

**Editura „Victor Babeș”**

**Piața Eftimie Murgu nr. 2, cam. 316, 300041 Timișoara**

**Tel./ Fax 0256 495 210**

**e-mail: [evb@umft.ro](mailto:evb@umft.ro)**

**[www.umft.ro/editura](http://www.umft.ro/editura)**

**Director general: Prof. univ. emerit dr. Dan V. Poenaru**

**Colecția: MANUALE**

**Coordonator colecție: Prof. univ. dr. Sorin Eugen Boia**

**Referent științific: Prof. univ. dr. Anca Dragomirescu**

**ISBN 978-606-786-278-2**

© 2022 Toate drepturile asupra acestei ediții sunt rezervate.

Reproducerea parțială sau integrală a textului, pe orice suport, fără acordul scris al autorilor este interzisă și se va sancționa conform legilor în vigoare.

**Table de matière**

Préface.....	4
1. Tableau périodique des éléments.....	5
2. Propriétés périodiques.....	7
3. Liaison chimique.....	9
4. Types de réactions chimiques.....	12
5. Classification et nomenclature des composés inorganiques.....	14
6. Combinaisons complexes.....	22
NONMÉTAUX	
Groupe VIIA - (Halogènes).....	28
Groupe VIA.....	41
Groupe VA.....	56
Groupe IVA.....	74
MÉTAUX	
Groupe IIIA.....	87
Groupe IIA (métaux alcalino-terreux).....	95
Groupe IA (métal alcalin).....	101
Métaux transitionnels.....	109
Références bibliographiques.....	126

## PRÉFACE

Ce livre s'adresse aux étudiants de première année de la Faculté de Pharmacie et vise à les familiariser avec les notions nécessaires pour connaître et caractériser la réactivité chimique des éléments des principaux groupes du tableau périodique.

Dans la première partie de cet ouvrage, les étudiants sont initiés aux bases de la chimie inorganique, à savoir la composition du tableau périodique, la classification et la nomenclature des composés inorganiques, les types de réactions chimiques, les réactions redox et la nature ionique et covalente des combinaisons inorganiques.

Ensuite, les caractéristiques des éléments des principaux groupes du tableau périodique sont discutées, mettant en évidence les applications dans le domaine pharmaceutique de ces éléments. La caractérisation générale des éléments, dérivée de sa configuration électronique, est discutée, puis les méthodes d'obtention, l'état naturel et les sources des éléments respectifs sont présentés. La caractérisation chimique commence à partir de réactions avec des réactifs courants tels que l'eau, l'air, les acides, les bases, l'hydrogène, les halogènes.

Pour chaque groupe principal, les applications des éléments dans le domaine médical et pharmaceutique sont mises en évidence, présentant à la fois le rôle biologique des éléments respectifs et les principaux composés actifs dans lesquels le métal ou le non-métal respectif est contenue.

Ce livre est une traduction du livre "CHIMIE ANORGANICA - NOTE DE CURS" de l'auteur Raluca Pop publié par éditeur "Victor Babeş" en 2019.

## 1. Tableau périodique des éléments

La formulation actuelle du tableau périodique des éléments est due au développement et évolution au parcours du temps des idées fondamentales suivantes :

- la nécessité d'une classification rationnelle des éléments chimiques ;
- l'existence d'une dépendance entre une grandeur fondamentale, caractéristique de chaque élément, et le comportement chimique de l'élément respectif ;
- la périodicité des propriétés des éléments en fonction de cette grandeur fondamentale.

**La loi de périodicité** a connu deux formulations. Le premier appartient à **Mendeleïev** (XIX<sup>e</sup> siècle): **les propriétés physiques et chimiques des éléments se répètent périodiquement, en fonction de leurs masses atomiques**. Le deuxième appartient à **Moseley** (XX<sup>e</sup> siècle) qui a reformulé la loi de périodicité : **les propriétés des éléments chimiques sont des fonctions périodiques du numéro atomique Z**.

Le tableau périodique se compose de 18 groupes - colonnes verticales - (8 groupes principaux et 10 groupes secondaires) et de 7 périodes (lignes horizontales).

**Période 1** : seulement 2 éléments sont trouvés, l'hydrogène (H) et l'hélium (He).

**Période 2** : contient 8 éléments (éléments des groupes principaux), du lithium (Li) → néon (Ne).

**Période 3** : contient 8 éléments (éléments des groupes principaux), du sodium (Na) → argon (Ar).

**Période 4** : contient 18 éléments (éléments des groupes principaux et secondaires), du potassium (K) → krypton (Kr).

**Période 5** : contient 18 éléments (éléments des groupes principaux et secondaires), du rubidium (Rb) → xénon (Xe).

**Période 6** : contient 32 éléments (dont 14 sont des lanthanides), du césium (Cs) → radon (Rn).

**Période 7**: contient 32 éléments (dont 14 sont des actinides), du francium (Fr) → oganesson (Og) (Og-élément synthétisé).

**! Remarques**

- Les groupes du tableau périodique contiennent des éléments qui ont la même configuration électronique de la couche de valence, ayant des propriétés physiques et chimiques similaires.
- Couche de Valence : la couche d'électrons occupée par les électrons les plus éloignés du noyau.
- Électrons de valence : électrons dans la couche de valence.
- Pour les éléments des groupes 1 à 12, le numéro de groupe correspond au nombre d'électrons de valence.
- Pour les éléments des groupes 13-18, le nombre d'électrons de valence est calculé par la différence (numéro de groupe - 10).
- Les électrons de valence d'un élément dans les groupes principaux sont les électrons des substrats ns et ns np, respectivement (où n est le plus grand nombre quantique principal de la configuration électronique de cet élément)
- Les électrons de valence d'un élément dans les groupes secondaires sont les électrons dans les substrats ns (n-1) d (où n est le plus grand nombre quantique principal de la configuration électronique de cet élément)

Group Period →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	* 71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	* 103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
			* 57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb		
			* 89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No		

Figure 1 Tableau périodique des éléments [2]

## 2. Propriétés périodiques

### 2.1. Propriétés physiques périodiques

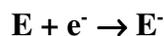
1. Les rayons atomiques ( $r$ ) augmentent en groupe avec l'augmentation du nombre d'ordre ( $Z$ ) et diminuent en période avec l'augmentation du nombre d'ordre ( $Z$ ).

2. L'énergie d'ionisation ( $E_i$ ) est l'énergie minimale consommée lors de l'élimination d'un électron d'un atome en phase gazeuse :



- les éléments aux configurations stables (gaz rares) ont l'énergie d'ionisation la plus élevée
- les métaux alcalins ont l'énergie d'ionisation la plus faible

3. L'affinité pour l'électron ( $A_e$ ) représente l'énergie libérée ou absorbée lors de l'acceptation d'un électron dans la couche de valence et la transformation d'un atome en ion négatif :



- Pendant la même période, l'affinité pour l'électron augmente avec l'augmentation du numéro atomique  $Z$ .
- A l'intérieur d'un même groupe, l'affinité pour l'électron augmente lorsque le numéro atomique  $Z$  diminue.

### 2.2. Propriétés chimiques périodiques

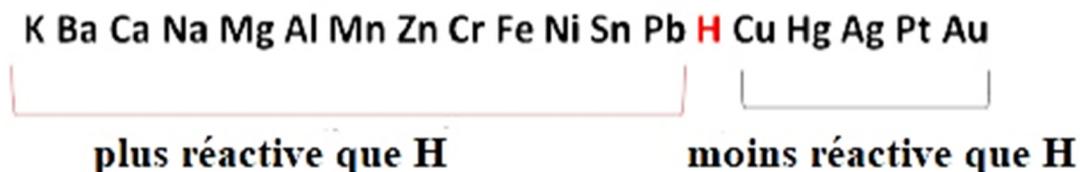
#### 1. Caractère métallique (électropositif)

Le caractère électrochimique représente la propriété des éléments à accepter ou à céder des électrons, se transformant en ions (anions, respectivement cations) et varie périodiquement.

**Le caractère électropositif (métallique)** des éléments accentue leur tendance *à céder des électrons, formant des ions positifs*.

- Augmente avec la diminution de l'énergie d'ionisation
- Augmentations dans le groupe de haut en bas (avec l'augmentation de  $Z$ ) et dans la période de droite à gauche (avec la diminution de  $Z$  et du nombre d'électrons transférés).
- Ainsi, le caractère métallique le plus prononcé (électropositif) aura les éléments du groupe 1 ( $I_A$ ), respectivement des grandes périodes.

Les métaux sont classés dans le sens décroissant du caractère électropositif dans la **série d'activité des métaux**, dans laquelle la tendance des atomes métalliques à céder des électrons est comparée en utilisant comme étalon la tendance de l'atome d'hydrogène à céder des électrons :



**!** Un caractère électropositif prononcé détermine une réactivité chimique plus élevée du métal respectif.

**2. Le caractère électronégatif (non métallique)** des éléments accentue leur tendance *à accepter les électrons, formant des ions négatifs.*

- Augmente avec l'augmentation de l'affinité pour l'électron ;
- Il augmente dans le groupe de bas en haut (avec la diminution de Z) et dans la période de gauche à droite (avec l'augmentation de Z et du nombre d'électrons acceptés).
- le caractère non métallique (électronégatif) le plus prononcé aura les éléments du groupe 17 (VIIA), respectivement des petites périodes.

Ainsi, **chaque période commence par un élément avec un caractère métallique prononcé et se termine par un élément fortement non métallique** (sauf pour les gaz rares). En conséquence, **les métaux sont placés dans les groupes principaux en bas à gauche du tableau périodique** et **les non-métaux sont placés dans les groupes principaux en haut à droite du tableau périodique.**

- Remarque 1 : Les groupes secondaires sont constitués exclusivement de métaux.
- Remarque 2 : plus les deux éléments sont opposés en termes de caractère électrochimique (plus ils sont éloignés l'un de l'autre dans le tableau périodique), plus ils ont tendance à se combiner.

### 3. La liaison chimique

La **liaison chimique** est formée par l'interaction entre les électrons qui se trouvent sur les couches externes des atomes (électrons de valence).

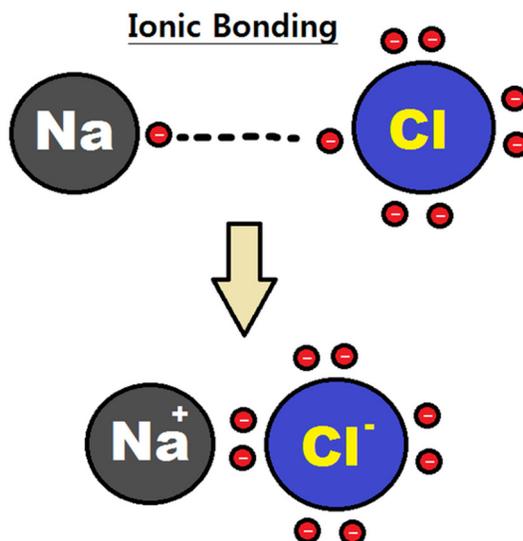
La formation de la liaison chimique repose sur **la règle de l'octet** : l'électron-octet est la configuration électronique la plus stable, propre aux éléments du groupe VIII<sub>A</sub>. Les atomes des autres éléments vont changer la structure de leur environnement d'électrons en transférant ou en regroupant des électrons afin qu'ils deviennent identiques à ceux de l'élément le plus proche du groupe VIII<sub>A</sub>.

**! Exception** : lorsque l'un des deux atomes qui forment la liaison chimique est l'hydrogène, il atteindra la configuration stable de doublet.

La liaison chimique peut se former par deux manières : par **transfert d'électrons (liaison ionique)** ou par **mis en commun d'électrons (liaison covalente)**.

#### 1. La liaison ionique

La **liaison ionique** est constituée par **le transfert d'électrons** d'atomes qui cèdent facilement des électrons à des atomes qui acceptent facilement des électrons supplémentaires dans leur environnement électronique, se transformant en ions.



<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:IonicBondingRH11.png>

Rhannosh [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

Exemple : L'atome de Na cède l'électron de valence à l'atome de chlore, formant le cation sodium et l'anion chlore.

Ainsi, les liaisons ioniques nécessitent un **donneur d'électrons** (métal) et un **accepteur d'électrons** (non-métal).

**Métaux** : éléments des groupes IA, IIA, IIIA, éléments des groupes secondaires (métaux de transition).

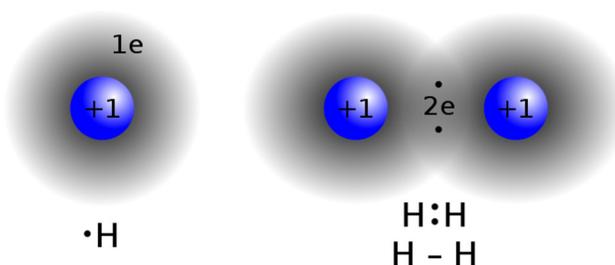
**Non-métaux** : en particulier les éléments des groupes VIA et VIIA

Ainsi, la liaison ionique :

- génère deux ions de charges opposées (un cation et un anion).
- les charges de l'anion et du cation correspondent au nombre d'électrons donnés ou reçus.
- la charge globale du composé ainsi formé doit être nulle.

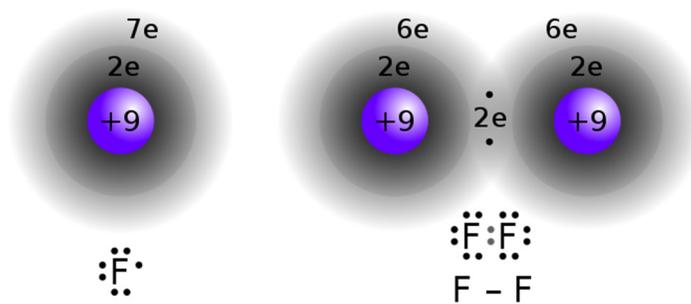
## 2. Liaison covalente

- La liaison covalente est faite en mettant en commun les électrons des deux atomes.
- La liaison covalente se produit entre des éléments qui ont une électronégativité et une affinité pour des électrons similaires (entre deux non-métaux ou un non-métal et un semi-métal).
- Si deux atomes ont des affinités électroniques similaires, aucun d'eux n'aura tendance à céder les électrons ; au lieu de cela, ils les mis en commun pour obtenir une configuration d'octets stable.



[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Covalent\\_bond\\_hydrogen.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Covalent_bond_hydrogen.svg)

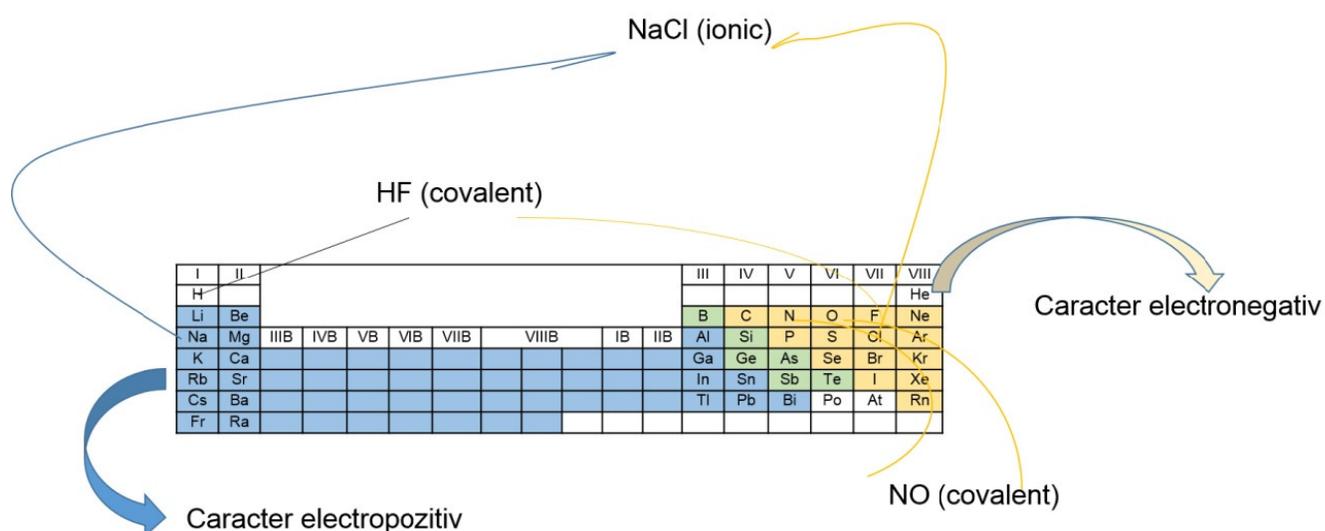
Credit image: Jacek FH [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]



[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Covalent\\_bond\\_fluorine.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Covalent_bond_fluorine.svg)

Credit imagine: Jacek FH [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

Composés ioniques	Composés covalents
Solides cristallins constitués d'ions	Gaz, liquides ou solides constitués de molécules
Points de fusion élevés	Points de fusion bas
Points d'ébullition élevés	Points d'ébullition bas
Bons conducteurs d'électricité en fondue ou en solution aqueuse	Conducteurs électriques faibles (quelle que soit la phase)
Soluble dans l'eau	Faiblement soluble dans l'eau



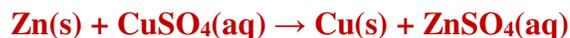
### Cas particulier 1 – les composés d'hydrogènes

- Les composés avec des métaux (hydrures métalliques) ont un caractère ionique (NaH, MgH<sub>2</sub>, etc.).
- Composés avec des non-métaux ou semi-métaux ont un caractère covalent (BH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HCl, HF, H<sub>2</sub>S, etc.)

## 4. Types de réactions chimiques

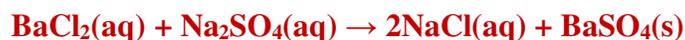
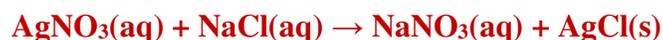
### 1. Réactions de substitution (échange)

Un élément plus réactif remplace un élément moins réactif :



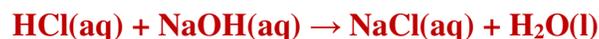
### 2. Réactions de substitution (double échange)

Ils sont spécifiques pour les réactions en solution aqueuse dans lesquelles se forme un sel insoluble; les cations des deux espèces réactives sont échangés :



### 3. Réactions acido-basiques

Il existe des réactions qui se produisent entre un acide et une base, dans lesquelles l'acide dégage un ou des protons et la base un ou des groupements hydroxyle, formant de l'eau et un sel.



### 4. Réactions combinées

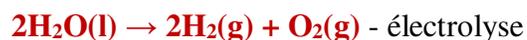
Ce sont des réactions dans lesquelles deux éléments/deux composés se combinent pour former un seul composé.



Dans la plupart des cas, la formation du produit de réaction est influencée par le rapport des réactifs, ainsi que par les conditions de température et de pression.

### 5. Réactions de décomposition

Ce sont les réactions dans lesquelles un seul réactif est décomposé par chauffage ou électrolyse en deux ou plusieurs composés :





## 6. Réactions d'oxydoréduction

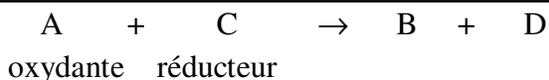
Les réactions d'oxydo-réduction (redox) sont des réactions qui se produisent avec le changement de l'état d'oxydation des atomes, provoqué par le transfert d'électrons. Ainsi, une espèce chimique **cède** des électrons - le processus **d'oxydation** - des électrons qui sont **acceptés** par une autre espèce chimique - le processus de **réduction**.

**Oxydation** : émission d'électrons  $\rightarrow$  état d'oxydation augmente

**Réduction** : acceptation d'électrons  $\rightarrow$  état d'oxydation diminue

Dans une réaction redox, **l'espèce oxydante est celle qui accepte les électrons** (son état d'oxydation va diminuer), et **l'espèce réductrice est celle qui cède les électrons** (l'état d'oxydation va augmenter).

Le développement d'une réaction d'oxydo-réduction peut être résumé comme suit :



Par exemple:  $\text{Mg}^0 + \text{S}^0 \rightarrow \text{Mg}^{+2}\text{S}^{-2}$

L'état d'oxydation de Mg augmente de 0 à +2, ce qui signifie qu'il donnera deux électrons :



L'état d'oxydation de S décroît de 0 à -2, ce qui signifie qu'il acceptera deux électrons :



Par l'addition des réactions (1) et (2), on obtient l'équation finale :



Si la réaction a lieu en milieu acide ou basique, il faut tenir compte de la présence de protons  $\text{H}^+$  et d'ions  $\text{HO}^-$ , respectivement. Ainsi, la forme générale d'une réaction de réduction devient :

Milieu acide	Milieu basique
$\text{Ox} + \text{ne}^- + \text{xH}^+ \rightarrow \text{Red} + \text{yH}_2\text{O}$	$\text{Ox} + \text{ne}^- + \text{xH}_2\text{O} \rightarrow \text{Red} + \text{yHO}^-$

## 5. Classification et nomenclature des composés inorganiques

Les composés inorganiques peuvent être divisés en quatre catégories : *les acides, les bases, les oxydes et les sels.*

### Les acides

**Définition** : Les acides sont des substances qui contiennent un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans la molécule, qu'ils libèrent - par dissociation dans des solutions aqueuses - sous forme de protons.



