

---

# Cours de Chimie Minérale Descriptives

---

## MODULE C245 BCG/S4

---

Profs : A. BATAN & M. AZDOUZ

---

Année académique 2017-2018

---

## Chapitre I - Rappels généraux

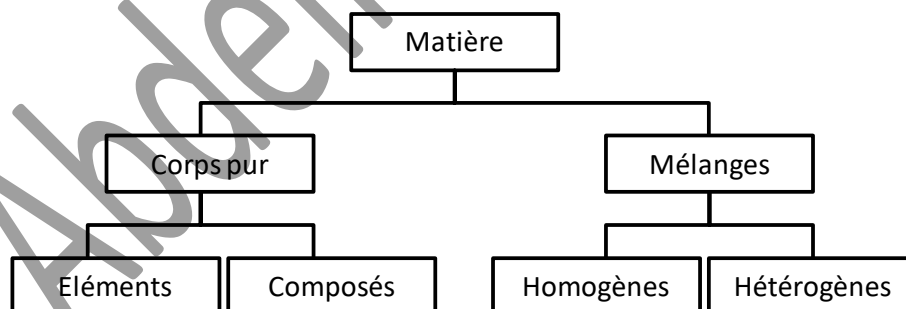
### I-1 Structure de la matière

La matière constituée tous ce qui possède une masse et qui occupe un volume dans l'espace. Elle peut exister sous trois états physiques différents :

- **L'état solide** : possède un volume et une forme définie.
- **L'état liquide** : possède un volume défini mais aucune forme précise, il prend la forme de son contenant.
- **L'état gazeux** : n'a ni volume ni forme définie, il prend le volume et la forme de son contenant.

#### I-1-1 Classification de la matière

Les scientifiques divisent la matière (selon sa composition et ses propriétés) en plusieurs sous catégories. Ils distinguent les corps purs, les mélanges, les éléments et les composés, ainsi que les unités fondamentales qui forment les éléments et les composés, c'est-à-dire les **atomes** et les **molécules**.



- Un **corps pur** est un corps constitué d'une seule sorte d'entité chimique (atome, ion ou molécule). Un corps pur est soit un élément (corps pur simple ex : Cu, Fe, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>...) soit un composé (constitué de plusieurs éléments, exemple : l'eau pure H<sub>2</sub>O)
- Un **mélange** est un corps constitué de plusieurs sortes d'entités chimiques mélangées ensembles. Les mélanges sont soit Homogène (l'eau et le sel...) soit Hétérogène (possède deux ou plusieurs phases distinctes, exemple : l'eau et l'huile...)

## I-1-2 Structure de l'atome

Selon la théorie atomique, l'**atome** est la plus petite partie d'un élément qui peut se combiner chimiquement. Il possède une structure interne, c'est-à-dire qu'il est fait de particules encore plus petites, appelées particules subatomiques (ou élémentaires).

L'atome est constitué de trois sortes de particules élémentaires : les **protons** et les **électrons** et les **neutrons**. C'est une entité électriquement neutre. Il renferme un nombre donné de protons et de neutrons appelés aussi nucléons (constituants du noyau), entourés d'électrons.

La neutralité électrique de l'atome est due à l'égalité du nombre de charges nucléaires (protons) et des électrons. Ce nombre, appelé numéro atomique est désigné par Z. Tous les éléments chimiques sont symbolisés par :  ${}^A_ZX$ .

Dans ce mode de représentation, un atome est défini par :

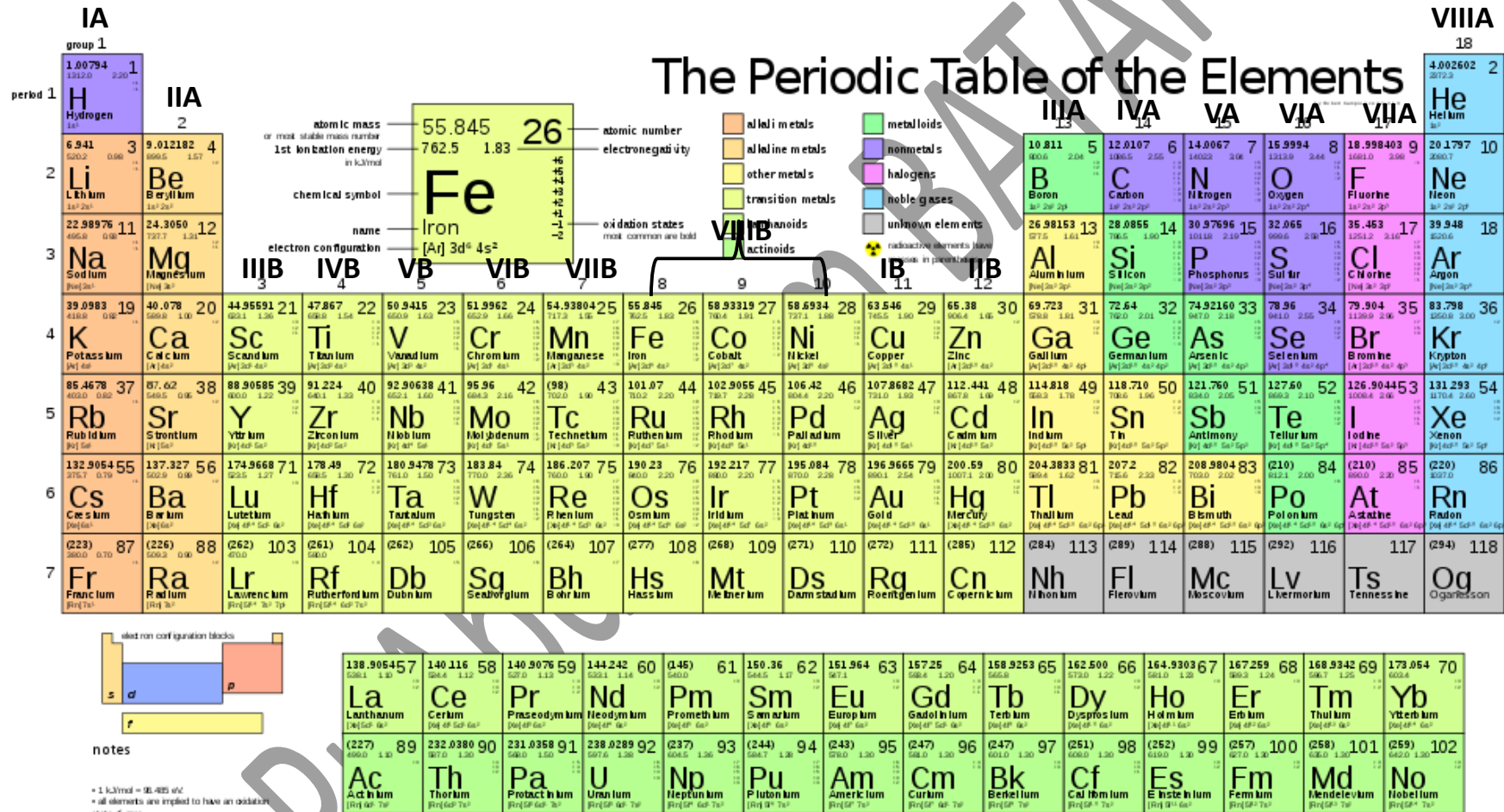
Z : numéro atomique = nombre de protons.

A : nombre de masse ou nombre de nucléons.

## I-2 Etude du tableau périodique

### II-2-1 Classification périodique moderne

Plus de la moitié des éléments connus aujourd'hui ont été découvertes entre 1800 et 1900. Durant cette période, les chimistes remarquèrent que de nombreux éléments présentaient de grandes similitudes entre eux. La découverte d'une périodicité dans les propriétés physiques et chimiques des éléments, ainsi que le besoin d'ordonner la multitude de renseignements sur la structure et les propriétés des éléments, ont mené à la création du **tableau périodique**, un tableau dans lequel sont regroupés les éléments ayant des propriétés chimiques et physiques similaires. La figure ci-dessous montre une version moderne et **récente** du tableau périodique qui se présente sous la forme d'un tableau à **18 colonnes** ou **groupes** et **7 lignes** ou **périodes** et les éléments y sont classés par numéro atomique Z croissant.



On peut regrouper les éléments selon les types de sous-couches en remplissage : les éléments représentatifs (les éléments des groupes IA à VIIA ; ils ont tous des sous-couches s ou p incomplètes), les gaz rares, les métaux de transition, les lanthanides et les actinides :

**Éléments représentatifs**

**Gaz rares**

**Métaux de transition**

**Lanthanides**

**Actinides**

**Éléments représentatifs**

**Gaz rares**

**Métaux de transition**

**Lanthanides**

**Actinides**

La représentation la plus courante est celle où les éléments sont répartis en quatre blocs s, p, d et f.

**Bloc s**

<b>IA</b>		<b>Bloc d</b>										<b>Bloc p</b>						<b>VIIIA</b>
												<b>IIIA</b>	<b>IVA</b>	<b>VA</b>	<b>VIA</b>	<b>VIIA</b>	<b>VIIIA</b>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	

**Bloc f**

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

## II-2-2 Propriétés des blocs s, p, d et f

- Première période : l'hydrogène (H) et l'hélium (He) sont en position à part. l'hydrogène (H, Z=1) n'est pas un alcalin. Il a été placé, au bloc s, avec les alcalins juste pour que le tableau périodique ait une vue esthétique.
- Bloc s** : ce bloc comporte deux colonnes. La colonne **IA** des éléments alcalins de configuration [gaz rare]  $ns^1$  et la colonne **IIA** des éléments alcalino-terreux de configuration [gaz rare]  $ns^2$ . Donc tous les éléments du **bloc s** ont pour configuration [gaz rare]  $ns^x$  avec ( $x = 1, 2$ ). Le césium (Cs, Z=55) et le francium (Fr, Z=87) sont des alcalins liquides du **bloc s**.
- Bloc p** : ce bloc renferme 6 colonnes **IIIA**, **IVA**, **VA**, **VIA**, **VIIA** et la colonne **VIIIA** (famille des gaz rares ou nobles) :
  - Les éléments de la colonne **IIIA** forment la famille du bore, ils sont appelés les **terreux** et leur configuration est [gaz rare]  $ns^2 np^1$ .
  - Les éléments de la colonne **IVA** forment la famille du carbone, ils sont appelés les **carbonyles** et leur configuration est [gaz rare]  $ns^2 np^2$ .
  - Les éléments de la colonne **VA** forment la famille d'azote et leur configuration est [gaz rare]  $ns^2 np^3$ .
  - Les éléments de la colonne **VIA** forment la famille de l'oxygène, ils sont appelés les **chalcogènes** et leur configuration est [gaz rare]  $ns^2 np^4$ .
  - Les éléments de la colonne **VIIA** forment la famille du fluor, ils sont appelés les **halogènes** et leur configuration est [gaz rare]  $ns^2 np^5$ .

- Les éléments de la colonne **VIIIA** forment la famille des gaz rares ou nobles et leur configuration est **[gaz rare] ns<sup>2</sup> np<sup>6</sup>**. Donc tous les éléments du **bloc p** ont pour configuration **[gaz rare] ns<sup>2</sup> np<sup>x</sup> (1 ≤ X ≤ 6)**
  - Il y a 6 gaz rares dans le bloc p : hélium (He, Z=2), néon (Ne, Z=10), argon (Ar, Z=18), Krypton (Kr, Z=36), xénon (Xe, Z=54) et le radon (Rn, Z=86). Il y a aussi 4 autres gaz dans ce même **bloc p** : l'azote (N, Z=7), l'oxygène (O, Z=8), le fluor (F, Z=9) et le chlore (Cl, Z=17).
  - Dans le **bloc p**, il y a deux liquides : le brome (Br, Z=35) et le gallium (Ga, Z=31).
- d) **Bloc d** : Il s'agit des éléments appartenant aux colonnes **IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB** (trois colonnes contenant 9 éléments appelés **ductiles**), **IB et IIB**. Ce bloc contient tous les métaux de transition **d**, trois métaux pauvres dans le groupe **IIB** ainsi qu'un lanthanide et un actinide dans le groupe **IIIB**. Tous les métaux de **transition d** ont la configuration suivant **[gaz rare] ns<sup>2</sup> (n-1) d<sup>x</sup> (1 ≤ X < 10)**.

**Rappel de la définition de l'IUPAC : Un métal de transition est un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique d incomplète, ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique d est incomplète.**

Le **bloc d** contient 4 séries : la série **3d**, la série **4d**, la série **5d** et la série **6d** :

- **Série 3d** : du scandium (Sc, Z=21) au zinc (Zn, Z=30). La configuration des éléments de la **série 3d** est **[Argon]<sub>18</sub> 4s<sup>2</sup>3d<sup>x</sup> (1 ≤ X ≤ 10)**.
- **Série 4d** : du yttrium (Y, Z=39) au cadmium (Cd, Z=48). La configuration des éléments de la **série 4d** est **[Krypton]<sub>36</sub> 5s<sup>2</sup>4d<sup>x</sup> (1 ≤ X ≤ 10)**.
- **Série 5d** : du lutécium (Lu, Z=71) au mercure (Hg, Z=80). La configuration des éléments de la **série 5d** est **[Xénon]<sub>54</sub> 6s<sup>2</sup>4f<sup>14</sup>5d<sup>x</sup> (1 ≤ X ≤ 10)**.
- **Série 6d** : du lawrencium (Lr, Z=103) au copernicium (Cn, Z=112). La configuration des éléments de la **série 6d** est **[Radon]<sub>86</sub> 7s<sup>2</sup>5f<sup>14</sup>6d<sup>x</sup> (1 ≤ X ≤ 10)**.

