont des orientations bien précises. Par ailleurs, on sait que le carbone existe également sous la forme de **graphite**, dont la structure cristalline est très différente de celle du diamant. Comme on peut le voir à la figure 2, les atomes de carbone du cristal de graphite sont disposés

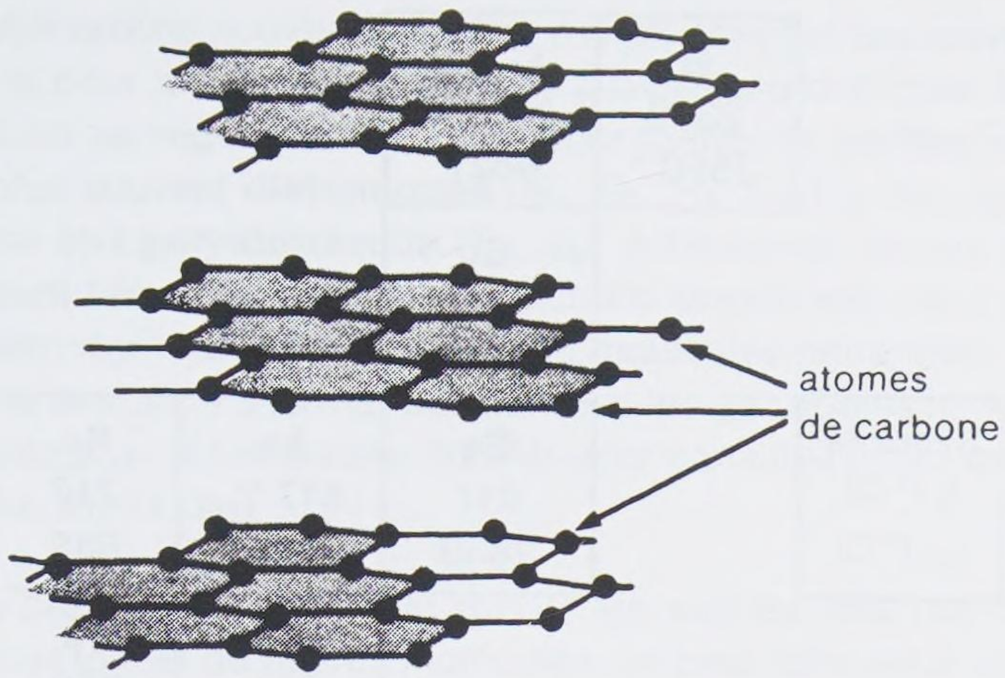


FIGURE 2
Structure du graphite

de manière à former des couches planes parallèles; à l'intérieur de ces couches, les atomes sont situés aux sommets d'hexagones réguliers contigus, de sorte que chaque atome est entouré de trois voisins immédiats. Des quatre électrons de valence de chaque atome de carbone, trois sont employés pour former des liaisons covalentes d'orientations précises (les angles de liaison sont de 120°), tandis que le quatrième est délocalisé, et est donc partagé entre tous les atomes d'une même couche. Le graphite possède donc une structure cristalline très particulière, qui explique que ses propriétés diffèrent de celles des autres solides covalents.

La dureté des semi-métaux varie de façon très significative avec la taille des atomes. Le bore et le carbone (diamant) sont extrêmement durs, le silicium est encore très dur (à peu près comme le *quartz* SiO_2), tandis que l'arsenic, l'antimoine, le sélénium et le tellure sont modérément durs[10] (à peu près comme le cuivre). La dureté élevée de B, C (diamant) et Si peut s'expliquer par le fait que ces semi-métaux sont constitués d'atomes de petite taille. On conçoit, en effet, que les électrons mis en commun entre deux atomes sont d'autant plus en mesure de retenir les noyaux proches les uns des autres qu'il s'agit d'atomes de petite taille; en outre, le nombre de liaisons par unité de volume est plus grand lorsque les atomes sont de petite taille. La dureté moindre de As, Sb, Se et Te peut être attribuée, au moins en partie, au fait que ces semi-métaux sont constitués d'atomes relativement gros. Mais on peut aussi faire valoir que ces éléments forment des solides à l'intérieur desquels il y a présence de doublets libres. (La structure de ces solides covalents est en effet telle que seuls les électrons de valence célibataires à l'état fondamental sont employés pour former des liaisons covalentes.) Ces doublets libres occupent nécessairement un certain espace dans la structure cristalline, sans toutefois assurer de liaison: cela contribue probablement à rendre l'édifice cristallin moins solide que si tous les électrons de valence assuraient des liaisons, comme c'est le cas pour B, C (diamant), Si et Ge. À cause de sa structure particulière, le graphite est friable, car les plans d'atomes sont faiblement liés entre eux (vraisemblablement par des liaisons de Van der Waals) et peuvent, par conséquent, facilement glisser les uns par rapport aux autres.

Comme la dureté, et pour les mêmes raisons, **les températures de fusion et d'ébullition** (ou de sublimation) **des semi-métaux sont très fortement influencées par la taille des atomes**: elles sont extrêmement élevées pour le carbone, très élevées pour le bore, et modérément élevées dans le cas des atomes plus volumineux (tableau 4).

encore, il est fort probable qu'il y ait un lien entre les températures de fusion relativement peu élevées de ces métaux et la structure de leur réseau de cristallisation.

10. **Remarque** : Les minéralogistes caractérisent la dureté d'un minéral en lui attribuant un coefficient compris entre 1 et 10 (échelle de ***Mohs***). Le diamant est au sommet de l'échelle avec le coefficient 10, tandis que le coefficient du bore est 9,5, celui du silicium est 7, et ceux de l'arsenic, de l'antimoine et du sélénium se situent autour de 3.

B 2300 2550 *	**C_{diam}** > 3550 4827		
	Si 1410 2355		
Symbole t_f (° C) t_{eb} (° C)	**Ge** 937 2830	**As** 817 ** 613 *	**Se** 217 685
		Sb 631 1750	**Te** 450 990

* sublimation
** sous 2,8 × 10^3 kPa

TABLEAU 4

Températures de fusion et
d'ébullition des semi-métaux

Mis à part le carbone, les semi-métaux sont considérés comme des **semi-conducteurs**[11], car ils possèdent une conductibilité électrique non nulle, bien qu'extrêmement faible par rapport à celle d'un métal. **La conductibilité électrique des semi-métaux augmente avec la température, contrairement à celle des métaux qui diminue lorsque la température augmente.** Il semble donc que la raison d'être de la conductibilité électrique ne soit pas la même pour les semi-métaux et pour les métaux. Dans le cas des métaux, la conductibilité électrique est due au fait que les électrons assurant la liaison métallique sont mobiles et peuvent se diriger vers la borne positive, dès qu'ils sont soumis à une différence de potentiel. Or, une augmentation de température amène toujours un certain accroissement du désordre au sein de la structure cristalline, et ce désordre gêne le déplacement des électrons: cela explique que la conductibilité électrique des métaux diminue lorsque la température augmente. Dans le cas des semi-métaux, on peut faire l'hypothèse qu'un certain nombre d'électrons, censés assurer des liaisons covalentes entre atomes, sont délocalisés sous l'effet de l'agitation thermique qui existe à toute température supérieure au zéro absolu. L'accroissement avec la température du nombre d'électrons délocalisés par l'agitation thermique expliquerait alors que la conductibilité électrique des semi-métaux augmente avec la température. Le cas du carbone est particulier, aussi bien sous sa forme diamant que sous sa forme graphite. **Le diamant est un isolant**, ce qui va probablement de pair avec sa grande dureté et ses températures de fusion et d'ébullition très élevées; les liaisons entre atomes sont plus fortes dans son cas, et les électrons qui les assurent ne parviennent pas à s'en dégager sous l'action de l'agitation thermique. **Le graphite**, quant à lui, **est conducteur** du courant électrique, grâce aux électrons délocalisés situés entre les plans d'hexagones[12].

11. **Remarque** : La conductibilité électrique des semi-conducteurs est toutefois insuffisante lorsqu'ils sont exempts d'impuretés ; c'est pourquoi, en pratique, on les *dope* en leur ajoutant de très petites quantités d'éléments ayant un électron de valence de plus (comme P comparativement à Si), ou un électron de valence de moins (comme Ga comparativement à Si).

12. **Remarque** : On se sert d'ailleurs beaucoup du graphite pour la confection des **électrodes**, car il est conducteur, et résiste bien à l'attaque de plusieurs agents chimiques. Par exemple, on utilise une anode de graphite pour l'électrolyse de NaCl (fondu ou en solution aqueuse), au cours de laquelle on obtient Cl_2 (très corrosif) à l'anode.

1.3. Les non-métaux

Les éléments situés le plus à droite dans la classification, à la suite des semi-métaux, constituent le groupe des non-métaux. Dans leur cas, il se

produit un phénomène nouveau que l'on n'avait observé auparavant ni pour les métaux, ni pour les semi-métaux. Mis à part les gaz nobles, les atomes des non-métaux se regroupent en effet pour former de **petites molécules**, qui sont le plus souvent **diatomiques** (N_2, O_2, H_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2), mais qui peuvent aussi être **polyatomiques** (P_4, S_8). À l'intérieur de ces molécules, les atomes sont liés entre eux par des liaisons covalentes, mais seules des liaisons de Van der Waals peuvent lier les molécules entre elles. Du fait de leur très faible tendance à former des liaisons, les gaz nobles ne forment pas de telles molécules, et les entités dont ils sont constitués sont **monoatomiques** (He, Ne, Ar, Kr, Xe).

Pour interpréter cette propriété qu'ont les atomes des non-métaux de s'associer pour former de petites molécules, on peut faire valoir tout d'abord que, plus on se situe à droite dans la classification, plus les électrons de valence sont retenus par les noyaux, et moins les atomes ont tendance à partager ces électrons avec leurs voisins. Nous avons vu en effet que les métaux forment des solides cristallins, à l'intérieur desquels les électrons de valence de tous les atomes (peu retenus par les noyaux) sont mis en commun pour assurer la liaison métallique: non seulement il n'existe pas d'associations d'atomes au sein du cristal (sauf dans quelques cas particuliers), mais en plus les électrons de valence d'un atome donné sont délocalisés dans l'ensemble du cristal, c'est-à-dire mis en commun avec un très grand nombre d'atomes. Dans le cas des semi-métaux, qui retiennent beaucoup mieux leurs électrons de valence, il y a formation de solides cristallins, à l'intérieur desquels chaque atome est lié à ses voisins par des liaisons covalentes orientées. Il n'y a pas non plus d'associations d'atomes au sein du cristal, comme c'est le cas pour les métaux. Dans le cas des non-métaux, qui retiennent encore mieux leurs électrons de valence, il se forme des associations d'atomes bien distinctes (molécules), et **c'est seulement à l'intérieur de ces associations que s'effectue le partage des électrons de valence**[13].

Un autre argument peut être invoqué pour expliquer le fait que les atomes des non-métaux s'associent pour former des molécules. Étant situés à droite des semi-métaux dans la classification, les non-métaux possèdent un plus grand nombre d'électrons de valence et, s'ils adoptaient des structures semblables à celles des solides covalents que forment notamment As, Sb, Se et Te, il y aurait présence d'un certain nombre de doublets libres à l'intérieur de la structure cristalline. Ces doublets libres occuperaient de l'espace sans assurer de liaison, ce qui rendrait probablement les structures cristallines instables, et on comprend dans ces conditions que de telles structures n'existent pas. Nous avons mentionné plus haut que As, Sb, Se et Te forment en effet des solides covalents à l'intérieur desquels il y a présence de doublets libres (car seuls leurs électrons de valence célibataires à l'état fondamental sont employés pour former des liaisons covalentes). Toutefois, comme il s'agit d'atomes plus volumineux que N, O, P ou S, on peut concevoir qu'il y ait plus d'espace disponible, entre les atomes, pour permettre aux doublets libres de se loger. Par ailleurs, les températures de fusion de As et de Sb, et surtout celles de Se et de Te, sont faibles en comparaison des températures de fusion de B, C, Si et Ge, dans lesquels on ne trouve pas de doublets libres; cela tend à prouver que la présence de doublets libres rend la structure cristalline moins stable[14].

Comme les non-métaux sont effectivement constitués de molécules, on les symbolise à l'aide d'une **formule chimique** dans laquelle est

13. **Remarque** : On notera que le phosphore et le sélénium, qui occupent une situation limitrophe entre les semi-métaux et les non-métaux, existent à la fois sous forme de solide covalent, comme les semi-métaux, et sous forme de solide moléculaire, comme les non-métaux. Cela montre que la transition entre semi-métaux et non-métaux s'effectue, jusqu'à un certain point, de façon progressive, comme nous l'avons déjà observé pour la transition entre métaux et semi-métaux.

14. **Remarque** : Pour les éléments de la 2e période (N, O, F), la formation d'un solide covalent est encore plus défavorisée, du fait qu'elle exigerait la promotion d'électrons à un niveau d'énergie supérieur, afin que les atomes possèdent un nombre d'électrons célibataires suffisant. Nous avons vu précédemment, en étudiant la structure des molécules, que la promotion d'électrons ne se faisait pas dans le cas de ces atomes, parce qu'elle n'est pas *énergétiquement rentable.*

indiqué le nombre d'atomes formant la molécule : N_2, Cl_2, S_8, etc. De telles formules ne sont pas employées pour les métaux ou les semi-métaux, car il n'y a pas d'associations d'atomes dans leurs cas. Nous avons déjà vu, en étudiant les différents types de liaisons chimiques, que les liaisons susceptibles de lier des molécules entre elles sont des liaisons de Van der Waals [15]. Or, on sait que **l'intensité de ces liaisons augmente avec la taille des molécules**, ce qui explique que les non-métaux ne se présentent pas tous sous le même état physique à la température ambiante. Tel qu'indiqué au tableau 2, P_4, S_8 et I_2 sont **solides** à la température ambiante, Br_2 est **liquide**, tandis que Cl_2, F_2, O_2, N_2, H_2 et tous les gaz nobles sont **gazeux**. Pour P_4, S_8 et I_2, constitués de molécules assez volumineuses, les liaisons de Van der Waals entre molécules sont suffisamment intenses pour maintenir l'état solide à la température ambiante. Pour Cl_2, F_2, O_2, N_2, H_2 et les gaz nobles, constitués d'entités relativement petites, l'agitation thermique correspondant à la température ambiante provoque la rupture complète des liaisons de Van der Waals, d'où l'état gazeux. Br_2, dont la taille est intermédiaire, se trouve précisément dans un état physique intermédiaire, c'est-à-dire à l'état liquide. Les valeurs des températures de fusion et d'ébullition, données au tableau 5, indiquent de façon encore plus précise le lien qui existe entre la taille des molécules et l'intensité des liaisons de Van der Waals qui les lient entre elles : des températures de fusion faibles signifient en effet que les liaisons de Van der Waals sont faciles à rompre, donc peu intenses (et inversement).

15. **Remarque** : La liaison hydrogène est aussi susceptible de lier des molécules entre elles, mais les conditions requises pour qu'elle s'établisse n'existent pas dans le cas des solides moléculaires dont il est question ici.

		H_2 −259 −253	**He** −272 * −269
N_2 −210 −196	**O_2** −218 −183	**F_2** −220 −188	**Ne** −249 −246
P_4 44 280	**S_8** 113 445	**Cl_2** −101 −35	**Ar** −189 −186
		Br_2 −7 59	**Kr** −157 −152
		I_2 113 184	**Xe** −112 −107

Symbole
t_f (°C)
t_{eb} (°C)

* sous $2{,}6 \times 10^3$ kPa

TABLEAU 5

Températures de fusion et
d'ébullition des non-métaux

2. Tendance à former des cations et propriétés réductrices

Du fait qu'ils retiennent peu leurs électrons de valence, les métaux se caractérisent par une tendance marquée à former des cations : globale-

ment, cette tendance atteint son maximum pour les métaux situés tout à fait à gauche et en bas dans la classification (cæsium), et elle diminue graduellement, lorsqu'on se déplace vers le haut et vers la droite. Pour illustrer la tendance des métaux à former des cations, nous examinerons plus particulièrement le fait qu'ils forment de **nombreux composés ioniques, dans lesquels ils se trouvent sous forme de cations**, et le fait que ce sont **d'excellents réducteurs à l'état non combiné**. Nous traiterons enfin le cas particulier de l'hydrogène qui, tout en étant un non-métal, est habituellement situé à gauche, dans le groupe IA.

2.1. Composés des métaux

Grosso modo, on peut se représenter les composés les plus courants des métaux comme des composés ioniques, dans lesquels **le métal est présent sous forme de cation**. L'anion peut, quant à lui, être **monoatomique** (ex : KF, $BaCl_2$, MnO) ou **polyatomique** (ex : Na_2SO_4, $CaCO_3$, $Fe(NO_3)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$). Nous avons vu précédemment que le caractère ionique des liaisons augmente en même temps que la différence d'électronégativité entre les éléments liés. On peut donc s'attendre à ce que, globalement, **le caractère ionique des composés des métaux diminue au fur et à mesure que le métal concerné est davantage situé vers la droite et vers le haut de la classification.**

2.1.1. Composés des alcalins et des alcalino-terreux

Les alcalins et les alcalino-terreux sont les métaux qui ont le plus tendance à former des cations. Cette tendance est grande au point qu'ils **n'existent nulle part, dans la nature, à l'état de métal non combiné** : on les rencontre par contre à l'état de cations de charge + 1 (alcalins) ou de charge + 2 (alcalino-terreux). Ces cations se trouvent, soit en solution dans l'eau, soit à l'intérieur de composés ioniques solides dont il existe des gisements en divers endroits de la croûte terrestre. Ainsi, l'eau de mer contient une très forte concentration d'ions Na^+ et des concentrations importantes d'ions Mg^{2+}, Ca^{2+} et K^+ (tableau 6). Les eaux des lacs et des cours d'eau, de même que les eaux douces souterraines, renferment aussi des cations alcalins et alcalino-terreux, mais leurs concentrations y sont considérablement plus faibles que dans l'eau de mer[16]. Pour ce qui est des composés des alcalins et des alcalino-terreux que l'on trouve dans l'écorce terrestre, on peut citer[17] : NaCl, KCl, $NaNO_3$, KNO_3, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, K_2SO_4, $CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca_3(PO_4)_2$. Tous ces composés sont des composés ioniques, dans lesquels le sodium, le potassium, le calcium et le magnésium sont respectivement sous la forme d'ions Na^+, K^+, Ca^{2+} et Mg^{2+}.

Même si la plupart d'entre eux peuvent être considérés comme ioniques, il faut cependant mentionner que le caractère ionique des composés des alcalins et des alcalino-terreux décroît sensiblement lorsqu'on parcourt chacun des deux groupes de bas en haut. Ainsi, on peut dire que les composés du lithium et du magnésium sont moins typiquement ioniques que les composés des autres éléments de leurs groupes respectifs ; quant aux composés du béryllium, **ils ne peuvent pas être considérés comme des composés ioniques, car ils ne ren-**

Cation	Concentration (mol/dm³)	Anion	Concentration (mol/dm³)
Na^+	0,47	Cl^-	0,54
Mg^{2+}	0,053	SO_4^{2-}	0,028
Ca^{2+}	0,013	CO_3^{2-}	0,0017
K^+	0,010	Br^-	0,0013

TABLEAU 6

Concentrations moyennes des ions les plus répandus dans l'eau de mer

16. **Remarque** : La distinction entre *eau de mer* et *eau douce* vient précisément de l'écart important entre les concentrations des ions qui y sont dissous. Les principaux ions que l'on rencontre dans les eaux naturelles non salées sont :
— **cations** : Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, et quelquefois Fe^{2+} ou Fe^{3+} ;
— **anions** : SO_4^{2-}, HCO_3^-, Cl^-.
Rappelons, par ailleurs, que lorsque l'eau contient une concentration assez élevée de Ca^{2+} et Mg^{2+} (ainsi que Fe^{2+} et Fe^{3+} éventuellement), elle est dite ***dure***, car elle cause divers inconvénients (cernes des baignoires, dépôts de tartre, etc.).

17. **Remarque** : Nous n'avons cité ci-contre que des composés du sodium, du potassium, du magnésium et du calcium, car ces quatre éléments sont de loin les plus abondants des alcalins et des alcalino-terreux. Leurs pourcentages en masse dans l'écorce terrestre sont les suivants :
Ca : 3,4% (5e rang des éléments)
Na : 2,6% (6e rang des éléments)
K : 2,4% (7e rang des éléments)
Mg : 1,9% (8e rang des éléments)

Ce sont l'oxygène (représentant 50% de la masse de l'écorce terrestre), le silicium (27%), l'aluminium (7,5%) et le fer (4,7%) qui sont les quatre éléments les plus répandus de l'écorce terrestre.

ferment pas l'ion Be^{2+} : ce sont des composés covalents polaires, dans lesquels les liaisons ont un caractère ionique important.

Le fait que l'on trouve en abondance, à l'état naturel, des ions en solution dans l'eau indique que les composés ioniques, ou tout au moins plusieurs d'entre eux, sont **très solubles dans l'eau.** L'eau est en effet un excellent solvant des composés ioniques, ce qui s'explique par la forte polarité de la molécule H_2O. Étant donné que les composés ioniques sont constitués d'un empilement d'ions positifs et d'ions négatifs, les molécules H_2O peuvent se placer au voisinage de chaque ion du solide en s'orientant de façon convenable (figure 3). C'est l'atome d'oxygène, c'est-à-dire le pôle négatif de H_2O, qui se place au voisinage des ions positifs, et c'est un atome d'hydrogène, c'est-à-dire un pôle positif de H_2O, qui se place au voisinage des ions négatifs : il en résulte des attractions qui sont susceptibles d'entraîner les ions en solution. La petite taille des molécules H_2O permet à plusieurs d'entre elles de se placer au voisinage de chaque ion, et cela est sans doute aussi une raison expliquant le grand pouvoir dissolvant de l'eau. En outre, une fois que les ions ont été entraînés et dispersés dans la solution, ils restent **entourés d'un cortège de molécules d'eau** (on dit qu'ils sont **solvatés**), qui contribue à réduire les attractions entre les ions (figure 4). Pour symboliser l'existence du phénomène de solvatation, on écrit l'équation de dissolution d'un composé ionique dans l'eau comme ceci :

$$NaCl_{(cristal)} + n\,H_2O \longrightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

où l'indice (aq) signifie qu'un certain nombre de molécules d'eau entourent l'ion.

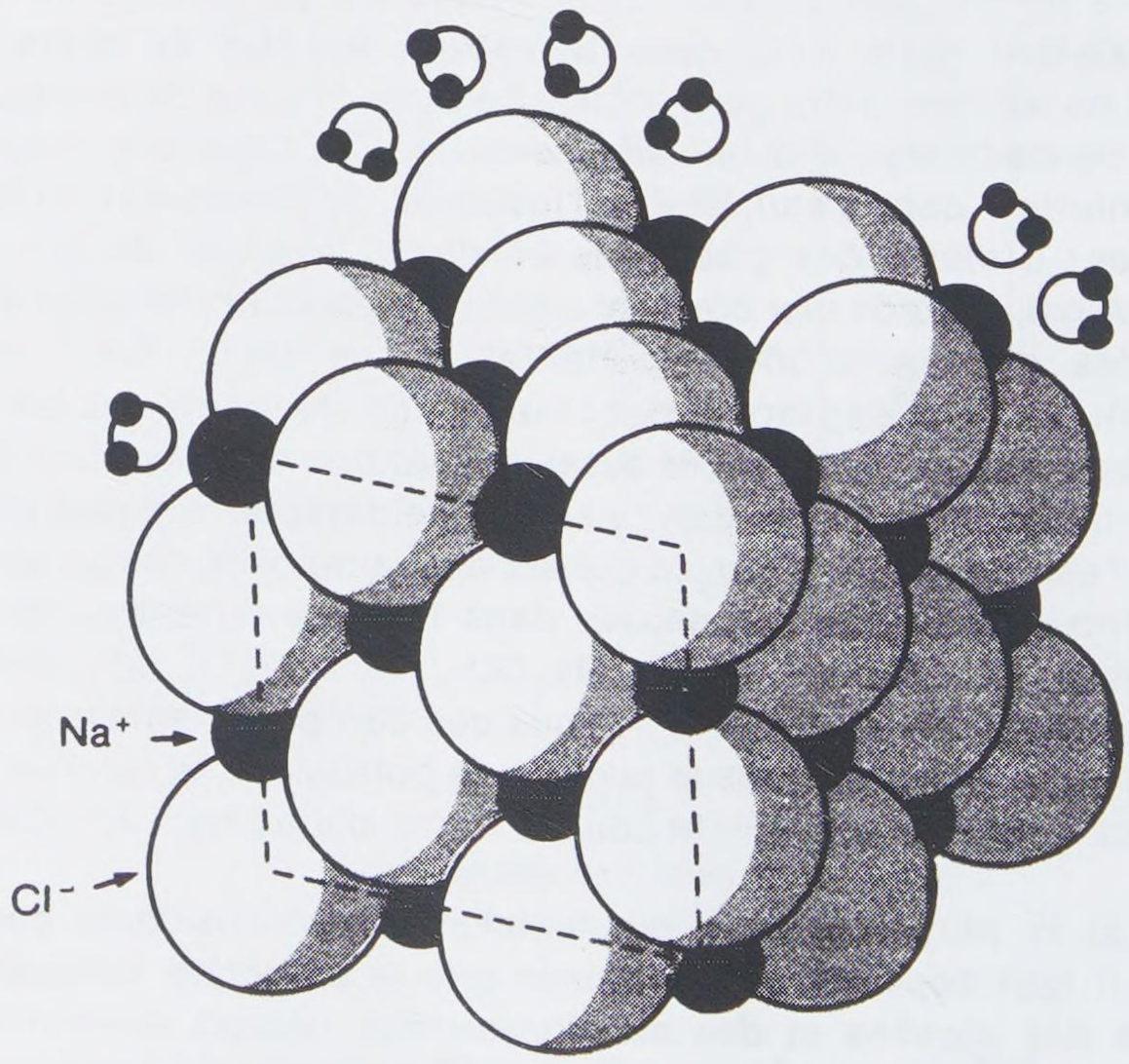
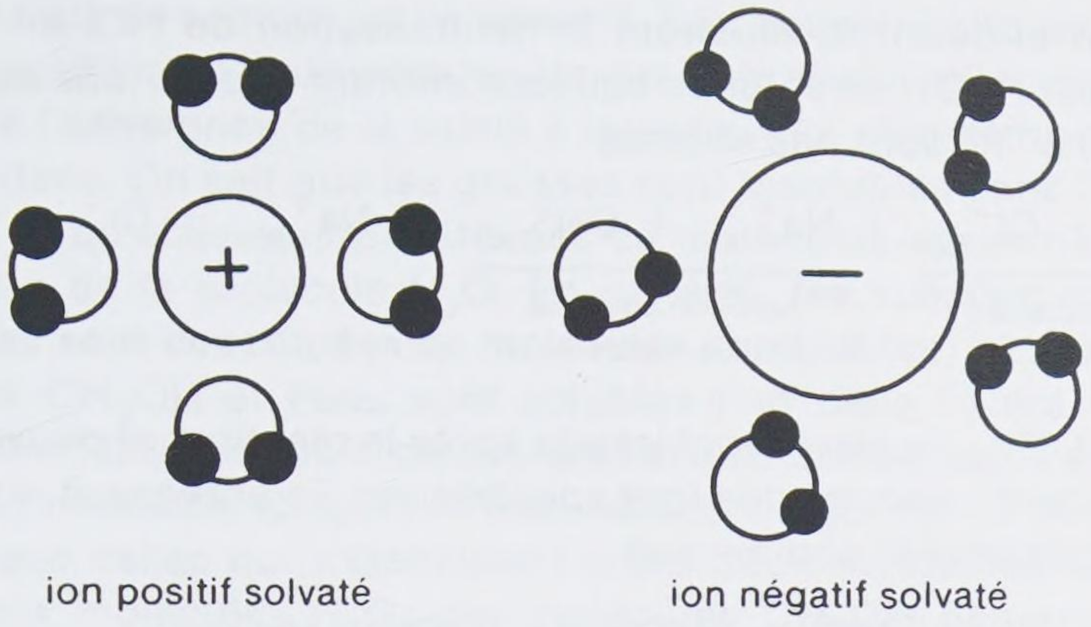


FIGURE 3

Disposition des molécules H_2O autour des ions positifs et négatifs du cristal ionique NaCl



ion positif solvaté ion négatif solvaté

FIGURE 4

De façon générale, **les composés des alcalins sont tous très solubles dans l'eau**[18], tandis que plusieurs composés des alcalino-terreux sont pratiquement insolubles. Ainsi, nous avons déjà vu que $Ca_3(PO_4)_2$ ne peut pas être employé comme engrais à cause de son insolubilité dans la sève des plantes. Par contre, KCl, $NaNO_3$ et KNO_3 sont solubles et peuvent être employés comme engrais. Nous savons aussi que $CaCO_3$ et $MgCO_3$ forment des dépôts de *tartre*[19], insolubles, qui s'incrustent sur les parois des récipients dans lesquels on chauffe de l'eau dure renfermant l'ion HCO_3^-. En fait, presque tous les trioxocarbonates (ex : $CaCO_3$), les tétraoxosulfates (ex : $BaSO_4$) et les tétraoxophosphates (ex : $Ca_3(PO_4)_2$) des alcalino-terreux sont **insolubles.** Cela peut s'expliquer, du moins en partie, par le fait que tous ces composés contiennent un cation de charge + 2 et un anion de charge − 2 ou − 3 : la force d'attraction électrique, qui assure la liaison ionique, est en effet d'autant plus grande que la charge des ions est plus élevée. D'ailleurs, la plupart des composés des alcalino-terreux renfermant un anion de charge − 1 sont **solubles**. Ainsi, les chlorures (ex : $CaCl_2$), les bromures (ex : $MgBr_2$), les iodures (ex : SrI_2), les trioxonitrates (ex : $Mg(NO_3)_2$), les hydrogénotrioxocarbonates (ex : $Ca(HCO_3)_2$) et les acétates (ex : $(CH_3COO)_2Ca$) sont solubles[20]. Par contre, les fluorures (ex : MgF_2) sont **insolubles**, et les hydroxydes sont dans l'ensemble relativement **peu solubles**, car leur solubilité diminue de façon significative de $Ba(OH)_2$ à $Ca(OH)_2$, et elle est presque nulle dans le cas de $Mg(OH)_2$. On peut expliquer, au moins partiellement, l'insolubilité, ou la faible solubilité, de ces deux catégories de composés en invoquant le fait que les ions F^- et OH^- sont parmi les plus petits anions. Comme la force d'attraction entre des ions de charge donnée augmente lorsqu'ils se rapprochent, il est compréhensible que les composés ioniques constitués d'ions de petite taille soient plus difficiles à dissoudre.

Parmi les composés des alcalins, l'**hydroxyde de sodium** (appelé autrefois *soude* ou *soude caustique*) est sans doute l'un des plus importants. NaOH est une **base forte** employée, notamment, pour effectuer les titrages acide-base. Lors d'un titrage acide-base, il se produit une réaction de **neutralisation**, au cours de laquelle l'ion OH^- contenu dans la solution aqueuse basique réagit avec l'ion H_3O^+ contenu dans la solution aqueuse acide[21] selon :

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2\,H_2O$$

18. **Remarque** : Seuls certains sels peu courants des alcalins, tels que l'hexanitrocobaltate de tripotassium $K_3[Co(NO_2)_6]$, le triacétatodioxouranate de sodium $Na[UO_2(CH_3COO)_3]$, etc., sont insolubles dans l'eau, et donnent des précipités qui permettent d'ailleurs de caractériser les alcalins lors de l'analyse qualitative d'un mélange d'inconnus.

19. **Remarque** : La formation des dépôts de tartre provient du fait que les composés $Ca(HCO_3)_2$ et $Mg(HCO_3)_2$ sont solubles, mais instables ; ils se décomposent sous l'action de la chaleur, pour former $CaCO_3$ et $MgCO_3$ qui sont insolubles :

$$\underset{\text{soluble}}{Ca(HCO_3)_2} \xrightarrow{\text{chaleur}} \underset{\text{insoluble}}{CaCO_3} + CO_2 + H_2O$$

$$\underset{\text{soluble}}{Mg(HCO_3)_2} \xrightarrow{\text{chaleur}} \underset{\text{insoluble}}{MgCO_3} + CO_2 + H_2O$$

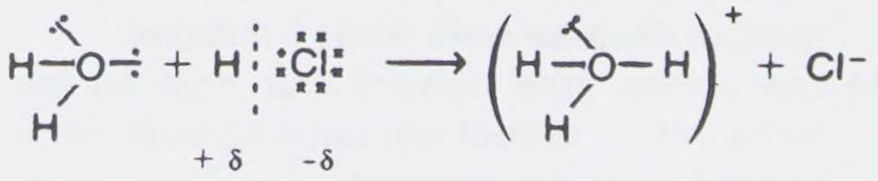
20. **Remarque** : Rappelons que l'on peut dissoudre le calcaire, en particulier le *tartre* qui est un dépôt de calcaire, à l'aide d'un acide approprié. La réaction s'accompagne d'une *effervescence* due au dégagement de CO_2. HCl, HNO_3 et CH_3COOH sont des acides appropriés, car ils conduisent précisément à la formation de composés solubles, comme l'indiquent les réactions suivantes :

$$CaCO_3 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

$$CaCO_3 + 2\,HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

$$CaCO_3 + 2\,CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + CO_2 + H_2O$$

21. **Remarque** : Notons que, selon la définition de Brönsted, un acide est une substance capable de libérer des protons H^+. En présence d'eau, un acide tel que HCl réagit ainsi :



L'ion H_3O^+ formé résulte donc de la formation d'une liaison de coordinence entre le proton H^+, libéré par HCl, et l'un des doublets libres de l'oxygène de la molécule H_2O.

22. **Remarques** :

a) Les divers composés naturels ou synthétiques sont classés en deux grandes catégories : les **composés organiques**, dont le principal constituant est le carbone, et les **composés inorganiques**, ne comportant habituellement pas de carbone (seuls quelques composés du carbone, comme CO_2, CO, $CaCO_3$, etc., se classent, en raison de leurs propriétés, parmi les composés inorganiques). Les composés organiques doivent leur nom au fait qu'on les a d'abord découverts dans les organismes vivants et, de façon générale, dans les divers produits d'origine animale ou végétale (comme la houille ou le pétrole). Toutefois, il existe aussi un grand nombre de composés organiques autres que ceux présents dans les organismes vivants : par exemple, le pétrole est constitué d'un mélange d'hydrocarbures (composés du carbone et de l'hydrogène), qui proviennent effectivement de matière vivante fossilisée, mais que l'on ne trouve pas dans les organismes vivants. En outre, on sait synthétiser à l'heure actuelle un bon nombre de composés organiques (absents évidemment des organismes vivants), tels que les matières plastiques, les vernis, les peintures, les produits pharmaceutiques. En raison de la propriété qu'ont les atomes de carbone de former des chaînes de longueurs et de structures très variées, on peut concevoir que la gamme des composés organiques possibles est extrêmement vaste : ils représentent environ 90% des composés chimiques connus, et, à l'heure actuelle, leur nombre dépasse sans doute 6 millions.

b) Les acides gras doivent leur nom au fait qu'ils ont un aspect physique huileux, semblable à celui des graisses.

