

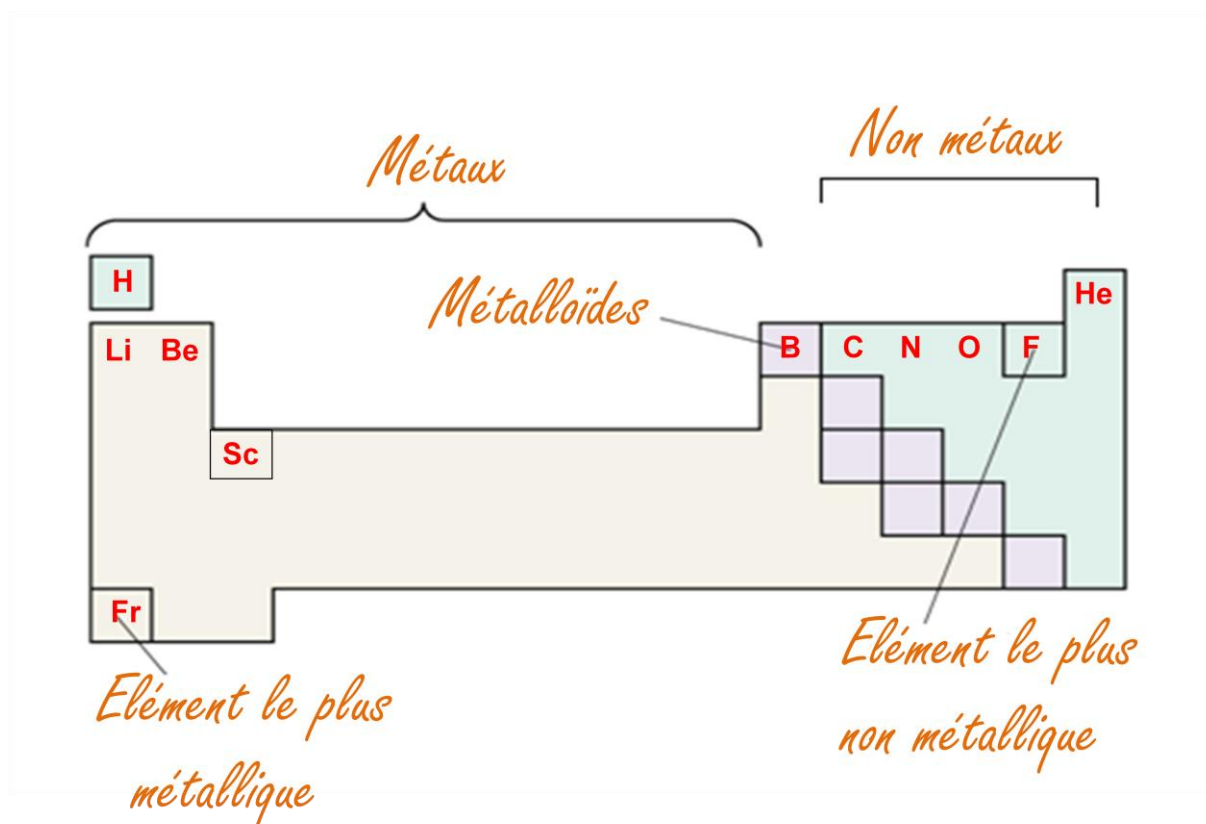
## LES ELEMENTS DES GROUPES PRINCIPAUX

### INTRODUCTION GENERALE

Le carbone **C** est l'élément central de la vie et de l'*intelligence naturelle*. Le silicium **Si** et le germanium **Ge** sont des éléments centraux de la technologie électronique et de l'intelligence artificielle. Un jour, l'*intelligence artificielle* peut dépasser la nôtre fondée sur le carbone. D'où le besoin de connaître de façon profonde les caractéristiques des éléments du tableau périodique.

L'objectif est d'apprendre à interpréter le tableau périodique et de prévoir les propriétés des éléments à partir de leur place dans le tableau. Chaque groupe du tableau possède ses propres caractéristiques particulières. Mais les groupes principaux ont certaines propriétés en commun, par exemple :

- 1 – Ressemblances dues à la configuration électronique analogue de leur couche de valence,
- 2 – Caractère métallique qui croît de haut en bas, conséquence de la faible énergie d'ionisation qui croît de gauche à droite dans une période et de haut en bas dans un groupe.
- 3 – Relation en diagonale pour les périodes 2 et 3 (Li et Mg, Be et Al par exemple)
- 4 – Eléments en tête très différents de celui du bas à cause de sa petite taille.



