

CHAP 6 : LES ELEMENTS DU BLOP P

Ce sont les éléments allant du groupe 13 au groupe 18. La dernière orbitale à contenir les électrons est une orbitale p.

7.1 Les éléments du groupe 13

Les éléments du groupe 13 (bore, aluminium, gallium, indium et thallium) exhibent une multitude de propriétés : le bore est un non-métal et forme des composés covalents, l'Al est un métal mais a plusieurs similitudes chimiques avec le bore. Les autres éléments se comportent comme des métaux. De tous les éléments du groupe 13, l'Al a une plus grande importance commerciale dont les usages dépassent ceux de tous les autres métaux à l'exception du fer.

7.1.1 Importance environnementale et biologique

Le bore est un nutriment essentiel en trace pour les plantes. Son absence affecte la croissance des plantes. A l'opposé, la toxicité de l'acide borique et des borax est suffisante pour les utiliser comme insecticides (contrôle des fourmis et cafards). Le borax est aussi utilisé comme fongicide. Les verres borosilicatés ont un index de réfraction très élevé et sont convenables pour les lentilles optiques. Les borax ont été longtemps utilisés dans la poterie et sont utiles dans l'industrie céramique. Les oxydes d'Al (α -alumine) sont très durs et sont utilisés comme abrasifs. La forme γ de Al_2O_3 est utilisée comme catalyseur et comme phase stationnaire pour la chromatographie CCM. Les phosphures, les arséniures et les antimoniures de gallium et de l'indium ont des applications importantes dans l'industrie des semi-conducteurs. Ils sont utilisés comme des transistors et des diodes émetteurs de lumière. La plus grande utilisation de l'indium est dans le revêtement des couches minces. Le thallium sulfate est utilisé pour tuer les fourmis et les rats. L'isotope ^{201}Tl est utilisé pour l'imagerie cardiovasculaire.

7.1.2 Propriétés physiques des éléments de groupe 13

- Etats d'oxydation et types de liaisons

Dans les conditions normales, à l'exception du thallium les éléments du groupe 13 utilisent les 3 électrons de valence pour former 3 liaisons donnant ainsi +3 comme état d'oxydation. Le bore est plus petit que les autres éléments de son groupe et a donc une énergie d'ionisation plus grande que les autres donc B forme des liaisons covalentes. Les composés simples comme $AlCl_3$ et $GaCl_3$ sont covalents quand ils sont anhydres. Cependant Al, Ga, In et le Tl forment des ions métalliques en solution. Le type de liaisons formé dépend de comment est favorable l'énergie.

L'état d'oxydation +1 et l'effet de paires inertes : les éléments du gpe 1 sont monovalents, ceux du gpe 2 divalents. On aurait supposé que ceux du gpe 13 seront trivalents. Dans la plupart des composés c'est bien le cas mais certains des éléments exhibent un état de valence plus faible. Il ya une tendance croissante à former des composés univalents quand on descend le groupe. Ga(I) et In(I) sont moins stables que Ga(III) et In(III). Cependant, **la stabilité de l'état d'oxydation faible croit en descendant le groupe**. Les composés de Tl(I) sont plus stables que ceux de Tl(III).

Les éléments du gpe 13 ont pour configuration de valence s^2p^1 . La monovalence est expliquée par les électrons de l'orbital s qui restent appariés et ne participent pas à la liaison. Ceci est appelé « effet de paires inertes ». Si l'énergie nécessaire pour les séparer excède celle lorsqu'ils sont ensemble, les

électrons s restent appariés. L'effet des paires inertes décrit la monovalence dans le gpe 13 mais ne donnent la raison de la monovalence. Cet effet n'est pas restreint au gpe 13, il a lieu parmi les autres éléments lourds du bloc p. Les éléments du bloc p ont plusieurs états d'oxydation comme ceux du bloc d.