Dans les solutions aqueuses, les protons réagissent rapidement avec les molécules d'eau pour former des ions hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

Ainsi, la réaction (1) devient :  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+$



A. Selon leur **composition**, les acides peuvent être classés en hydracides et oxyacides.

### **Hydracides**

**Définition** : Les hydracides sont des espèces binaires qui contiennent de l'hydrogène (un ou plusieurs atomes) et un atome non métallique.

Formule générale :  $\text{H}_n\text{X}$ ,

où : n = 8 - le numéro du groupe auquel appartient l'élément X

X = non-métal à l'état d'oxydation minimum

Exemple : HF, HBr,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ .

### **Oxyacides**

**Définition** : les oxyacides sont des espèces polyatomiques qui contiennent, en plus de l'atome (atomes) d'hydrogène et du non-métal X, un ou plusieurs atomes d'oxygène.

Formule générale :  $\text{H}_n\text{XO}_y$ ,

où : X - atome non métallique à l'état d'oxydation maximum ou à l'état d'oxydation intermédiaire

Exemple :  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ , HClO,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

B. Selon le **nombre d'atomes d'hydrogène dans la molécule**, les acides sont classés en monoprotiques (un seul atome d'hydrogène), diprotiques (deux atomes d'hydrogène) ou triprotiques (trois atomes d'hydrogène dans une molécule).

Exemple : HCl - monoprotique ;  $\text{H}_2\text{S}$  - diprotique,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - triprotique.

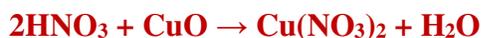
### Propriétés générales des acides

Les acides sont des substances liquides ou gazeuses solubles dans l'eau. Réagit avec :

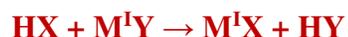
1. **Bases**, donnant des sels :



2. **Oxydes basiques**, donnant des sels :



3. **Sels**



Pour qu'une telle réaction soit possible, la réaction doit aboutir à un sel insoluble (difficilement soluble) ou l'acide obtenu dans la réaction est volatil (par exemple HCl).

4. **Métaux**, donnant des sels :



La réaction ne peut avoir lieu que si le métal est plus actif que l'hydrogène (voir série sur la réactivité des métaux).

### Les bases

**Définition** : les bases sont définies comme des substances contenant un ou plusieurs groupes hydroxyle (OH), qui sont libérées dans des solutions aqueuses sous forme d'ions hydroxyde HO<sup>-</sup>

Formule générale : **M(OH)<sub>n</sub>**

où : M - métal, n - état d'oxydation ou valence du métal

Exemple : KOH - hydroxyde de potassium

Mg(OH)<sub>2</sub> – hydroxyde de magnésium

### Propriétés générales des bases

La plupart des bases sont des solides ; les hydroxydes de métaux alcalins sont solubles dans l'eau, tandis que les hydroxydes de métaux alcalino-terreux sont peu solubles dans l'eau.

Les bases réagissent avec :

1. **Acides** donnant du sel et de l'eau (voir réaction de neutralisation)



2. **Oxydes d'acide**, donnant du sel et de l'eau :



3. **Sels**



4. **Métaux** :

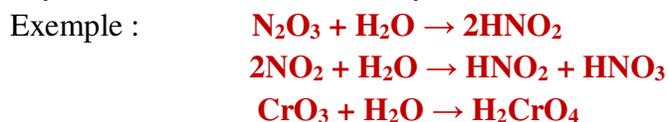


### Les oxydes

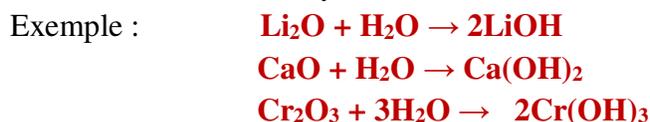
**Définition** : Les oxydes sont des composés binaires d'oxygène avec divers métaux ou non-métaux. Formule générale : **EO**, où E - élément divalent.

Selon leur comportement en réaction à l'eau, les oxydes sont divisés en **oxydes acides**, **oxydes basiques** et **oxydes neutres**.

1. **Les oxydes d'acide** réagissent avec l'eau pour former des acides. Cette catégorie comprend les oxydes de non-métaux et les oxydes de métaux de transition à l'état d'oxydation supérieur.



2. **Les oxydes basiques** sont des oxydes qui, après réaction avec l'eau, forment des hydroxydes. Cette catégorie comprend les oxydes de métaux des groupes principaux et les oxydes de métaux de transition à l'état d'oxydation inférieur.



3. **Les oxydes indifférents (neutres)** sont ceux qui ne forment ni acides ni bases par réaction avec l'eau.



## Les sels

**Définition** : Les sels sont des substances obtenues par la réaction entre un acide et une base.

Formule générale :  $M_xE_y$ , pour les sels dérivés d'hydracides (NaCl, Na<sub>2</sub>S) ;

$M_xEO_y$ , pour les sels dérivés d'oxyacides (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Les règles de dénomination des composés inorganiques tiennent compte de l'état d'oxydation des atomes constitutifs. C'est pourquoi nous aborderons d'abord l'état d'oxydation et ses règles d'établissement.

## État d'oxydation

**Définition** : L'état d'oxydation (E.O.) est un nombre attribué à un élément dans un composé chimique ; indique le nombre d'électrons donnés / acceptés par cet atome.

*Règles de détermination de l'état d'oxydation :*

1. Dans le cas d'atomes libres et de molécules constituées d'éléments identiques, l'état d'oxydation est nul.

Exemple :  $Mg^0 + 1/2O_2^0 \rightarrow MgO$

$H_2^0 + Br_2^0 \rightarrow 2HBr$

2. Dans les composés, l'état d'oxydation correspondant aux éléments des groupes IA, IIA et IIIA est toujours positif, égal au nombre de ce groupe.

Exemple :  $K^{+1}I$ ,  $Mg^{+2}S$ ,  $Al^{+3}Cl_3$

3. Dans les composés, l'atome de fluor a toujours un état d'oxydation égal à -1, correspondant à l'état d'oxydation minimum des éléments du groupe VIIA (c'est l'élément avec l'électronégativité la plus élevée dans le tableau périodique).

Exemple :  $LiF^{-1}$  ;  $HF^{-1}$  ;  $F_2^{-1}O$

4. Dans la plupart des composés, l'atome d'hydrogène a un état d'oxydation de +1.

Exemple :  $H^{+1}F$ ,  $H^{+1}NO_3$ .

Exception : dans les hydrures métalliques, l'atome d'hydrogène aura un état d'oxydation négatif -1 (car les métaux sont toujours électropositifs).

Exemple :  $Li^{+1}H^{-1}$  ;  $Al^{+3}H_3^{-1}$

5. Dans la plupart des composés, l'atome d'oxygène aura l'état d'oxydation -2, correspondant à l'état d'oxydation minimum des éléments du groupe VIA.

Exemple :  $Na_2O^{-2}$  ;  $HClO^{-2}$ .

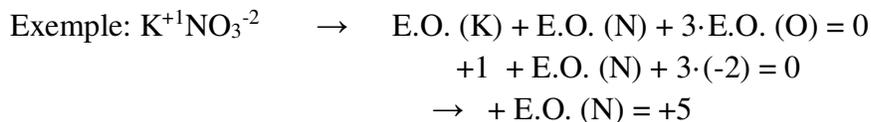
Des exceptions : a) dans les composés oxygénés fluorés, l'oxygène aura un état d'oxydation positif car il est moins électronégatif que F.

Exemple :  $F_2^{-1}O^{+2}$

b) dans les peroxydes, l'atome d'oxygène a l'état d'oxydation -1.

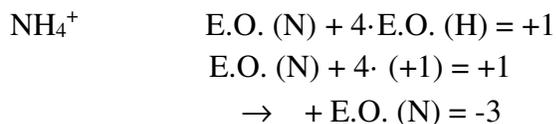
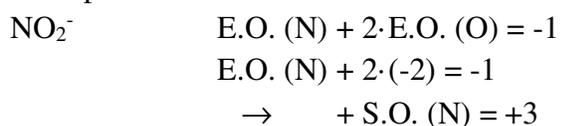
Exemple :  $\text{H}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$  ;  $\text{Na}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$ .

6. Dans un composé neutre, la somme des états d'oxydation des atomes composants est toujours nulle.



7. Dans un composé ionique, la somme des états d'oxydation des atomes composants est égale à la charge de cet ion.

Exemple :



Les éléments des groupes IVA, VA, VIA et VIIA, ainsi que les métaux de transition, peuvent avoir plusieurs états d'oxydation. Le tableau suivant présente les états d'oxydation possibles des éléments des groupes principaux IVA-VIIA :

Etats d'oxydation (EO)	Groupe IVA	Groupe VA	Groupe VIA	Groupe VIIA
EO maxima	+4	+5	+6	+7
EO intermédiaire	+2	+3	+4	+5
		+1	+2	+3
				+1
EO minimum	-4	-3	-2	-1

**EO maximum** = le nombre de ce groupe

**EO minimum** = numéro de groupe - 8

**EO intermédiaire** = est déterminé en soustrayant 2 unités de la valeur de l'état d'oxydation maximal, tant que des valeurs positives sont obtenues

## Nomenclature des composés inorganiques

### 1. Hydracides

**Nom** : Le suffixe *hydrique* est ajouté au nom de l'élément central

**Acide X + hydrique**

**Exemples** : HF → acide **fluorhydrique**  
 HBr → acide **bromhydrique**  
 H<sub>2</sub>S → acide **sulfhydrique**  
 H<sub>2</sub>Se → acide **sélénhydrique**

### 2. Oxyacides

**Nom** : La nomenclature des oxyacides prendra en compte l'état d'oxydation du non-métal X. Ainsi, si dans un oxyacide **l'état d'oxydation (EO) du non-métal X est l'état d'oxydation maximal**, son nom sera formé en ajoutant le suffixe *ique* au nom de l'élément central X :

**Acide X + ique**

**Exemples** : H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (EO<sub>C</sub> = +4 ↔ EO max) acide **carbonique**  
 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (EO<sub>P</sub> = +5 ↔ EO max) acide **phosphorique**

Si **l'état d'oxydation du non-métal X est un état d'oxydation intermédiaire**, son nom sera formé en ajoutant le suffixe *eux* au nom de l'atome central X :

**Acide X + eux**

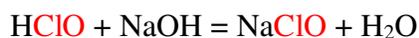
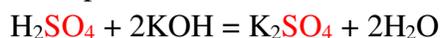
**Exemples** : HNO<sub>2</sub> (EO<sub>N</sub> = +3 ↔ EO intermédiaire) acide **azoteux**  
 H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> (EO<sub>P</sub> = +3 ↔ EO intermédiaire) acide **phosphoreux**

Dans le cas des oxyacides dont le non-métal est un élément du groupe VIIA, les noms seront les suivants :

EO = +7 acide *per* + X + *ique* (HClO<sub>4</sub> – acide perchlorique)  
 EO = +5 acide X + *ique* (HClO<sub>3</sub> – acide chlorique)  
 EO = +3 acide X + *eux* (HClO<sub>2</sub> – acide chloreux)  
 EO = +1 acide *hypo* + X + *eux* (HClO – acide hypochloreux)

! Dans la structure des oxyacides, l'atome central et l'atome (ou les atomes d'oxygène) sont groupés ; lors de réactions chimiques, ils se comportent comme un seul élément (ils restent groupés de la même manière). Ils sont appelés **radicaux acides (anions)**.

Exemple:



### 3. Hydroxydes

**Nom:** hydroxydes de M

Exemple : NaOH – hydroxyde de sodium

Zn(OH)<sub>2</sub> – hydroxyde de zinc

### 4. Oxydes (AxOy)

**Nom :** - si A est un non-métal

**no. atomes d'oxygène (mono, di, tri, penta, ...) + oxyde de + nom d'élément A**

Exemples : NO<sub>2</sub> - dioxyde d'azote

SO<sub>3</sub> – trioxyde de soufre

- si A est un métal de transition

**oxyde de + nom de l'élément A (état d'oxydation du A)**

Exemple : CrO<sub>3</sub> - oxyde de chrome (VI)

- si A est un métal des groupes principaux

**oxyde de A**

Exemple : Na<sub>2</sub>O – oxyde de sodium

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – oxyde d'aluminium

### 5. Sels

Le nom des sels est fait d'après le nom du radical acide (anion), respectivement du cation.

-Si l'anion est dérivé d'un hydracide, le nom du sel sera :

**E + ure de M**

Exemple :

NaBr - bromure de sodium

K<sub>2</sub>S - sulfure de potassium

MnCl<sub>2</sub> - chlorure de manganèse

-Si l'anion provient d'un oxyacide dans lequel le non-métal est à EO max, le nom du sel sera:

**E + ate de M**

Exemple :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – sulfate de sodium  
 $\text{CaCO}_3$  – carbonate de calcium  
 $\text{KClO}_3$  – chlorate de potassium

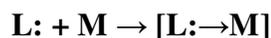
- Si l'anion provient d'un oxyacide dans lequel le non-métal est à EO intermédiaire, le nom du sel sera :

**E + ite de M**

Exemple :  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  – sulfite de sodium  
 $\text{KNO}_2$  – azotite de potassium  
 $\text{NaClO}_2$  – chlorite de sodium

## 6. Combinaisons complexes

- Formule générale :  $ML_n$ , où M est un métal, L est un ligand et n est le numéro de coordination de ce métal.
- Ce sont des composés dans lesquels nous avons des liaisons **donneur-accepteur** : lorsqu'ils sont complexés, les ligands **cèdent une paire d'électrons**, formant avec l'atome central des liaisons covalentes de deux électrons (liaisons de coordination). Le ligand se comporte comme une base, cédant une paire d'électrons à l'atome central du complexe métallique :



- **Donneur** : peut être toute espèce chimique qui possède au moins une paire d'électrons non participants (également appelés **ligands**, il peut s'agir de molécules neutres ou d'anions)  
Exemple :  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $Cl^-$
- **Accepteur** : cations métalliques,  $M^{n+}$ . Ils sont aussi appelés ions centraux ou **générateurs complexes**.
- **Le cation métallique et les ligands** forment **la sphère de coordination interne** du complexe, notée [ ].

Les complexes peuvent être de 2 types :

- neutre : il n'a qu'une sphère de coordination interne ;



- ionique : en plus de la sphère de coordination interne, il possède également une sphère de coordination externe (pour assurer leur électroneutralité, étant représentés par des ions de signe opposé).

À leur tour, les complexes ioniques peuvent être :

- anioniques  $K_3[Fe(CN)_6]$  et  $Na[Al(OH)_4]$

- cationiques  $[Ag(NH_3)_2]Cl$  et  $[Cu(H_2O)_4]SO_4$

**! Remarque** : Le nombre de ligands directement liés à l'ion central est le nombre de coordination du générateur de complexe (cation métallique).

### Ligands

Ce sont des espèces donneuses d'électrons : anions ou molécules neutres. Les électrons qui sont utilisés pour se lier à l'ion métallique central peuvent être des électrons non participants dans une orbitale p ou des électrons dans les liaisons  $\pi$ .

**Ligands monodentés** : se lient à l'ion central par un seul atome. Par exemple, dans  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ , les ligands (molécules  $\text{H}_2\text{O}$ ) se lient au cation sodium via l'atome d'oxygène.

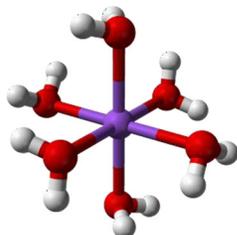


Figure 2 La structure de  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  [4]

**Ligands polydentés** : ont plusieurs atomes disponibles pour la coordination ; les exemples les plus connus sont l'éthylènediamine et l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA).

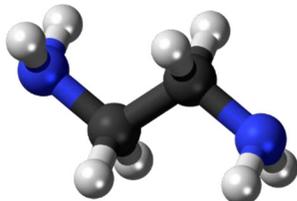


Figure 3 La structure de éthylènediamine [5]



Figure 4 Complexes d'éthylènediamine [6]

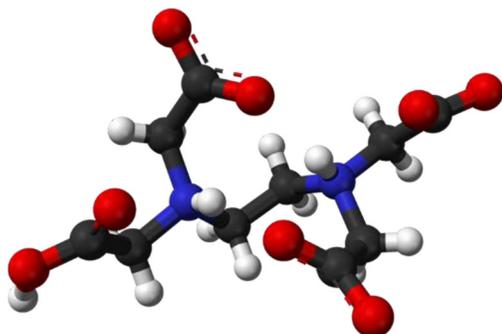


Figure 5 La structure de EDTA [7]

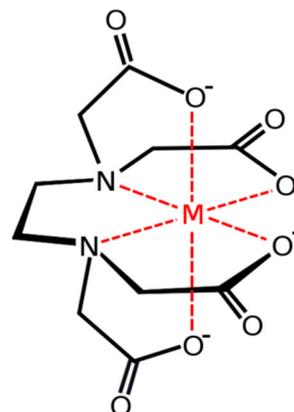


Figure 6 Complexes de EDTA [8]

## Nomenclature des combinaisons complexes

**Règle 1 :** Le nombre de ligands dans une combinaison complexe est donné par les préfixes suivants :

1 mono	5 penta	9 nona
2 di	6 hexa	10 deca
3 tri	7 hepta	11 undeca
4 tetra	8 octa	12 dodeca

**Règle 2 :** Lorsqu'elles agissent en tant que ligands, la plupart des espèces auront des noms se terminant par le suffixe -o :

I<sup>-</sup> (iodo)  
 Br<sup>-</sup> (bromo)  
 Cl<sup>-</sup> (chloro)  
 F<sup>-</sup> (fluoro)  
 CN<sup>-</sup> (cyano)  
 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (sulfato)  
 O<sup>2-</sup> (oxo)  
 HO<sup>-</sup> (hydroxo)  
 NH<sub>3</sub> (ammino)

### **! Exceptions**

H<sub>2</sub>O (aqua)  
 CO (carbonyle)

### **Nom des complexes anioniques :**

**Préfixe ligands** + nom ligands + **ion central** + (EO) + de + nom du cation

K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] **hexa**cyano**ferrate** (II) de potassium

### **Nom des complexes cationiques :**

Nom de l'anion + **préfixe du ligand** + **nom du ligand** + nom de l'ion central (EO)

[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl chlorure **di**amino argent (I)

### **Nom des complexes neutres :**

**Préfixe des ligands** + **nom des ligands** + nom de l'ion central (EO)

[PtCl<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **diaminotétrachloroplatine (IV)**

**Géométrie des complexes de métaux de transition**

**Numéro de coordination = 2** ; correspond à une géométrie linéaire



Figure 7 Géométrie linéaire [9]

**Numéro de coordination = 3** (rare); correspond à une géométrie trigonale

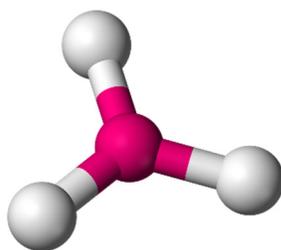


Figure 8 Géométrie trigonale [10]

**Numéro de coordination = 4** ; correspond à une géométrie tétraédrique ou plan-carré.

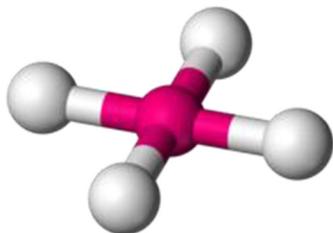


Figure 9 Géométrie plan-carré [11]

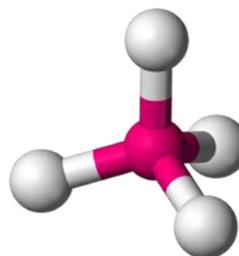


Figure 10 Géométrie tétraédrique [11]

**Numéro de coordination = 5** ; correspond à une géométrie trigonale-bipyramidale.

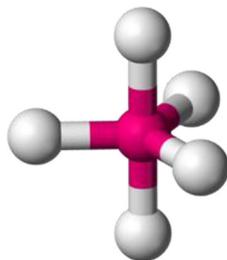


Figure 11 Géométrie trigonale-bipyramidale [12]

**Numéro de coordination = 6** ; correspond à une géométrie octaédrique.

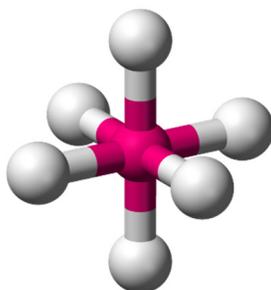


Figure 12 Géométrie octaédrique [13]

**Numéro de coordination = 7** ; correspond à une géométrie pentagonale-bipyramidale.

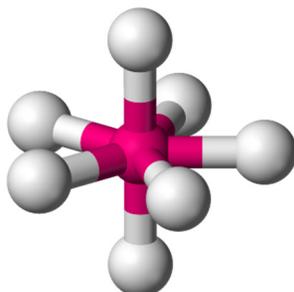


Figure 13 Géométrie pentagonale-bipyramidale [14]

### **Isomérisme géométrique des complexes métalliques**

Elle est spécifique à une géométrie planaire-carrée et octaédrique.

