

## CHAPITRE V

## LES PNICTOGENES

### V.I. INTRODUCTION

- La foudre, par son énergie libérée, transforme l'atmosphère en un gigantesque réacteur chimique. Il s'ensuit la formation d'oxydes d'azote, de l'ozone  $O_3$  et d'autres composés non métalliques. Les oxydes d'azote se dissolvent dans la pluie et tombent sur la terre qu'ils fertilisent.
- N et P → non métaux alors que Bi → métallique :

ceci est reflété par leurs propriétés chimiques : les oxydes de N et P sont acides alors que ceux de Bi sont basiques.

### V.II. LES ELEMENTS

#### 1 – L'AZOTE :

- $N_2$  est le constituant principal de l'air : 76 % en masse.
  - Obtenu par distillation de l'air à  $-196\text{ °C}$  . ( $O_2$  à  $-183\text{ °C}$  reste liquide).
  - $O_2$  distillé avec  $N_2$  est traité par Cu à chaud :
- $$2Cu(s) + O_2(g) \rightarrow 2CuO(s)$$
- Liaison  $N_2$  très forte 944 kJ/mol →  $N_2$  très peu réactif.
  - $N_2$  combiné avec d'autres éléments → composés utilisables : engrais, matières plastiques.
  - Fixation de  $N_2$  par les bactéries se trouvant dans les racines de certaines herbes, légumes, plantes , ...
  - N très électronégatif ( $\chi = 3$  comme Cl).
  - N petit → liaisons multiples (o.p) mais pas de d.
  - différence de propriétés physiques avec les autres éléments du groupe.
  - Existence de liaison hydrogène.
  - N possède une large gamme de D.O. entiers : de -3 ( $NH_3$ ) à +5 ( $HNO_3$  ,  $NO_3^-$ ), fractionnaire :  $-1/3$  ( $N_3^-$ ).

#### 2 – LE PHOSPHORE : (en grec : porteur de lumière)

- P est obtenu à partir des apatites  $Ca_3(PO_4)_2$  . La roche est chauffée dans un four électrique avec du C et du sable ( $SiO_2$ ) :



- La vapeur de P se condense sous forme de P blanc : solide moléculaire, blanc, mou, toxique, de structure tétraédrique P<sub>4</sub>.
- **P<sub>4</sub> blanc** : variété très réactive car tension due aux angles aigus entre les liaisons, s'enflamme brutalement au contact de l'air → on le conserve dans l'eau.

P<sub>4</sub> blanc chauffé en l'absence d'air → **P<sub>4</sub> rouge** = chaînes de tétraèdres, moins réactif, mais peut s'enflammer par frottement (grattoirs des pochettes d'allumettes).

### 3 - L'ARSENIC (As) ET L'ANTIMOINE (Sb) :

- Métalloïdes connus depuis l'antiquité car leurs minerais sont faciles à réduire.
- Utilisés dans les alliages de Pb → électrodes d'accumulateurs.
- Sb utilisé dans les caractères d'imprimerie.
- Sb(s) moins dense que Sb(l) (identique à H<sub>2</sub>O).

**Tableau 1 : Propriétés physiques des éléments (25 °C, 1 atm).**

**Config. Électronique : ns<sup>2</sup>np<sup>3</sup>**

Z	Symbole	PF (°C)	PE (°C)	ρ(g/cm <sup>3</sup> )	Forme naturelle
7	N	-210	-196	1,04*	Gaz incolore
15	P	44	280	1,82	Non-métal blanc
33	As	613s	----	5,78	Métalloïde gris
51	Sb	631	1750	6,69	Métalloïde blanc bleuté
83	Bi	271	1650	8,90	Métal blanc rosé

\* Liquide à la température d'ébullition.