- Points de fusion et d'ébullition

Comme les éléments des groupes 1 et 2, ceux du groupe 13 ne présente pas une tendance régulière. Le bore et le gallium ont des structures cristallines inhabituelles qui rendent leurs points de fusion très élevés. Les points de fusion diminuent de l'Al à l'indium comme attendu en descendant un groupe. Mais le point de fusion recroît pour le thallium. Le point d'ébullition du bore est inhabituellement élevé mais les valeurs pour Ga, In et le Tl diminuent en descendant le groupe comme attendu. Il faut remarquer le point d'ébullition du Ga est dans la même ligne que les autres cependant il en est pas de même du point de fusion.

- Taille des atomes et des ions

Le rayon métallique des éléments du groupe 13 ne croît pas régulièrement en descendant le groupe. Cependant les valeurs ne sont strictement comparables. Les rayons ioniques pour M^{3+} croît en descendant le groupe mais pas avec autant de régularité que dans les groupes I et II. Ceci peut s'expliquer par le fait que les derniers éléments du groupe suivent directement les 10 éléments du transition. Ga, In et Tl ont donc dans leur structure les électrons d qui sont moins aptes à faire écran à la charge nucléaire que ceux des orbitales s et p. Un faible écran de la charge nucléaire fait que les électrons de valence soient plus solidement retenus par le noyau. Donc les atomes ayant les électrons d sont plus petits et ont une plus grande énergie d'ionisation que ce qui est attendue. Cette contraction dans le rayon est appelée contraction du bloc d. De la même façon, Tl vient après les 14 éléments du bloc f. le rayon et l'énergie d'ionisation de Tl sont encore plus affectés par la présence des 14 électrons f qui masquent encore moins la charge nucléaire. La contraction dans le rayon due aux électrons f est appelée contraction lanthanidique. La grande différence de taille entre le B et l'Al résulte des différences dans leurs propriétés. B est un non-métal, a un très grand point de fusion et forme toujours des liaisons covalents et forment des oxydes acides. A l'opposé l'Al étant un métal de faible point de fusion forme des oxydes amphotériques.

- Caractère électropositif

L'électropositivité ou la nature métallique des éléments croît du B à Al, mais décroît de Al au Th. L'augmentation du caractère métallique du B à Al suit la tendance habituelle quand on descend un groupe du fait de la taille qui croît. Cependant les autres ne respectent plus la tendance car probablement ils ont tendance à moins perdre les électrons ceci dû à le faible écran des électrons d qu'ils possèdent. Le potentiel standard de la réaction $M^{3+} + 3 e^- \rightarrow M$ devient moins négatif en descendant le groupe donc il devient plus difficile à la réaction d'avoir lieu. L'état +3 devient moins stable en solution aqueuse en descendant le groupe. De même l'état +1 monte en stabilité en descendant le groupe.

- Energie d'ionisation

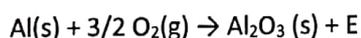
L'énergie d'ionisation croît comme prévu (1^{e} énergie d'ionisation < 2^{e} énergie d'ionisation < 3^{e} énergie d'ionisation). La somme des trois énergies d'ionisation pour chacun des éléments est très élevée. Le

B ne forme pas d'ions et forment toujours des liaisons covalentes. Les autres forment normalement des composés covalents sauf en solution. Les valeurs d'énergie d'ionisation ne diminuent pas progressivement en descendant le groupe, la diminution du B à Al suit la tendance habituelle associée à l'augmentation de la taille. Le faible écran des électrons d et la contraction du bloc d résultant affecte les valeurs d'EI pour les autres éléments du groupe.

7.1.3 Réactions des éléments du groupe 13

- Le bore cristallin pur est non réactif. Cependant il est attaqué à hautes températures par les oxydants forts. A l'opposé le bore amorphe finement divisé est plus réactif, il brûle avec l'air ou l'O₂ pour donner l'oxyde. Il brûle aussi dans l'azote, dans l'halogène pour donner des nitrites et des trihalogénures respectivement. Le B réduit lentement HNO₃ et H₂SO₄ et libère H₂ à partir de NaOH.

- Les métaux Al, Ga, In et Tl sont blancs argentés. Thermodynamiquement Al devrait réagir avec l'eau et l'air mais en fait il est stable dans ces milieux car une très mince couche d'un film oxyde se forme sur la surface et protège le métal pour d'autres attaques. Mais si le film protecteur est enlevé le métal se décompose rapidement dans l'eau froide pour donner Al₂O₃. L'Al brûle dans l'azote à haute température mais les autres éléments ne réagissent pas. L'Al brûle dans l'air ou l'O₂ et la réaction est exothermique. Les composés d'Al tels Ca₃Al₂O₆ sont importants comme constituants de ciment.