**Isomères géométriques** : espèces qui ont la même formule chimique, diffèrent par la façon dont les ligands sont disposés autour de l'ion central (générateur de complexe).

**Isomère cis** : des ligands identiques sont placés du même côté de l'ion central

**Isomère trans** : des ligands identiques sont placés de part et d'autre de l'ion central

Soit un complexe de type  $MA_4B_2$ , pouvant avoir des isomères géométriques cis-trans :

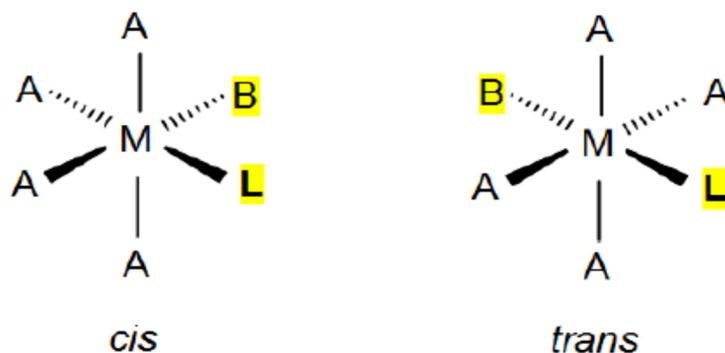


Figure 14 Isomères cis et trans d'un complexe  $MA_4B_2$  [15]

Crédit image : MultiPolitikus [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

Soit un complexe de type  $MA_2B_2$ , qui peut avoir les types d'isomères géométriques suivants :

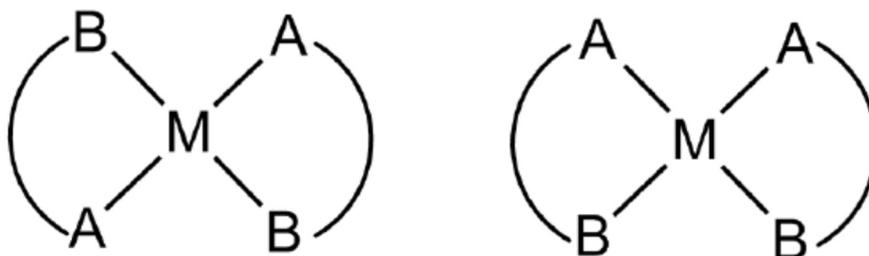


Figure 15 Isomères cis et trans d'un complexe  $MA_2B_2$  [16]

## NONMÉTAUX

### Groupe VIIA (halogènes)

Connaissances requises : - configuration électronique - électronégativité - état d'oxydation - réactions redox	Nouvelles notions : - électrolyse - disproportion redox - lipophilicité
--	--

**Les éléments du groupe VIIA sont:**

**F - fluor**

**Cl - chlore**

**Br – brome**

**I - iode**

**At - astatine (élément radioactif)**

#### 1. Présentation générale du groupe VIIA

Les halogènes sont caractérisés par une configuration de la couche électronique externe de type  $ns^2np^5$ , avec **7 électrons de valence**. La formation de la configuration d'octet stable est obtenue soit en acceptant un électron, en formant des combinaisons ioniques avec les éléments électropositifs, soit en formant une liaison covalente avec un élément électronégatif.

A l'état fondamental, ils se présentent sous la forme de molécules diatomiques  $X_2$ , les deux atomes étant liés par une liaison simple  $\sigma$ . Dans la série  $F_2 \rightarrow I_2$ , la stabilité des molécules  $X_2$  diminue avec l'augmentation du numéro atomique  $Z$ .

		
<b>Chlor</b>	<b>Brome</b>	<b>Iode</b>
<small>W. Oelen [CC BY-SA 3.0  <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/</a>] [16]</small>	<small>W. Oelen [CC BY-SA 3.0  <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/</a>] [17]</small>	<small>LHcheM [CC BY-SA 3.0  <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/</a>] [18]</small>

$F_2$  - gaz jaune

$Br_2$  - liquide rouge-brun

$Cl_2$  - gaz vert

$I_2$  - solide gris-violet

Dans le groupe, les propriétés périodiques varient comme suit :

- l'énergie d'ionisation diminue de F à I, avec l'augmentation du numéro atomique Z et du rayon atomique de l'élément respectif ;
- l'affinité pour les électrons diminue de F à I, avec l'augmentation du numéro atomique Z ;
- caractère non métallique prononcé, déterminé par l'affinité électronique des halogènes ; ils peuvent facilement former des composés avec des métaux alcalins (tels que des sels, d'où le nom halogène = générateur de sel) ;
- l'électronégativité des halogènes diminue dans la série F - I ; tous les halogènes sont caractérisés par une électronégativité prononcée, due à la tendance à réaliser la configuration électronique du gaz rare immédiatement suivant.

En plus des nombreux composés ioniques qu'ils forment, les halogènes peuvent atteindre la configuration d'octet stable en formant une liaison covalente, par exemple dans les molécules d'halogène,  $X_2$  et dans les hydracides,  $HX$ . Dans le cas du fluor, l'acceptation d'un électron supplémentaire conduit à l'occupation complète de la deuxième couche d'électrons, et l'absence d'orbitales 3d vacantes rend impossible (dans des conditions normales) d'accepter un nombre supplémentaire d'électrons. Ainsi, la valence du fluor est égale à 1.

Tous les autres halogènes (Cl, Br, I) ont des orbitales d vacantes, de sorte que leur covalence peut être étendue. Ils peuvent également former des composés et des combinaisons complexes avec d'autres halogènes ou avec l'oxygène, dans lesquels ils ont des états d'oxydation positifs (+7 ; +5 ; +3 ; +1).

L'ion fluorure de volume inférieur ( $F^-$ ) a une forte tendance à agir comme ligand et à former des ions complexes dans lesquels l'atome central a un nombre de coordination grand, par exemple  $[AlF_6]^{3-}$ ,  $[PtF_6]^-$ ,  $[FeF_6]^{3-}$ . Les autres halogènes sont caractérisés par un volume atomique plus élevé et ont une tendance moins prononcée à former des complexes. Les complexes formés sont généralement moins stables, bien que certaines exceptions soient connues (par exemple, le mercure forme des complexes avec des ions iodure, par exemple  $[HgI_4]^{2-}$ , qui sont plus stables que les complexes fluorés ou chlorés respectifs).

### Configuration électronique :

**F** –  $[He]2s^22p^5$

**Cl** –  $[Ne]3s^23p^5$

**Br** –  $[Ar]3d^{10}4s^24p^5$

**I** –  $[Kr]4d^{10}5s^25p^5$

**At** –  $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$

À l'exception du fluor, d'autres halogènes peuvent former des composés stables dans lesquels ils ont des états d'oxydation allant de -1 à +7.

• **Le fluor**, l'élément le plus électronégatif du tableau périodique, ne forme des combinaisons avec les autres éléments **qu'à l'état d'oxydation -1**.

• **Le chlore, le brome et l'iode** forment des combinaisons à **des états d'oxydation positifs** uniquement avec **les deux éléments les plus électronégatifs**, O et N.

État d'oxydation	Fluor	Chlore	Brome	Iode
+7	-	HClO <sub>4</sub> , Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	HIO <sub>4</sub>
+6	-	ClO <sub>3</sub>	BrO <sub>3</sub>	-
+5	-	HClO <sub>3</sub> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HBrO <sub>3</sub> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HIO <sub>3</sub> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
+4	-	ClO <sub>2</sub>	BrO <sub>2</sub>	IO <sub>2</sub>
+3	-	HClO <sub>2</sub> , ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HBrO <sub>2</sub> , BrO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HIO <sub>2</sub> , IO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
+2	-	-	-	-
+1	-	HClO	HBrO	HIO
0	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
-1	HF, F <sup>-</sup>	HCl, Cl <sup>-</sup>	HBr, Br <sup>-</sup>	HI, I <sup>-</sup>

## 2. Obtention d'halogènes

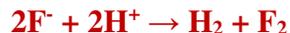
### Fluor, F<sub>2</sub>

Il est **obtenu** uniquement par *électrolyse* d'une solution de KF dans HF anhydre (KHF<sub>2</sub>, solution contenant l'ion difluorure [HF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>) :



**A l'anode :**  $2[\text{HF}_2]^- \rightarrow 2\text{HF} + 2\text{F}^- \rightarrow 2\text{HF} + \text{F}_2 + 2\text{e}^-$

**A cathode :**  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$



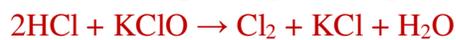
### Chlore, Cl<sub>2</sub>

#### Méthodes d'obtention :

- Electrolyse d'une solution aqueuse de NaCl



- En oxydant Cl<sup>-</sup> avec divers agents oxydants



## Brome, Br<sub>2</sub>

### Méthodes d'obtention :

- Par électrolyse d'une solution aqueuse de bromure
 
$$2\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2 + 2\text{NaOH}$$
- Oxydation du bromure avec Cl<sub>2</sub>

$$\text{KBr} + 1/2\text{Cl}_2 \rightarrow 1/2\text{Br}_2 + \text{KCl}$$
- Oxydation du bromure avec d'autres agents oxydants
 
$$5\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{K}_2\text{SO}_4$$

## Iode, I<sub>2</sub>

### Méthodes d'obtention :

- Oxydation de l'iodure avec Cl<sub>2</sub>

$$\text{KI} + 1/2\text{Cl}_2 \rightarrow 1/2\text{I}_2 + \text{KCl}$$
- Oxydation de l'iodure avec des agents oxydants faibles (ozone, peroxyde d'hydrogène, oxyde de manganèse (IV))
 
$$2\text{NaI} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + \text{O}_2 + 2\text{NaOH}$$

$$2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$2\text{KI} + \text{MnO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + 2\text{KHSO}_4 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- Réduction de l'iodate avec du dioxyde de soufre en solution aqueuse
 
$$2\text{NaIO}_3 + 5\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{NaHSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$$

### 3. Sources d'halogènes

Le fluor se trouve dans la nature sous forme de fluorine (CaF<sub>2</sub>), de cryolite (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>), de fluorapatite (3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + CaF<sub>2</sub>) et de certaines eaux minérales.

Le chlore se trouve dans l'eau de mer sous forme de chlorure de sodium et dans la croûte terrestre dans les dépôts de NaCl, de sylvine (KCl) ou de carnalite (KCl · MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O).

Le brome se trouve dans l'eau de mer sous forme de bromures (mais à une concentration beaucoup plus faible que NaCl) et dans la croûte terrestre sous forme de bromure de sodium, potassium et magnésium, respectivement.

L'iode est présent dans l'eau de mer sous forme d'iode lié organiquement, est extrait des algues et se trouve dans leurs cendres sous forme d'iodure de sodium. On le trouve également dans la croûte terrestre sous forme d'iodate de sodium (notamment dans les dépôts de nitrate de potassium et de nitrate de sodium).

## ! Nouvelles notions : l'électrolyse

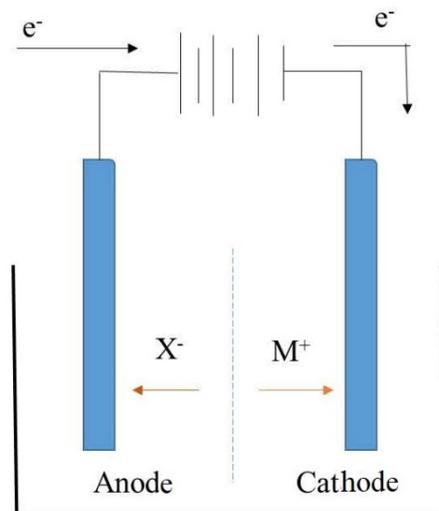
### Électrolyse

#### Transport d'électricité à travers des solutions

Les substances qui peuvent conduire l'électricité se divisent en deux catégories: les conducteurs métalliques (le courant est transporté par les électrons) et les électrolytes (le courant est transporté par les ions).

#### Électrolytes

Une cellule électrolytique implique deux électrodes immergées dans une solution d'électrolyte et connectées à une source de courant ; lorsqu'une tension électrique est appliquée, un champ électrique est créé entre les électrodes qui va diriger le mouvement des ions en solution comme suit : les ions positifs en direction de l'électrode négative et les ions négatifs en direction de l'électrode positive. Ce processus **s'appelle l'électrolyse**. L'électrode connectée au pôle négatif de la source de courant devient le pôle négatif (appelé cathode), et l'électrode connectée au pôle positif devient le pôle positif de la cellule (appelée anode). Les ions chargés positivement, attirés vers la cathode, sont appelés cations; les ions chargés négativement se déplacent vers l'anode et sont appelés anions.



Cellule d'électrolyse

Lorsqu'un cation atteint la cathode, il reçoit des électrons (disponibles sur cette électrode), sa charge est donc neutralisée. Lorsqu'un anion atteint l'anode, il donne des électrons. Il s'ensuit que tout **processus électrolytique anodique est une oxydation** et un **processus électrolytique cathodique est une réduction**.

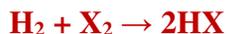
**Cathode (pôle négatif)  $M^+ + e^- \rightarrow M$  (réduction)**

**Anode (pôle positif)  $X^- \rightarrow X + e^-$  (oxydation)**

## 4. Réactions spécifiques aux halogènes

### 4.1. Avec H<sub>2</sub>

Tous les halogènes réagissent directement avec l'hydrogène, la réaction diminuant en intensité à mesure que le numéro atomique Z augmente.



### 4.2. Avec de l'eau

Le caractère oxydant fort du fluor est mis en évidence par la réaction avec l'eau, en phase gazeuse on obtient de l'acide fluorhydrique et de l'ozone.



Les solutions aqueuses de chlore et de brome agissent comme agents oxydants ; le chlore et le brome, dans une moindre mesure, réagissent de manière réversible avec l'eau pour former deux acides :



Le brome réagit de la même manière, sauf que dans ce cas l'équilibre de la réaction est déplacé vers la gauche :



### 4.3. Réaction avec les alcalis

En fonction de la concentration de la solution de NaOH, la réaction avec F<sub>2</sub> peut avoir lieu de 2 manières :



Les autres halogènes réagissent selon la réaction générale :



(réaction favorisée d'une concentration plus petit d'HO<sup>-</sup> et de températures basses)



(réaction favorisée d'une concentration plus petit d'HO<sup>-</sup> et d'un excès d'halogènes)

## 5. Composés halogènes

### 5.1. Acides

5.1.1. **Hydracides** : **HX** (état d'oxydation minimum, -1, de l'halogène X)

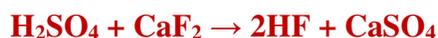
**Nom : Acide Halogène (X) + hydrique**

Les hydracides peuvent être obtenus par :

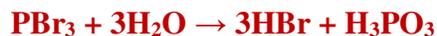
1. combinaison directe d'hydrogène avec l'halogène respectif (réaction exothermique pour X = F, Cl, Br ; réaction endothermique pour X = I)



2. action de l'acide sulfurique sur les halogénures (possible dans le cas de HF et HCl)



3. réaction des halogénures de phosphore avec de l'eau (utilisé pour HBr et HI)



Les sels d'hydracides HX sont appelés halogénures ( $X^-$ : anion halogénure). Ce sont des combinaisons ioniques d'halogènes avec des éléments électropositifs (ils complètent leur octet électronique par liaison ionique).

Ce sont des composés stables, on les retrouve sous forme de solides cristallisés.

Exemples: NaF (fluorure de sodium), NaCl (chlorure de sodium), KBr (bromure de potassium), KI (iodure de potassium), MgBr<sub>2</sub> (bromure de magnésium), etc.

5.1.2. **Oxyacides** : HXOn

**Oxyacides à E.O.X = +1**

Acides hypohalogéneux (HXO) / hypohalogénite ( $OX^-$ )

**Méthodes d'obtention**

Par réaction de disproportion des halogènes X<sub>2</sub> en milieu acide ou basique :



**Disproportion :**

**Réaction redox dans laquelle une espèce avec un état d'oxydation intermédiaire s'oxyde et se réduit en même temps, formant deux produits différents dans lesquels nous avons un état d'oxydation plus élevé, respectivement inférieur à l'état d'oxydation intermédiaire initial.**

**Oxyacides à E.O. X = +3**

Acides halogèneux (HXO<sub>2</sub>, X = Cl)

HClO<sub>2</sub> est obtenu par réaction du chlorite de baryum avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



**Oxyacides à E.O. X = +5**

Acides halogénique (HXO<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I)



**Oxyacides à E.O. X = +7**

Acides perhalogéniques (HXO<sub>4</sub>, X = Cl, Br, I)



**5.2 Oxydes**

Les oxydes d'halogène stables sont indiqués dans le tableau ci-dessous:

Fluor	Chlor	Brome	Iode
F <sub>2</sub> O	Cl <sub>2</sub> O	Br <sub>2</sub> O	
	ClO <sub>2</sub>		I <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	ClO <sub>3</sub>	BrO <sub>3</sub>	

**F<sub>2</sub>O** - fluorure d'oxygène

Obtenu en faisant réagir F<sub>2</sub> avec de l'eau ou une solution d'hydroxyde diluée:



Le F<sub>2</sub>O est un gaz incolore, moins réactif que le F<sub>2</sub>; ainsi, il ne réagit qu'avec de la vapeur d'eau et des solutions alcalines:



$\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{Br}_2\text{O}$  - oxyde de dihalogène

Obtenu par une réaction de disproportionation redox du type:



Les  $\text{X}_2\text{O}$  sont des anhydrides simples, par réaction avec l'eau ils forment un seul acide, gardant leur état d'oxydation:



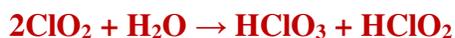
Acides hypohalogéneux

$\text{ClO}_2$  - dioxyde de chlore

Il est obtenu par réaction entre le chlorate de sodium et l'acide sulfurique concentré, auquel on ajoute du dioxyde de soufre:



$\text{ClO}_2$  est un anhydride mixte, qui disproportionne redox et forme deux oxyacides dans lesquels le chlore a différents états d'oxydation:

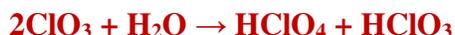


$\text{ClO}_3$  - trioxyde de chlore

Obtenu par oxydation du  $\text{ClO}_2$  avec de l'ozone:



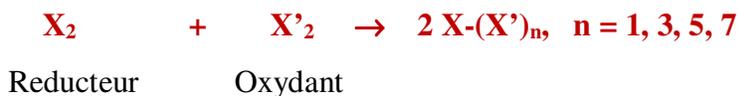
$\text{ClO}_3$  est un anhydride mixte, qui disproportionne redox et forme deux oxyacides dans lesquels le chlore a différents états d'oxydation:



### 5.3. Combinaisons interhalogéniques

- Ce sont des composés qui contiennent au moins deux atomes d'halogène différents.
- Formule générale:  $\text{XX}'_n$ ,  $n = 1, 3, 5, 7$ ; où X et X' sont des halogènes, X étant moins électronégatif que X'.

Obtention:



$XX'$	$XX'_3 (sp^3d)$	$XX'_5 (sp^3d^2)$	$XX'_7 (sp^3d^3)$
ClF	ClF <sub>3</sub>	ClF <sub>5</sub>	
BrF, BrCl	BrF <sub>3</sub>	BrF <sub>5</sub>	
ICl, IBr	ICl <sub>3</sub> , IF <sub>3</sub>	IF <sub>5</sub>	IF <sub>7</sub>

La formation de combinaisons interhalogéniques est déterminée par:

➤ **Différence d'électronégativité:  $X \ll X'$**

Plus la différence d'électronégativité entre les deux halogènes est grande, plus:

- le nombre de coordination **n augmente**
- X' provoquera une hybridation plus avancée de X ( $sp^3d$ ,  $sp^3d^2$ ,  $sp^3d^3$ ),
- X aura plus d'électrons découplés et formera plus de liaisons X-X'

➤ **Coexistence de  $X^{n+}$  avec  $X'^-$** : détermine la **stabilité** de la combinaison interhalogénique

La stabilité du composé est plus grande car  $X^{n+}$  est un oxydant plus faible et  $X'$  est un agent réducteur plus faible.