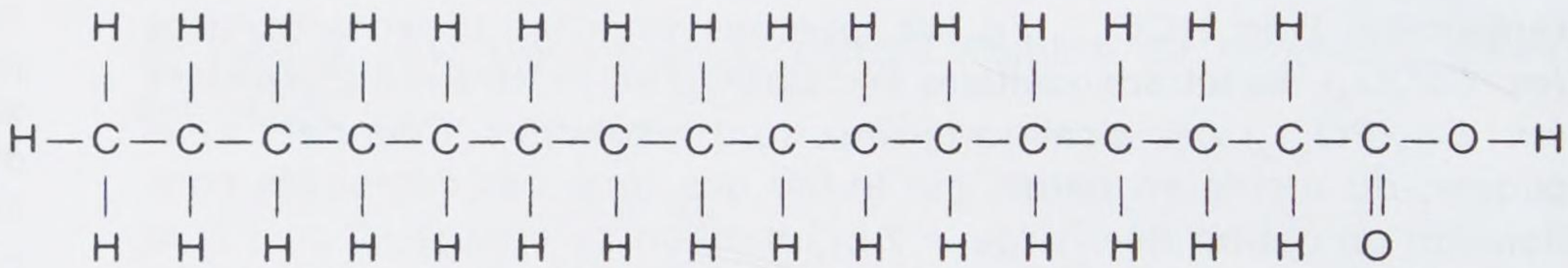
L'équation ci-dessous, illustrant la neutralisation de HCl en solution aqueuse par NaOH en solution aqueuse, montre que les ions autres que H_3O^+ et OH^- ne sont pas affectés :

$$\underbrace{H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}}_{\text{solution aqueuse de HCl}} + \underbrace{Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}}_{\text{solution aqueuse de NaOH}} \rightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + 2\,H_2O$$

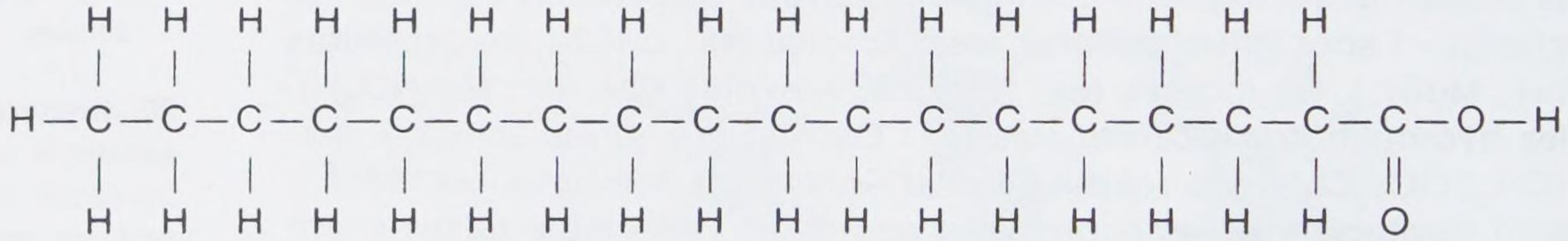
$Na^+_{(aq)}$ et $Cl^-_{(aq)}$ se retrouvent intacts après la réaction, et peuvent donc être considérés comme des *ions spectateurs*. En abrégeant, on écrit la réaction précédente comme suit :

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

Dans l'industrie, NaOH sert à la fabrication de nombreux produits tels que les savons, les détergents, l'eau de Javel, la rayonne, les pâtes à papier, etc. Les **savons**, en particulier, sont le produit d'une réaction de **neutralisation d'un acide gras par NaOH**. Un acide gras est un acide organique [22] constitué d'une chaîne hydrocarbonée, renfermant de 12 à 18 atomes de carbone, liée à un groupement —COOH : celui-ci est le **groupement caractéristique des acides organiques**. L'*acide palmitique* (chaîne hydrocarbonée de 15 atomes de carbone) et l'*acide stéarique* (chaîne hydrocarbonée de 17 atomes de carbone), dont les formules développées sont données ci-dessous, sont des exemples d'acides gras :

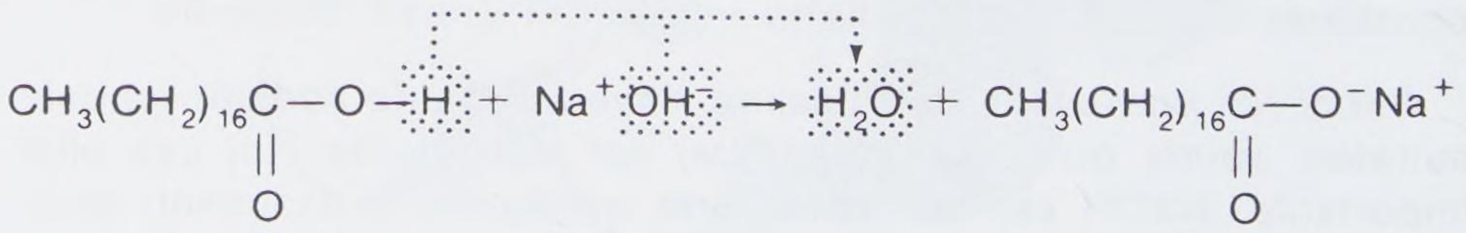


acide palmitique



acide stéarique

C'est l'hydrogène du groupement —COOH (et **lui seul**), qui est l'hydrogène ***acide*** et qui, par conséquent, se combine au groupement OH^- lors de la réaction de neutralisation. Par exemple, la réaction de neutralisation de l'acide stéarique par NaOH correspond à la réaction suivante :



acide stéarique — stéarate de sodium

Lorsque l'atome d'hydrogène se sépare de la molécule d'acide stéarique, il abandonne son électron à l'oxygène plus électronégatif : le stéarate de sodium qui se forme est, par conséquent, un composé ionique constitué de l'ion stéarate $CH_3(CH_2)_{16}COO^-$ et de l'ion Na^+.

Le stéarate de sodium est un **savon** [23]. Son pouvoir nettoyant provient de la capacité qu'il a de déloger les graisses, habituellement responsables de l'adhérence de la saleté à la peau, aux vêtements ou à toute autre surface. On sait que les graisses sont insolubles dans l'eau. Cela vient de ce qu'elles sont constituées de molécules volumineuses, très différentes de la molécule H_2O. En général, **les substances solubles entre elles sont constituées de molécules semblables** : par exemple, le méthanol CH_3OH et l'eau sont solubles l'un dans l'autre en toutes proportions. Cela est dû à ce que les liaisons susceptibles de s'établir entre une molécule CH_3OH et une molécule H_2O sont à peu près les mêmes que celles qui s'établissent entre deux molécules CH_3OH ou entre deux molécules H_2O : des molécules CH_3OH peuvent donc se disperser sans difficulté parmi des molécules H_2O, et inversement. Au contraire, lorsqu'on met en présence **deux substances constituées de molécules très différentes**, les liaisons susceptibles de s'établir entre molécules différentes sont beaucoup moins intenses que celles qui existent entre molécules identiques, et **la solubilité ne peut se produire**. Voilà pourquoi les graisses, constituées de molécules très volumineuses, sont insolubles dans l'eau, constituée de très petites molécules : il s'ensuit que le lavage à l'eau non additionnée de savon ou de détergent donne de piètres résultats.

Dans l'eau, les molécules de savon sont dissociées en ions, puisque le savon est un composé ionique. Par exemple, le stéarate de sodium est dissocié en un ion Na^+ et en un ion stéarate $CH_3(CH_2)_{16}COO^-$, schématisé à la figure 5. Celui-ci possède en quelque sorte une « double personnalité ». Sa partie hydrocarbonée est dite ***hydrophobe*** (qui « hait l'eau »), parce qu'il n'y a pratiquement pas de liaisons possibles entre elle et la molécule H_2O (d'où, d'ailleurs, la faible solubilité des savons). L'eau est en effet principalement apte à former des liaisons hydrogène,

FIGURE 6

23. **Remarque** : On se sert également de l'**hydroxyde de potassium** KOH (anciennement appelé *potasse*) pour fabriquer des savons. KOH est plus coûteux que NaOH, mais donne des savons mous, alors que les savons préparés à partir de NaOH sont des savons durs. C'est donc KOH que l'on emploie pour la production de savons de luxe.

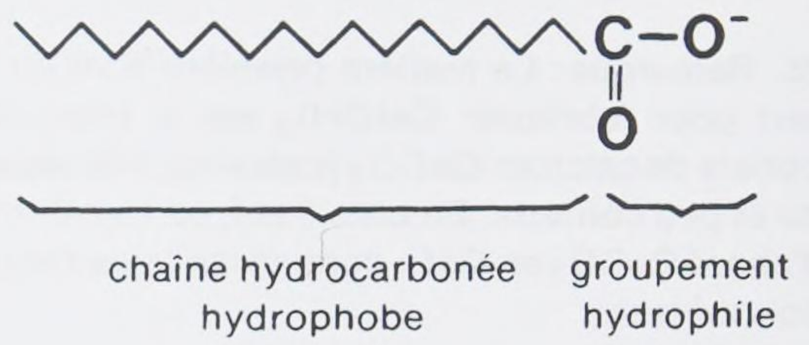


FIGURE 5

Schéma d'un ion stéarate

La chaîne hydrocarbonée est schématisée à l'aide d'une ligne brisée en zig-zag, pour symboliser les angles de liaison de 109° que font entre elles les liaisons carbone-carbone.

tandis que la chaîne hydrocarbonée n'est apte qu'à former des liaisons de Van der Waals. Son extrémité ionique $-COO^-$ est dite ***hydrophile*** (qui « aime l'eau »), parce qu'il peut s'établir des liaisons hydrogène entre les doublets libres de l'oxygène et la molécule H_2O. Par ailleurs, des liaisons de Van der Waals importantes peuvent s'établir entre la partie hydrocarbonée de l'ion stéarate et les molécules de graisse, puisqu'on sait que l'intensité des liaisons de Van der Waals augmente avec la taille des particules. Les ions stéarate sont donc capables « d'encercler » les taches de graisse par l'intermédiaire de leur extrémité hydrocarbonée et, grâce à l'affinité pour l'eau de leur extrémité ionique, les particules de graisse encerclées peuvent être délogées de la surface à nettoyer et dispersées dans l'eau de lavage[24] (figure 6).

Le **dihydroxyde de calcium** $Ca(OH)_2$ est également une **base** très importante, présentant l'intérêt d'être beaucoup moins coûteuse que NaOH[25]. À cause de sa faible solubilité dans l'eau, on l'emploie sous forme de *lait de chaux*, qui est une suspension aqueuse de $Ca(OH)_2$. Depuis de nombreuses années, on emploie $Ca(OH)_2$ en agriculture pour neutraliser les sols trop acides (*chaulage* des sols). Plus récemment, on a utilisé $Ca(OH)_2$ pour ramener à une valeur normale le pH de certains lacs trop acides. Dans l'industrie, on emploie notamment $Ca(OH)_2$ lors de **l'extraction du magnésium de l'eau salée**. Comme on peut le constater au tableau 6, l'eau salée des mers et des océans constitue une source quasi inépuisable de magnésium. Pour l'extraire, on le sépare dans un premier temps des autres ions présents dans l'eau de mer, en le précipitant sous forme de $Mg(OH)_2$:

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow \underset{\text{insoluble}}{Mg(OH)_2} + \underset{\text{soluble}}{CaCl_2}$$

Étant insoluble, $Mg(OH)_2$ peut être récupéré par simple filtration. Dans un deuxième temps, on transforme $Mg(OH)_2$ insoluble en $MgCl_2$ soluble à l'aide de HCl :

$$Mg(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow MgCl_2 + 2\,H_2O$$

Cette dernière réaction est, en fait, une simple neutralisation de la base $Mg(OH)_2$ par l'acide HCl. Finalement, on procède à l'électrolyse de $MgCl_2$ fondu grâce à laquelle on obtient :

— du **magnésium à la cathode** (en acier), par suite de la réaction :

$$Mg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mg$$

— du **dichlore à l'anode** (en graphite), par suite de la réaction :

$$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}\,Cl_2 + e^-$$

Le dichlore obtenu à l'anode est employé pour obtenir à nouveau du HCl qui servira à la transformation du dihydroxyde en dichlorure.

2.1.2. Composés des métaux de transition

Les métaux de transition retiennent généralement mieux leurs électrons de valence que les alcalins et les alcalino-terreux : ils ont en conséquence moins tendance à former des cations. Certains d'entre eux, notamment Pt, Au, Ag, Hg, Cu, sont même présents dans la nature à l'état non combiné (appelé aussi *état natif*, ce qui prouve leur capacité à résister à la corrosion (tableau 7)). Par ailleurs, du fait qu'ils possèdent de nombreux électrons de valence, les métaux de transition forment une gamme variée de composés, parmi lesquels **certains sont**

24. **Remarque:** Nous avons mentionné précédemment que l'***eau dure***, qui contient habituellement les ions Ca^{2+} et Mg^{2+}, cause divers inconvénients, entre autres, les cernes des baignoires. Ces derniers résultent de ce que Ca^{2+} et Mg^{2+} (ainsi que Fe^{2+} et Fe^{3+} s'ils sont présents) forment des **précipités insolubles** avec l'anion des savons. Lorsque cet anion est par exemple l'ion palmitate, la réaction qui se produit avec l'ion Ca^{2+} est la suivante:

$$2\,CH_3(CH_2)_{14}COO^-_{(aq)} + Ca^{2+}_{(aq)} \rightarrow [CH_3(CH_2)_{14}COO]_2Ca_{(s)}$$

ion palmitate — palmitate de calcium formant le cerne

25. **Remarque** : La matière première dont on se sert pour fabriquer $Ca(OH)_2$ est le trioxocarbonate de calcium $CaCO_3$ (*calcaire*), très répandu et peu coûteux. En chauffant, on transforme d'abord $CaCO_3$ en CaO, comme l'indique l'équation suivante :

$$CaCO_3 \xrightarrow{\text{chaleur}} CaO + CO_{2(g)}$$

Une simple addition d'eau à l'oxyde de calcium CaO (appelé *chaux vive*) permet d'obtenir le dihydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ (appelé *chaux éteinte*), selon la réaction :

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

Élément	% en masse dans l'écorce terrestre	Principaux composés naturels
Ti	0,6	TiO_2, $FeTiO_3$, $CaTiO_3$
V	0,038	$Pb_5(VO_4)_3Cl$, $K(UO_2)VO_4 \cdot \frac{3}{2} H_2O$
Cr	0,03	$FeCr_2O_4$
Mn	0,085	MnO_2
Fe	4,7	Fe_2O_3, Fe_3O_4, $Fe_2O_3 \cdot n\,H_2O$ $FeCO_3$, FeS_2
Co	0,001	$CoAs_2$, CoAsS
Ni	0,018	NiS, NiAs
Cu	0,01	Cu_2S, Cu_2O, $CuFeS_2$ également à l'état natif
Ag	10^{-8}	Ag_2S, AgCl également à l'état natif
Hg	5×10^{-5}	HgS également à l'état natif

TABLEAU 7

Présence de quelques éléments de transition dans l'écorce terrestre

ioniques et d'autres covalents polaires. Par exemple, le manganèse forme quatre oxydes différents, MnO, Mn_2O_3, MnO_2 et Mn_2O_7, dans lesquels son nombre d'oxydation est respectivement égal à $+2$, $+3$, $+4$ et $+7$. De ces quatre oxydes, seuls MnO et Mn_2O_3 peuvent être considérés comme ioniques. MnO_2 et Mn_2O_7 ne peuvent être ioniques car, s'ils l'étaient, ils devraient renfermer les ions Mn^{4+} et Mn^{7+}. La présence de ces ions dans les composés MnO_2 et Mn_2O_7 est inconcevable, car l'énergie qu'il aurait fallu investir pour arracher 4 ou 7 électrons au manganèse ne pourrait certainement pas être compensée par la formation de la liaison ionique. De façon générale, on peut considérer comme **ioniques les composés des métaux de transition dans lesquels leur nombre d'oxydation est $+2$** (ex.: $FeCl_2$, TiO, $Cr(NO_3)_2$, $CuSO_4$, NiS), **et une partie de ceux dans lesquels leur nombre d'oxydation est $+3$**, notamment les fluorures et les oxydes (ex.: NiF_3, Cr_2O_3), en raison de l'électronégativité élevée du fluor et de l'oxygène [26]. Lorsque le nombre d'oxydation du métal de transition est supérieur à $+3$, les liaisons qu'il forme avec les atomes qui l'entourent sont des liaisons covalentes polaires, dont le caractère ionique est d'autant plus accentué que la différence d'électronégativité entre les éléments liés est plus grande.

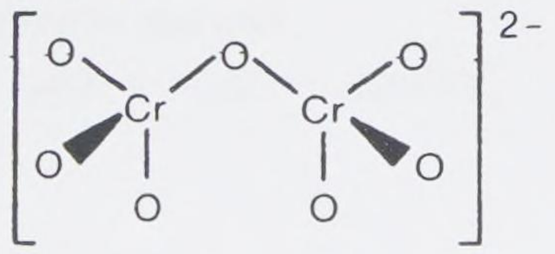
Même lorsqu'on les considère comme ioniques, les composés des métaux de transition ont en général **un caractère covalent plus marqué**

26. **Remarque** : Outre la différence d'électronégativité entre les éléments liés, la différence de taille entre les espèces chimiques qui joueraient le rôle de cation et le rôle d'anion a probablement aussi une certaine influence sur le caractère ionique du composé. Comparons par exemple Fe_2S_3 et $FePO_4$ dans lesquels le nombre d'oxydation du fer est $+3$. On peut faire l'hypothèse qu'une liaison covalente polaire peut s'établir plus facilement entre un atome Fe et un atome S, à cause de la similitude des tailles, qu'entre un atome Fe et un groupement PO_4, dont les tailles sont dissemblables. Ainsi, même si le nombre d'oxydation du fer est le même dans les deux cas, il est probable que le caractère ionique de $FePO_4$ soit plus accentué que celui de Fe_2S_3.

que les composés des alcalins et des alcalino-terreux : cela est dû au fait que les éléments de transition ont une électronégativité plus grande que les alcalins et les alcalino-terreux. La solubilité dans l'eau des halogénures d'argent constitue un bon exemple pour comparer les composés des métaux de transition à ceux des alcalins et des alcalino-terreux. La solubilité des halogénures d'argent AgF, AgCl, AgBr et AgI diminue progressivement lorsque la taille de l'halogène augmente : AgF est considéré comme soluble dans l'eau, tandis que AgI est extrêmement peu soluble. Nous avons observé un phénomène inverse dans le cas des halogénures des alcalino-terreux : les difluorures (ex. : MgF_2) sont insolubles, tandis que les autres halogénures (ex. : $CaCl_2$) sont solubles. Dans le cas des alcalino-terreux, nous avons expliqué ces différences de solubilité en invoquant la petite taille de l'ion F^-, qui permet un plus grand rapprochement des ions de charge opposée, donc une liaison plus solide. Comment se fait-il, alors, que AgF soit soluble et AgI extrêmement peu soluble ? Pour les halogénures d'argent, on peut faire valoir que le caractère ionique de la liaison diminue régulièrement de AgF à AgI, puisque la différence d'électronégativité entre les éléments diminue. On peut donc faire l'hypothèse que AgI **n'est pas suffisamment ionique pour être soluble dans l'eau**, tandis que AgF l'est suffisamment.

Notons enfin que, non seulement les métaux de transition forment moins facilement des cations que les alcalins et les alcalino-terreux, mais qu'ils manifestent même une certaine **tendance à s'entourer d'atomes d'oxygène pour former des anions** tels que MnO_4^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$ [27], etc. Le comportement des métaux de transition présente à cet égard une certaine ressemblance avec celui des non-métaux situés à leur droite dans la classification : ceux-ci s'entourent également d'atomes d'oxygène pour former des anions tels que NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}. Toutefois, les anions formés par les métaux de transition sont relativement peu stables et libèrent très facilement une partie ou la totalité de leur oxygène, d'où leurs propriétés oxydantes. Il n'en demeure pas moins que l'existence d'anions renfermant des métaux de transition illustre bien la **diminution progressive de la tendance à former des cations, que l'on observe en parcourant la classification de gauche à droite.**

27. **Remarque** : MnO_4^- et CrO_4^{2-} sont des anions de forme tétraédrique, dans lesquels Mn et Cr sont respectivement au centre d'un tétraèdre, dont les quatre sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. L'ion $Cr_2O_7^{2-}$, dont la géométrie est donnée ci-dessous, est constitué par deux tétraèdres ayant un atome d'oxygène en commun, et au centre desquels on trouve un atome de chrome :



2.1.3. Composés des métaux des groupes IIIB et IVB

Les métaux des groupes IIIB et IVB ont une **tendance à former des cations encore un peu plus faible que les métaux de transition**. Par exemple, même si l'on considère en général que Al_2O_3 est constitué des ions Al^{3+} et O^{2-}, cet oxyde présente un caractère **amphotère**, c'est-à-dire qu'il réagit à la fois avec les acides et avec les bases. Or, nous verrons un peu plus loin (en étudiant les propriétés des oxydes au paragraphe **4**) que les oxydes des métaux (ex. : CaO) sont habituellement ioniques, et qu'ils ont des propriétés basiques, c'est-à-dire qu'ils réagissent avec les acides ; au contraire, les oxydes des non-métaux (ex. : SO_3) sont covalents polaires, et ils ont des propriétés acides, c'est-à-dire qu'ils réagissent avec les bases. Le fait que Al_2O_3 possède un caractère amphotère tend à prouver que Al_2O_3 est moins ionique que les oxydes des métaux situés plus à gauche dans la classification, mais qu'il l'est nettement plus que les oxydes des non-métaux [28].

Notons également que le caractère ionique des composés formés par les métaux des groupes IIIB et IVB varie avec le nombre d'oxydation

28. **Remarque** : Le caractère amphotère de Al_2O_3 est d'ailleurs mis à profit lors de l'extraction de l'aluminium de son minerai, la ***bauxite***. La bauxite contient l'aluminium sous forme de Al_2O_3, mais celui-ci est mélangé à d'autres oxydes, notamment des oxydes de fer et de titane. La 1re étape de l'extraction de l'aluminium de la bauxite consiste donc à séparer Al_2O_3 des autres oxydes. Cette séparation se fait en traitant le minerai à chaud, à l'aide d'une solution de NaOH. Comme Al_2O_3 est amphotère, il réagit avec NaOH, et peut être solubilisé ; les oxydes de fer et de titane ne sont pas solubilisés, parce que ce sont des oxydes basiques, ne réagissant pas avec NaOH.

qu'adoptent ces métaux : comme c'est déjà le cas pour les éléments de transition (et pour la même raison), **c'est au nombre d'oxydation le plus faible que correspond le composé le plus ionique**. Par exemple, $PbCl_2$ peut être considéré comme ionique, tandis que $PbCl_4$ est covalent polaire.

Avec les semi-métaux, on peut considérer que la tendance à former des cations est devenue inexistante, tandis que la tendance à former des anions prend peu à peu la relève, au fur et à mesure que l'on progresse vers la droite dans la classification. Les semi-métaux, de même que les non-métaux, ont cependant des nombres d'oxydation positifs dans de nombreux cas. Cela est dû au fait qu'ils se lient fréquemment avec les éléments situés à leur droite ; toutefois, ils forment des liaisons covalentes polaires et non des liaisons ioniques. Par exemple, les nombres d'oxydation du carbone, de l'azote et du soufre sont respectivement égaux à $+4$, $+5$ et $+6$ dans les oxydes CO_2, N_2O_5 et SO_3, mais les liaisons présentes dans ces oxydes sont covalentes polaires et certainement pas ioniques.

2.2. Propriétés réductrices des métaux

Les métaux à l'état non combiné tendent à libérer leurs électrons de valence, qu'ils retiennent peu, de façon à former des cations : ce faisant, ils se comportent comme des réducteurs. **Le pouvoir réducteur des métaux, comme la tendance à former des cations, décroît progressivement lorsqu'on parcourt la classification de gauche à droite et de bas en haut.**

Les alcalins sont donc les plus réducteurs de tous les métaux, et c'est pour cela d'ailleurs qu'**il est particulièrement difficile de les obtenir à l'état non combiné**. Pour obtenir par exemple du sodium à l'état non combiné, il faut réduire l'ion Na^+, présent dans un composé naturel comme NaCl, de façon à ce que le nombre d'oxydation du sodium passe de $+1$ à 0. Autrement dit, il faut contraindre l'espèce Na^+ à capter un électron pour devenir l'espèce Na. On pourrait théoriquement le faire en se servant d'un meilleur réducteur que le sodium, comme par exemple le potassium ou le rubidium, mais ces éléments sont eux-mêmes plus difficiles à obtenir que le sodium, ce qui ne résout donc pas le problème. En pratique, on effectue une électrolyse de NaCl fondu [29] (ce qui oblige à procéder à haute température, puisque la température de fusion de NaCl est de 800° C), grâce à laquelle on obtient :

— du **sodium à la cathode**, par suite de la réaction :

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na$$

— du **dichlore à l'anode**, par suite de la réaction :

$$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + e^-$$

Ce sont donc les électrons fournis par le courant électrique (autrement dit l'énergie électrique) qui permettent d'obtenir l'espèce Na à partir de l'ion Na^+ [30].

Une fois obtenus à l'état non combiné, **les alcalins sont difficiles à conserver tels quels, en raison de leur très grande réactivité.** Ainsi, du sodium fraîchement coupé présente un aspect blanc argenté, mais il perd rapidement son éclat métallique lorsqu'il est exposé à l'air, par suite de la formation d'une **couche d'oxyde**. Au laboratoire, on conserve donc le sodium en l'immergeant dans un hydrocarbure (pétrole, benzène), tandis que dans l'industrie on le place sous atmosphère

29. **Remarque** : L'électrolyse de NaCl en solution aqueuse ne convient pas à la préparation de l'espèce Na, car cette dernière réagit très vivement avec l'eau, comme nous le verrons un peu plus loin.

30. **Remarque** : De façon générale, c'est par électrolyse de leurs chlorures fondus que l'on obtient les alcalins à l'état non combiné. Mis à part le sodium, qui est le plus utilisé, on ne prépare que de très faibles quantités des autres alcalins, car leurs usages sont très restreints.

31. **Remarques** :

a) Contrairement aux autres alcalins, qui sont attaqués par l'oxygène de l'air, le lithium est attaqué par l'azote de l'air, et se recouvre d'une couche de nitrure Li_3N.

b) Même s'ils se ternissent rapidement, Li, Na et K peuvent être manipulés à l'air libre sans danger ; Rb et Cs doivent par contre être manipulés sous atmosphère d'argon.

32. **Remarque** : La réaction ci-contre explique pourquoi le sodium à l'état non combiné ne peut être obtenu par électrolyse d'une solution aqueuse de NaCl. On obtient lors de cette dernière :

— du **dichlore, Cl_2, à l'anode** (comme lors de l'électrolyse de NaCl fondu) ;

— de l'**hydroxyde de sodium, NaOH, et un dégagement de dihydrogène, H_2, à la cathode.**

L'électrolyse de NaCl en solution aqueuse est un procédé industriel très important, car il constitue la **méthode de préparation industrielle de NaOH et de Cl_2** qui ont, l'un et l'autre, des débouchés considérables. H_2, qui est un sous-produit de la réaction, ne manque pas non plus de débouchés.

d'argon. L'attaque par l'oxygène est encore plus rapide pour les alcalins des périodes suivantes, et le cæsium s'enflamme même spontanément à l'air [31].

Par ailleurs, même si l'eau est un composé extrêmement stable (son abondance à l'état naturel en est une preuve), **les alcalins ont un pouvoir réducteur suffisant pour la décomposer** ; avec le sodium, la réaction est la suivante [32] :

$$Na_{(s)} + H_2O \rightarrow NaOH_{(aq)} + \frac{1}{2} H_{2(g)}$$

Lors de cette réaction de décomposition de l'eau, le nombre d'oxydation du sodium passe de 0 à + 1, tandis que celui de l'un des atomes d'hydrogène de la molécule H_2O passe de + 1 à 0. La vivacité de la réaction des alcalins avec l'eau diminue peu à peu lorsqu'on parcourt le groupe de bas en haut, ce qui confirme que le pouvoir réducteur diminue en même temps. Ainsi, il y a explosion dans le cas du cæsium, le rubidium et le potassium s'enflamment, le sodium réagit vigoureusement (la réaction peut toutefois être explosive si la quantité de sodium est assez importante), et le lithium réagit lentement.

Bien qu'encore excellent, le pouvoir réducteur des alcalino-terreux est un peu moins accentué que celui des alcalins. Cela permet, entre autres, d'obtenir le calcium à l'état non combiné, en utilisant le sodium pour réduire l'ion Ca^{2+} ; avec $CaCl_2$, la réaction est la suivante :

$$CaCl_2 + 2\,Na \rightarrow 2\,NaCl + Ca$$

Du fait que le pouvoir réducteur diminue lorsqu'on parcourt le groupe de bas en haut, le béryllium peut être obtenu en réduisant son dichlorure par le calcium ou le magnésium :

$$BeCl_2 + Ca \rightarrow CaCl_2 + Be$$
$$BeCl_2 + Mg \rightarrow MgCl_2 + Be$$

Comme les alcalins, les alcalino-terreux les plus lourds sont attaqués par l'oxygène de l'air, mais moins rapidement ; par ailleurs, Mg et Be se recouvrent d'une couche d'oxyde adhérente qui les protège d'une attaque en profondeur.

Mis à part le béryllium, les alcalino-terreux réagissent avec l'eau, comme le font les alcalins, conformément à la réaction suivante :

$$Ba + 2\,H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + H_{2(g)}$$

Avec le baryum et le strontium, la réaction est presque aussi vigoureuse qu'avec le sodium ; le calcium réagit moins vigoureusement, et le magnésium ne réagit qu'à chaud.

S'ils ne réduisent pas l'hydrogène de l'eau, le béryllium et le magnésium réduisent cependant, à froid, les ions H_3O^+ (que l'on peut aussi noter $H^+_{(aq)}$) présents dans une solution aqueuse d'acide. En se limitant à indiquer les espèces qui réagissent effectivement, on peut symboliser ainsi la réaction dans le cas du magnésium :

$$Mg + 2\,H_3O^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_{2(g)} + 2\,H_2O$$

ou

$$Mg + 2\,H^+_{(aq)} \rightarrow Mg^{2+} + H_{2(g)} + n\,H_2O$$

Soulignons qu'il est tout à fait normal que l'espèce H_3O^+ soit plus facile à réduire que l'espèce H_2O car, étant chargée positivement, elle est

nécessairement plus avide d'électrons. Écrite sous forme non ionique, et avec l'acide HCl, la réaction précédente devient :

$$Mg + 2\,HCl \rightarrow MgCl_2 + H_{2(g)}$$

Comme $MgCl_2$ est très soluble dans l'eau, la réaction s'accompagne d'une dissolution du magnésium.

Les **métaux de transition**, ainsi que ceux situés à leur droite dans la classification, ont, dans l'ensemble, un **pouvoir réducteur beaucoup plus faible que celui des alcalins et des alcalino-terreux.** Au contact de l'air ou d'autres agents oxydants, plusieurs d'entre eux se recouvrent d'un film protecteur qui empêche une attaque en profondeur[33]. C'est notamment le cas pour Ti, Cr, Ni, Zn, Al, Pb. Ce film protecteur ne se forme malheureusement pas dans le cas du fer qui, au contact de l'air humide, se transforme peu à peu en *rouille*. Les métaux de transition n'ont pas, par ailleurs, un pouvoir réducteur suffisant pour réduire l'eau, mais plusieurs d'entre eux se dissolvent dans les acides dilués et froids. Avec HCl et H_2SO_4, on a par exemple :

$$Pb + 2\,HCl \rightarrow PbCl_2 + H_2$$
$$Al + 3\,HCl \rightarrow AlCl_3 + \frac{3}{2}\,H_2$$
$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2$$
$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$$

33. **Remarques** :
a) Dans plusieurs cas, ce film protecteur semble être constitué par une couche d'oxyde, en particulier pour Ti, Cr, Ni et Al.
b) Pour que le film protecteur se forme, il faut cependant que le métal soit à *l'état massif* : du chrome en poudre, par exemple, est rapidement et complètement oxydé en Cr_2O_3 par l'oxygène.

2.3. Cas particulier de l'hydrogène

On situe habituellement l'hydrogène dans le groupe IA, parce qu'il possède un seul électron de valence comme les alcalins ; malgré cela, il existe d'importantes différences entre les propriétés de l'hydrogène et celles des alcalins, de sorte que **l'hydrogène n'est absolument pas un alcalin.** Ces différences viennent principalement du fait que **l'hydrogène ne possède pas d'électrons de cœur, alors que les alcalins en possèdent tous.** Nous avons vu que les alcalins ont une tendance si forte à former des cations de charge + 1, que c'est la seule forme sous laquelle on les trouve dans la nature. N'ayant pas d'électrons de cœur, l'hydrogène, par contre, ne peut pas être stable à l'état de cation H^+, car ce dernier serait réduit à un proton. Or, il est impossible à un proton de survivre lorsqu'il se trouve entouré d'autres atomes, car une si grande attraction s'exerce entre un proton, démuni de cortège électronique, et les électrons des doublets libres des atomes voisins, que le proton se lie très rapidement à l'un de ces doublets libres et ne reste pas isolé. C'est notamment pour cela que la dissociation des acides en solution aqueuse ne conduit pas à la formation d'ions H^+, mais à celle d'ions H_3O^+, comme nous l'avons déjà mentionné ; par exemple, la dissociation du trioxonitrate d'hydrogène en solution aqueuse est symbolisée par l'équation :

$$HNO_3 + H_2O \rightarrow NO_3^- + H_3O^+$$

Le fait que l'hydrogène ne possède pas d'électrons de cœur explique qu'il forme des **composés covalents polaires, et non des composés ioniques**, lorsqu'il se combine aux halogènes. Ainsi, les deux atomes sont liés par une liaison covalente polaire au sein des composés HF, HCl, HBr et HI. Lorsque ces composés sont à l'état solide, ils forment un réseau cristallin moléculaire, dans lequel les entités sont des

molécules et non des ions. Avec les alcalins, les halogènes forment au contraire des composés ioniques (Na^+Cl^-, K^+F^-, etc.), dans lesquels l'alcalin se trouve à l'état d'ion de charge $+1$.

S'il y a des différences entre le comportement de l'hydrogène et celui des alcalins, il y a aussi des ressemblances. Ainsi, l'hydrogène a tendance, comme les alcalins, à adopter le nombre d'oxydation $+1$, mais de façon beaucoup moins prononcée. **L'hydrogène possède par conséquent des propriétés réductrices**, comme l'illustre la réaction suivante :

$$\overset{0}{H}_{2(g)} + \overset{0}{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2\,\overset{+1\,-1}{HCl}_{(g)}$$

La réaction entre le sodium et le dichlore est tout à fait analogue :

$$2\,\overset{0}{Na}_{(s)} + \overset{0}{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2\,\overset{+1\,-1}{NaCl}_{(cristal)}$$

La différence entre les deux réactions réside dans le fait que **NaCl est un composé ionique, et HCl un composé covalent polaire.**

Aux ressemblances avec les propriétés des alcalins s'ajoutent des ressemblances avec les propriétés des halogènes. Ainsi, l'hydrogène forme, avec les métaux très peu électronégatifs, des *hydrures ioniques*, dans lesquels il se trouve à l'état d'ion H^- (ex : Na^+H^-, $Ca^{2+}(H^-)_2$, etc.). Cela prouve que l'hydrogène manifeste une certaine tendance, comme les halogènes, à capter un électron, pour former un ion de charge -1. Cependant, les composés renfermant l'ion H^- sont très instables (nous y reviendrons plus loin), ce qui n'est pas le cas de ceux renfermant F^-, Cl^-, Br^- ou I^-.

Enfin, l'hydrogène non combiné existe sous forme de **molécules diatomiques H_2**, comme les halogènes (F_2, Cl_2, Br_2, I_2). Aux conditions ambiantes, l'espèce chimique H_2 est évidemment gazeuse, puisque les liaisons de Van der Waals susceptibles de lier les molécules entre elles sont très faibles, en raison de la très petite taille de la molécule : H_2 se condense à $-252{,}9°$ C et se solidifie à $-259{,}1°$ C. Finalement, l'hydrogène n'est **ni un alcalin ni un halogène**, bien que ses propriétés soient en partie semblables à celles des éléments de l'un et de l'autre groupe. En fait, l'hydrogène n'appartient à aucun groupe et est suffisamment unique pour constituer un groupe à lui seul.

Dans l'industrie, on utilise notamment les propriétés réductrices de l'hydrogène pour transformer en métal certains oxydes métalliques [34]. Par exemple :

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$$
$$MoO_3 + 3\,H_2 \rightarrow Mo + 3\,H_2O$$
$$WO_3 + 3\,H_2 \rightarrow W + 3\,H_2O$$

Dans les trois cas, l'hydrogène joue le rôle de réducteur, puisque son nombre d'oxydation passe de 0 à $+1$; le métal est réduit, puisque son nombre d'oxydation passe d'une valeur positive à 0.

