

CHIMIE SYSTEMATIQUE

des éléments **s** et **p**

I - Métaux du bloc s

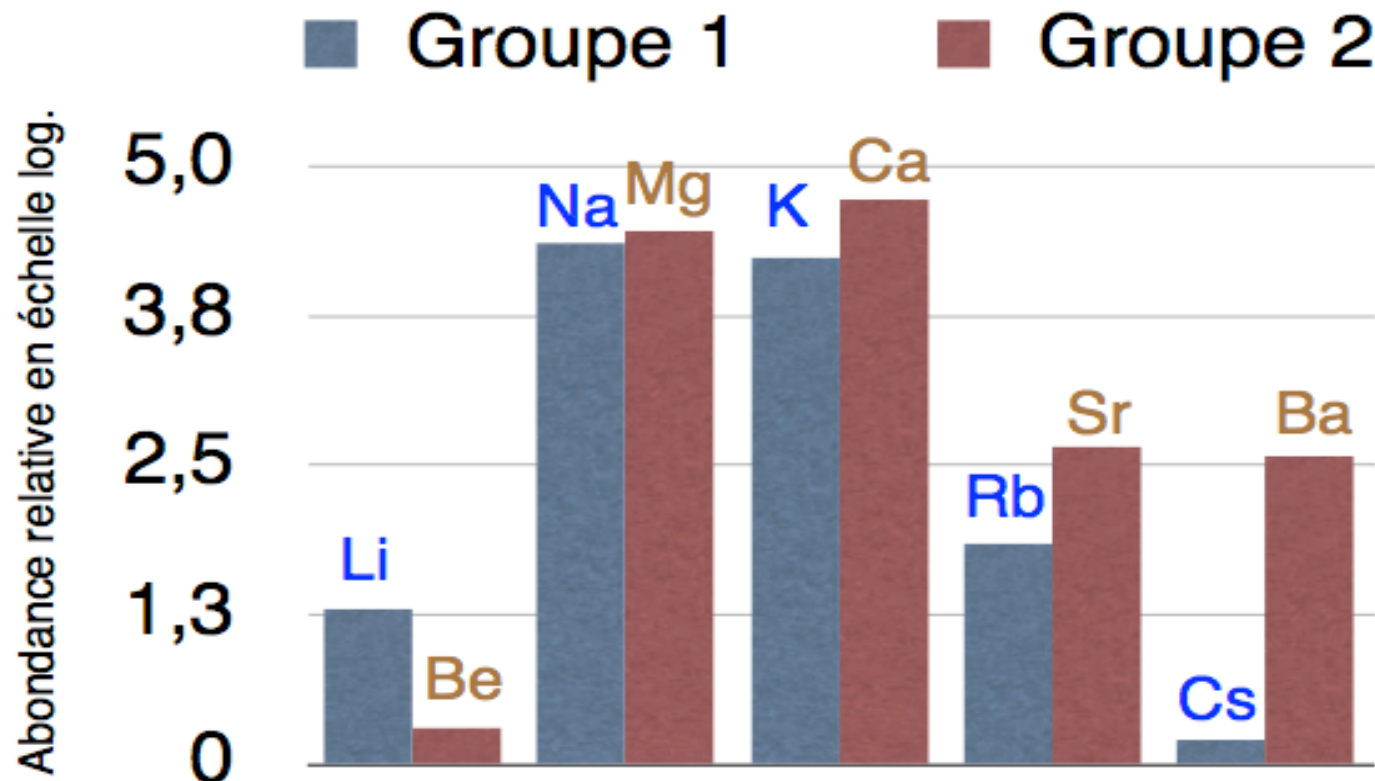
- Présence des cations A^+ ou B^{2+} dans les minéraux et eaux naturelles. Certains sont essentiels pour les processus du vivant (ex: Ca^{2+}).
- Energies d'ionisation et enthalpies de vaporisation peu élevées
électrons de valence labiles.
- Forts réducteurs: réagissent violemment avec l'eau ($+H_2O \rightarrow H_2$ (g))
- Degré d'oxydation : +1 pour les alcalins et +2 pour les alcalino-terreux.
- en l'absence d'eau et d'air, possibilité de synthétiser des sodiures (Na^-).
- Avec des complexant polydentates 'durs' (O ou N), ils donnent des complexes nombreux et stables.

A) Métallurgie

--> Abondance : fortes pour Na, Mg, Ca, K.

Après, noyaux moins stables (après l'élément fer), donc nettement moins abondants.

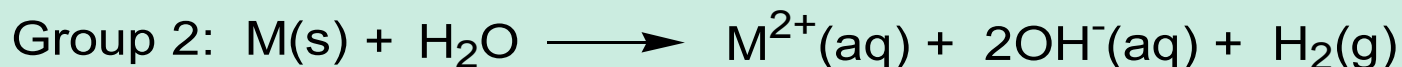
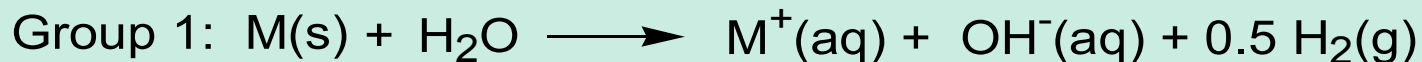
* Comme ces métaux sont très réducteurs, leur obtention est difficile et coûteuse (voir tableau diapo. suivante).



Métal	Source naturelle	Méthodes d' extraction
Lithium Sodium Potassium Béryllium Magnésium Calcium	Spodumène, $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$. Sel gemme NaCl , eau de mer et saumures. Sylvinite, saumures de KCl . Béryl $\text{BeAlSi}_6\text{O}_{18}$. Dolomie $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Calcaire CaCO_3 .	Electrolyse de $\text{LiCl}+\text{KCl}$ fondus Electrolyse de NaCl fondus Action du sodium sur KCl /850°C Electrolyse de BeCl_2 fondu. $2\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2(\text{l}) + \text{FeSi}(\text{l}) \rightarrow \text{Mg}(\text{g}) + \text{Fe}(\text{l}) + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$. (à 1150 K) Electrolyse de CaCl_2 fondu.

L 'obtention de ces métaux à l 'état pur nécessite une grande dépense d 'énergie du fait de leur méthode d 'obtention (électrolyse de sels fondus).

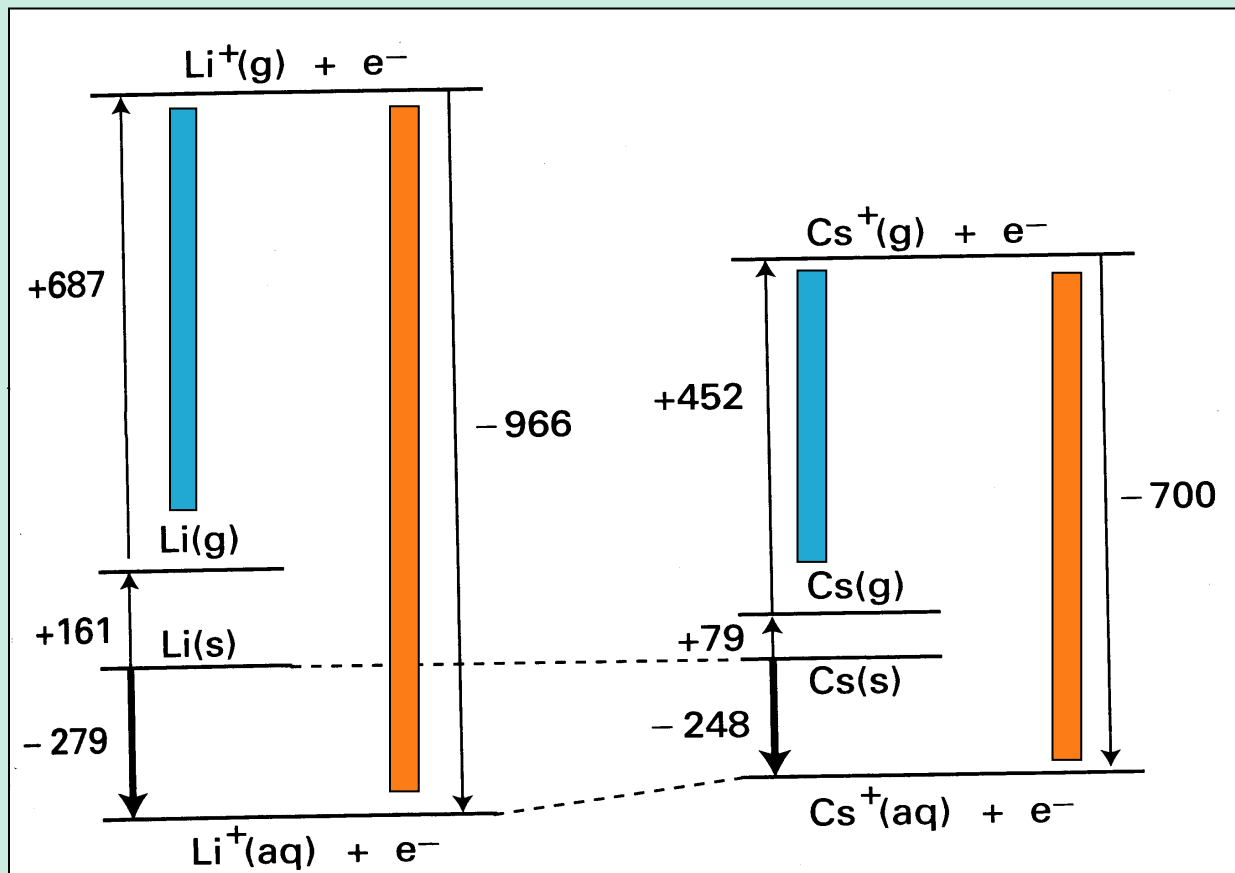
B) Réactions rédox



Pourquoi ces métaux s'enflamment par contact avec l'eau ?

- points de fusion peu élevés, le liquide présente une surface métallique propre, très favorable à la réaction rédox qui libère ainsi une forte énergie.
- Dans le cas du béryllium et le magnésium, formation d'une couche d'oxyde protectrice.