-Ga et In sont stables dans et ne sont pas attaqués par l'eau à moins que l'oxygène libre soit présent. Le Tl est un peu plus réactif et superficiellement attaqué par l'air. Les 3 métaux se dissolvent dans les acides dilués et libèrent l'hydrogène. Ga est amphotérique comme l'Al, se dissout dans NaOH aqueux pour former les gallates et l'hydrogène. Les oxydes et les hydroxydes de l'Al et de Ga sont aussi amphotériques tandis que les oxydes et les hydroxydes de In et de Tl sont purement basiques. Ga, In et Tl réagissent avec les halogènes à chaleur modérée. Tl⁺ ou les composés du Tl sont extrêmement toxiques.

- les éléments du groupe 13 forment des complexes plus rapidement que ceux du bloc s à cause de leur petite taille et de leur grande charge (Li[AlH₄], H[BF₄], [GaCl₆]³⁻, [TlCl₆]³⁻.....)

- les oxydes de bore sont acides, ceux de l'Al et du Ga sont amphotériques et ceux de l'In et du Tl sont basiques

7.2 Les éléments du groupe 14

Le carbone est très répandu dans la nature. Les éléments du groupe 14 (carbone, silicium, germanium, tain et plomb) montrent une progression du carbone qui est un non-métal au plomb qui est principalement métallique et dont les oxydes sont amphotères. La ligne diagonale qui est tracée à travers les éléments du bloc p pour séparer les éléments métalliques et non-métalliques passent entre le Si et le Ge et indique que le Si est non-métallique et le Ge métallique. Cependant cette distinction n'est pas définitive, à l'état solide Si et Ge possèdent un réseau covalent type diamant mais leurs résistivités électriques sont très faibles comparées à celle du diamant indiquant un comportement métalliques. Ils sont classés comme des sémi- métaux.

7.2.1 Importance environnementale et biologique

Le charbon activé est une forme de carbone amorphe finement divisé. Il possède une surface poreuse hydrophobique qui adsorbe de petites molécules, cette propriété d'adsorption lui confère de nombreuses propriétés comme facteurs décolorants, de purification de l'eau et de catalyseurs hétérogènes. Le CO₂ est très important pour la photosynthèse. L'application la plus importante du Ge est son utilisation dans les fibres optiques et ceci grâce aux propriétés optiques de GeO₂, Ge est utilisé de plus en plus dans la fabrication des semi-conducteurs. Le recouvrement de l'acier par l'étain peut améliorer la résistance à la corrosion. L'étain est mou et forme des alliages ayant une valeur commerciale plus grande que l'étain pur. Le plomb est un métal mou et est largement utilisé dans l'industrie de la plomberie mais en raison de sa toxicité son emploi est réduit.

7.2.2 Propriétés physiques

- rayons covalents

Le rayon covalent croît en descendant le groupe. Mais la différence entre le Si et le Ge est plus petite que ce qui est prévu normalement car Ge possède la sous-couche d pleine qui font écran à la charge nucléaire. De même la faible différence entre Sn et Pb est due à la présence de 4f.

- Energie d'ionisation

L'énergie d'ionisation décroît du carbone au silicium mais change irrégulièrement à cause des effets du remplissage des sous-couches d et f. L'énergie nécessaire pour former M⁴⁺ est extrêmement grande donc les composés ioniques sont rares. Les seuls éléments qui créent une grande électronégativité pour leur donner un caractère ionique sont le F et l'O.

- Point de fusion

Le carbone a un point de fusion très élevé. Le Si fond à une température inférieure à celle du carbone. Si et Ge ont des valeurs aussi élevées. Ils ont tous un réseau cristallin type diamant très stable. La fusion entraînant la rupture des fortes liaisons covalentes nécessitent beaucoup d'énergie. Les points de fusion diminuent en descendant le groupe car les liaisons M – M deviennent faibles quand les atomes augmentent en taille. Sn et Pb sont métalliques et ont des points de fusion faibles.