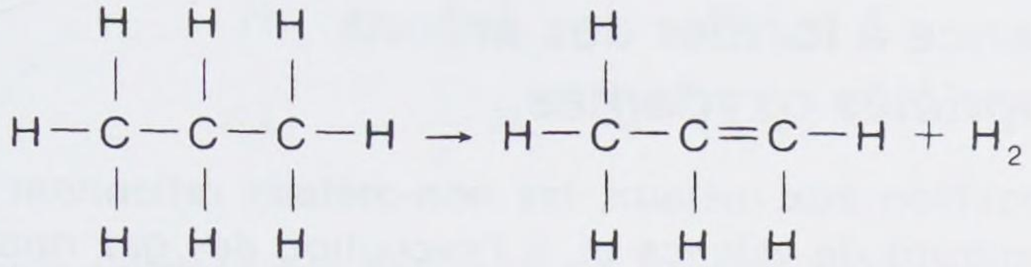
L'industrie pétrochimique est à la fois une grande productrice et une grande consommatrice de dihydrogène. À partir du méthane CH_4, qui est le principal consituant du gaz naturel, on peut produire le dihydrogène à l'aide de diverses réactions, telles que :

$$CH_4 \rightarrow C + 2\,H_2$$
$$2\,CH_4 + O_2 \rightarrow 2\,CO + 4\,H_2$$

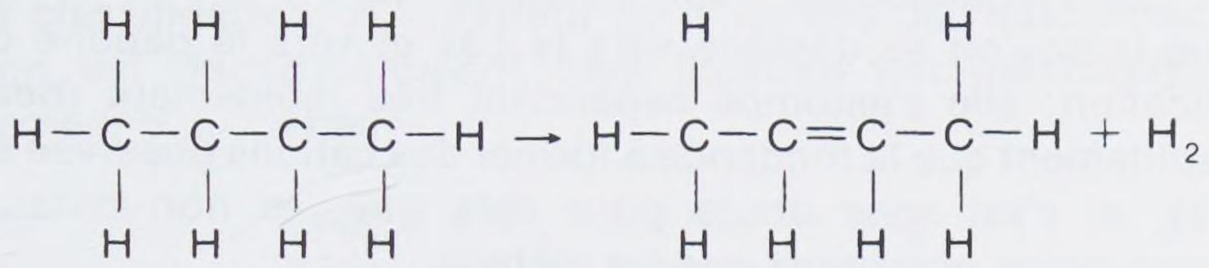
34. **Remarque** : H_2 est un réducteur coûteux, mais qui permet d'obtenir un métal très pur. C'est pourquoi on l'utilise pour obtenir certains métaux de transition destinés à la fabrication d'alliages de haute qualité.

$$CH_4 + 2\,H_2O \rightarrow CO_2 + 4\,H_2$$
$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2\,CO + 2\,H_2$$

À partir des hydrocarbures provenant de la distillation du pétrole, on peut produire H_2 en transformant par exemple des ***alcanes*** (hydrocarbures ne contenant que les liaisons simples C—C) en ***alcènes***[35] (hydrocarbures contenant une ou plusieurs liaisons doubles C=C). Par exemple :

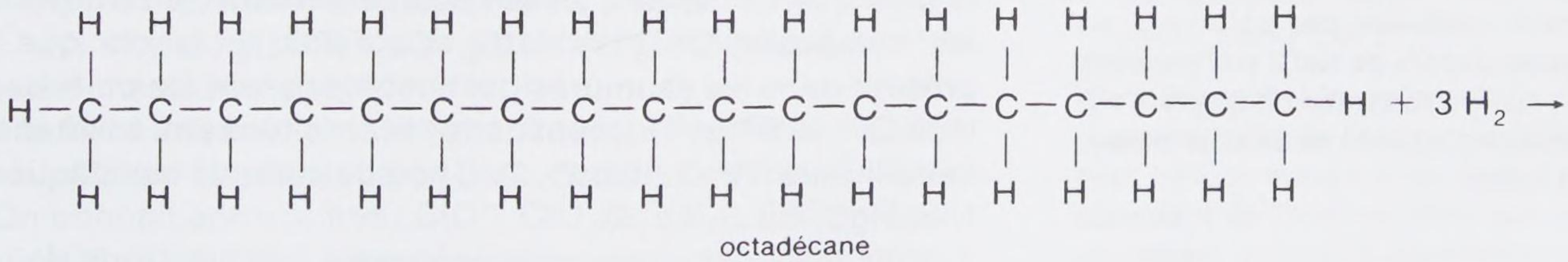


propane — propène

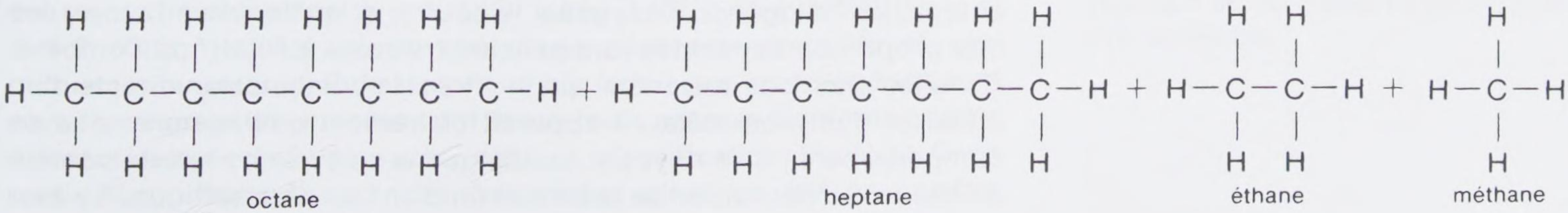


butane — butène

Nous avons déjà mentionné que le pétrole est un mélange d'hydrocarbures trop hétérogène pour être utilisable tel quel. Grâce à la distillation effectuée dans les raffineries, on le sépare en plusieurs fractions plus homogènes telles que : la *fraction gazeuse* (1 à 4 atomes de carbone), l'*essence* (5 à 8 atomes de carbone), le *kérosène* (9 à 11 atomes de carbone), le *mazout* (14 à 18 atomes de carbone), etc. Toutefois, les quantités respectives des diverses fractions fournies par la distillation ne correspondent pas aux besoins du marché : celui-ci demande relativement plus de produits légers (essence en particulier) et moins de produits lourds (mazout par exemple). C'est pourquoi l'industrie pétrolière procède à une transformation, qui consiste à briser une partie des molécules constituées de longues chaînes d'atomes de carbone, de manière à obtenir des molécules plus courtes. Ce faisant, elle diminue sa production de fractions lourdes et augmente sa production de fractions légères, ce qui correspond précisément aux besoins du marché. Il existe plusieurs procédés pour transformer des molécules à longue chaîne en molécules à chaîne plus courte ; le plus récent, appelé ***hydrocraquage***, consiste à utiliser H_2, comme on l'indique dans l'exemple suivant, dans lequel une molécule d'octadécane (chaîne à 18 atomes de carbone) est l'objet de trois coupures :



octadécane



octane — heptane — éthane — méthane

35. **Remarque** : Les alcènes sont, par ailleurs, des composés de départ utilisés pour la synthèse de nombreux produits que fabrique l'industrie pétrochimique, en particulier les matières plastiques. Il est donc intéressant de transformer des alcanes en alcènes, tout en produisant H_2, par ailleurs très employé.

On notera que l'hydrogène (de la molécule H_2) se comporte en réducteur au cours de cette réaction, puisque son nombre d'oxydation passe de 0 à + 1 ; en contrepartie, le nombre d'oxydation des 8e, 9e, 15e, 16e et 17e atomes de carbone de la molécule d'octadécane passe de -2 à -3, tandis que celui du 18e passe de -3 à -4.

3. Tendance à former des anions et propriétés oxydantes

Par opposition aux métaux, les **non-métaux** retiennent bien leurs propres électrons de valence et, à l'exception des gaz nobles, ils ont **tendance à former des anions, en raison de leur affinité électronique élevée**. Cette tendance est à son maximum dans le cas du fluor, et elle diminue lorsqu'on se déplace vers le bas et vers la gauche dans la classification ; elle s'estompe cependant très rapidement (beaucoup plus rapidement que la tendance à former des cations observée en sens inverse), et c'est sans doute pour cela que les non-métaux sont beaucoup moins nombreux que les métaux.

En étudiant les composés ioniques, dans lesquels les métaux se trouvent sous forme de cations, nous avons eu l'occasion de voir qu'il existe deux grandes catégories d'anions : les **anions monoatomiques** (ex : F^-, Cl^-, O^{2-}) et les **anions polyatomiques** (ex : SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-}). Nous allons donc étudier la tendance des non-métaux à former des anions, en nous servant de ces deux catégories comme cadre de référence [36].

3.1. Les anions monoatomiques

Les anions monoatomiques sont ceux qui résultent d'un gain d'électron(s) par un atome. Les halogènes forment les anions monoatomiques F^-, Cl^-, Br^- et I^-, l'oxygène et le soufre forment les anions monoatomiques O^{2-} et S^{2-} et, de façon rarissime, l'azote forme l'anion monoatomique N^{3-} [37]. L'ion chlorure (Cl^-) est présent en abondance dans l'eau des mers et des océans (tableau 6) ; dans l'écorce terrestre, on le trouve principalement à l'intérieur des composés NaCl et KCl, dont il existe plusieurs gisements [38]. L'ion bromure (Br^-) accompagne toujours l'ion chlorure, aussi bien dans l'eau de mer que dans les minerais. L'ion fluorure (F^-) et l'ion iodure (I^-) sont également en solution dans l'eau de mer, mais en concentrations beaucoup plus faibles que Cl^- et Br^-. Dans l'écorce terrestre, on trouve l'ion F^- dans les composés CaF_2, $AlNa_3F_6$, $Ca_5F(PO_4)_3$, tandis que l'ion I^- est présent dans les saumures qui accompagnent les puits de pétrole. Les ions O^{2-} et S^{2-} se trouvent dans l'écorce terrestre à l'intérieur d'oxydes métalliques (Fe_2O_3, Cu_2O, ZnO) ou de sulfures métalliques (PbS, ZnS, NiS, HgS, Cu_2S, Ag_2S).

Puisqu'ils ont tendance à accaparer des électrons pour former des anions, les halogènes, l'oxygène, le soufre, et quelquefois l'azote, ont des propriétés **oxydantes** lorsqu'ils se trouvent à l'état non combiné. Dans les réactions suivantes, qui illustrent la combinaison directe d'un métal et d'un non-métal, il apparaît clairement que le non-métal se comporte comme un oxydant, tandis que le métal se comporte comme un réducteur ; en raison de la formation d'un composé ionique, il y a en

36. **Remarque** : Ces deux catégories servent aussi de cadre de référence en matière de nomenclature, puisque le nom des anions monoatomiques comprend la terminaison **-ure** (Cl^- : ion chlorure), tandis que le nom des anions polyatomiques comprend la terminaison **-ate** (SO_4^{2-} : ion tétraoxosulfate (VI)).

37. **Remarque** : On considère notamment que le composé Li_3N renferme l'ion N^{3-}.

38. **Remarque** : Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, l'ion Cl^- est également présent dans l'eau douce, mais en concentration beaucoup plus faible que dans l'eau de mer. L'abondance de l'ion Cl^- en solution s'explique par la très bonne solubilité des chlorures en général. Les vastes dépôts de NaCl (*sel gemme*) présents dans l'écorce terrestre résultent d'ailleurs de l'évaporation, survenue dans le passé, de l'eau de lacs salés.

effet gain d'électrons pour le non-métal et perte d'électrons pour le métal[39] :

réducteur oxydant

$$Mg + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MgO$$
$$Ca + Cl_2 \rightarrow CaCl_2$$
$$Na + \frac{1}{2} I_2 \rightarrow NaI$$
$$3\,Li + \frac{1}{2} N_2 \rightarrow Li_3N$$

Le pouvoir oxydant des non-métaux, comme la tendance à former des anions, diminue lorsqu'on se déplace vers le bas et vers la gauche dans la classification. À l'intérieur de la famille des halogènes, cette évolution est particulièrement bien illustrée par les réactions de *déplacement*[40] suivantes :

$$2\,NaCl + F_2 \rightarrow 2\,NaF + Cl_2$$
$$2\,KBr + Cl_2 \rightarrow 2\,KCl + Br_2$$
$$2\,NaI + Br_2 \rightarrow 2\,NaBr + I_2$$

La première de ces réactions montre que F_2 est un meilleur oxydant que Cl_2 (ou encore que F_2 peut oxyder l'ion Cl^- en Cl_2), la deuxième montre que Cl_2 est meilleur oxydant que Br_2, et la troisième montre que Br_2 est meilleur oxydant que I_2.

3.2. Les anions polyatomiques

La plupart des non-métaux et des semi-métaux forment des anions polyatomiques, dans lesquels **ils constituent l'atome central et sont entourés d'atomes d'oxygène**. *Les plus courants de ces anions*[41] *sont* SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-} et PO_4^{3-}. On les trouve dans l'écorce terrestre à l'intérieur de divers composés ioniques, que nous avons déjà mentionnés *en traitant les cations métalliques, soit*: $CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2SO_4, K_2SO_4, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $NaNO_3$, KNO_3, Na_2CO_3, $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_5F(PO_4)_3$, $Ca_5Cl(PO_4)_3$, $BaSO_4$, $BaCO_3$. SO_4^{2-} est également abondant dans l'eau de mer (tableau 6), et c'est aussi l'un des anions les plus courants des eaux douces. Le caractère courant de ces anions oxygénés est sans doute dû, en grande partie, à l'abondance de l'élément oxygène[42], mais aussi au fait qu'ils sont chimiquement assez stables : en comparaison, les anions oxygénés que forment les métaux de transition (MnO_4^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, etc.) sont bien moins stables chimiquement, comme nous l'avons déjà mentionné précédemment.

Mis à part le fluor, les halogènes forment aussi des anions polyatomiques, dans lesquels ils s'entourent d'un certain nombre d'atomes d'oxygène. On connaît entre autres : ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO^-, BrO_3^-, BrO_4^-, IO^-, IO_3^-, IO_4^-. Le nombre d'oxydation de l'halogène y est respectivement égal à $+1$ (ClO^-), à $+3$ (ClO_2^-), à $+5$ (ClO_3^-) et à $+7$ (ClO_4^-). Ces anions sont cependant peu courants et chimiquement instables. Cela s'explique par le fait que les halogènes sont plus électronégatifs, et retiennent mieux leurs propres électrons que les éléments situés à leur gauche dans la classification (S, N et C en particulier). **Dans le cas des halogènes, c'est en fait le nombre**

39. **Remarque** : Le pouvoir oxydant des non-métaux ne se limite pas, cependant, aux cas où il y a formation d'un composé ionique. Ainsi, lors des réactions suivantes :

réducteur oxydant

$$C + 2\,Cl_2 \rightarrow CCl_4$$
$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$$
$$3\,H_2 + N_2 \rightarrow 2\,NH_3$$

le dichlore, le dioxygène et le diazote se sont comportés comme des oxydants (car leur nombre d'oxydation est passé de 0 à -1, -2 et -3 respectivement), même si les composés formés ne sont pas des composés ioniques.

40. **Remarque** : Le terme réaction de *déplacement* signifie que le fluor est capable de déplacer le chlore de son composé (F prend effectivement la place de Cl), que le chlore est capable de déplacer le brome de son composé, et que le brome est capable de déplacer l'iode de son composé.

41. **Remarques** :

a) Outre les quatre anions mentionnés ci-contre, on peut citer aussi : SO_3^{2-}, NO_2^-, PO_3^-, SiO_3^{2-}, AsO_4^{3-}, SeO_4^{2-}.

b) Il existe aussi des anions polyatomiques renfermant plus d'un atome central ; par exemple : $C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $P_2O_7^{4-}$, $P_3O_{10}^{5-}$, $Si_2O_5^{2-}$.

c) On connaît par ailleurs quelques anions polyatomiques dans lesquels les atomes périphériques ne sont pas des atomes d'oxygène ; par exemple : SCN^-, PF_6^-, SiF_6^{2-}, ICl_2^-, $AlCl_4^-$, BH_4^-, BF_4^-.

42. **Remarque** : L'oxygène est en effet l'élément le plus abondant de l'écorce terrestre, qui en contient 50% en masse, c'est aussi l'élément le plus abondant de l'hydrosphère, qui en contient 88% en masse, et c'est le deuxième élément le plus abondant de l'air (après l'azote), qui en contient 21% en volume.

d'oxydation – 1, correspondant à la formation de l'anion monoatomique, qui est le plus courant.

En résumé, on peut dire que la **tendance à former des anions polyatomiques oxygénés** est à peu près nulle dans le cas des métaux situés le plus à gauche dans la classification ; elle **commence à apparaître dans le cas des métaux situés au centre** (ex : MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$), et elle atteint en quelque sorte son **maximum dans le cas des semi-métaux et des non-métaux les moins électronégatifs ;** elle **régresse**, ensuite, **dans le cas des non-métaux les plus électronégatifs**, qui tendent davantage à former des **anions monoatomiques**.

4. Composés binaires de l'oxygène

L'oxygène se combine à la très grande majorité des éléments pour former des composés binaires que l'on nomme **oxydes**[43]. Les oxydes des métaux situés le plus à gauche et le plus en bas dans la classification ont un caractère ionique très accentué, en raison de la grande différence d'électronégativité entre le métal et l'oxygène. Au fur et à mesure que l'on se déplace vers la droite dans la classification, le caractère ionique des liaisons présentes dans les oxydes décroît, dans l'ensemble, tandis que leur caractère covalent augmente. Parallèlement à cette évolution de la nature des liaisons, il se produit une évolution du comportement chimique : ainsi, les oxydes ioniques sont des **oxydes basiques**, tandis que les oxydes covalents (polaires) sont des **oxydes acides**. Lorsqu'on parcourt la classification de gauche à droite et de bas en haut, on assiste en fait à une **diminution progressive du caractère basique des oxydes, et à un accroissement progressif de leur caractère acide.** Entre les oxydes tout à fait basiques, qui correspondent à un extrême, et les oxydes tout à fait acides, qui correspondent à l'autre extrême, il existe d'ailleurs une catégorie d'oxydes qui se comportent à la fois comme des oxydes acides et comme des oxydes basiques : on les nomme **oxydes amphotères**[44] (tableau 8).

4.1. Oxydes basiques

Si l'on se limite aux cas les plus simples, on peut considérer que les oxydes de métaux sont formés de **cations métalliques** et d'**anions O^{2-}**, assemblés de manière à constituer un **réseau cristallin ionique**. Par exemple, l'oxyde CaO est constitué par un assemblage d'ions Ca^{2+} et O^{2-}, l'oxyde de Na_2O est constitué par un assemblage d'ions Na^+ et O^{2-}, etc[45]. **C'est la présence de l'ion O^{2-} qui confère à ces oxydes leurs propriétés basiques.** On rappelle en effet que, selon la définition de Brönsted, **une base est un accepteur de protons H^+**. En raison de sa double charge négative, on conçoit que l'ion O^{2-} ait une forte tendance à capter un proton H^+, et c'est précisément ce qui se produit lorsqu'un oxyde qui renferme l'ion O^{2-} est mis en présence d'eau ou d'un acide. Par exemple, la réaction de l'oxyde de calcium avec l'eau peut s'écrire ainsi :

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

ou, sous forme ionique :

$$Ca^{2+}O^{2-}{}_{(s)} + H_2O \xrightarrow{n\ H_2O} Ca^{2+}{}_{(aq)} + 2\ OH^-{}_{(aq)}$$

43. **Remarque** : On notera cependant que le composé binaire formé par le fluor et l'oxygène, OF_2, porte le nom de **difluorure d'oxygène** (et non oxyde de difluor). Dans le cas de ce composé, c'est en effet le fluor, plus électronégatif que l'oxygène, qui porte la charge négative : on nomme donc le fluor en premier, en lui ajoutant la terminaison **-ure**.

44. **Remarque** : Il existe également quelques oxydes qui ne se comportent ni comme des oxydes basiques ni comme des oxydes acides, et que l'on nomme en conséquence **oxydes neutres**. C'est notamment le cas du monoxyde de carbone CO (bien connu en raison de sa *toxicité*), et de l'oxyde de diazote N_2O (connu sous le nom de *gaz hilarant*, en raison de la légère euphorie qu'il provoque, et utilisé par ailleurs comme *anesthésique*).

45. **Remarque** : Les alcalins forment également d'autres oxydes renfermant l'ion $(O_2)^{2-}$ (ex : Na_2O_2) ou l'ion O_2^- (ex : KO_2).

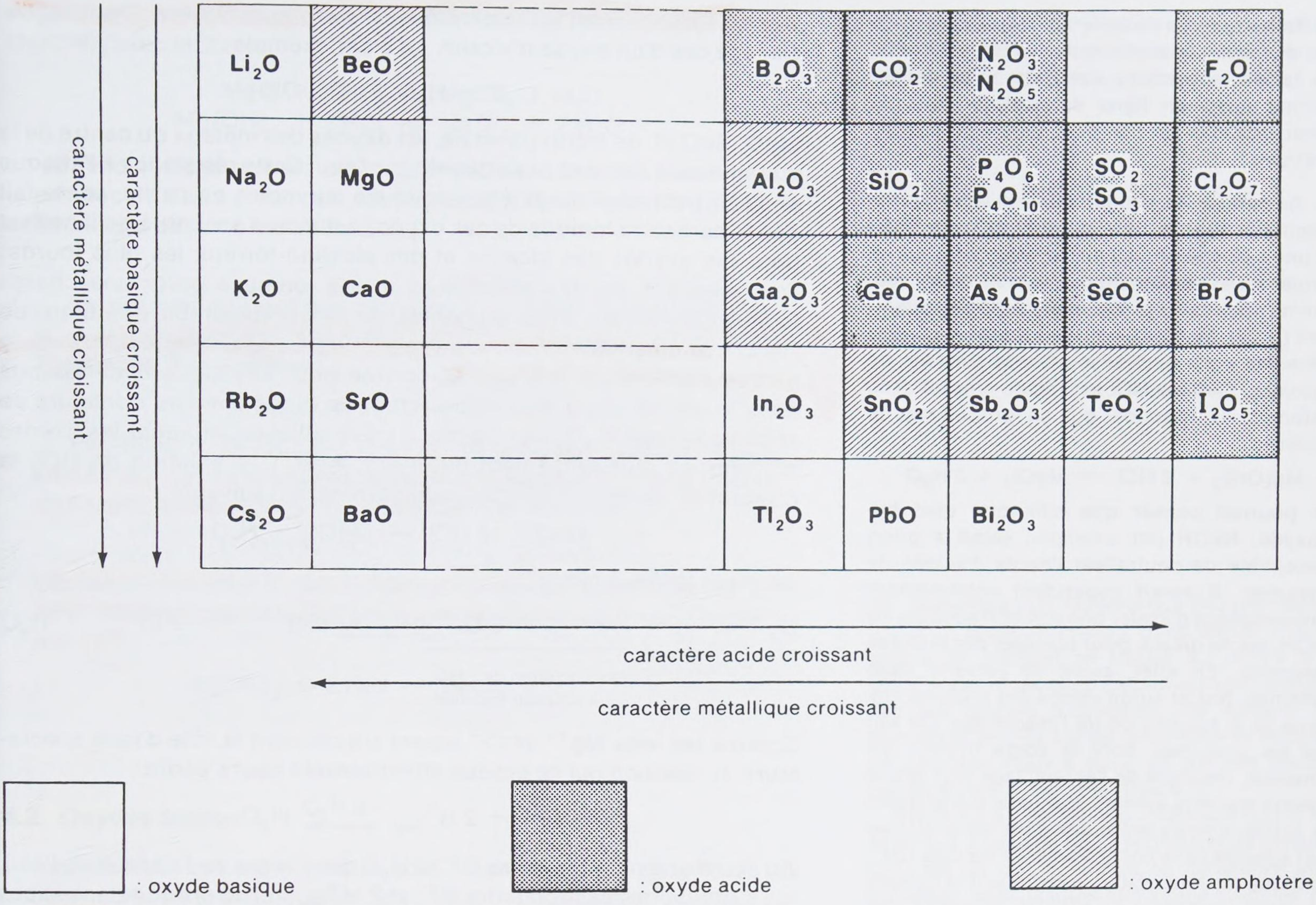


TABLEAU 8

Le caractère basique des oxydes croît en même temps que le caractère métallique de l'élément, et inversement

Comme l'ion Ca^{2+} ne joue en fait que le rôle d'*ion spectateur*, la réaction qui se produit effectivement est la suivante :

$$\underset{\text{accepteur de protons}}{O^{2-}} + \underset{\text{donneur de protons}}{H_2O} \rightarrow 2\,OH^-$$

L'ion O^{2-} a donc capté un proton, fourni par H_2O, d'où la formation de deux ions OH^-. Ces derniers confèrent des **propriétés basiques** à la solution que l'on obtient en ajoutant de l'eau à l'oxyde de calcium : c'est pourquoi on dit que l'oxyde de calcium est un **oxyde basique.**

De façon générale, on peut considérer qu'un hydroxyde métallique dérive d'un oxyde du même métal par simple addition d'eau, comme nous l'avons vu dans le cas de CaO. Cependant, **seuls les oxydes des alcalins, et ceux des alcalino-terreux les plus lourds** (CaO, SrO, BaO) — autrement dit, les oxydes dont le caractère ionique est le plus pro-

46. **Remarque** : Le caractère plus ou moins compact du réseau cristallin des oxydes, qui dépend des tailles respectives des ions, entre probablement aussi en ligne de compte : plus un réseau cristallin est compact, plus il est difficile à détruire.

47. **Remarque** : Le produit que l'on vend dans le commerce sous le nom de « lait de magnésie » est une suspension aqueuse de $Mg(OH)_2$, car ce dernier est **extrêmement peu soluble dans l'eau**, comme nous l'avons déjà mentionné précédemment (p. 23). $Mg(OH)_2$ peut être employé comme ***anti-acide*** pour neutraliser l'excès d'acidité de l'estomac. Comme HCl est l'acide présent dans l'estomac, la réaction qui se produit est la suivante :

$$Mg(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow MgCl_2 + 2\,H_2O$$

On pourrait penser que n'importe quel hydroxyde, NaOH par exemple, serait à priori susceptible de neutraliser l'excès d'acidité de l'estomac. Il serait cependant extrêmement contre-indiqué d'avaler une solution aqueuse de NaOH, même diluée, pour soulager des brûlures d'estomac. En effet, avant de parvenir dans l'estomac, NaOH aurait infligé des brûlures aux tissus de la bouche ou de l'œsophage. On sait que les protéines, dont le corps humain est constitué, résultent de l'assemblage d'un grand nombre d'acides aminés. Les liens qui unissent les acides aminés entre eux dans les protéines sont appelés *liens peptidiques*. Or les ions OH^-, ainsi que les ions H_3O^+, provoquent la rupture des liens peptidiques : c'est là la nature des brûlures chimiques produites par les acides et les bases. On peut cependant avaler sans danger une petite quantité d'une suspension aqueuse de $Mg(OH)_2$ car, contrairement à NaOH, $Mg(OH)_2$ est extrêmement peu soluble. Le composé $Mg(OH)_2$ parvient donc sous forme solide (en suspension) dans l'estomac, et c'est là seulement qu'il réagit avec HCl.

Signalons à ce propos que plusieurs produits de nettoyage (notamment les nettoyeurs pour four et le produit vendu sous le nom de « Fantastic »), ainsi que des déboucheurs d'évier (« Drano » entre autres), sont aussi constitués de NaOH en solution concentrée, ou à l'état solide. Les fabricants de ces produits recommandent d'éviter tout contact avec la peau et, si cela se produit, de rincer abondamment à l'eau. NaOH étant extrêmement soluble dans l'eau, un abondant (et rapide) rinçage à l'eau est en effet un bon moyen de l'éliminer.

Par ailleurs, il existe également certains produits de nettoyage dans lesquels l'espèce chimique active est un acide (en particulier certains nettoyeurs pour W.C. sont à base de $NaHSO_4$). Il serait donc tout à fait inopérant d'utiliser en même temps un produit basique et

noncé — **réagissent directement avec l'eau pour former l'hydroxyde**. Dans le cas d'un oxyde d'alcalin, on a par exemple :

$$Li_2O + H_2O \rightarrow 2\,LiOH$$

MgO, BeO et, de façon générale, les oxydes des métaux du centre de la classification, ne sont pas attaqués par l'eau. Cette résistance à l'attaque de l'eau peut sans doute être expliquée, au moins en partie, par le fait que le caractère ionique de ces oxydes est moins accentué qu'il ne l'est pour les oxydes des alcalins et des alcalino-terreux les plus lourds : l'oxygène des oxydes métalliques moins ioniques porte une charge réelle moins élevée, et est probablement moins vulnérable à l'attaque de l'eau [46]. **Habituellement, les oxydes qui ne sont pas attaqués par l'eau le sont cependant par les acides**, comme nous l'expliquons ci-dessous dans le cas de MgO. Les acides étant de bien meilleurs donneurs de protons H^+ que H_2O, on comprend qu'ils puissent attaquer les oxydes métalliques plus facilement que l'eau. Avec une solution de HCl, la dissolution de MgO s'effectue selon la réaction suivante :

$$MgO + 2\,HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$$

ou, sous forme ionique :

$$Mg^{2+}O^{2-}_{(s)} + \underbrace{2\,H^+_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)}}_{\text{dissociation de 2 HCl en solution aqueuse}} \xrightarrow{n\,H_2O} Mg^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)} + H_2O$$

Comme les ions Mg^{2+} et Cl^- jouent simplement le rôle d'*ions spectateurs*, la réaction qui se produit effectivement peut s'écrire :

$$O^{2-} + 2\,H^+_{(aq)} \xrightarrow{-n\,H_2O} H_2O$$

Au lieu d'une réaction entre O^{2-} et H_2O dans le cas de l'attaque de l'eau, c'est donc une réaction entre O^{2-} et $2\,H^+_{(aq)}$ qui se produit dans le cas de l'attaque d'un acide. Il est clair que cette dernière est beaucoup plus facile, ce qui explique que **les oxydes ioniques réagissent presque toujours avec les acides, même lorsqu'ils ne réagissent pas avec l'eau**. Bien entendu, les oxydes métalliques qui réagissent avec l'eau réagissent aussi avec les acides, et la réaction a alors toutes les chances d'être particulièrement vive.

Nous venons de voir que le résultat de la réaction de l'oxyde MgO avec HCl est le sel $MgCl_2$. C'est ce même sel que l'on aurait obtenu si l'on avait neutralisé l'hydroxyde $Mg(OH)_2$ par l'acide HCl [47] :

$$Mg(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow MgCl_2 + 2\,H_2O$$

Un hydroxyde est en effet une base, puisqu'il renferme l'ion OH^-. Lorsqu'on fait agir un acide sur un hydroxyde, il se produit une réaction de **neutralisation**, au cours de laquelle on obtient de l'eau et un sel : ce dernier est constitué d'un cation, issu de l'hydroxyde, et d'un anion, issu de l'acide. Lorsqu'on écrit, comme ci-dessous, la réaction de neutralisation entre $Mg(OH)_2$ et HCl, on constate que la véritable réaction qui se produit est en fait une neutralisation de l'ion OH^- de l'hydroxyde par l'ion $H^+_{(aq)}$ contenu dans la solution acide :

$$Mg^{2+}(OH^-)_2 + \underbrace{2\,H^+_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)}}_{\text{dissociation de 2 HCl en solution aqueuse}} \rightarrow 2\,H_2O + Mg^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)}$$

Finalement, lorsqu'on compare la réaction de MgO avec HCl, et celle de $Mg(OH)_2$ avec HCl :

$$MgO + 2\,HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$$
$$Mg(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow MgCl_2 + 2\,H_2O$$

on se rend compte que les deux réactions sont presque identiques, à une molécule d'eau près : cela est normal, puisque MgO et $Mg(OH)_2$ ne diffèrent que par une molécule d'eau.

En résumé, on peut dire que lorsqu'elle s'effectue, la réaction d'un **oxyde basique avec l'eau** conduit à la formation d'un **hydroxyde**. Par exemple :

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2\,NaOH$$

Par ailleurs, la réaction d'un **oxyde basique avec un acide** conduit à la formation **d'eau et d'un sel**, constitué d'un cation issu de l'oxyde et d'un anion issu de l'acide. Par exemple :

$$FeO + 2\,HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O$$

Ce sel est **le même** que celui qui se serait formé lors de la neutralisation, par le même acide, de l'hydroxyde du même métal, soit :

$$Fe(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow FeCl_2 + 2\,H_2O$$

4.2. Oxydes acides

Les oxydes des non-métaux sont habituellement constitués de petites molécules individuelles (ex : SO_2, N_2O_3, Cl_2O_7), à l'intérieur desquelles les atomes sont liés par des liaisons covalentes polaires. Parmi les oxydes des semi-métaux, certains sont constitués de petites molécules individuelles (notamment CO_2), tandis que d'autres sont constitués de réseaux covalents, dans lesquels il n'y a pas de molécules individuelles, mais dans lesquels tous les atomes sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes polaires (notamment B_2O_3, SiO_2, GeO_2) [48].

Le comportement des oxydes des non-métaux et des semi-métaux constitue, en quelque sorte, le pendant du comportement des oxydes des métaux. Alors que les oxydes des métaux réagissent avec l'eau pour former des hydroxydes (qui sont des bases), **les oxydes des non-métaux et des semi-métaux réagissent avec l'eau pour former des acides**, d'où leur nom d'**oxydes acides**. Par exemple, les réactions avec l'eau des oxydes N_2O_3 et N_2O_5 sont les suivantes :

$$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2\,HNO_2$$
$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\,HNO_3$$

Les acides HNO_2 et HNO_3 sont dissociés en solution dans l'eau selon :

$$HNO_2 + n\,H_2O \rightarrow NO_2^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)}$$
$$HNO_3 + n\,H_2O \rightarrow NO_3^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)}$$

Les ions H_3O^+, produits lors de ces réactions de dissociation, sont la raison de l'acidité des solutions aqueuses de HNO_3 et de HNO_2.

un produit acide : il y aurait alors une réaction de neutralisation et, vraisemblablement, le nettoyage ne serait pas excellent.

48. **Remarque** : On rappelle que SiO_2 est constitué d'un réseau covalent dans lequel chaque atome de silicium se trouve au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Par ailleurs, les tétraèdres formés par les groupements SiO_4 ont en commun, deux à deux, un sommet occupé par un atome d'oxygène (figure 7).

Même s'il a une formule chimique tout à fait analogue à celle de SiO_2, le dioxyde de carbone CO_2 est un gaz constitué de molécules individuelles, dans lesquelles l'atome C est lié par une liaison double à chaque atome O :

$$O = C = O$$

Le fait qu'il n'existe pas, dans le cas de CO_2, une structure analogue à celle de SiO_2 est probablement dû à ce que l'atome de carbone est de trop petite taille pour pouvoir s'entourer de quatre atomes d'oxygène.

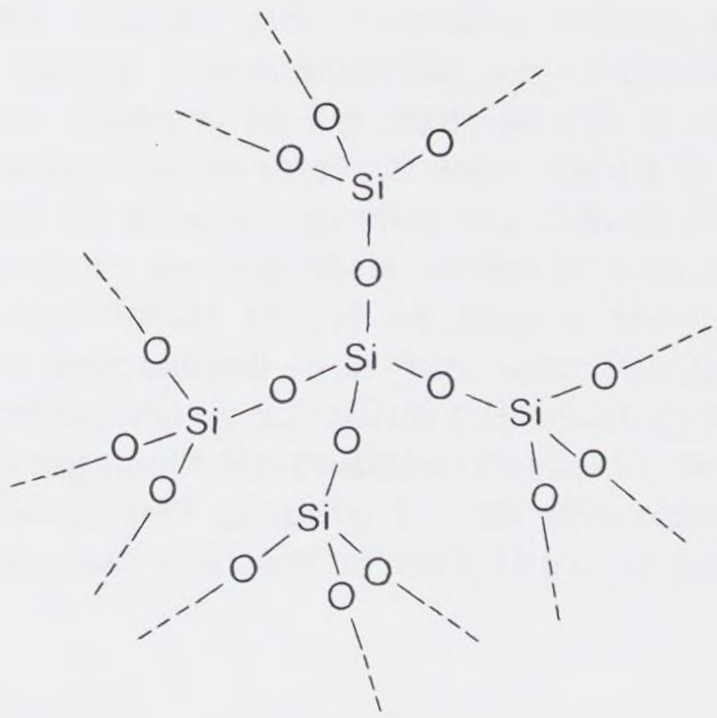


FIGURE 7

Structure de SiO_2

En plus de réagir avec l'eau, **les oxydes acides réagissent aussi avec les hydroxydes** (nous avons vu que les oxydes des métaux réagissent avec les acides). Par exemple, la réaction de CO_2 avec NaOH est la suivante :

$$CO_2 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

En solution aqueuse, cette réaction s'écrit :

$$CO_{2(aq)} + 2\,Na^+_{(aq)} + 2\,OH^-_{(aq)} \xrightarrow{n\,H_2O} 2\,Na^+_{(aq)} + CO_3{}^{2-}_{(aq)} + H_2O$$

Comme l'air contient du CO_2, la réaction précédente se produit lorsqu'on laisse une solution aqueuse de NaOH dans un récipient non fermé, donc en contact avec l'air. Au fur et à mesure que la réaction s'effectue, les ions OH^- sont remplacés par des ions $CO_3{}^{2-}$, de sorte que la concentration de l'hydroxyde NaOH diminue peu à peu : c'est la raison pour laquelle **une solution de NaOH doit toujours être conservée dans un récipient soigneusement bouché, surtout si elle est destinée à l'exécution d'un titrage précis.**

Nous avons vu aussi qu'il y a des oxydes basiques attaqués par les acides, mais non par l'eau ; il y a également des oxydes acides attaqués par les hydroxydes, mais non par l'eau. C'est notamment le cas de SiO_2, dont le réseau cristallin est trop stable pour être détruit par l'eau, mais qui est cependant attaqué lentement par NaOH concentré, selon la réaction suivante [49] :

$$SiO_2 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

De la même façon que les acides et les bases se neutralisent, les oxydes acides peuvent se combiner directement aux oxydes basiques pour former des sels. Par exemple :

$$CO_2 + CaO \rightarrow CaCO_3$$

On notera que le sel ($CaCO_3$) obtenu est le même que celui qui se forme lors de la réaction entre le même oxyde acide et le dihydroxyde de calcium, soit :

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

La seule différence entre ces deux dernières réactions est le fait qu'il n'y a pas formation d'eau lors de la réaction entre un oxyde acide et ur oxyde basique.