## V.III. COMPOSES DE L'AZOTE ET DU PHOSPHORE

### 1 – COMPOSES AVEC H<sub>2</sub> ET X<sub>2</sub> :

#### ➤ AVEC H<sub>2</sub> :

- **L'AMMONIAC NH<sub>3</sub>** : c'est de loin le plus important préparé quantitativement par le procédé **HABER** :

- ✓ Existe en petites quantités dans l'air suite à la décomposition bactérienne des matières organiques.
- ✓ Gaz piquant et toxique : PE = - 33 °C.
- ✓ Solvant comme H<sub>2</sub>O.
- ✓ Soluble dans H<sub>2</sub>O (par formation de LH avec H<sub>2</sub>O).
- ✓ Base faible de Brønsted, mais base forte de Lewis :



- ✓ Peut être obtenu par décomposition thermique d'un carbonate d'ammonium :



- **L'HYDRAZINE  $\text{N}_2\text{H}_4$  :**

- ✓ Liquide huileux incolore, obtenu par oxydation douce de  $\text{NH}_3$  :



- ✓ Propriétés physiques =  $\text{H}_2\text{O}$  : PF=1,5 °C et PE=113 °C.
- ✓ Explosif → stocké sous forme de solutions aqueuses.
- ✓ Peut éliminer  $\text{O}_2$ , dissous et corrosif, de l'eau des fours à vapeurs à HP et HT :



- **LES NITRURES :**

- ✓ Comme tous les nitrides,  $\text{MgN}_3$  se dissout dans l'eau selon la réaction :



- ✓  $\text{N}_3^-$  : base forte, très réactive, existe sous forme de  $\text{NaN}_3$  préparé à 175 °C :



- **LES AUTRES HYDRURES :**

- ✓ sont moins stables,
- ✓  $\text{PH}_3$ , par exemple, est un gaz toxique qui s'enflamme à l'air.

- **AVEC  $\text{X}_2$  :**

- Les chlorures  $\text{PCl}_3$  et  $\text{PCl}_5$  :



- Réactions violentes sur  $\text{H}_2\text{O}$  :

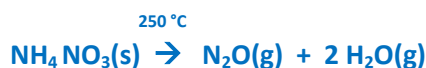


**Tableau 2 : Propriétés chimiques des éléments**

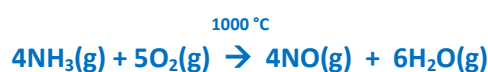
Réactif	Réaction avec l'élément du groupe
$\text{H}_2$	$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$ $\text{P}_4(\text{s}) + 6 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{PH}_3(\text{g})$
$\text{O}_2$	$\text{N}_2(\text{g}) + x \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_x(\text{s})$ $\text{P}_4(\text{s}) + 3 \text{ ou } 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4\text{O}_6(\text{s}) \text{ ou } \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s})$
$\text{H}_2\text{O}$	Pas de réaction
$\text{X}_2$	$\text{P}_4(\text{s}) + 6 \text{X}_2 \rightarrow 4 \text{PX}_3$
(Halogène)	$\text{P}_4(\text{s}) + 10 \text{X}_2 \rightarrow 4 \text{PX}_5$

## 1 – OXYDES ET OXOACIDES D'AZOTE :

- Le nombre d'oxydes est important, mais on peut comprendre leurs propriétés et leurs interconversions en suivant leurs DO.
- Tous les oxydes de N sont acides, certains sont les anhydrides des oxoacides de N.
- Dans la chimie de l'atmosphère, ils sont désignés par  $\text{NO}_x$  et sont tous toxiques.
- **L'oxyde nitreux  $\text{N}_2\text{O}$  : DO = +I**



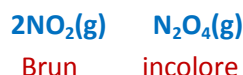
- **L'oxyde (ou monoxyde) d'azote  $\text{NO}$  : DO = +II**



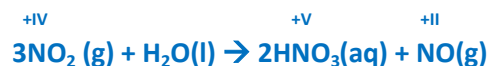
- ✓ Moteurs chauds transforment  $\text{N}_2$  en  $\text{NO}$  polluant (pluies acides, destruction de la couche d'ozone).

- **Le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  : DO = +IV**

- ✓ Gaz toxique, qui se dimérise selon :



- ✓ Dans  $\text{H}_2\text{O}$ , il se dismute :

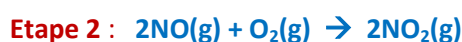
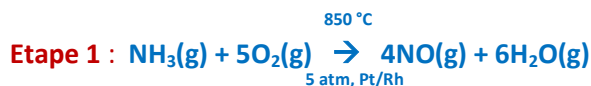


- **L'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  : DO = +III**

- ✓ C'est l'acide de l'anhydride  $\text{N}_2\text{O}_3$  (liquide bleu).
- ✓ N'existe pas à l'état pur mais en solutions aqueuses.
- ✓ Les nitrites  $\text{NO}_2^-$  obtenus par réduction des nitrates :