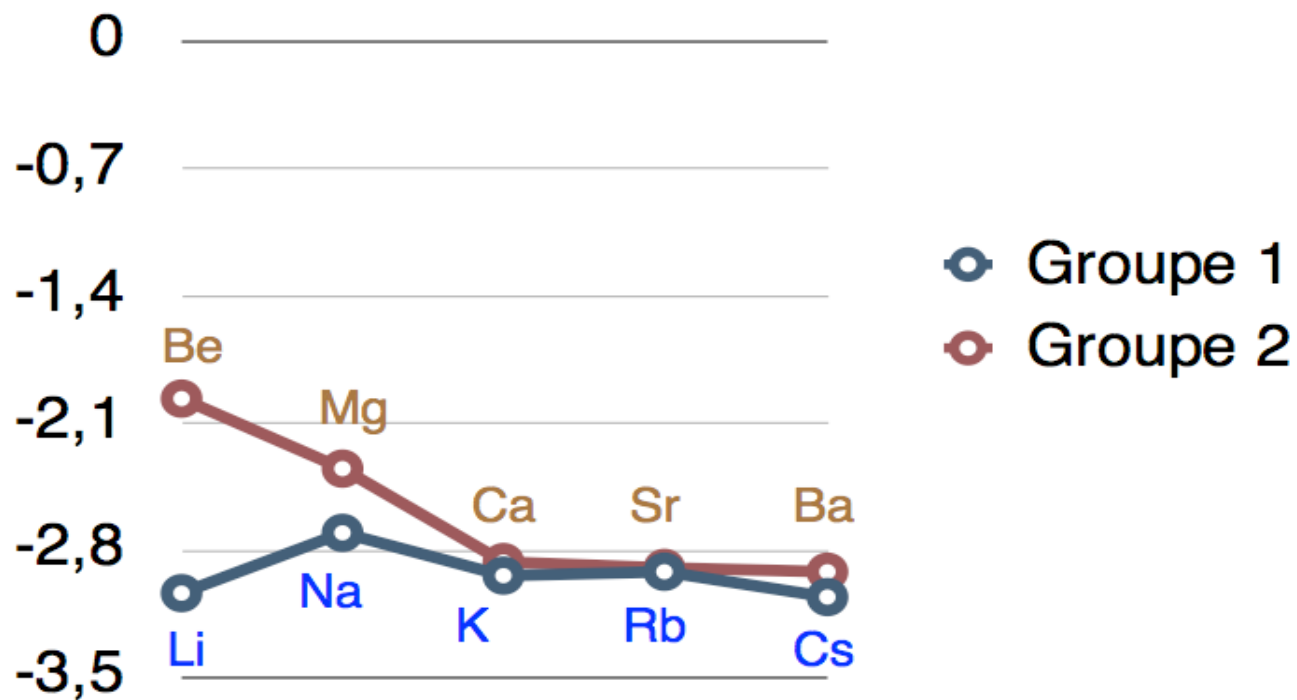
👉 E° tous très proches : -3 V (sauf Be : -1.97V et Mg : -2.36 V). Cette uniformité s'explique par la compensation entre l'enthalpie de formation de $M^+(g)$ et l'enthalpie d'hydratation de M^+ . (Voir cycles thermo. diapo suivante).



Remarquer la compensation entre l' **énergie d'ionisation** et l' **énergie d'hydratation**.
(valeurs données en $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

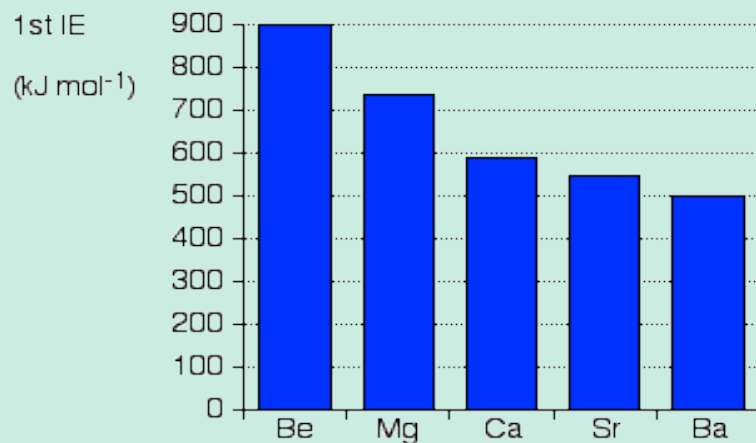
A retenir : les métaux des groupes 1 et 2 sont des réducteurs forts.

Potentiers standards des éléments s
(E_0 en volt)

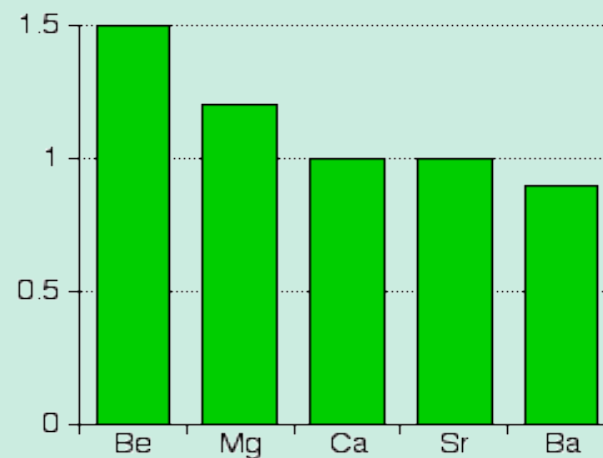


Tendances générales: Exemple du groupe 2

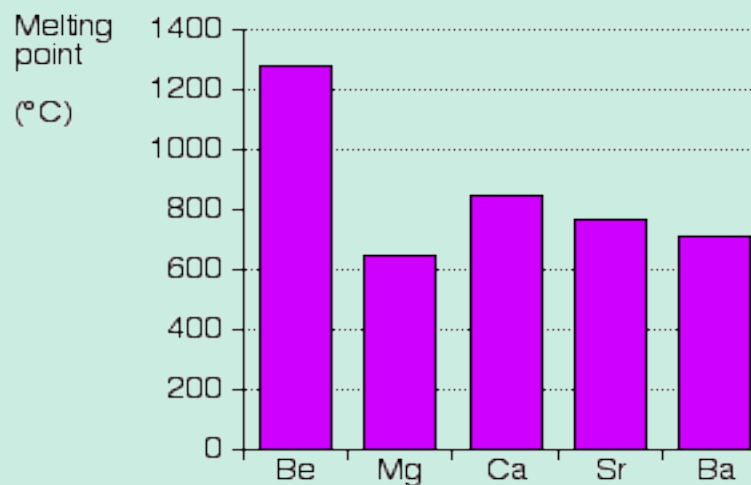
First Ionisation Energy of the Group 2 elements



Electronegativity of the Group 2 elements



Melting Points of the Group 2 elements



C) Composés binaires

Malgré des E_0 proches, on constate des comportements typiques pour certains alcalins et alcalino-terreux.

Exemples : le seul nitrure stable est Li_3N . Chaque élément du bloc a aussi des réactions spécifiques avec l'oxygène.

Coordination : le plus souvent octaédrique, sauf pour Li^+ (petit) dans certains composés (Li_2O , structure antifluorine). Le cation Be^{2+} , petit et chargé 2+, forme des composés moins ioniques, avec une coordinence 4 (BeO würtzite).

La possibilité de caténation (formation de chaînes) des anions donne une large gamme de composés. Exemples :

- Na_2O_2 (ion peroxyde O_2^{2-}) et KO_2 (ion superoxyde O_2^-).
- Stabilisation des peroxydes et superoxydes par les gros cations des métaux alcalins.

- Globalement, les sels simples des cations des métaux sont très solubles dans l'eau, à l'exception des composés constitués d'un gros cation et d'un gros anion.

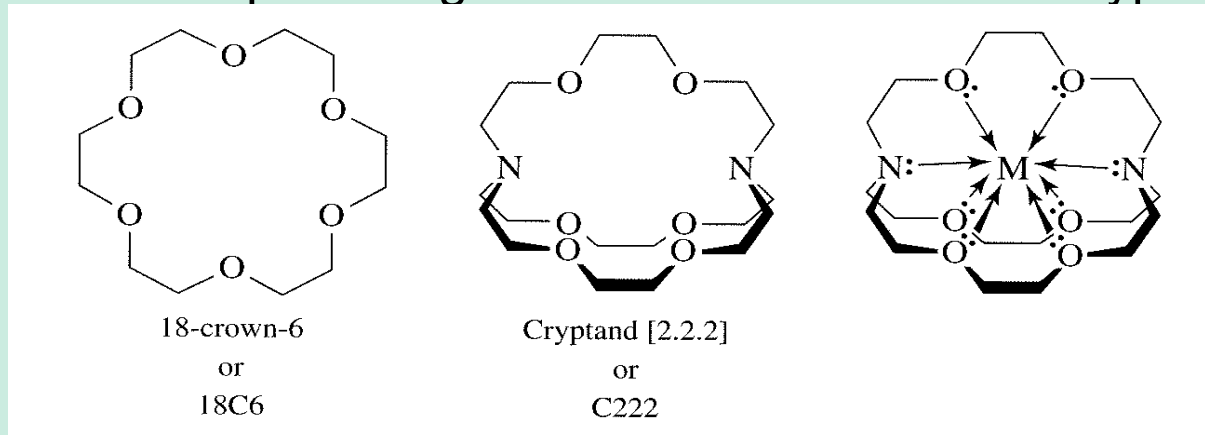
Exemples :

- $\text{LiClO}_4(\text{aq}) : 4,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{CsClO}_4(\text{aq}) : 0.09 \text{ mol.L}^{-1}$
- MgSO_4 : très soluble ; $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O} : 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$
 $\text{BaSO}_4 : 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Coordinance : 4 pour Li^+ , 6 ou plus pour les autres.

