

LC 2: Réactivité d'une famille d'éléments

Niveau: L1

- Prérequis:
- Acide / base, pK_a (L1)
 - S_N1 et S_N2 (L1)
 - Evolution dans le tableau périodique de: polarisabilité, électronégativité, énergie de ionisation et affinité électronique (L1)
 - Oxydoréduction: E° , nombre d'oxydation et réaction d'oxydoréduction (L1)
 - Réaction de complexation (L1)
solubilité
 - Profil réactionnel, loi d'Arrhenius (L1)

Intro péda: → Fin d'année de L1 car nécessité des connaissances en orga et en chimie minérale

→ Prérequis: -

- Objectifs:
- rationaliser sa réactivité en schématisant l'évolution des propriétés
 - appliquer ce raisonnement à d'autres familles.

→ Occasion de faire le lien entre les notions vues en L1.

→ Difficulté: Identifier les propriétés permettant d'expliquer un comportement.

TD: étude de la famille des alcalins et des alcalino-terreux.

TP: Dosage avec I_2

Etude cinétique de la solvolysse de Chlorure et Bromure alkyle.

Intro: → Def: famille d'éléments = éléments de même propriétés chimiques

ex: alcalins, métaux de transition

→ Halogène: $ns^2 np^5$ (= configuration de valence)

Objectif: Rationaliser l'évolution de la réactivité des halogènes grâce aux évolutions des propriétés dans le tableau périodique

1. Approche oxydoréductrice de la réactivité

A) Evolution du pouvoir oxydant

→ X_2 : no = 0

X^- : no = -1 et conf. de valence: $ns^2 np^6$ (gaz noble)

↳ forme très stable

⇒ facilement réduit

→ expérimentale: Cl_2 oxyde Br^- et I^-

Br_2 oxyde I^-

I_2 n'oxyde pas

CHIM. LU/ECKOU93.php

→ Evolution des E°

⇒ AE ↗ de bas en haut ⇒ E° ↗

WIKI

→ F_2/F^- très détaché ⇒ F^- petit et chargé, très stable dans l'eau (solvant pour lequel E° est tabulé)

MINGOS p.64

→ Application: Cl_2 = désinfectant

I_2 = titrage redox

Ti: Réduction facile au DO = -1 mais est-ce possible également d'oxyder ces éléments?

B) Versatilité du DO des halogènes

→ Fluor pas oxydable car élément le plus électronégatif.

→ cas du chlore: $HOCl$ $HClO_2$ ClO_3^- ClO_4^-

GREENWOOD

+ I

+ II

+ V

+ VII

p. 1001

$E^\circ(V)$

1,645

1,214

1,189

→ Réduction de l'oxyde à Cl_2 : $\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$
↑ acide

= énergie libérée par la réaction

→ Application: NH_4ClO_4 = carburant de fusée car explosif

• ClO_3^- = blanchisseur de papier

• ClO^- = désinfectant (eau de Javel)

→ Seule E° des autres halogènes

(degré + III instable)

Tr: Degré d'oxydation le plus exploité est le degré - I.

II - Réactivité des halogènes au degré - I

A) Acidobasité des ions halogénures

HI	HBr	HCl	HF	pK_a
-10	-9	-7	3	
I^-	Br^-	Cl^-	F^-	

Rq: mesurés dans un solvant organique et extrapolés à l'eau.

→ Stabilité de la base conjuguée: ↑ quand on descend

⇒ $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- \Rightarrow pK_a \downarrow$

→ Pour F: distinguer car liaison $\text{H}_3\text{O}^+ \dots \text{F}^-$ est très forte.

Tr: les ions halogénures sont des bases de Lewis également

B) Propriété de complexation

→ Solubilité de NaX et AgX

HOUSECROFT p. 195

NaX : ↑ en descendant

AgX : ↓ —

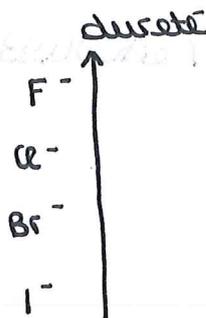
→ HSAB à définir

Na^+ = petit ⇒ dur

Ag^+ = gros ⇒ mou

Dur avec dur et

mou avec mou



→ S augmente \Rightarrow liaison plus faible

→ Application : titrage d'un mélange d'halogénures
CACHAU RED-OX.

Tr: les dérivés d'halogènes sont également utilisés en orga.

c) les halogénures comme groupe partant.

→ Vitesse de S_N2 BOTTIN MALLET 1 p. 364
+ CHAQUIN p. 74

$RI > RBr > RCl \gg RF$ (polarisabilité de la liaison)

→ Pseudo-halogénure : groupement aux propriétés similaires

OTf^- , CN^- ou N_3^-

Conclusion: $\rightarrow EA \Rightarrow$ propriété redox

→ Polarisabilité \Rightarrow complexation
réactivité

ouverture: les interhalogénures

Biblio: - GREENWOOD

- HOUSECROFT

- CHAQUIN ORGA

- BOTTIN MALLET 1

- CACHAU RED-OX

- chim. su / ech0493.php