En résumé, on peut dire que lorsqu'elle s'effectue, la réaction d'un **oxyde acide avec l'eau** conduit à la formation d'un **acide**. Par exemple :

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Par ailleurs, la réaction d'un **oxyde acide avec un hydroxyde métallique** conduit à la formation **d'eau et d'un sel**, comme l'indique la réaction suivante :

$$SO_3 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

Ce sel est **le même** que celui qui se forme lors de la neutralisation, par le même hydroxyde, de l'acide correspondant à l'oxyde acide concerné, soit :

$$H_2SO_4 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

49. **Remarque** : Les verres sont des matériaux complexes, à base de silicates, dans lesquels il y a des groupements SiO_4 formant des tétraèdres, constitués d'un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène. Des tétraèdres semblables sont également présents dans SiO_2, comme on peut le voir à la figure 7. Cela explique que, comme SiO_2, les verres soient lentement attaqués par les solutions de NaOH concentrées. En raison de cela, il est particulièrement recommandé de rincer soigneusement, après usage (avec une solution diluée de HCl de préférence), la verrerie de laboratoire qui a contenu une solution (diluée ou non) de NaOH, afin d'éliminer toute trace de ce dernier. Si cette précaution n'est pas prise, les traces de NaOH dilué se transformeront peu à peu en NaOH concentré, au fur et à mesure de l'évaporation de l'eau, et le verre pourra finalement être attaqué. Un tel « traitement » est particulièrement néfaste aux robinets des burettes, qui se *grippent*, du fait que la surface lisse du verre devient rugueuse (*verre dépoli*), par suite de l'attaque de NaOH. C'est pour la même raison que les produits de nettoyage à base de NaOH (notamment les nettoyeurs pour four) sont déconseillés sur le verre (à moins que le rinçage ne soit parfait, ce qui est difficile en pratique). De façon générale, les fabricants de ces produits l'indiquent sur l'étiquette, d'où l'utilité de lire cette dernière !

C'est également le même sel qui se formerait lors de la combinaison directe de l'oxyde acide et de l'oxyde basique correspondant à l'acide et à la base :

$$SO_3 + Na_2O \rightarrow Na_2SO_4$$

Rappelons que les oxydes de soufre (SO_2 et SO_3) et les oxydes d'azote (NO et NO_2) sont responsables de plusieurs phénomènes de **pollution** que nous avons déjà eu l'occasion d'évoquer (voir *Nomenclature et stœchiométrie*, p. 17, 56, 60). Ainsi, le dioxyde de soufre SO_2 (résultant de la combustion des impuretés soufrées présentes dans les hydrocarbures et le charbon) est à l'origine du ***brouillard sulfurique*** caractéristique des grandes villes des régions humides, comme Londres. En outre, SO_2 réagit avec le dioxygène de l'air pour former SO_3, et ce dernier se combine à la vapeur d'eau pour former H_2SO_4, l'un des responsables de l'**acidité des pluies**. L'autre responsable est l'acide HNO_3, qui résulte de la combinaison de H_2O et de l'oxyde acide NO_2 selon :

$$\underset{+4}{3\,NO_2} + H_2O \rightarrow \underset{+5}{2\,HNO_3} + \underset{+2}{NO}$$

On notera que cette dernière réaction s'accompagne d'un phénomène d'oxydo-réduction : *une partie de l'azote est oxydée de* $+4$ *à* $+5$, *tandis qu'une autre* partie est réduite de $+4$ à $+2$. Mis à part les pluies acides, les oxydes d'azote NO et NO_2 (résultant de la combinaison de N_2 et de O_2 dans les cylindres des moteurs à combustion interne) sont également à l'origine du ***brouillard photochimique*** caractéristique des grandes villes des régions ensoleillées, comme Los Angeles.

Les oxydes de carbone CO et CO_2 interviennent également au chapitre de la pollution. *Le monoxyde CO, qui résulte de la combustion incomplète des* hydrocarbures, est un polluant en raison de sa grande toxicité : il se fixe sur l'hémoglobine à la place du dioxygène O_2, et empêche ainsi l'oxygénation des tissus. Quant au dioxyde CO_2, il n'est pas toxique pour les organismes vivants, et sa présence dans l'atmosphère est même nécessaire au processus de photosynthèse. *Cependant, on a constaté que la concentration de* CO_2 dans l'atmosphère n'a cessé d'augmenter depuis le début de l'ère industrielle (1860). On attribue cette croissance à l'augmentation considérable de la consommation de combustibles (charbon et hydrocarbures) et, également, au déboisement intensif. Non seulement les végétaux coupés n'absorbent plus de CO_2 par photosynthèse mais, surtout, leur décomposition rapide entraîne l'émission dans l'atmosphère de grandes quantités de CO_2. Or, si elle se poursuit au rythme actuel, on pense que l'augmentation de la concentration de CO_2 dans l'atmosphère pourrait provoquer un accroissement inquiétant de la température du globe terrestre : il pourrait s'ensuivre des sécheresses catastrophiques dans les régions tempérées, ainsi qu'une fonte partielle des calottes glaciaires, susceptible de provoquer un relèvement du niveau des océans et la submersion des régions côtières. De telles conséquences seraient dues à ce que l'on appelle l'***effet de serre*** de CO_2. La molécule CO_2 se comporte en effet comme les vitres d'une serre, ou encore comme celles d'une voiture exposée au soleil : elle laisse passer les radiations visibles venues du Soleil, mais absorbe les radiations infra-rouges que la Terre réémet.

Les chercheurs se sont intéressés, en premier, aux modifications du climat que nous venons d'évoquer. Mais, plus récemment, certains ont songé que l'accroissement de la concentration de CO_2 dans l'atmopshère pourrait aussi avoir des conséquences sur la croissance des végétaux. Ceux-ci ont en effet besoin de CO_2 pour vivre : les ingénieurs agronomes rajoutent d'ailleurs du CO_2 dans les serres pour augmenter les rendements. À première vue, il y aurait lieu de se réjouir que l'augmentation de la concentration de CO_2 dans l'atmosphère ait pour effet de stimuler la croissance des plantes : cela pourrait améliorer les rendements agricoles et contribuer à résoudre le problème de la faim dans le monde. Cependant, des études semblent avoir prouvé que les végétaux ne

seraient pas tous favorisés de la même manière par une augmentation de la concentration de CO_2 dans l'atmosphère : certains (notamment plusieurs cultures des pays tempérés comme le blé, l'avoine, l'orge, la pomme de terre) en profiteraient beaucoup, et d'autres (notamment plusieurs cultures des pays tropicaux comme la canne à sucre, le maïs, le sorgho) presque pas. Si ces études sont fondées, il pourrait en résulter des modifications du paysage végétal de la planète et une aggravation des écarts entre les pays pauvres et les pays riches.

4.3. Oxydes amphotères

Comme on peut le voir au tableau 8, il existe un certain nombre d'oxydes amphotères, comme Al_2O_3, constituant pour ainsi dire la zone frontière entre oxydes basiques et oxydes acides. Les oxydes amphotères se caractérisent par le fait qu'ils réagissent à la fois **avec les acides** et **avec les bases.** La réaction de Al_2O_3 avec l'acide HCl, donnée ci-dessous, est tout à fait analogue à la réaction des oxydes basiques avec les acides :

$$Al_2O_{3(s)} + \underbrace{6\,H^+_{(aq)} + 6\,Cl^-_{(aq)}}_{\text{dissociation de 6 HCl en solution aqueuse}} \xrightarrow{n\,H_2O} 2\,Al^{3+}_{(aq)} + 6\,Cl^-_{(aq)} + 3\,H_2O$$

Avec les bases, par contre, la réaction est plus complexe. La réaction de Al_2O_3 avec NaOH est la suivante [50] :

$$Al_2O_{3(s)} + \underbrace{2\,Na^+_{(aq)} + 2\,OH^-_{(aq)}}_{\text{dissociation de 2 NaOH en solution aqueuse}} + 3\,H_2O \xrightarrow{n\,H_2O} 2\,Na^+_{(aq)} + 2\,[Al(OH)_4]^-_{(aq)}$$

Cette réaction est plus facile à comprendre si on l'imagine comme étant le résultat de deux étapes successives, bien qu'elles ne s'effectuent pas dans les faits. Ces deux étapes seraient les suivantes :

1re étape : $$Al_2O_3 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,Al(OH)_3$$

2e étape : $$2\,Al(OH)_3 + 2\,Na^+_{(aq)} + 2\,OH^-_{(aq)} \rightarrow 2\,Na^+_{(aq)} + 2\,[Al(OH)_4]^-_{(aq)}$$

$$Al_2O_3 + 2\,Na^+_{(aq)} + 2\,OH^-_{(aq)} + 3\,H_2O \rightarrow 2\,Na^+_{(aq)} + 2\,[Al(OH)_4]^-_{(aq)}$$

La première étape correspond à la transformation de l'oxyde en hydroxyde par addition d'eau ; nous avons vu et expliqué pourquoi une réaction semblable s'effectue dans le cas des oxydes des alcalins et des alcalino-terreux les plus lourds (BaO, SrO, CaO), mais non dans le cas des autres oxydes. La deuxième étape, par contre, est tout à fait réalisable si l'on dispose de $Al(OH)_3$. Comme $Na^+_{(aq)}$ joue le rôle d'ion spectateur, il se produit en fait ce qui suit lors de la 2e étape :

$$2\,Al(OH)_3 + 2\,OH^-_{(aq)} \rightarrow 2\,[Al(OH)_4]^-_{(aq)}$$

On interprète cette dernière réaction en considérant que l'atome d'aluminium de $Al(OH)_3$ est un ***accepteur de doublet d'électrons***. Lorsque $Al(OH)_3$ et OH^- se combinent, il s'établit une **liaison de coordinence** : l'atome d'oxygène de OH^- est le donneur de doublet d'électrons, et l'atome d'aluminium de $Al(OH)_3$ est l'accepteur (figure 8).

4.4. Variation du caractère basique ou acide des oxydes d'un même élément

Les métaux de transition forment en général une gamme variée d'oxydes, auxquels correspondent des nombres d'oxydation différents. Par exemple, le vanadium forme les oxydes VO, V_2O_3, VO_2 et V_2O_5, dans lesquels il a un nombre d'oxydation respectivement égal à +2, +3, +4 et +5. VO, et V_2O_3 dans

50. **Remarque** : Cette réaction représente la 1re étape de l'extraction de l'aluminium de la *bauxite*, minerai constitué d'un mélange d'oxydes d'aluminium, de fer, de titane et de silicium. En traitant la bauxite par une solution concentrée de NaOH à 160° C, on solubilise Al_2O_3, mais non les oxydes de fer et de titane, car ceux-ci ne sont pas amphotères (on peut donc les éliminer par filtration). Le dioxyde de silicium (SiO_2), par contre, réagit en présence de NaOH, ce qui n'est pas surprenant, puisqu'il s'agit d'un oxyde acide. En fait, SiO_2, NaOH et Al_2O_3 se combinent pour former un silicate de sodium et d'aluminium qui est insoluble. On peut s'en débarrasser par filtration, mais sa formation entraîne une déperdition de Al_2O_3 et une consommation supplémentaire de NaOH. C'est la raison pour laquelle on n'extrait l'aluminium que des bauxites pauvres en SiO_2. Il existe en effet des ***bauxites rouges***, riches en oxydes de fer (qui leur donne leur couleur) et pauvres en oxyde de silicium, et des ***bauxites blanches***, pauvres en oxyde de fer et riches en oxyde de silicium. C'est seulement des bauxites rouges que l'on extrait l'aluminium, tandis que l'on emploie les bauxites blanches pour la production de ciment, entre autres.

Une fois l'aluminium solubilisé sous forme de $Na[Al(OH)_4]$, on refroidit et on dilue la solution obtenue, ce qui entraîne la précipitation de $Al(OH)_3$:

$$\underset{\text{en solution}}{Na[Al(OH)_4]} \xrightarrow[\text{dilution}]{\text{refroidissement}} \underset{\text{insoluble}}{Al(OH)_3} + \underset{\text{en solution}}{NaOH}$$

Après avoir isolé $Al(OH)_3$ par filtration, on le calcine à 1200° C, et il se transforme en Al_2O_3 par élimination d'eau :

$$2\,Al(OH)_3 \xrightarrow{1200°\,C} Al_2O_3 + 3\,H_2O$$

C'est en cela que consiste la 1re étape de l'extraction de l'aluminium : obtenir Al_2O_3 pur à partir du mélange d'oxydes que constitue le minerai.

On procède ensuite à l'électrolyse de Al_2O_3 fondu, ce qui permet d'obtenir l'aluminium sous forme métallique à la cathode. Comme cette électrolyse consomme beaucoup d'énergie électrique, on l'effectue habituellement dans les pays équipés de centrales hydro-électriques, notamment le Québec.

une moindre mesure, peuvent être considérés comme des composés ioniques renfermant l'ion O^{2-}. Ce dernier est associé à l'ion V^{2+} dans le cas de VO, et à l'ion V^{3+} dans le cas de V_2O_3. On constate que ces deux oxydes se comportent comme des **oxydes basiques**, ce qui est normal, puisque le caractère basique est associé à la présence d'ions O^{2-}, donc à la présence de liaisons ioniques. VO_2 et V_2O_5 ne peuvent, par contre, être considérés comme des composés ioniques, car la formation de la liaison ionique supposerait dans leur cas la présence d'ions V^{4+} et V^{5+}, ce qui semble tout à fait irréaliste du point de vue énergétique. Donc les liaisons présentes dans VO_2 et V_2O_5 sont probablement covalentes polaires : c'est ce qui explique que VO_2 soit un **oxyde amphotère**, et V_2O_5 un **oxyde acide**, puisque le caractère acide est associé à la présence de liaisons covalentes polaires.

De façon générale, lorsqu'un même élément forme plusieurs oxydes (ce qui est le cas pour presque tous les éléments de transition, mais aussi pour la plupart des semi-métaux et des non-métaux), **c'est au nombre d'oxydation le plus bas que correspond le caractère le plus basique, et au nombre d'oxydation le plus élevé que correspond le caractère le plus acide.** Par exemple :

CrO : basique
+ 2

Cr_2O_3 : amphotère
+ 3

CrO_3 : acide
+ 6

As_2O_3 : faiblement acide
+ 3

As_2O_5 : acide
+ 5

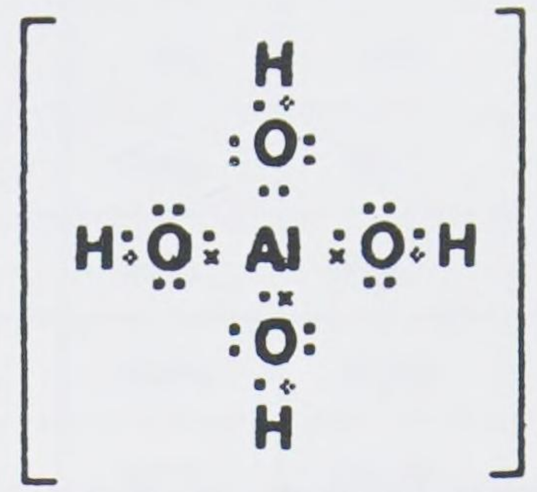


FIGURE 8

Diagramme de Lewis de $[Al(OH)_4]^-$

5. Composés binaires de l'hydrogène

Parmi les composés binaires que forme l'hydrogène, on distingue habituellement trois catégories :

— les **hydrures ioniques**, résultant de la combinaison de l'hydrogène avec les métaux les moins électronégatifs du bloc **s** ;

— les **hydrures d'insertion**, résultant de la combinaison de l'hydrogène avec les métaux de transition ;

— les « **hydrures** » **covalents**, résultant de la combinaison de l'hydrogène avec les semi-métaux et les non-métaux du bloc **p** (gaz nobles exceptés). Notons, cependant, qu'à l'intérieur de cette dernière catégorie, seuls les composés dérivés des éléments des groupes IIIB, IVB, et VB portent effectivement le nom d'hydrure selon la nomenclature officielle (ex : SiH_4 : **tétrahydrure** de silicium) ; pour les composés dérivés des éléments des groupes VIB et VIIB, c'est l'hydrogène que l'on écrit en premier, et l'on ajoute la terminaison *-ure* à l'élément écrit en second (ex : HF : **fluorure** d'hydrogène).

5.1. Hydrures ioniques

Avec les métaux de très faible électronégativité (alcalins et alcalino-terreux les plus lourds : Ca, Sr, Ba), l'hydrogène forme des **hydrures ioniques**, dans lesquels le métal se trouve à l'état de cation, et **l'hydrogène à l'état d'anion H^-**. Par exemple, l'hydrure de sodium NaH est constitué des ions Na^+ et H^-, tandis que le dihydrure de calcium CaH_2 est constitué des ions Ca^{2+} et H^-, à raison de deux anions H^- pour un cation Ca^{2+}. Le caractère ionique de ces hydrures est notamment confirmé par le fait qu'ils sont solides à la température ambiante[51], et qu'ils conduisent le courant électrique à l'état fondu ; lors de leur électrolyse, il y a libération de dihydrogène à l'**anode** (électrode positive), ce qui est une preuve de la présence de l'ion H^-[52].

De façon générale, les hydrures ioniques sont relativement instables, et tendent à se décomposer en leurs éléments sous l'action de la chaleur (seul LiH peut être porté à sa température de fusion sans se décomposer). Cela est certainement dû à la faible stabilité de l'ion H^-, l'hydrogène étant trop peu électronégatif pour bien retenir un électron supplémentaire. C'est aussi parce que l'ion H^- est instable, et tend à libérer un électron, que les hydrures ioniques sont de **très puissants réducteurs**. Au contact de l'eau, en particulier, ils réagissent très vivement avec dégagement de dihydrogène. Avec NaH, la réaction est la suivante :

$$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_{2(g)}$$

ou, sous forme ionique :

$$Na^+H^- + H_2O \xrightarrow{+\ n\,H_2O} Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} + H_{2(g)}$$

CaH_2 réagit cependant moins vivement avec l'eau que NaH ; c'est pourquoi on peut l'employer pour la préparation de H_2 au laboratoire :

$$CaH_2 + 2\,H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2\,H_{2(g)}$$

5.2. Hydrures d'insertion

Avec les métaux de transition, l'hydrogène forme des hydrures que l'on nomme **hydrures d'insertion**, parce que l'hydrogène pénètre à l'intérieur du réseau cristallin métallique, et se loge entre les atomes de métal. Les composés chimiques habituels sont des composés chimiques dits *stœchiométriques*, parce que les éléments qui les constituent sont toujours unis dans le même rapport (par exemple, H_2O est un composé stœchiométrique, parce qu'un atome d'oxygène est toujours lié à deux atomes d'hydrogène). Au contraire, les hydrures d'insertion sont des composés dits **non-stœchiométriques**, parce que l'hydrogène et le métal ne sont pas toujours unis dans le même rapport, de sorte que leur formule chimique n'est pas toujours bien définie. De plus, contrairement aux composés chimiques habituels, l'hydrogène et le métal ne s'unissent pas toujours dans des rapports simples, et l'on peut avoir des formules chimiques telles que : $TiH_{1,7}$, $VH_{0,6}$, $ZrH_{1,9}$, $LaH_{2,87}$.

Étant donné que les hydrures d'insertion sont de bons conducteurs du courant électrique, on peut faire l'hypothèse que leur cohésion est assurée par la liaison métallique, et que les électrons des atomes d'hydrogène participent à la liaison métallique, c'est-à-dire qu'ils font partie des électrons délocalisés. Il resterait donc des protons H^+ qui

51. **Remarque** : Ces hydrures devraient normalement être gazeux à la température ambiante s'ils étaient constitués de molécules individuelles.

52. **Remarque** : On se rappellera que, dans la plupart des cas, le dihydrogène se dégage à la **cathode** (électrode négative), car il est habituellement fourni par les ions H_3O^+.

53. **Remarque** : En traitant le cas particulier que constitue l'hydrogène (p. 31), nous avons souligné que les halogénures d'hydrogène, HF, HCl, HBr et HI, **ne sont pas des composés ioniques, mais des composés covalents polaires**. Cela est dû au fait que l'hydrogène ne peut être présent dans les composés chimiques à l'état d'ions H^+, parce qu'il ne possède pas d'électrons de cœur. Un ion H^+ est en effet un proton démuni d'enveloppe électronique, et une telle espèce chimique ne peut survivre lorsqu'elle est entourée des doublets libres des autres atomes.

peuvent, en quelque sorte, « flotter » dans le réseau métallique, sans occuper de position fixe. Cette hypothèse explique aussi que les proportions d'hydrogène et de métal puissent varier (notamment en fonction de la pression et de la température), et qu'elles ne correspondent pas à des rapports simples.

5.3. Composés covalents de l'hydrogène

On a rassemblé au tableau 9 les formules chimiques des composés les plus simples résultant de la combinaison de l'hydrogène avec les éléments du *bloc* ***p***. Comme il y a des différences considérables entre ces divers composés, tant à l'égard des propriétés qu'à l'égard de l'utilité pratique, nous traiterons successivement les composés dérivés de chacun des groupes d'éléments.

IVB	VB	VIB	VIIB
CH_4	NH_3	H_2O	HF
SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
GeH_4	AsH_3	H_2Se	HBr
SnH_4	SbH_3	H_2Te	HI

TABLEAU 9

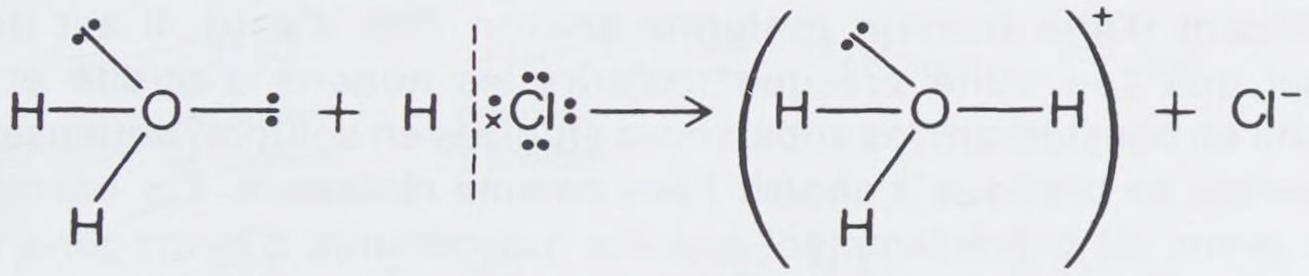
Formules chimiques des composés covalents les plus simples de l'hydrogène

5.3.1. Composés dérivés des éléments du groupe VIIB

Les halogénures d'hydrogène HF, HCl, HBr et HI [53] n'existent pas dans la nature en raison, probablement, de leur grande réactivité. Ce sont tous des **donneurs de protons par rapport à H_2O**. Ils produisent donc une solution acide en se dissolvant dans l'eau. Avec HCl, la réaction est la suivante :

$$\underset{\substack{\text{accepteur}\\\text{de protons}}}{H_2O} + \underset{\substack{\text{donneur}\\\text{de protons}}}{HCl} \xrightarrow{n\,H_2O} H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

ou, de façon plus détaillée :



C'est l'ion H_3O^+, résultant du transfert d'un proton H^+ de HCl à H_2O, **qui est responsable des propriétés acides de la solution aqueuse de HCl**. Avec HBr et HI, le transfert du proton s'effectue encore plus facilement qu'avec HCl, parce que la solidité de la liaison entre l'hydrogène et l'halogène s'affaiblit au fur et à mesure que la taille de l'halogène augmente (tableau 10) : c'est pour cette raison que **HBr est un acide plus fort que HCl, et que HI est un acide plus fort que HBr**.

En solution aqueuse, **HF est un acide beaucoup plus faible que les trois autres**, c'est-à-dire beaucoup moins capable de libérer des protons. Cela est dû, en partie, au fait que la liaison entre H et F est plus forte, mais surtout au fait que les molécules HF s'associent entre elles par l'intermédiaire de liaisons hydrogène (figure 9) [54]. L'atome d'hydrogène d'une molécule HF ne peut à la fois être lié à l'atome de fluor d'une autre molécule HF, et être capté par une molécule H_2O pour former l'ion H_3O^+ : il y a donc compétition entre la formation de liaisons hydrogène et la formation d'ions H_3O^+.

Propriété	HF	HCl	HBr	HI
Température de fusion (° C)	−83,1	−114,8	−88,5	−50,8
Température d'ébullition (° C)	19,5	−84,9	−67,0	−35,4
Énergie de la liaison H — X (kJ/mol)	−565	−431	−368	−297
Solubilité dans l'eau à 0° C (mol/dm^3)	∞	22,6	27,3	9,5

TABLEAU 10

Quelques propriétés physiques des halogénures d'hydrogène

54. **Remarque** : On rappelle que l'existence de liaisons hydrogène entre molécules HF explique que la température de fusion et la température d'ébullition soient anormalement élevées, compte tenu de la taille de la molécule (tableau 10).

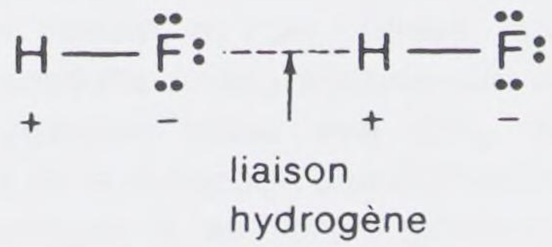


FIGURE 9

5.3.2. Composés dérivés des éléments du groupe VIB

H_2O est évidemment le plus important des composés que forme l'hydrogène avec les éléments du groupe VIB. L'eau est en effet très

55. **Remarque** : Comme on peut le voir au tableau 11, 97,2% de la réserve totale d'eau du globe terrestre se trouve sous forme d'eau salée et, sur les 2,8% d'eau douce qui restent, seulement 0,7% est sous forme liquide. Or, c'est l'eau douce et liquide qui est employée pour répondre aux besoins des industries, ainsi qu'aux besoins des individus et des collectivités. On utilise quelquefois l'eau en tant que matière première (comme pour la préparation de H_2SO_4 et de HNO_3), mais c'est le plus souvent comme **agent de lavage, fluide de refroidissement,** ou **solvant** que l'on s'en sert. En général, l'eau n'est donc pas consommée lors de son emploi, mais elle est plutôt **chargée d'impuretés**, et c'est pourquoi les ressources en eau potable de la planète sont effectivement menacées. Plusieurs types de solutions à ce problème sont mises en place ou envisagées. Tout d'abord, il y a la construction d'usines d'**épuration des eaux usées**, où l'on débarrasse les eaux d'égoût de la plus grande partie de leurs impuretés, avant de les déverser dans la nature. Mais on fait également des recherches visant à mettre au point des méthodes de **dessalement de l'eau de mer**. Bien sûr, en faisant bouillir de l'eau de mer, et en condensant la vapeur obtenue, on recueille de l'eau douce, car les sels en solution dans l'eau de mer ne s'évaporent pas (ce sont des composés ioniques de températures d'ébullition très élevées). Il s'agit là cependant d'un procédé très onéreux, car il requiert beaucoup d'énergie. La méthode de dessalement de l'eau de mer qui semble la plus prometteuse consiste à faire passer de l'eau de mer, sous pression, à travers des *membranes semi-perméables* qui laissent passer H_2O, mais qui retiennent les sels en solution : ce procédé est appelé **osmose inverse**. Le phénomène d'osmose consiste en effet en une migration de solvant à travers une membrane semi-perméable, mais cette migration se produit de la solution la plus concentrée vers la solution la moins concentrée. Dans le cas du dessalement de l'eau de mer, la migration du solvant se produit en sens inverse, d'où le nom d'osmose inverse.

largement répandue dans la nature, indispensable aux organismes vivants et très employée aussi bien sur le plan domestique que sur le plan industriel[55]. Entre autres, l'eau est un excellent **solvant**, en raison de la forte polarité de ses molécules, et en raison également de leur petite taille qui leur permet de se faufiler facilement entre les molécules ou entre les ions de la substance à dissoudre. C'est un solvant très utilisé dans l'industrie, et c'est aussi le solvant du domaine biologique,

		volume (km^3)	pourcentage
eau salée	océans et mers	$1{,}323 \times 10^9$	97,2
eau douce solide	glaciers et calottes glaciaires	$2{,}9 \times 10^7$	2,1
eau douce liquide	eau souterraine	$8{,}35 \times 10^6$	0,6
	lacs et cours d'eau	$1{,}25 \times 10^6$	0,09
TOTAL		$1{,}362 \times 10^9$	100

TABLEAU 11

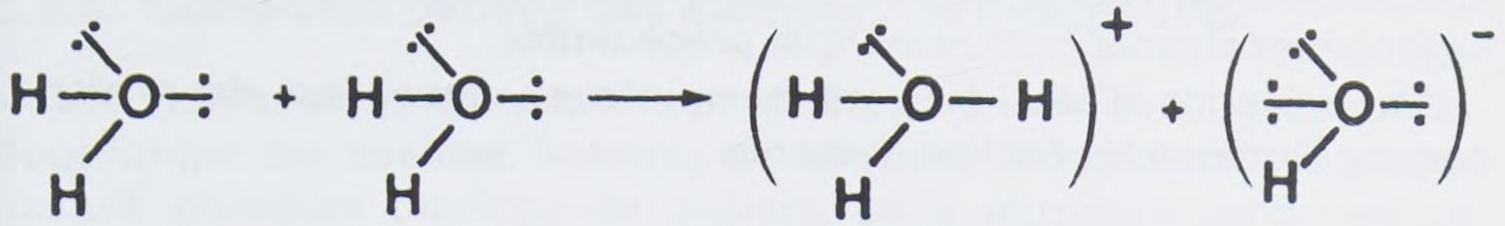
Répartition de l'eau sur le globe terrestre
(à noter que 1 km^3 d'eau remplirait environ 1 million de piscines de taille moyenne)

puisque les organismes vivants, tant animaux que végétaux, sont en quelque sorte des *solutions aqueuses*, du fait que l'eau est leur principal constituant (l'être humain renferme environ 70% d'eau). Il est donc normal que l'on traite presque toujours les notions d'acidité et de basicité en considérant les substances étudiées en solution aqueuse, ce qui revient en pratique à **choisir l'eau comme référence**. Par exemple, nous avons dit précédemment que les halogénures d'hydrogène HF, HCl, HBr et HI sont des donneurs de protons par rapport à H_2O, ce qui entraîne la formation de l'ion H_3O^+, lorsque ces halogénures se trouvent en solution aqueuse. C'est donc en présence d'eau que HF, HCl, HBr et HI sont acides, mais il n'en serait pas nécessairement ainsi par rapport à un autre solvant que H_2O. De même, nous verrons au paragraphe suivant que l'*ammoniac*, NH_3, est accepteur de protons par rapport à H_2O, ce qui entraîne la formation d'ions OH^-, lorsque NH_3 se trouve en solution aqueuse : c'est donc en présence d'eau que NH_3 possède des propriétés basiques.

Comme nous venons de le mentionner, H_2O se comporte, selon les cas, en accepteur de protons, par exemple en présence de HCl, ou en donneur de protons, par exemple en présence de NH_3. On comprend donc que les molécules H_2O puissent, entre elles, se comporter à la fois en donneur de protons et en accepteur de protons. C'est ainsi que **l'eau, même rigoureusement pure, renferme quelques ions H_3O^+ et quelques ions OH^-** résultant de la réaction :

$$\underset{\text{accepteur de protons}}{H_2O} + \underset{\text{donneur de protons}}{H_2O} \xrightarrow{+\ n\,H_2O} H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

ou, de façon plus détaillée :



Il n'y a toutefois qu'une très faible proportion de molécules d'eau qui réagissent ainsi entre elles ; en effet, la concentration molaire volumique des ions H_3O^+ et des ions OH^- n'est que de 10^{-7} mol/dm³ d'eau pure à 27° C, alors qu'il y a environ 55,5 mol de H_2O par décimètre cube d'eau pure à 27° C : donc, une molécule d'eau sur environ 555 millions est dissociée.

Alors que H_2O est indispensable à tous les êtres vivants, H_2S, H_2Se et H_2Te sont des **poisons extrêmement violents, d'odeur particulièrement repoussante** [56]. Comme le soufre est un élément relativement abondant dans les organismes vivants, il y a une certaine quantité de H_2S dans la nature, résultant de la dégradation des matières organiques sous l'action de bactéries *anaérobies*, c'est-à-dire de bactéries vivant à l'abri de l'air [57]. H_2S est d'ailleurs l'un des composés responsables des mauvaises odeurs que l'on perçoit lors du dégel au printemps, ou au voisinage des eaux stagnantes. En effet, lorsque l'oxygénation ne peut se faire (à cause de la couche de glace), ou est insuffisante (à cause de l'absence de turbulence), la dégradation des matières organiques contenues dans l'eau se réalise avec le concours de bactéries anaérobies, plutôt qu'avec celui de bactéries aérobies.

En présence d'eau, H_2S se comporte en donneur de protons, conformément aux réactions suivantes :

$$\underset{\text{accepteur de protons}}{H_2O} + \underset{\text{donneur de protons}}{H_2S} \xrightarrow{+\ n\,H_2O} H_3O^+_{(aq)} + HS^-_{(aq)}$$

$$\underset{\text{accepteur de protons}}{H_2O} + \underset{\text{donneur de protons}}{HS^-_{(aq)}} \xrightarrow{+\ n\,H_2O} H_3O^+_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$$

Comme l'atome de soufre est un atome plus volumineux que l'atome d'oxygène et, en outre, moins électronégatif, on conçoit que le composé H_2S libère plus facilement un proton que le composé H_2O. Une solution aqueuse de H_2S n'est cependant que très faiblement acide, d'une part parce que le gaz H_2S est peu soluble dans l'eau, et d'autre part parce que seulement une faible proportion des molécules H_2S dissoutes dans l'eau libère un proton.

5.3.3. Composés dérivés des éléments du groupe VB

L'ammoniac, NH_3, est le composé le plus important que forme l'hydrogène avec les éléments du groupe VB [58]. L'air en contient une certaine quantité (de l'ordre de 10^{-6}% en volume, soit 10^{-6} dm³ de NH_3 pour 100 dm³ d'air), et l'eau de mer également (de l'ordre de 10^{-6} mol/dm³), car NH_3 est très soluble dans l'eau, en raison des liaisons hydrogène qui peuvent s'établir entre les molécules H_2O et les molécules NH_3. L'ammoniac présent dans la nature provient notamment

56. **Remarque** : H_2S est un poison dont la toxicité dépasse même celle du cyanure d'hydrogène HCN. Son odeur repoussante (odeur d'œufs pourris) est perçue par l'homme à des concentrations excessivement faibles, pouvant varier entre 5×10^{-8} mol/m³ (ou 5×10^{-11} mol/dm³) et 10^{-6} mol/m³ selon les individus. On considère comme dangereuse une concentration de H_2S de l'ordre de 10^{-3} mol/m³ : il produit des vertiges et des syncopes à des concentrations de l'ordre de 5×10^{-3} mol/m³, tandis qu'une concentration de l'ordre de 5×10^{-2} mol/m³ peut entraîner la mort au bout de 5 à 10 minutes, en provoquant une paralysie de la respiration. En outre, beaucoup d'individus présentent une accoutumance à son odeur, parce que l'un des premiers effets de H_2S consiste souvent à produire une paralysie de l'odorat.

57. **Remarque** : Les éléments constituant les organismes vivants peuvent se classer en trois catégories :
- d'abord, les éléments constituant la matière vivante : O, C, H, N, P, S (les quatre premiers étant nettement prédominants) ;
- ensuite, les ions monoatomiques : Ca^{2+}, K^+, Na^+, Mg^{2+}, Cl^- (il faut noter que du point de vue de l'abondance, le phosphore vient après le calcium, et le soufre après le potassium) ;
- enfin, les *oligo-éléments* présents à l'état de traces, mais jouant néanmoins un rôle essentiel : Mn, Fe, Co, Cu, Zn, B, Al, V, Mo, I, Si, F, Cr, Se, Sn.

Lorsque la dégradation des matières organiques d'origine biologique se fait dans un milieu bien aéré, ce sont des bactéries **aérobies** qui interviennent ; elles se nourrissent de la matière organique et la digèrent, tout en puisant dans l'air ambiant l'oxygène dont elles ont besoin. Les deux principaux produits de la dégradation sont alors CO_2 et H_2O puisque, après l'oxygène, le carbone et l'hydrogène sont les deux éléments les plus abondants de la matière vivante. En quantité moindre, l'azote qui n'est pas absorbé par les micro-organismes se retrouve combiné à l'oxygène sous forme de NO_3^-.