D) Formation de Complexes

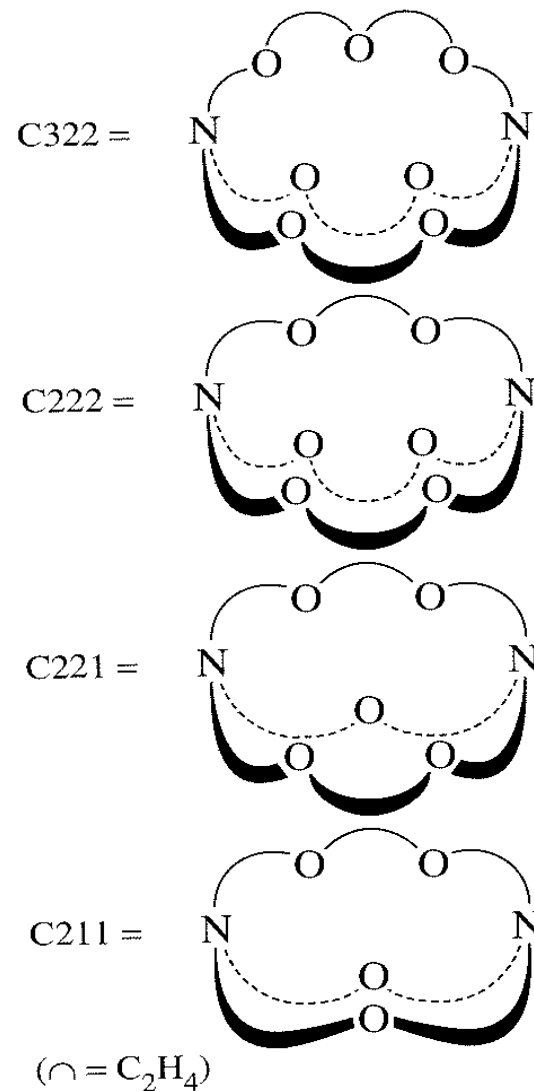
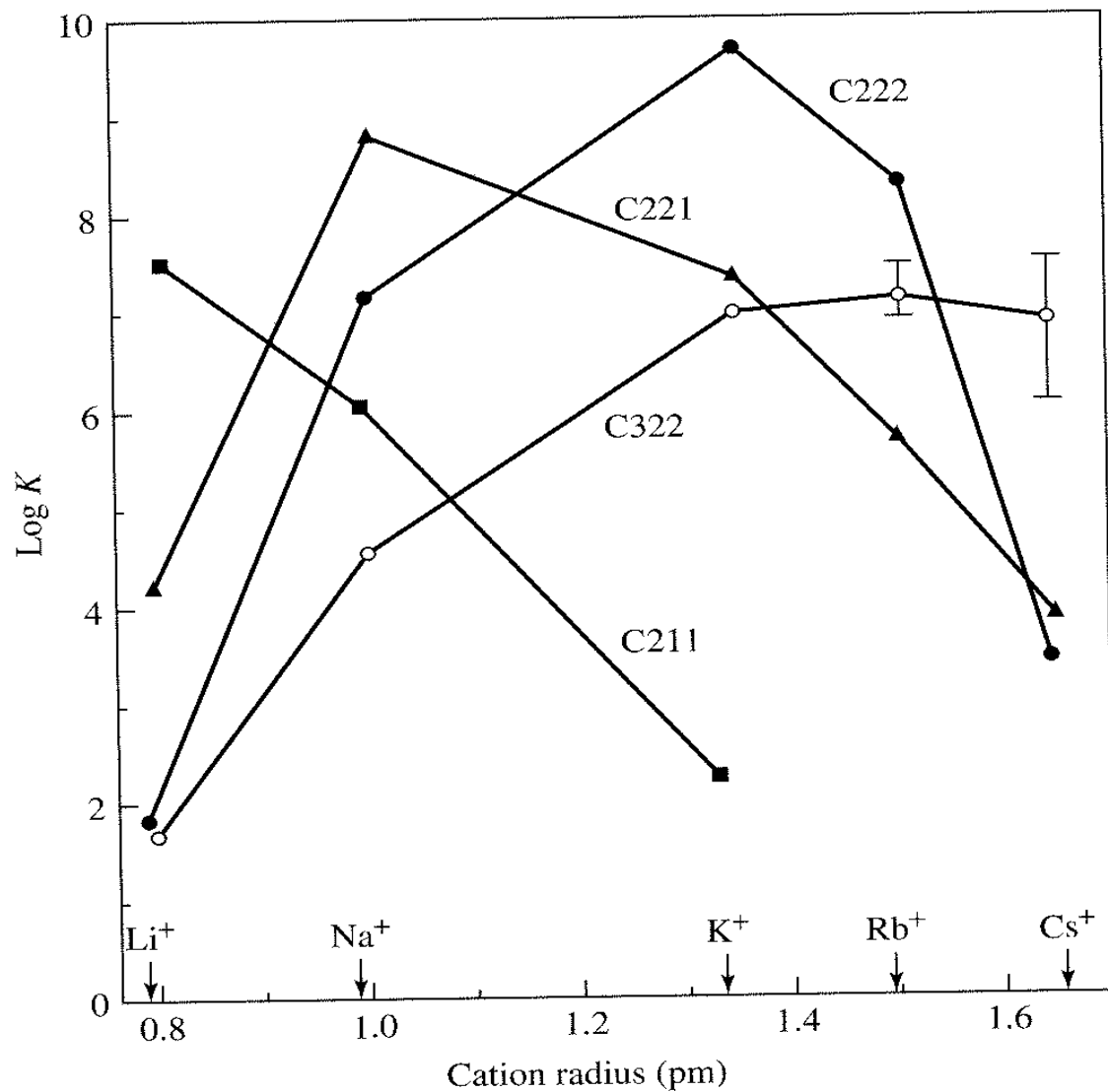
- Les ions métalliques du bloc s (M^+ et M^{2+}) peuvent former des complexes par interactions coulombiennes avec petit donneurs 'durs' d'électrons (O,N)
- Formation de complexes remarquables avec les ligands polydentates tels que les ligands éther-couronnes et cryptands.

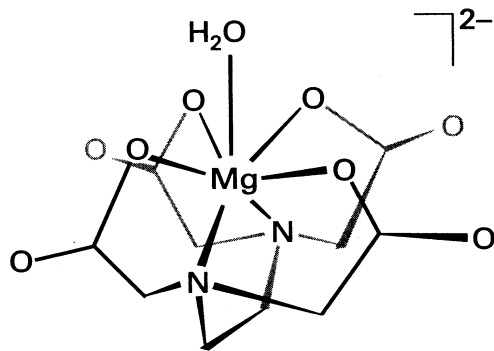


Ces ligands sont stériquement sélectifs pour un M^+ ou M^{2+} particulier

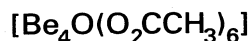
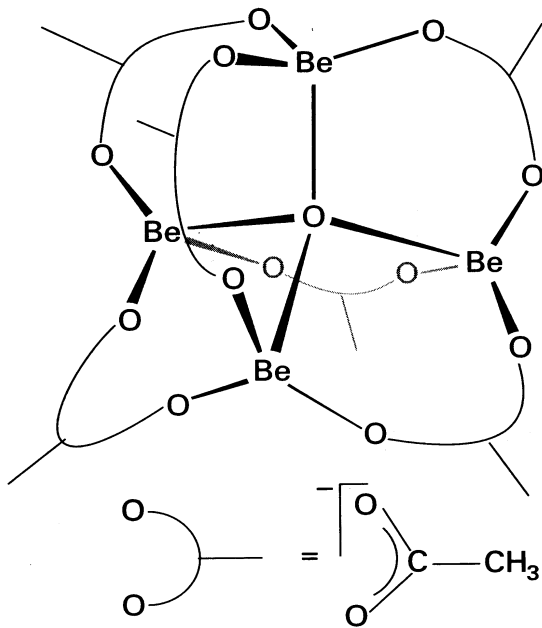
- ⇒ Nécessité d'une adéquation entre la taille M^+ ou M^{2+} et celle de la cavité du ligand d'accueil
- ⇒ Possibilité de complexation sélective

Constantes de Formation de Complexes cryptants en fonction de la taille du cation



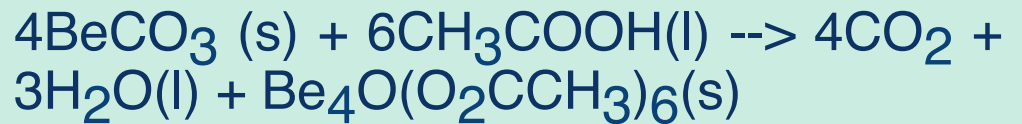


--> Les cations du groupe 2 forment également des complexes très stables avec les ligands polydendates chargés comme l' EDTA (éthylènediaminetétraacétate).



--> Cas du béryllium : caractère plus covalent : complexes stables avec ligands ordinaires (ex : acétate de béryllium basique).

Préparation :



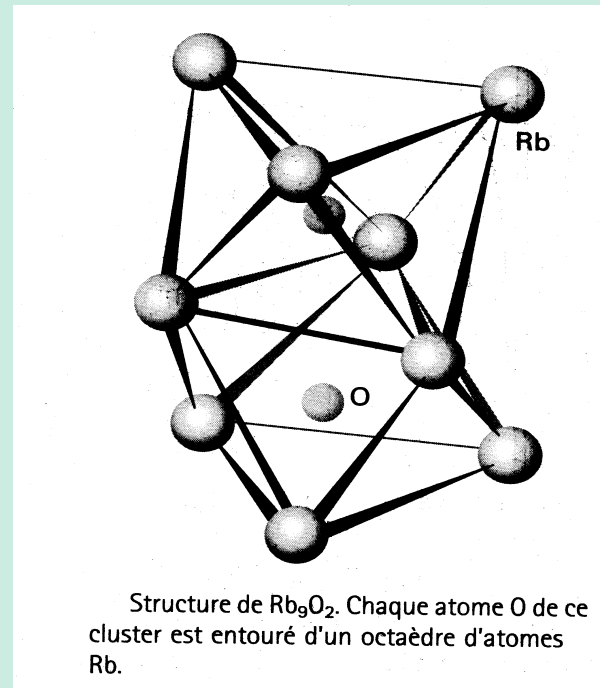
C' est un composé moléculaire incolore sublimable. Recristallisable dans le Chloroforme

E) Oxydes riches en métal

--> Pour obtenir des composés dans lesquels les éléments ont un degré d'oxydation inférieur au numéro de leur groupe, il faut des conditions particulières : absence d'air, d'eau et de sources oxydantes.