### Remarques

- Dans les trois séries, 3d, 4d et 5d, sont groupés trois colonnes notées **VIIB** ; on les appelle les ductiles ou les triades (éléments ayant des propriétés physiques et chimiques semblables. Ces éléments sont :

Fe, Co, Ni

Ru, Rh, Pd

Os, Ir, Pt

- Le groupe **IIB** s'apparente plutôt au groupe **IIA** des alcalino-terreux qu'aux métaux de transition **d**. La configuration électronique externe des éléments de groupe **IIB** est la même que celle des alcalino-terreux : **ns<sup>2</sup>**. Les trois éléments du groupe **IIB** (zinc (Zn, Z=30), cadmium (Cd, Z=48), mercure (Hg, Z=80, liquide)) ont des points de fusion bas

par rapport à ceux des métaux de transition **d**. Contrairement aux autres éléments du groupe IIB, le copernicium pourrait s'agir d'un métal de transition car le cation  $Cn^{2+}$  aurait ainsi la configuration  $[Rn] 7s^2 6d^8 5f^{14}$ .

**e) Bloc f :** ce bloc contient deux séries. Il s'agit des lanthanides et des actinides.

- La **série des lanthanides** : du lanthane (La, Z=57) au ytterbium (Lu, Z=70). Leur configuration électronique théorique selon KLECHKOWSKY est  $[Xe]_{54} 6s^2 5d^1 4f^X$  ( $0 \leq X \leq 14$ ). La configuration électronique idéale est  $[Xe]_{54} 6s^2 5d^1 4f^X$  ( $0 \leq X \leq 14$ ).
- La **série des actinides** : du l'actinium (Ac, Z=89) au nobélium (No, Z=102). Leur configuration électronique théorique selon KLECHKOWSKY est  $[Rn]_{86} 7s^2 6d^0 \text{ ou } 1 \text{ ou } 2 5f^X$  ( $0 \leq X \leq 14$ ). La configuration électronique idéale est  $[Rn]_{86} 7s^2 6d^1 5f^X$  ( $0 \leq X \leq 14$ ).

Le degré d'oxydation le plus fréquent des lanthanides et des actinides est **+III**, d'après leur configuration électronique idéale.

### I-3 Propriétés des éléments

#### I-3-1 La charge nucléaire effective

Les électrons situés près du noyau forment en quelque sorte un écran entre les électrons des couches périphériques et le noyau : la présence de ces électrons a pour effet de réduire l'attraction électrostatique entre les protons et les électrons périphériques. De plus, la force répulsive qui s'exerce entre les électrons eux-mêmes atténue également la force d'attraction du noyau. Le concept de charge nucléaire effective permet d'expliquer comment l'effet écran influe sur les propriétés périodiques.

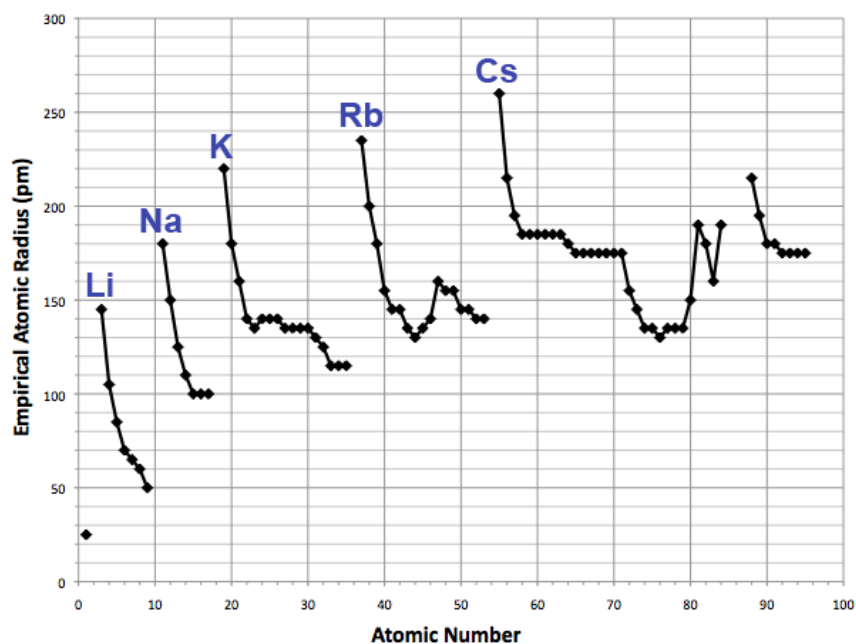
#### I-3-2 Rayons atomiques: taille des atomes

Plusieurs propriétés physiques, dont la masse volumique, le point de fusion et le point d'ébullition, sont reliées à la taille des atomes. Pour les cristaux métalliques on déduit facilement le rayon atomique du paramètre de la maille cristalline dans les structures compactes. Dans le cas d'atomes identiques liés par liaison covalente dans des molécules diatomiques homonucléaires (O-O), le rayon atomique ( $r_{at}$ ) est considéré comme la moitié de la distance interatomique.

Dans une période,  $r_{at}$  décroît quand Z croît : en effet, la charge du noyau qui augmente l'emporte sur le léger effet d'écran qui augmente un peu suite à l'ajout d'électrons supplémentaires.

Dans une colonne,  $r_{at}$  croît avec Z, comme le laisse prévoir l'addition d'une couche complète lorsqu'on passe d'un élément à un autre.



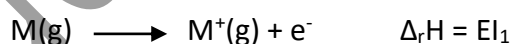


Un cation a un plus petit rayon que celui de l'atome correspondant, et un anion a à l'inverse un rayon plus gros.

### I-3-3 L'énergie d'ionisation

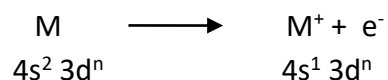
L'énergie de première ionisation  $E_{I_1}$  ou le potentiel d'ionisation d'un atome est l'énergie minimale à fournir pour arracher un électron à l'atome gazeux dans son état fondamental :

La réaction d'ionisation de l'atome M s'écrit :

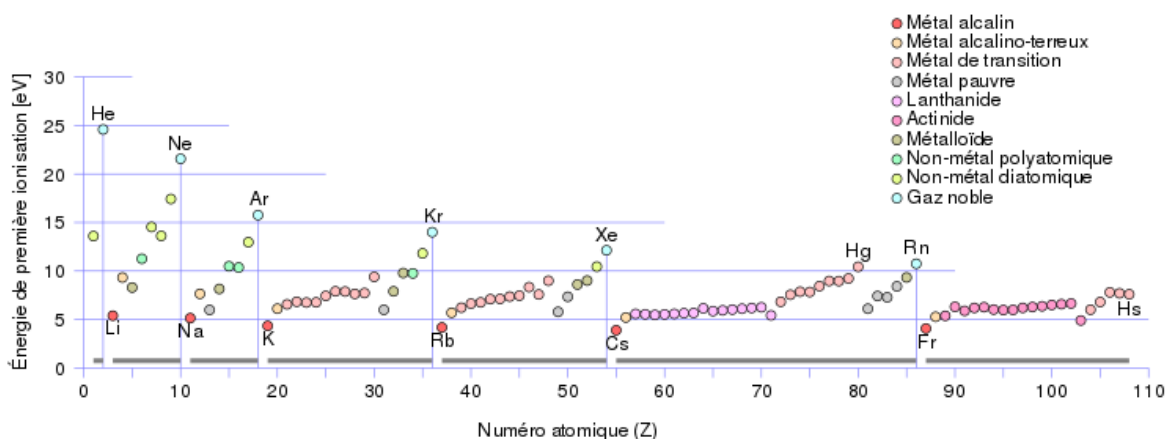


L'électron arraché appartient à l'orbitale la plus haute en énergie qui est presque toujours la dernière sous-couche occupée à l'état fondamental.

Exception : métal de transition



L'énergie  $E_{I_1}$  augmente à peu près régulièrement de la gauche vers la droite au cours d'une même période et du bas vers le haut à l'intérieur d'une même colonne. Cette énergie est toujours **positive**. Les maxima correspondent aux gaz rares et les minima aux alcalins.



Cependant de légères irrégularités apparaissent dans la variation de  $E_1$  :

- l'abaissement de  $E_1$  observé en passant de la colonne **IIA** à la colonne **IIIA** correspond au fait que l'ionisation résulte du départ d'un électron d'une sous-couche **ns** pour la colonne **IIA** et d'une sous-couche **np**, moins stable, pour la colonne **IIIA** ;
- l'abaissement de  $E_1$  entre les colonnes **VA** et **VIA** s'explique par le fait que, lorsqu'on arrache un électron à un élément de la colonne **VIA**, on obtient une sous-couche à moitié remplie avec un spin plus élevé qu'à l'état fondamental, donc plus stable.

Les énergies de deuxième, troisième..., ionisation augmentent au fur et à mesure que le nombre d'électrons arrachés s'accroît.

### I-3-4 L'affinité électronique (AE)

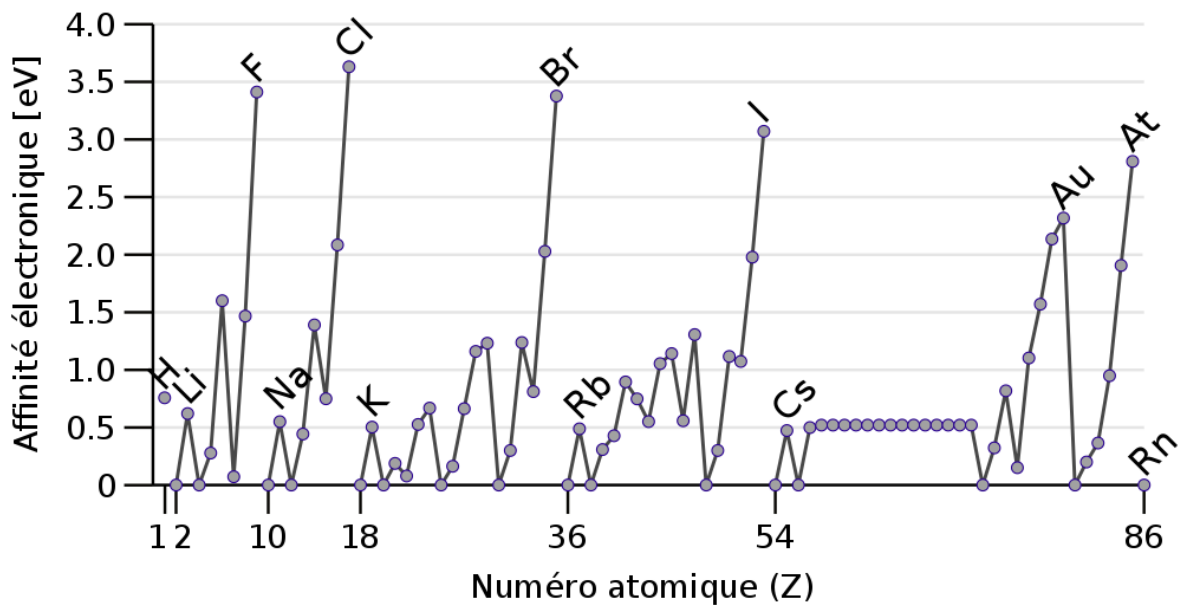
L'affinité électronique AE d'un élément est l'inverse négatif de l'énergie échangée lorsqu'un électron est ajouté à un atome pour donner l'anion gazeux correspondant.



Ce sont les éléments des halogènes qui ont les valeurs de l'affinité électronique les plus élevées, car les ions halogènes formés sont isoélectroniques des gaz rares qui suivent l'halogène dans la classification. L' $AE_1$  est quasi nulle pour Be, Mg, Ca, Mn, Zn, Ba, Cd, Hg. Elle est pratiquement nulle pour N, nulle pour les gaz rares.

Une exception existe cependant pour le fluor : en effet, F a une affinité électronique inférieure à celle du chlore, N a une affinité électronique inférieure à P, et O a une affinité électronique inférieure à S ; ceci s'explique par le volume plus petit des éléments de la 2<sup>ème</sup> période qui entraîne une augmentation de la répulsion inter-électronique.

L'affinité électronique augmente dans une période de la gauche vers la droite, mais reste à peu près constante dans un groupe.