En l'absence d'oxygène, ce sont des bactéries **anaérobies** qui interviennent : elles puisent, dans la matière organique elle-même, l'oxygène dont elles ont besoin, et l'on obtient, entre autres, comme produits de dégradation, des substances non oxygénées telles que CH_4, NH_3, H_2S, résultant de la réduction des éléments C, N et S.

En pratique, il se forme généralement un mélange en proportions variables de ces diverses substances, selon le degré d'oxygénation.

58. **Remarques** :

a) On synthétise NH_3 dans l'industrie chimique, par combinaison directe du diazote N_2 et du dihydrogène H_2, selon :

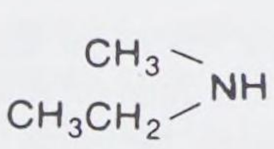
$$N_2 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,NH_3$$

L'ammoniac est un produit industriel d'une grande importance pratique : on l'utilise de plus en plus comme **engrais** (en l'injectant directement dans le sol) et, en outre, il est le point de départ de la fabrication industrielle de l'acide HNO_3, lui-même très employé, notamment pour la fabrication d'engrais et d'explosifs (voir *Nomenclature et stœchiométrie*, p. 59).

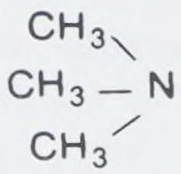
b) Il existe un vaste groupe de composés organiques, nommés **amines**, que l'on peut considérer comme résultant du remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène de la molécule NH_3 par un groupement presque toujours à base de carbone et d'hydrogène. S'il y a remplacement d'un seul atome d'hydrogène, on obtient une **amine primaire** (ex : méthylamine), s'il y a remplacement de deux atomes d'hydrogène, on obtient une **amine secondaire** (ex : méthyléthylamine), et s'il y a remplacement de trois atomes d'hydrogène, on obtient une **amine tertiaire** (ex : triméthylamine). Les formules semi-développées des trois amines qui viennent d'être mentionnées sont données ci-dessous :

CH_3-NH_2

méthylamine
(amine primaire)

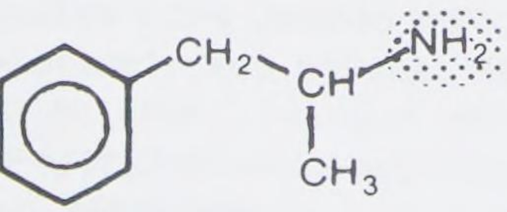


méthyléthylamine
(amine secondaire)

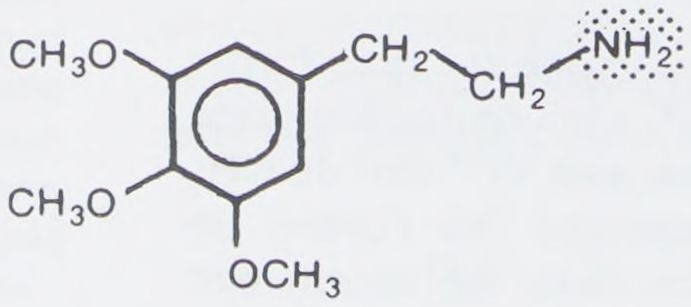


triméthylamine
(amine tertiaire)

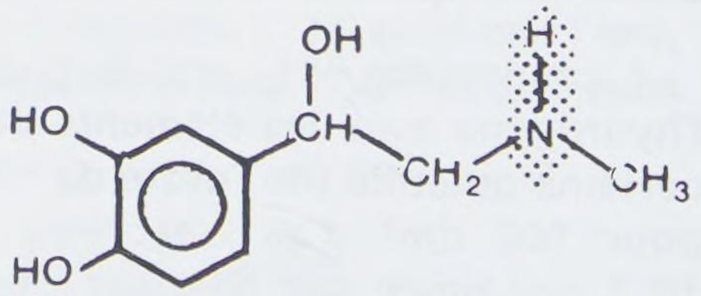
Compte tenu de la diversité que peuvent avoir les groupements à base de carbone greffés à l'atome d'azote, il existe une variété considérable d'amines, et leurs formules peuvent être fort complexes. Nous citerons à titre d'exemple la benzédrine (amphétamine), la mescaline (hallucinogène) et l'adrénaline (stimulant), dont les formules sont données ci-dessous :



benzédrine
(amphétamine)



mescaline
(hallucinogène)



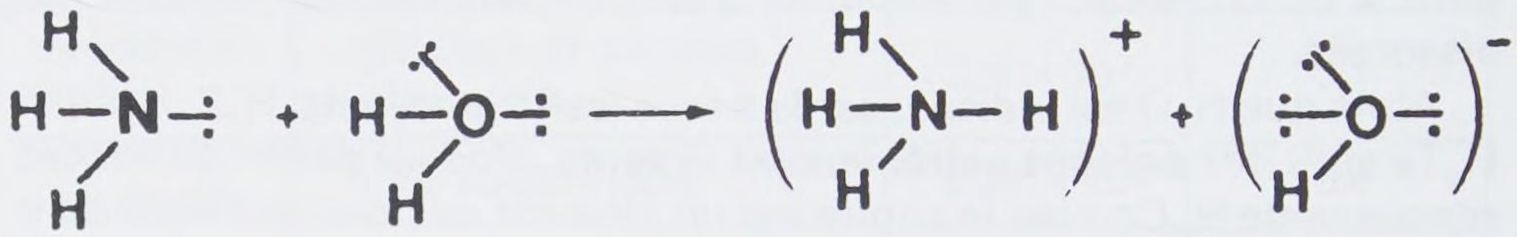
adrénaline
(stimulant)

de la dégradation des matières organiques sous l'action de bactéries anaérobies, car l'azote est l'un des principaux éléments constituant les organismes vivants (voir remarque précédente).

En présence d'eau, NH_3 se comporte en **accepteur de protons**, comme l'indique la réaction suivante :

$$\underset{\text{accepteur de protons}}{NH_3} + \underset{\text{donneur de protons}}{H_2O} \xrightarrow{+\,n\,H_2O} NH_4^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)}$$

ou, de façon plus détaillée :

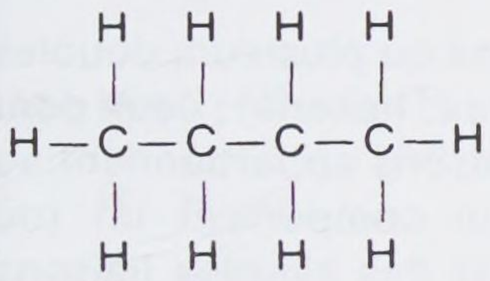


Une solution aqueuse de NH_3 est donc basique en raison de la présence des ions OH^-. Il peut apparaître surprenant que le comportement du composé NH_3 en présence d'eau soit à l'opposé de celui de HCl, puisque l'azote et le chlore ont des électronégativités voisines. On peut cependant expliquer cette différence en invoquant le fait que l'atome d'azote de la molécule NH_3 possède à son voisinage trois doublets de liaison (qu'il attire vers lui, parce qu'il est plus électronégatif que l'hydrogène), tandis que l'atome de chlore de la molécule HCl ne possède à son voisinage qu'un seul doublet de liaison. L'atome d'azote de NH_3 possède donc probablement une charge négative plus élevée que celle de l'atome de chlore de HCl, d'où la plus grande affinité du premier pour les protons. De son côté, l'atome d'oxygène de H_2O possède une charge négative plus élevée que celle de l'atome de chlore de HCl, mais plus faible que celle de l'atome d'azote de NH_3 : cela explique que **H_2O soit accepteur de protons vis-à-vis de HCl, et donneur de protons vis-à-vis de NH_3**.

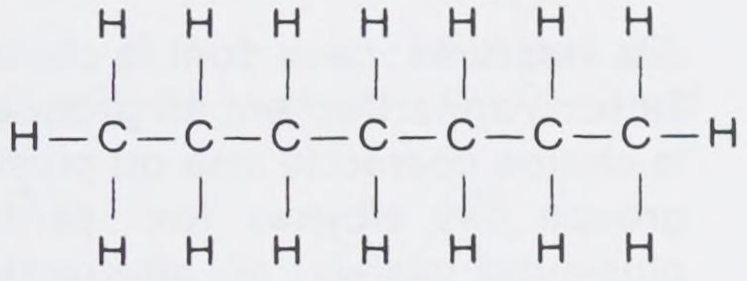
PH_3, AsH_3 et SbH_3 sont trois gaz **extrêmement toxiques**. Contrairement à NH_3, PH_3 ne forme pas de liaisons hydrogène et n'est en conséquence que faiblement soluble dans l'eau. De plus, PH_3 est une base beaucoup plus faible que NH_3, car l'affinité de PH_3 pour le proton est presque nulle.

5.3.4. Composés dérivés des éléments du groupe IVB

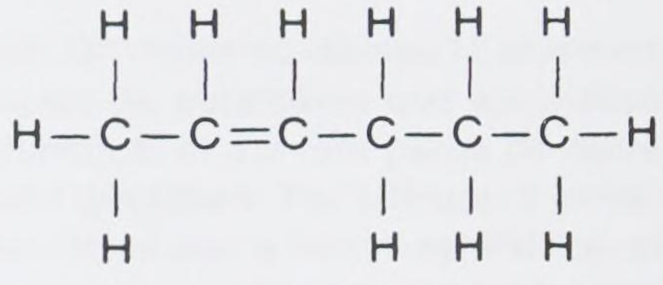
Les atomes de carbone ont la propriété de se lier les uns aux autres pour former des **chaînes**, linéaires ou ramifiées, qui peuvent comporter jusqu'à plusieurs dizaines de milliers, voire plusieurs centaines de milliers d'atomes. C'est pourquoi le carbone forme une très grande variété de composés, appelés ***composés organiques***, parmi lesquels il y a, entre autres, les **hydrocarbures** qui sont constitués de carbone et d'hydrogène : le *méthane*, CH_4, est le plus simple des hydrocarbures. On donne ci-dessous les formules de quelques hydrocarbures, afin d'illustrer la diversité des possibilités. La chaîne d'atomes de carbone peut être linéaire, comme pour le butane et l'heptane, ou ramifiée comme pour l'« isooctane » ; elle peut aussi renfermer des liaisons doubles, comme dans le cas de l'hexène, ou des liaisons triples, comme dans le cas du pentyne ; elle peut enfin comporter des cycles (chaîne fermée comprenant le plus souvent six atomes), comme pour le propylcyclohexane, le toluène et le naphtalène (page suivante). Les hydrocarbures où il n'y a que des liaisons simples entre les atomes de carbone sont des hydrocarbures dits ***saturés***, et constituent le groupe des ***alcanes*** : le butane et l'heptane sont des *alcanes normaux*, tandis que le propylcyclohexane est un *cycloalcane*. Tous les autres hydrocarbures sont



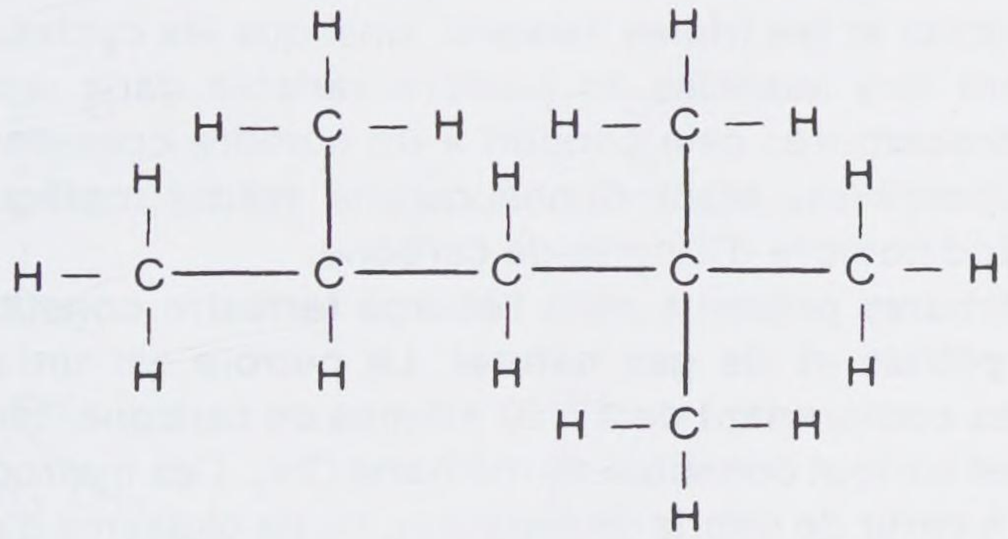
butane



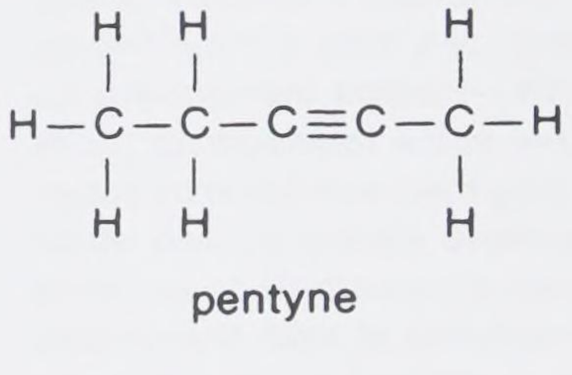
heptane



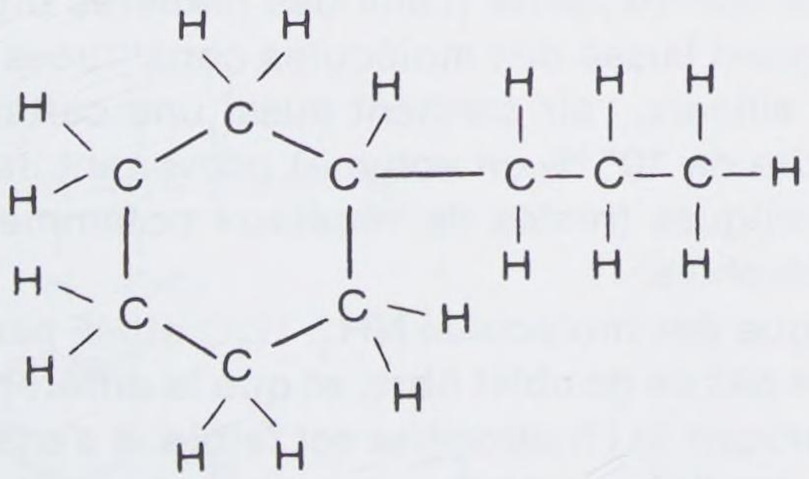
hexène



«isooctane»

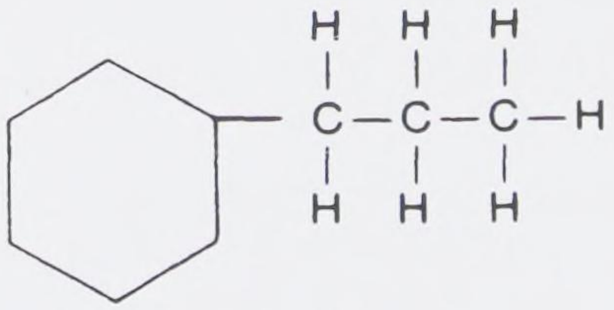


pentyne

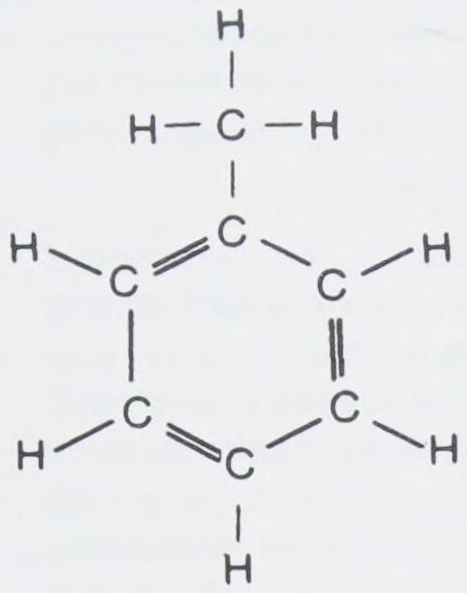


propylcyclohexane

ou, en abrégé

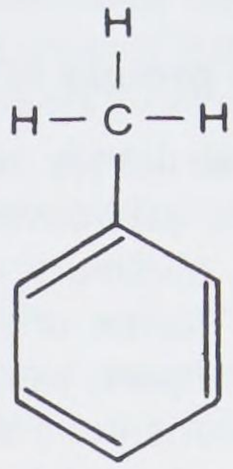


propylcyclohexane



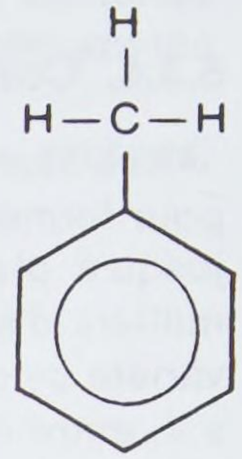
toluène

ou, en abrégé

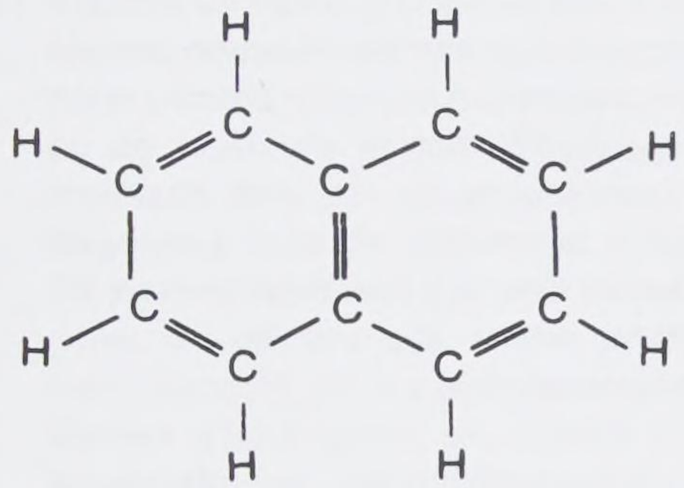


toluène

ou encore

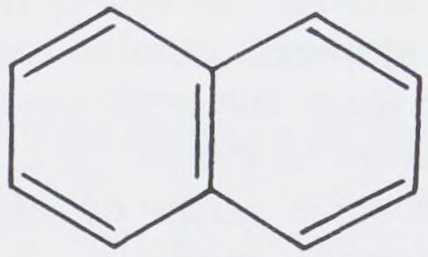


toluène



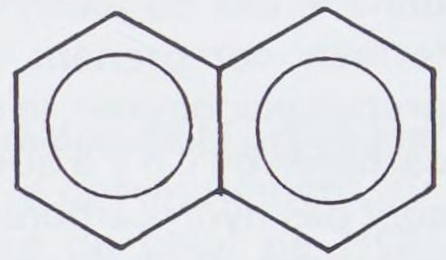
naphtalène

ou, en abrégé



naphtalène

ou encore



naphtalène

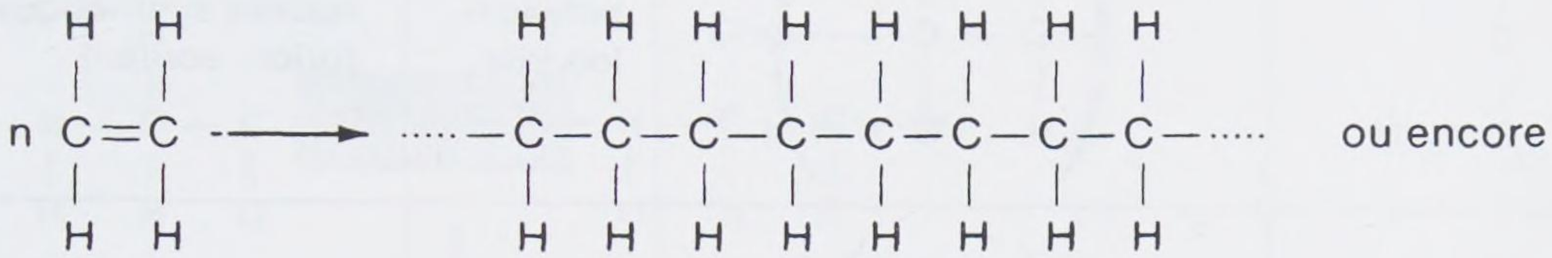
dits ***Insaturés*** : ceux dont la chaîne comporte une ou plusieurs doubles liaisons appartiennent au groupe des **alcènes** (ex : hexène) ; ceux dont la chaîne comporte une ou plusieurs triples liaisons appartiennent au groupe des **alcynes** (ex : pentyne) ; ceux qui comportent un (ou plusieurs) cycle(s) où alternent des doubles et des simples liaisons (comme dans le benzène) appartiennent au groupe des **hydrocarbures aromatiques** (ex : toluène et naphtalène). Bien entendu, les ramifications, les doubles et les triples liaisons, ainsi que les cycles, saturés ou non, peuvent être associés en nombre variable dans une même molécule d'hydrocarbure : cela conduit à un nombre considérable de combinaisons possibles, étant donné qu'une même molécule peut contenir un grand nombre d'atomes de carbone.

Les hydrocarbures présents dans l'écorce terrestre constituent les gisements de **pétrole** et de **gaz naturel**. Le pétrole est un mélange d'hydrocarbures comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, tandis que le gaz naturel est surtout constitué de méthane CH_4. Ces hydrocarbures se sont formés à partir de débris de végétaux, ou de cadavres d'animaux marins, soustraits à l'action oxydante de l'air : en l'absence de l'oxygène de l'air, ces matières organiques ont été attaquées par des bactéries anaérobies qui ont consommé leur oxygène (celui des matières organiques), et qui ont principalement laissé des molécules constituées de carbone et d'hydrogène. Par ailleurs, l'air contient aussi une certaine quantité de méthane (de l'ordre de 10^{-3}% en volume) provenant de la dégradation de matières organiques (restes de végétaux notamment) sous l'action de bactéries anaérobies.

La molécule CH_4 se distingue des molécules NH_3, H_2O et HF par le fait que le carbone ne possède pas de doublet libre, et que la différence d'électronégativité entre le carbone et l'hydrogène est faible. Il s'ensuit que **CH_4 est inapte à former des liaisons hydrogène** et ne possède **ni propriétés basiques ni propriétés acides** (tout au moins par rapport à

l'eau). De plus, CH_4 est pratiquement insoluble dans l'eau (à cause de l'absence d'interactions importantes entre les molécules CH_4 et H_2O), et possède des températures de fusion et d'ébullition beaucoup plus faibles que celles de NH_3, H_2O et HF [59].

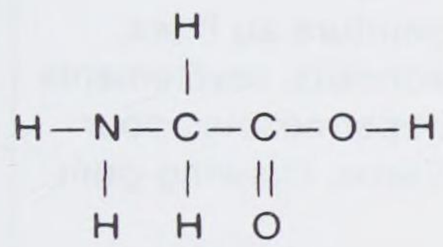
En raison de la propriété qu'ont les atomes de carbone de former de longues chaînes, de petites molécules à base de carbone peuvent s'additionner les unes aux autres pour former des molécules géantes, ou *macromolécules* : ce phénomène s'appelle la **polymérisation**, et les macromolécules formées sont des **polymères**. Par exemple, les molécules d'éthylène, C_2H_4, peuvent s'additionner les unes aux autres pour former le *polyéthylène*, comme l'illustre la réaction suivante :



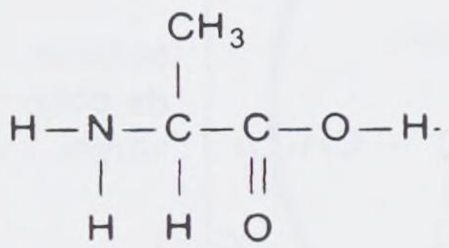
monomère : éthylène

polymère : polyéthylène

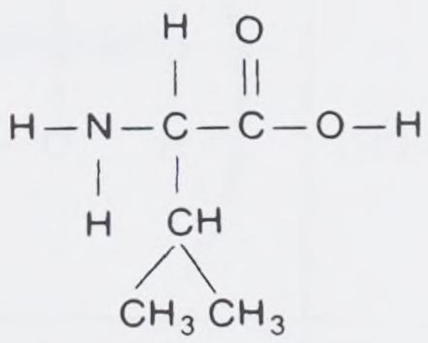
Le polyéthylène est une matière plastique, utilisée notamment pour la fabrication des jouets en plastique et de nombreux objets à jeter (sacs de plastique, gants à jeter, couvercles à jeter, etc.) [60]



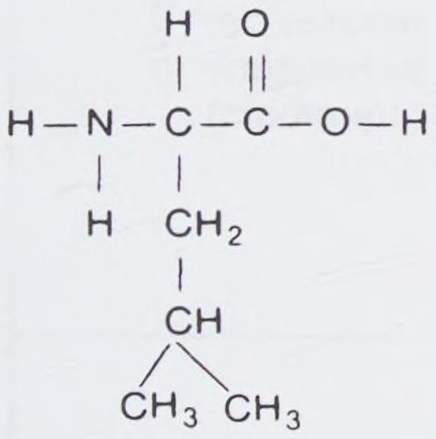
glycine



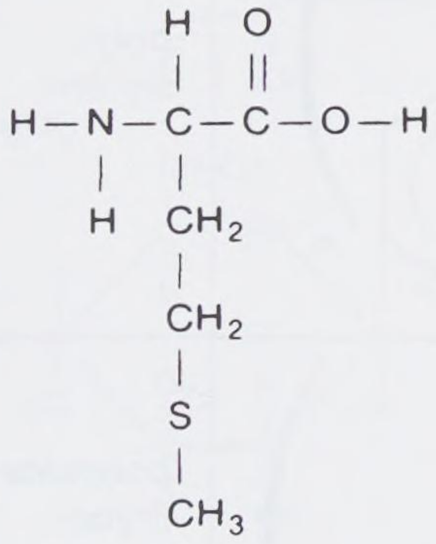
alanine



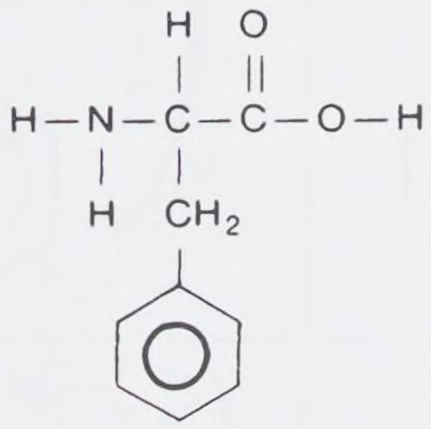
valine



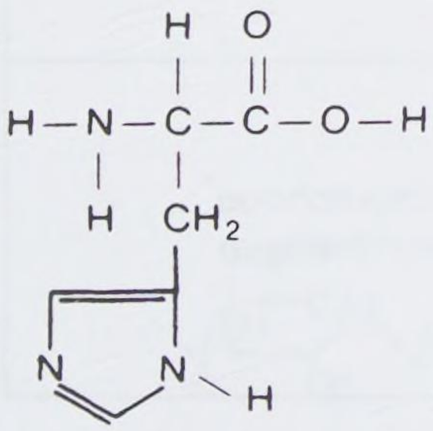
leucine



méthionine



phénylalanine



histidine

60. **Remarque** : On donne au tableau 12 plusieurs autres exemples de polymères que synthétise l'industrie chimique, et qui font partie de notre environnement quotidien. Par ailleurs, il existe aussi des polymères que la nature synthétise, et qui sont les matériaux de base dont sont formés les organismes vivants : ce sont les protéines, la cellulose, l'amidon, les acides nucléiques, etc. Les protéines, entre autres, sont constituées d'une longue chaîne d'**acides aminés** ajoutés les uns aux autres. Comme leur nom l'indique, les acides aminés sont des composés renfermant un **groupement amine** (**—NH_2** le plus souvent) et un **groupement acide —COOH** (dont nous avons vu précédemment qu'il est le groupement acide des composés organiques). On connaît environ une vingtaine d'acides aminés différents intervenant dans la constitution des protéines : par exemple, *la glycine, l'alanine, la phénylalanine, la valine, la leucine, l'histidine, la méthionine*, dont nous donnons les formules développées ci-contre.

59. **Remarque** : On rappelle que les températures de fusion et d'ébullition de NH_3, de H_2O et de HF sont anormalement élevées, compte tenu de leur petite taille, en raison des liaisons hydrogène qui s'établissent entre les molécules.

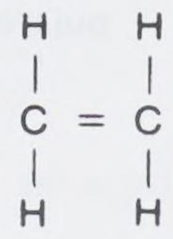
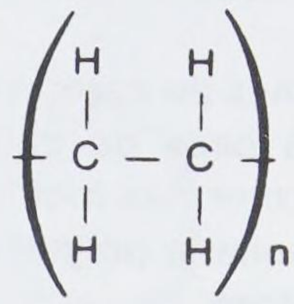
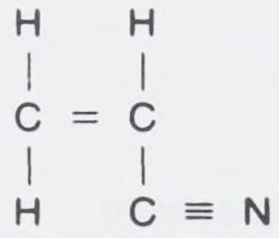
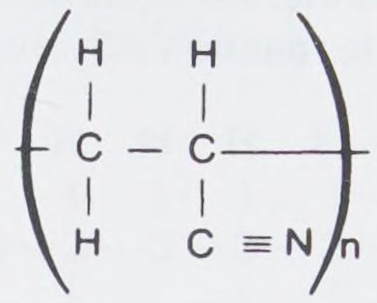
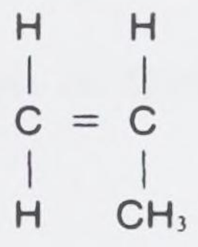
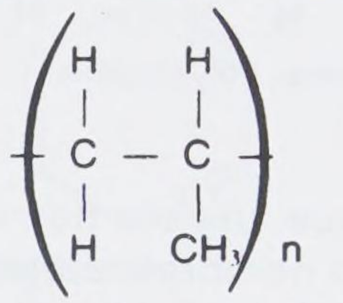
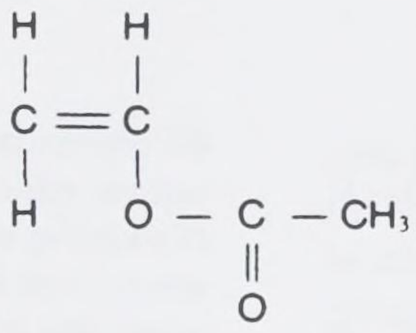
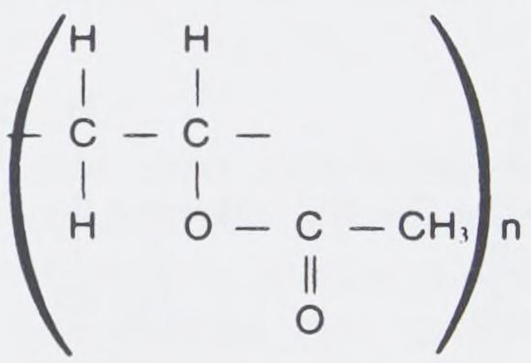
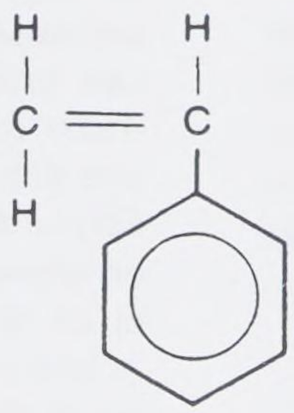
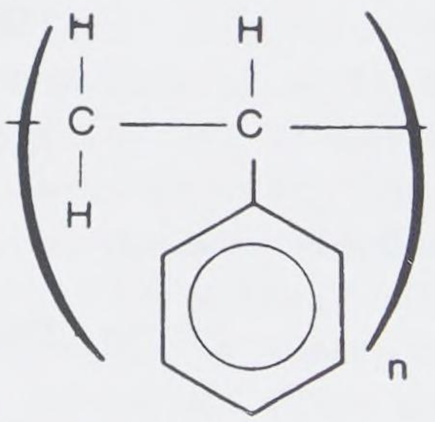
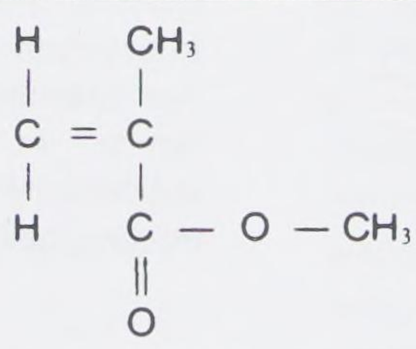
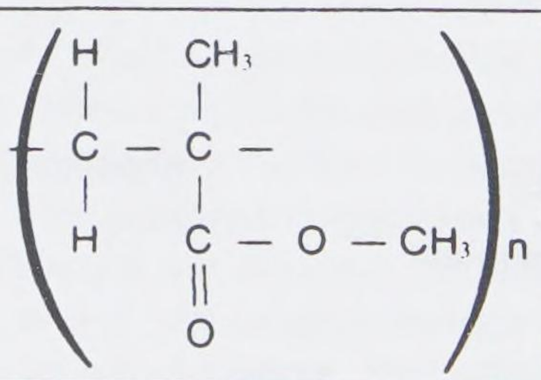
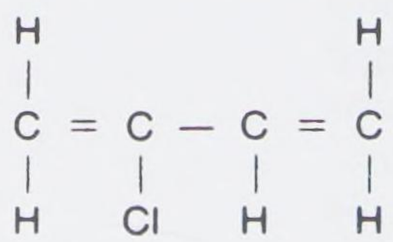
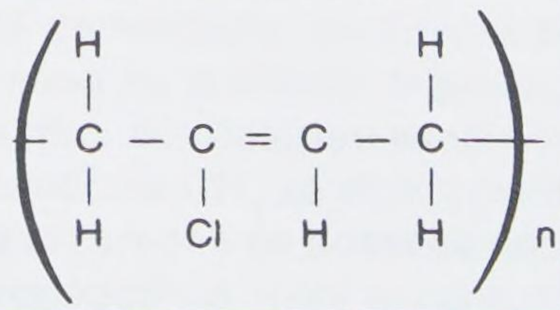
Formule du monomère	Formule du polymère	Nom du polymère	Applications
		poly-éthylène	plastiques moulés, jouets en plastique, couvercles à jeter, gants à jeter, etc.
		polyacri-lonitrile	textiles synthétiques (orlon, acrilan)
		polypro-pylène	textiles synthétiques (substitut de la laine)
		acétate de poly-vinyle	peinture au latex, adhésifs, revêtements imperméables pour tissus, chewing-gum
		poly-styrène	mousse de polystyrène (*styrofoam*)
		polyméta-crylate de méthyle	plexiglas (substitut du verre)
		polychlo-ropropène	caoutchouc synthétique