Ex : 1) oxydes riches en métal (rubidium) --> clusters métalliques (noir, conducteurs métalliques) formés par réaction du rubidium avec une quantité limitée d'oxygène.

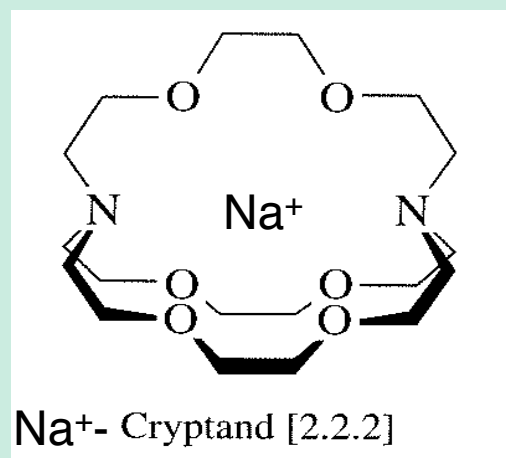
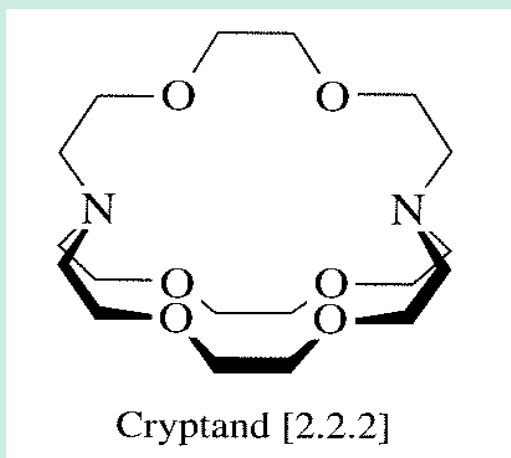
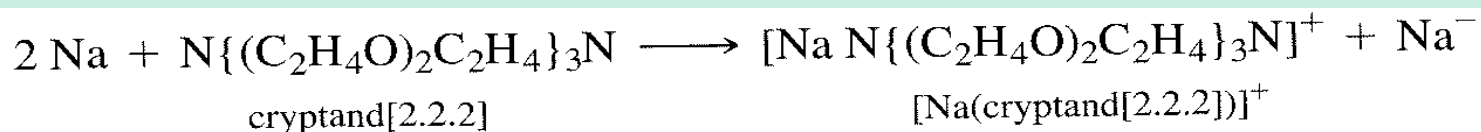
Exemple: Rb_9O_2
(conducteur métallique noir
très réactif)



F) Alcalures M-

Conditions: Absence d'eau, d'oxygène et autres réducteurs

1^{er} exemple: Anion Na^- formé par réaction de Na(s) avec le cryptand [2.2.2]

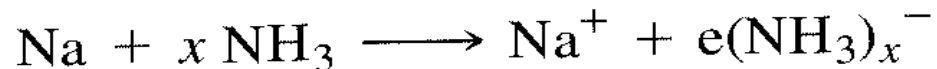


L'anion et le cation sont complètement dissociés

G) Solutions d' électrons solvatés et Electrures

Les métaux alcalins se dissolvent dans les étheroxydes et dans certaines amines pour conduire dans certains cas à des solutions d' électrons solvatés

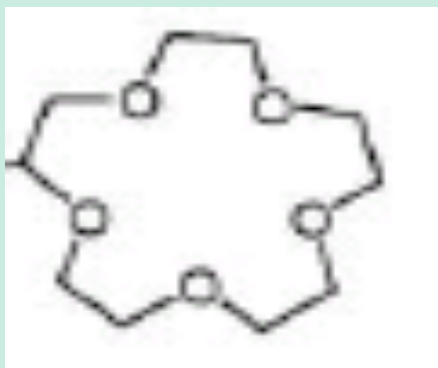
Ex: Na est soluble dans NH_3 liquide ($T_{\text{eb}} = -33^\circ\text{C}$) et mène à la formation d' une solution d' électrons solvatés par NH_3



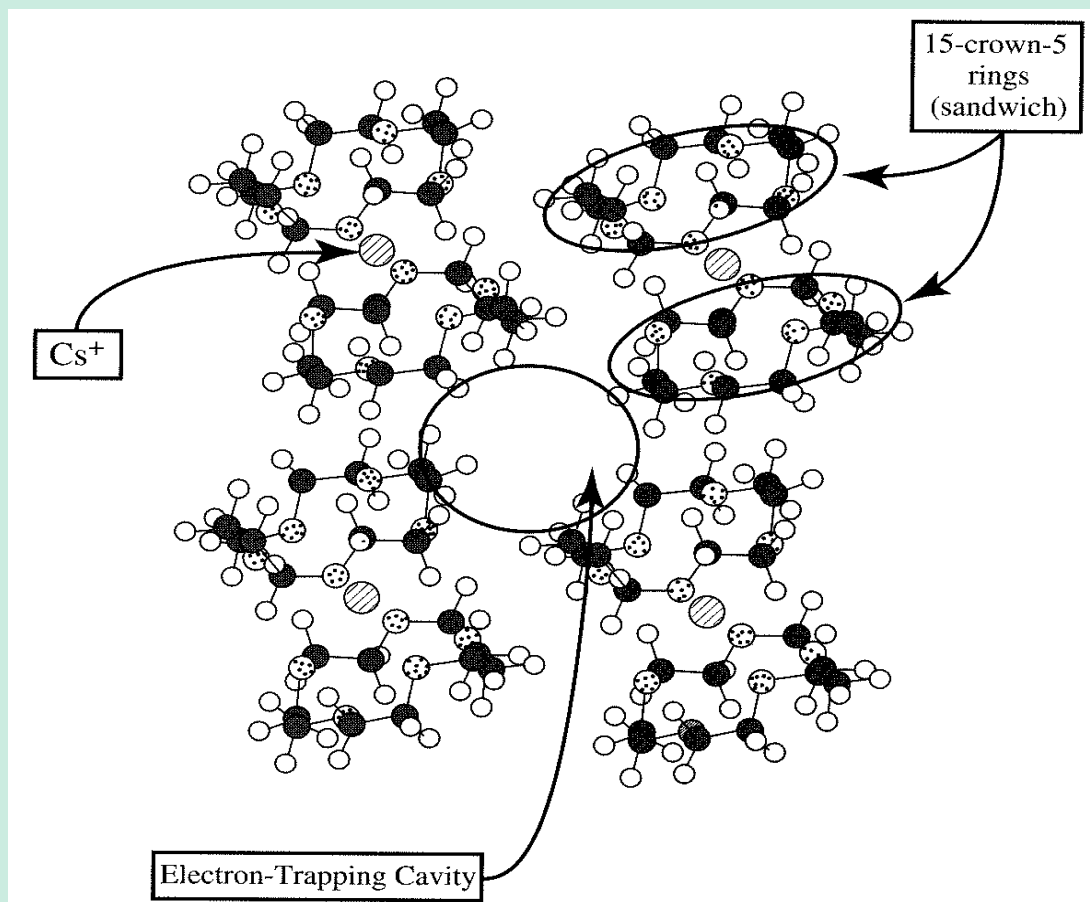
- Solution diluée (bleue foncée): excellent réducteur
- Solution concentrée (aspect bronze): les électrons sont délocalisés dans toute la solution, à peu près comme dans un métal.

Electrure: C'est un solide contenant des électrons solvatés. La formation de complexes éther-couronnes de certains ions alcalins (ex: Cs^+) peut permettre la formation et stabilité de tels solides.

Electrure composé de Cs^+ -[15-éter-5] et d 'électrons libres

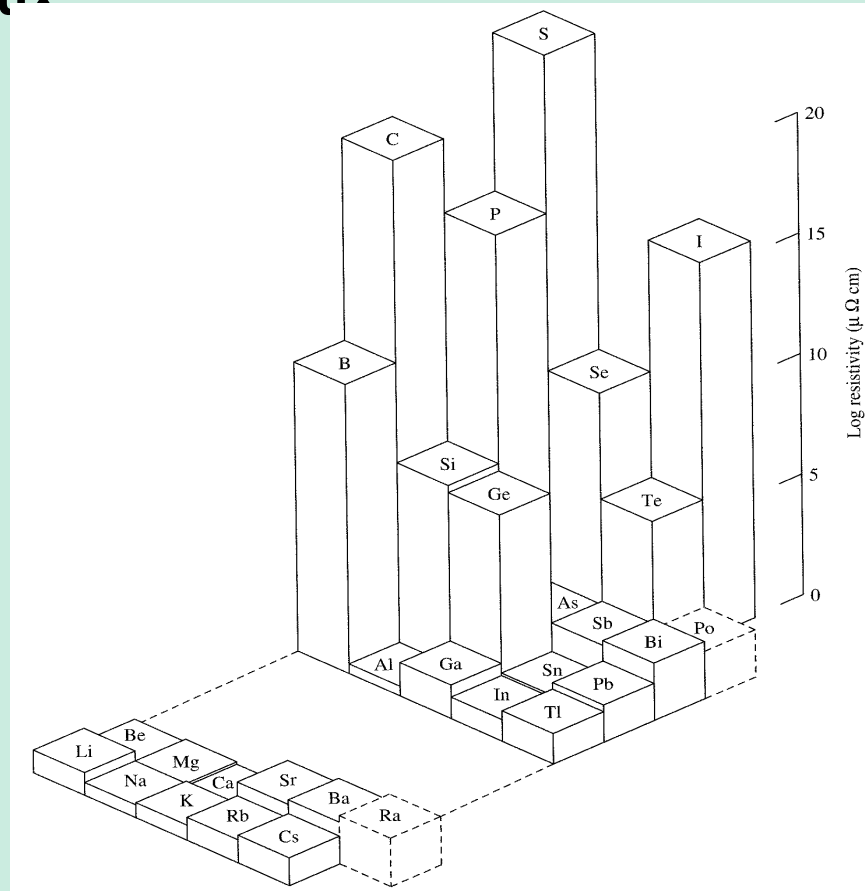


Éther-couronne 5-15



Elements du Groupe p

Ces éléments se distinguent de par la diversité allant d 'éléments les plus métalliques (Al, Ga, In, Tl, Sn ,Pb, Bi) aux éléments les moins métalliques (gaz nobles, halogènes) en passant par les **métalloïdes** ou **semi-métaux**



Résistivité électrique des éléments du groupe principal

Eléments du bloc p

- Al, Ga, In, Tl (groupe 13)
- Sn et Pb (groupe 14)
- Bi (groupe 15)

Ici, les métaux les plus lourds favorisent les faibles degrés d'oxydation (raisons complexes).