- Caractère métallique et non-métallique

Le changement de non-métal au métal avec augmentation du numéro atomique est bien illustré au groupe 14 où C et Si sont des non métaux, Ge a certaines propriétés métalliques et le Sn et le Pb sont des métaux. L'augmentation du caractère métallique se présente dans les structures et l'apparence des éléments, dans les pps physiques comme la malléabilité et la conductivité électrique et dans les pps chimiques telles que la tendance croissante à former les ions M²⁺ et les pps acides ou basiques des oxydes et des hydroxydes.

- Composés tétravalents

La majorité des composés est tétravalente, tous les 4 électrons de valence participent aux liaisons. Dans la théorie de valence ceci s'explique par le fait que les électrons quittent l'état fondamental pour un état excité. Il s'ensuit une hybridation sp³ entraînant une structure tétraédrique.

7.2.3 Réactivité chimique

Les éléments de ce groupe sont relativement non réactifs mais la réactivité croît en descendant le groupe. L'état +2 devient progressivement stable en descendant le groupe. Le Pb apparaît comme noble avec son potentiel d'électrode standard de -0,13 volts. Son irréactivité est due en partie à sa surface qui est recouverte d'oxyde et aussi à cause de son trop grand potentiel à la réduction de H⁺ à H₂ à sa surface.

C, Si et Ge ne sont pas affectés par l'eau. Sn réagit par un courant pour donner SnO₂ et H₂. Pb n'est pas affecté par l'eau probablement à cause de son film protecteur d'oxyde.

C, Si et Ge ne sont pas affectés par des acides dilués. Sn se dissout dans l'acide nitrique pour donner Sn(NO₃)₂. Pb se dissout lentement dans HCl dilué pour donner PbCl₂ qui réagit avec HNO₃ pour donner Pb(NO₃)₂ et les oxydes d'azote. Pb se ne dissout pas dans H₂SO₄ à cause de la surface de protection PbSO₄ formée.

Le diamant n'est pas attaqué par les acides concentrés mais le graphite réagit avec HNO_3 concentré à chaud. Si est oxydé et fluoriné par un mélange HF/ HNO_3 concentré. Ge se dissout lentement dans H_2SO_4 concentré à chaud et dans HNO_3 . Sn se dissout dans plusieurs acides. Pb ne se dissout pas dans HCl concentré à cause de la surface de protection PbCl_2 formée.

Le carbone n'est pas affecté par les alcalins, Si réagit lentement avec les solutions aqueuses froides de NaOH et rapidement avec les chaudes pour donner les silicates $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Sn et Pb sont lentement attaqués par les alcalins froids et rapidement par les chaudes pour donner les stannates ($\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$) et les plombates ($\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$). Donc Sn et Pb sont amphotériques.

Le diamant ne réagit pas avec les halogènes mais le graphite réagit avec F_2 à 500°C formant les graphites fluorures $(\text{CF})_n$. Si et Ge réagissent avec les halogènes pour donner des halogénures volatiles SiCl_4 et GeCl_4 . Sn et Pb sont moins réactifs. Sn réagit avec Cl_2 et Br_2 à froid et avec F_2 et I_2 à chaud pour donner SnX_4 . Pb réagit avec F_2 à froid pour former PbF_2 et avec Cl_2 à chaud pour donner PbCl_2 .

7.2.4 Effet de paires inertes

Cet effet se présente également chez les éléments lourds des autres groupes. On note une diminution de stabilité de l'état +4 et une augmentation de l'état +2 en descendant le groupe. Ge(II) est un réducteur fort tandis que Ge(IV) est stable. Sn(II) est un réducteur fort mais Sn(IV) est covalent et stable. Pb(II) est ionique, stable et plus commun que Pb(IV) qui est un oxydant.

Les valences plus basses sont plus ioniques car le rayon M^{2+} est plus grand que celui de M^{4+} en accord avec les règles de Fajans, plus un ion est petit plus grande est la tendance à la covalence.