### I-3-5 L'électronégativité

C'est une grandeur énergétique qui caractérise la tendance d'un élément à acquérir un électron : c'est ce qu'on appelle le caractère oxydant ou réducteur en chimie. Plusieurs échelles existent pour définir cette grandeur :

- **Echelle de Mulliken** : l'électronégativité est définie à partir de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique :

$$E_M (\text{eV atome}^{-1}) = 1/2[EI_1(M) + AE_1(M)] \times (1/3,15)$$

- **Echelle de Pauling** : Elle est basée sur des données thermodynamiques : les énergies de liaisons  $E$ .

$$\sqrt{\Delta} = \sqrt{E(A-B)_g - \sqrt{E(A-A)_g \cdot E(B-B)_g}} \text{ en } (\text{kJ.mole}^{-1})^{1/2}$$

$$E_p(A) - E_p(B) = 0.102 \sqrt{E(A-B)_g - \sqrt{E(A-A)_g \cdot E(B-B)_g}}$$

$$E_p(A) - E_p(B) = 0.102 \sqrt{\Delta}. \quad E_p(A) \text{ et } E_p(B) \text{ en } (\text{eV atome}^{-1})^{1/2}; \Delta \text{ en } (\text{kJ.mole}^{-1}).$$

$$1 (\text{eV atome}^{-1}) = 96,48 (\text{kJ.mole}^{-1})$$

Comme origine de l'échelle, Pauling choisit  $E_p(\text{F}) = 3,98$ .

Dans le tableau périodique, l'électronégativité croît de gauche à droite dans une ligne et de bas en haut dans une colonne.

**Remarques**

- 1- Les électrons de la liaison sont attirés par l'atome le plus électronégatif.
- 2- Les éléments les plus électronégatifs sont situés en haut et à droite de la classification des éléments, les éléments les moins électronégatifs en bas et à gauche.

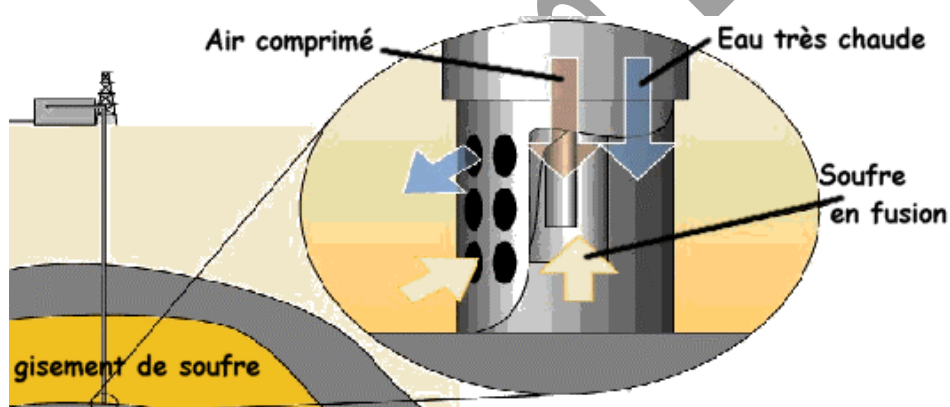
Pr Abdelkrim BATAN

## Chapitre II - Le soufre et la synthèse de l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### II-1 Le soufre

Le soufre, solide de couleur jaune, est largement présent dans les minerais de sulfures, parmi lesquels on trouve la galène (PbS), l'argentite (Ag<sub>2</sub>S), le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), les pyrites (FeS<sub>2</sub>), Le blende (ZnS), le cinabre (HgS) et les sulfates (anhydrite ou gypse CaSO<sub>4</sub>). On le rencontre aussi en dépôts de l'élément natif (soufre brut) formés par l'action de bactéries sur H<sub>2</sub>S.

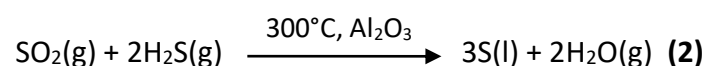
Le soufre natif est extrait par le **procédé Frasch** qui utilise le bas point de fusion du soufre et sa faible densité. Dans ce procédé, de l'eau à 165°C environ et sous pression est injectée dans le tube extérieur d'un ensemble de trois tubes concentriques pour faire fondre le soufre retenu dans les couches profondes de roches. De l'air comprimé est injecté dans le tube central pour obliger le mélange moussant de soufre, d'air et de l'eau chaude à remonter par le tube intermédiaire.



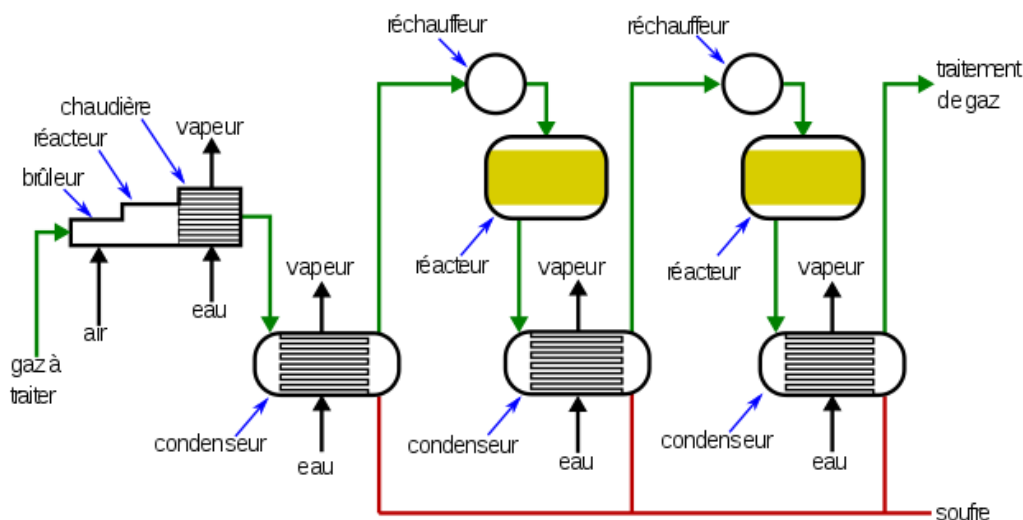
Le soufre étant un sous-produit de nombreux procédés métallurgiques (en particulier l'extraction du cuivre de ses minerais sulfurés) et devant également être éliminé des pétroles riches en soufre, la récupération du soufre à partir de ces sources est entrain de remplacer l'extraction du soufre natif. Dans le **procédé Claus**, qui est une autre méthode de récupération importante de soufre, une partie de H<sub>2</sub>S présent dans le pétrole et les gaz naturels est d'abord oxydé en dioxyde de soufre :



Puis le reste de l'hydrogène sulfuré est oxydé par réaction avec SO<sub>2</sub> :



## Schéma du procédé Claus



L'hydrogène sulfuré est introduit dans les brûleurs du four servant de chaudière à vapeur. La quantité d'air introduite dans le four est celle nécessaire pour transformer 1/3 de l'hydrogène sulfuré en dioxyde de soufre selon la réaction **(1)**. La température atteint alors 1100°C dans la chambre de combustion.

Le mélange de gaz à 1100°C, issu des brûleurs, est refroidi jusqu'à 300 °C dans le four, par de l'eau qui est transformée en vapeur d'eau à 12 bars. Les 2/3 de l'hydrogène sulfuré restant réagissent alors selon la réaction **(2)** avec un taux de conversion en soufre de **55%**.

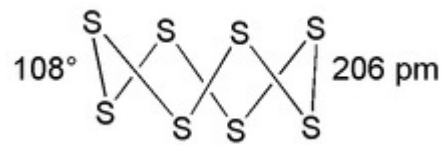
A la sortie du four, les gaz sont à nouveau refroidis par de l'eau dans un condenseur, ce qui provoque la séparation du soufre liquide à la partie inférieure et permet la production de vapeur d'eau à 5 bars.

Les gaz sont ensuite envoyés dans une série de réacteurs catalytiques pour en parfaire la conversion, à la température de 300°C selon la réaction **(2)**, à l'aide d'un catalyseur à base d'alumine activée. On obtient ainsi par ce procédé du soufre liquide de **99,95%** de pureté.

Les gaz effluents sont envoyés vers une unité de traitement de gaz résiduels dont le but est d'abaisser la teneur de ces gaz en produits soufrés (H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub>). Ce dernier traitement, outre une production supplémentaire de soufre, permet de diminuer la pollution atmosphérique aux alentours de l'usine.

Le soufre est utilisé dans la fabrication des allumettes et de la poudre à canon. On en fait des médicaments (laxatifs), du caoutchouc, des colorants, des pesticides et insecticides. Il intervient également dans la synthèse de l'acide sulfurique, qui est la substance la plus importante de l'industrie chimique.

Par analogie avec le dioxygène, on pourrait imaginer une molécule diatomique S<sub>2</sub>. Le soufre existe en effet à l'état gazeux, mais les formes ordinaires du soufre, solides à température ambiante, sont basées sur différents arrangements cristallins de **cycles S<sub>8</sub>** formant un "cycle-couronne ou cyclooctasoufre" :



La principale différence entre le soufre et l'oxygène, notamment l'existence de l'OA d, permet à cet élément d'avoir plusieurs degrés d'oxydation, allant de  $-II$  à  $+VI$ , ce qui donne naissance à une grande variété de composés.

## II-2 Propriétés physiques et variétés allotropiques

### a) Transitions de phases du soufre

À pression atmosphérique, le soufre solide existe sous deux phases cristallines différentes :

- la phase dite  $\alpha$ , de basse température, de couleur jaune clair, cristallisant dans le système orthorhombique et formant des cristaux en forme de plaquettes ou de prismes assez massifs ;
- la forme dite  $\beta$ , de haute température, de couleur jaune assez foncé, cristallisant dans le système monoclinique et formant des cristaux en aiguilles.

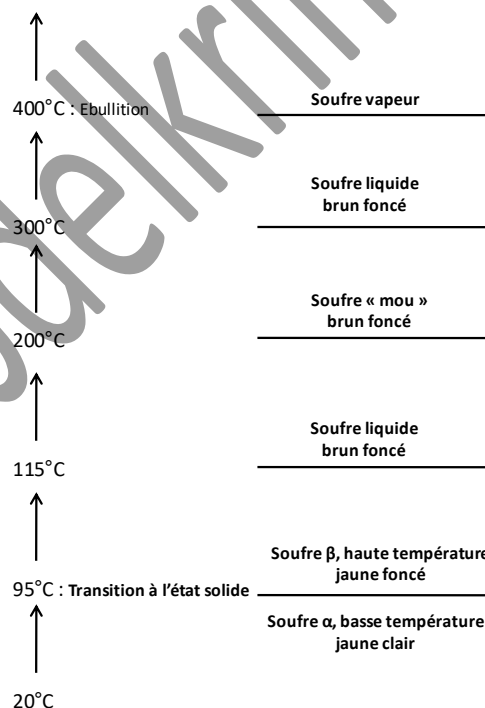
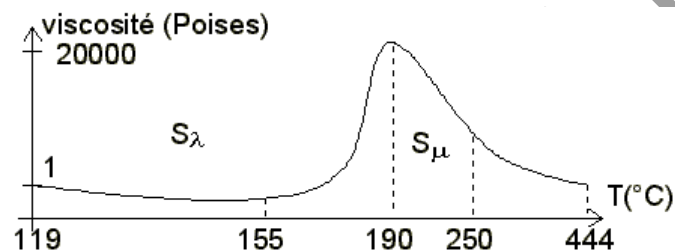


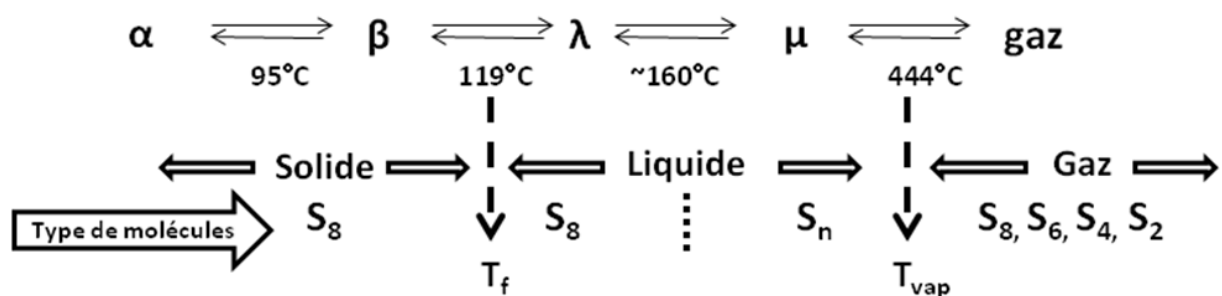
Diagramme de phases du soufre à pression atmosphérique.

La transition de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  se fait à environ  $95^\circ\text{C}$ , alors que le soufre fond aux environs de  $115^\circ\text{C}$  (ces deux valeurs correspondent à une pression de 1 atmosphère). La fusion du soufre donne un liquide brun foncé, très fluide à la température de  $115^\circ\text{C}$ . Si on continue à chauffer, vers  $200^\circ\text{C}$ , ce soufre très fluide devient pâteux. On appelle cette nouvelle variété du "soufre mou". Ce soufre mou résulte de la polymérisation des atomes, et est constitué de macromolécules -S-S-S-. À partir de  $300^\circ\text{C}$ , il redevient très fluide, pour bouillir vers  $400^\circ\text{C}$ . Si on refroidit du soufre liquide initialement à  $400^\circ\text{C}$ , on observe les mêmes transitions, dans l'ordre inverse. En particulier, le soufre liquide devient soufre mou à partir de  $300^\circ\text{C}$ , puis devient fluide vers  $200^\circ\text{C}$ , pour cristalliser à  $115^\circ\text{C}$ . Il cristallise toujours la forme  $\beta$ , de haute température. En se refroidissant, ce soufre  $\beta$  va devenir soufre  $\alpha$ .