**CHAPITRE I****L'HYDROGENE****I.I. INTRODUCTION**

- C'est **l'atome le plus abondant de l'univers**. Il s'est formé au cours des premières secondes du « Big-Bang » qui marque le commencement de l'univers. Il existe 89 % de H<sub>2</sub> dans l'univers, mais peu de H<sub>2</sub> libre existe sur terre car il est très léger et échappe à la gravitation terrestre. D'où la nécessité de le fixer à la planète par des atomes lourds sous forme de composés. La plus grande quantité de H<sub>2</sub> se trouve sous forme d'eau H<sub>2</sub>O (**océans ou minéraux**), mais aussi combiné à C, S et N (**matière végétale et animale**).
- H<sub>2</sub> est **le principal constituant du soleil** : Soleil = Une boule de gaz chaud : Hydrogène (92%)+ Hélium (7%)+ traces d'éléments lourds (1%).

**Tableau 1 : Propriétés physiques de H<sub>2</sub>**Configuration électronique : **1s<sup>1</sup>**.Forme naturelle : **gaz incolore, inodore, insipide et dangereux.**

Nom	Symbole	M (g/mol.)	Abondance (%)	PF (°C)	PE (°C)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )
Hydrogène (protium)	<sup>1</sup> H	1,008	99,88	-259	-253	0,089
Deutérium	<sup>2</sup> H ou D	2,014	0,02	-254	-249	0,18
Tritium	<sup>3</sup> H ou T	3,016	Radioactif*	-252	-248	0,27

\*Le tritium est radioactif et il émet des particules β :  ${}^3_1\text{H} \rightarrow {}^3_2\text{He} + {}^0_{-1}\text{e}$ .

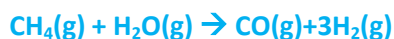
- L'hydrogène est un élément non métallique. Dans les CN, il existe sous forme de H<sub>2</sub> gazeux.
- Souvent placé en tête du groupe 1 (alcalins) dans le TP : 1s<sup>1</sup>.
- DO : **+I** (H<sup>+</sup>, essentiellement covalent), **0** (H<sub>2</sub>) et **-I** (ionique : H<sup>-</sup> dans les hydrures métalliques).
- Caractère non métallique + existence de H<sup>-</sup> → H placé en tête du groupe 17 (halogènes) dans certains tableaux périodiques.

## I.II. PRODUCTION DE H<sub>2</sub> :

- Les sources naturelles de H<sub>2</sub> sont insuffisantes pour satisfaire les besoins de l'industrie. De ce fait, on utilise de l'hydrogène commercial, sous-produit du raffinage du pétrole qui est la suite de **deux réactions catalytiques** :

### 1<sup>ère</sup> réaction de reformage :

Un mélange d'hydrocarbure et de vapeur d'eau est transformé en monoxyde de carbone CO et d'hydrogène H<sub>2</sub> par un catalyseur (Ni) à 800°C :



Le mélange obtenu (**gaz de synthèse**) sert à préparer de nombreux composés (CH<sub>3</sub>OH,...).

### 2<sup>ème</sup> réaction de déplacement :

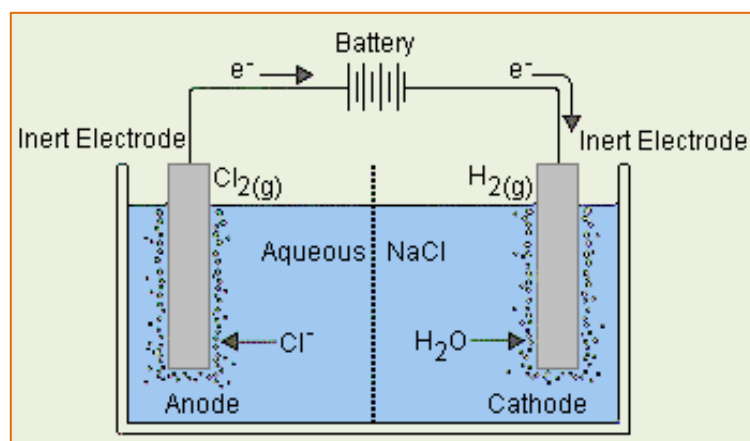
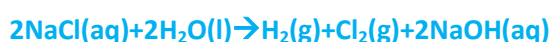
Au cours de laquelle CO(g) continue à réagir avec l'eau à 400 °C en présence de Fe/Cu comme catalyseurs :