- Composés oxygénés

Le carbone forme plus d'oxyde que les autres éléments et deux de ces oxydes CO et le CO_2 sont extrêmement stables et importants.

Le CO est un gaz incolore, inodore et toxique. Il est formé quand le C est brûlé avec une quantité limitée d'air. Il peut être détecté car il brûle en donnant une flamme bleue. Il est toxique car il forme un complexe avec l'hémoglobine dans le sang plus stable que l'oxyhémoglobine et empêche donc l'hémoglobine à transporter l'oxygène à travers le corps. Ce qui provoque une déficience en oxygène entraînant l'inconscience et la mort. CO est un ligand important (donneur d'une paire d'électrons), il forme des composés carbonyles de stœchiométrie différente avec de nombreux métaux de transition.

Le CO_2 est incolore, inodore. C'est un réactif industriel majeur. Il existe plusieurs méthodes de fabrication du CO_2 . CO_2 est détecté par son action sur $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou $\text{Ba}(\text{OH})_2$. CO_2 est un oxyde acide qui réagit avec les bases pour donner des sels. Il se dissout dans l'eau et est légèrement hydraté en acide carbonique. CO_2 est aussi un ligand et forme de nombreux complexes. Biologiquement CO_2 est important pour la photosynthèse dont dépendent tous les animaux et les plantes.

Les deux oxydes de Si (SiO , SiO_2) sont connus. SiO_2 est appelé silice et se trouve en grande quantité en sable et en quartz.

Les dioxydes GeO_2 , SnO_2 et PbO_2 adoptent la structure de TiO_2 . La basicité de ces oxydes croît en descendant le groupe mais CO_2 et SiO_2 sont purement acides. PbO_2 est utilisé comme un oxydant fort et est produit in situ dans les batteries de stockage du plomb.

Il y a une grande classe les silicates qui sont des composés importants dans la céramique (ciment, verrerie.....).

7.3 Les éléments du groupe 15

La rationalisation des propriétés des éléments de groupe 15 (azote, phosphore, arsenic, antimoine et bismuth) et de leurs composés est difficile malgré qu'il y a certaines similitudes entre les groupes 13, 14 et 15. Les éléments du groupe 15 ont 5 électrons de valence, ils exhibent un état d'oxydation de 5 en utilisant les 5 électrons pour former des liaisons. La tendance pour la paire

d'électrons s à rester inerte croit avec l'augmentation de la masse atomique. Donc seuls les électrons p sont utilisés et il en résulte la trivalence.

7.3.1 Impact environnemental et biologique

La toxicité de l'arsenic est connue et malgré cela il a été utilisé comme pesticide dans l'agriculture avant d'être remplacé. Malgré cet abandon son application sous forme de cuivre arsénique chromé dans la préservation du bois s'intensifie jusqu'en 2000. Pour la promotion de la chimie verte ces composés furent également abandonnés. Les plus abondants du groupe sont l'azote et le phosphore. L'azote est le constituant essentiel des protéines et des acides aminés les nitrates et certains composés d'azote sont intensément utilisés comme fertilisants et comme explosifs. Le phosphore est essentiel pour la vie (ADP et ATP). Les phosphates sont utilisés comme des fertilisants. As, Sb et Bi ne sont pas très abondants, de petites quantités d'arsenic sont utilisés pour doper les semi-conducteurs et font briller les lampes diodes. Les sels d'arsenic sont toxiques, les composés d'antimoine sont moins toxiques mais de fortes doses entraînent des dommages de foie. Le Bi est le moins toxique des métaux lourds et ses composés sont utilisés contre les ulcères gastriques.

7.3.2 Propriétés générales et structures des éléments

L'azote est incolore inodore, sans goût qui est diamagnétique et existe sous la forme N_2 . N_2 a une triple liaison très stable, c'est un gaz inerte à la température ambiante. L'importance de l'azote se résume dans le cycle d'azote qui fait le passer sous toutes ses formes. L'azote actif réagit avec un nombre d'éléments et brise même les molécules normalement stables.

Le P est solide à température ambiante. Le P blanc est mou et réactif, il réagit avec l'humidité de l'air. Il est très toxique, il forme des molécules tétraédriques.