La viscosité du soufre liquide diminue si on le chauffe de  $119^\circ\text{C}$  jusqu'à  $155^\circ\text{C}$ . C'est le soufre  $\lambda$ , formé, comme les deux phases solides précédentes, de molécules  $S_8$  cycliques.

Si la température dépasse  $160^\circ\text{C}$ , le liquide devient de plus en plus visqueux. Le maximum de viscosité est atteint à  $190^\circ\text{C}$  : c'est le soufre  $\mu$ , formé de chaînes (macromolécules linéaires)  $S_n$  obtenues par rupture des cycles  $S_8$  et liaison bout-à-bout des fragments obtenus. Les chaînes se disloquent ensuite sous l'effet de l'agitation thermique. On obtient finalement un liquide brun formé essentiellement (vers  $450^\circ\text{C}$ ) de molécules  $S_2$  paramagnétiques, et encore de quelques molécules  $S_8$ ,  $S_6$  et  $S_4$ . Au-delà de  $700^\circ\text{C}$ , il ne reste plus dans le gaz que des molécules  $S_2$ . Si à  $250^\circ\text{C}$ , on trempe le  $S_\mu$  (liquide à cette température) dans de l'eau froide, on obtient des cordes de "soufre mou". C'est un polymère qui se transforme lentement en  $S_\alpha$ .





Le soufre possède la tendance à former des chaînes -S-S- éventuellement refermées en cycles, tendance qui n'existe pas pour l'oxygène. Ce phénomène, appelé **caténation**.

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

### Remarque

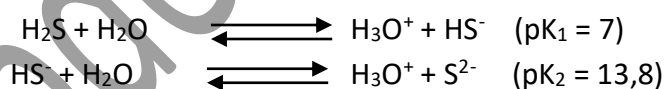
- Bien que le soufre n'existe pas à l'état monoatomique, le corps simple sera noté S, en particulier dans l'écriture des équations des réactions chimiques.

## II-3 Les composés du soufre

### a) Les sulfures

Le soufre forme avec les métaux des sulfures polymériques ou ioniques. Les sulfures ioniques, analogues aux oxydes de même type (c.à.d. contenant l'ion  $S^{2-}$ ), sont prédominants, mais il existe aussi des polysulfures.

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



A l'état gazeux, il est extrêmement toxique (comparable à HCN).

- Le **disulfure d'hydrogène ( $H_2S_2$ )**, analogue de  $H_2O_2$ , n'est pourtant pas un oxydant fort, sa demi-réaction est :

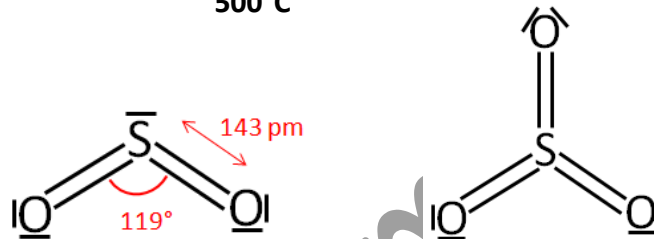
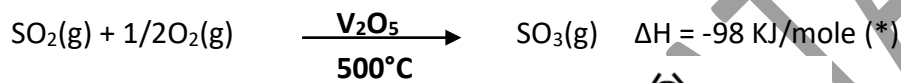
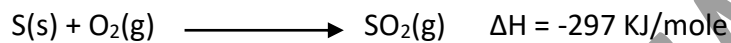


Des **polysulfanes ( $H_2S_n$ )**, avec  $n = 2$  à  $8$ , ont été préparés. Ce sont des liquides assez réactifs, quoique beaucoup plus stables que d'éventuels analogues oxygénés.

## b) Les oxydes de soufre

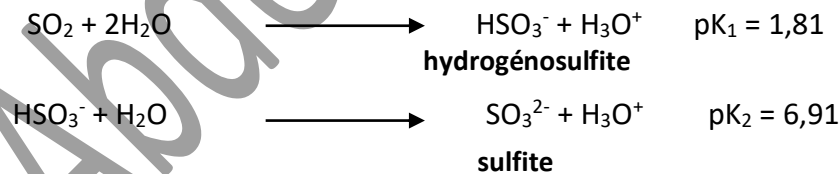
Théoriquement, on pourrait s'attendre à une série de composés aux degrés d'oxydation (D.O.) variant de -II à +VI.

**S<sub>2</sub>O** et **SO** existent mais sont instables (ils se décomposent respectivement en quelques jours, et moins d'une seconde). Les oxydes de soufre les plus significatifs sont **SO<sub>2</sub>** (anhydride sulfureux, D.O. +IV) et **SO<sub>3</sub>** (anhydride sulfurique, D.O. +VI). La combustion du soufre s'arrête normalement à SO<sub>2</sub>; en présence d'un catalyseur (fil de platine, oxyde de vanadium), il est possible d'oxyder SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> par le dioxygène.

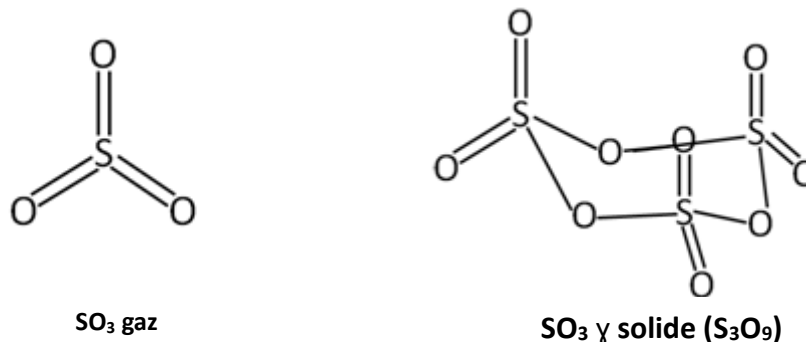


**NB :** La réaction (\*) constitue une étape très importante dans la synthèse de l'acide sulfurique.

**SO<sub>2</sub>** est un acide très soluble dans l'eau (comportement voisin de CO<sub>2</sub>), sa dissolution dans l'eau conduit aux équilibres suivants :



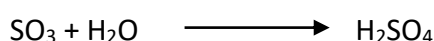
**SO<sub>3</sub>** est monomérique à l'état gazeux; à l'état solide, la forme principale est le SO<sub>3</sub> γ, en fait un trimère cyclique dont la formule devrait s'écrire S<sub>3</sub>O<sub>9</sub> :



Les températures de changement d'états pour  $\text{SO}_3$  (trioxyde de soufre) sont très proches de l'ambiante. En effet,  $T_f = 16,8^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{éb}} = 44,5^\circ\text{C}$ , ce qui signifie qu'on peut aisément observer les trois états solide-liquide-gaz.

### Quelques propriétés intéressantes du trioxyde de soufre :

- Le degré d'oxydation élevé de S dans le trioxyde de soufre ( $\text{SO}_3$ ) en fait un oxydant puissant.
- C'est un oxydant tellement acide qu'il réagit sur l'eau pour donner l'acide sulfurique :



- Il est encore plus soluble dans les solutions concentrées d'acide sulfurique. Le mélange obtenu, appelé **oléum**, possède d'excellentes propriétés sulfonates interprétées par la présence d'ions  $\text{HSO}_3^+$ .

Exemple : sulfonation du benzène

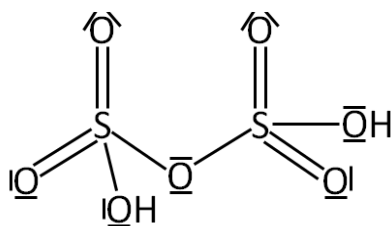


### c) Les oxacides du soufre

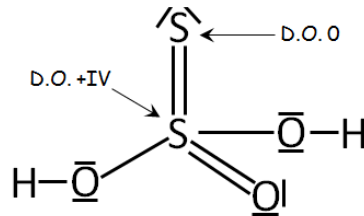
Les acides sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , D.O. +VI) et sulfureux ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ , D.O. +IV) sont bien connus.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est l'acide fort le plus largement utilisé dans l'industrie.  $\text{H}_2\text{SO}_3$  n'existe pas à l'état pur, mais ses sels, les sulfites, sont répandus. Les hydrogénosulfates et hydrogénosulfites sont aussi fréquents.

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

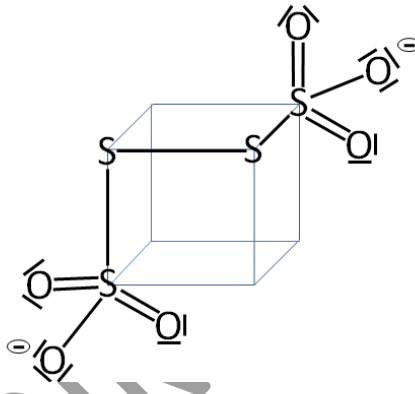
- Il existe des oxacides de soufre polymériques, notamment l'acide disulfurique  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (D.O. +VI) :



- Il y a aussi des acides présentant plusieurs atomes de soufre à des degrés d'oxydation différents comme l'acide thiosulfurique  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  et son anion thiosulfate  $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$  et les acides polythioniques  $\text{H}_2\text{S}_{n+2}\text{O}_6$ .

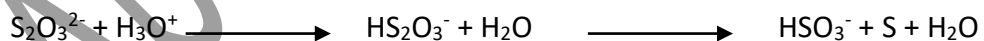


Les acides polythioniques peuvent être vus comme des chaînes polysulfures oxydées aux deux extrémités. A titre d'exemple, la structure de l'ion tétrathionate  $(\text{S}_4\text{O}_6)^{2-}$  est illustrée ci-dessous :

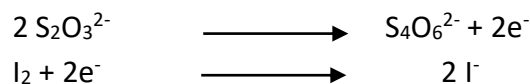


### Remarque

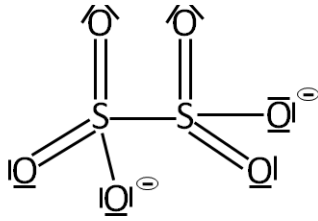
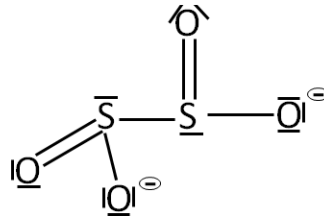
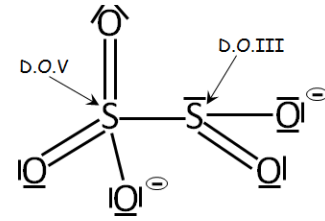
- Une solution thiosulfate n'est stable qu'à  $\text{pH} > 4,6$ .
- En milieu acide, l'ion thiosulfate donne l'ion hydrogénosulfite  $\text{HSO}_3^-$  et du soufre :



- Les solutions d'ions thiosulfates ont des propriétés réductrices utilisées en particulier pour doser les solutions d'iode :



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

 $(S_2O_6)^{2-}$  ion dithionate $(S_2O_4)^{2-}$  ion dithionite $(S_2O_5)^{2-}$  ion disulfite

#### II-4 Synthèse de l'acide sulfurique : $H_2SO_4$

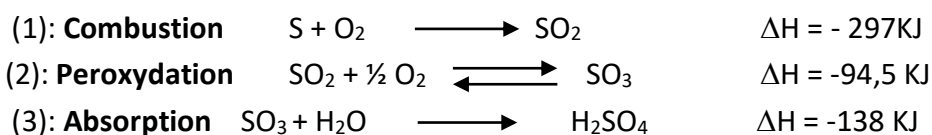
L'acide sulfurique est l'un des produits chimiques industriels les plus importants. Sa synthèse est opérée à partir du soufre sous toutes ses formes par le **procédé de contact**. Ce procédé est basé sur la peroxydation du  $SO_2$  en  $SO_3$  par l'oxygène, suivi de l'absorption de  $SO_3$  par l'eau pour former l'acide sulfurique. Le processus se déroule en trois étapes.

Dans la première, le soufre, fondu et filtré, est pulvérisé dans une chambre de combustion dans laquelle est également introduit de l'air préalablement séché dans une colonne arrosée à l'acide sulfurique. L'air est introduit en excès de façon à limiter la température de combustion à  $1100^\circ C$  maximum et à fournir tout ou une partie de l'oxygène nécessaire à l'oxydation du  $SO_2$  en  $SO_3$ . Le gaz de combustion est refroidi à  $430^\circ C$  environ dans une chaudière à récupération produisant de la vapeur à 18 bars minimum.

La réaction de peroxydation du dioxyde de soufre (deuxième étape) est un cas classique de réaction en phase gazeuse. Cette réaction est très exothermique et s'accompagne d'une contraction de volume. Une augmentation de la pression et une température peu élevée doivent favoriser la formation du trioxyde de soufre. Cependant, pour des raisons économiques et pratiques, la pression n'est guère élevée (quelques dixièmes de bars), juste assez pour vaincre les pertes de charge et la température se situe aux alentours de  $450^\circ C$ . Afin d'améliorer la cinétique, on utilise plusieurs lits successifs de catalyseurs à base de vanadium ( $V_2O_5$ ).