- ✓ Nitrites = additifs aux viandes, empêchent l'oxydation du sang en se complexant à l'hémoglobine.
- ✓ Obtenu par le procédé **OSWALD** en 3 étapes :



**Etape 3 : Dismutation dans l'eau :**



Tableau 3 : Les oxydes et les oxoacides d'azote

DO	OXYDE		OXOACIDE	
	Formule	Nom	Formule	Nom
5	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentoxyde de diazote	HNO <sub>3</sub>	Acide nitrique
4	NO <sub>2</sub>	Dioxyde d'azote	-----	
	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Tétroxyde de diazote	-----	
3	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trioxyde de diazote	HNO <sub>2</sub>	Acide nitreux
2	NO	Monoxyde d'azote	-----	
1	N <sub>2</sub> O	Oxyde nitrique	H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Acide hyponitreux
		Monoxyde de diazote		
		Oxyde nitreux		

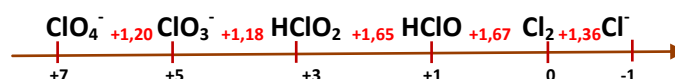
## 2 – APPLICATION :

## ➤ DIAGRAMME DE LATIMER :

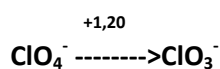
- Pour construire un **diagramme de Frost**, il est plus commode de passer par le **diagramme de Latimer** : c'est une représentation des potentiels standard (en V) au dessus d'une droite horizontale qui relie les espèces des divers degrés d'oxydation.
- L'espèce la plus oxydée est placée à gauche, et en se déplaçant à droite on rencontre successivement les espèces ayant les DO inférieurs.
- C'est un diagramme qui résume sous une forme compacte une grande quantité d'informations et montre très clairement les relations entre les différentes espèces.

## Exemple :

Diagramme de Latimer du chlore **en milieu acide** (pH=0).



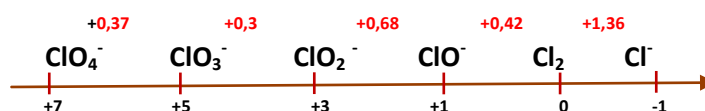
Ainsi :



signifie :

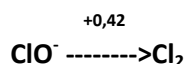


**En milieu basique** (pH=14) :



Les espèces qui prédominent dans ce cas sont OH<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O.

Ainsi :



Signifie :



Si les espèces ne sont pas adjacentes, on utilise la relation  $\Delta_r G^\circ = -nF\pi^\circ$  qui conduit pour un couple donné, d'après Latimer à la relation générale :

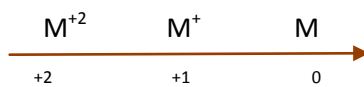
$$\pi_j^\circ = \frac{\sum n_i \pi_i^\circ}{n_j}$$

**Exemple :** Calcul de  $\pi^\circ$  ( $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$ ) en milieu basique :

$$\pi^\circ (\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = (1 \times 0,42 + 1 \times 1,36) / 2 = 0,89 \text{ V.}$$

➤ **CAS D'UNE DISMUTATION :**

Soit le diagramme de Latimer (DL) des espèces  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{M}^+$  et  $\text{M}$ .



Soit la dismutation :



Cette réaction est spontanée si son  $\pi^\circ > 0$ .

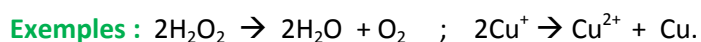
Pour analyser ce critère, en fonction du diagramme de Latimer, nous exprimons la réaction précédente sous forme de la différence de deux demi-réactions :



$$\pi^\circ > 0 \rightarrow \pi^\circ = \pi^\circ (\text{D}) - \pi^\circ (\text{G}) > 0 \rightarrow \pi^\circ (\text{D}) > \pi^\circ (\text{G}).$$

On conclut alors que :

**Une espèce a thermodynamiquement tendance à se dismuter en ses deux espèces voisines si le potentiel à droite de l'espèce dans le DL est supérieur au potentiel à sa gauche.**



➤ **DIAGRAMME DE FROST :**

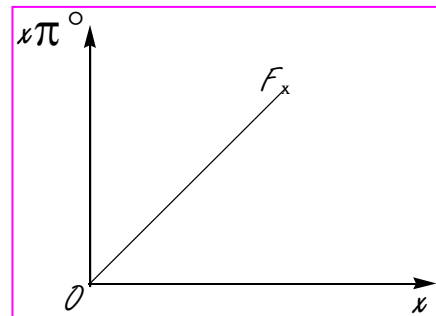
• **Définition :**

Soit la réaction :



D'où le point  $F(x, x\pi^{\circ})$  et la pente  $(OF) = \pi^{\circ}$ .