Les solides As, Sb et Bi existent chacun en plusieurs formes allotropiques. Ils sont des structures en couche.

7.3.3 Propriétés physiques des éléments

Concernant les énergies d'ionisation, plusieurs observations sont faites

- Ils augmentent plutôt brusquement après le retrait des électrons p
- Ils diminuent seulement légèrement entre P et As (comportement similaire à celui observé entre Al et Ga, et le Si et Ge)
- Par retrait des électrons s, il y a une augmentation entre Sb et Bi

7.3.3.1 Type de liaison

La plupart des composés formés sont covalents. Le nombre de coordination 4 est obtenu si la paire d'électron est donnée à un autre atome ou ion. Pour enlever les 5 électrons de valence il faut fournir une grande quantité d'énergie donc Sb et Bi peuvent perdre juste 3 électrons pour former M^{3+} mais l'énergie d'ionisation est très élevée pour les autres éléments pour faire cela. Seuls SbF_3 et BiF_3 existent comme solides ioniques. Les ions M^{3+} ne sont pas très stables en solution.

L'azote ne peut pas étendre son nombre de coordination à plus de 4 donc ne peut pas former des complexes en acceptant des paires d'électrons. Par contre les autres éléments peuvent former de tels composés avec des nombres de coordination de 5 ou 6 (PCl_5 , $[PCl_6]^-$). Cette formation peut s'expliquer par l'implication de 1 ou 2 orbitales d dans la liaison. L'azote diffère des autres en ceci qu'il peut former des liaisons multiples $p\uparrow\uparrow-p\uparrow\uparrow$ très solides. A cause de cela l'azote forme de nombreux composés uniques dans son groupe comme NO_3^- , N_3^- , N_2 , CN^- , N_2O_4 , NO_2^- composés qui ne sont pas possible avec les autres éléments. Parce que l'azote peut former des triples liaisons, les oxydes N_2O_3 et N_2O_5 sont monomérique alors que ceux des autres éléments sont dimériques.

7.3.3.2 caractères métalliques et non-métalliques

Le groupe 15 présente une tendance habituelle selon laquelle **le caractère métallique croit en descendant dans un groupe.** Donc N et P sont des non-métaux, As Sb des métalloïdes qui présentent plusieurs propriétés métalliques, et Bi est un métal. L'augmentation du caractère métallique s'exprime comme suit :

- Dans l'apparence et la structure des éléments
- Par leur tendance à former les ions positifs

- Par la nature de leurs oxydes. Les oxydes métalliques sont basiques et ceux des non-métaux sont acides. Donc les oxydes de N et P sont fortement acides, ceux de As et Sb sont amphotériques et celui du Bi est largement basique.
- La résistivité électrique des formes métalliques sont plus que faibles que le phosphore blanc traduisant ainsi l'augmentation des propriétés métalliques

7.3.3.3 Réactivité

L'azote est relativement inactif c'est pourquoi il s'accumule ainsi dans l'atmosphère. Le phosphore prend feu quand il est exposé à l'air, brûle pour donner P_4O_{10} . Le P rouge est stable dans l'air à température ambiante. L'arsenic est stable dans l'air sec mais ternit dans l'air humide. Sb est moins réactif et est stable à l'eau et à l'air à température ambiante.

- Les hydrures : les éléments du groupe 15 forment tous des hydrures de formule MH_3 qui sont tous toxiques et d'odeurs nauséabondes. En descendant le groupe de NH_3 à BiH_3 , les hydrures deviennent progressivement difficile à préparer, leur stabilité décroît, leur pouvoir réducteur augmente, la facilité à remplacer les atomes d'hydrogène par les autres atomes comme Cl décroît et leur habilité à agir comme des donneurs d'électrons pour former des liaisons de coordination décroît.

NH_3 est un gaz incolore très toxique. Il se dissout dans l'eau et brûle dans l'oxygène avec une flamme jaune pâle. Ce gaz colore le papier pH en bleu, forme des fumées blanches de NH_4Cl en présence de HCl.

PH_3 est incolore et extrêmement toxique, il est très réactif et contrairement au premier il n'est pas très soluble dans l'eau mais plus dans les solvants organiques.