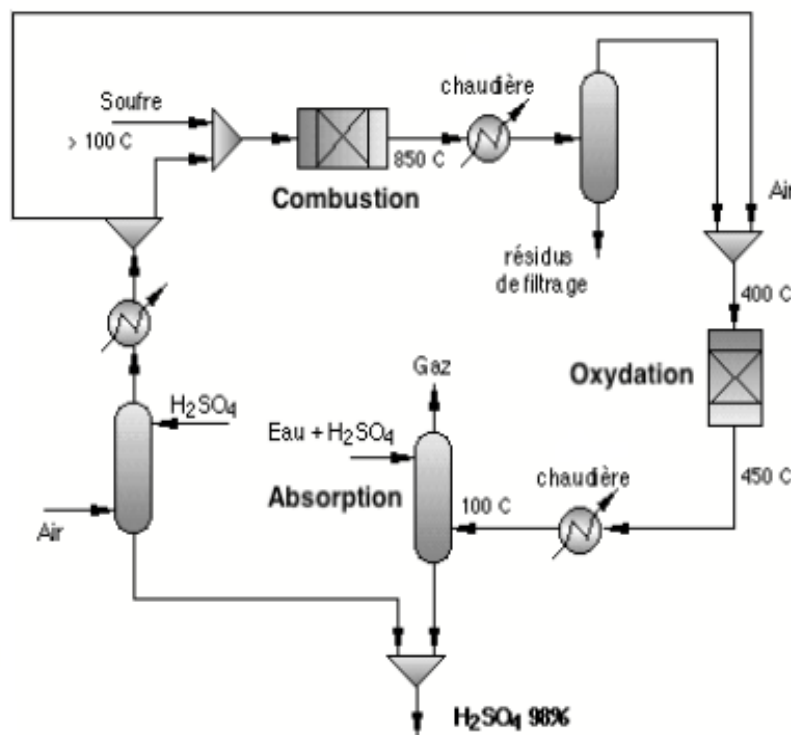
L'absorption du  $SO_3$ , qui constitue la 3<sup>ème</sup> étape, se fait dans des grandes tours avec de l'eau et de l'acide sulfurique concentré car la présence de celui-ci améliore le rendement. Les tours sont refroidies pour favoriser la réaction d'absorption, celle-ci étant plus grande à température peu élevée.

La fabrication industrielle de l'acide sulfurique peut donc se résumer comme suite :



Toutes ces réactions sont des réactions d'oxydation.

La figure suivante représente un schéma général succinct du procédé montrant les grandes lignes, sans pour autant trop entrer dans les détails.



Pour une question environnementale, les procédés de fabrication de l'acide sulfurique doivent veiller à soigner l'émission des gaz dans l'atmosphère car ceux-ci peuvent contenir du  $\text{SO}_2$  et du  $\text{SO}_3$  très toxiques. Les oxydes de soufre ont une couleur blanche épaisse et une forte odeur plutôt nauséabonde. Le taux d'oxydes de soufre actuellement admis dans les gaz à rejeter, est d'environ 100 ppm.

### II-5 Propriétés physico-chimiques de $\text{H}_2\text{SO}_4$

L'acide sulfurique est un liquide incolore, visqueux et très peu volatile. C'est un acide très dangereux, probablement le plus dangereux, très hygroscopique (il absorbe même l'eau de l'atmosphère) et très corrosif. Il contient du soufre présent sous forme de  $\text{SO}_3$  combiné avec de l'eau.

#### Quelques propriétés

Formule :  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Masse moléculaire : 98 g/mole

Totalement soluble dans l'eau

$\rho = 1,83 \text{ g.cm}^{-3}$  à  $T = 20^\circ\text{C}$  et à  $P = 1 \text{ bar}$

$T_b = 270 \text{ C}$  (il se décompose)

$\rho = 1,81 \text{ g.cm}^{-3}$  à la température d'ébullition

$T_f = 10^\circ\text{C}$

$\Delta H_f^\circ = -746,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

La formation d'acide sulfurique est vraiment très exothermique.

## II-6 Principales utilisations de $H_2SO_4$

Les applications de l'acide sulfurique dans l'industrie sont nombreuses et diverses car le soufre intervient dans de nombreuses fabrications. Comme domaines d'utilisation, on peut citer:

- les engrais minéraux (superphosphate),
- la préparation des métaux,
- le raffinage du pétrole,
- les détergents, les insecticides et fongicides,
- les colorants,
- les tissus,
- les matières plastiques,
- les explosifs,
- etc.

Pr Abdelkrim BATAN

## Chapitre III- L'azote, synthèse de l'ammoniac et de l'acide nitrique

### III-1 Généralités

L'azote, principal constituant de l'air, est un élément remarquable. La force considérable de la liaison dans la molécule  $N_2$  ( $E_I = 946 \text{ kJ/mole}$ ,  $14,5 \text{ eV}$ ) le rend presque aussi inerte que les gaz rares. Cette inertie est, en particulier, responsable de l'impossibilité de la plupart des végétaux d'assimiler directement le  $N_2$  atmosphérique à l'exception des légumineuses qui possèdent au niveau de leurs racines des nodosités contenant des bactéries capables de transformer le  $N_2$  en ammoniac. Cependant il a une chimie riche et intéressante parce qu'on peut le combiner avec d'autres éléments. On obtient l'azote par distillation fractionnée de l'air liquide.

La principale utilisation de l'azote est la synthèse de l'ammoniac par le **procédé Haber** dont il est le produit de départ. C'est le principal point de départ pour fixer l'élément, c'est-à-dire pour le combiner avec d'autres éléments (comme dans  $NH_3$ ). Une fois fixé, l'azote peut entrer dans d'autres composés, tel que l'acide nitrique, les engrais, les explosifs, les plastiques, il peut être utilisé par les plantes dans leur métabolisme.

L'azote fait partie des éléments de la colonne VA. Il est le seul élément de cette famille à donner un corps simple gazeux dans les conditions ambiantes.

### III-2 Propriétés physiques

- Gaz incolore
- Se liquéfie à  $-196 \text{ °C}$  (sous  $P = 1 \text{ bar}$ )
- Se solidifie à  $-210 \text{ °C}$ .

L'azote a un caractère nettement différent des éléments de son groupe. Il forme des composés essentiellement trivalents puisque l'atome possède 3 électrons célibataires, et par fois tétravalents lorsqu'une quatrième liaison pourra se faire par l'intermédiaire du doublet d'électron restant. En revanche, pour les autres éléments de la colonne VA, la présence de la sous-couche d ( $n \geq 3$ ) permet d'observer des valences plus élevées.

L'azote conduit principalement à des composés covalents et présente une énergie d'ionisation élevée ( $14,5 \text{ eV}$ ) qui s'explique par la structure électronique de N qui est une sous-couche p à moitié remplie donc particulièrement stable.

### III-3 Les composés chimiques de l'azote

#### III-3-1 Composés hydrogénés et halogénés

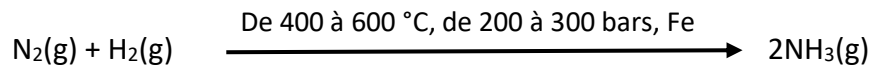
##### III-3-1-1 Ammoniac

Le procédé Haber-Bosch de synthèse de l'ammoniac est le début de la chaîne industrielle de l'azote.



### Le principe général

La synthèse de l'ammoniac est réalisée par réaction directe entre le dihydrogène et le diazote, en présence d'un catalyseur de fer selon :

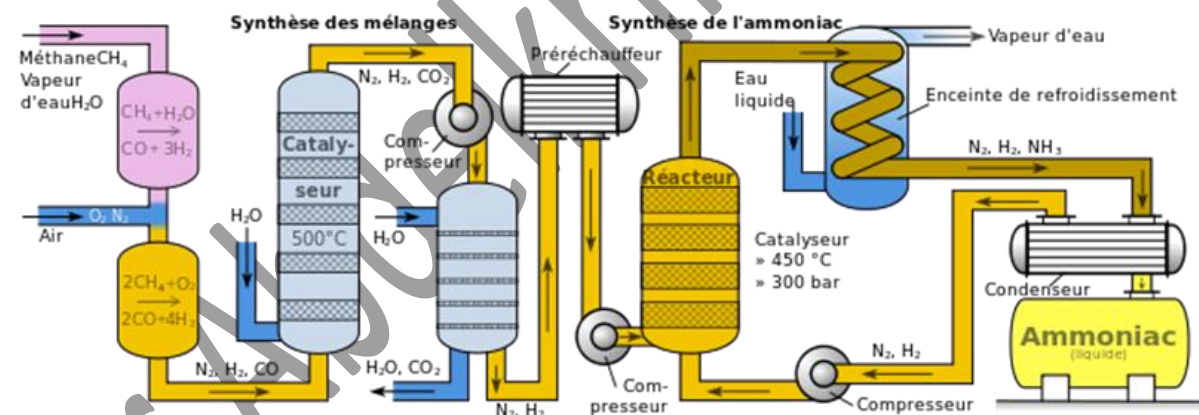


L'azote utilisé pour cette synthèse provient de l'atmosphère et l'hydrogène provient des réactions de reformage et de synthèse du gaz à l'eau.

Le procédé doit respecter les contraintes suivantes :

- 1- On opère à des pressions élevées (200 à 300 bars) et une température de l'ordre de 500°C, cette température étant une température de compromis.
- 2- On fait de plus réagir le diazote et le dihydrogène dans des proportions stoechiométriques. Le diazote provient de l'air. Le dihydrogène est produit par reformage du méthane (ou d'autres hydrocarbures plus lourds) par la vapeur d'eau.
- 3- Il est nécessaire de limiter la présence de gaz inertes dans le réacteur afin d'améliorer le rendement de la réaction.
- 4- Il faut de plus éliminer toute trace de CO et CO<sub>2</sub> afin d'éviter notamment la désactivation du catalyseur de la synthèse d'ammoniac.

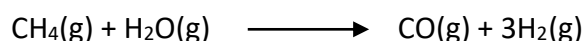
Le procédé industriel de Haber-Bosch répond aux différentes contraintes évoquées ci-dessus. Un schéma de principe, simplifié, est donné ci-dessous.



### Etude des différentes étapes

#### Etape 1 : reformage, production de H<sub>2</sub> par reformage du méthane

##### Le reformage primaire :



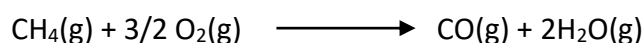
Lors de ce reformage primaire, une réaction parasite de cokage peut se produire, selon :



En pratique, on travaille à une pression de 25 à 30 bars. À la température de travail, la conversion du méthane est d'environ 90%. Il faut donc une étape supplémentaire pour brûler le méthane restant.

### **Le reformage secondaire :**

Les gaz en sortie du réacteur de reformage primaire sont mélangés à de l'air (de débit variable). Il y a alors oxydation du méthane selon :



La température des gaz est de l'ordre de 1000°C et le mélange gazeux contient moins de 0,5% de méthane.

### **Etape 2 : purification du mélange**

Il est indispensable de purifier le mélange gazeux en CO et CO<sub>2</sub>. La purification est réalisée en trois étapes.

#### **Conversion du monoxyde de carbone**

Le mélange gazeux issu du reformage secondaire est refroidi par passage dans une chaudière, à une température d'environ 500°C, condition acceptable pour la conversion de CO, selon la réaction :



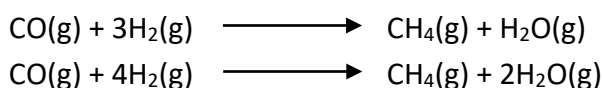
#### **Décarbonatation**

La décarbonatation repose sur l'absorption de gaz dans une solution liquide. Le mélange gazeux passe à nouveau dans une chaudière de refroidissement puis est dissous dans une solution de soude ou de carbonate de sodium.

#### **Méthanisation**

Les traces de monoxyde et dioxyde de carbone sont retransformées en méthane qui se comporte comme un gaz inerte.

On se place dans des conditions expérimentales permettant les réactions totales suivantes :



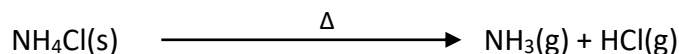
### **Etape 3 : boucle de synthèse**

La boucle de synthèse est le cœur de l'installation puisqu'elle conduit à la formation de l'ammoniac.

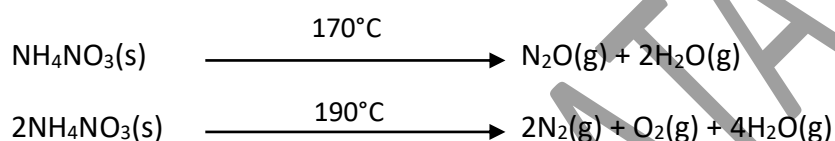
L'ammoniac est un gaz toxique, irritant, qui se condense en un liquide incolore à -33°C. Par ces propriétés physiques, ce liquide ressemble à l'eau, y compris par son comportement de solvant. L'ammoniac gazeux est très soluble dans l'eau, parce que les molécules NH<sub>3</sub> peuvent former des liaisons hydrogène avec les molécules H<sub>2</sub>O. L'ammoniac est une base faible de

Bronsted ( $pK_b = 4,75$ ) dans l'eau et une base de Lewis modérément forte, en particulier vers les éléments du bloc d.