- La **1<sup>ère</sup> réaction** peut être remplacée par une autre réaction similaire : **la réduction de l'eau sur le coke** à **1000 °C** (catalyseur Fe ou Ru), quelquefois appelée réaction du **gaz à l'eau** :



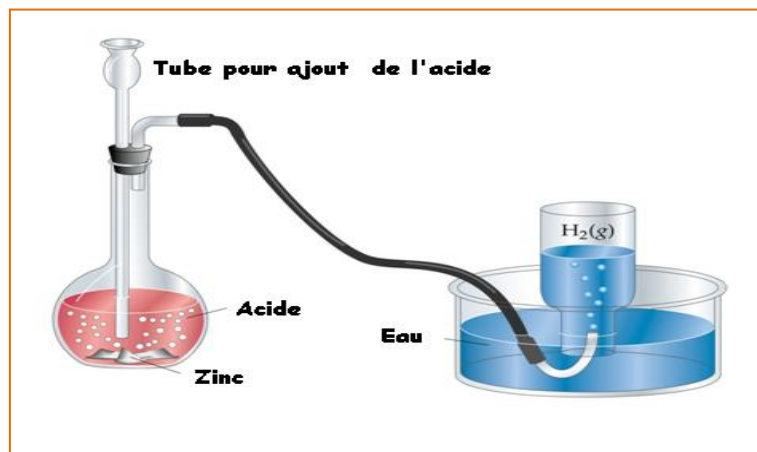
- Production de H<sub>2</sub> **par électrolyse de H<sub>2</sub>O** : l'utilisation de ce procédé est justifiée là où l'électricité est bon marché (procédé très coûteux). Par exemple :



- Actuellement, on cherche provoquer **la réaction de clivage de H<sub>2</sub>O**, c'est-à-dire, sa décomposition photochimique en O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> :



- **Au laboratoire** : utilisation d'un métal ayant un potentiel standard  $\pi^\circ < 0$  pour réduire  $H^+$  (exemple Zn) :

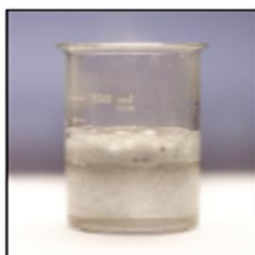


### EXEMPLES



#### Mg + Acide

$Mg^{2+}/Mg$  (-2,37 V)  
et  
 $H^+/H_2$  (0 V)



#### Al + Base

$Al^{3+}/Al$  (-1,66 V)  
et  
 $H_2O/H_2$  (-0,83 V)

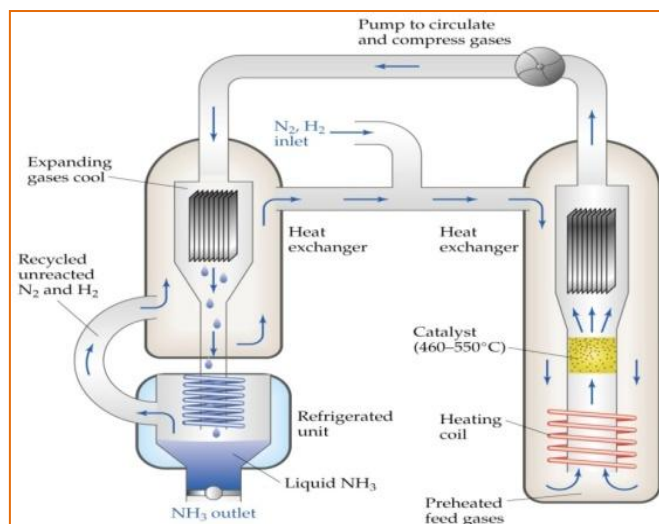


#### CaH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

$H_2/H^+$  (-2,25 V)  
et  
 $H_2O/H_2$  (-0,83 V)