➤ **Considérations stériques:  $r_X \gg r_{X'}$**

X peut coordonner un plus grand nombre d'atomes d'halogène X'

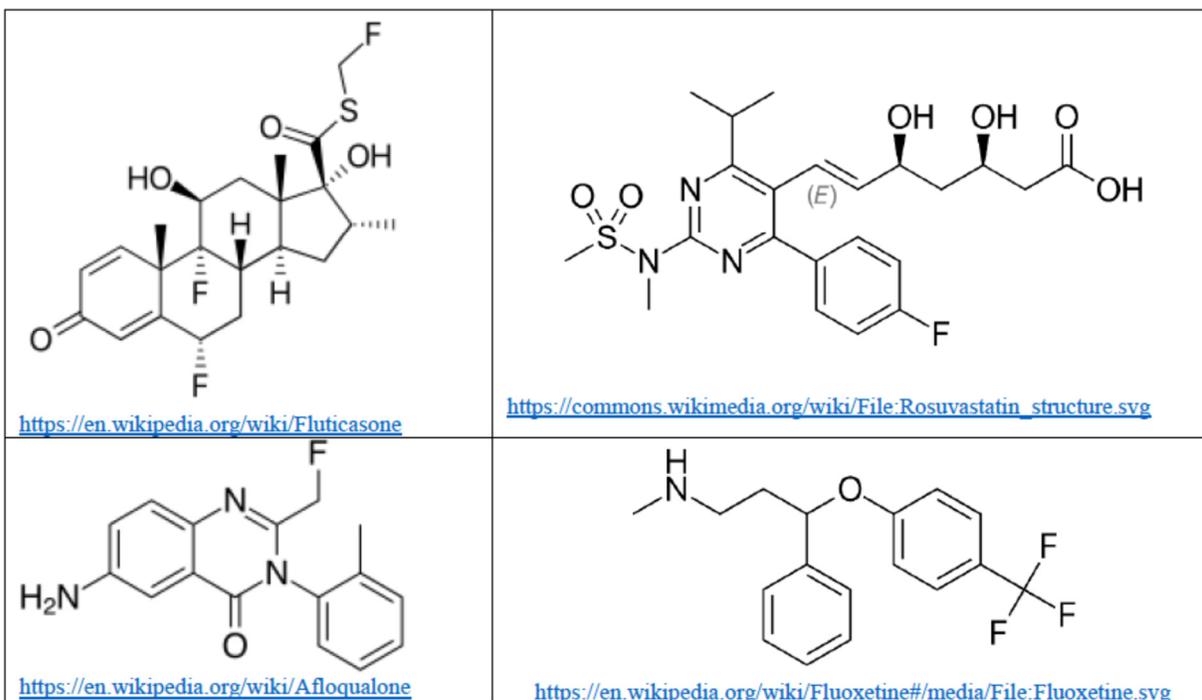
## 6. Applications pharmaceutiques des halogènes

### Fluor

L'introduction d'un atome de fluor dans les molécules d'environ 25% des médicaments sur le marché est due à la ressemblance stérique du fluor avec l'hydrogène et à sa forte électronégativité. La présence d'un atome de fluor influence les propriétés des composés actifs tels que l'acidité, la basicité, la lipophilie et **l'affinité de lier les protéines**. L'introduction d'un atome de fluor augmente la stabilité métabolique des composés organiques due de la forte énergie requise pour cliver la liaison C-F.

Quelques exemples de composés fluorés:

- **Anti-inflammatoires** à structure corticostéroïde (Fluticasone)
- **Statines** (abaissant le cholestérol, par exemple la rosuvastatine)
- **Sédatifs** à structure quinazolinone (Afloqualone)
- **Antidépresseurs** de la classe des inhibiteurs sélectifs de la recapture de la sérotonine (Fluoxétine)

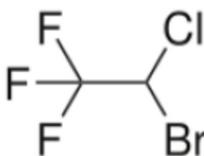


Observation :

La lipophilie est la capacité d'un composé chimique à se dissoudre dans des huiles, des graisses et des solvants non polaires.

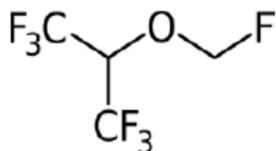
Les inhalateurs utilisés en anesthésie générale sont un domaine où se trouvent des composés contenant des atomes de fluor, de chlore et de brome.

Le premier anesthésique fluoré, l'halothane, est utilisé depuis la seconde moitié du XXe siècle; contrairement à d'autres composés précédemment utilisés en anesthésie - éther éthylique, cyclopropane et trichloroéthylène - il n'est pas inflammable et n'a pas de caractère explosif.

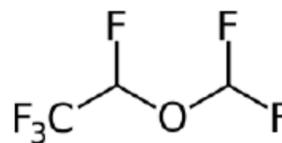


Halothane

Actuellement, les principaux agents d'inhalation utilisés en anesthésie sont le [sévoflurane](#) et le [desflurane](#), des composés ininflammables présentant une solubilité adéquate et une faible hépatotoxicité.



Sévoflurane



Desflurane

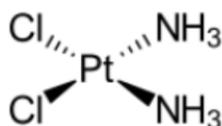
## Chlore

Actuellement, environ 85% des produits pharmaceutiques contiennent ou sont fabriqués à partir de dérivés chlorés.

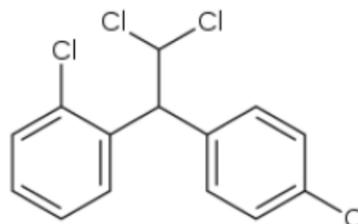
Certains des médicaments les plus connus produits avec du chlore comprennent:

- L'acétaminophène (paracétamol), l'un des analgésiques et antipyrétiques les plus utilisés
- XANAX®, anxiolytique
- Vancomycine, antibiotique
- BENADRYL®, antihistaminique et décongestionnant

Le chlore fait également partie de la structure de deux médicaments essentiels dans le traitement du cancer: le cisplatine et le mitotane.



Cisplatine



Mitotane

Il est largement utilisé comme désinfectant sous forme d'hypochlorites ou de chloramine.

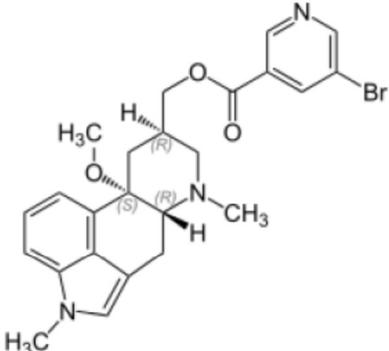
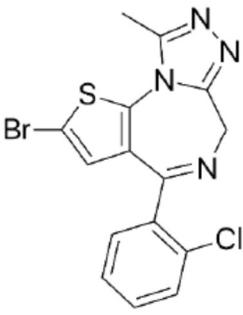
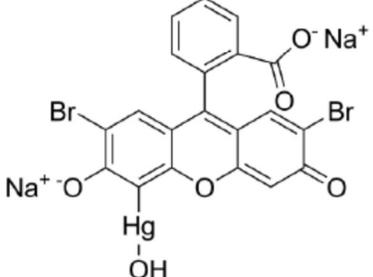
## Brome

La première utilisation connue du brome à des fins médicales date du XIXe siècle, étant utilisé comme sédatif jusqu'au début du XXe siècle. Actuellement, le brome trouve des applications à la fois dans diverses substances actives et comme catalyseur dans certains procédés de fabrication pharmaceutique.

Les composés dans la structure desquels apparaît au moins un atome de brome sont utilisés comme anticonvulsivants, sédatifs, analgésiques et antihistaminiques. Les ions bromure ont la capacité de

réduire la sensibilité du système nerveux central, ce qui les rend efficaces pour une utilisation comme sédatifs, antiépileptiques et tranquillisants.

Les composés bromés sont souvent utilisés dans les processus de fabrication des produits pharmaceutiques, agissant comme catalyseurs. Par exemple, les composés bromés sont utilisés comme catalyseurs dans la production de naproxène et de méthoxycinnamate d'octyle, un composé qui fait partie des produits de protection solaire.

 <p>The structure shows a complex polycyclic system with a benzene ring fused to a five-membered ring containing a nitrogen atom with a methyl group. This is further fused to a six-membered ring containing a nitrogen atom with a methyl group and a hydrogen atom. A side chain is attached to the six-membered ring, consisting of a methylene group, an oxygen atom, a carbonyl group, and a 4-bromophenyl ring. Stereochemistry is indicated with (R) and (S) labels.</p> <p><a href="https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nicergoline_Structure_V.1.svg">https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nicergoline_Structure_V.1.svg</a></p>	<p>Nicergoline</p>
 <p>The structure features a central seven-membered ring containing two nitrogen atoms and a sulfur atom. One nitrogen is substituted with a methyl group. The sulfur atom is part of a five-membered ring containing a bromine atom. Another nitrogen atom is part of a six-membered ring containing a chlorine atom.</p> <p><a href="https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Brotizolam.svg">https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Brotizolam.svg</a></p>	<p>Brotizolame</p>
 <p>The structure shows a central benzene ring with a mercury atom (Hg) bonded to it, which is also bonded to a hydroxyl group (OH). The benzene ring is substituted with two bromine atoms and a sodium phenoxide group (O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>). The benzene ring is also part of a larger system including a five-membered ring with a carbonyl group and another sodium phenoxide group.</p> <p><a href="https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mercurochrome.png">https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mercurochrome.png</a></p>	<p>Merbromine</p>

*Bromure de potassium (KBr) - bref histoire:*

- Utilisé comme anticonvulsivant et sédatif, étant considéré comme le premier traitement efficace de l'épilepsie. Il a été utilisé à cette but jusqu'au début du XXe siècle, date à laquelle il a été remplacé par le phénobarbital. L'ion bromure a une demi-vie dans le sang de 12 heures, ce qui entraîne des difficultés de dosage.

## Groupe VI<sub>A</sub> (chalcogènes)

Connaissances requises : - configuration électronique - propriétés périodiques - état d'oxydation - réactions redox	Nouvelles notions : - allotropie
---	-------------------------------------

**Les éléments du groupe VI<sub>A</sub> sont :**

**O - oxygène**

**S - soufre**

**Se - sélénium**

**Te - tellur**

**Po - polonium (élément radioactif)**

### Caractéristiques générales

Dans la série O - S - Se - Te, de numéro atomique Z croissant :

- ✓ Diminue l'électronégativité de l'élément
- ✓ Diminue le caractère oxydant (accepteur d'électrons)
- ✓ Augmente le caractère réducteur (donneur d'électrons)
- ✓ Augmente le caractère métallique (Te un caractère métallique faible)

Le premier élément du groupe, l'oxygène, possède un certain nombre de **propriétés qui le distinguent des autres éléments du groupe** :

- parce que les électrons de valence sont fortement liés au noyau, seuls **les 2 électrons découplés des orbitales 2p** ( $2p^4 : \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$ ) seront utilisés **dans les liaisons de type  $\sigma$** , de sorte que **le numéro de coordination est 2**. Le numéro de coordination peut augmenter à 3 uniquement en formant une liaison  $\sigma$  de coordination (par exemple, dans  $H_3O^+$ );
- **n'a pas d'orbitales atomiques libres de type d** et d'énergie proche, de sorte que le nombre de coordination ne peut pas augmenter
- par rapport au fluor, il a un état d'oxydation positif ; **dans tous les autres composés, il a un état d'oxydation négatif.**

### Méthodes d'obtention

**O<sub>2</sub> (gaz, molécule diatomique)**

**Production industrielle :**

- distillation fractionnée de l'air
- électrolyse de l'eau

**Obtention en laboratoire :**

Par **décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** (réaction catalysée par MnO<sub>2</sub>)



Par **décomposition de l'hypochlorite** (réaction catalysée par la lumière et le Co<sup>2+</sup>)



Par **décomposition thermique des oxydes de métaux de transition**



Par **décomposition thermique du KMnO<sub>4</sub>**



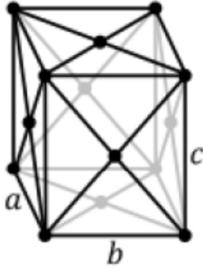
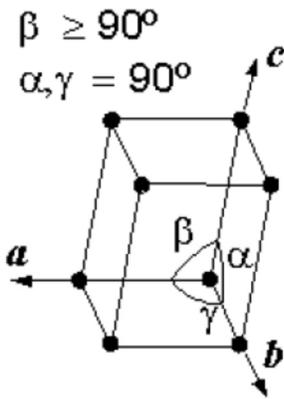
L'O<sub>2</sub> peut également être obtenu **en solution**, par des réactions telles que :



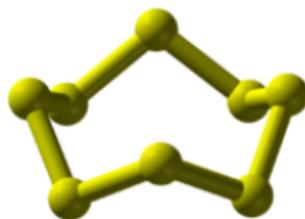
**Soufre**

- c'est une substance solide, jaune avec une odeur caractéristique (au contact de l'air humide, elle forme de petites quantités de H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub>).

- se présente sous deux formes allotropes, rhombique et monoclinique.

	
<p>Système de cristallisation rhombique [19]</p>	<p>Système de cristallisation monoclinique [20]</p>

Dans les deux formes allotropiques, le soufre cristallin se présente sous la forme de molécules de 8 atomes non plans (S<sub>8</sub>) qui forment une structure cyclique, chaque atome de soufre étant lié à deux autres atomes par une liaison covalente.



La structure du cyclooctasoufre [21]

! **Définition** : L'**allotropie** est la propriété des éléments d'exister sous la forme de plusieurs structures. Il existe des formes allotropiques moléculaires (qui diffèrent par le nombre d'atomes; par exemple  $O_2 \rightarrow O_3$ ) et des formes allotropes cristallines (diffèrent par la disposition des atomes dans le réseau cristallin; par exemple S rhombique  $\rightarrow$  S monoclinique).

### Production industrielle :

- En brûlant partiellement du  $H_2S$  dans l'air :



### État naturel

Le **soufre** se trouve principalement sous forme de sulfures ( $PbS$  -galène,  $ZnS$  -blende,  $FeS_2$  -pyrite) et de sulfates ( $CaSO_4$ -gypse,  $BaSO_4$  -barite).

Le **sélénium** et le **tellure** se trouvent en petites quantités dans les dépôts de sulfure (souvent sous forme d'impuretés dans le sulfure d'un métal lourd).

Le **polonium** est un élément radioactif.

### Oxygène, $O_2$

L' $O_2$  est un gaz incolore, il se présente sous forme de molécules d' $O_2$ , les deux atomes d'oxygène étant liés par une double liaison.

Le diagramme moléculaire de l' $O_2$  est illustré dans la figure ci-dessous :

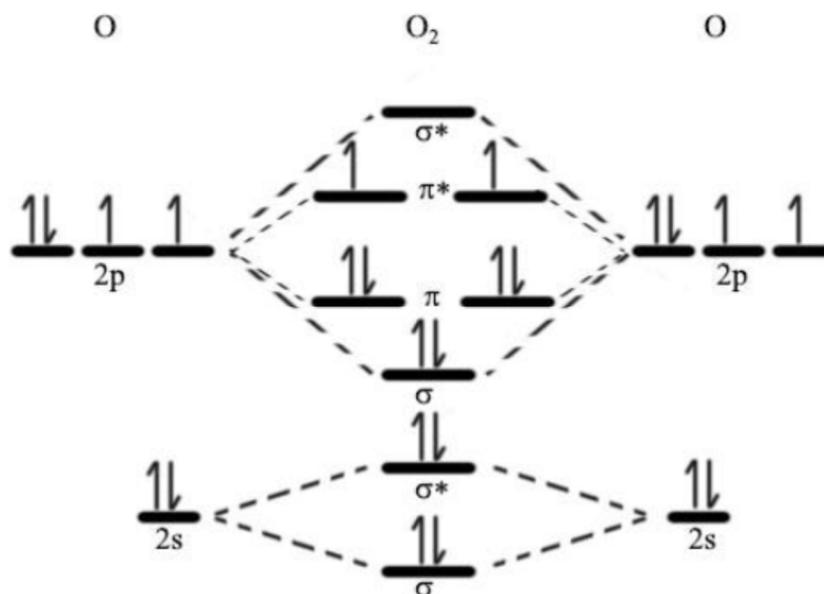


Figure 15. Diagramme moléculaire de l'oxygène [23]

Crédit d'image : TCReuter [CC BY-SA 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)]

**Ozone, O<sub>3</sub>**

L'ozone se présente sous la forme de molécules angulaires dans lesquelles les deux distances O-O sont égales. Ceci s'explique par la structure résonnante qui apparaît entre les deux structures limite :



Figure 16. Structures résonnantes d'ozone [24]

Crédit d'image : Tem5psu [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0>)]

L'O<sub>3</sub> est **beaucoup plus réactif que l'O<sub>2</sub>** et est un oxydant forte (en particulier dans les environnements acides).



Ainsi, l'O<sub>3</sub> peut oxyder le sulfure de plomb en sulfate de plomb (en milieu acide; réaction 1) et l'iode en iode moléculaire (en milieu basique, réaction 2):

**Réactivité chimique des chalcogènes****1. Réaction avec l'air**

- À des températures élevées, l'O<sub>2</sub> de l'air réagit avec le N<sub>2</sub>, formant de petites quantités de NO.
- Le S forme par oxydation avec de l'O<sub>2</sub> de l'air SO<sub>2</sub> et d'une petite quantité de SO<sub>3</sub>.
- Se et Te forme par oxydation avec O<sub>2</sub> de l'air uniquement SeO<sub>2</sub> et TeO<sub>2</sub>.

**2. Réactions avec les acides****2.1. O<sub>2</sub>**

Réagit uniquement avec les acides à fort caractère réducteur :



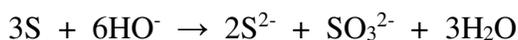
## 2.2. S, Se, Te

Réagit uniquement avec les acides oxydants :



## 3. Réaction avec les hydroxydes

- O<sub>2</sub> - ne réagit pas
- S se dissolvent lentement dans des solutions d'hydroxyde concentrées, donnant un mélange de sulfites (E.O. = +4) et de sulfures (E.O. = -2) :



- Se et Te réagissent de manière similaire au S, formant des séléniure et des sélénites, respectivement des telluriure et des tellurites.

## Composés d'éléments du groupe VIA

### A. Composés à E.O. = -2 (H<sub>2</sub>E ; E<sup>2-</sup>)

État d'oxydation E.O. = -2 est obtenu par :

- mise en commun d'électrons avec l'atome d'hydrogène, lorsque des composés majoritairement covalents (H<sub>2</sub>E) sont obtenus
- acceptation de 2 électrons, lorsque des composés ioniques (E<sup>2-</sup>) sont obtenus

### Composés H<sub>2</sub>E

H<sub>2</sub>O (oxyde d'hydrogène, eau)

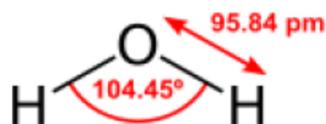
H<sub>2</sub>S (sulfure d'hydrogène ou hydrogène sulfuré)

H<sub>2</sub>Se (séléniure d'hydrogène ou hydrogène sélénié)

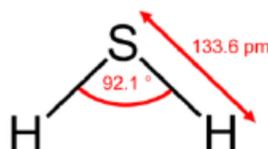
H<sub>2</sub>Te (tellurure d'hydrogène ou hydrogène telluré)

**Structure** : molécules angulaires

Dans le cas de l'eau, l'angle formé par l'atome d'oxygène avec les 2 atomes d'hydrogène est de 104,5° (proche de la valeur 109 °28 'spécifique pour l'hybridation sp<sup>3</sup>); Dans H<sub>2</sub>O, l'oxygène utilise des orbitales hybrides sp<sup>3</sup> à haute densité électronique, les liaisons O-H dans l'eau sont très fortes. Pour cette raison, les propriétés de H<sub>2</sub>O sont très différentes de celles des autres composés H<sub>2</sub>E.


 Figure 17. Structure H<sub>2</sub>O [25]

Dans les autres composés, les éléments utilisent dans la liaison avec l'hydrogène des orbitales np pures non hybridées, l'angle formé avec les 2 atomes d'hydrogène étant d'environ 90° (les liaisons E-H sont plus faibles ; E: S, Se, Te).


 Figure 18. Structure H<sub>2</sub>S [25]

### Les propriétés générales

<p>H<sub>2</sub>O</p> <p style="font-size: 2em;">↓</p> <p>H<sub>2</sub>S</p> <p style="font-size: 2em;">↓</p> <p>H<sub>2</sub>Se</p> <p style="font-size: 2em;">↓</p> <p>H<sub>2</sub>Te</p>	<p>La force des liaisons E-H diminue</p> <p>Le caractère acide augmente</p> <p>La stabilité thermique diminue</p>	<p>La force des liaisons covalentes diminue</p> <p>La force des liaisons van der Waals grandit</p> <p>Augmentation des points de fusion et d'ébullition</p>
--	---	---

### Propriétés chimiques

Théoriquement, les H<sub>2</sub>E sont des ampholytes acido-basiques : des acides par H<sup>+</sup> et des bases dues aux deux paires d'électrons non participants d'E.