La neutralisation de l'ammoniac aqueux par un acide de Bronsted donne le sel d'ammonium correspondant dans lequel le cation est l'ion ammonium  $NH_4^+$ . Les solutions de sels d'ammonium sont acides puisque  $NH_4^+$  est un acide faible de Bronsted. Les sels d'ammonium sont décomposés par la chaleur :



Si l'anion d'un sel d'ammonium est oxydant, le cation d'ammonium peut alors être oxydé, comme dans :



Cette deuxième réaction peut être violente jusqu'à l'explosion, ce qui explique l'utilisation du nitrate d'ammonium dans la composition de la dynamite. Le nitrate d'ammonium a une forte teneur en azote (35 % en masse) et il est très soluble dans l'eau ; ces deux propriétés en font un engrais intéressant et c'est d'ailleurs sa principale utilisation.

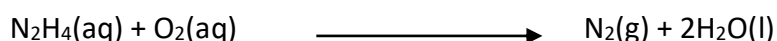
### III-3-1-2 Hydrazine

L'hydrazine ( $NH_2NH_2$ ) est un liquide incolore, huileux, dans lequel l'azote a le nombre d'oxydation -II (il est égal à -III dans l'ammoniac). On le produit par oxydation douce de l'ammoniac par une solution d'un hypochlorite alcalin :



Ses propriétés physiques sont semblables à celle de l'eau (son point de fusion est  $1,5^\circ C$ , son point d'ébullition est  $113^\circ C$ ). Cependant, il est dangereusement explosif, et c'est la raison pour laquelle on l'utilise en général en solution aqueuse. Le dégagement de chaleur produit par sa combustion en fait un carburant apprécié pour les fusées.

Une application intéressante de l'hydrazine est l'élimination de l'oxygène dissous dans l'eau utilisée dans les chaudières à haute pression et à température élevée pour éviter la corrosion :

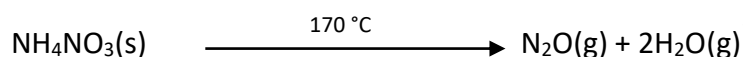


### III-3-2 Les oxydes et les oxoacides de l'azote

Tous les oxydes d'azote sont acides. Ils jouent un rôle important dans la chimie de l'atmosphère, à la fois de conservation et de pollution, on les considère généralement comme étant sous forme de  $\text{NO}_x$ .

#### III-3-2-1 Oxyde de diazote (ou protoxyde d'azote)

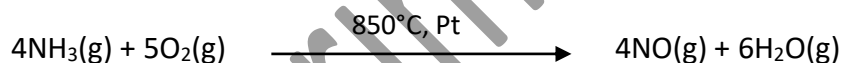
L'oxyde de diazote (ou oxyde nitreux  $\text{N}_2\text{O}$ ) est l'oxyde d'azote où le nombre d'oxydation de l'azote est le plus faible (+1). On le prépare par chauffage doux de nitrate d'ammonium :



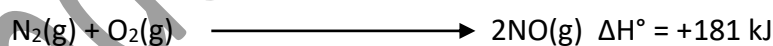
$\text{N}_2\text{O}$  est un gaz incolore, très soluble dans l'eau, à légère odeur que l'on utilise comme anesthésique. Parce qu'il est sans goût, non toxique en petite quantité, et qu'il se dissout facilement dans les graisses, il est utilisé comme agent moussant et gaz vecteur pour les crèmes fouettées.

#### III-3-2-2 Monoxyde d'azote

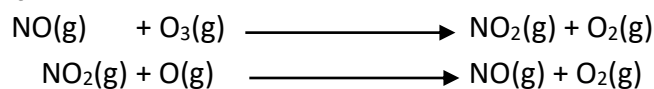
On prépare industriellement le monoxyde d'azote ( $\text{NO}$ ) par oxydation catalytique de l'ammoniac :



Sa formation à partir de ses éléments est endothermique, en partie à cause de l'enthalpie de dissociation élevée de l'azote moléculaire.



Le monoxyde d'azote intervient dans le problème des pluies acides et dans la formation des brouillards. Il contribue aussi, comme les chlorofluorocarbures, à la destruction de la couche d'ozone :



Le bilan de ces deux réactions est la destruction d'une molécule d'ozone et la régénération d'une molécule de monoxyde d'azote qui est ainsi libre de détruire une autre molécule d'ozone. Puisque les molécules de monoxyde d'azote sont ainsi régénérées, une petite quantité de monoxyde d'azote peut éliminer une grande quantité d'ozone.

En laboratoire, on peut préparer le monoxyde d'azote en réduisant un nitrite par un réducteur doux :

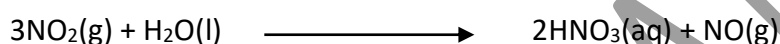


C'est un gaz incolore qui s'oxyde rapidement en dioxyde d'azote lorsqu'il est exposé à l'air :



### III-3-2-3 Dioxyde d'azote

Le dioxyde d'azote est un gaz brun, suffocant, toxique, qui contribue à colorer le brouillard. En phase gazeuse, il est en équilibre avec son dimère incolore  $\text{N}_2\text{O}_4$  ; à l'état solide, seul le dimère existe. Lorsqu'il est dissous dans l'eau,  $\text{NO}_2$  subit une réaction de dismutation et forme l'acide nitrique.

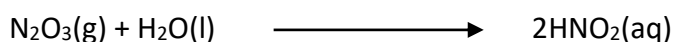


Le dioxyde d'azote subit la même réaction dans l'atmosphère et contribue ainsi à la formation des pluies acides. Dans l'industrie on prépare le dioxyde en oxydant le monoxyde d'azote obtenu par oxydation de l'ammoniac. Au laboratoire, on le prépare par chauffage du nitrate de plomb :



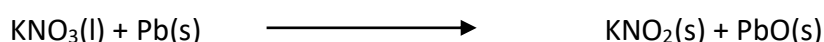
### III-3-2-4 Acide nitreux

Lorsqu'on refroidit à  $-20^\circ\text{C}$  un mélange de  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ , molécules à nombre impair d'électrons, elles se combinent pour former le trioxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}_3$  (anhydride nitreux). Ce composé, dans lequel le nombre d'oxydation de l'azote est +III, est un gaz instable, mais qui peut être recueilli sous forme d'un liquide bleu profond. C'est l'anhydride de l'acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ) qui se forme lorsqu'on dissout l'anhydride nitreux dans l'eau :



L'acide nitreux n'a jamais été isolé à l'état pur mais il est largement utilisé en solution aqueuse.

L'acide nitreux est un acide faible ( $\text{pK}_a = 3,37$ ) et il est à l'origine des nitrites, composés qui contiennent l'ion nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ). Cependant, en pratique, on prépare plus facilement les nitrites par réduction à chaud des nitrates par un métal, par exemple :

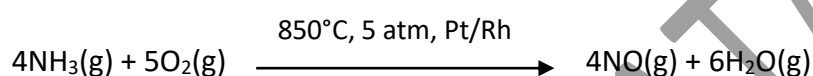


La plupart des nitrites sont solubles dans l'eau et sont modérément toxiques. En dépit de leurs toxicité, les nitrites ont été utilisés pour améliorer l'aspect de la viande parce qu'ils inhibent l'oxydation du sang (qui fait brunir la viande) et qu'ils forment un complexe rose avec l'hémoglobine. C'est ce complexe qui donne leur couleur rose aux viandes.

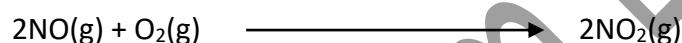
### III-3-2-5 Acide nitrique

L'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), l'un des acides les plus utilisés dans l'industrie, est produit par le **procédé Ostwald** qui comporte trois étapes :

- 1- Oxydation de l'ammoniac, du nombre d'oxydation  $-III$  à  $+II$  (étape fortement exothermique  $\Delta_f H^\circ_{298} = -905,5 \text{ kJ/mole}$  :



- 2- Oxydation de l'oxyde nitrique, du nombre d'oxydation  $+II$  à  $+IV$  :



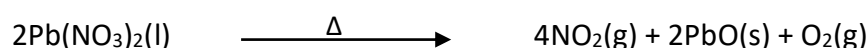
- 3- Dismutation dans l'eau, du nombre d'oxydation  $+IV$  aux nombres d'oxydation  $+V$  et  $+II$  :



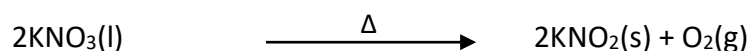
L'acide nitrique est un liquide incolore qui bout à  $86^\circ\text{C}$  et que l'on utilise en général en solution aqueuse. L'acide nitrique concentré est souvent jaune pâle, résultat de la décomposition partielle de l'acide en  $\text{NO}_2$ .

Puisque l'azote atteint son nombre d'oxydation le plus élevé ( $+V$ ) dans  $\text{HNO}_3$ , l'acide nitrique est un oxydant au même temps qu'un acide de Bronsted. Quelques métaux (l'aluminium en particulier) se recouvrent d'une couche d'oxyde, lorsqu'ils sont attaqués par l'acide nitrique ; les métaux nobles, or, platine, iridium et rhodium, ne sont pas attaqués du tout.

L'acide nitrique est à l'origine des nitrates, composés qui contiennent l'ion triangulaire plan nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ). La plupart des nitrates sont solubles dans l'eau. Lorsqu'on les chauffe, les nitrates des métaux lourds se décomposent (tout à fait comme les carbonates) en dioxyde d'azote et en oxyde du métal, comme dans :



Les nitrates des métaux plus légers se décomposent en nitrite et en oxygène, comme dans :



Cette réaction conduit à utiliser les nitrates pour apporter une quantité supplémentaire d'oxygène dans les allumettes, les fusées éclairantes et les explosifs.

Pr Abdelkrim BATAN

## Chapitre IV – Le phosphore, la synthèse de l'acide phosphorique et les engrais

### IV-1 Généralités

Le phosphore (P) existe dans la nature à l'état combiné dans un grand nombre de phosphates naturels : les phosphates d'aluminium, de fer, de manganèse, des terres rares et plus généralement les phosphates calcaires. Parmi ces derniers on citera plus particulièrement les apatites  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , les fluoroapatites  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  et les hydroxyapatites  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ .

Il représente un élément très important pour la vie. En effet, l'acide adénosine triphosphorique (ATP) est le véhicule de transfert de l'énergie. Il fait des trois éléments fondamentaux au développement des végétaux (avec N et K).

### IV-2 Préparation du phosphore

Le phosphore est préparé par réduction des minerais le contenant. En général, on extrait le phosphore du minerai par chauffage de celui-ci dans un four électrique avec du charbon (coke) et du sable ( $\text{SiO}_2$ ) selon la réaction suivante :



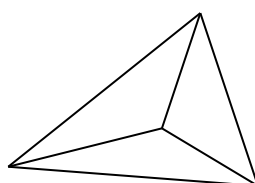
Le sable élimine le calcium sous forme d'un silicate fondu (laitier).

### IV-3 les variétés allotropiques du phosphore

Le phosphore se présente à l'état solide sous plusieurs variétés allotropiques dont trois sont bien connues: le phosphore blanc, rouge et noir.

#### IV-3-1 le phosphore blanc

Il est formé de molécules  $\text{P}_4$  tétraédriques, associées par des liaisons de type de Van der Waals. Ce phosphore est un solide moléculaire très réactif et très toxique. Les températures de fusion et d'ébullition sont respectivement 44 et 280°C.



$$d_{(\text{P-P})} = 2.21 \text{ \AA}$$

Le phosphore blanc est soluble dans un grand nombre de solvants organiques : les alcools, éther, le benzène (solubilité dans l'eau : 3mg/l).

#### Remarque

- le phosphore blanc est conservé dans l'eau car il s'enflamme au contact de l'air.



### IV-3-2 le phosphore rouge

Quand on chauffe le phosphore blanc, il se transforme en phosphore rouge, celui-ci est un solide de couleur rouge-brune plus dense que le phosphore blanc ( $d_{Pr} = 2.2$  et  $d_{Pb}=1.8$ ). Il est moins toxique et moins réactif que le phosphore blanc.

#### Remarque

- La transformation du phosphore blanc en phosphore rouge peut se produire spontanément sous l'action de la lumière. La transformation est superficielle au départ puis gagne petit à petit en profondeur.

### IV-3-3 le phosphore noir

La transformation du phosphore blanc en phosphore noir s'opère à haute température et haute pression. Il se présente sous deux variétés allotropiques: une cristalline isotype au carbone graphite qu'est la plus stable et une autre amorphe.

### IV-4 L'atome du phosphore

Il appartient au groupe VA, sa couche de valence est  $3s^23p^3$ , on peut s'attendre alors à l'existence de nombreux degrés d'oxydation allant de  $-III$  à  $+V$ , le phosphore possède 6 isotopes obtenus par voie artificielle. Son énergie de première ionisation est de 10.9 eV et son électronégativité est égale à 2.1 selon Pauling.