- Faibles degrés d'oxydation fréquents : Tl(I), Pb(II) et Bi(III)
(Effet du doublet non-liant)

Ainsi les composés à base de Tl(III), Pb(IV) et Bi(V) sont faciles à réduire et ont donc un caractère beaucoup plus oxydant que les métaux "classique (bloc d).

II - Les groupes du bore (13/III) et du carbone (14/IV).

- Propriétés physico-chimiques variées et intéressante.
- Grande importance dans l'industrie et la biosphère.

- **Carbone** (biosphère)--> chimie organique, composés binaires avec métaux et non-métaux et aussi complexes organo-métalliques.

- **Bore** (croûte terrestre)--> combiné avec O et/ou Al, c'est un composant important de la croûte terrestre.

- **Les autres éléments** (Al, Si, Ga, Ge, In, Sn, Tl, Pb) --> industrie de la haute technologie, semi-conducteurs, guides d'ondes, etc...

A) Généralités

- En descendant dans le groupe --> **non-métaux** --> **semi-conducteur** --> **métaux**.
- Les éléments légers ont une électronégativité proche de celle de l'hydrogène : ils forment donc de nombreux composés covalents hydrogénés et alkylés.
- Chimie vaste avec O et F, en particulier.

Métal	Minéraux principaux	Méthode d'extraction
<i>Groupe 13</i>		
Aluminium	Bauxite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Électrolyse (procédé Hall)
Gallium	Traces dans les minerais d'aluminium et de zinc	
<i>Groupe 14</i>		
Étain	Cassitérite SnO_2	$\text{SnO}_2 + \text{C} \longrightarrow \text{Sn} + \text{CO}_2$
Plomb	Galène PbS	$\text{PbS} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{PbO} + \text{SO}_2$ suivi de : $2 \text{PbO} + \text{C} \longrightarrow 2 \text{Pb} + \text{CO}_2$
<i>Groupe 15</i>		
Bismuth	Traces dans les minerais sulfurés de zinc, de cuivre et de plomb	

IA) Groupe 13

Les métaux de ce groupe ont un éclat argenté. Leur température de fusion varie de façon erratique.

Tf (°C) : Al (660) - Ga (30) - In (157) - Tl (303)

NB : Dans Ga solide, existence d'unités Ga_2 qui subsistent dans le métal fondu $\Rightarrow \text{Tf} = 30^\circ$.

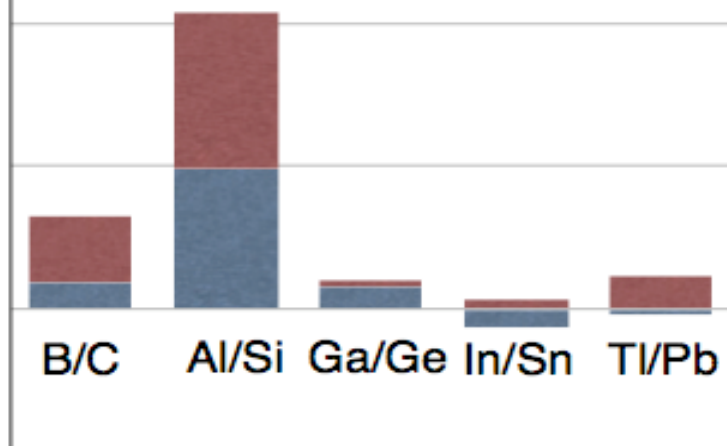
B) Le groupe du bore

- Point fort : grande diversité structurale.
Pour le bore, 3 phases solides (dont un icosaédrique)

1- *Etat naturel et obtention.*

- Essentiellement en combinaison avec O
- Borates de sodium hydraté.

**En échelle log.-
abondance des éléments
des groupes 13 et 14.**

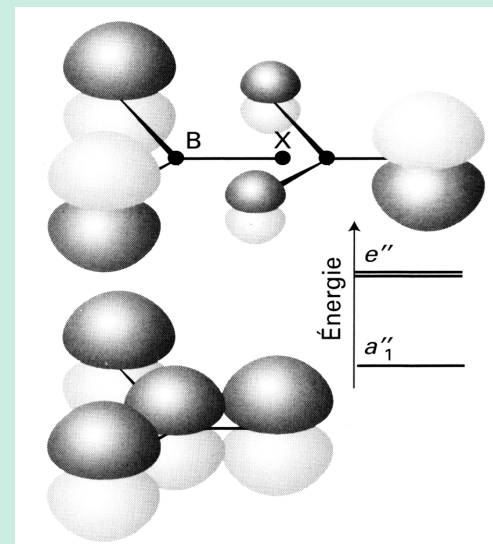
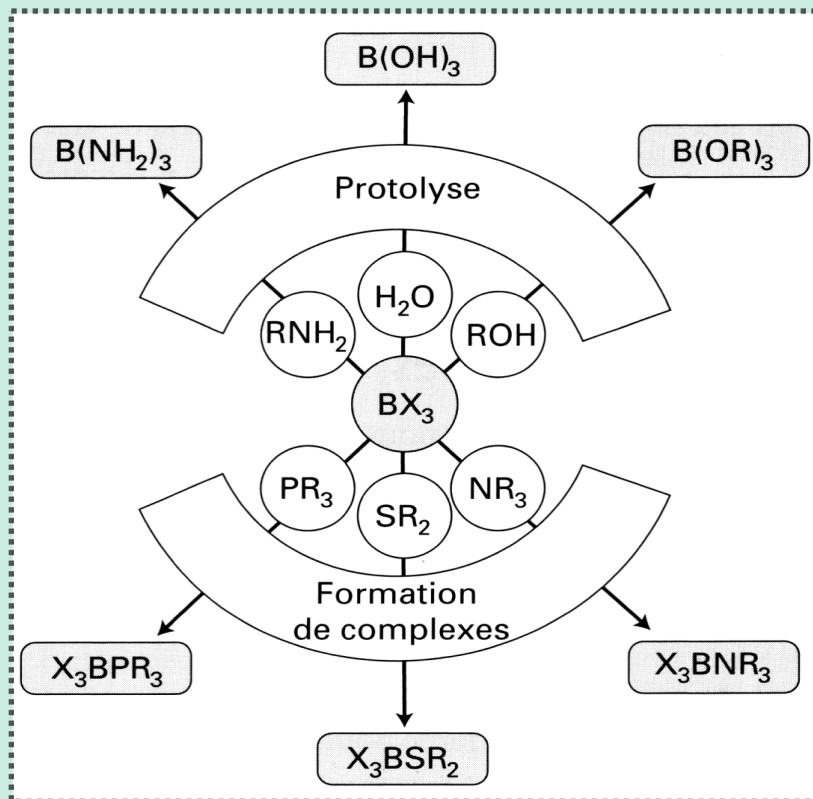


<i>Element</i>	<i>Source</i>	<i>Méthodes d'extraction</i>
Bore	Borax	Réduction par Mg.
Carbone	Charbon, hydrocarbures, graphite, charbon de bois.	Pyrolyse.
Silicium	Silice	Réduction par le carbone : $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$
Germanium	Sous produit de raffinage du zinc	Réduction de GeO_2 par H_2 .

2- Composés du bore avec les éléments électronégatifs.

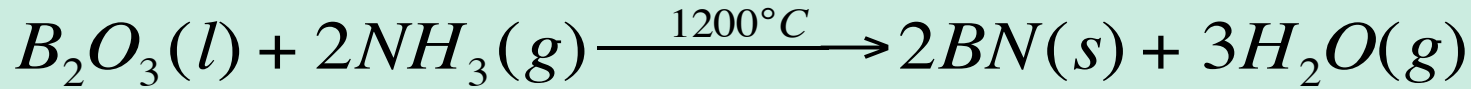
* Les halogénures de bore (degré d'oxydation +3 prédominant).

- Réactifs et catalyseur acide de Lewis.
- Préparation : action directe entre corps simples (sauf BI_3).
- Structure : triangle plan BX_3 .
- Nombreuses réactions utiles en chimie préparative.
- Les sous halogénures avec liaison B-B sont connus.



Représentation schématique des orbitales atomiques dans les trihalogénures de bore.

* Composés du bore avec l'azote.

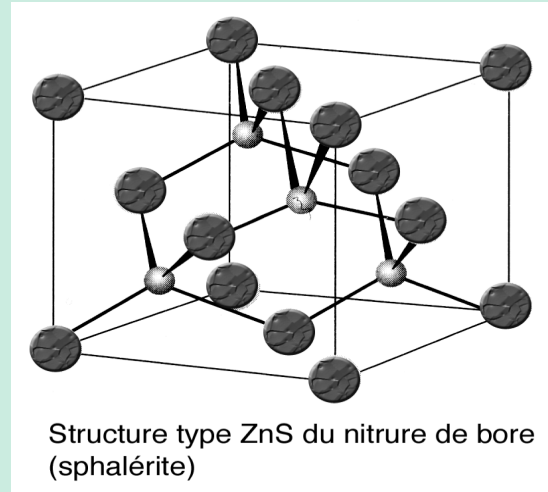
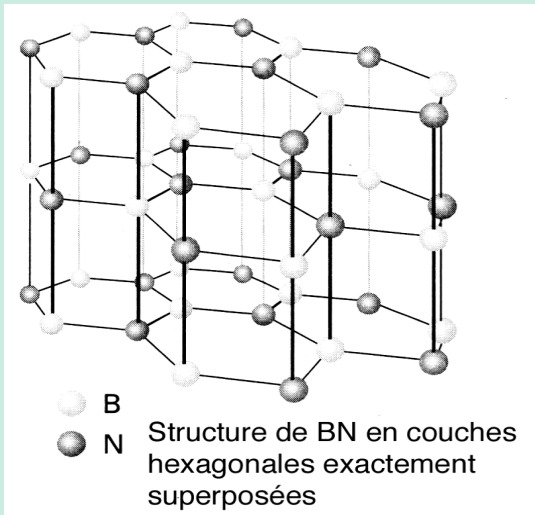


- Deux type de structure pour le composé BN :

1) Type

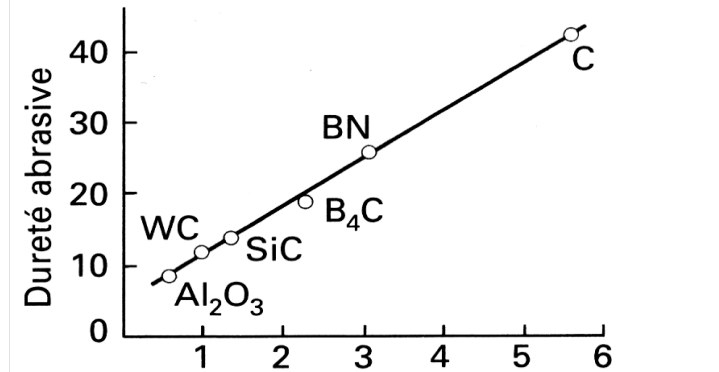
graphite, avec des plans hexagonaux strictement en vis à vis.