- **H<sub>2</sub>O**

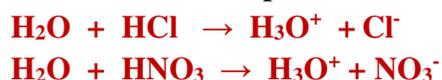
La réaction d'auto-ionisation de l'eau met en évidence son caractère amphotère :



Ainsi, il réagit comme un acide avec des bases plus fortes que lui :

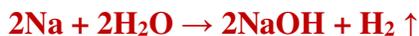


Réagit comme une base avec des acides plus forts :



L'eau est également un **ampholyte redox**.

Un certain nombre de métaux peuvent être oxydés par l'eau. À température ambiante, les métaux hautement électropositifs (Na, Ca) réagissent avec l'eau pour former l'hydroxyde alcalin correspondant et H<sub>2</sub> :



L'eau peut être oxydée par F<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub> :



- **Oxydes, O<sup>2-</sup> (E.O.<sub>O</sub> = -2)**

Les oxydes sont des composés d'oxygène avec moins d'éléments électronégatifs que lui.

Les éléments du groupe IA forment des oxydes de type **M<sub>2</sub>O** ;

Le groupe IIA forme des oxydes de type **MO** ;

Le groupe IIIA forme des oxydes de type **M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**.

Dans le cas des métaux de transition, on obtient des oxydes dans lesquels le métal peut avoir différents états d'oxydation (par exemple FeO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Un état d'oxydation plus élevé du métal confère à l'oxyde un caractère acide, tandis que les oxydes dans lesquels le métal a un état d'oxydation inférieur auront un caractère basique.

Exemple:

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (E.O.<sub>Cr</sub> = + 3) - caractère de base



CrO<sub>3</sub> (E.O.<sub>Cr</sub> = + 6) - caractère acide



Les non-métaux forment des oxydes d'acide avec l'oxygène, qui se comportent comme des **anhydrides simples** ou **mixtes** dans la réaction avec l'eau, formant des oxoacides (par exemple des oxydes d'azote).

- **H<sub>2</sub>S**

Le H<sub>2</sub>S est un acide faible, qui peut être obtenu à partir d'un sel de celui-ci (sulfure) et d'un acide plus fort et non oxydant.



De préférence, les sulfures de métaux de transition et l'acide chlorhydrique sont utilisés :



## Propriétés physiques et chimiques

- Gaz incolore, odeur caractéristique
- En chauffant, il se décompose en composants :



- Le H<sub>2</sub>S brûle dans l'air, formant de l'eau (vapeur) et du dioxyde de soufre :



- Lorsque l'oxygène est insuffisant, du S se forme :



## Réaction avec les métaux

- Le H<sub>2</sub>S réagit avec la plupart des métaux pour former des *sulfures*.

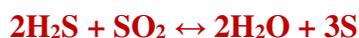


- réaction utilisée pour identifier des traces de H<sub>2</sub>S

- Le H<sub>2</sub>S réagit également avec certains non-métaux (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>); l'halogénure d'hydrogène respectif est formé et S est libéré:



- Parce que S<sup>2-</sup> donne facilement les deux électrons, c'est un bon agent réducteur. Ainsi, il peut réduire le SO<sub>2</sub> en S:



## Sels S<sup>2-</sup> (sulfures)

- Les sulfures d'acide M<sup>I</sup>HS - sont solubles dans l'eau
- Sulfures neutres M<sup>I</sup><sub>2</sub>S - seuls les sulfures alcalins sont solubles dans l'eau (M - métal du groupe IA)

## Méthodes d'obtention des sulfures

**I. Les sulfures solubles** sont obtenus **en traitant les hydroxydes alcalins avec H<sub>2</sub>S** et en réduisant les sulfates par **calcination avec C**:



II. Les sulfures insolubles sont préparés en traitant la solution d'un sel avec H<sub>2</sub>S ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S:



**B. Composés oxygénés à E.O. = -1; Peroxydes (E.O.<sub>O</sub> = -1)**

(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - peroxyde d'hydrogène)

**Structure H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

La molécule de peroxyde d'hydrogène contient deux groupes OH liés entre eux par des atomes O. Ces groupes se trouvent dans deux plans formant un angle de 95°.

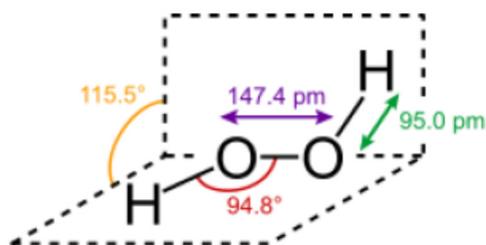


Figure 19. Structure du peroxyde d'hydrogène [27]

Crédit d'image : SVG: Sassospicco; Raster: Walkerma [GFDL (<http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html>)]

**Méthodes d'obtention**

- En traitant le peroxyde de Ba (BaO<sub>2</sub>) ou Na (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) avec de l'acide sulfurique :



- Par hydrolyse du peroxodisulfate d'ammonium :



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a un caractère **faiblement acide**, les atomes H sont plus non écraner que ceux de l'eau, ils peuvent donc être libérés plus facilement.

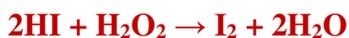
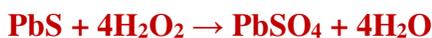
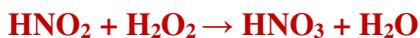
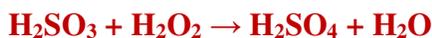


**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Comportement redox**

Dans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, l'atome d'oxygène a un état d'oxydation E.O. = - 1, ce qui signifie que :

- peut être réduit à E.O. = - 2 (caractère oxydant)
- peut s'oxyder à E.O. = 0 (caractère réducteur)

$\text{H}_2\text{O}_2$  - **oxydant** (par rapport aux espèces dans lesquelles l'atome central a un E.O. inférieur)



$\text{H}_2\text{O}_2$  - **réducteur**

- uniquement dans les réactions avec **un composé oxydant plus prononcé** que celui-ci :

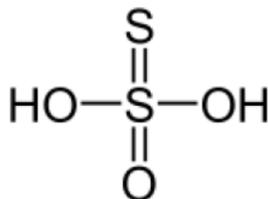


Les couples redox correspondant au caractère oxydant et réducteur sont les suivants :

Caractère oxydant - milieu acide	Caractère réducteur - milieu basique
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HO}^-$
Caractère oxydant - milieu basique	Caractère réducteur - milieu acide
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{HO}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$

### C. Composés de S à E.O. = + 2

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  - **acide thiosulfurique (instable)**



**Méthodes d'obtention**

- À partir de  $\text{SO}_3$  et  $\text{H}_2\text{S}$  :  $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

- En traitant les thiosulfates avec  $\text{HCl}$ :



Sels de  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  - thiosulfates

Seuls les sels neutres de type  $\text{M}^1_2\text{S}_2\text{O}_3$  sont connus. Ils sont obtenus par réaction directe de sulfites avec S :



! Les thiosulfates de métaux alcalins sont des substances stables, facilement solubles dans l'eau. En traitant des solutions aqueuses de thiosulfates avec un acide, résulte  $\text{SO}_2$  et S, intermédiaire formant l'acide thiosulfurique :



**D. Composés de S à E.O. = + 4**H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> - acide sulfureux

- Il est obtenu par barbotage de SO<sub>2</sub> dans l'eau :

**Propriétés chimiques**

- H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> est un **réducteur forte** (s'oxyde facilement à H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- La réaction de réduction d'halogène est utilisée dans la détermination qualitative de H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>



Les sulfites alcalins sont solubles, ils sont préparés par traitement d'hydroxydes alcalins avec du SO<sub>2</sub> :

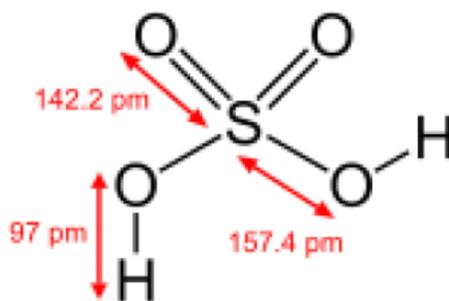
**E. Composés de S à E.O. = + 6**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - acide sulfurique

Figure 20. Structure de l'acide sulfurique [28]

**Méthodes d'obtention :**

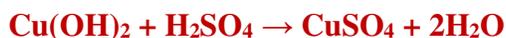
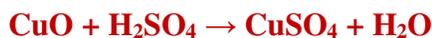
- En oxydant l'acide sulfureux avec de l'acide nitrique

**Propriétés chimiques :**

- Le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué réagit uniquement avec des métaux plus actifs que l'hydrogène :



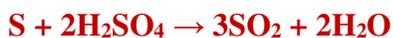
- Comme tout acide fort, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> réagit avec les oxydes basiques, les bases ou les sels pour former des sulfates :



- Étant un acide à haut point d'ébullition, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> peut remplacer un acide plus volatil dans ses sels :



- Il a un caractère oxydant :



### Sels d'acide sulfurique (sulfates) (M<sup>II</sup>SO<sub>4</sub>)

#### Méthodes d'obtention

1. Traitement des métaux avec de l'acide sulfurique



2. Traitement des oxydes ou hydroxydes avec de l'acide sulfurique



3. Traitement des sels d'acides volatils avec l'acide sulfurique



4. Par une double réaction d'échange entre un sulfate et un sel du métal en question :



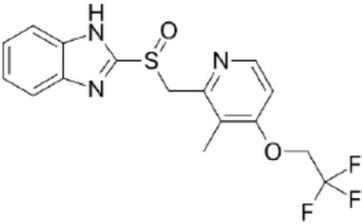
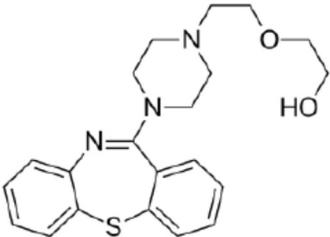
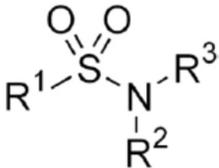
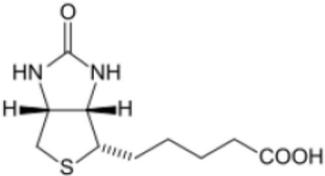
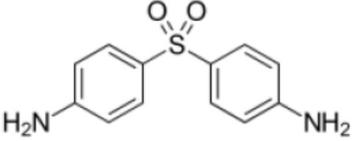
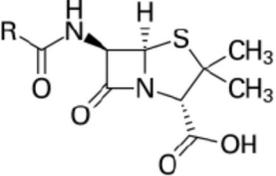
## 5. Oxydation des sulfures ou sulfites


**Applications du soufre dans le domaine pharmaceutique**

Les composés dont la composition comprend un ou plusieurs atomes de soufre ont une large gamme d'activités biologiques, des antivirales, antibactériennes, antiallergiques aux cytotoxiques ou antidépresseurs.

o *Le lansoprazole* est un inhibiteur de la pompe à protons qui inhibe la production d'acide gastrique dans l'estomac.

o *La quétiapine* est un antipsychotique atypique utilisé pour traiter la schizophrénie et le trouble bipolaire.

	
Lansoprazole	Quétiapine
	
Sulfamide	Thioéthers (biotine)
	
Sulfone	Pénicilline

o *Thioéthers*: représentent 8,8% du total des composés soufrés. Certains des principaux représentants sont la cimétidine (utilisée pour les troubles d'hyperacidité) et la thiétylpérazine (troubles gastro-intestinaux, intolérance aux médicaments).

o *Sulfonamides*: découverts dans les années 1930, ont été les premiers antibiotiques utilisés de manière systémique et ont servi de base au développement de nouvelles classes de composés.

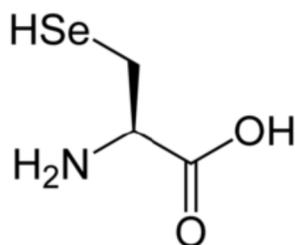
o *Sulfones*: présents dans de nombreux médicaments utilisés pour traiter un certain nombre de maladies; par exemple, le diazoxide est un activateur des canaux potassiques, qui provoque une relaxation locale des muscles lisses en augmentant la perméabilité de la membrane aux ions potassium.

o *Pénicillines*: sont des antibiotiques contenant un atome de soufre, qui joue un rôle important dans la lutte contre les infections causées par les staphylocoques et les streptocoques. Bien que certains types de bactéries soient résistants aux pénicillines, les pénicillines sont actuellement utilisées dans le traitement des infections bactériennes causées par des organismes Gram positif.

## Sélénium

### Fonctions physiologiques du sélénium

Le sélénium est un élément essentiel qui régule des fonctions telles que la croissance, le métabolisme et l'équilibre hormonal. Le sélénium est également un bon antioxydant, qui peut être utilisé dans le traitement des maladies causées (et) par le stress oxydatif, telles que le diabète, l'athérosclérose et la stéatose hépatique. L'effet du sélénium dans la lutte contre le stress oxydatif est dû aux sélénoprotéines. Les sélénoprotéines sont des protéines qui comprennent un résidu de sélénocystéine, avec environ 25 types différents de sélénoprotéines présentes dans les cellules et les tissus. Parmi les sélénoprotéines fonctionnellement caractérisées, cinq glutathion peroxydases et trois thiorédoxine réductases sont connues pour contenir un résidu sélénocystéine dans la structure.



### **Sélénocystéine**

Les effets du sélénium sur le système endocrinien sont dus à son rôle dans la régulation de la thyroxine et de la sécrétion d'insuline. La maladie thyroïdienne est une maladie qui affecte le fonctionnement de la glande thyroïde, un organe endocrinien qui produit des hormones thyroïdiennes. Le sélénium est un composant fondamental de diverses sélénoprotéines avec un rôle essentiel dans la régulation des hormones thyroïdiennes.

Trois sélénoprotéines associées aux iodothyronine déiodinases (types I, II et III) sont connues, qui jouent un rôle important dans le métabolisme des hormones thyroïdiennes.

Le sélénium affecte également la sécrétion d'insuline, montrant qu'une exposition à long terme au sélénium peut entraîner un risque potentiel de diabète et affecte les principaux régulateurs de la glycolyse, de la gluconéogenèse et de la lipogenèse. Un apport élevé en sélénium chez une personne en bonne santé a tendance à provoquer un dysfonctionnement de la sécrétion d'insuline, tandis que pour un patient diabétique, un apport élevé en sélénium est bénéfique pour maintenir l'homéostasie de la glycémie.

Les nanoparticules de sélénium ont également une large gamme d'applications dans le domaine biomédical. Le principal avantage du nano-sélénium (Nano-Se) est donné par la possibilité de son utilisation à l'état d'oxydation zéro ( $\text{Se}^0$ ), qui présente une faible toxicité et une meilleure biodisponibilité par rapport aux autres états d'oxydation ( $\text{Se}^{+4}$ ,  $\text{Se}^{+6}$ ) ; le principal inconvénient est l'instabilité de Se, se transformant facilement en une forme inactive.

## Groupe VA

Connaissances requises : - configuration électronique - propriétés périodiques - état d'oxydation - réactions redox	Nouvelles notions : - anhydride simple - anhydrides mixtes
---	--

**Les éléments du groupe VA sont :**

**N - azote (non-métal)**

**P - phosphore (non-métal)**

**As - arsenic (semi-métal)**

**Sb - antimoine (semi-métal)**

**Bi - bismuth (métal)**

**Configuration électronique :  $ns^2np^3$**

**N** - [He]  $2s^22p^3$

**P** - [Ne]  $3s^23p^3$

**As** - [Ar]  $3d^{10}4s^24p^3$

**Sb** - [Kr]  $4d^{10}5s^25p^3$

**Bi** - [Xe]  $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$

### 1. Caractéristiques générales

#### Propriétés spécifiques à l'azote (N)

- Les électrons de valence sont fortement liés au noyau, de sorte que seuls les 3 électrons découplés des orbitales 2p sont utilisés dans les liaisons  $\sigma$ . En conséquence, dans la plupart des combinaisons, le nombre de coordination de N est 3. Le nombre de coordination (N.C.) peut augmenter jusqu'à la valeur maximale N.C. = 4 en formant une liaison  $\sigma$  de coordination (par exemple, dans  $NH_4^+$ ).

- N n'a pas d'orbitales atomiques libres d'énergie proche qui peuvent être impliquées dans des processus d'hybridation avec un nombre de coordination croissant.

- Par rapport à F et O, il a un état d'oxydation  $> 0$ .

- L'atome N est le seul du groupe qui forme en plus des liaisons  $\sigma$  et des liaisons  $\pi$  (pp), liaisons qu'il ne forme qu'avec des éléments de la 2<sup>ème</sup> période : avec lui-même en  $N_2$  ( $N\equiv N$ ), avec l'oxygène (exemple:  $N=O$ ) et avec du carbone en  $CN^-$  ( $C\equiv N^-$ ).

**Propriétés spécifiques P, As, Sb, Bi**

- Contrairement à N, les atomes de P, As, Sb ne peuvent pas former de liaisons  $\pi$  (pp), mais forment (en plus des liaisons de type  $\sigma$ ) aussi des liaisons  $\pi$  (pd). (Ex.  $\text{PO}_4^{3-}$ )

- L'atome Bi ne forme pas de liaisons de type  $\pi$  (pd), son fort caractère métallique déterminant sa présence sous la forme cationique  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{5+}$ .

- L'état d'oxydation +5 de Bi est instable (les états d'oxydation maximum deviennent instables lorsque le numéro atomique Z des éléments d'un groupe augmente), ce qui en fait un oxydant fort (a tendance à se stabiliser à  $\text{Bi}^{3+}$ ).

**2. Méthodes d'obtention****N<sub>2</sub>****Production industrielle**

- Distillation fractionnée de l'air liquide

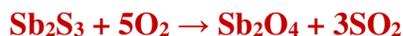
**Production en laboratoire** : par décomposition thermique des sels d'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ )

**P**

Il est extrait sous forme d'oxydes de minéraux contenant du phosphate, qui réagissent ensuite avec des agents réducteurs puissants (par exemple le charbon) pour former du  $\text{P}_4$  :

**As, Sb, Bi**

Les éléments suivants sont obtenus en oxydant les sulfures de ces éléments en oxydes, qui sont ensuite réduits avec du charbon :

**3. État naturel. Allotropie. Sources naturelles**

$\text{N}_2$  - se trouve sous forme de molécules diatomiques, très stables et peu réactives. Comme la liaison  $\text{N}\equiv\text{N}$  est forte, les liaisons van der Waals sont faibles, de sorte que (dans des conditions normales de température et de pression)  $\text{N}_2$  est un gaz.

**P** - présente le phénomène d'allotropie, se présentant sous la forme de phosphore blanc, de phosphore rouge, de phosphore violet et de phosphore noir. La forme la plus stable est le phosphore blanc.



**Figure 21. États allotropiques du phosphore [29]**

Credit image: Weißer\_Phosphor.JPG: BXXXD at de.wikipediaPhosphor\_rot.jpg: TomihahndorfPhosphor-rot-violett.jpg: Maksimderivative work: Materialschemist [CC BY-SA 3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

**Structure du phosphore** : molécules  $P_4$ , les électrons découplés des orbitales 3p ( $3p^3$ ) étant impliqués dans la formation des liaisons  $\sigma$ . On obtient ainsi une structure tétraédrique dans laquelle les angles formés ont la valeur de  $60^\circ$  (et non de  $90^\circ$ , comme dans le cas de l'angle entre les directions des orbitales p). Ainsi, les liaisons P-P sont déformées, ce qui confère à la molécule  $P_4$  une réactivité significative.

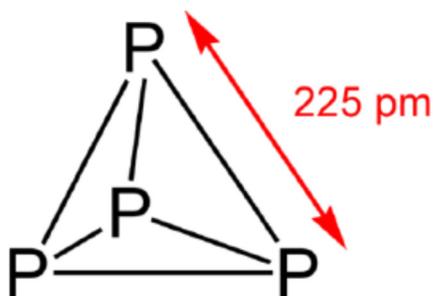


Figure 22. Structure du  $P_4$  [30]

#### 4.Sources naturelles

**Sources naturelles de P** : minéraux tels que l'apatite  $Ca_5(PO_4)_3F$

**Sources naturelles d'As** : en petites quantités dans  $FeAsS$  (arsénopyrite),  $As_4S_4$  (realgar), auripigment ( $As_2S_3$ )

**Sources naturelles de Sb** :  $Sb_2S_3$  (stibnite),  $AgSbS_3$  (pirangirite)

## 5. Réactivité chimique des éléments du groupe VA

### 5.1. Réaction avec l'air

#### Azote

$E_{\text{dissociation}} (\text{N} \equiv \text{N}) = 946 \text{ kJ/mol} \rightarrow$  faible réactivité du  $\text{N}_2$

#### Phosphore

À température ambiante, en présence d'air, il émet une lumière verdâtre - phosphorescente. Pour cette raison, il est nécessaire de stocker le P blanc dans l'eau.