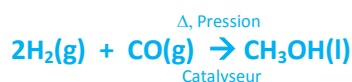
### I.III. UTILISATION DE H<sub>2</sub> :

- La molécule de H<sub>2</sub> est apolaire, les attractions sont donc des forces de London mais très faible à cause de l'existence d'un seul électron. Par conséquent, H<sub>2</sub> est insoluble dans les solvants polaires tels que H<sub>2</sub>O. Sa condensation en liquide a lieu à 20 K.
- L'une des propriétés remarquable de H<sub>2</sub> liquide est sa très faible masse volumique : 0,089 g/cm<sup>3</sup> qui est inférieure au 1/10 de celle de H<sub>2</sub>O(l). Cette masse volumique faible fait de H<sub>2</sub> un **carburant très léger** mais très encombrant. Il admet l'enthalpie spécifique (=enthalpie de combustion d'un échantillon/sa masse) de 142 kJ/g, la plus élevée de tous les carburants connus (≈ 50 kJ/g). Ainsi, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> sont utilisés pour fournir de l'énergie à la fusée principale de la navette spatiale.
- **Synthèse de l'ammoniac** : chaque année, la moitié environ des 3.10<sup>8</sup> kg de H<sub>2</sub> utilisés dans l'industrie est transformée en NH<sub>3</sub> par le **procédé HABER**.



A partir de la réaction de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  a fait son chemin à travers de nombreux autres composés azotés tels que l'hydrazine ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) et l'amidure de sodium ( $\text{NaNH}_2$ ).

- $\text{H}_2$  pénètre dans l'économie par la **synthèse du méthanol** :



- Le tiers de  $\text{H}_2$  produit est utilisé dans **l'extraction hydrométallurgique** du cuivre et d'autres métaux, par réduction en solution aqueuse de leurs minerais :



**Méthode** : dissolution des minerais ( $\text{CuO}$ ,  $\text{CuS}$ ,...) dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puis faire buller  $\text{H}_2$  dans la solution. La réduction est favorisée thermodynamiquement car  $\pi^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$ . ( $\text{Zn} (-0,76 \text{ V})$  et  $\text{Ni} (-0,23 \text{ V})$  ne peuvent pas être extraits car leurs  $\pi^\circ$  sont  $< 0$ ).

- Utilisation de  $\text{H}_2$  dans **l'industrie alimentaire** : il transforme les huiles végétales (longue chaîne, double liaison donc pas de torsion c'est-à-dire pas d'empilement des molécules, d'où la formation de liquides) en graisses saturées (longue chaîne, flexibles et s'empilent pour former ainsi un solide) et ce par addition aux doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$  dans une réaction d'hydrogénation ( $200^\circ\text{C}$ , 30 atm, Ni ou Pt) :