2) A HT et HP, forme 'diamant' ou ZnS.



Abrasif même à HT

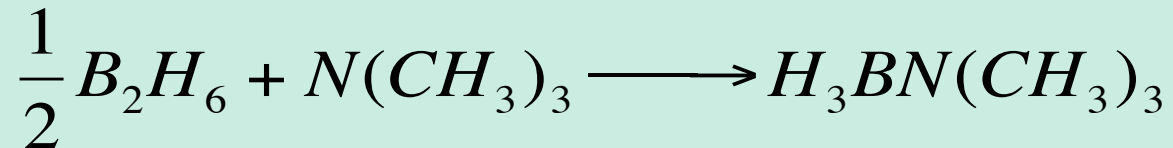
- Isolant électrique
- Utilisé comme lubrifiant



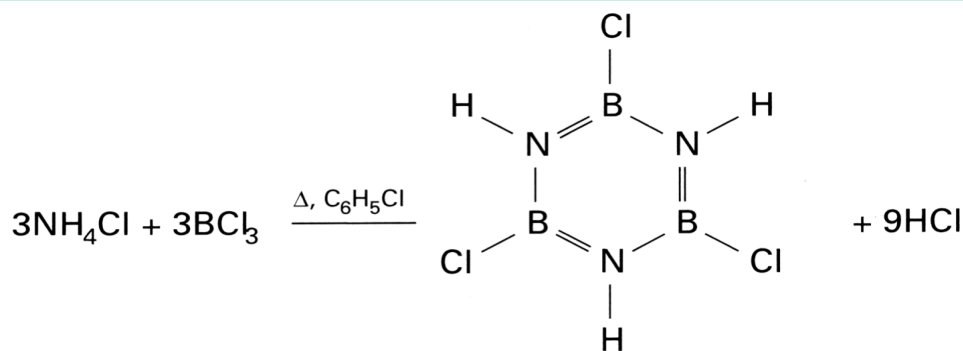
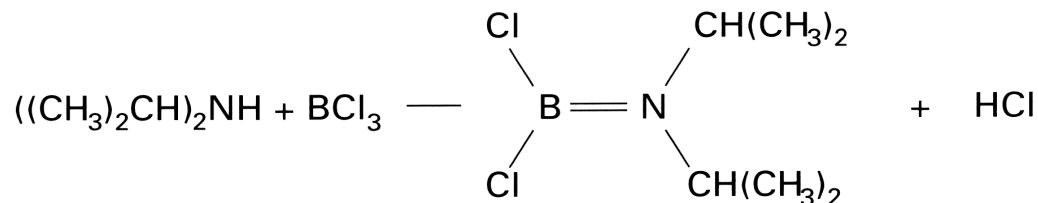
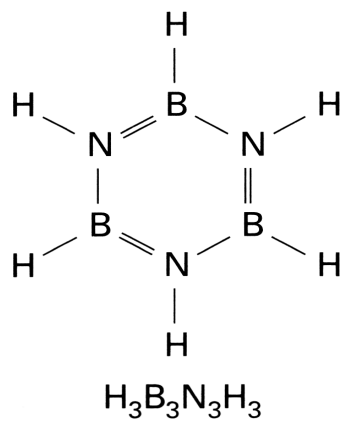
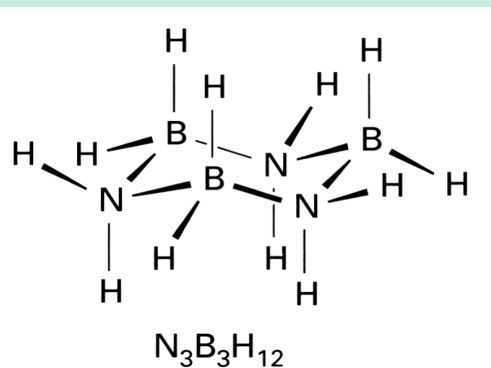
Densité d'enthalpie réticulaire/(MJ cm⁻³)

Corrélation entre la dureté et l'enthalpie réticulaire rapportée au volume molaire du composé.

* Liaison B-N et liaison C-C isoélectroniques.



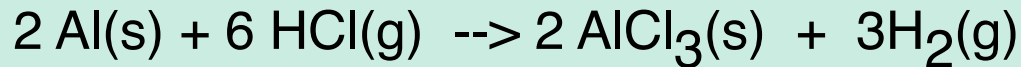
- Les amines-boranes peuvent être synthétisées selon la réaction ci-dessus.
- Malgré l'analogie de structure, les propriétés chimiques des amines-boranes sont très différentes des équivalents C-C.



Groupe 13: le Degré d'oxidation le plus commun est 3+

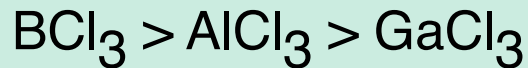
- Les trihalogénures sont des acides de Lewis.

Le gallium et l'aluminium réagissent directement sur HCl ou HBr selon la réaction :



- AlF_3 et GaF_3 : solides très durs, Tf élevées, peu solubles.
Réactivité possible avec la plupart des donneurs : Na_3AlF_6 ou Na_3GaF_6

Vis à vis d'une base dure (O, N), l'acidité de Lewis des halogénures diminue lorsque l'élément p devient plus mou :



Vis à vis d'une base de Lewis molle (S), l'acidité des halogénures augmente lorsque l'élément p devient plus mou :



Possibilité d'hypervalence pour les éléments les plus lourds :



Oxydes et pierres précieuses

- Al_2O_3 alumine α est la forme la plus stable de l'oxyde d'Al. Dérive d'un empilement HC dans lequel les ions métalliques occupent les 2/3 des sites octaédriques.

Appelée aussi Corindon --> saphir (bleue) : transfert de charge de l'ion Fe^{2+} et Ti^{4+} (impuretés).

- Rubis : Alumine α dans laquelle une partie des ions Al^{3+} est remplacée par Cr^{3+} .

- Alumine α : obtenue par déshydratation de l'hydroxyde à 900°C .

Forme métastable avec une grande surface spécifique.

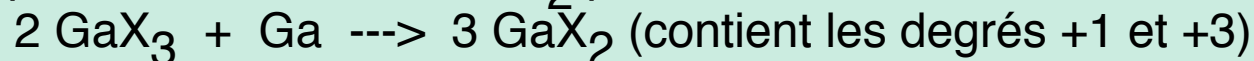
Présence de site acide et basique --> catalyseur hétérogène.

Degrés d'oxydation faible

- AlCl (g) à hautes températures.

- La stabilité du degré +1 augmente en descendant dans la série.

Ex : préparation de GaCl et GaCl_2 par médiamutation



Les monohalogénures GaX , InX et TlX sont connus pour $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

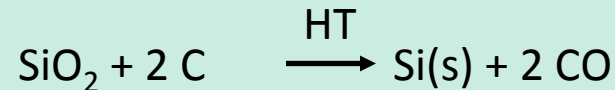
Propriétés des éléments des groupes du bore et du carbone.

Élément	$I/\text{kJ.mol}^{-1}$	χ^*	$r_{\text{cov}}/\text{\AA}^\dagger$	$r_{\text{ion}}/\text{\AA}^\ddagger$	Aspect et propriétés	Degrés d'oxydation courants
<i>Groupe 13/III</i>						
B	899	2,04	0,85		Sombre Semiconducteur	3
Al	578	1,61	1,43	0,54	Métal	3
Ga	579	1,81	1,53	0,62	Métal, F = 30°C	1, 3
In	558	1,78	1,67	0,80	Métal mou	1, 3
Tl	589	2,04	1,71	0,89	Métal mou	1, 3
<i>Groupe 14/IV</i>						
C	1086	2,55	0,77		Isolant dur (diamant) Semimétal (graphite)	4
Si	786	1,90	1,17	0,40	Semiconducteur dur	4
Ge	760	2,01	1,22	0,53	Métal	2, 4
Sn	708	1,96	1,40	0,69	Métal	2, 4
Pb	715	2,33	1,75	0,92	Métal mou	2, 4

C) Le groupe du carbone

Carbone: extrait des mines sous forme de diamant et de graphite
Coke, noir de carbone: formes moins pures