TABLEAU 12

Quelques polymères synthétiques

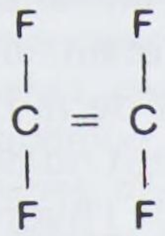
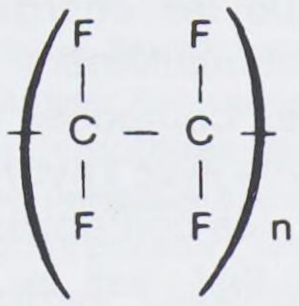
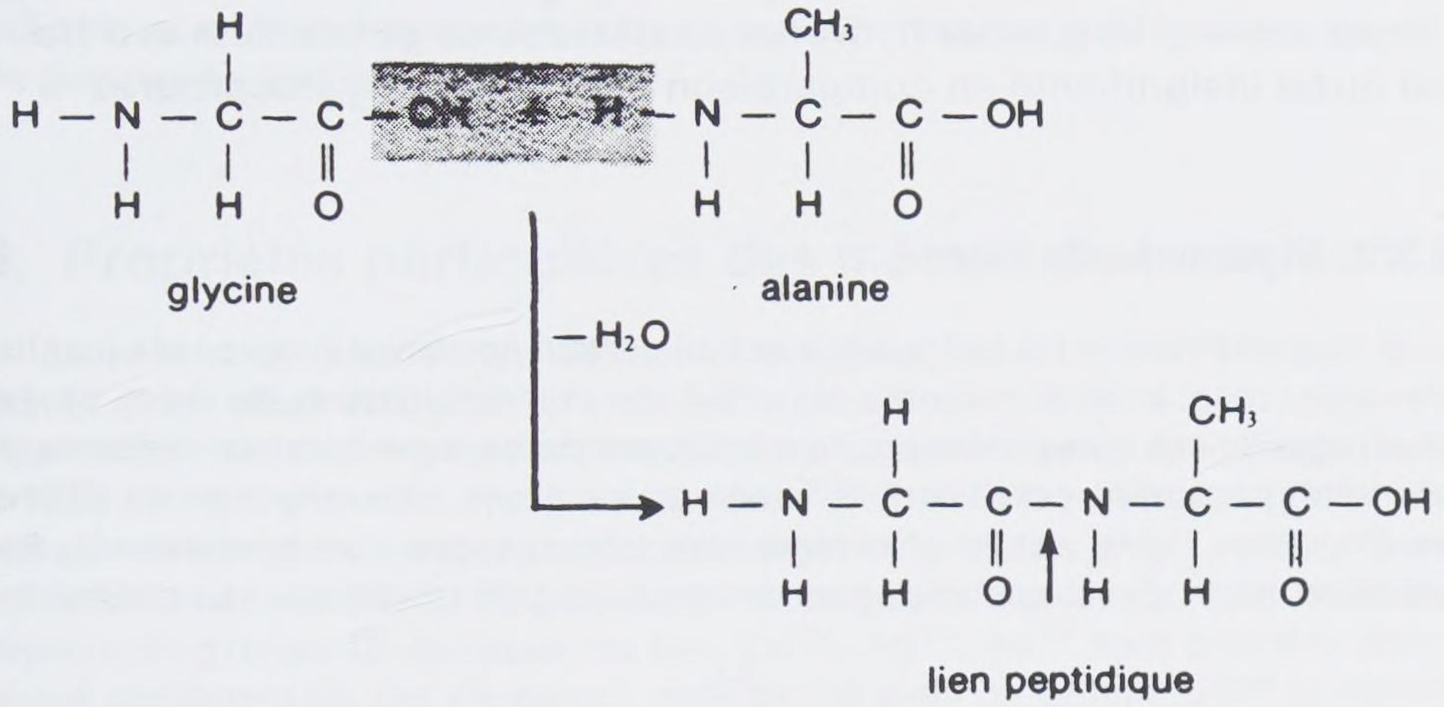
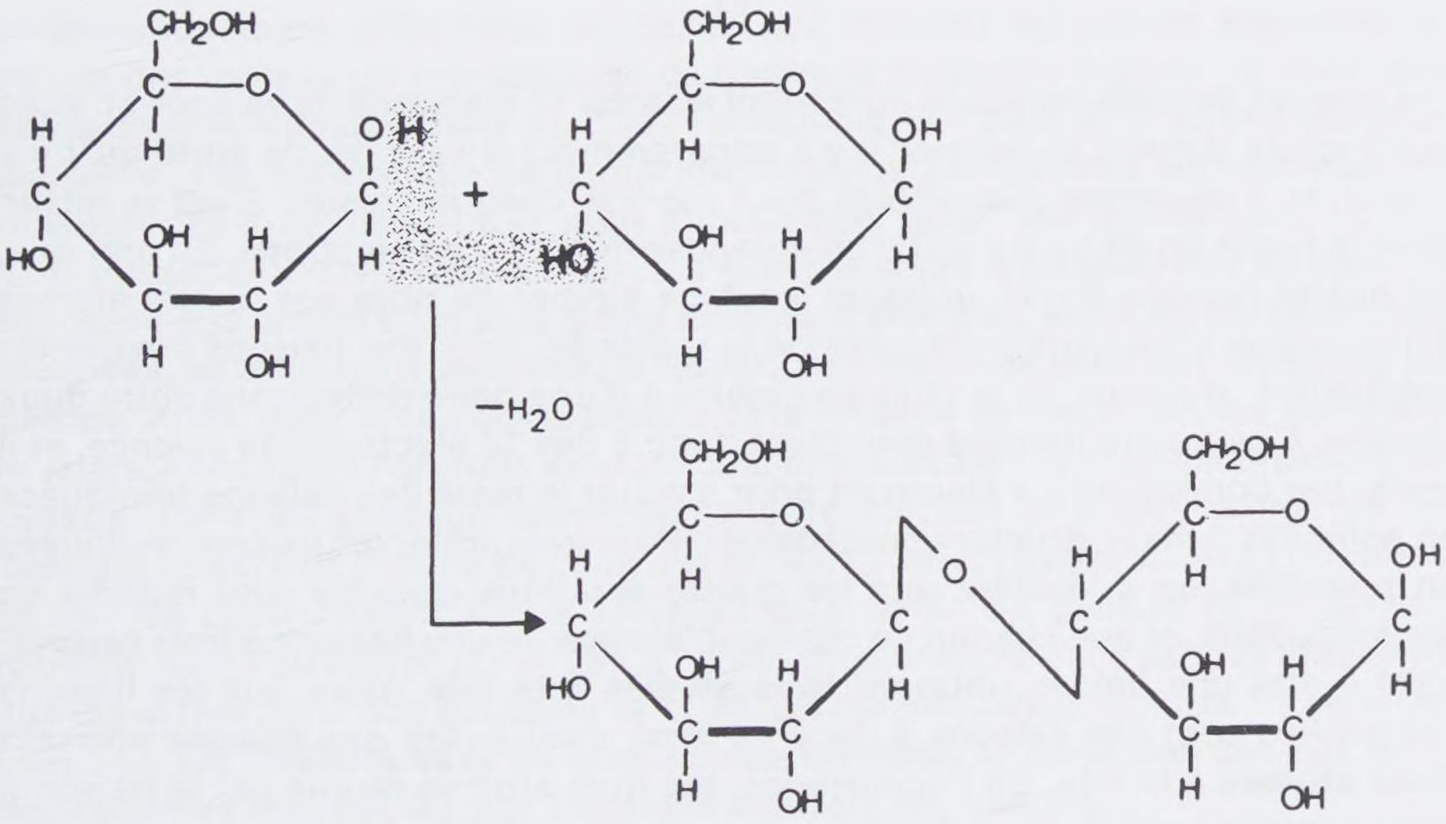
Formule du monomère	Formule du polymère	Nom du polymère	Applications
		polytétrafluoroéthylène (*téflon*)	isolants de câbles électriques, revêtements de poêles à frire et de divers instruments ménagers

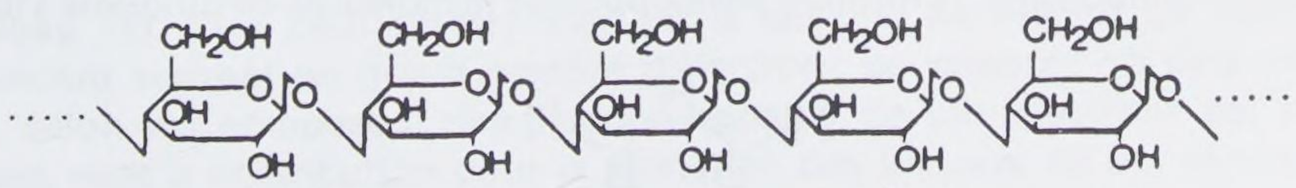
TABLEAU 12 (suite)



Remarque 60 (suite) :
L'addition des molécules d'acides aminés s'effectue par élimination d'une molécule d'eau entre le groupement acide de l'une et le groupement amine de l'autre ; il en résulte la formation d'un *lien peptidique*, tel qu'indiqué ci-contre :



La **cellulose** est un autre exemple de polymère que la nature synthétise en grande quantité, puisqu'elle est le principal constituant des végétaux. Ce polymère résulte de l'addition les unes aux autres de molécules de glucose β (différant du glucose α par l'arrangement des atomes dans la molécule). Comme dans le cas des protéines, cette addition se fait par élimination de molécules d'eau, tel qu'indiqué ci-contre :

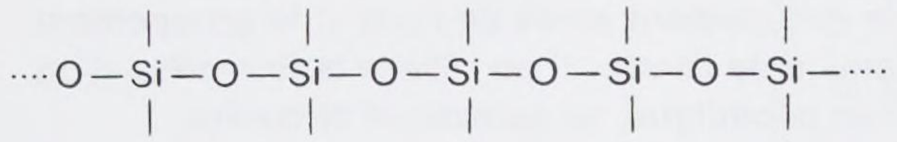


La cellulose, dont on peut schématiser la formule tel qu'indiqué ci-contre, a donc pour formule $(C_6H_{10}O_5)_n$; lorsque les molécules de glucose $C_6H_{12}O_6$ s'additionnent les unes aux autres, chacune d'elles perd en effet un groupement OH et un atome H, ce qui représente globalement une molécule H_2O.

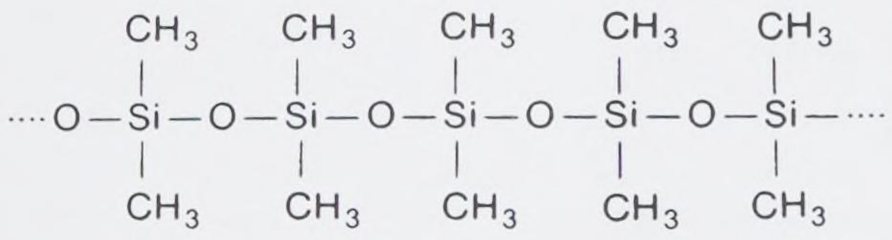
Liaison	Énergie (kJ/mol)
C—C	-356
Si—Si	-230
Ge—Ge	-220
Sn—Sn	-135

TABLEAU 13

61. **Remarque** : Le silicium forme toutefois des polymères qui ont une certaine importance pratique : ce sont les **silicones.** Ceux-ci ne sont pas constitués uniquement de silicium et d'hydrogène, mais renferment aussi de l'oxygène et du carbone. De façon générale, les silicones sont constitués de l'enchaînement suivant :



Les groupements liés aux atomes Si sont des groupements hydrocarbonés, tels que $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_6H_5$, $-CH = CH_2$. Avec le groupement méthyle $-CH_3$, qui est le plus courant, la formule du polymère s'écrit ainsi :



Le grand intérêt pratique des silicones réside surtout dans leur caractère **hydrophobe** (« qui a horreur de l'eau »), qui permet de les utiliser pour imperméabiliser de nombreuses surfaces. De plus, ils résistent très bien aux attaques chimiques et à la chaleur, et ce sont de très bons isolants électriques.

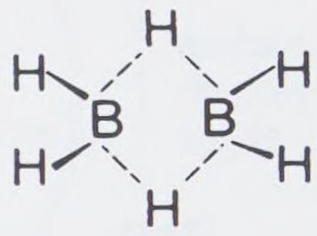
62. **Remarque** : Le plus léger des hydrures de bore devrait avoir pour formule BH_3 ; ce composé n'a pas été isolé, et n'a probablement qu'une existence transitoire lors de certaines réactions. Cependant l'ion BH_4^- existe : on peut le considérer comme résultant de l'établissement d'une liaison de coordinence entre l'atome de bore de BH_3, accepteur de doublet d'électrons, et l'ion H^-, donneur de doublet d'électrons ; en particulier, le tétrahydruroborate de sodium, $NaBH_4$, peut être obtenu de la façon suivante :

$$4\,Na^+H^- + BF_3 \rightarrow Na^+(BH_4)^- + 3\,Na^+F^-$$

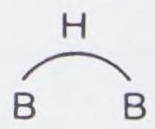
Contrairement au carbone, le silicium, le germanium et l'étain ne manifestent qu'une tendance très faible (et même minime dans le cas de l'étain) à former des chaînes d'atomes : cela peut sans doute s'expliquer par le fait que les énergies des liaisons entre atomes identiques diminuent continuellement du carbone à l'étain, comme l'indique le tableau 13. Les composés connus résultant de la combinaison de ces trois éléments avec l'hydrogène sont en petit nombre, et tous du type des alcanes : les composés du silicium et de l'hydrogène sont appelés **silanes**, et SiH_4 est le plus simple d'entre eux ; les composés du germanium et de l'hydrogène sont appelés **germanes**, et GeH_4 est le plus simple d'entre eux ; dans le cas de l'étain, il semble que l'on connaisse seulement SnH_4 et Sn_2H_6. Mentionnons enfin que l'importance pratique des hydrures de silicium, de germanium et d'étain est quasi insignifiante en comparaison de celle des hydrocarbures [61].

5.3.5. Hydrures de bore

À l'heure actuelle, on sait synthétiser un certain nombre de composés (car ils n'existent pas à l'état naturel) résultant de la combinaison du bore et de l'hydrogène : ces composés, appelés **hydrures de bore** ou **boranes**, présentent un intérêt particulier, car ils sont *déficients en électrons*. L'hexahydrure de dibore ou diborane, B_2H_6, est le plus léger des boranes que l'on connaisse [62]. Sa structure, donnée ci-dessous, permet de constater qu'il est déficient en électrons :

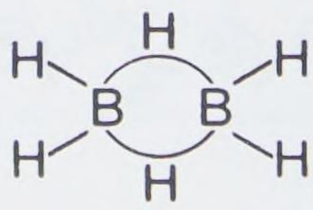


Les atomes de cette molécule possèdent au total 12 électrons de valence et, dans la structure donnée ci-dessus, il y a apparemment 8 liaisons, de sorte qu'il y a moins de 2 électrons disponibles pour assurer chaque liaison. C'est la raison pour laquelle on dit qu'il s'agit d'un composé déficient en électrons. En pratique, les quatre liaisons B—H, unissant les deux atomes de bore aux quatre atomes d'hydrogène situés aux extrémités de la molécule, sont des liaisons covalentes habituelles, résultant de la mise en commun d'une paire d'électrons entre deux atomes. Ces quatre liaisons emploient donc 8 des 12 électrons de valence, et il reste, par conséquent, 4 électrons pour assurer le reste des liaisons (indiquées en pointillés dans la structure précédente). Pour interpréter les liaisons indiquées en pointillés, on considère que les quatre électrons restants sont répartis en deux doublets, et que chacun de ces doublets assure une **liaisons à trois centres**, c'est-à-dire une **liaison unissant trois atomes à la fois**, alors que les liaisons habituelles sont des **liaisons à deux centres**, c'est-à-dire des **liaisons unissant deux atomes à la fois.** En l'occurrence, les trois atomes réunis par la liaison à trois centres sont B, H et B, et le symbolisme adopté pour représenter cette liaison est le suivant :



liaison à trois centres
assurée par deux électrons

D'après ce symbolisme, la formule développée de la molécule de diborane s'écrit ainsi :



Outre le diborane, plusieurs autres boranes ont été synthétisés (ex.: B_4H_{10}, B_9H_{15}, $B_{10}H_{14}$). Ce sont des composés dont les structures sont de plus en plus complexes au fur et à mesure que le nombre d'atomes augmente et qui, comme B_2H_6, sont **déficients en électrons**.

Mentionnons également qu'au cours des recherches portant sur la synthèse des boranes, on est parvenu à synthétiser des composés représentant un grand intérêt pratique, les **carboranes**. Les carboranes sont des composés semblables aux boranes, dérivant de ceux-ci par **remplacement de certains atomes de bore par des atomes de carbone**. Comme les boranes, les carboranes sont également des composés **déficients en électrons**. Cependant, alors que les boranes réagissent facilement, **les carboranes ont au contraire une stabilité tout à fait exceptionnelle: ils résistent remarquablement bien à la chaleur, ainsi qu'aux agents chimiques**. En raison de ces propriétés, ils sont incorporés à certains polymères, comme des caoutchoucs ou des silicones, qui sont destinés à subir de grandes contraintes thermiques[63].

6. Propriétés particulières des métaux de transition

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, la définition que l'on donne des métaux de transition varie selon les auteurs, certains incluant parmi ceux-ci les métaux des groupes IB et IIB (en plus des éléments des groupes IIIA à VIII), et d'autres non. Nous adopterons ici la définition selon laquelle les métaux de transition sont ceux qui possèdent des orbitales **d** ou **f** incomplètes, soit à l'état non combiné, soit dans certains composés importants : cela inclut les métaux du groupe IB (puisque les ions Cu^{2+}, Ag^{2+}, Au^{3+} sont présents dans divers composés de ces éléments), mais exclut ceux du groupe IIB[64] (puisque ces derniers ne forment pas d'ions de charge supérieure à $+2$, et que ces ions correspondent à la perte de deux électrons **s**).

Bien que les liaisons formées par les métaux de transition ne soient pas fondamentalement différentes de celles que forment les autres éléments, la chimie des métaux de transition se distingue, à plusieurs égards, de celle des éléments non transitionnels et, dans l'ensemble, on peut dire qu'elle est plus complexe. Les différences de comportement que manifestent les éléments de transition vis-à-vis des autres sont attribuables, pour une bonne part, au fait qu'ils possèdent habituellement **un plus grand nombre d'électrons de valence**, et disposent également d'un **plus grand nombre d'orbitales, vides ou partiellement occupées, se trouvant à un niveau d'énergie très voisin de celui des électrons de valence**. Ainsi, dans le cas des éléments de la 1re série de transition, les électrons de valence occupent l'orbitale **4s** et les cinq orbitales **3d**. Ceci fait six orbitales de niveaux d'énergie presque identiques (figure 10), car le niveau d'énergie de l'orbitale **4s** est très proche de celui des orbitales **3d**. En outre, les trois orbitales **4p**, qui ne commencent à être remplies qu'à partir du gallium ($Z = 31$), se trouvent, jusqu'au cuivre ($Z = 29$), à un niveau d'énergie qui n'est pas tellement plus élevé que celui des orbitales **4s** et **3d**. En conséquence, pour la 1re série de transition, les orbitales **4s** et **3d**, ainsi que les orbitales **4p** dans bien des cas, sont généralement accessibles aux électrons assurant les liaisons.

6.1. Nombres d'oxydation

Comparés aux éléments non transitionnels, les éléments de transition peuvent, en général, adopter **une gamme beaucoup plus variée de nombres d'oxydation** (tableau 14). Cela peut s'interpréter par le fait que les métaux de transition possèdent souvent un grand nombre d'électrons de valence: on peut penser que, selon les composés, une fraction variable de ces électrons est directement mise à contribution pour la formation des liaisons, ce qui explique la variété des nombres d'oxydation possibles. Toutefois, comme on peut le constater au tableau 14, l'importance des nombres d'oxydation élevés décroît très

63. **Remarque**: L'étude de la chimie du bore a connu un développement spectaculaire au cours des dernières années, car le bore est un élément qui suscite beaucoup d'intérêt, tant sur le plan théorique que sur le plan des applications pratiques. L'intérêt théorique que présente le bore provient évidemment des liaisons déficitaires en électrons qu'il forme dans les boranes. Quant à l'intérêt pratique, il vient du fait que certains dérivés des boranes ont des propriétés exceptionnelles, que nous avons signalées ci-contre, et aussi du fait que certains dérivés du bore permettent de réaliser des synthèses organiques très intéressantes. Précisons à cet égard que, pour effectuer la soudure de deux atomes de carbone (c'est-à-dire additionner deux molécules organiques), il faut, la plupart du temps, qu'un autre atome entre en jeu transitoirement, et le bore est justement l'un des atomes que l'on peut employer à cet effet.

Mentionnons qu'assez récemment **deux prix Nobel de chimie** ont été attribués pour des travaux sur le *bore*: le prix Nobel de chimie de 1976 a été attribué au chimiste américain W. Lipscomb, pour ses études sur la liaison chimique dans les boranes, et le prix Nobel de chimie de 1979 a été attribué au chimiste H. Brown, américain également, pour la réalisation de diverses synthèses organiques mettant en jeu des boranes.

64. **Remarque**: À plusieurs égards, les propriétés des métaux du groupe IIB, notamment celles du zinc, ressemblent à celles des métaux les plus légers du groupe IIA (Be et Mg). Par ailleurs, il y a aussi plusieurs analogies entre les propriétés des métaux du groupe IIB et celles des métaux de transition, notamment en ce qui concerne la tendance à former des complexes.

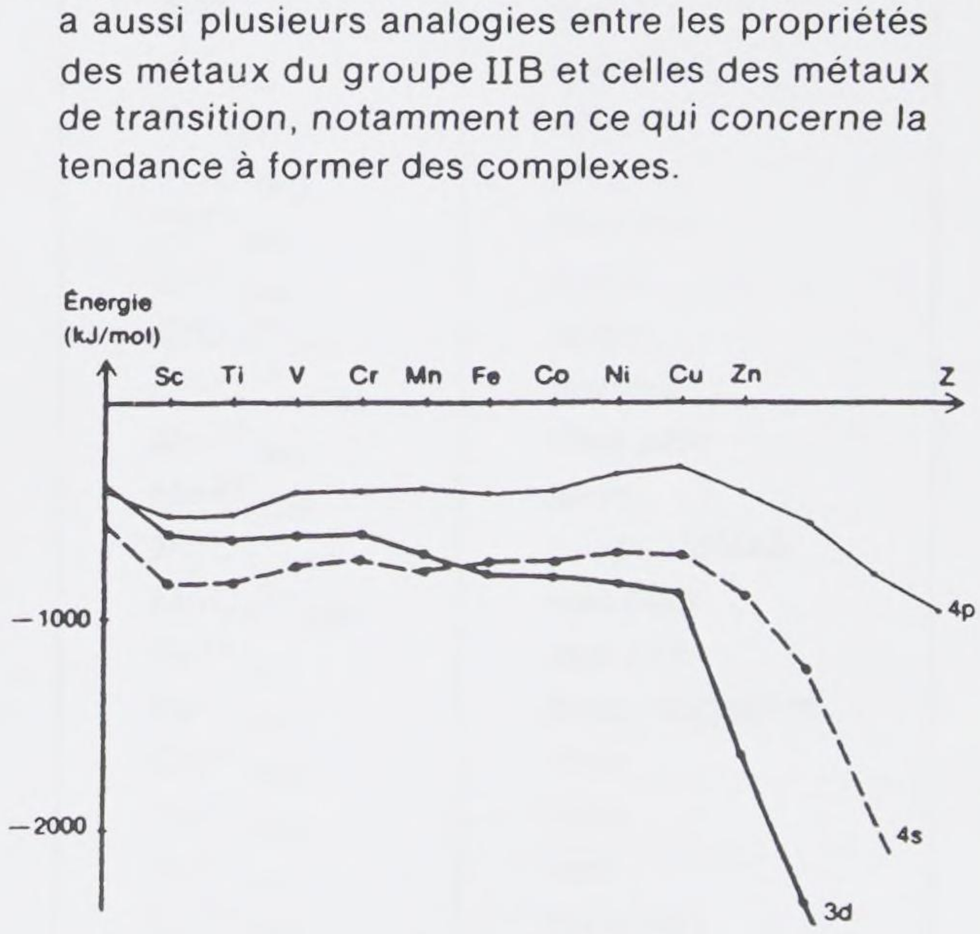


FIGURE 10

Variations des niveaux d'énergie des orbitales **3d, 4s** et **4p** pour les éléments de la 1re série de transition

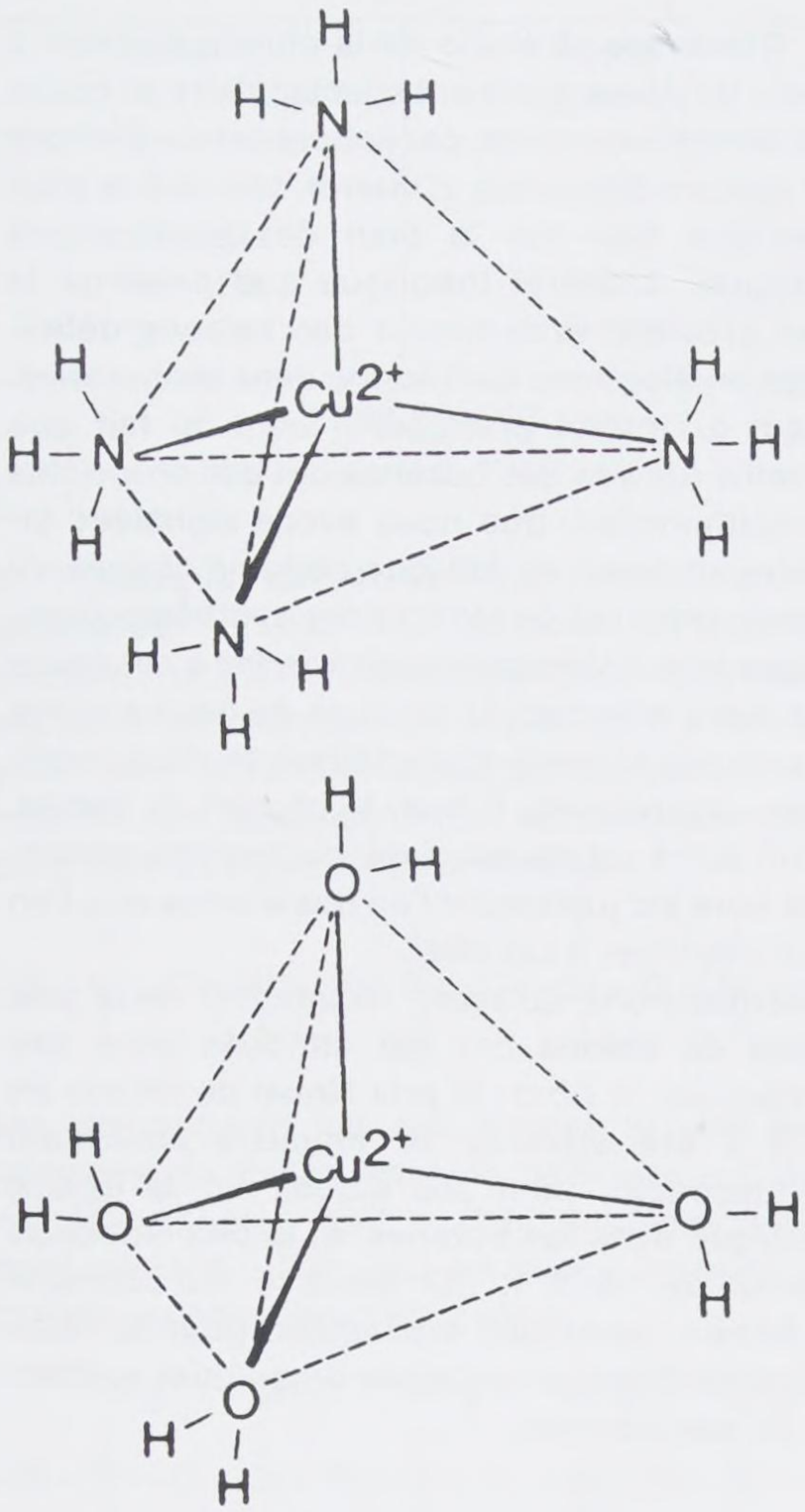


FIGURE 11

Ions complexes $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ et $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$

Élément	Nombres d'oxydation
Sc	0 +3
Ti	0 +2 +3 **+4**
V	0 +2 +3 +4 **+5**
Cr	0 +2 **+3** +4 +5 **+6**
Mn	0 **+2** **+3** +4 +5 +6 **+7**
Fe	0 **+2** **+3** +4 +6
Co	0 +1 **+2** +3
Ni	0 **+2** +4
Cu	0 **+1** **+2**
Zn	0 **+2**

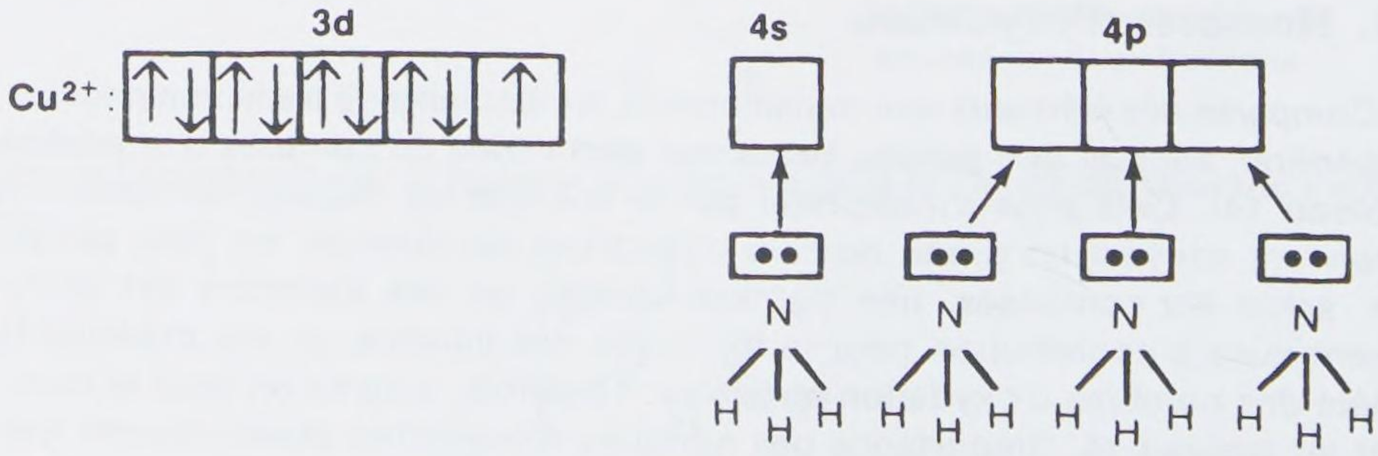
TABLEAU 14

Principaux nombres d'oxydation des éléments de la 1re série de transition (les plus courants sont en caractères gras)

nettement, au fur et à mesure que Z augmente, au cours de la deuxième moitié de la 1re série de transition (un phénomène assez semblable se répète d'ailleurs dans le cas des séries suivantes). Pour interpréter cette décroissance affectant les nombres d'oxydation élevés, on peut faire valoir que les électrons **3d** sont de plus en plus retenus par le noyau, au fur et à mesure que la charge (Z) de ce dernier augmente, et qu'ils sont donc de moins en moins capables de participer aux réactions chimiques. En quelque sorte, les électrons **3d**, qui sont très clairement des électrons de valence au début de la série, **deviennent progressivement des électrons de cœur**, et cette évolution est tout à fait complétée dans le cas du zinc (Z = 30), pour lequel seuls les deux électrons **4s** sont des électrons de valence.

6.2. Tendance à former des ions complexes

Même si la tendance à former des ions complexes n'est pas limitée aux éléments de transition, elle est considérablement plus marquée dans leur cas que dans celui des autres éléments. On peut définir simplement un ion complexe comme une espèce chimique constituée **d'un ion central lié, par des liaisons de coordinence, à des molécules ou à d'autres ions périphériques** : les espèces chimiques liées à l'ion central sont appelées **ligands**. Par exemple, l'ion cuivre Cu^{2+} forme avec H_2O et avec NH_3 les ions complexes de formules $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ et $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, dans lesquels l'ion central Cu^{2+} est entouré de quatre molécules H_2O ou de quatre molécules NH_3, situées aux quatre sommets d'un tétraèdre dont l'ion Cu^{2+} occupe le centre (figure 11). Les molécules H_2O et les molécules NH_3 sont liées à l'ion Cu^{2+} par une liaison de coordinence : l'ion Cu^{2+} se comporte comme un **accepteur de doublets d'électrons**, tandis que les molécules H_2O et NH_3, qui disposent de doublets libres, se comportent comme des **donneurs de doublets d'électrons**. L'une des façons d'interpréter la formation de ces ions complexes consiste à supposer qu'il y a combinaison d'une orbitale atomique pleine (de l'atome N ou de l'atome O), contenant un doublet libre, et de l'une des orbitales atomiques vides de l'ion Cu^{2+} situées au niveau d'énergie des électrons de valence :



Il est clair, d'après cette interprétation, que **la formation d'ions complexes est rendue possible par la présence d'orbitales vides au niveau d'énergie des électrons de valence.**

Les nombres les plus fréquents de ligands entourant l'ion central sont 2, 4 et 6. Dans le cas de deux ligands, l'ion est **linéaire** : on peut citer comme exemple l'ion complexe $[Ag(CN)_2]^-$, dans lequel l'ion central Ag^+ est entouré des deux ligands CN^-, de telle sorte que la charge globale de l'ion est -1 (figure 12). Dans le cas de six ligands, l'ion a la forme d'un **octaèdre** : on peut citer comme exemple l'ion complexe $[MnCl_6]^{4-}$, dans lequel l'ion central Mn^{2+} est entouré de six ligands Cl^-, de telle sorte que la charge globale de l'ion est -4 (figure 13). Dans le cas de quatre ligands, l'ion a le plus souvent la forme d'un **tétraèdre** (figure 11), mais il peut aussi avoir la forme d'un **carré**, comme dans le cas de l'ion complexe $[PtCl_4]^{2-}$ (figure 14).

Soulignons au passage que la formation d'ions complexes permet très souvent de solubiliser certains métaux de transition ou leurs composés. On peut en particulier citer l'exemple de l'or et du platine, qui se solubilisent dans **l'eau régale** (mélange de HCl et de HNO_3 en solution aqueuse), par suite de la formation des ions complexes $[AuCl_4]^-$ et $[PtCl_6]^{2-}$, selon les réactions suivantes :

$$Au + NO_3^- + 4\,Cl^- + 4\,H_3O^+ \rightarrow [AuCl_4]^- + NO + 6\,H_2O$$
$$3\,Pt + 4\,NO_3^- + 18\,Cl^- + 16\,H_3O^+ \rightarrow 3[PtCl_6]^{2-} + 4\,NO + 24\,H_2O$$

L'or et le platine ont respectivement pour charges +3 et +4 dans les ions complexes $[AuCl_4]^-$ et $[PtCl_6]^{2-}$. On constate donc que l'ion NO_3^- agit comme *agent oxydant*, tandis que l'ion Cl^- agit comme *agent complexant* au cours de ces réactions. Cela explique que le mélange de HNO_3 et de HCl ait le pouvoir de dissoudre ces deux métaux nobles, qui résistent par ailleurs à l'attaque des deux mêmes acides pris séparément.

6.3. Coloration des composés

Une autre caractéristique qui distingue nettement les métaux de transition des autres éléments, est le fait que leurs composés sont **très souvent colorés** (tableau 15). On peut dire que la couleur d'une substance dépend des radiations du spectre visible qu'elle absorbe. En effet, si l'on retranche une certaine fraction des radiations à l'ensemble du spectre visible (qui donne de la lumière blanche quand toutes les couleurs de l'arc-en-ciel sont présentes), il en résulte une couleur qui est déterminée par la combinaison de l'ensemble des radiations restantes. Plus encore pour des raisons physiologiques que pour des raisons physiques, le phénomène de la couleur est d'une très grande complexité. Nous nous contenterons de dire ici, en simplifiant beaucoup, qu'un objet peut par exemple apparaître jaune à l'œil humain, s'il absorbe une fraction des radiations situées dans le domaine du bleu-violet. La coloration des composés des éléments de transition est donc due au fait qu'ils sont en mesure d'absorber des radiations, dont les fréquences correspondent à celles de la lumière visible ; ce sont des électrons participant aux liaisons qui absorbent les radiations et, ce faisant, ils sont portés à un niveau d'énergie plus élevé que celui où ils se trouvent normalement. Il est évident que, pour que cela soit possible, **il faut qu'il y ait des écarts, entre les niveaux d'énergie permis aux électrons, qui correspondent aux énergies des radiations visibles.** De tels écarts existent fréquemment dans le cas des composés des éléments de transition, mais sont plutôt rares dans le cas des composés des autres éléments. Il n'est pas possible de fournir, ici, une explication plus complète de ce phénomène, car cela exigerait une étude approfondie de la nature des liaisons chimiques dans les composés concernés (étude qui est fort complexe). Contentons-nous de dire, en simplifiant beaucoup, qu'il y a dans ces composés (notamment dans les ions complexes) plusieurs niveaux d'énergie, assez rapprochés, accessibles aux électrons assurant les liaisons, et que les différences entre ces niveaux d'énergie correspondent précisément à certaines fréquences du visible.