Les diagrammes de FROST sont des constructions de  $x\pi^{\circ}=f(x)$  pour les différents couples d'un système oxydo-réducteur.



• **Propriétés :**

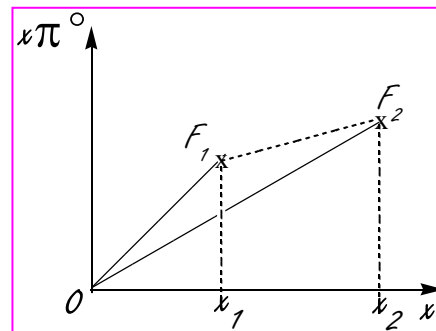
Soient trois composés d'un élément M :



$$\pi^{\circ}_{2/1} = (x_2\pi^{\circ}_2 - x_1\pi^{\circ}_1) / (x_2 - x_1) = \text{pente (F}_1\text{F}_2\text{)}.$$

D'où les deux cas :

- Si  $\pi^{\circ}_1 > \pi^{\circ}_{2/1}$  (cas de la figure) : F1 est au dessus de OF2  $\rightarrow M^{x_1}$  se dismute en  $M^0$  et  $M^{x_2}$ .
- Si  $\pi^{\circ}_1 < \pi^{\circ}_{2/1} \rightarrow$  stabilité de  $M^{x_1}$ .



**3 – OXYDES ET OXOACIDES DE PHOSPHORE :**

➤ Structures fondées sur l'unité tétraédrique «  $PO_4$  ».

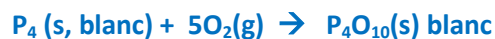
• **Le trioxyde de phosphore  $P_4O_6$**  (forme dimère de  $P_2O_3$ ) : **+III**



$P_4O_6$  tétraédrique comme  $P_4$ , c'est l'anhydride de l'acide phosphoreux qui est un acide diprotique :



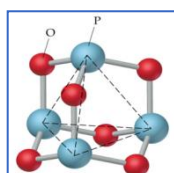
• **Le pentoxyde de phosphore  $P_4O_{10}$**  (forme dimère de  $P_2O_5$ ) : **+V**



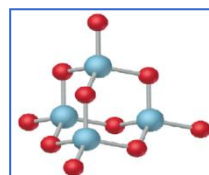
$P_4O_{10}$  anhydride d'acide hygroscopique, utilisé comme desséchant :



$P_4O_6$



$P_4O_{10}$



- **Phosphates naturels** (USA et Maroc) :

Le minerai est broyé en présence d'acide sulfurique pour donner un mélange de sulfures et de phosphates :

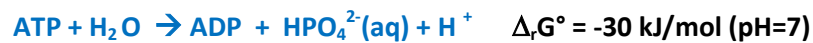


Si  $\text{H}_3\text{PO}_4$  au lieu de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  → mélange riche en phosphate :



- **L'adénosine triphosphate ATP** :

- ✓ C'est le plus important composé qui existe dans les cellules vivantes.
- ✓ En présence d'eau, l'ATP se transforme en ADP (**Adénosine diphosphate**) :



Cette énergie est utilisée par certains processus cellulaires.

- ✓ A la mort de l'organisme, le phosphate retourne dans l'écosystème où il peut rester sous forme de phosphate naturel.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- **Chimie : molécules, matières, métamorphoses, Peter Atkins et Loretta Jones, Editions DE Boeck Université, 2009.**
- **Chimie inorganique, Duward Felix Shriver et Peter William Atkins, De Boeck université, 2001.**
- **Chemistry : The Central Science, Theodore L. Brown, H. Eugene LeMay, Jr., Bruce E. Bursten et Catherine J. Murphy, Pearson International Edition, 2009.**