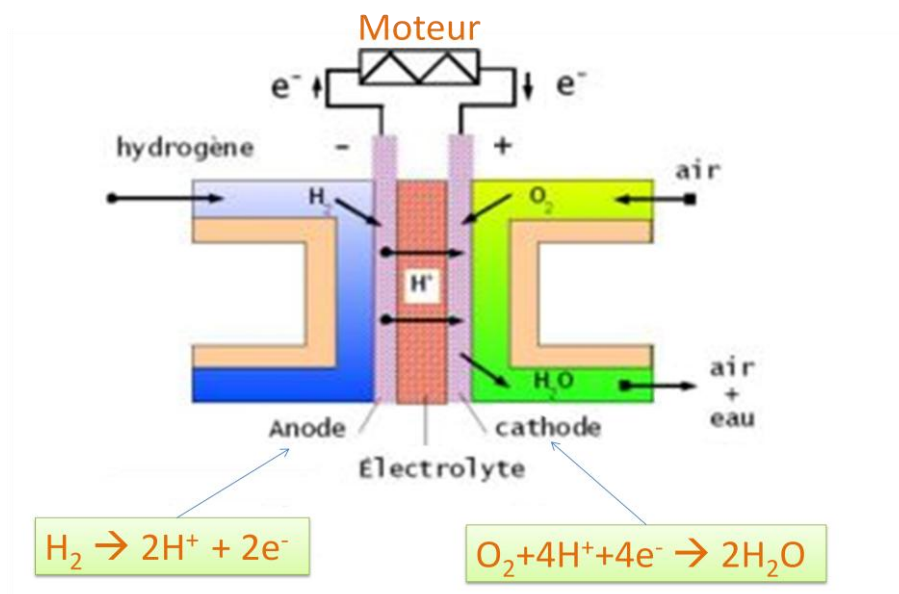


- ✓ **Production d'énergie** : La pile à hydrogène est une pile à combustible (PAC) utilisant l'hydrogène et l'oxygène selon la réaction :



**Mise en œuvre de cette réaction** :

- Anode et cathode séparées par un électrolyte.
- Cette réaction est déclenchée en utilisant un catalyseur, en général du platine.



- H<sub>2</sub> est utilisé dans les **brûleurs à hydrogène** et à oxygène. La réaction qui a lieu dans le brûleur est :



Sa T° de flamme atteint environ 2500 °C et sert à découper et à souder les métaux à points de fusion élevés (W et Ta).

#### I.IV.COMPOSES DE L'HYDROGENE : LES HYDRURES.

- L'hydrogène se combine aux autres éléments, seuls les composés binaires ou hydrures binaires (avec un seul élément) sont considérés dans ce cours.
- Tous les éléments des groupes principaux donnent des composés binaires (sauf les gaz rares).
- C'est aussi vrai pour les éléments extrêmes du bloc d (Sc, Zn et leurs familles) et non pour les éléments centraux.

#### A - METHODES DE SYNTHES DES HYDRURES

Il existe **3 méthodes courantes** :

- 1 – Combinaison directe des composés simples :  $2E + H_2(g) \rightarrow 2EH$
- 2 – Protonation d'une base de Brønsted :  $E^- + H_2O(l) \rightarrow EH + OH^-(aq)$
- 3 – Métathèse (ou réaction d'échange) :  $EH + E'X \rightarrow EX + E'H$

**B - LES TYPES D'HYDRURES**

On distingue **trois types d'hydrures** :

- ✓ **SALINS (ou ioniques)** : formés avec les éléments (métaux) très électropositifs, c'est-à-dire tous les éléments du **bloc s** (sauf Be polymérique et Mg qui donne MgH<sub>2</sub> covalent).

- **Préparation** par chauffage du métal dans H<sub>2</sub> (150-700°C) :



$|\Delta H|$  peu élevée → MH peu stables donc très réactifs.

- **Etat physique** : solides blancs à PF élevés, contiennent H<sup>-</sup>.
- **Structure cristalline** : identique aux halogénures métalliques. Par exemple, les hydrures alcalins ont la structure du sel gemme (sel qui provient du sol).
- **Réducteurs très puissants** car perte facile de leurs électrons et  $\pi^\circ = -2,25$  V pour :



Cette valeur est proche de celle de Na<sup>+</sup>/Na (-2,71 V), les ions hydrures comme Na réduisent l'eau dès qu'ils viennent en son contact, d'où leur comportement basique :



Réaction qui produit H<sub>2</sub>, les hydrures salins sont donc **une source de H<sub>2</sub> transportable**.

- H<sup>-</sup> est **une base forte** en milieu ammoniacal NH<sub>3</sub> :



- ✓ **METALLIQUES (ou Interstitiels)** : sont appelés ainsi car ils conduisent l'électricité.

- **Préparation** en chauffant certains métaux du **bloc d** dans H<sub>2</sub>, par exemple :



H<sub>2</sub> se place dans les interstices du réseau métallique.

- **Etat physique** : solides poudreux noirs.
- **Stockage et transport de H<sub>2</sub>** : chauffé ou traité par un acide, il libère H<sub>2</sub>.
- **Densité d'enthalpie élevée** comme pour les hydrures salins, ce qui est souhaitable pour un carburant transportable.
- Formule générale : MH<sub>x</sub>.

**Exemple** : l'hydrure le plus connu est celui du palladium (PdH<sub>x</sub>, 0 < x < 1), ce dernier peut contenir **900 fois** son propre volume en hydrogène.