### IV-5 Propriétés chimiques du phosphore

Le phosphore forme avec les autres éléments du tableau périodique beaucoup de composés chimiques. Dans tous ces composés les liaisons sont à caractère presque exclusivement covalentes.

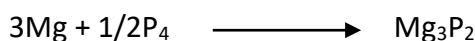
#### Remarque

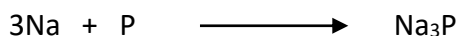
- Toutes les réactions qui se produisent avec le phosphore blanc, se produisent aussi avec le rouge mais de façon moins violente.

#### IV-5-1 réaction avec les métaux

En général, tous les métaux réagissent avec le phosphore pour donner des composés appelés phosphures métalliques. La méthode la plus utilisée et la plus simple pour préparer ces composés, consiste à chauffer le métal et le phosphore dans un milieu non oxydant.

#### Exemple





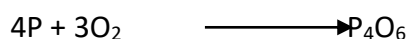
Les phosphures usuels sont :  $\text{Na}_3\text{P}$ ,  $\text{Mg}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ ...

#### IV-5-2 Réaction avec l'oxygène (les oxydes)

Le phosphore a une grande affinité vis-à-vis de l'oxygène et parmi les nombreuses combinaisons résultantes de la réaction entre ces deux éléments, deux seulement sont bien connus, le pentoxyde de phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$  ou  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) et le trioxyde de phosphore  $\text{P}_2\text{O}_3$  ou  $\text{P}_4\text{O}_6$ .

##### IV-5-2-1 Le trioxyde de phosphore

L'oxyde  $\text{P}_2\text{O}_3$  ou  $\text{P}_4\text{O}_6$  est préparé en faisant brûler le phosphore dans une quantité appropriée (limitée) d'oxygène:



$\text{P}_2\text{O}_3$  a des températures de fusion et d'ébullition respectivement égales à 24 et 175°C.

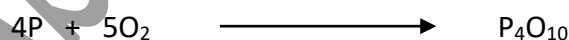
##### Remarques

- $\text{P}_2\text{O}_3$  peut être décomposé par la chaleur;
- $\text{P}_2\text{O}_3$  est appelé aussi l'anhydride phosphoreux (un composé dont la réaction avec l'eau produit un oxoacide) ;
- $\text{P}_4\text{O}_6$  donne par action de l'eau à froid l'acide phosphoreux (orthophosphoreux)  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

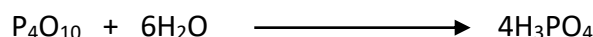


##### IV-5-2-2 Le pentoxyde de phosphore

Il est obtenu quand le phosphore brûle dans un excès d'oxygène :



Il est aussi appelé anhydride phosphorique, réagit violemment avec l'eau pour conduire à l'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :



##### Remarques

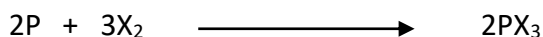
- $\text{P}_4\text{O}_{10}$  est le composé oxygéné du phosphore le plus stable.
- $\text{P}_4\text{O}_{10}$  a une grande affinité pour l'eau d'où son utilisation comme agent desséchant. Il est utilisé au laboratoire pour maintenir une atmosphère exempte d'humidité dans un récipient (dessiccateur) et pour enlever l'eau à des composés.

### IV-5-3 Réaction avec les halogènes

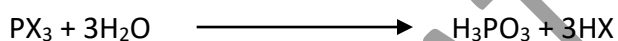
La réaction est très vive à température ambiante, on obtient les trihalogénures ( $PX_3$ ) et les pentahalogénures  $PX_5$  (X étant l'halogène).

#### IV-5-3-1 Les trihalogénures du phosphore

Ils sont préparés par combinaison directe du phosphore et des halogènes dans des conditions bien contrôlées :



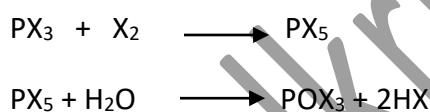
Par hydrolyse des trihalogénures de phosphore on obtient l'acide orthophosphoreux  $H_3PO_3$  et l'hydracide halogéné:



#### IV-5-3-2 les pentahalogénures de phosphore

Ils sont obtenus par addition d'une autre molécule d'halogène au trihalogénure de phosphore, l'hydrolyse de pentahalogénure de phosphore se fait en deux étapes :

- Etape 1 :



- Etape 2



#### Remarques

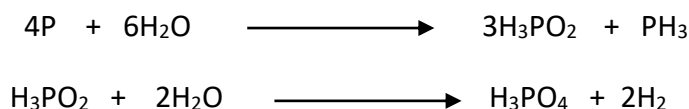
- Les trichlorures et les pentachlorures de phosphore sont les deux halogénures de phosphore les plus importants, ils participent à de nombreuses réactions avec d'autres corps.
- Ils sont des agents de chloration puissants très employés dans la synthèse organique, ils servent à préparer des chlorures d'acide et des dérivés halogénés de carbone.
- $PCl_3$  est un intermédiaire important dans la production des pesticides à base de phosphore.

### IV-5-4 Réaction avec les composés oxygénés

A cause de ces propriétés réductrices, le phosphore est susceptible d'entrer en combinaison avec de nombreux éléments :

#### IV-5-4-1 Réaction avec $H_2O$

En faisant chauffer l'eau et du phosphore, il se forme l'acide hypophosphoreux ( $H_3PO_2$ ) puis l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  selon des réactions successives suivantes :



#### IV-5-4-2 Réaction avec $\text{HNO}_3$ liquide

Il s'agit d'une réaction d'oxydation de phosphore par l'acide nitrique liquide. La réaction est explosive avec le phosphore blanc. Les produits finaux de cette réaction sont l'acide orthophosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) et le monoxyde d'azote (NO).

### IV-6 Quelques composés importants du phosphore

#### IV-6-1 Les acides du phosphore

Il existe deux grandes classes d'oxoacide du phosphore. Les oxoacides inférieurs et supérieurs :

##### IV-6-1-1 Les oxoacides inférieurs

- les acides phosphoreux
- l'hypophosphoreux  $\text{H}_3\text{PO}_2$
- l'orthophosphoreux  $\text{H}_3\text{PO}_3$

Ces acides et leurs sels sont utilisés comme des agents réducteurs puissants en solution aqueuse (voir potentiels Ox/Red), ils conduisent à la formation de l'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et des phosphates.

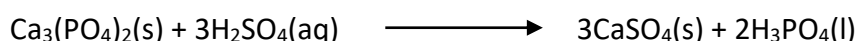
##### IV-6-1-2 Les oxoacides supérieurs

Les trois acides mieux connus sont :

- l'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$
- l'acide pyrophosphorique  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
- l'acide metaphosphorique  $(\text{H}_3\text{PO}_3)_n$ .

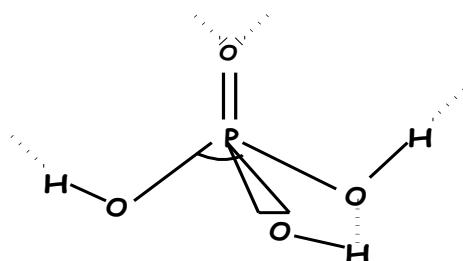
#### a) l'acide orthophosphorique

Dans l'industrie, on prépare l'acide orthophosphorique par action de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur les phosphates du calcium naturel (Maroc phosphore à Safi, Jorf Al Asfar ) selon l'équation suivante :



L'acide pyrophosphorique à l'état pur et anhydre est solide incolore qui fond à  $42^\circ\text{C}$ .

Au laboratoire l'acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est sous forme liquide à cause de l'eau qui est absorbée. Sa grande viscosité peut s'expliquer par l'existence de liaisons hydrogènes inter-moléculaire et intra-moléculaire.



### Remarque

- L'acide orthophosphorique est moins oxydant que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$

### b) Les acides pyro et métaphosphoriques

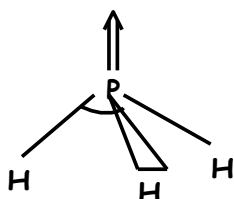
Ils s'obtiennent successivement par déshydratations de l'acide orthophosphorique non dilué.

#### IV-6-2 Composés hydrogénés

L'action directe de l'hydrogène sur le phosphore ne donne pas  $\text{PH}_3$ , comme l'azote. En fait, on utilise l'hydrolyse d'un phosphure métallique:

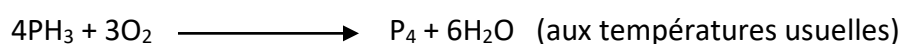


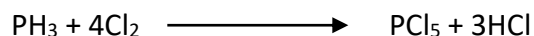
$\text{PH}_3$  a une structure pyramidale analogue à  $\text{NH}_3$  (Figure ci-dessous) tel que:  $d(\text{P}-\text{H}) = 1.42 \text{ \AA}$  ( $\text{HPH}) = 93^\circ$ , l'angle est inférieur à celui  $\text{H}-\text{N}-\text{H}$  dans  $\text{NH}_3$  car les liaisons sont moins localisées, donc plus déformables. L'hybridation est moins faible, ce qui entraîne un caractère très marqué du doublet non liant, donc une énergie plus faible. Le doublet est donc moins



disponible, ce qui justifie l'absence de liaisons hydrogène et la faible solubilité dans l'eau.

- $\text{PH}_3$  n'a pratiquement pas de caractère ni acide ni basique
- $\text{PH}_3$  est un réducteur plus fort que l'ammoniac





#### IV-6-3 les phosphates

Les phosphates sont des sels de l'acide orthophosphorique. Les phosphates naturels sont extraits des mines en grandes quantités (les phosphates de calcium: Maroc, USA, Tunisie, Jordanie...). Parmi les phosphates les plus importants il y a ceux des métaux alcalins, comme le phosphate de sodium ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) qui permet d'adoucir l'eau et peut être utilisé comme agent tampon.

#### Remarque

- la plupart des métaux lourds donnent des phosphates insolubles dans l'eau et c'est sous cette forme qu'on peut les extraire de l'eau (traitement des eaux usées).

#### IV-6-4 Les polyphosphates

Se sont les sels des acides polyphosphoriques (pyro, metaphosphorique), la formule générale des ions poly phosphates est:  $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{n-2}$ .

#### Remarques

- L'adénosine triphosphaté (A.T.P) est le plus important des phosphates, c'est un composé que l'on trouve dans toutes les cellules vivantes. Utilisée chez tous les organismes vivants pour fournir de l'énergie aux réactions chimiques.
- On ajoute aux détergents des ions polyphosphatés sous forme de sel des acides polyphosphoriques pour fixer les cations responsables de la dureté de l'eau ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) et empêche leurs précipitations.

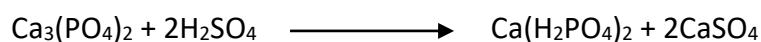
#### IV-6-5 Les engrais phosphatés

Environ 90% de minerai de phosphate exploité est transformé en engrais. Le phosphate est essentiel au fonctionnement des cellules vivantes en biologie, il est restitué au sol appauvri sous forme soluble dans l'eau. Les phosphates naturels ne sont pas solubles dans l'eau par contre l'hydrogenophosphate  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$  et les dihydrogenophosphates de calcium  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  sont solubles dans l'eau.

##### IV-6-5-1 Propriétés des engrais phosphatés.

##### a) les engrais superphosphates

Ils sont préparés par broyage des phosphates naturels qui sont ensuite traités par l'acide sulfurique concentré  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . L'engrais ainsi obtenu est un mélange du sulfate et du phosphate d'où le nom de superphosphate.



**b) les engrais triple superphosphates**

Ces engrais sont obtenus par attaque des phosphates naturels par acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ , le phosphate obtenu est le dihydrogénophosphate  $Ca(H_2PO_4)_2$  qui renferme 46 à 48% de  $P_2O_5$  d'où le nom de triple s.

Pr Abdelkrim BATAN

## Chapitre V- Métaux (alcalins et alcalino-terreux) et diagramme E(pH)

### V-1 Les alcalins

#### V-1-1 Introduction

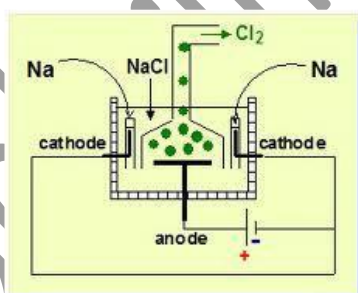
Les métaux alcalins ont une configuration électronique de valence :  $ns^1$ . Leurs propriétés physiques et chimiques sont dominées par le fait qu'ils perdent facilement leur unique électron de valence. Ces métaux n'existent pas dans la nature à l'état libre métallique car ils réagissent très violemment et s'oxydent facilement.

#### V-1-2 Préparation des alcalins

Il est difficile d'extraire les alcalins de leurs composés, mais ils peuvent être obtenus par électrolyse de leurs sels fondus.

**Procédé DOWNS** : Exemple d'obtention du sodium par électrolyse du sel gemme NaCl.

Pour des raisons économiques, l'électrolyse s'effectue en présence de  $\text{CaCl}_2$  pour abaisser la température de fusion de NaCl, de  $800^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$ .