L'énergie de liaison et la stabilité des hydrures diminuent en descendant le groupe. Par conséquence AsH_3 , SbH_3 et BiH_3 sont obtenus à faibles quantités.

- Les oxydes de l'azote : l'azote forme de nombreux oxydes exhibant les états de +1 à +5. Les plus basses oxydes sont neutres et les élevés sont acides. ce sont N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 . Les oxyacides d'azote sont HNO_2 (instable excepté dans les solutions diluées) et HNO_3 (c'est le plus important oxyacide de l'azote. C'est le 2^e plus important acide industriel après H_2SO_4 et avant HCl).
- Les oxydes des autres éléments du groupe sont peu à cause de leur incapacité à former les doubles liaisons. Le trioxyde de phosphore est dimérique. Le pentoxyde de P est le plus important des oxydes, il est dimérique P_4O_{10} et non P_2O_5 . Le P forme 2 séries d'oxyacides : la série des acides phosphoriques avec P(+V) ont des propriétés oxydantes, la série des acides phosphoreux avec P(+III) ayant des propriétés réductrices.
- Les halogénures d'azote les plus courants sont NF_3 et NCl_3 . Il existe aussi NI_3 et NBr_3 mais l'halogénure le plus stable est NF_3 , c'est le seul qui une enthalpie négative, il résiste à l'attaque des acides et des bases mais se décompose au contact de H_2

7.4 Les éléments du groupe 16

7.4.1 Propriétés générales

Les éléments du groupe 16 Oxygène, soufre, sélénium, tellurium et polonium sont appelés les chalcogènes. La diminution du caractère non-métallique quand on descend ce groupe est reconnu pour ces éléments. Ceci est visible par leurs réactions, leurs structures et leur tendance croissante à former M^{2+} avec une diminution dans la stabilité des ions M^{2-} . L'oxygène existe sous 2 formes allotropiques O_2 et O_3 , c'est l'élément le plus important en chimie inorganique il réagit avec presque tous les autres composés. Il présente plusieurs différences avec les autres éléments de son groupe qui sont liées à sa petite taille sa grande électronégativité et et son absence d'orbitale d. il peut utiliser ses orbitales p pour de solides doubles liaisons. Les autres peuvent aussi former ces doubles liaisons mais elles deviennent faibles lorsque le numéro atomique augmente (CO_2 est stable, CS_2 moins stable, CSe_2 se polymérise et CTe_2 n'est pas connu). L'O forme des liaisons hydrogène qui affectent les propriétés de l'eau et des autres composés. Le soufre a plusieurs allotropes qui sont

des insulateurs, il montre une grande tendance à former des anneaux et des chaînes que les autres éléments. Les formes stables du sélénium et du tellurium sont des semi-conducteurs, le Se vient après la 1^{re} série de transition et comporte donc les électrons d. Le remplissage de 3d impacte sur les propriétés de Ge, As, Se et Br. Les atomes sont plus petits et les électrons beaucoup plus retenus. C'est la raison pour laquelle Se est réticent à atteindre l'état d'oxydation le plus élevé +5 comme pour le soufre. Le polonium est un conducteur métallique. Tous les composés de Se, Te et Po sont potentiellement toxiques et doivent être manipulés avec prudence.

7.4.2 Impact environnemental, biologique et usages

L'écorce terrestre est constituée de composés contenant l'oxygène (eau, silice, silicate, bauxite.....). L'O est le constituant d'innombrables composés et est essentiel à la vie, se convertit en CO₂ pendant la respiration. Le soufre principalement sous forme de H₂SO₄ est le réactif industriel le plus important, la propriété importante du sélénium est son habilité à convertir la lumière en électricité. Le Se est utilisé dans les cellules photoélectriques, les cellules photographiques et les photocopieurs. Le Se est utilisé grandement dans l'industrie des verres et la céramique comme pigment rouge. Les propriétés catalytiques du Te sont importantes et d'autres applications liées à sa nature semi-conductrice (cadmium tellurique a été récemment incorporé dans les cellules solaires). L'utilisation du Te est limitée car ses composés sont rapidement absorbés par le corps et sécrète dans l'haleine et la transpiration des dérivés organiques d'odeur nauséabondes. La chimie du Po et de ses composés est limitée à cause de l'absence d'un isotope stable. Le Po décompose l'eau rendant les réactions en solution aqueuse difficiles.