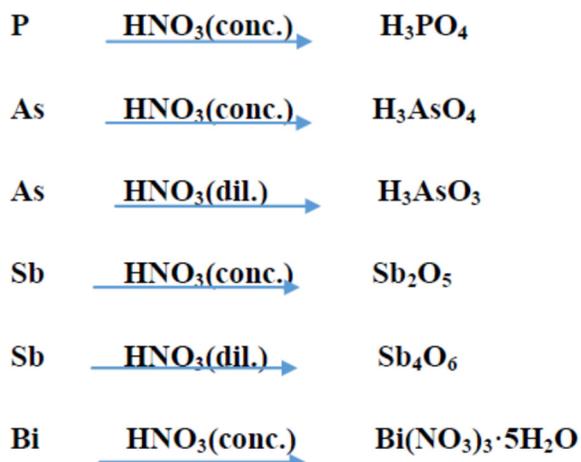
#### As, Sb, Bi

Il ne réagit avec l'air qu'à des températures très élevées, lorsque les oxydes correspondants (III) se forment.

### 5.2. Réaction avec les acides

$\text{N}_2$  - stable à l'action des acides, même à ceux à fort caractère oxydant

**P, As, Sb, Bi** réagit avec les acides oxydants concentrés ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )



### 5.3. Réaction avec les hydroxydes

N - ne réagit pas

P - réaction disproportionnelle



As - ne réagit avec les hydroxydes alcalins que dans la masse fondue :

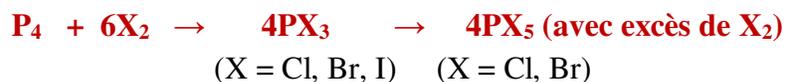


Sb et Bi - ne réagissent pas avec les hydroxydes alcalins.

#### 5.4. Réaction avec les halogènes

L'azote forme une série de composés binaires avec les halogènes, mais pas par réaction directe.

Les autres éléments du groupe VA forment des halogènes par réaction directe.



### 6. Les composés des éléments du groupe VA

#### 6.1. Composés a E.O. = -3 (EH<sub>3</sub>, E<sup>3-</sup>)

État d'oxydation E.O. = -3 est obtenu par :

- mise en commun des électrons avec l'atome d'hydrogène, lorsque des composés majoritairement covalents (EH<sub>3</sub>) sont obtenus ;

- acceptation de 2 électrons, lorsque des composés ioniques (E<sup>3-</sup>) sont obtenus.

**Composés de type EH<sub>3</sub> :**

NH<sub>3</sub> (ammoniac)

PH<sub>3</sub> (phosphine)

AsH<sub>3</sub> (arsine)

SbH<sub>3</sub> (stibine)

**Structure  $\text{EH}_3$  :** pyramide triangulaire

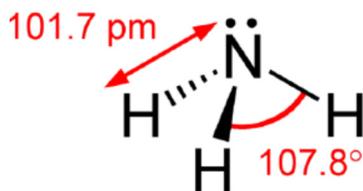


Figure 23 Structure  $\text{NH}_3$  [31]

### $\text{NH}_3$ (ammoniac)

**Méthodes d'obtention :**

**Industriel :** procédé Haber-Bosch, synthèse directe de  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$

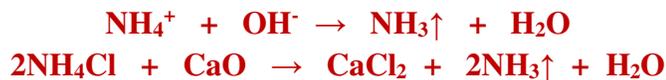


**Laboratoire :**

- Par hydrolyse d'un azoture ionique :



- En faisant réagir un sel d'ammonium avec un composé basique :



**Propriétés chimiques du  $\text{NH}_3$  :**

- Ils sont directement influencés par la présence de la paire d'électrons non-participant à l'atome N.

Ainsi,  $\text{NH}_3$  a le rôle de :

1. **ligand** : forme une série de complexes aminés avec les métaux des groupes principaux, ainsi qu'avec les métaux de transition.
2. **base de Lewis** : réagit avec les acides



3. **Agent réducteur** - réduit les oxydes métalliques (oxyde de Cu (II), oxyde de Pb (II))



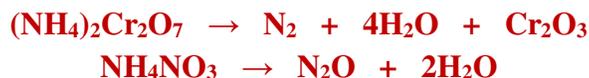
### Sels d'ammonium (NH<sub>4</sub>X)

- sont préparé par la réaction de neutralisation directe de l'acide respectif avec l'ammoniac.
- ont des propriétés similaires aux sels de métaux alcalins, étant solubles dans l'eau.

Si l'acide dans la composition de sel est volatil, leur décomposition se produit par chauffage :



Si l'acide est un agent oxydant, des réactions d'oxydoréduction se produiront :



### PH<sub>3</sub> (phosphine)

#### Méthodes d'obtention

1. Disproportion P<sub>4</sub>



2. Réduction de PCl<sub>3</sub> avec LiAlH<sub>4</sub>



3. Réaction de l'iodure de phosphonium avec KOH



#### Propriétés chimiques de la phosphine

- PH<sub>3</sub> - gaz incolore
- Structure tétraédrique
- Faible base de Lewis

- Stabilité thermique inférieure à  $\text{NH}_3$ , se décompose en chauffant :



- Agent réducteur puissant
- En brûlant dans l'air, à  $150^\circ\text{C}$ , il forme  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $\text{PH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$

## 6.2. Composés à E.O. = -2

### **$\text{H}_2\text{N-NH}_2$ (hydrazine)**

- caractère de base plus faible que  $\text{NH}_3$
- en solution aqueuse, l'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) est ampholyte redox (réduite en  $\text{NH}_3$ , respectivement oxydée en  $\text{N}_2$ ).



## 6.3. Composés à E.O. = -1

### **$\text{H}_2\text{N-OH}$ (Hydroxylamine)**

Il est préparé par réduction électrolytique de  $\text{HNO}_3$  :



L'hydroxylamine est un agent réducteur puissant :



## 6.4. Composés à E.O. > 0

### 6.4.1. Oxydes d'éléments du groupe VA

Éléments	N	P	As	Sb	Bi
État d'oxydation					
+1	N <sub>2</sub> O				
+2	NO				
+3	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	As <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
+4	NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				
+5	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
		acide	amphotère	amphotère	basique

Les oxydes d'azote sont des substances endothermiques, peu stables, en raison de la proche électronégativité des atomes d'azote et d'oxygène. Les oxydes d'azote ne peuvent pas être obtenus par des réactions directes.

Les oxydes des autres éléments sont des composés exothermiques (l'atome d'oxygène est beaucoup plus électronégatif que P, As). Ils peuvent être obtenus par réaction directe entre cet élément et l'O<sub>2</sub>.

#### N<sub>2</sub>O - monoxyde de diazote (protoxyde d'azote)

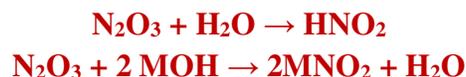
- chimiquement inerte

#### NO – monoxid de azot

- se dissout dans l'eau;
- a des propriétés réductrices dans les réactions avec des oxydants forts.

#### N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - trioxyde de diazote

- est un *anhydride simple* qui forme un seul acide dans la réaction avec l'eau (en gardant E.O. à l'atome N);
- en réaction avec les bases, ils forment des nitrites.



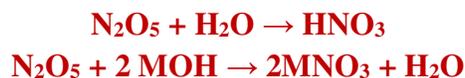
### NO<sub>2</sub> (dioxyde d'azote)

- est un *anhydride mixte* qui se forme dans la réaction avec l'eau/hydroxyde 2 acides/2 sels à E.O. différent.



### N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (pentoxyde de diazote)

- est un anhydride simple qui forme un seul acide dans la réaction avec l'eau (en maintenant le E.O. à l'atome N); en réaction avec les bases, ils forment des nitrates.



### P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (trioxyde de phosphore)

Structure: réseaux cristallins dans lesquels les molécules sont liées par des liaisons de van der Waals, formant des composés solides.

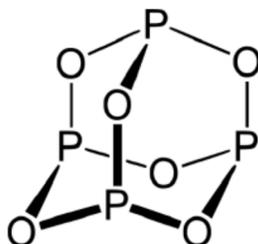


Figure 24 Structure P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> [32]

#### Obtention et propriétés:

- est obtenu par oxydation du P blanc;
- Le P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> se condense à partir du mélange réactionnel par refroidissement avec de l'eau.



Réagit avec l'O<sub>2</sub> à température ambiante:  $\text{P}_4\text{O}_6 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$

À basse température, il réagit avec l'eau comme un anhydride simple, formant de l'acide phosphoreux:



À des températures plus élevées, disproportionnées par rapport à la phosphine et à l'acide phosphorique:



### **P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (pentoxyde de phosphore)**

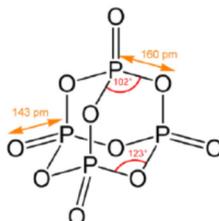


Figure 25 Structure P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> [33]

- Haute réactivité à l'eau:  $\mathbf{P_4O_{10} + 2H_2O \rightarrow 4HPO_3}$   
 $\mathbf{HPO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4}$
- Le P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> est utilisé pour obtenir des anhydrides d'acides:



### **As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (oxyde d'As (III))**

- Réagit avec l'eau pour former de l'acide arsénieux (agit comme un anhydride simple):  
 $\mathbf{As_4O_6 + 6H_2O \leftrightarrow 4H_3AsO_3}$
- C'est un oxyde amphotère, pouvant réagir avec des solutions d'acides et de bases:



### **As<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (Oxyde d'As (V))**

Il est obtenu en 2 étapes:

1. Se prépare H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> en oxydant H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>:

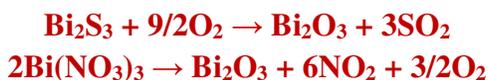


2. Déshydratation H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>



### Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (oxyde de Bi (III))

- est un composé ionique (Bi-métal)
- est obtenu par combustion de sulfure de bismuth ou par décomposition thermique du nitrate de bismuth :



### 6.4.2. Oxyacides azotés

- Acide nitrique, HNO<sub>3</sub>

Obtention en laboratoire :  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3 \rightarrow \text{KHSO}_4 + \text{HNO}_3$

HNO<sub>3</sub> pure - liquide incolore

HNO<sub>3</sub> conc. (65%) - liquide jaune, en raison des oxydes présents. La couleur est accentuée en présence de lumière :



Les propriétés chimiques du HNO<sub>3</sub> sont influencées par sa structure. Les vapeurs de HNO<sub>3</sub> pures (anhydres) ont la structure suivante :



La plupart des réactions dans lesquelles HNO<sub>3</sub> est impliqué sont des réactions d'oxydation, l'ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> étant réduit en NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>N-OH ou NH<sub>3</sub>.

Réagit avec:

#### - 1. non-métaux

Les non-métaux sont oxydés en oxyacide correspondant, formant NO:

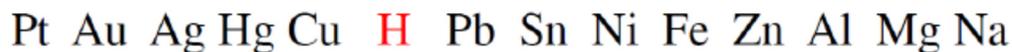


#### - 2. métaux

HNO<sub>3</sub> réagit avec la plupart des métaux (sauf Au et Pt); certains d'entre eux sont passivés (Al, Fe, Co, Ni, Cr).

**! Passivation** : formation d'une couche non réactive (généralement un oxyde ou un sel hautement soluble) à la surface du matériau, qui protège contre la corrosion.

Série de réactivité métallique :



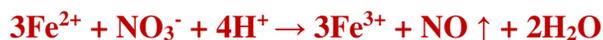
Dans la réaction avec les métaux qui ne remplacent pas l'hydrogène dans les acides, ils forment, en plus des nitrates correspondants, NO ou NO<sub>2</sub> - en fonction des conditions de réaction :



Dans la réaction avec les métaux qui remplacent H dans les acides, ils forment, en plus des nitrates correspondants, N<sub>2</sub>O :



- **3. cations métalliques (sels)**: certains cations sont oxydés en E.O. supérieur par HNO<sub>3</sub>



- **Azotates, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**

Il est préparé par réaction entre HNO<sub>3</sub> et le métal correspondant (ou l'oxyde, l'hydroxyde, le carbonate de ce métal). Tous les nitrates sont solubles dans l'eau - en chauffant, les nitrates de métaux alcalins se décomposent pour former des nitrites et de l'O<sub>2</sub> :



Le nitrate d'ammonium se forme en chauffant du N<sub>2</sub>O et de l'eau :



Les nitrates des autres métaux forment NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et l'oxyde du métal respectif :



- **Acide nitreux, HNO<sub>2</sub>**

HNO<sub>2</sub> - instable:  $3\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{NO}$

Il est préparé par la réaction entre un acide fort et une solution de nitrite.

C'est un oxydant efficace, il oxyde I<sup>-</sup> → I<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> → N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> → HN<sub>3</sub>.

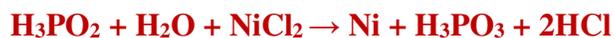
### 6.4.3. Oxyacides de phosphore

#### Acide hypophosphorique (phosphinique): $\text{H}_3\text{PO}_2$

Acide phosphinique disproportionné au chauffage:



Il a un fort caractère réducteur:



#### Acide phosphoreux ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ )

Il est préparé par hydrolyse de  $\text{PCl}_3$ :  $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$

Semblable à l'acide phosphinique, il est disproportionné par rapport au chauffage:



#### Acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

Obtenu par oxydation P avec  $\text{HNO}_3$ :



#### Acide pyrophosphorique ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )

Il est obtenu par déshydratation de l'acide phosphorique :



## 7. Applications biologiques et pharmaceutiques du P et de l'As

- A.  $\text{PO}_4^{3-}$  - présent dans la structure de l'ADN

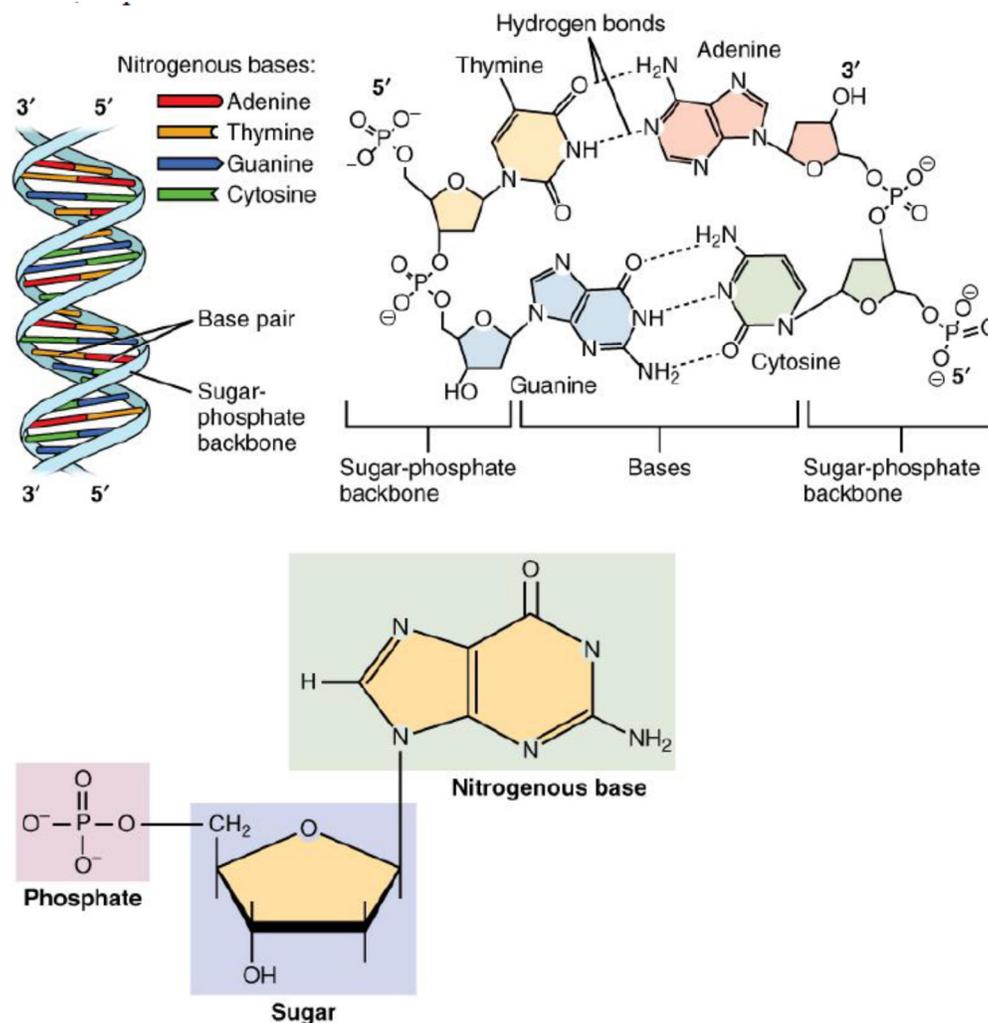


Figure 26 La structure des nucléotides [34]

Crédit d'image : OpenStax [CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)]

Les composés à base de phosphore, en particulier les phosphates, sont courants dans l'alimentation quotidienne. On les trouve dans le lait, la viande, les céréales, les fruits secs et les boissons gazeuses. L'hypophosphatémie est rare et est généralement causée par des situations extrêmes telles que la famine, l'alcoolisme ou divers effets secondaires de certains médicaments, tels que les diurétiques. L'hyperphosphatémie est plus fréquente et est causée par des problèmes rénaux ou un régime alimentaire excessif en phosphate. Il existe un lien fort entre les ions phosphate et les ions calcium, tout déséquilibre de l'un des ions ayant des conséquences graves sur la santé (la santé des os peut être affectée et des maladies cardiovasculaires peuvent survenir).

La dose journalière recommandée (issue de l'alimentation) de phosphates est comprise entre 700 et 1250 mg, il n'est pas nécessaire de la compléter. Les suppléments de phosphate ne sont nécessaires qu'en cas d'hypophosphatémie, d'hypercalcémie (taux élevé de  $\text{Ca}^{2+}$  dans le sang). Les comprimés et solutions de phosphate administrés par voie orale contiennent un mélange de phosphate monosodique et de phosphate disodique.

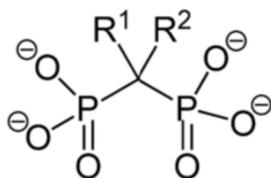
Les solutions de phosphate peuvent également être utilisées dans la préparation de lavements préopératoires; une solution courante contient un mélange de phosphate monosodique et de phosphate disodique cristallisé dans l'eau.

L'hyperphosphatémie est un problème courant causé soit par un excès de phosphates, soit par une clairance rénale réduite. Dans ce cas, des liants de groupes phosphate sont utilisés, en particulier des préparations à base de calcium. Chez les patients dialysés, des sels de lanthane peuvent être utilisés.

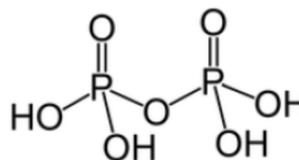
L'excès de phosphates entraîne une carence en Ca (dans les os et les dents).

- **B. Les bisphosphonates**

Ce sont des analogues structuraux des pyrophosphates, qui contiennent deux groupes phosphate liés entre eux par un atome de carbone chiral. Ces composés sont adsorbés dans les cristaux d'hydroxyapatite dans les os, ralentissant ainsi leurs processus métaboliques.

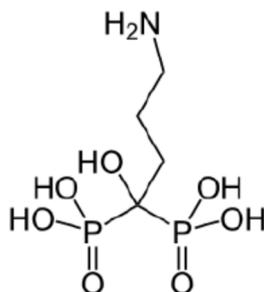


Bisphosphonates



Acide pyrophosphorique

Les bisphosphonates sont utilisés dans le traitement de l'ostéoporose, le composé le plus couramment utilisé étant l'acide alendronique.



Acide alendronique

- **C. Arsenic**

On le trouve sous deux formes allotropes, l'arsenic jaune et l'arsenic gris, ce dernier ayant une stabilité plus prononcée. Fréquent dans le realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) et l'auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ).

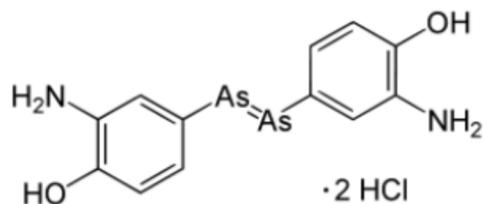
L'auripigment et le realgar sont utilisés depuis des milliers d'années pour traiter les ulcères, les tumeurs ou diverses autres maladies. Galen (130-200) a mentionné l'utilisation d'une pâte de sulfure d'arsenic pour traiter les ulcères, et Paracelse a mentionné l'utilisation d'arsenic élémentaire.