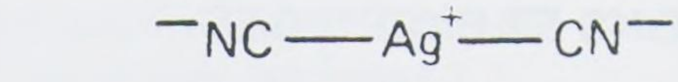


FIGURE 12

Ion complexe $[Ag(CN)_2]^-$

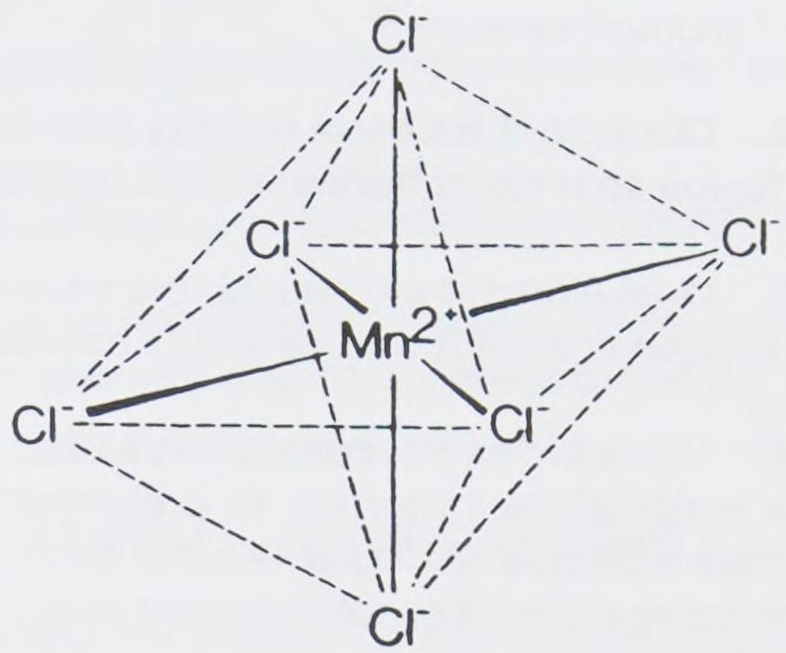


FIGURE 13

Ion complexe $[MnCl_6]^{4-}$

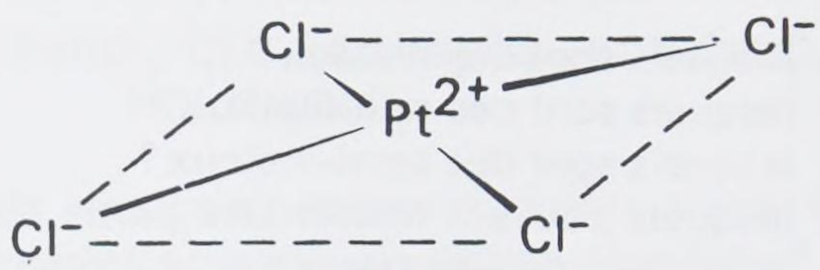


FIGURE 14

Ion complexe $[PtCl_4]^{2-}$

Espèce	Couleur
$Ti^{3+}_{(aq)}$	violet
$V^{2+}_{(aq)}$	violet
$V^{3+}_{(aq)}$	vert
$VO^{2+}_{(aq)}$	bleu
$Cr^{2+}_{(aq)}$	bleu ciel
$Cr^{3+}_{(aq)}$	violet
$CrO_4^{2-}{}_{(aq)}$	jaune
$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$	orangé
$Mn^{2+}_{(aq)}$	rose pâle
$Mn^{3+}_{(aq)}$	brun
$MnO_4^-{}_{(aq)}$	rouge violacé
$MnO_4^{2-}{}_{(aq)}$	vert clair
$Fe^{2+}_{(aq)}$	vert pâle
$Fe^{3+}_{(aq)}$	brun rougeâtre
$Co^{2+}_{(aq)}$	rose
$Co^{3+}_{(aq)}$	bleu
$Ni^{2+}_{(aq)}$	vert
$Cu^{2+}_{(aq)}$	bleu-vert

TABLEAU 15

Couleur de quelques ions des éléments de la 1re série de transition

QUESTIONS ET EXERCICES

A. Propriétés physiques

A-1. Quel est le nom des deux solides covalents formés par l'élément carbone ?

A-2. Quels sont les deux métaux dont les températures de fusion sont exceptionnellement faibles ?

A-3. Quel élément existe à la fois sous forme de solide métallique et sous forme de solide covalent ?

A-4. Quels éléments, considérés à l'état non combiné et à la température ambiante, se présentent sous forme de solides moléculaires ? Quelle est la formule chimique des molécules qui sont présentes dans chacun de ces solides moléculaires ?

A-5. Parmi les éléments suivants :

As, Cr, Cl, Ge, Ca, K, B, Ar, O, Zn, I

a) lesquels sont des métaux ?
b) lesquels sont des non-métaux ?
c) lesquels sont des semi-métaux ?
d) lesquels peuvent libérer une partie ou la totalité de leurs électrons de valence pour former des cations ?
e) lesquels peuvent capter des électrons pour former des anions ?
f) lesquels forment des solides covalents à l'état non combiné ?

A-6. Parmi les métaux suivants :

Cu, V, Ag, Ca, Mg, K, Pb

a) lequel est le plus dur ?
b) lequel possède la température de fusion la plus élevée ?
c) lequel possède le plus grand nombre d'électrons de valence ?
d) lequel est le plus mou ?
e) lequel possède la température de fusion la plus faible ?
f) lequel possède l'énergie de 1re ionisation la plus faible ?
g) lequel manifeste la plus forte tendance à former des cations ?

A-7. Lesquels des facteurs suivants sont susceptibles, toutes choses égales par ailleurs, de rendre plus élevée la température de fusion d'un métal ?

a) des atomes associés deux à deux dans le cristal ;
b) des atomes de plus petite taille ;
c) un nombre plus élevé d'électrons de valence ;
d) un réseau de cristallisation plus compact ;
e) des électrons de valence plus fortement retenus par le noyau.

A-8. On considère le solide formé par chacun des éléments suivants pris à l'état non combiné :

Li, Cl, B, Ni, Si, O, Ar, Ti

a) dans quel(s) cas le solide est-il un solide moléculaire ?
b) dans quel(s) cas les atomes sont-ils regroupés pour former de petites molécules ?
c) dans quel(s) cas la cohésion du solide est-elle assurée par la liaison covalente ?
d) dans quel(s) cas la cohésion du solide est-elle assurée par des liaisons de Van der Waals ?

A-9. À l'intérieur de chacun des groupes suivants, classez les espèces selon l'ordre croissant des températures de fusion :

a) P_4, $C_{(diam.)}$, N_2, As, Br_2
b) H_2, Cu, S_8, F_2, Cr
c) Fe, Ca, O_2, Ba, Hg
d) Si, Ge, Cl_2, B, I_2
e) Na, V, Ga, Zn, O_2

A-10. Les énoncés suivants sont-ils vrais ou faux ?

a) dans un solide covalent, les électrons de valence sont localisés entre les atomes ;
b) c'est parce qu'il retient mieux ses électrons de valence, que le magnésium est plus dur que le baryum ;
c) les métaux purs offrent en général une résistance mécanique et une résistance à la corrosion bien meilleure que les alliages métalliques ;
d) de façon générale, les semi-métaux les plus durs sont ceux qui possèdent le plus d'électrons de valence ;
e) en général, l'accroissement de la dureté d'un métal va de pair avec l'accroissement de sa température de fusion ;
f) dans le cas des semi-métaux, comme dans le cas des métaux, ce sont les éléments qui possèdent le plus d'électrons de valence qui ont la température de fusion la plus élevée ;
g) sous sa forme diamant, le carbone est le moins conducteur de tous les semi-métaux ;
h) la conductibilité électrique des métaux augmente en même temps que la température ;
i) pour les métaux de la 4e période, la dureté augmente au fur et à mesure que le numéro atomique augmente ;
j) à l'intérieur de la famille des alcalins, les températures de fusion et d'ébullition diminuent au fur et à mesure que la taille de l'atome augmente ;
k) sous sa forme graphite, le carbone est le plus conducteur de tous les semi-métaux ;
l) les températures de fusion des solides covalents sont en général beaucoup plus élevées que celles des métaux, parce que les électrons qui assurent la cohésion des solides covalents sont localisés entre les atomes ;

m) les semi-métaux sont dans l'incapacité de former des solides métalliques, parce que leurs électrons de valence sont trop bien retenus par le noyau ;

n) la conductibilité électrique des semi-métaux augmente avec la température ;

o) bien que le plomb et le titane possèdent l'un et l'autre quatre électrons de valence, les températures de fusion et d'ébullition du plomb sont beaucoup plus faibles que celles du titane ; cela peut être attribué au fait que les électrons de valence du plomb sont beaucoup plus retenus par le noyau que ceux du titane.

B. Tendance à former des cations et tendance à former des anions

B-1. Quels sont les deux alcalins les plus répandus dans l'écorce terrestre ? Sous quelle forme s'y trouvent-ils ?

B-2. Quels sont les deux alcalino-terreux les plus répandus dans l'écorce terrestre ? Sous quelle forme s'y trouvent-ils ?

B-3. Quels sont les quatre principaux cations que l'on rencontre dans les eaux naturelles salées et non salées ?

B-4. Quels sont les trois principaux anions que l'on rencontre dans les eaux naturelles non salées ?

B-5. Quels sont les ions responsables de la dureté de l'eau ?

B-6. Quels sont les quatre anions polyatomiques oxygénés les plus courants dans l'écorce terrestre ?

B-7. Quels sont les deux seuls nombres d'oxydation possibles pour les alcalins ?

B-8. Quels sont les deux seuls nombres d'oxydation possibles pour les alcalino-terreux ?

B-9. Comment désigne-t-on le phénomène selon lequel les ions en solution aqueuse sont entourés d'un cortège de molécules d'eau ?

B-10. Comment qualifie-t-on la partie hydrocarbonée de l'anion d'un savon ?

B-11. Comment qualifie-t-on l'extrémité ionique de l'anion d'un savon ?

B-12. Le carbone du groupement —COOH d'un acide gras fait-il partie de la chaîne hydrocarbonée ?

B-13. Comment qualifie-t-on un composé qui réagit à la fois avec les acides et avec les bases ?

B-14. Quel élément s'enflamme spontanément s'il est laissé à l'air libre ?

B-15. Quel composé emploie-t-on pour neutraliser l'acidité des lacs ?

B-16. Comment prépare-t-on industriellement NaOH ?

B-17. Citez un exemple d'anion oxygéné formé par le manganèse et un exemple d'anion oxygéné formé par le chrome.

B-18. Comment s'appelle le minerai d'aluminium ?

B-19. De quelle matière première se sert-on pour fabriquer $Ca(OH)_2$?

B-20. Lesquelles des espèces chimiques suivantes n'existent pas à l'état naturel ?

K_2SO_4, NaOH, $NaNO_3$, CaO, Na, Na_2SO_4, KCl, $CaCO_3$, HCl, $Ca(OH)_2$

B-21. Lesquels des composés chimiques suivants peuvent être considérés comme insolubles dans l'eau ?

$Ca(NO_3)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, BaF_2, $Ca(HCO_3)_2$, $CaCO_3$, $BaCl_2$, MgI_2

B-22. Lesquels des composés suivants peut-on considérer comme des composés ioniques ?

$BeCl_2$, FeO, Na_2SO_4, KCl, Cr_2O_3, MgF_2, HI, TiO_2, $Co(NO_3)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, HF, TiF_3, V_2O_5, CrO_3, Li_2CO_3

B-23. Quel est l'anion présent dans chacun des composés ioniques suivants ?

LiI, $NaHSO_4$, $MnCO_3$, $FePO_4$, $CaHPO_4$, BaF_2, $Mg(NO_3)_2$, Fe_2O_3, K_2SO_4

B-24. Quel est le cation présent dans chacun des composés ioniques suivants ?

$KHCO_3$, $Ni(NO_3)_2$, $TiCl_2$, $PbSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, Na_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, AgOH

B-25. Lequel des dichlorures suivants possède le caractère ionique le plus accentué ?

$ZnCl_2$, $MnCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $PbCl_2$

B-26. Classez les éléments suivants selon l'ordre croissant de la tendance à former des cations (par perte d'électrons de valence) :

Mn, Mg, K, Al, Rb, P, Ca

B-27. Classez les éléments suivants selon l'ordre croissant de leur abondance dans l'écorce terrestre :

Mg, Al, O, Si, Ca, Fe

B-28. En consultant les données des tableaux 6 et 11, calculez la masse totale de magnésium contenu dans les mers et les océans.

B-29. Quelle réaction se produit à la cathode lors de l'électrolyse de $MgCl_2$ fondu ?

B-30. Quelle réaction se produit à l'anode lors de l'électrolyse de NaCl fondu ?

B-31. Parmi les métaux suivants :

Ca, Mg, Cu, Fe, Na, Co, Hg, Zn, Ti, Ag

a) quels sont ceux que l'on trouve à l'état non combiné dans la nature ?
b) quels sont ceux qui réduisent l'eau à froid ?

B-32. Quelle est la formule du composé ionique résultant de la combinaison de l'anion et du cation de chacun des couples suivants :

a) Mn^{3+} et CO_3^{2-}
b) Zn^{2+} et SO_4^{2-}
c) Cr^{2+} et NO_3^-
d) Na^+ et HPO_4^{2-}
e) Ca^{2+} et $H_2PO_4^-$
f) Fe^{2+} et PO_4^{3-}

B-33. Quelle est la formule du savon préparé à l'aide de l'hydroxyde de sodium et d'un acide gras saturé dont la chaîne hydrocarbonée est linéaire et renferme 16 atomes de carbone ?

B-34. Un savon fabriqué à l'aide de l'hydroxyde de potassium provoque en présence d'eau dure la formation de précipités de formules $[CH_3(CH_2)_{17}COO]_2Mg$ et $[CH_3(CH_2)_{17}COO]_2Ca$:

a) quelle est la formule de ce savon ?
b) quelle est l'équation chimique symbolisant la réaction de préparation de ce savon ?

B-35. Proposez une méthode, en deux étapes, de préparation de $Mg(OH)_2$ à partir de MgO.

B-36. On considère un hydrocarbure saturé dont la chaîne hydrocarbonée est linéaire et renferme 15 atomes de carbone :

a) écrivez l'équation chimique symbolisant le craquage de cet hydrocarbure, en supposant que l'on obtient comme produits trois hydrocarbures d'égales longueurs ;
b) combien d'atomes de carbone ont vu leur nombre d'oxydation varier au cours de la réaction précédente ?
c) quelle a été la variation du nombre d'oxydation de ces atomes de carbone ?

B-37. Parmi les onze énoncés suivants :

1 – l'hydrogène ne possède pas d'électrons de cœur ;
2 – l'hydrogène possède un seul électron de valence ;
3 – l'hydrogène est nettement plus électronégatif que les alcalins, mais nettement moins électronégatif que les halogènes ;
4 – le nombre d'oxydation le plus courant de l'hydrogène est + 1 ;
5 – l'hydrogène existe sous forme d'ions H^- dans certains composés ;
6 – l'hydrogène est habituellement moins électronégatif que les éléments avec lesquels il est lié ;
7 – l'hydrogène possède une énergie de 1re ionisation nettement plus élevée que celle des alcalins, mais nettement moins élevée que celle des halogènes ;
8 – l'hydrogène se comporte presque toujours comme un réducteur ;
9 – exceptionnellement, l'hydrogène peut se comporter comme un oxydant ;
10 – ce sont des ions H_3O^+ et non des ions H^+ qui sont présents dans une solution aqueuse acide ;
11 – l'hydrogène existe sous forme de molécule diatomiques ;

a) lesquels expliquent ou illustrent les ressemblances entre les propriétés de l'hydrogène et celles des alcalins ?
b) lesquels expliquent ou illustrent les ressemblances entre les propriétés de l'hydrogène et celles des halogènes ?

B-38. Parmi les espèces chimiques suivantes :

HCl, KNO_3, C_2H_4, $CaCO_3$, NaOH, H_2, CH_4, CaH_2, $CH_3(CH_2)_{15}COOH$

a) lesquelles forment des solides ioniques ?
b) lesquelles sont des hydrocarbures ?
c) laquelle possède la température de fusion la plus basse ?
d) lesquelles forment des solides moléculaires ?
e) laquelle est employée comme engrais ?
f) laquelle renferme l'hydrogène avec le nombre d'oxydation – 1 ?
g) laquelle est un alcène ?
h) de laquelle se sert-on, dans l'industrie pétrolière, pour produire le dihydrogène ?

B-39. Les énoncés suivants concernant la solubilité des composés ioniques dans l'eau sont-ils vrais ou faux ?

a) presque tous les composés des alcalins sont solubles ;

b) toutes choses étant égales par ailleurs, la solubilité des composés ioniques devrait augmenter si la charge des ions augmente ;
c) les composés des alcalino-terreux renfermant un ion de charge – 2 ou de charge – 3 sont en général insolubles ;
d) mis à part les fluorures et les hydroxydes, les composés des alcalino-terreux renfermant un anion de charge – 1 sont solubles ;
e) la différence d'électronégativité entre Ag et I est trop faible pour que AgI soit soluble dans l'eau ;
f) l'insolubilité de MgF_2 dans l'eau a probablement la même cause que l'insolubilité de AgI ;
g) toutes choses étant égales par ailleurs, l'insolubilité des composés ioniques devrait augmenter si la taille des ions augmente ;
h) la solubilité des halogénures d'argent augmente en même temps que la taille de l'anion.

B-40. Les énoncés suivants concernant le pouvoir réducteur des métaux sont-ils vrais ou faux ?

a) le pouvoir réducteur d'un métal est d'autant plus grand que le métal retient mieux ses électrons de valence ;
b) c'est parce qu'ils ont un très grand pouvoir réducteur que les alcalins sont présents dans la nature exclusivement à l'état de cations ;
c) les métaux n'adoptent jamais un nombre d'oxydation négatif ;
d) les alcalins réagissent avec l'eau et avec les acides ;
e) moins un métal est électronégatif, plus il est réducteur ;
f) comme ils sont moins réducteurs que les alcalins, les alcalino-terreux sont présents à l'état métallique dans l'écorce terrestre, mais en très faible quantité ;
g) les métaux de transition à l'état non combiné peuvent se comporter comme des oxydants, puisqu'ils peuvent former des anions oxygénés ;
h) plus un métal a tendance à former des cations, plus il est réducteur ;
i) en présence d'un alcalin, un ion alcalino-terreux peut se comporter comme un oxydant ;
j) même en présence d'un alcalin, un alcalino-terreux à l'état métallique ne se comporte jamais comme un oxydant ;
k) dans leurs anions oxygénés, les métaux de transition possèdent un nombre d'oxydation négatif.

B-41. Les énoncés suivants concernant la tendance à former des cations et la tendance à former des anions sont-ils vrais ou faux (on ne prendra pas les gaz nobles en considération) ?

a) les éléments situés le plus à gauche et le plus en bas dans la classification sont ceux qui ont le plus tendance à former des cations ;
b) la tendance à former des anions polyatomiques oxygénés se manifeste à partir des éléments de transition et elle s'accentue pour les éléments situés plus à droite dans la classification ; cependant, cette tendance régresse dans le cas des halogènes ;
c) les éléments situés le plus à droite et le plus en haut dans la classification sont ceux qui ont le plus tendance à former des anions monoatomiques ;
d) la tendance à former des cations régresse peu à peu lorsqu'on parcourt la classification de gauche à droite et de bas en haut, mais elle persiste jusqu'à la frontière entre métaux et non-métaux ;
e) la tendance à former des anions monoatomiques régresse, et disparaît rapidement, lorsqu'on parcourt la classification de droite à gauche et de haut en bas ;
f) dans leurs anions polyatomiques oxygénés, les semi-métaux et les non-métaux les moins électronégatifs existent à l'état de cations puisqu'ils possèdent un nombre d'oxydation positif : par exemple, l'ion SO_4^{2-} est constitué du cation S^{6+} entouré de quatre anions O^{2-}.

B-42. Parmi les équations chimiques suivantes :

1 – $Mg(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow MgCl_2 + 2\,H_2O$
2 – $NaOH + n\,H_2O \rightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
3 – $BeCl_2 + Ca \rightarrow CaCl_2 + Be$
4 – $MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2$
5 – $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$
6 – $H_3PO_4 + 3\,KOH \rightarrow K_3PO_4 + 3\,H_2O$
7 – $CaCO_3 + 2\,CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + CO_2 + H_2O$
8 – $Ba + 2\,H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + H_2$
9 – $2\,KBr + Cl_2 \rightarrow 2\,KCl + Br_2$
10 – $CH_3(CH_2)_{17}COOH + KOH \rightarrow CH_3(CH_2)_{17}COOK + H_2O$

a) laquelle symbolise une réaction qui s'accompagne d'une précipitation ?
b) lesquelles symbolisent des réactions de neutralisation ?
c) lesquelles symbolisent des réactions d'oxydo-réduction ?
d) laquelle symbolise la dissolution du tartre par le vinaigre ?
e) laquelle symbolise une réaction de calcination ?
f) laquelle illustre la diminution du pouvoir réducteur des métaux, lorsqu'on parcourt un groupe de bas en haut ?
g) laquelle illustre l'accroissement du pouvoir oxydant des non-métaux, lorsqu'on parcourt un groupe de bas en haut ?

B-43. Complétez et équilibrez les équations suivantes :

a) $Ba + I_2 \rightarrow$ b) $Na_2SO_4 + H_2O \rightarrow$
c) $Ca(OH)_2 + HNO_3 \rightarrow$ d) $CaCl_2 + Na \rightarrow$

e) $NaBr + F_2 \rightarrow$ f) $Zn + HCl \rightarrow$
g) $NaOH + H_3PO_4 \rightarrow$

B-44. Écrivez et équilibrez l'équation chimique symbolisant :

a) la transformation de la chaux vive en chaux éteinte ;
b) la réaction du sodium avec l'eau ;
c) la réaction du plomb avec le tétraoxosulfate de dihydrogène ;
d) la réduction du trioxyde de molybdène par le dihydrogène ;
e) l'obtention de la chaux vive à partir du trioxocarbonate de calcium ;
f) la combinaison du calcium et du dioxygène ;
g) la préparation du dichlore à partir du chlorure de sodium, par la méthode dite « de déplacement ».

C. Composés binaires de l'oxygène

C-1. Quel est le pourcentage en volume de dioxygène contenu dans l'air ?

C-2. Quel est le pourcentage en masse de dioxygène contenu dans la lithosphère ?

C-3. Comment appelle-t-on les oxydes des métaux ?

C-4. Comment appelle-t-on les oxydes des non-métaux ?

C-5. Comment qualifie-t-on les oxydes qui se combinent à la fois avec les oxydes acides et avec les oxydes basiques ?

C-6. De quel type de bauxite extrait-on l'aluminium ?

C-7. Quel oxyde tient-on responsable de « l'effet de serre » ?

C-8. Quel oxyde se fixe très facilement sur l'hémoglobine du sang ?

C-9. Quels sont les deux acides responsables de l'acidité des pluies ?

C-10. Quel oxyde est à l'origine du « brouillard sulfurique » ?

C-11. Quels oxydes sont à l'origine du « brouillard photochimique » ?

C-12. Quel oxyde suscite des craintes, à l'heure actuelle, à l'égard d'un changement possible du paysage végétal de la planète ?

C-13. Quelle est la formule de l'oxyde amphotère probablement le plus important sur le plan industriel ?

C-14. Lequel des oxydes suivants a la température de fusion la plus faible ?

SiO_2, PbO, SO_2, B_2O_3, FeO, MgO

C-15. Donnez la formule de deux composés du fer différents qui, en réagissant avec le tétraoxosulfate de dihydrogène, conduisent l'un et l'autre à la formation de $Fe_2(SO_4)_3$ et de H_2O.

C-16. Lesquels des composés suivants de l'oxygène sont des composés ioniques ?

SO_2, K_2CO_3, P_2O_5, CO_2, $BaSO_4$, H_2O, $NaNO_3$, $NaOH$, CaO, N_2O_3

C-17. Parmi les oxydes suivants :

K_2O, Cl_2O_6, V_2O_5, MnO, BaO, N_2O_3, CO_2, SO_2, PbO, MoO_3, TiO_2

a) lesquels sont des oxydes basiques ?
b) lesquels renferment l'ion O^{2-} ?

C-18. Quelle réaction se produit-il, dans l'estomac, à la suite de l'absorption de l'anti-acide vendu sous le nom de « lait de magnésie » ?

C-19. Quelle réaction se produit-il dans un récipient contenant une solution aqueuse de NaOH, lorsque ce récipient est laissé ouvert à l'air libre ?

C-20. Les énoncés suivants sont-ils vrais ou faux ?

a) la différence d'électronégativité entre les deux éléments qui constituent un oxyde basique est beaucoup plus grande que la différence d'électronégativité entre les deux éléments qui constituent un oxyde acide ;
b) les oxydes des métaux de transition ne réagissent pas avec l'eau, parce que la liaison qui assure leur cohésion est trop intense ;
c) tout oxyde qui renferme l'ion O^{2-} est nécessairement basique ;
d) plus la différence d'électronégativité entre les éléments constituant un oxyde basique est grande, plus cet oxyde a de chances de réagir avec l'eau ;
e) un oxyde basique qui réagit avec un acide ne réagit pas nécessairement avec l'eau ;
f) un oxyde basique qui réagit avec l'eau ne réagit pas nécessairement avec un acide ;
g) tout oxyde qui n'est pas un oxyde basique est nécessairement un oxyde acide ;
h) plus le nombre d'oxydation d'un élément est élevé dans un oxyde, plus il y a de chances que cet oxyde soit basique ;

i) un oxyde acide réagit, en principe, avec un hydroxyde et avec un oxyde basique ;
j) un oxyde basique réagit, en principe, avec un acide et avec un oxyde acide ;
k) si le nombre d'oxydation d'un élément de transition dans un oxyde est égal à + 2, on peut considérer que cet oxyde est basique.

C-21. Dans la section consacrée aux composés binaires de l'oxygène, on a mentionné quatre catégories de réactions conduisant à la formation d'un sel. Quelles sont ces quatre catégories ?

C-22. Pour chacun des oxydes suivants :

ZnO, Fe_2O_3, K_2O, Ag_2O, CuO, Al_2O_3

a) trouvez la formule de l'hydroxyde dérivant de cet oxyde par simple addition d'eau, sans variation du nombre d'oxydation du métal ;
b) trouvez la formule du sel que l'on obtient, en principe, par action du chlorure d'hydrogène sur cet oxyde ;
c) trouvez la formule du sel que l'on obtient, en principe, par action du tétraoxosulfate de dihydrogène sur cet oxyde.

C-23. On considère les acides suivants :

H_2CO_3, H_2SO_3, H_3PO_3, H_3PO_4, H_3BO_3, $HBrO$, HIO_3, $HClO_4$

a) trouvez la formule de l'oxyde correspondant (par simple élimination d'eau, sans variation du nombre d'oxydation) ;
b) trouvez la formule du sel que l'on obtient, en principe, par neutralisation complète de chacun de ces acides à l'aide de NaOH.

C-24. Complétez et équilibrez les équations ci-dessous, en utilisant le tableau 8 et en respectant les deux contraintes suivantes :

- il ne s'agit jamais d'une réaction d'oxydo-réduction ;
- aucun réactif ne doit être un hydroxyde ;

a) ____ + ____ → $Ba(OH)_2$
b) ____ + ____ → $PbCl_2 + H_2O$
c) ____ + ____ → Na_2SO_3
d) ____ + ____ → $K_3PO_4 + H_2O$
e) ____ + ____ → H_3PO_3
f) ____ + ____ → $Ca(NO_3)_2$
g) ____ + ____ → $HClO_4$
h) ____ + ____ → $K_2SO_4 + H_2O$

C-25. Complétez et équilibrez les équations ci-dessous, en utilisant le tableau 8 et en respectant les deux contraintes suivantes :

- il ne s'agit jamais d'une réaction d'oxydo-réduction ;
- aucun réactif ne doit être un acide ;

a) ____ + ____ → H_3PO_4
b) ____ + ____ → KOH
c) ____ + ____ → $Tl(OH)_3$
d) ____ + ____ → $Na_3PO_3 + H_2O$
e) ____ + ____ → $NaClO_4$
f) ____ + ____ → $NaIO_3$
g) ____ + ____ → $NaNO_2 + H_2O$
h) ____ + ____ → $HBrO$

C-26. Complétez et équilibrez les équations ci-dessous en respectant les deux contraintes suivantes :

- il ne s'agit jamais d'une réaction d'oxydo-réduction ;
- aucun réactif ne doit être un oxyde ;

a) ____ + ____ → $FeCl_3 + H_2O$
b) ____ + ____ → $Ba(NO_3)_2 + H_2O$
c) ____ + ____ → $Al_2(SO_4)_3 + H_2O$
d) ____ + ____ → $Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$
e) ____ + ____ → $Na_3PO_3 + H_2O$
f) ____ + ____ → $ZnCl_2 + H_2O$
g) ____ + ____ → $NaClO_4 + H_2O$
h) ____ + ____ → $NaBrO + H_2O$
i) ____ + ____ → $AgNO_3 + H_2O$
j) ____ + ____ → $CuSO_4 + H_2O$

D. Composés binaires de l'hydrogène

D-1. À quelle catégorie d'éléments l'hydrogène se lie-t-il lorsqu'il forme des hydrures d'insertion ?

D-2. Quel est le constituant principal du gaz naturel ?

D-3. Comment appelle-t-on les composés constituant le pétrole ?

D-4. Il existe des composés, notamment des hydrures métalliques, pour lesquels le rapport des quantités des éléments qui se combinent n'est pas invariable. Comment qualifie-t-on de tels composés ?

D-5. Quels sont les noms respectifs des composés que forme l'hydrogène avec le carbone, le silicium, le germanium et le bore ?

D-6. À quelle électrode obtient-on l'hydrogène lors de l'électrolyse d'un hydrure ionique fondu ?

D-7. Comment appelle-t-on les réactions au cours desquelles un grand nombre de petites molécules s'additionnent les unes aux autres pour former des macromolécules ?

D-8. Par quel nom général désigne-t-on les composés à partir desquels sont formées les protéines ?

D-9. Comment appelle-t-on les polymères que forme le silicium ?

D-10. Comment qualifie-t-on respectivement les bactéries qui vivent en présence d'oxygène et celles qui vivent en l'absence d'oxygène ?

D-11. Comment appelle-t-on les éléments présents dans les organismes vivants à l'état de traces, mais jouant néanmoins un rôle essentiel ?

D-12. Comment appelle-t-on les usines où l'on traite les eaux d'égoût avant de les déverser dans la nature ?

D-13. Quelle méthode de dessalement de l'eau de mer semble la plus prometteuse ?

D-14. Comment appelle-t-on les liens qui unissent les acides aminés dans les protéines ?

D-15. Quel composé binaire de l'hydrogène utilise-t-on comme engrais ?

D-16. Quelle substance prend-on habituellement comme référence pour définir les notions d'acidité et de basicité ?

D-17. Quel élément forme des composés « déficients en électrons » ?

D-18. Quels sont les ions présents dans l'eau rigoureusement pure ?

D-19. Quelle est la formule du composé le plus simple que l'hydrogène forme avec les non-métaux appartenant à la 3^{e} période et au bloc **p** ?

D-20. Le pourcentage d'eau du globe terrestre qui se trouve sous forme d'eau douce et liquide est d'environ :

a) 3% b) 50% c) 0,7% d) 20% e) 10%

D-21. Dans 1,00 cm^3 d'eau pure, à 27° C, combien y a-t-il :

a) de molécules H_2O ?
b) d'ions H_3O^+ ?
c) d'ions OH^- ?

D-22. En consultant le tableau 11, évaluez :

a) le volume (en dm^3) de la réserve totale d'eau douce que représentent les lacs et les cours d'eau ;
b) la masse totale (en kg) de l'eau douce souterraine ;
c) le nombre de moles d'eau contenu dans les océans et les mers (en admettant que la concentration de l'espèce H_2O est la même dans l'eau salée que dans l'eau pure).

D-23. Lesquelles des espèces suivantes, mises en présence d'eau, conduisent à la formation d'une solution basique ?

NH_3, HF, HCl, KH, CH_4, H_2S

D-24. Lesquelles des espèces suivantes sont donneurs de protons vis-à-vis de H_2O ?

H_2S, HI, NH_3, CH_4, BaH_2, HF

D-25. Quel cation se forme lors de la réaction avec l'eau de chacun des composés suivants ?

HF, NH_3, H_2S, PH_3, HBr

D-26. Quel anion se forme lors de la réaction avec l'eau de chacun des composés suivants :

NH_3, HCl, NaH, HI, PH_3

D-27. Parmi les composés suivants :

HBr, CaH_2, HI, HF, CH_4

a) quel est le meilleur réducteur ?
b) lequel est ionique ?
c) lequel renferme l'ion H^- ?
d) lequel forme des liaisons hydrogène ?
e) lequel possède la température de fusion la plus basse ?
f) lequel possède la température de fusion la plus élevée ?
g) lequel existe à l'état naturel ?
h) lequel résulte de la dégradation de matières organiques sous l'action de bactéries anaérobies ?
i) lequel est l'acide le plus fort ?

D-28. Les énoncés suivants sont-ils vrais ou faux ?

a) une substance donne une solution aqueuse acide si elle est donneur de protons vis-à-vis de H_2O ;
b) des quatre composés HF, HCl, HBr et HI, HF est l'acide le plus fort en solution aqueuse ;
c) HCl, HBr et HI sont des composés covalents polaires, mais HF est un composé ionique parce que la différence d'électronégativité entre H et F est suffisante ;
d) d'après la théorie de Brönsted, un acide est un donneur de protons, et une base un accepteur de protons ;
e) les hydrocarbures ne forment jamais de liaisons hydrogène ;
f) un acide est d'autant plus fort en solution aqueuse qu'il est meilleur donneur de protons vis-à-vis de H_2O ;
g) si PH_3 est une base beaucoup plus faible que NH_3, cela est dû, au moins en partie, au fait que l'atome de phosphore est plus volumineux que l'atome d'azote.

D-29. Écrivez et équilibrez l'équation chimique symbolisant :

a) la préparation au laboratoire du dihydrogène à partir du dihydrure de calcium ;
b) la réaction des molécules d'eau entre elles ;

c) la synthèse de l'ammoniac ;
d) la polymérisation du tétrafluoroéthylène ;
e) la réaction de l'ammoniac avec l'eau ;
f) la réaction de l'hydrure de lithium avec l'eau ;
g) la réaction de l'iodure d'hydrogène avec l'eau.

D-30. Parmi les formules suivantes :

C_6H_{12}, C_3H_4, $C_{17}H_{36}$, C_6H_6

a) laquelle est la formule d'un alcane ?
b) laquelle peut être la formule d'un cycloalcane ou celle d'un alcène ?
c) laquelle peut être la formule d'un alcène ou celle d'un alcyne ?
d) laquelle peut être un hydrocarbure aromatique ou un hydrocarbure non cyclique renfermant quatre liaisons π ?

D-31. En consultant les formules développées données dans le texte, donnez la formule brute de :

a) la mescaline
b) l'adrénaline
c) la phénylalanine
d) l'histidine

D-32. Proposez la formule développée d'une amine tertiaire de formule brute C_6H_9N, sachant que les trois groupements liés à l'atome d'azote sont identiques.

D-33. Proposez la formule développée d'un acide aminé de formule brute $C_5H_7O_2N$ en respectant les contraintes suivantes :

- le groupement amine est un groupement amine primaire ;
- la chaîne d'atomes de carbone ne comporte pas de ramifications, mais comporte une liaison triple ;
- la liaison triple est située à égale distance du groupement acide et du groupement amine.

E. Éléments de transition

E-1. Comment appelle-t-on les espèces chimiques constituées d'un ion central lié, par des liaisons de coordinence, à des molécules ou à d'autres ions périphériques ?

E-2. Combien d'éléments la 1re série de transition comporte-t-elle ?

E-3. Pour les éléments de la 1re série de transition, quel est le nombre d'oxydation le plus élevé possible ? Quel élément adopte ce nombre d'oxydation ?

E-4. Quel élément de la 1re série de transition peut adopter le plus de nombres d'oxydation différents ?

E-5. Dans un ion complexe, comment appelle-t-on les espèces chimiques liées à l'ion central ?

E-6. Quels sont les nombres de ligands les plus fréquents entourant l'ion central d'un ion complexe ?

E-7. Dans un ion complexe, par quel type de liaison les ligands sont-ils liés à l'ion central ?

E-8. Quel est l'élément de transition de la 4e période dont le nombre d'oxydation le plus stable est + 1 ?

E-9. Comment appelle-t-on le mélange de HCl et de HNO_3 (en solution aqueuse) qui permet de dissoudre l'or et le platine ?

E-10. Lorsque s'établit la liaison de coordinence qui unit un ligand à l'ion central d'un ion complexe, quelle espèce joue le rôle d'accepteur de doublet d'électrons ?

E-11. Si les métaux de transition peuvent former des ions complexes, c'est parce que :

a) ils possèdent un grand nombre d'électrons de valence ;
b) ils peuvent adopter plusieurs nombres d'oxydation différents ;
c) ils possèdent une électronégativité intermédiaire entre celle des métaux très peu électronégatifs (alcalins et alcalino-terreux) situés à leur gauche dans la classification, et celle des non-métaux situés à leur droite ;
d) leur affinité électronique est faible, compte tenu du nombre élevé de leurs électrons de valence ;
e) ils possèdent des orbitales vides de niveau d'énergie égal, ou peu différent, du niveau d'énergie des orbitales occupées par leurs électrons de valence.

E-12. Si les composés des éléments de transition sont très souvent colorés, c'est parce que :

a) les écarts des niveaux d'énergie permis aux électrons sont tels que toutes les radiations peuvent être absorbées, sauf celles du visible ;
b) ces composés sont habituellement solides à la température ambiante ;
c) ces composés adoptent des réseaux de cristallisation qui leur sont spécifiques ;
d) compte tenu du nombre d'électrons de valence, les orbitales accessibles aux électrons sont presque toutes occupées ;
e) les écarts des niveaux d'énergie permis aux électrons correspondent aux énergies des radiations du domaine du visible.

E-13. Les énoncés suivants sont-ils vrais ou faux ?

a) dans l'ion complexe $[Co(NH_3)_3(H_2O)_2OH]^{2+}$, où les ligands sont NH_3, H_2O, et OH^-, l'ion central porte la charge + 1 ;
b) l'ion complexe $[HgI_4]^{2-}$ est constitué d'un ion central Hg^{2-} lié à quatre atomes d'iode ;

c) les éléments qui suivent le manganèse, dans la 1re série de transition, libèrent moins facilement leurs électrons de valence que ceux qui précèdent le manganèse ;
d) parmi les nombres d'oxydation que peuvent adopter les éléments de transition, il y a toujours au moins un nombre d'oxydation négatif ;
e) même s'il lui reste en général des électrons de valence, l'ion central d'un ion complexe ne se comporte pas en donneur de doublet d'électrons ;
f) plus le nombre d'oxydation d'un élément de transition est élevé dans un composé, plus il y a de chances que ce composé soit instable ;
g) dans presque tous les cas, les composés les plus stables d'un élément de transition sont ceux dans lesquels cet élément possède son nombre d'oxydation le plus bas (0 mis à part).