7.4.3 Structure électronique et états d'oxydation

Les éléments ont pour structure de valence s²p⁴, ils atteignent la configuration du gaz rare en gagnant 2 électrons formant les ions M²⁻ ou en partageant 2 électrons pour former 2 liaisons covalentes. L'O est l'élément le plus électronégatif après le fluor. La plupart des oxydes sont ioniques et contiennent O²⁻ et l'état d'oxydation de O est -2.

7.4.4 Différences entre l'oxygène et d'autres éléments

L'O diffère du reste car il est plus électronégatif et donne des composés plus ioniques. La liaison d'hydrogène est très importante pour les composés d'O mais c'est très récemment que les liaisons hydrogène faibles impliquant S ont été découverts. L'absence des états de valence élevés et la limitation du nombre de coordination à 4 sont la conséquence de la limitation de la seconde couche à 8 électrons. D'autres peuvent avoir un nombre de coordination 6 en utilisant les orbitales d. L'O utilise les orbitales p pour former de solides liaisons doubles mais elles deviennent faibles quand le numéro atomique augmente.

7.4.5 Propriétés générales des oxydes

Presque tous les éléments réagissent avec l'O pour donner des oxydes qui peuvent être classés en fonction de leur structure ou de leurs propriétés chimiques. En les classant en fonction de leurs structures géométriques il existe des oxydes, des peroxydes ou des suboxydes

- Oxydes normaux : la formule empirique est M_xO_y avec -2 comme état d'oxydation de O.
- Peroxyde : ils contiennent plus d'oxygène. Certains sont ioniques et contiennent l'ion peroxyde O₂²⁻ (Na₂O₂, BaO₂). D'autres sont covalents et contiennent -O-O- dans leur structure (H₂O₂).
- Suboxydes : ils contiennent moins d'oxygène et impliquent les liaisons M-M en plus de M-O (O=C=C=O).
- Oxydes basiques : les oxydes métalliques sont basiques généralement. La plupart d'oxydes sont ioniques et contiennent O²⁻. une grande quantité d'énergie est nécessaire pour former un oxyde ionique ceci parce que O₂ doit se rompre et l'affinité électronique pour former O²⁻ est grande. Plusieurs oxydes métalliques (M₂O₃, MO₂) ne réagissent pas avec l'eau mais avec les acides d'où leur basicité. Quand un métal peut exister dans plusieurs états d'oxydation, il peut aussi former plus d'un oxyde.
- Oxydes amphotères : plusieurs oxydes métalliques sont amphotères et réagissent avec les acides et les bases forts. Les solutions de ces oxydes peuvent subir une dissociation acide ou basique.

- Oxydes acides : les oxydes des non-métaux sont covalents et ont des points de fusion et d'ébullition élevés (CO_2 , NO , SO_2 , Cl_2O). ils sont tous acides, ils réagissent avec NaOH et pas avec l'eau.
- Oxydes neutres : quelques oxydes acides n'ont aucune propriété acide ou basique (N_2O , NO , CO)

7.4.6 Réaction entre les oxydes

Si les oxydes sont arrangés dans une série du plus basique au plus acide les composés les plus stables seront formés s'ils réagissaient ensemble.

7.4.7 Autres composés

- les oxoacides de soufre : ils sont nombreux et plus importants que ceux de Se et de Te. Plusieurs n'existent pas en acides libres mais comme anions ou sels.
- les oxohalogénures : seulement S et Se forment les oxohalogénures. Ils sont appelés thionyles ou sélényles halogénures (SOF_2 , SOCl_2 , SOBr_2 , SeOF_2 , SeOCl_2 , SeOBr_2)

7.4.8 Les hydrures

Les éléments du groupe forment tous les hydrures covalents (H_2O , H_2S , H_2Te , H_2Po). L'eau est liquide à température ambiante mais les autres sont des gaz incolores, toxiques et d'odeurs nauséabondes.