Un autre composé à base d'arsenic, **la solution de Fowler** ( $\text{KAsO}_2$  1%), était le principal traitement de la leucémie myéloïde chronique jusqu'à la découverte de la chimiothérapie et de la radiothérapie. La solution de Fowler, découverte en 1786, est une solution à d'arsénite de potassium 1% qui a été utilisée pour traiter diverses maladies, notamment le paludisme, la syphilis, l'asthme, l'eczéma et le psoriasis. Il a également été trouvé que la solution de Fowler peut être efficace pour réduire le nombre de leucocytes chez les patients atteints de leucémie. Bien que l'utilisation de la solution de Fowler ne soit plus pertinente en raison de sa toxicité, une compréhension plus détaillée du mécanisme d'action de l'arsenic a conduit à l'identification du trioxyde d'arsenic en tant que médicament chimiothérapeutique efficace pour le traitement de la leucémie promyélocytaire aiguë.

### Arsphénamine

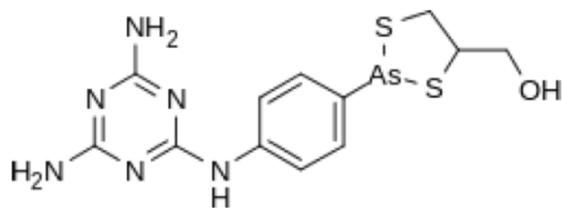
Au début du 20<sup>e</sup> siècle, le médecin allemand Paul Ehrlich a commencé la synthèse de composés chimiques toxiques pour les microorganismes, mais avec un effet négatif minimal sur l'hôte, qualifié de « balle magique ». Comme point de départ, Ehrlich a choisi l'atoxyl, un composé organique contenant de l'arsenic, connu pour son activité contre les trypanosomes, mais avec des effets secondaires qui l'ont rendu difficile à appliquer en pratique clinique.

Après avoir élucidé la structure chimique de l'atoxyle, Ehrlich a continué à synthétiser une série de composés avec une structure modifiée par rapport à celle de l'atoxyle. L'un des composés synthétisés, noté 606, s'est avéré inefficace contre les trypanosomes, mais utilisé avec succès comme antisiphilitique. Il a été lancé en 1910 sous le nom de Salvarsan (arsphénamine; 606) et a été utilisé pour traiter la syphilis jusqu'à l'avènement de la pénicilline dans les années 1940.



Arsphénamine (Salvarsan)

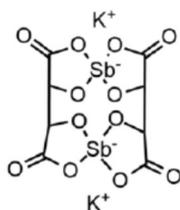
Bien que l'arsphénamine n'ait pas été utile dans le traitement de la trypanosomiase, un composé organique plus récent, le mélarsoprol, fait désormais partie d'un traitement standard, bien qu'il ne soit utilisé que sous étroite surveillance en raison d'effets secondaires.



Mélarsoprol

- **D. Sb et Bi : applications biologiques et pharmaceutiques**

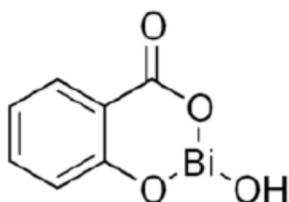
Le tartrate de potassium et d'antimoine est utilisé comme émétique.



Tartrate de K et Sb

L'intérêt pour les composés à base de bismuth avec des applications pharmaceutiques est principalement dû au caractère de métal non toxique, dont les composés ont une activité biologique. L'efficacité des composés à base de bismuth dans le traitement de nombreux troubles gastro-intestinaux a été attribuée à l'action contre *H. pylori*, ainsi qu'aux effets cytoprotecteurs de la muqueuse gastrique.

Le sous-salicylate de bismuth (Pepto-Bismol) est utilisé pour traiter l'inconfort abdominal.



Sous-salicylate de bismuth



[https://en.wikipedia.org/wiki/Bismuth\\_subsalicylate](https://en.wikipedia.org/wiki/Bismuth_subsalicylate)

## Groupe IVA

Connaissances requises : - configuration électronique - électronégativité - état d'oxydation - réactions redox	Nouvelles notions : - solutions tampons - silylation
--	--

### Les éléments du groupe IVA sont :

- C** - carbone (non-métal)
- Si** - silicium (semi-métal)
- Ge** - germanium (semi-métal)
- Sn** - étain (métal)
- Pb** - plomb (métal)

### 1. Caractérisation générale

#### Configuration électronique : $ns^2np^2$

**C** - [He]  $2s^22p^2$

**Si** - [Ne]  $3s^23p^2$

**Ge** - [Ar]  $3d^{10}4s^24p^2$

**Sn** - [Kr]  $4d^{10}5s^25p^2$

**Pb** - [Xe]  $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$

Le premier élément du groupe, **C**, est le seul non métal, ce qui lui confère des propriétés différentes de celles des autres éléments du groupe IVA. **Si** et **Ge** ont des propriétés qui appartiennent à la fois à la classe non métallique (à l'état solide, ils forment des structures covalentes de type diamant), mais les propriétés électriques les placent dans la classe des métaux. **Sn** et **Pb** ont un caractère métallique, les cations  $Sn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  se trouvant dans divers sels ou complexes anioniques.

L'absence d'orbitales d disponibles rend le nombre de coordination de **C** égal à 4. **C** a une hybridation  $sp^3$ , formant 4 orbitales hybrides équivalentes. Les combinaisons les plus importantes de ce type sont celles avec H et d'autres atomes de carbone.

#### La liaison hydrogène est favorisée par :

- Petits volumes d'atomes **C** et **H** qui permettent un bon superposition des orbitales formant des liaisons  $\sigma$
- électronégativité très proche des atomes **C** et **H**

À l'exception du **Pb**, tous les autres éléments du groupe IVA peuvent former des liaisons avec d'autres atomes du même type (caténaire).

La stabilité beaucoup plus élevée des chaînes C est déterminée par les facteurs suivants :

- énergie de liaison élevée de C par rapport aux autres éléments
- inertie chimique accentuée des liaisons C-C
- manque d'électrons ne participant pas à l'atome C (par rapport à N, O ou S)
- manque d'orbitales d vides d'énergie proche (par rapport au Si)

Étant un élément de la deuxième période, C hybride également  $sp^2$ , formant des doubles liaisons ( $\sigma$  et  $\pi_{pp}$ ) et des triples liaisons ( $\sigma$  et  $2\pi_{pp}$ ). Les autres éléments du groupe IVA (périodes 3-6) ne peuvent pas hybrider  $sp^2$  et  $sp$  (ne peuvent pas former de doubles ou triples liaisons).

L'état d'oxydation maximal des éléments du groupe 14 est +4; forme des combinaisons même à l'état d'oxydation intermédiaire +2.

S.O. max = +4	S.O. = +2
$C^{4+}$	$C^{2+}$
$Si^{4+}$	$Si^{2+}$
$Ge^{4+}$	$Ge^{2+}$
$Sn^{4+}$	$Sn^{2+}$
$Pb^{4+}$	$Pb^{2+}$

$C^{4+}$ ,  $Si^{4+}$  : aucun composé dans lequel existent des ions  $C^{4+}$  et  $Si^{4+}$  n'est pas connu. L'ion  $C^{4+}$  n'aurait que 2 électrons dans l'orbitale 1s et aurait 4 charges positives concentrées dans un très petit volume, une telle combinaison étant très instable.

$Ge^{4+}$  - très stable (oxydant très faible), difficile à passer dans  $Ge^{2+}$ , instable (réducteur fort)

$Sn^{4+}$  - stable (oxydant faible), difficile à passer dans  $Sn^{2+}$  (réducteur moins stable, donc fort)

$Pb^{4+}$  - légèrement stable (oxydant fort), légèrement réduit en  $Pb^{2+}$  (stable, réducteur faible).

**L'état d'oxydation +2**, résultant de la perte des 2 électrons p, **devient stable à mesure que le numéro atomique Z augmente.**

- C et Si ne forment pas de composés stables à E.O = +2;
- Ge forme des composés à fort caractère réducteur à E.O = +2 (mais ce n'est pas un E.O. commun pour Ge);
- Sn forme des composés à caractère réducteur à E.O = +2
- Représente le plus stable E.O. (+2) pour Pb (au lieu de cela, E.O. = +4 est instable, caractère oxydant prononcé)

## 2. Méthodes d'obtention

- Si il est extrait des silicates ou du sable en réduisant le SiO<sub>2</sub> avec du charbon à des températures de 3000 ° C :



- Ge est extrait des gisements avec Zn; le mélange Ge-Zn est traité avec Cl<sub>2</sub> dans HCl pour donner du tétrachlorure de germanium (GeCl<sub>4</sub>). GeCl<sub>4</sub> peut être facilement séparé de ZnCl<sub>2</sub> car il a un température d'ébullition beaucoup plus faible que ce dernier. Par hydrolyse de GeCl<sub>4</sub>, on obtient du dioxyde de germanium (GeO<sub>2</sub>), qui peut être réduit avec H<sub>2</sub> en Ge élémentaire.
- Le Sn élémentaire est extrait de la cassitérite (SnO<sub>2</sub>) par réduction avec C.
- Le Pb est obtenu à partir de son sulfure (PbS, galène), qui est d'abord oxydé en oxyde de Pb (II) puis réduit avec du charbon en Pb élémentaire.

## 3. État naturel. Allotropie. Sources naturelles

C est disponible sous 3 formes allotropes : graphite, diamante et fullerènes (sans prise en compte du charbon).

Graphite	Diamante	Fullerènes
les atomes sont liés dans une structure hexagonale	les atomes ont une configuration tétraédrique	les atomes forment des polyèdres complexes
C sp <sup>2</sup> , 120°, d(C-C)=1.41Å	C sp <sup>3</sup> , 109,5°, d(C-C)=1.54Å	1.35Å (C=C) et 1.46Å (C-C) (similaire au benzène)

### Graphite :

- Feuilles plates d'atomes C disposées en forme hexagonale
- Des interactions dipôle-dipôle sont établies entre ces plaques planes
- Les électrons sont délocalisés le long de ces plaques planes, ce qui leur confère des propriétés de conducteur électrique.

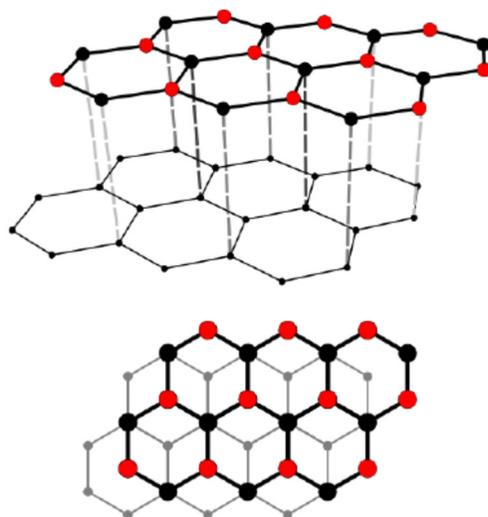


Figure 27 La structure du graphite [35]

Credit image: DeepKling [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0>)], from Wikimedia Commons

### Diamante:

- Très haute dureté
- Structure cristalline dans laquelle les atomes C sont disposés dans une configuration tétraédrique
- Mauvais conducteur électrique

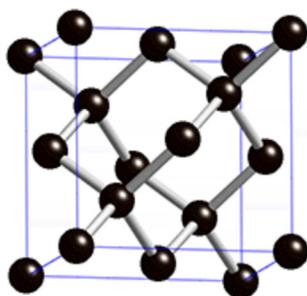


Figure 28 La structure du diamante [36]

Credit image: <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/MP1.crystals/MP1.crystals.html>

### Fullerènes :

- Représentant : C<sub>60</sub> (20 hexagones et 12 pentagones)
- Les fullerènes ont deux longueurs de liaison C-C différentes : 1,35 Å (C = C) et 1,46 Å (C-C) (similaire au benzène)

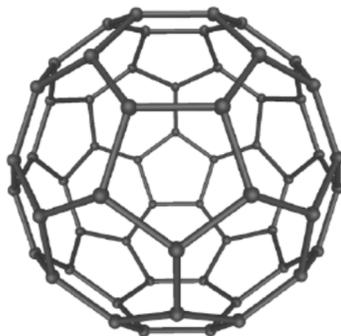


Figure 29 La structure du fullerènes C60 [37]

Credit image: The original uploader was Mstroeck at English Wikipedia. Later versions were uploaded by Bryn C at en.wikipedia. [CC BY-SA 3.0]

Sources naturelles :

- Si - se trouve dans un certain nombre de minéraux, le sable ( $\text{SiO}_2$ , quartz).
- Ge, Sn, Pb sont des éléments rares
- Ge - a été isolé de l'argirodite
- Sn - la principale source est la cassitérite ( $\text{SnO}_2$ )
- Pb - galène ( $\text{PbS}$ )

## 4. Réactivité chimique

### 1. Réaction avec les acides

#### Carbone

Aucune forme allotropique de carbone ne réagit avec les acides dilués ; le diamant résiste à l'action des acides concentrés (à température ambiante), mais est oxydé par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HNO}_3$  conc. à environ  $230^\circ\text{C}$ , en présence d'un oxydant supplémentaire.



#### Silicium

Le silicium se comporte de la même manière que le carbone, sans être affecté par l'action des acides dilués. Si (poudre) est partiellement dissous dans  $\text{HNO}_3$  concentré pour donner du dioxyde de silicium :



**Germanium**

L'augmentation progressive du caractère électropositif pour les éléments des périodes plus longues du groupe IVA se reflète dans la réaction de Ge avec HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc., lorsque l'oxyde de Ge (IV) est obtenu:



Ge ne réagit pas avec les acides dilués.

**Étain**

Sn se dissout lentement dans les acides dilués tels que HCl, HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



Avec HNO<sub>3</sub>, qui a également un caractère oxydant, il forme de l'oxyde de Sn (IV) :



Une réaction d'oxydation a également lieu dans le cas de la réaction avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, seulement dans ce cas il se forme du sulfate de Sn (IV):

**Plomb**

Le Pb ne réagit que dans une faible mesure avec HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (dilué) car une couche mince insoluble de PbCl<sub>2</sub> et PbSO<sub>4</sub> est formée, formant ainsi un film qui empêche la poursuite de la réaction.

Dans le cas de la réaction avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, l'acide sulfurique est réduit en SO<sub>2</sub> :



Le Pb réagit lentement avec HCl concentré. parce que PbCl<sub>2</sub> se dissout dans un excès de HCl, formant de l'acide H<sub>2</sub>[PbCl<sub>4</sub>]:



HNO<sub>3</sub> dissout le Pb (par formation de sel), mais ne peut pas l'oxyder à un E.O. > + 2. Les produits de réaction diffèrent en fonction de la concentration de l'acide utilisé (le NO prédomine dans le cas du HNO<sub>3</sub> dilués et, respectivement, NO<sub>2</sub> lorsqu'est utilisé HNO<sub>3</sub> concentré) :





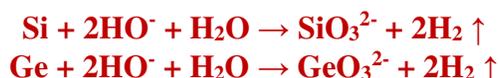
## 2. Réaction avec les hydroxydes

### Carbone

C ne réagit pas avec les hydroxydes (même pas dans la masse fondue).

### Silicium, germanium

Si et Ge réagissent rapidement avec des solutions d'hydroxyde diluées :



### Étain

Sn se dissout lentement dans des solutions alcalines concentrées, formant des complexes de type hexahydrostanate (IV) :



### Plomb

Le plomb se dissout uniquement dans des solutions concentrées de NaOH pour former de l'hexahydroxoplumbat de sodium (II):



Remarque: se forme le composé dans lequel Pb a E.O. = +2.

## 5. Composés des éléments du groupe IVA

### 5.1. Composés d'hydrogène

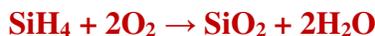
Composés d'hydrogène avec C - chimie organique!

Composés d'hydrogène avec Si:

- Et il forme une série d'hydrures appelés silanes (analogues aux alcanes):  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$
- seuls les 10 premiers termes de la série ont été obtenus.
- les mono- et di-silanes sont facilement préparés par la réaction des chlorures de silicium correspondants avec  $\text{LiAlH}_4$  (hydrure de lithium et d'aluminium):



La liaison Si-Si est plus faible que la liaison C-C, la caténation est moins favorisée dans le cas Si. Les silanes sont moins stables à l'oxygène que les alcanes (s'enflamment spontanément en présence d'air) :

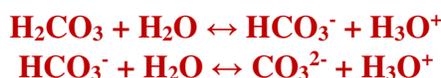


La réactivité plus élevée des silanes par rapport aux alcanes est due à :

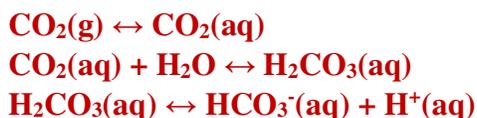
- approche plus facile de l'oxygène, facilitée par l'existence d'orbitales d libres
- formation de liaisons Si-O (plus fortes que C-O)

## 5.2. Oxyacides : $\text{H}_2\text{CO}_3$

$\text{H}_2\text{CO}_3$  est un acide diprotique faible:



La paire acide / base conjugués  $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$  est le principal système tampon qui régule le pH sanguin.



### Solutions tampons

Les systèmes tampons (solutions) sont des *solutions qui ne modifient pas leur pH lorsqu'une petite quantité d'acide ou de base est ajoutée.*

Pour qu'une solution soit considérée comme un tampon, elle doit contenir à la fois un acide et une base. Il est nécessaire d'utiliser des acides faibles, respectivement des bases faibles, car ces composés ne sont que partiellement ionisés, contribuant dans une faible mesure à la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$ , respectivement. Habituellement, un acide faible et sa base conjuguée sont utilisés (ou une base faible et son acide conjugué). Le rapport de concentration des deux composants du système tampon ne doit pas dépasser le rapport 1/10 (respectivement 10/1).

Exemple: *les paires de acide / bases conjugué* suivantes peuvent être utilisées pour préparer une solution tampon: acide acétique / acétate, acide phosphorique / phosphates, acide nitreux / nitrite, etc.

Les systèmes tampons sont utilisés *pour maintenir un pH constant* - nécessaire en particulier dans les systèmes biologiques, afin de contrôler la vitesse de réaction (car les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  peuvent également agir comme catalyseurs). En contrôlant le pH, la quantité de catalyseur est maintenue constante et la vitesse de réaction souhaitée pour ce procédé est obtenue.

**Mode d'action des solutions tampons :**

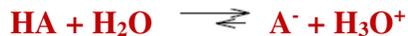
Soit HA un acide faible et le sel de sodium de sa base conjuguée, NaA. Composition de la solution obtenue : ions HA (acide faible non dissocié), A<sup>-</sup> (base faible), Na<sup>+</sup> (acide très faible), H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

**Cas A. Si un acide HX fort est ajouté à la solution tampon**, il réagira avec le composé basique dans le système tampon (base conjuguée A<sup>-</sup>).



Il n'y a pas de changement explicite de la concentration de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> car H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> n'est ni un réactif ni un produit de réaction dans le procédé présenté ci-dessus.

Changer la concentration de HA et A<sup>-</sup> entraînera un léger déplacement d'équilibre (vers la droite) dans la réaction:



Cela conduit à une augmentation de la concentration d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, de sorte que **le pH de la solution diminue légèrement**.

**Cas B. Si une base forte est ajoutée à la solution tampon**, elle réagira avec le composé acide dans le système tampon (acide HA):



Il n'y a pas de changement explicite de la concentration de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> car H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> n'est ni un réactif ni un produit de réaction dans le procédé présenté ci-dessus.

Changer la concentration de HA et A<sup>-</sup> entraînera un léger déplacement d'équilibre (vers la gauche) dans la réaction:



Cela conduit à une diminution de la concentration des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, de sorte que **le pH de la solution augmente légèrement**.