La production annuelle est supérieure à 20000 tonnes de sodium, utilisé surtout comme liquide de refroidissement dans les réacteurs nucléaires.

#### V-1-3 Propriétés physiques des alcalins

Les alcalins sont des métaux mous de couleur gris-argent très légers et très réactifs. Ils sont caractérisés par un point de fusion très bas et un point d'ébullition élevé. Le point de fusion de ces éléments décroît de haut en bas de la colonne IA (effet de la taille des atomes). Ils sont d'excellents conducteurs de la chaleur en plus de leur stabilité vis-à-vis des radiations. Les alcalins émettent une couleur lorsqu'ils sont mis en contact avec une flamme à haute température due à l'excitation de l'électron  $ns^1$  et son retour de  $np$  vers  $ns$ . Parmi les éléments alcalins, le lithium est le métal le plus dur.



Z	Symbole	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
3	Li	181	1347	0,53
11	Na	98	883	0,97
19	K	64	774	0,86
37	Rb	39	688	1,53
55	Cs	28	678	1,87
87	Fr	27	677	----

### Propriétés physiques des alcalins

#### V-1-4 Propriétés chimiques

Les métaux Li, Na et K se corrodent rapidement dans l'air humide. Rb et Cs sont encore plus réactifs et ils sont conservés dans des ampoules scellées à l'abri de l'air. Le Fr, radioactif, n'a jamais été isolé en quantité visible.

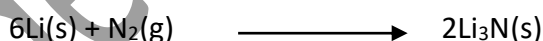
Les alcalins existent souvent sous forme de cation monochargé (Na<sup>+</sup> par exemple) car leur énergie de première ionisation (EI) est très faible et de ce fait leurs composés sont ioniques. Ce sont de bons réducteurs car EI est très faible. Leurs potentiels rédox (E°) sont très inférieurs à 0 et par conséquent ils permettent la réduction de H<sub>2</sub>O :



Cette réaction est de plus en plus violente de haut en bas de la colonne des alcalins, elle est explosive et dangereuse avec Rb et Cs.

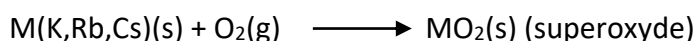
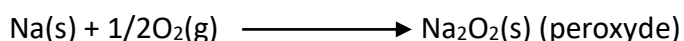
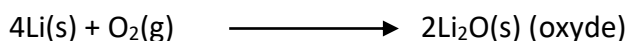
Tous les métaux alcalins réagissent avec les non-métaux (sauf les gaz nobles) :

- Avec l'azote :



- Avec l'oxygène :

La nature du produit varie de haut en bas de la colonne des alcalins. Le produit est stable si les tailles du cation et de l'anion sont voisines.



Réactif	Réaction avec M
H <sub>2</sub>	$2M(s) + H_2(g) \longrightarrow 2MH(s)$
O <sub>2</sub>	$4Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Li_2O(s)$ (oxyde) $2Na(s) + O_2(g) \longrightarrow Na_2O_2(s)$ (peroxyde) $M(s) + O_2(g) \longrightarrow MO_2(s)$ , M=K,Rb,Cs (superoxyde)
N <sub>2</sub>	$6Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(s)$ $Li_3N(s) + 3H_2O(l) \longrightarrow 3LiOH + NH_3(g)$
X <sub>2</sub> (halogène)	$2M(s) + X_2(g,l,s) \longrightarrow 2MX(s)$
H <sub>2</sub> O	$2M(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2MOH(aq) + H_2(g)$
S	$2M(s) + S(s) \longrightarrow M_2S(s)$

### Propriétés chimiques des alcalins

## V-2 Les alcalino-terreux

### V-2-1 Introduction

Le nom de métaux alcalino-terreux est réservé aux éléments Ca, Sr et Ba car leurs terres (nom ancien des oxydes) sont basiques (alcalines), mais le nom est étendu à tout le groupe.

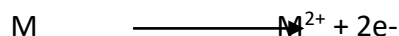
### V-2-2 Propriétés physiques des alcalino-terreux

- Configuration électronique :  $ns^2$
- Forme naturelle (25 °C, 1 atm) : métaux mous gris-argent.

Z	Symbole	P <sub>f</sub> (°C)	P <sub>e</sub> (°C)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )
4	Be	1285	2470	1,85
12	Mg	650	1100	1,74
20	Ca	840	1490	1,53
38	Sr	770	1380	2,58
56	Ba	710	1640	3,59
88	Ra	700	1500	5,00

### V-2-3 Les éléments

Ce sont des éléments trop réactifs (mais pas aussi réactifs que les alcalins). De ce fait, ils n'existent pas à l'état libre mais sous forme de cations dichargés :



### V-2-3-1 Le béryllium Be

- Be sous forme de béryl :  $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ . L'émeraude est une forme de béryl, sa couleur verte est due aux ions  $\text{Cr}^{3+}$  présents comme impuretés.
- Be admet une densité faible d'où son intérêt dans la construction des missiles et des satellites.
- Be petit peut former des alliages d'interstition avec le cuivre qui sont plus rigides et bons conducteurs d'électricité, et utilisés dans la fabrication d'objets ne produisant pas d'étincelles (raffinerie de pétrole, silos à grain où il y'a risque d'incendie).

### V-2-3-2 Le magnésium Mg

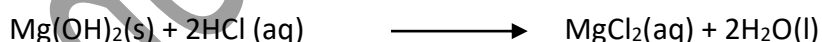
- **Mg** est un métal blanc argenté, protégé de l'oxydation par une couche d'oxyde blanc, d'où sa couleur gris mat.
- **Source naturelle** : eau de mer et dans un minéral : la dolomite  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ .
- **Préparation par réduction** : Réduction de l'oxyde obtenu à partir de la dolomite à  $1200^\circ\text{C}$  par un alliage de Fe et de Si : le ferrosilicium. Mg obtenu est vaporisé, bien que la constante d'équilibre est faible, le procédé est efficace car Mg est éliminé du milieu au fur et à mesure qu'il se forme.
- **Procédé de préparation par électrolyse** :

#### Précipitation

$\text{Mg}^{2+}$  de l'eau de mer est précipité par  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  obtenu par décomposition du  $\text{CaCO}_3$  des coquillages situés au fond de l'océan.

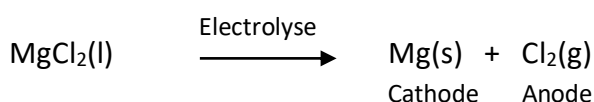


#### Dissolution

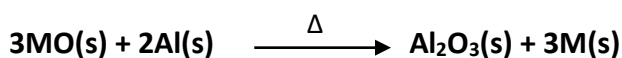


#### Electrolyse

Ensuite,  $\text{MgCl}_2$  séché est placé dans une cellule électrolytique :



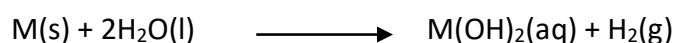
- **Les autres métaux** Ca, Sr et Ba, vrais métaux alcalino-terreux, sont obtenus par électrolyse des chlorures correspondants ou par réduction par l'aluminium Al :



#### Réactivité

- Mg en présence d'air donne une flamme blanche brillante.

- Réagit sur O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> : impossible d'éteindre un incendie de Mg.
- Réaction avec O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O de plus en plus violente de haut en bas du groupe.
- Dans l'air, Ca et Sr partiellement passivés par une couche superficielle protectrice d'oxyde. Alors que Ba brûle dans l'air humide.
- **Réduction de l'eau (sauf Be) :**



- M = Mg (eau chaude), Ca et Sr (eau froide).
- Be ne réagit pas sur l'eau car la couche protectrice d'oxyde résiste même à Haute Température.
- Energie de deuxième ionisation EI<sub>2</sub> est faible, d'où l'existence de M<sup>2+</sup> et les éléments sont des métaux suite au caractère basique de leurs oxydes et hydroxydes (Be a tendance à avoir un caractère non métallique).

Réactif	Réaction avec M
H <sub>2</sub>	M(s)+H <sub>2</sub> (g) → MH <sub>2</sub> (s) (sauf Be et Mg)
O <sub>2</sub>	2M(s)+O <sub>2</sub> (g) → 2MO(s)
N <sub>2</sub>	3M(s)+N <sub>2</sub> (g) → M <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (s) M <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (s)+ 6H <sub>2</sub> O(l) → 3M(OH) <sub>2</sub> (aq)+2NH <sub>3</sub> (g)
X <sub>2</sub>	M(s)+X <sub>2</sub> (g,l,s) → MX <sub>2</sub> (s)
H <sub>2</sub> O	M(s)+2H <sub>2</sub> O(l) → M(OH) <sub>2</sub> (aq)+H <sub>2</sub> (g) (sauf Be)
C	M(s) + 2C(s) → MC <sub>2</sub> (s)
S	MC <sub>2</sub> (s) + 2H <sub>2</sub> O(l) → M(OH) <sub>2</sub> (aq) + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g) M(s) + S(s) → MS(s)

Propriétés chimiques des alcalino-terreux

## VI-5 Diagrammes potentiel-pH (ou diagrammes de Pourbaix)

### VI-5-1 Introduction

Les différents types de réactions chimiques impliquent des échanges de protons, d'électrons, des équilibres de solubilités ou encore de complexation. Pour ces différentes réactions, des diagrammes à une dimension permettent de prévoir les réactions et les domaines de stabilité des différentes espèces. Certaines espèces chimiques sont engagés à la fois dans des couples acido-basiques et dans des couples oxydant-réducteur, c'est pourquoi pour étudier ces systèmes chimiques il est nécessaire d'utiliser une représentation à deux dimensions : il s'agit des diagrammes potentiel-pH (diagrammes E-pH), appelés aussi diagrammes de Pourbaix.

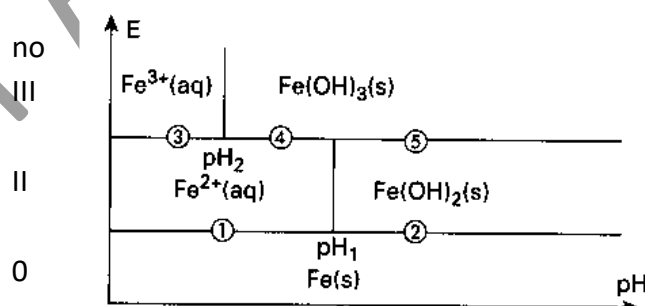
Un diagramme E-pH est relatif à **un élément chimique donné**, présent en solution aqueuse à **divers nombres d'oxydation** dans différentes espèces chimiques. Il fait apparaître les différents **domaines de prédominance ou d'existence** de chaque espèce. La superposition de diagrammes relatifs à plusieurs éléments permet, **par une méthode graphique simple de prévoir les réactions** mises en jeu et leur **sens d'évolution** pour des concentrations initiales fixées des différents produits.

### VI-5-2 Principe de construction des diagrammes E(pH)

#### Méthode

Le diagramme E-pH d'un élément chimique est un graphique représentant la forme prédominante de cet élément chimique en solution aqueuse, en fonction du potentiel (placé en ordonné) et du pH (placé en abscisse). Il fait donc figurer des domaines d'existence ou de prédominance de ces espèces, séparés les uns des autres par des frontières verticales, obliques ou horizontales.

**1ère étape** : On identifie les espèces mises en jeu, et on détermine le nombre d'oxydation de l'élément dans chacune d'entre elles.



Remarques

- Les espèces sont placés sur le diagramme par nombre d'oxydation croissant selon l'axe des potentiels croissants (plus le nombre d'oxydation est élevé, plus l'espèce est en haut).
- Deux espèces au même nombre d'oxydation seront séparées par des frontières verticales.

**2ème étape :** On identifie le type d'équilibre existant entre les différentes espèces : Les équilibres de solubilité et acido-basiques feront apparaître des frontières verticales dans le diagramme. Les équilibres d'oxydoréduction font apparaître des frontières horizontales ou obliques dont l'équation est donnée par la loi de Nernst. On peut à ce stade du raisonnement, tracer un diagramme de situation, qui est une ébauche du diagramme potentiel-pH.

**3ème étape :** Choix des conventions frontières : Les conventions de tracés sont fixées par les conditions opératoires. Lorsqu'on écrit la loi de Nernst ou lorsqu'on étudie les équilibres de solubilités, il convient de connaître les concentrations de certaines espèces.

- La concentration de chaque espèce dissoute est prise égale à une valeur fixée par les conditions opératoires.
- La pression partielle de chaque gaz est prise égale à la pression du travail (souvent 1bar)
- La frontière entre deux espèces en solution implique l'équirépartition de l'élément (égalité des concentrations à la frontière).

**4ème étape :** On examine les équilibres un à un pour établir l'équation des différentes frontières. Pour chaque couple oxydant-réducteur on :

- annonce le couple oxydant/réducteur étudié,
- écrit la demi-équation d'oxydoréduction associée au couple,
- écrit l'équation de Nernst pour le couple étudié,
- applique les principales conventions fixant l'activité des différentes substances intervenant dans l'équation de Nernst,
- exprime E en fonction du pH.

Exemple : diagramme potentiel-pH du fer :