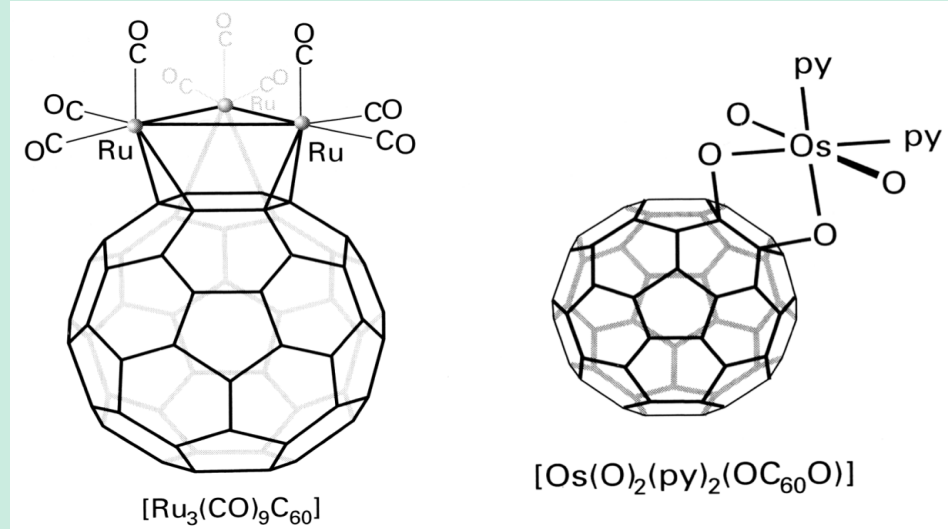
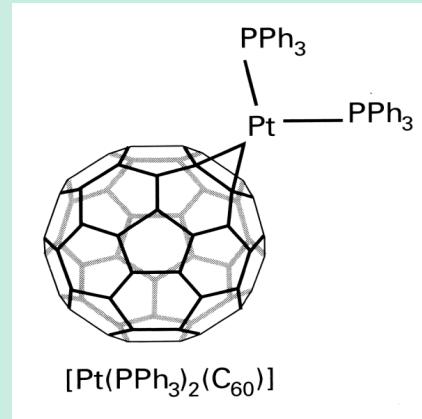
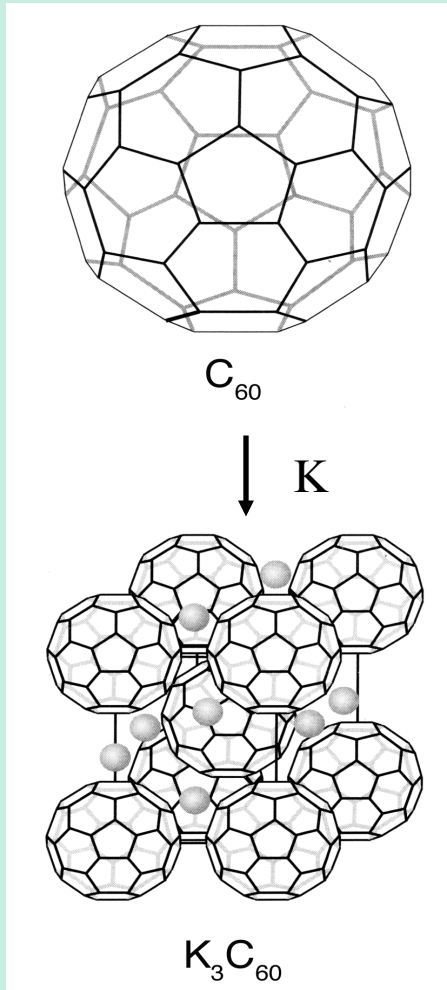
Silicium: obtenu à l'état pur par réduction à HT
de la silice SiO_2 avec du carbone.



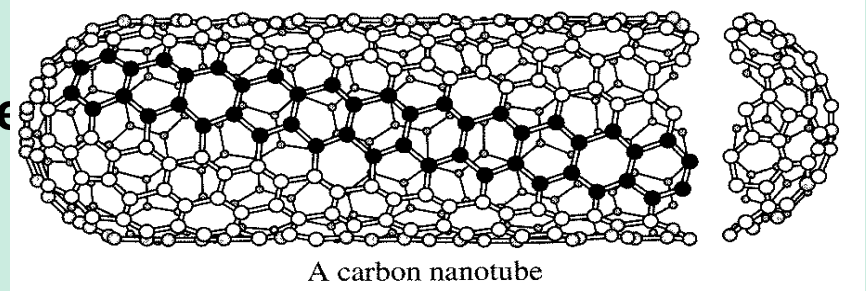
Si: Très utilisé dans les dispositifs semi-conducteurs modernes
(intervalle de bande faible = 1.12 eV)

Germanium: déjà vu

Les Clusters de carbone



Egalement **les nanotubes de carbone**
(domaine très en vogue à l'heure
actuelle)



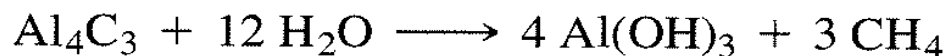
Les carbures

- **Carbures salins:** composés binaires du C avec les éléments du groupe 1 et 2 et avec l'aluminium. Ex: CaC_2 , qui est un arrangement d'anions C_2^{2-} et de cations Ca^{2+} .

- **Carbures métalliques:** Composés avec les éléments du groupe d un éclat et une conductivité métalliques

<i>Ion</i>	<i>Common Name</i>	<i>Systematic Name</i>	<i>Example</i>	<i>Major Hydrolysis Product</i>
C^{4-}	Carbide or methanide	Carbide	Al_4C_3	CH_4
C_2^{2-}	Acetylide	Dicarbide (2-)	CaC_2	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
C_3^{4-}		Tricarbide (4-)	$\text{Mg}_2\text{C}_3^{\text{a}}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

NOTE: ^aThis is the only known compound containing the C_3^{4-} ion.



Les composés du Silicium: les silanes

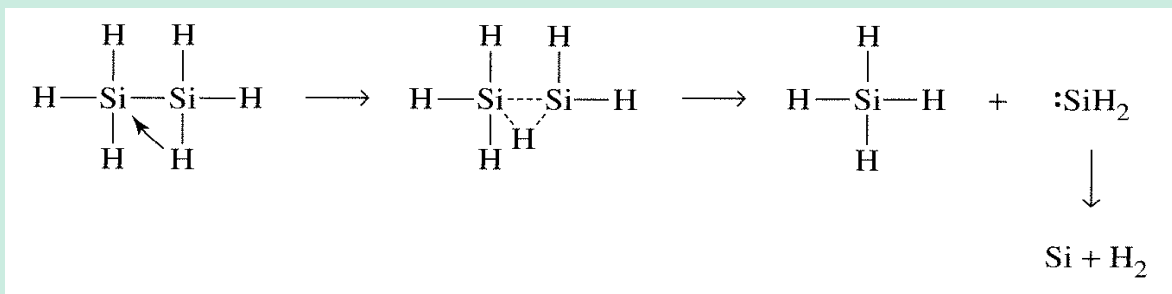
- **SiH₄**: structure tétraédrique, stable mais moins que CH₄

Les composés **Si_nH_{2n+2}** (silanes) sont bcp moins stables que les alcanes

Pourquoi?

- la liaison Si-Si est moins forte que la liaison C-C
- Si est moins électronégatif et plus gros que C
plus réactif avec les nucléophiles

Décomposition des silanes

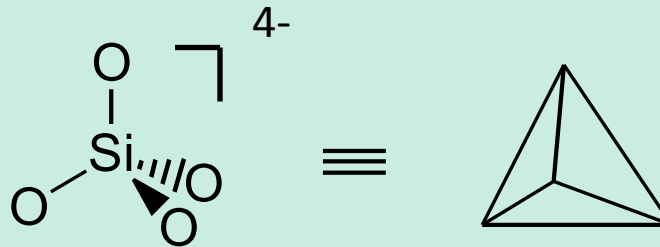


Composés du Silicium: Les silicates

Grande affinité de Si pour l'oxygène: la structure de base des silicates est un silicium tétracoordiné par 4 O (unité SiO_4^{4-})

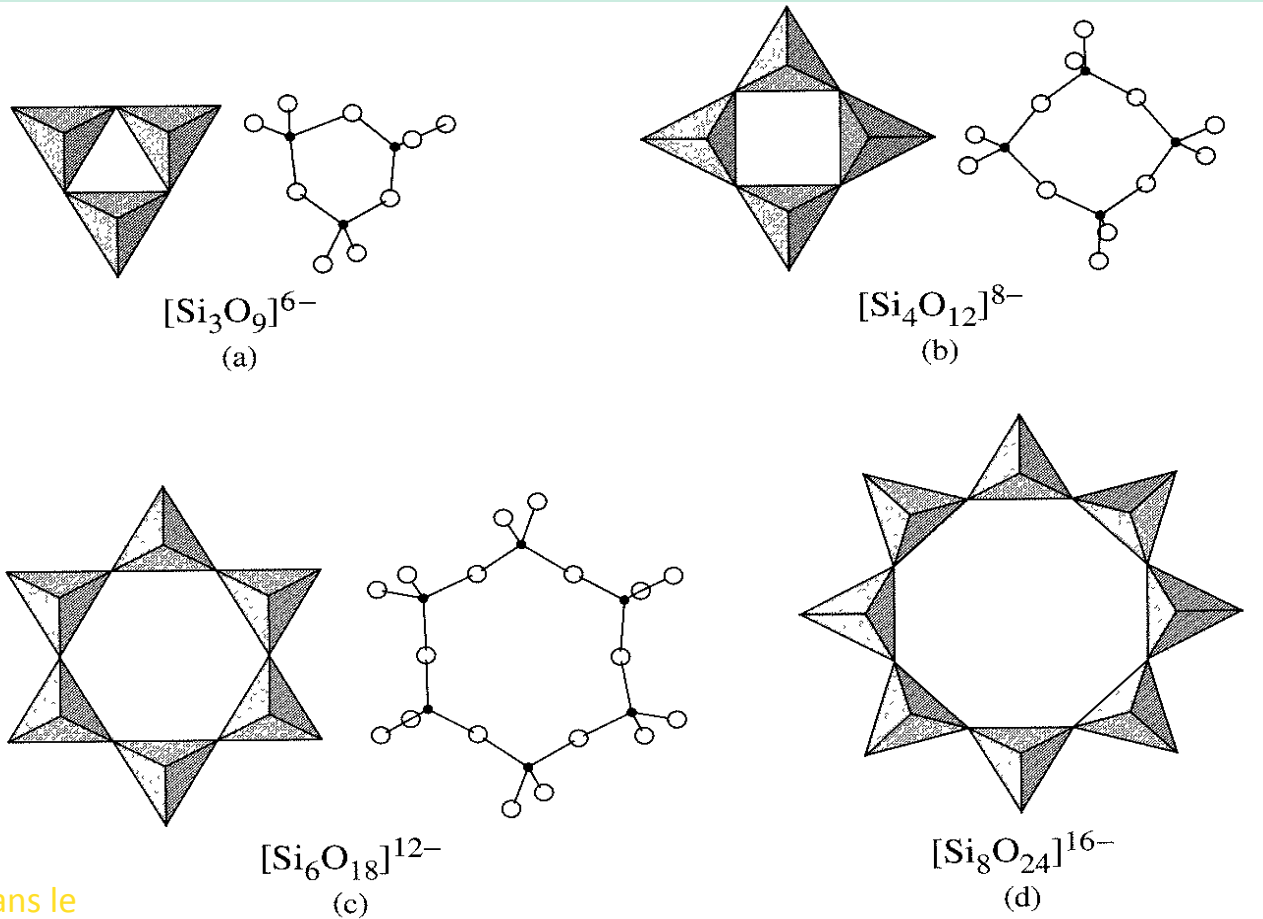
Vaste gamme de minéraux silicatés et de composés Si-O d'une grande importance en minéralogie