E-14. Énumérez les trois principales propriétés qui font que les éléments de transition se distinguent des éléments non transitionnels.

E-15. Parmi les ions complexes suivants :

$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Mn(CN)_6]^{4-}$, $[CuCl_4]^{2-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cu(H_2O)_2]^{+}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Ag(NH_3)_2]^{+}$, $[HgCl_4]^{2-}$

a) lesquels sont linéaires ?
b) lesquels sont octaédriques ?
c) lesquels sont susceptibles d'avoir la forme d'un tétraèdre ?
d) lesquels sont susceptibles d'avoir la forme d'un carré ?
e) lesquels possèdent un ion central de charge + 1 ?
f) lesquels possèdent un ion central de charge + 2 ?

F. Récapitulation

F-1. Quel est l'élément de transition le plus répandu dans l'écorce terrestre ?

F-2. Quel groupe de la classification comporte trois semi-métaux et deux métaux ?

F-3. Donnez les formules des deux oxydes de soufre, des deux oxydes d'azote et des deux oxydes de carbone responsables de problèmes importants de pollution.

F-4. Lesquelles des réactions suivantes produisent un dégagement de dihydrogène ?

a) l'action de l'eau sur un métal alcalin ;
b) l'action de l'eau sur un halogénure d'hydrogène ;
c) l'action de l'eau sur un oxyde acide ;
d) l'action de l'eau sur un hydrure ionique ;
e) l'action d'un acide sur un métal ;
f) l'action de l'eau sur un oxyde basique.

F-5. Laquelle des substances suivantes est gazeuse à la température ambiante ?

Sn, NaH, HCl, Br_2, Se, MgO, C_8H_{18}, S_8

F-6. Classez les espèces suivantes selon l'ordre croissant de leurs températures de fusion :

Na, CH_4, K, H_2, Mg, NH_3, $C_{(diam.)}$

F-7. Lesquels des composés suivants n'existent pas à l'état naturel ?

Na_2SO_4, CO_2, HCl, Al_2O_3, NaOH, Fe_2O_3, CaO, $CaCO_3$, CH_4

F-8. Dans lesquelles des espèces suivantes trouve-t-on des liaisons π ?

C_4H_{10}, K_2S, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, HI, N_2, SiO_2, BaO, CO_2, Cu, NaH, C_3H_4, H_2S, $C_{(diam.)}$, CCl_4

F-9. Les énoncés suivants sont-ils vrais ou faux ?

a) le composé $Ba(NO_3)_2$ est un composé ionique constitué des ions Ba^{2+} et NO_3^- ; cependant, à l'intérieur de l'ion NO_3^-, ce sont des liaisons covalentes polaires qui unissent les atomes d'oxygène à l'atome d'azote ;
b) si un élément adopte un ou plusieurs nombres d'oxydation positifs, c'est qu'il est en mesure de former des cations ;
c) seules les substances constituées d'éléments d'électronégativités très différentes possèdent des températures de fusion très élevées ;
d) de façon générale, les solides covalents ont des températures de fusion plus basses que les solides moléculaires ;
e) alors que les anions peuvent être monoatomiques ou polyatomiques, les cations sont presque toujours monoatomiques ;
f) il n'est pas nécessaire qu'un oxyde renferme l'ion O^{2-} pour réagir avec l'eau ;
g) les non-métaux ne se trouvent jamais dans la nature à l'état non combiné ;
h) la capacité de former des ions complexes est une propriété qui caractérise les métaux de transition ;
i) seuls les non-métaux peuvent former des anions monoatomiques ;
j) seuls les composés ioniques sont très solubles dans l'eau ;
k) la capacité d'adopter plusieurs nombres d'oxydation différents n'est pas une caractéristique exclusive des métaux de transition : les halogènes, qui possèdent 7 électrons de valence, peuvent aussi adopter plusieurs nombres d'oxydation (mis à part le fluor) ;
l) l'ion $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ est un ion complexe de forme octaédrique, constitué par un ion central Ni^{2+} auquel sont liées, par liaison de coordinence, 6 molécules NH_3.

F-10. Parmi les équations suivantes :

1 - $Mg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mg$
2 - $N_2 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,NH_3$
3 - $NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$
4 - $2\,CH_3COOH + Ca(OH)_2 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$
5 - $H_2O + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$
6 - $2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e^-$
7 - $Al + 3\,HCl \rightarrow AlCl_3 + \frac{3}{2}\,H_2$
8 - $H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI$
9 - $Zn(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + 2\,H_2O$
10 - $CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$
11 - $Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$
12 - $K + H_2O \rightarrow KOH + \frac{1}{2}\,H_2$

a) lesquelles illustrent une réaction de neutralisation acide-base ?
b) lesquelles illustrent le pouvoir réducteur des métaux ?
c) lesquelles illustrent le pouvoir réducteur de l'hydrogène ?
d) lesquelles illustrent le pouvoir oxydant des non-métaux ?
e) laquelle explique que l'eau, même rigoureusement pure, soit très légèrement conductrice du courant électrique ?
f) laquelle illustre la synthèse d'un engrais important ?
g) laquelle se produit à la cathode, lors d'une électrolyse ?
h) laquelle illustre la combinaison d'un oxyde acide et d'un oxyde basique ?
i) laquelle illustre le pouvoir réducteur de l'ion H^- ?
j) lesquelles ne sont pas des réactions d'oxydo-réduction ?

F-11. Parmi les éléments suivants :

Cr, Mg, B, K, I, Ar, P, Ge, Cs

a) lequel forme le solide métallique dont la température de fusion est la plus élevée ?
b) lequel forme le solide métallique qui résiste le mieux à la corrosion ?
c) lequel forme un solide moléculaire constitué de molécules diatomiques ?
d) lesquels forment un solide covalent, sans former aussi un solide moléculaire ?
e) lequel forme un solide moléculaire constitué de molécules tétraatomiques ?
f) lequel est le plus abondant dans l'écorce terrestre ?
g) lequel forme le solide dont la température de fusion est la plus basse ?

F-12. Parmi les éléments suivants :

Li, Cl, Ca, S, Si, Mn, N, Br, Cr

a) lesquels sont conducteurs du courant électrique ?
b) lesquels sont des non-métaux ?
c) lesquels ne forment que des oxydes basiques ?
d) lesquels ne forment que des oxydes acides ?
e) lesquels forment des molécules diatomiques ?
f) lesquels forment des solides moléculaires ?
g) quel est le meilleur oxydant ?
h) quels sont les deux meilleurs réducteurs ?
i) en excluant les métaux, quel élément forme le solide dont la température de fusion est la plus élevée ?

F-13. Parmi les substances suivantes :

$BaSO_4$, Mg, KF, $C_{(graph.)}$, Mn, $C_{15}H_{32}$, SiO_2, N_2O

a) laquelle est un alcane ?
b) lesquelles sont malléables et ductiles ?
c) laquelle est gazeuse à la température ambiante ?
d) lesquelles sont des composés ioniques ?
e) laquelle est un solide covalent non conducteur du courant électrique ?
f) laquelle est contenue dans le pétrole ?
g) laquelle est employée comme anesthésique ?

F-14. Parmi les substances suivantes :

CaH_2, CaO, SO_2, NH_3, Al_2O_3, HCl

a) laquelle est un oxyde acide ?
b) laquelle est un oxyde basique ?
c) laquelle est un oxyde amphotère ?
d) laquelle est à l'origine du brouillard sulfurique ?
e) laquelle peut servir à la préparation de H_2 au laboratoire ?
f) laquelle est de la chaux vive ?
g) laquelle forme des liaisons hydrogène ?
h) lesquelles conduisent à la formation d'ions OH^- en réagissant avec l'eau ?
i) laquelle ne réagit pas avec l'eau, même à haute température ?
j) laquelle renferme l'ion H^- ?
k) laquelle est accepteur de protons en présence de H_2O ?

F-15. Parmi les composés chimiques suivants :

BaO, HF, $KMnO_4$, $CaSO_4$, PH_3, MnO_2, SiO_2, H_2S, KH

a) lesquels sont ioniques ?
b) lesquels conduisent à la formation d'ions H_3O^+ en réagissant avec l'eau ?

F-16. Écrivez trois réactions différentes permettant d'obtenir NaOH, et ce, sans faire intervenir d'éléments autres que Na, O et H dans l'équation de la réaction.

F-17. Écrivez quatre réactions différentes permettant d'obtenir Na_2SO_4, sachant que :

— les réactifs appartiennent aux catégories de composés suivantes : oxydes acides, oxydes basiques, acides, hydroxydes ;
— il n'y a que deux réactifs ;
— ce ne sont pas des réactions d'oxydo-réduction.

F-18. Écrivez la réaction avec l'eau de chacune des espèces suivantes :

Ca, HBr, SO_3, $Ca(NO_3)_2$, BaH_2, K_2O, NH_3

RÉPONSES

A-1. diamant et graphite **A-2.** Hg et Ga

A-3. Sn **A-4.** P, S, I, P_4, S_8, I_2

A-5. a) Cr, Ca, K, Zn b) Cl, Ar, O, I
c) As, Ge, B d) Cr, Ca, K, Zn
e) Cl, O, I f) As, Ge, B

A-6. a) V b) V c) V d) K
e) K f) K g) K

A-7. b), c), d)

A-8. a) Cl, O, Ar b) Cl, O c) B, Si d) Cl, O, Ar

A-9. a) N_2, Br_2, P_4, As, $C_{(diam.)}$ b) H_2, F_2, S_8, Cu, Cr
c) O_2, Hg, Ba, Ca, Fe d) Cl_2, I_2, Ge, Si, B
e) O_2, Ga, Na, Zn, V

A-10. a) V b) F c) F d) F e) V
f) F g) V h) F i) F j) V
k) V l) F m) V n) V o) V

B-1. Na et K ; Na^+ et K^+

B-2. Ca et Mg ; Ca^{2+} et Mg^{2+}

B-3. Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}

B-4. SO_4^{2-}, HCO_3^-, Cl^-

B-5. Ca^{2+}, Mg^{2+}, et quelquefois Fe^{2+} et Fe^{3+}

B-6. SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}

B-7. + 1 et 0 **B-8.** + 2 et 0

B-9. solvatation **B-10.** hydrophobe

B-11. hydrophile **B-12.** non

B-13. amphotère **B-14.** Cs

B-15. $Ca(OH)_2$

B-16. par électrolyse de NaCl en solution aqueuse

B-17. MnO_4^- et $Cr_2O_7^{2-}$ **B-18.** bauxite

B-19. $CaCO_3$ **B-20.** NaOH, CaO, Na, HCl, $Ca(OH)_2$

B-21. $Mg(OH)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, BaF_2, $CaCO_3$

B-22. FeO, Na_2SO_4, KCl, Cr_2O_3, MgF_2, $Co(NO_3)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, TiF_3, Li_2CO_3

B-23. I^-, HSO_4^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, F^-, NO_3^-, O^{2-}, SO_4^{2-}

B-24. K^+, Ni^{2+}, Ti^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, Al^{3+}, Ag^+

B-25. $CaCl_2$ **B-26.** P, Al, Mn, Mg, Ca, K, Rb

B-27. Mg, Ca, Fe, Al, Si, O **B-28.** $1{,}7 \times 10^{18}$ kg

B-29. $Mg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mg$

B-30. $2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e^-$

B-31. a) Cu, Hg, Ag b) Ca, Na

B-32. a) $Mn_2(CO_3)_3$ b) $ZnSO_4$ c) $Cr(NO_3)_2$
d) Na_2HPO_4 e) $Ca(H_2PO_4)_2$ f) $Fe_3(PO_4)_2$

B-33. $CH_3(CH_2)_{15}COONa$

B-34. a) $CH_3(CH_2)_{17}COOK$
b) $CH_3(CH_2)_{17}COOH + KOH \rightarrow CH_3(CH_2)_{17}COOK + H_2O$

B-35. a) $MgO + 2\,HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$
b) $MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2$

B-36. a) $C_{15}H_{32} + 2\,H_2 \rightarrow 3\,C_5H_{12}$
b) quatre c) -2 à -3

B-37. a) 2, 4, 6, 8 b) 5, 9, 11

B-38. a) KNO_3, $CaCO_3$, NaOH, CaH_2
b) C_2H_4, CH_4 c) H_2
d) HCl, C_2H_4, H_2, CH_4, $CH_3(CH_2)_{15}COOH$
e) KNO_3 f) CaH_2 g) C_2H_4 h) CH_4

B-39. a) V b) F c) V d) V e) V
f) F g) F h) F

B-40. a) F b) V c) V d) V e) V
f) F g) F h) V i) V j) V
k) F

B-41. a) V b) V c) V d) V e) V
f) F

B-42. a) 4 b) 1, 6, 10 c) 3, 8, 9
d) 7 e) 5 f) 3 g) 9

B-43. a) $Ba + I_2 \rightarrow BaI_2$
b) $Na_2SO_4 + n\,H_2O \rightarrow 2\,Na^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
c) $Ca(OH)_2 + 2\,HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2\,H_2O$
d) $CaCl_2 + 2\,Na \rightarrow 2\,NaCl + Ca$

e) $2\,NaBr + F_2 \rightarrow 2\,NaF + Br_2$
f) $Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$
g) $3\,NaOH + H_3PO_4 \rightarrow Na_3PO_4 + 3\,H_2O$

B-44. a) $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$
b) $Na + H_2O \rightarrow NaOH + \frac{1}{2} H_2$
c) $Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2$
d) $MoO_3 + 3\,H_2 \rightarrow Mo + 3\,H_2O$
e) $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$
f) $2\,Ca + O_2 \rightarrow 2\,CaO$
g) $2\,NaCl + F_2 \rightarrow 2\,NaF + Cl_2$

C-1. 21% **C-2.** 50%

C-3. oxydes basiques **C-4.** oxydes acides

C-5. amphotères **C-6.** bauxites rouges

C-7. CO_2 **C-8.** CO

C-9. HNO_3 et H_2SO_4 **C-10.** SO_2

C-11. NO et NO_2 **C-12.** CO_2

C-13. Al_2O_3 **C-14.** SO_2

C-15. $Fe(OH)_3$ et Fe_2O_3

C-16. K_2CO_3, $BaSO_4$, $NaNO_3$, NaOH, CaO

C-17. a) K_2O, MnO, BaO, PbO
b) K_2O, MnO, BaO, PbO

C-18. $Mg(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow MgCl_2 + 2\,H_2O$

C-19. $2\,NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

C-20. a) V b) F c) V d) V e) V
f) F g) F h) F i) V j) V
k) V

C-21. acide + hydroxyde
oxyde acide + oxyde basique
oxyde acide + hydroxyde
oxyde basique + acide

C-22. a) $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, KOH, AgOH, $Cu(OH)_2$, $Al(OH)_3$
b) $ZnCl_2$, $FeCl_3$, KCl, AgCl, $CuCl_2$, $AlCl_3$
c) $ZnSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, K_2SO_4, Ag_2SO_4, $CuSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$

C-23. a) CO_2, SO_2, P_2O_3, P_2O_5, B_2O_3, Br_2O, I_2O_5, Cl_2O_7
b) Na_2CO_3, Na_2SO_3, Na_3PO_3, Na_3PO_4, Na_3BO_3, NaBrO, $NaIO_3$, $NaClO_4$

C-24. a) $BaO + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2$
b) $PbO + 2\,HCl \rightarrow PbCl_2 + H_2O$
c) $Na_2O + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3$
d) $3\,K_2O + 2\,H_3PO_4 \rightarrow 2\,K_3PO_4 + 3\,H_2O$
e) $P_4O_6 + 6\,H_2O \rightarrow 4\,H_3PO_3$
f) $CaO + N_2O_5 \rightarrow Ca(NO_3)_2$
g) $Cl_2O_7 + H_2O \rightarrow 2\,HClO_4$
h) $K_2O + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + H_2O$

C-25. a) $P_4O_{10} + 6\,H_2O \rightarrow 4\,H_3PO_4$
b) $K_2O + H_2O \rightarrow 2\,KOH$
c) $Tl_2O_3 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,Tl(OH)_3$
d) $P_4O_6 + 12\,NaOH \rightarrow 4\,Na_3PO_3 + 6\,H_2O$
e) $Cl_2O_7 + Na_2O \rightarrow 2\,NaClO_4$
f) $I_2O_5 + Na_2O \rightarrow 2\,NaIO_3$
g) $N_2O_3 + 2\,NaOH \rightarrow 2\,NaNO_2 + H_2O$
h) $Br_2O + H_2O \rightarrow 2\,HBrO$

C-26. a) $Fe(OH)_3 + 3\,HCl \rightarrow FeCl_3 + 3\,H_2O$
b) $Ba(OH)_2 + 2\,HNO_3 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + 2\,H_2O$
c) $2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O$
d) $3\,Ca(OH)_2 + 2\,H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6\,H_2O$
e) $3\,NaOH + H_3PO_3 \rightarrow Na_3PO_3 + 3\,H_2O$
f) $Zn(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2\,H_2O$
g) $NaOH + HClO_4 \rightarrow NaClO_4 + H_2O$
h) $NaOH + HBrO \rightarrow NaBrO + H_2O$
i) $AgOH + HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + H_2O$
j) $Cu(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2\,H_2O$

D-1. métaux de transition **D-2.** méthane

D-3. hydrocarbures **D-4.** non stœchiométriques

D-5. hydrocarbures, silanes, germanes, boranes

D-6. anode **D-7.** polymérisations

D-8. acides aminés **D-9.** silicones

D-10. aérobies et anaérobies **D-11.** oligo-éléments

D-12. usines d'épuration des eaux usées

D-13. osmose inverse **D-14.** liens peptidiques

D-15. NH_3 **D-16.** H_2O

D-17. le bore **D-18.** H_3O^+ et OH^-

D-19. PH_3, H_2S, HCl **D-20.** c)

D-21. a) $3{,}34 \times 10^{22}$ molécules H_2O
b) $6{,}02 \times 10^{13}$ ions H_3O^+
c) $6{,}02 \times 10^{13}$ ions OH^-

D-22. a) $1{,}25 \times 10^{18}\ dm^3$
b) $8{,}35 \times 10^{18}\ kg$ c) $7{,}34 \times 10^{22}\ mol$

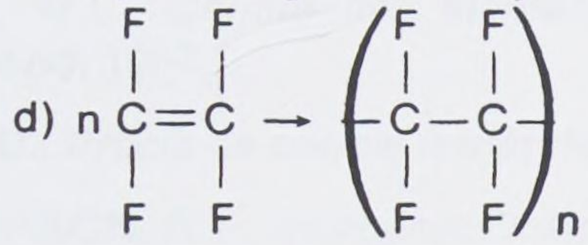
D-23. NH_3, KH **D-24.** H_2S, HI, HF

D-25. H_3O^+, NH_4^+, H_3O^+, PH_4^+, H_3O^+

D-26. OH^-, Cl^-, OH^-, I^-, OH^-

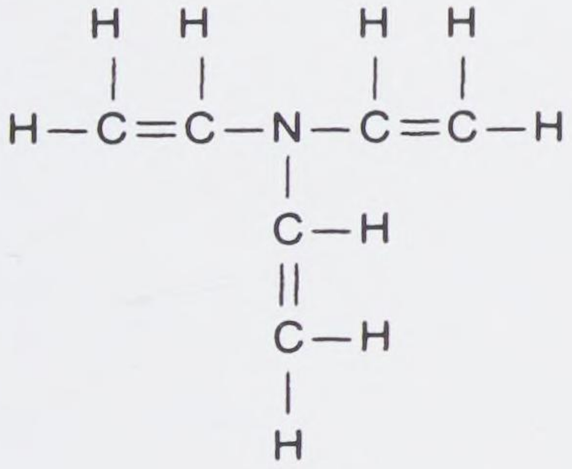
D-27. a) CaH_2 b) CaH_2 c) CaH_2 d) HF e) CH_4
f) CaH_2 g) CH_4 h) CH_4 i) HI

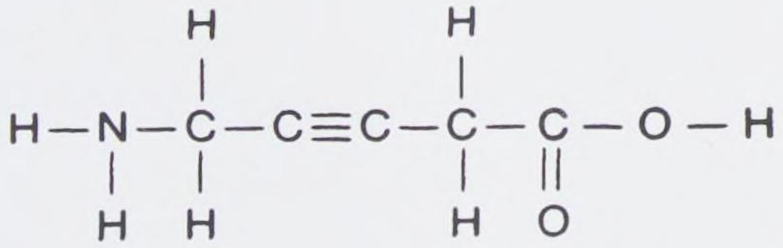
D-28. a) V b) F c) F d) V e) V
f) V g) V

D-29. a) $CaH_2 + 2\,H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2\,H_2$
b) $H_2O + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$
c) $N_2 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,NH_3$
d) 
e) $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$
f) $LiH + H_2O \rightarrow LiOH + H_2$
g) $HI + H_2O \rightarrow H_3O^+ + I^-$

D-30. a) $C_{17}H_{36}$ b) C_6H_{12}
c) C_3H_4 d) C_6H_6

D-31. a) $C_{11}H_{17}O_3N$ b) $C_9H_{13}O_3N$
c) $C_9H_{11}O_2N$ d) $C_6H_9O_2N_3$

D-32. 

D-33. 

E-1. ions complexes **E-2.** neuf

E-3. sept ; Mn **E-4.** Mn

E-5. ligands **E-6.** 2, 4 et 6

E-7. liaison de coordinence **E-8.** Cu

E-9. eau régale **E-10.** l'ion central

E-11. e) **E-12.** e)

E-13. a) F b) F c) V d) F e) V
f) F g) F

E-14. gamme variée de nombres d'oxydation ; tendance à former des ions complexes ; composés colorés

E-15. a) $[Cu(H_2O)_2]^+$, $[Ag(NH_3)_2]^+$
b) $[Mn(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
c) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[CuCl_4]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[HgCl_4]^{2-}$
d) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[CuCl_4]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[HgCl_4]^{2-}$
e) $[Cu(H_2O)_2]^+$, $[Ag(NH_3)_2]^+$
f) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Mn(CN)_6]^{4-}$, $[CuCl_4]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[HgCl_4]^{2-}$

F-1. Fe **F-2.** IVB

F-3. SO_2 et SO_3 ; NO et NO_2 ; CO et CO_2

F-4. a), d), e) **F-5.** HCl

F-6. H_2, CH_4, NH_3, K, Na, Mg, $C_{(diam.)}$

F-7. HCl, NaOH, CaO **F-8.** N_2, CO_2, C_3H_4

F-9. a) V b) F c) F d) F e) V
f) V g) F h) V i) V j) F
k) V l) V

F-10. a) 4, 9 b) 7, 11, 12 c) 2, 8
d) 2, 8, 11 e) 5 f) 2
g) 1 h) 10 i) 3
j) 4, 5, 9, 10

F-11. a) Cr b) Cr c) I d) B, Ge
e) P f) K g) Ar

F-12. a) Li, Ca, Mn, Cr b) Cl, S, N, Br
c) Li, Ca d) Cl, S, Si, N, Br
e) Cl, N, Br f) Cl, S, N, Br
g) Cl h) Li, Ca i) Si

F-13. a) $C_{15}H_{32}$ b) Mg, Mn c) N_2O
d) $BaSO_4$, KF e) SiO_2 f) $C_{15}H_{32}$
g) N_2O

F-14. a) SO_2 b) CaO c) Al_2O_3 d) SO_2
e) CaH_2 f) CaO g) NH_3
h) CaH_2, CaO, NH_3 i) Al_2O_3
j) CaH_2 k) NH_3

F-15. a) BaO, $KMnO_4$, $CaSO_4$, KH
b) HF, H_2S

F-16. $Na + H_2O \rightarrow NaOH + \frac{1}{2} H_2$
$Na_2O + H_2O \rightarrow 2\,NaOH$
$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$

F-17. $H_2SO_4 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,H_2O$
$SO_3 + Na_2O \rightarrow Na_2SO_4$
$SO_3 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$
$H_2SO_4 + Na_2O \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$

F-18. $Ca + 2\,H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$
$HBr + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Br^-$
$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$
$Ca(NO_3)_2 + n\,H_2O \rightarrow Ca^{2+}{}_{(aq)} + 2\,NO_3{}^-{}_{(aq)}$
$BaH_2 + 2\,H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + 2\,H_2$
$K_2O + H_2O \rightarrow 2\,KOH$
$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$

Bibliographie

BERNARD, Maurice, *Chimie minérale*, Paris, Armand Colin, 1968 (tome 1).

BERNARD, Maurice, *Chimie minérale*, Paris, Armand Colin, 1968 (tome 2).

COTTON, F. Albert & WILKINSON, Geoffrey, *Basic Inorganic Chemistry*, Toronto, John Wiley, 1976.

JOLLY, W.L., *Chimie des éléments non métalliques* (trad.), Paris, Dunod, 1967.

LEE, J.D., *Précis de chimie minérale* (trad.), Paris, Dunod, 1973.

SANDERSON, R.T., *Inorganic Chemistry*, New York, Reinhold, 1967.

TOURNIER, M., *Les familles chimiques*, Montréal, C.E.C., 1980.

WAHL, Henri, *Éléments de chimie minérale*, Paris, Masson, 1973.

INDEX

	Page
Accepteur de proton	37, 38, 45–48
Acide(s)	23, 45, 47
aminés	51
gras	24
organiques	24
(oxydes)	39–42
palmitique	24
(pluies)	41
stéarique	24
Acier	14
Adrénaline	48
Aérobies (bactéries)	47
Alcalino-terreux	
(composés des)	21–26
(dureté des)	14
(pouvoir réducteur des)	30-31
(températures d'ébullition des)	15
(températures de fusion des)	15
Alcalins	
(composés des)	21–26
(dureté des)	14, 15
(préparation des)	29
(pouvoir réducteur des)	29-30
(températures d'ébullition des)	14, 15
(températures de fusion des)	14, 15
Alcanes	33, 49
Alcènes	33, 50
Alcynes	48
Amines	48
Aminés (acides)	51
Ammoniac	48
Amphotère	28, 42
Anaérobies (bactéries)	47, 50
Anions	11, 21, 28
monoatomiques	34-35
polyatomiques	35-36
Anode	26, 29, 30, 44
Anti-acide	38
Aromatiques (hydrocarbures)	50
Baryum (action de l'eau)	30
Base	23, 26
Basique	36–39, 48
Bauxite	28, 42
Benzédrine	48
Boranes	54
Bore (hydrures de)	54-55
Brönsted	23
Bronze	14
Brouillard	
photochimique	41
sulfurique	41

	Page
Calcium	
(abondance du)	21
(dihydroxyde de)	26
(préparation du)	30
Caoutchouc synthétique	52
Carboranes	55
Cathode	26, 29, 30, 44
Cations	11, 20–29
Cellulose	53
Chaux	26
Complexe (ion)	56-57
Composés	
inorganiques	24
organiques	24, 49
Conductibilité électrique	14, 18
Covalent (solide)	13, 16
Cubique (réseau)	16
Diamant	16, 18
Dihydroxyde de calcium	26
Donneur de proton	39, 45–48
« Drano »	38
Dureté	
de l'eau	21, 26
des métaux	14, 15
des semi-métaux	17
Eau	
(abondance de l')	46
de mer	21
(dissociation de l')	46
douce	21
dure	21, 26
régale	57
(solvant)	22, 46
Ébullition (températures d')	
des métaux	14–16
des non-métaux	20
des semi-métaux	17, 18
Effet de serre	41
Électrique (conductibilité)	14, 18
Électrode	18
Électrolyse	
de Al_2O_3	42
de $MgCl_2$ fondu	26
de NaCl en solution	30
de NaCl fondu	29
Engrais	48
Essence	33
Étain	16
« Fantastic »	38
Fonte	14

	Page
Fusion (températures de)	
des métaux	14–16
des non-métaux	20
des semi-métaux	17, 18
Gallium	16
Gaz	
hilarant	36
moléculaire	13
naturel	50
Germanes	54
Graphite	16–18
Halogénures d'hydrogène	45
Hexagonal (réseau)	16
Hilarant (gaz)	36
Hydrocarbure	33, 49-50
Hydrocraquage	33
Hydrogène	31–34
(composés binaires de l')	43–55
(halogénures d')	45
Hydrophile	26
Hydrophobe	25, 54
Hydroxyde	
de potassium	25
de sodium	23–25, 30, 40
Hydrures	32, 43
covalents	43
de bore	54-55
d'insertion	44
ioniques	44
Inorganique (composé)	24
Insaturé (hydrocarbure)	50
Ion complexe	56-57
Kérosène	33
Lait	
de chaux	26
de magnésie	38
Laiton	14
Liens peptidiques	38, 53
Ligand	56
Liquide	
métallique	13
moléculaire	13, 20
Macromolécules	51
Magnésie (lait de)	38
Magnésium	
(abondance du)	21
(action d'un acide sur le)	30, 31
(extraction de l'eau de mer)	26
Maillechort	14
Matières plastiques	51
Mazout	33
Mercure	15, 16
Mescaline	48
Métallique	
(éclat)	14
(liquide)	13
(solide)	13
Métaux	11, 12, 13
(action des acides sur les)	30, 31
(composés des)	21–29
de transition	14, 55
(dureté des)	14, 15
(propriétés réductrices des)	29–31
(températures d'ébullition des)	14, 15
(températures de fusion des)	14, 15
Métaux de transition	
(action des acides sur les)	31
(anions des)	28
(composés des)	26–28
(définition des)	14, 55
(dureté des)	14
(nombres d'oxydation des)	27
(pouvoir réducteur des)	31
(propriétés particulières des)	55-57
(températures d'ébullition des)	15
(températures de fusion des)	15
Méthane	32, 33, 45, 46, 47
Mohs	17
Moléculaire	
(gaz)	13
(liquide)	13, 20
(solide)	13, 20
Monoatomique (anion)	34–36
Neutralisation	23-24, 38, 40
Nombres d'oxydation	27, 29, 32, 34, 55-56
Non-métaux	11, 12
(anions des)	34–36
(pouvoir oxydant des)	34–36
(propriétés physiques des)	18–20
Oligo-éléments	47
Organique (composé)	24, 49-50
Oxydantes (propriétés)	34–36
Oxydation (nombres d')	27, 29, 32, 34, 55-56
Oxydes	
acides	39–42
(action de l'eau sur les)	36–39
(action d'un acide sur les)	38, 42
amphotères	42
basiques	36–39
Oxygène	
(abondance de l')	35
(composés binaires de l')	36–43
Peptidiques (liens)	38, 53
Pétrole	24, 33, 50
Photochimique (brouillard)	41
Plastiques (matières)	47
Plexiglas	52
Pluies acides	41

	Page
Pollution	41
Polyatomique (anion)	35-36
Polymère	51
Polymérisation	51
Potasse	25
Potassium	
(abondance du)	21
(hydroxyde de)	25
Propriétés	
oxydantes	34-36
physiques	12-20
réductrices	20, 29-31
Réducteur	29-31, 44
Réductrices (propriétés)	20, 29-31
Régale (eau)	57
Réseau	
cubique à faces centrées	16
cubique centré	16
hexagonal	16
Saturé (hydrocarbure)	49
Savon	24-26
Sel gemme	34
Semi-conducteur	18
Semi-métaux	11, 12, 16-18
Serre (effet de)	41
Silanes	54
Silicones	54
Sodium	
(abondance du)	21
(action de l'eau sur le)	30
(hydroxyde de)	23-25, 30, 40
(préparation du)	19
Solides	
covalents	13, 16
métalliques	13
moléculaires	13, 20
Solubilité	
des composés des alcalino-terreux	23
des composés des alcalins	22, 23
des halogénures d'argent	28
Solvant	46
Solvaté	22, 23
Soude	23
Stœchiométrique	44
Styrofoam	52
Sulfure de dihydrogène	47
Sulfurique (brouillard)	41
Tartre	23
Téflon	53
Températures d'ébullition	
des métaux	14-16
des non-métaux	20
des semi-métaux	17, 18
Températures de fusion	
des métaux	14-16
des non-métaux	20
des semi-métaux	17, 18
Titrage acide-base	23
Transition (métaux de)	
(action des acides sur les)	31
(anions des)	28
(composés des)	26-28
(définition des)	14, 55
(dureté des)	14
(nombres d'oxydation des)	27
(pouvoir réducteur des)	31
(propriétés particulières des)	55-58
(températures d'ébullition des)	15
(températures de fusion des)	15
Verres	40

QUELQUES UNITÉS SI DÉRIVÉES DES UNITÉS DE BASE ET DÉSIGNÉES PAR DES NOMS SPÉCIAUX

Grandeur	Nom	Symbole	Expression en d'autres unités	Expression en unités de base
fréquence	hertz	Hz		s^{-1}
force	newton	N		$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
pression	pascal	Pa	N/m^2	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
énergie	joule	J	$N \cdot m$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
puissance	watt	W	J/s	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
charge électrique	coulomb	C		$s \cdot A$
différence de potentiel	volt	V	W/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$

QUELQUES FACTEURS DE CONVERSION

$1\ l = 1\ dm^3$

$1\ Å = 10^{-10}\ m = 0{,}1\ nm$

$1\ atm = 101{,}325\ kPa$

$1\ mmHg\ (0°C) = 133{,}322\ Pa$

$0°C = 273{,}15\ K$

$1\ cal = 4{,}1868\ J$

$1\ eV = 1{,}602 \times 10^{-19}\ J$

$1\ eV/entité = 96{,}49\ kJ/mol$

UNITÉS DE BASE SI

Grandeur	Nom de l'unité	Symbole
longueur	mètre	m
masse	kilogramme	kg
temps	seconde	s
intensité de courant électrique	ampère	A
température thermodynamique	kelvin	K
quantité de matière	mole	mol
intensité lumineuse	candela	cd

PRÉFIXES SI

Facteur par lequel l'unité est multipliée	Préfixe	Symbole
$1\,000\,000\,000\,000 = 10^{12}$	téra	T
$1\,000\,000\,000 = 10^{9}$	giga	G
$1\,000\,000 = 10^{6}$	méga	M
$1\,000 = 10^{3}$	kilo	k
$100 = 10^{2}$	hecto	h
$10 = 10^{1}$	déca	da
$0{,}1 = 10^{-1}$	déci	d
$0{,}01 = 10^{-2}$	centi	c
$0{,}001 = 10^{-3}$	milli	m
$0{,}000\,001 = 10^{-6}$	micro	μ
$0{,}000\,000\,001 = 10^{-9}$	nano	n
$0{,}000\,000\,000\,001 = 10^{-12}$	pico	p
$0{,}000\,000\,000\,000\,001 = 10^{-15}$	femto	f
$0{,}000\,000\,000\,000\,000\,001 = 10^{-18}$	atto	a

QUELQUES CONSTANTES UNIVERSELLES

Accélération de la pesanteur	g =	$9{,}806\,65\ \mathrm{m.s^{-2}}$
Charge élémentaire	e =	$(1{,}602\,189\,2 \pm 0{,}000\,0029) \times 10^{-19}\mathrm{C}$
Constante d'Avogadro	N_A =	$(6{,}022\,045 \pm 0{,}000\,0051) \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Constante de Planck	h =	$(6{,}626\,176 \pm 0{,}000\,0054) \times 10^{-34}\ \mathrm{J.s}$
Constante molaire des gaz parfaits	R =	$(8{,}314\,41 \pm 0{,}000\,031)\ \mathrm{J.mol^{-1}.K^{-1}}$
Masse au repos de l'électron	m_e =	$(0{,}910\,953\,4 \pm 0{,}000\,0051) \times 10^{-30}\ \mathrm{kg}$
Masse au repos du proton	m_p =	$(1{,}672\,648\,5 \pm 0{,}000\,0051) \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Masse au repos du neutron	m_n =	$(1{,}674\,954\,3 \pm 0{,}000\,0051) \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Vitesse de la lumière dans le vide	c =	$(2{,}997\,924\,58 \pm 0{,}000\,000\,004) \times 10^{8}\ \mathrm{m.s^{-1}}$
Volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions normales (0 °C et 101,325 kPa)	V_o =	$(22{,}414\,8 \pm 0{,}0031) \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3.mol^{-1}}$

CHIMIE *(3e ÉDITION)*

1. NOMENCLATURE ET STOECHIOMÉTRIE
2. STRUCTURE DE L'ATOME ET PÉRIODICITÉ
3. LIAISON CHIMIQUE
4. MÉTAUX ET NON-MÉTAUX
5. CHIMIE NUCLÉAIRE

130 $ 13.95
396 $12.50

ISBN 2-7617-0343-X
9 782761 703437

CEC
Centre Educatif et Culturel inc.
8101, Boul. Métropolitain, Montréal (Québec) H1J 1J9 Tél.: (514) 351-6010

P7-BRI-911