✓ **COVALENTS :**➤ **Moléculaires :** constitués de molécules discrètes (uniques).

## • Préparation :

- Par action d'un non-métal et sont dans la plupart des gaz comme  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HX}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) et les hydrocarbures  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Les composés liquides comprennent l'eau et les hydrocarbures tels que l'octane et le benzène.
- Certains sont obtenus par protonation : transfert de  $\text{H}^+$  de l'acide vers la base :



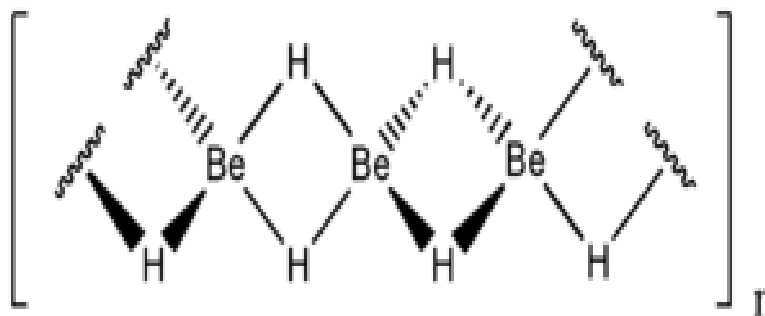
- Les acides binaires volatils sont obtenus si le donneur de  $\text{H}^+$  est moins volatil :



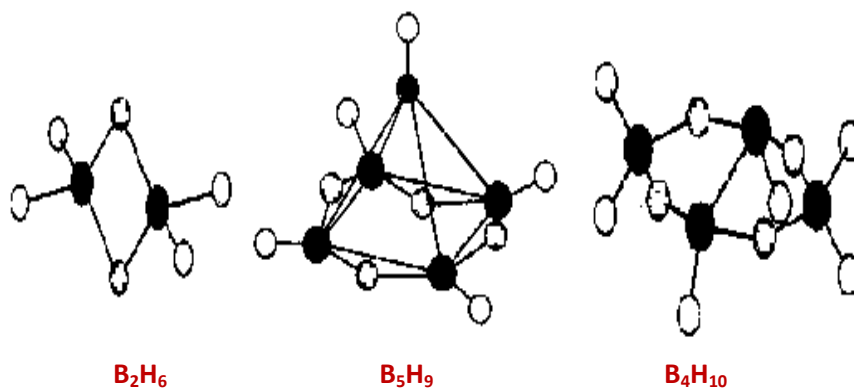
Cette réaction est favorisée dans ce sens car HF gazeux est éliminé du milieu réactionnel.

➤ **Polymériques :**

- Constitués de **polymères**  $(\text{BeH}_2)_n$  "les béryllanes",  $(\text{AlH}_3)_n$  les alanes.



- ou d'**agrégats** appelés aussi **clusters** : les boranes /  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{B}_5\text{H}_9$ ,  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ , ...





**Tableau 2 : Propriétés chimiques de H<sub>2</sub>**

Réactif	Réaction de H <sub>2</sub>
M (G 1)	$2M(s) + H_2(g) \rightarrow MH(s)$
M (G 2, sauf Be)	$M(s) + H_2(g) \rightarrow MH_2(s)$
M (bloc d)	$2M(s) + xH_2(g) \rightarrow 2MH_x(s)$
Oxygène	$O_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$
Azote	$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$
Halogène (X <sub>2</sub> )	$X_2(g,l,s) + H_2(g) \rightarrow 2HX(g)$

**Tableau 3 : Formules des hydrures**

Groupe	1	2	13	14	15	16	17
Hydrures	LiH	(BeH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	BH <sub>3</sub> (B <sub>n</sub> H <sub>m</sub> <sup>q</sup> )	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
	NaH	MgH <sub>2</sub>	(AlH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	SiH <sub>4</sub> (Si <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> )	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl
	KH	CaH <sub>2</sub>	GaH <sub>3</sub>	GeH <sub>4</sub>	AsH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Se	HBr
	RbH	SrH <sub>2</sub>	InH <sub>3</sub>	SnH <sub>4</sub>	SbH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Te	HI