Unité silicate la plus simple SiO_4^{4-}
(orthosilicate)



Grande variété de silicates: ils sont construits à partir du motif initial SiO_4^{4-}

Variété structurale des silicates



Présent dans le
béryl: $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

La Silice: SiO_2

- Structure constituée d'un enchaînement de SiO_4
MAIS Pas de charge résultante car tous les atomes O sont partagés
- **Une grande variété structurale**: la forme la plus commune est l' α -quartz (présent dans le sable et le granit)
- **Une importance industrielle majeure**:
 - Principal composant du verre
 - Gel de silice (utilisé en chromatographie)
 - Support de catalyseur

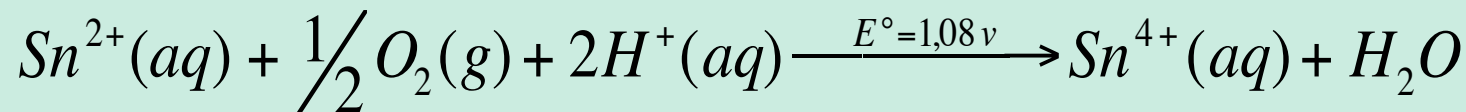
C) Etain et plomb (Groupe 14)

Sn :

- L' étain a deux variétés allotropes:
 - une forme “diamant” (α) stable pour $T < 13\text{ °C}$
 - une forme métal ($T > 13\text{ °C}$) bcp plus stable

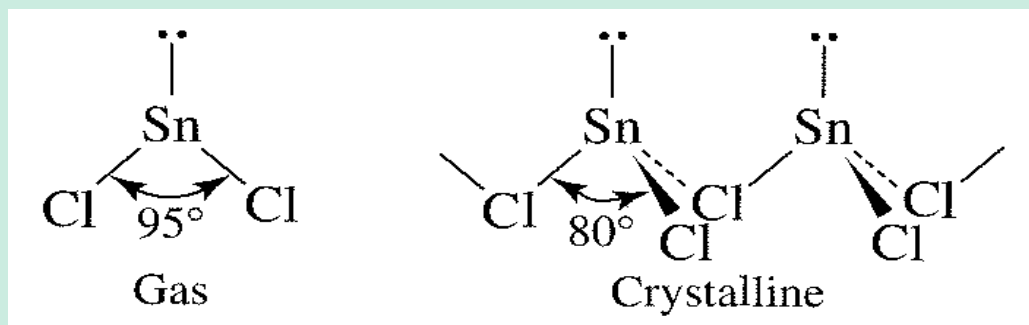
- Degrés d' oxydation: +2 ou +4

En solution aqueuse, Sn^{2+} (qui possède un doublet non liant) est un réducteur doux; doit être conservé à l' abri de l' air.

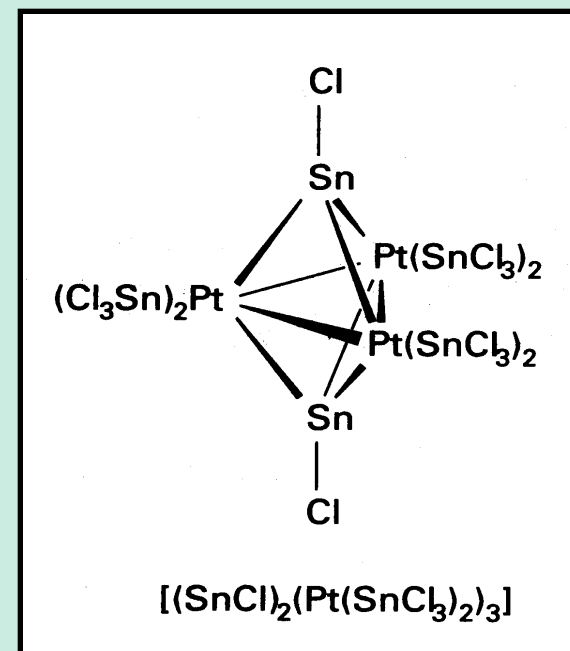
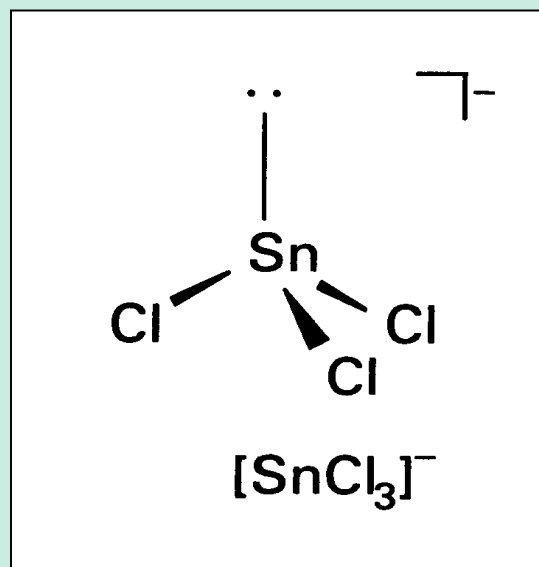


Les composés SnX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sont moléculaires.

$\text{Sn}(\text{II})$ et $\text{Sn}(\text{IV})$ forment un grand nombre de complexes.
Voir par exemple SnCl_3^- (avec doublet stéréochimiquement actif)



Doublet stéréochimiquement actif



Pb :

Les oxydes de plomb sont très intéressants d'un point de vue théorique et technologique.....mais aussi très toxiques....

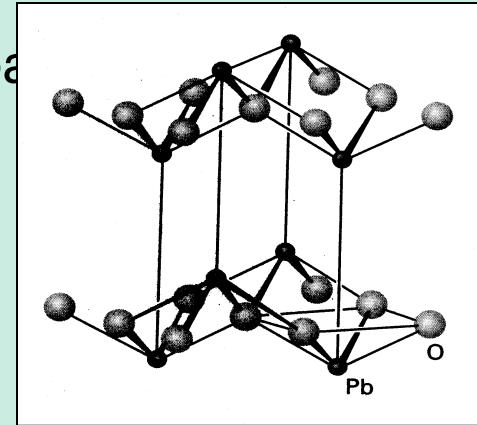
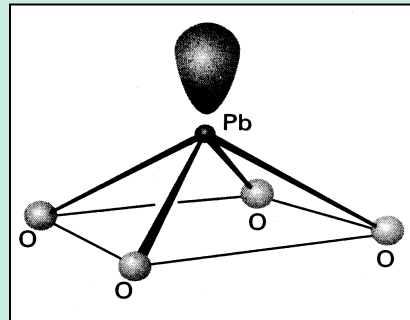
Degré d'oxydation : +2 (le plus stable) et +4

--> Structure de PbO avec également un doublet stéréochimiquement actif sur le Pb. Pb^{2+} tétracoordiné par

--> Oxydes à degrés mixtes : Pb_3O_4 : 'minium'

Structure de Pb_3O_4

Utilisé comme pigment rouge orangé (quoique toxique)



Bilan Sn et Pb :

- Degrés +2 et +4 possibles pour de nombreux composés de Sn et Pb.
- Pb(IV) est très oxydant.
- Sn(II) et Pb(II) possèdent aussi un centre stéréochimiquement actif --> ligand pour centres métalliques "mous".

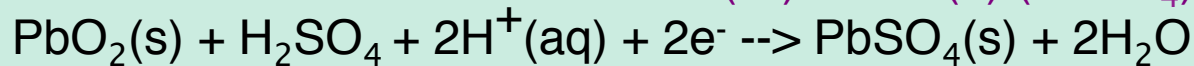
La Batterie au plomb : explications

Une chimie remarquable au service de nos voitures.

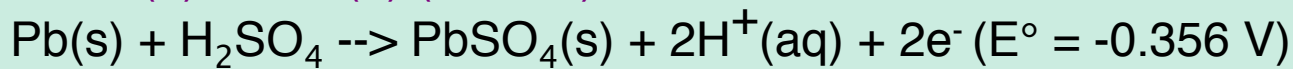
Illustre le rôle de la cinétique et de la thermo dans le fonctionnement des cellules électrochimiques.

Etat chargé : cathode = PbO_2 et anode = Pb . Dans H_2SO_4 dilué, PbO_2 et Pb insolubles.

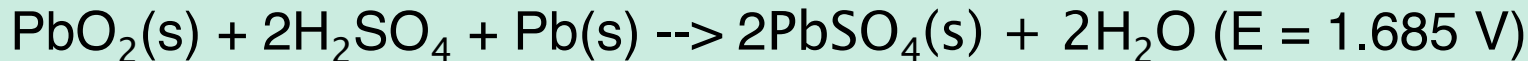
En production de courant : à la cathode $\text{Pb(IV)} \rightarrow \text{Pb(II)}$ (PbSO_4)



à l'anode $\text{Pb(0)} \rightarrow \text{Pb(II)}$ (PbSO_4)



Réaction globale :



La différence de potentiel : **2 volts**. ($\gg$ à celui de H_2O : 1,23 v)

Explication : surtension élevée aux électrodes et donc vitesses lentes pour les réactions sur H_2O .