Le principal système tampon dans le sang (pH = 7,4) et les fluides extracellulaires est le couple acide carbonique / bicarbonate:



- Un composé basique sera neutralisé selon la réaction:



- Un composé acide sera neutralisé selon la réaction:



- Systèmes tampons phosphate:  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$



Le pH des solutions tampons est calculé à l'aide de **l'équation de Henderson-Hasselbach** :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{bază}]}{[\text{acid}]}$$

Les systèmes tampons biologiquement importants sont:

Systèmes tampons	
- Dans les fluides intracellulaires	- Dans les fluides extracellulaires
Systèmes tampons au phosphate	Systèmes tampons acide carbonique / bicarbonate
Systèmes tampons à base de protéines	Systèmes tampons à base de protéines

## 6. Applications dans le domaine pharmaceutique des éléments du groupe IVA

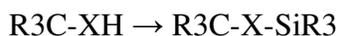
### Silicium

Les composés à base de Si ont été une source d'intérêt permanente dans la conception de nouveaux composés pharmaceutiques. Le remplacement d'un atome C par un Si est possible en raison des similitudes suivantes (mais aussi des différences) entre les atomes C et Si :

- **Valence** : 4 électrons de valence, configuration  $ns^2np^2$
- **Numéro de coordination** : contrairement à C, la chimie des composés Si est influencée par la disponibilité d'orbitales 3d libres. Ainsi, le nombre de coordination de Si peut augmenter de 4 à 6, formant ainsi des composés hexacoordinés. Dans le cas de Si, le numéro de coordination 4 (hybridation  $sp^3$ ) est préféré aux numéros de coordination 3 (hybridation  $sp^2$ ) et 2 (hybridation  $sp$ ). Par conséquent, la formation de doubles et triples liaisons est désavantagée dans le cas du Si.
- **Aspects géométriques** :  $d(\text{C-C}) = 1,54 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Si-Si}) = 2,33 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C-Si}) = 1,89 \text{ \AA}$ . Pour cette raison, les composés de silicium auront des arrangements stériques différents de leurs analogues de carbone. Un certain nombre de différences ont été observées dans l'interaction des composés à base de silicium avec les protéines et des changements dans les profils pharmacodynamiques et pharmacocinétiques.
- **Electronégativité** : le silicium est plus électropositif que le carbone, ce qui conduit à une polarisation différente des liaisons C-X et Si-X, respectivement. Pour cette raison, la réactivité chimique est significativement différente ; surtout s'il s'agit d'une liaison dans laquelle l'hydrogène est également impliqué.

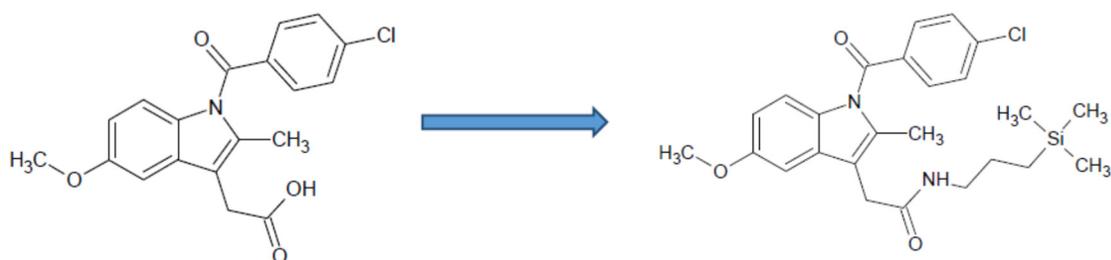
- **Lipophilicité** : Les composés à base de Si ont une lipophilie améliorée par rapport à leurs analogues C (en raison de rayons covalents différents).

La méthode habituelle d'introduction d'un atome de Si dans une structure chimique est la **silylation**. Un atome H lié à un hétéroatome (soufre, azote, oxygène) est remplacé par un groupe silylé :



Une telle réaction se traduit par une plus grande stabilité du composé pharmaceutique et un transport intercellulaire amélioré.

Quelques exemples de médicaments obtenus par silylation sont présentés dans les figures ci-dessous :



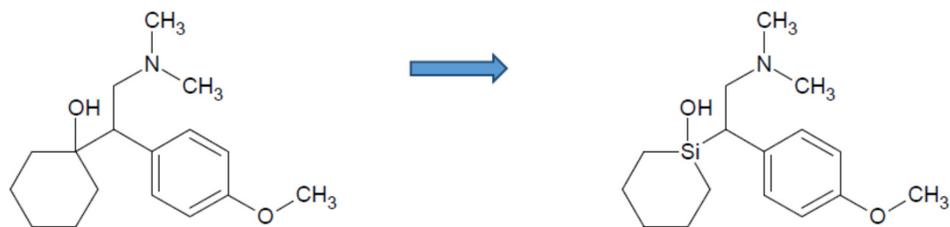
Indométacine  
(anti-inflammatoire non stéroïdien)

dérivé silylé, avec une lipophilie et  
une sélectivité améliorées



Halopéridol  
neuroleptiques, antipsychotiques

Sila-halopéridol [38]



Venlafaxine  
antidépresseurs

Sila-venlafaxine [39]

### Composés naturel de silicium

**La bentonite** est une argile naturelle aux propriétés adsorbantes. La substance est principalement utilisée comme excipient pharmaceutique; argiles cosmétiques.

C'est un silicate d'aluminium (hydrate de cristal) d'origine naturelle; il se présente sous la forme d'une poudre très fine, homogène, blanc-gris, insoluble dans l'eau. Il est utilisé comme:

- excipient pharmaceutique
- dans les poudres cosmétiques
- en sprays non spécifiques pour la protection contre le rhume des foins (Prevalin™)

Forme de pureté pharmaceutique: Veegum® (Bentonitum Veegum)



Figure 30 La bentonite [40]

Credit image: Agne27 [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

**Talc:** silicate de magnésium  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

- Poudre homogène, légère, blanche, non abrasive.
- Insoluble dans l'eau, l'éthanol à 96% et dans les solutions diluées d'acides alcalins et d'hydroxydes.

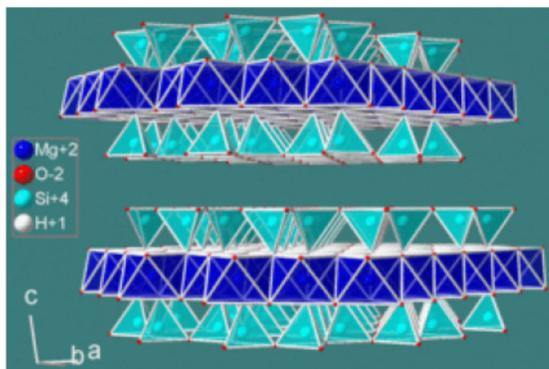


Figure 31 La structure du talc [41]

Credit imagine: Materialschemist at English Wikipedia [CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

### **Applications d'étain**

Les composés à base de Sn peuvent être divisés en deux catégories : les sels inorganiques et les composés organométalliques, dans lesquels Sn est directement lié à un atome de carbone. Concernant les propriétés thérapeutiques des composés à base d'étain, seules quelques applications de sels inorganiques sont connues.

Le fluorure d'étain est utilisé dans les dentifrices, les solutions topiques, les bains de bouche et parfois dans la composition des ciments dentaires. Comparé au fluorure de sodium, le fluorure d'étain est plus efficace pour protéger l'émail des dents et prévenir la carie dentaire. En outre, le fluorure d'étain a une efficacité beaucoup plus élevée contre la plaque dentaire, l'ion actif étant  $\text{Sn}^{2+}$ . L'inconvénient majeur de l'utilisation du  $\text{SnF}_2$  est son instabilité en solution aqueuse et sa tendance à s'oxyder.

# MÉTAUX

## Groupe IIIA

Connaissances requises : - configuration électronique - électronégativité - état d'oxydation - réactions redox	Nouvelles notions : - procédé Bayer - acide Lewis
--	---

### Les éléments du groupe IIIA sont :

**B** - bore (semi-métal, dans les composés forment exclusivement des liaisons covalentes)

**Al**-aluminium (métal ; forme généralement des liaisons covalentes avec un certain caractère ionique, en particulier en combinaison avec le chlore et l'oxygène)

**Ga** - gallium (métal)

**In** - indium (métal)

**Tl** - thallium (métal)

### 1. Caractérisation générale

- Les éléments du groupe ont 3 électrons dans la couche de valence
- Configuration électronique :  $ns^2np^1$
- L'électron dans l'orbitale p est le plus facile à éliminer
- Le degré d'oxydation maximum (+3) se manifeste principalement dans les combinaisons avec l'oxygène et les halogènes
- B et Al forment un petit nombre de composés dans lesquels ils ont un degré d'oxydation inférieur, +1 ; les éléments rares Ga, In et Tl forment des composés aux les deux états d'oxydation positifs, seuls les composés du thallium sont stable
- A l'exception du bore, les éléments du groupe IIIA peuvent former des sels dans lesquels ils agissent comme composant électropositif.

### L'état d'oxydation EO = +3

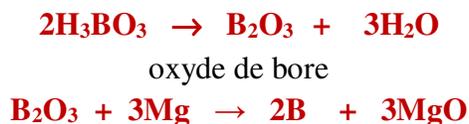
Les valeurs  $E_i$  montrent que la formation de l'ion  $M^{3+}$  est difficile pour tous les éléments du groupe IIIA.

$B^{3+}$  (s),  $B^{3+}$  (g),  $B^{3+}$  (aq) - impossible à obtenir dans des conditions de réaction normales

$Al^{3+}$  (s) - dans  $AlF_3$  (liaison partiellement covalente)

A l'exception de B, tous les éléments du groupe IIIA forment des ions  $M^{3+}$  en solution aqueuse :  $[M(H_2O)_6]^{3+}$





### 3. Modalités d'obtention

**Obtention d'Al** : par électrolyse d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); à son tour, l'alumine est obtenue par le procédé Bayer.

#### Les étapes du procédé Bayer

La bauxite est un mélange d'oxydes d'aluminium et de composés d'autres éléments (fer, titane). Dans le procédé Bayer, la bauxite est basifiée avec une solution de NaOH dans un récipient sous pression, l'oxyde d'aluminium étant dissous sous forme d'aluminate de sodium (réaction 1). Après refroidissement, du dioxyde de carbone est mis à barboter dans la solution alcaline, ce qui conduit à la précipitation d'hydroxyde d'aluminium (réaction 2). L'oxyde d'aluminium est obtenu par élimination de l'eau à haute température ( $1000^\circ\text{C}$ ) (réaction 3).

1. Solubilisation d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  :



2. Précipitation de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et sa cristallisation :



3. Élimination de l'eau (four rotatif) :



### 4. Réactivité chimique

B - ne réagit qu'à des températures élevées.

Al - métal à haute réactivité, en présence d'air s'oxyde à  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La couche d'oxyde résiste à l'action des acides et présente une solubilité modérée en milieu alcalin.

Al se dissout dans les acides minéraux dilués et réagit avec les bases fortes, les produits de réaction étant l'ion tétrahydroxoaluminate  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  et  $\text{H}_2$ .



- $\text{HNO}_3$  passive Al, formant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :



- Al réagit avec les anions oxydants dans le milieu de base

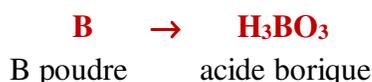


- Al peut être utilisé pour réduire les oxydes :



#### 4.1. Réaction avec les acides

- B - semi-métal, résistant à l'action des acides non oxydants
- Les acides **fortement oxydants** ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) oxydent B en  $\text{H}_3\text{BO}_3$  :



- Al, Ga, In sont oxydés à EO = +3

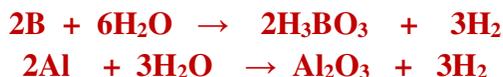


- Tl est oxydé à EO = +1



#### 4.2. Réaction avec l'eau

B et Al réagissent avec  $\text{H}_2\text{O}$  à haute température :



Ga et In ne réagissent avec l'eau qu'en présence d' $\text{O}_2$ .

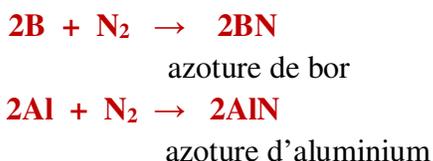
Tl réagit avec l'eau à haute température :



#### 4.3. Réaction avec l'air

Les éléments du groupe IIIA réagissent avec l'air à haute température en formant des oxydes de type  $\text{M}_2\text{O}_3$ .

B et Al forment également d'azoture :



## 5. Composés des éléments du groupe IIIA

### 5.1. Composés B avec hydrogène - boranes

BH<sub>3</sub> (monoboranes)

BH<sub>3</sub> a une hybridation sp<sup>2</sup>, est une molécule déficiente en électrons qui se stabilise dans le diborane (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>).

Par réaction avec des bases de Lewis, des adduits sont formés :



### 5.2. Oxydes et hydroxydes

- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - oxyde d'acide ; solide blanc insoluble
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al(OH)<sub>3</sub> - composés amphotères

! Les composés amphotères sont ceux qui ont des propriétés spécifiques pour les acides et les bases.

Le caractère amphotère de l'oxyde, respectivement de l'alumine d'aluminium est mis en évidence par les réactions suivantes :



### 5.3. Halogénures de métaux terreux

**Halogénures B** : composés covalents

configuration trigonale plane

composés déficients en électrons

par hydrolyse forme l'acide borique

BF<sub>3</sub> - gaz incolore

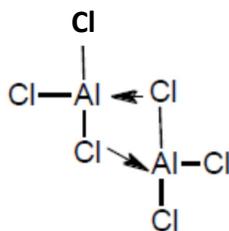


**Halogénures Al**: AlF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>

AlCl<sub>3</sub> - solide volatil (se sublime pour former des vapeurs d'AlCl<sub>3</sub> et d'Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> - forme dimère); catalyseur, est également utilisé pour obtenir LiAlH<sub>4</sub> (tétrahydroaluminate de lithium) - agent réducteur.



La structure dimère du chlorure d'aluminium est illustrée dans la figure ci-dessous:



$\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  sont des **acides de Lewis** forts, ils réagissent avec une série de composés donneurs d'électrons.

**Acide de Lewis** : un composé qui accepte les électrons pour former des liaisons covalentes de coordination. Tout électrophile (composé déficient en électrons) peut être un acide de Lewis.

## 6. Applications des métaux terreux dans le domaine médical et pharmaceutique

### Bor

➤ **Acide borique** :  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $\text{B}(\text{OH})_3$ )

➤ **Borax** :  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

**Kernit** :  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les deux formes commerciales se retrouvent dans les détergents, les cosmétiques, les mélanges antifongiques. Les composés à base de bore sont principalement utilisés comme **agents antifongiques ou antimicrobiens**.



Figure 32. Borax [42]



Figure 33. Kernit [43]

### Applications pharmaceutiques de l'acide borique

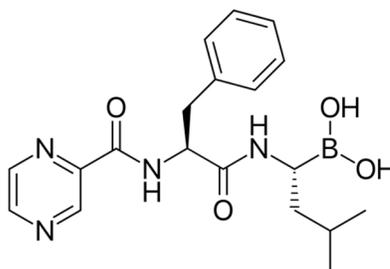
- La première mention d'usage médicinal : **Sal sedativum** (Sal sedativum Hombergii), découvert par Wilhelm Homberg en 1702 (philosophe danois).

- L'acide borique est préparé en faisant réagir le borax avec un acide minéral :



### Applications du bore dans le domaine pharmaceutique

- **Le bortézomib** est un inhibiteur du protéasome utilisé pour traiter le myélome multiple



Le bortézomib

- Utilisé lorsque la greffe de moelle osseuse n'est pas possible ou a échoué.

- **L'élément actif : B**

- Mode d'action : l'atome B a une affinité et une spécificité élevées pour le site catalytique du protéasome 26S, inhibant son action.

## Applications d'aluminium dans le domaine pharmaceutique

### 1. Adjuvants à base d'Al

Un adjuvant est un composé ou un mélange de composés qui a la capacité de former des liaisons avec un antigène particulier.

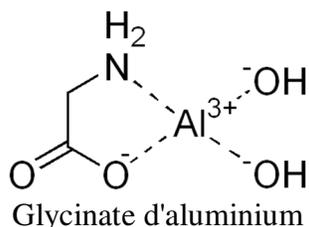
Des adjuvants sont ajoutés à la composition vaccinale pour augmenter la réponse anticorps et/ou pour stabiliser la préparation. Certains adjuvants (y compris à base d'Al) peuvent fonctionner comme des systèmes de libération de composés actifs.

**Adjuvants :**  $(KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O, Al(OH)_3, AlPO_4, Al_2O_3)$ .

### 2. Antiacides

Le rôle des antiacides est de neutraliser l'excès d'acide gastrique ( $CaCO_3, NaHCO_3$ ).

Antiacide :  $Al(OH)_3$ , glycinate d'aluminium



## Applications pharmaceutiques du gallium

$Ga^{3+}$  a des propriétés similaires  $Fe^{3+}$  (rayon atomique, capacité de liaison); contrairement à  $Fe^{3+}$ , il n'est pas réductible à la forme cation divalente. L'action thérapeutique du  $Ga^{3+}$  repose en grande partie sur l'activité pharmacologique du  $Fe^{3+}$ .

Les composés à base de Ga sont actuellement en phase d'essais cliniques, avec une attention particulière portée au nitrate de gallium (possiblement antitumoral).

**$Ga(NO_3)_3$**  - rôle antitumoral dans le traitement du lymphome non-hodgkinien

## Groupe IIA (Groupe des métaux alcalino-terreux)

Connaissances requises : - configuration électronique - électronégativité - état d'oxydation - réactions redox	Nouvelles notions : - obtention d'ions en solution aqueuse - $[M(H_2O)_n]^{m+}$
--	---

**Be** - béryllium

**Mg** - magnésium

**Ca** - calcium

**Sr** - strontium

**Ba** - baryum

**Ra** - radio (élément radioactif)

### 1. Caractérisation générale

- Les éléments du groupe IIA ont deux électrons dans la couche de valence (d'où l'état d'oxydation +2 caractéristique du groupe)
- Configuration électronique :  $ns^2$
- La position dans le tableau périodique près des gaz rares détermine leur tendance à céder les deux électrons, obtenant des ions divalents avec une configuration de gaz rare (sauf Be, qui ionise difficilement).

### 2. État naturel

Be - se trouve dans la croûte terrestre sous forme de béryl - métasilicate de béryllium et d'aluminium- $Be_3Al_2 [Si_6O_{18}]$ .

Mg - présent dans les gisements sous forme de magnésite ( $MgCO_3$ ) et de dolomite (carbonate double de calcium et de magnésium :  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ ).

Ca - trouvé dans les gisements de calcaire ( $CaCO_3$ , carbonate de calcium), dolomite (carbonate double de calcium et de magnésium :  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ ), gypse ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ).

### 3. Réactivité chimique

#### 1. Réaction avec $H_2$

Tous les métaux alcalino-terreux réagissent avec  $H_2$  pour donner des hydrures :



## 2. Réaction avec l'eau

A l'exception de Be, les éléments du groupe IIA réagissent avec l'eau pour former des hydroxydes et libérer H<sub>2</sub>(g).



## 3. Réaction avec O<sub>2</sub>

### 3.1. Obtention d'oxydes

- par réaction directe avec O<sub>2</sub>, tous les éléments du groupe IIA forment des oxydes :



! Be ne réagit avec l'O<sub>2</sub> que sous forme de poudre fine ; Sinon, une fine couche de BeO se forme à la surface du métal, ce qui empêche le métal de s'oxyder.

Les oxydes de métaux alcalino-terreux ont un caractère basique (sauf BeO):



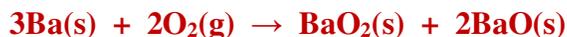
### 3.2. Obtention de peroxydes

- Sr et Ba forment des peroxydes par la réaction avec l'excès d'oxygène.



- Sr ne forme des peroxydes que si la réaction a lieu à haute pression.

- Ba forme du peroxyde sans nécessiter de conditions réactionnelles particulières ; on obtiendra toujours des mélanges d'oxyde et de peroxyde de Ba.



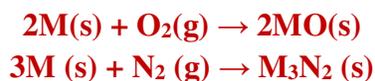
### 3.3 Réaction avec N<sub>2</sub>

Tous les éléments du groupe IIA forment de l'azoture en réaction avec N<sub>2</sub> (à haute température).



### 3.4 Réaction avec l'air

L'oxydation des métaux alcalino-terreux par l'air conduit à un mélange d'oxydes et d'azote :



**3.5. Réaction avec les halogènes (F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>)**

Les halogénures sont obtenus par réaction directe de métaux avec des halogènes (éléments du groupe VIIA) :

**3.6. Réaction avec les acides**

- Réaction avec HCl dilué



- Réaction avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué

Be et Mg réagissent avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de manière analogue à la réaction avec HCl dilué, formant des solutions incolores de BeSO<sub>4</sub> et MgSO<sub>4</sub>.

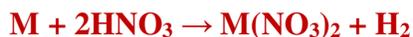
En raison de l'insolubilité de CaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub> et BaSO<sub>4</sub>, la réaction de Ca, Sr et Ba avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué conduit à la formation d'une fine couche de sulfate insoluble à la surface du métal, ce qui arrête pratiquement la réaction.

- Réaction avec HNO<sub>3</sub>

! L'exception est Be, qui nécessite des conditions de réaction particulières

Dans le cas d'autres métaux (Mg, Ca, Sr, Ba), la formation des produits de réaction est influencée par la concentration en HNO<sub>3</sub>.

- HNO<sub>3</sub> dilué



- HNO<sub>3</sub> de concentration moyenne



- HNO<sub>3</sub> concentré



Le premier élément du groupe, Be, diffère dans ses propriétés des autres éléments du groupe.

- Be a une faible réactivité par rapport au reste des métaux du groupe IIA, causée par la couche de BeO déposée à sa surface (un phénomène similaire se retrouve dans le cas de Al).

- Alors que les chlorures des métaux alcalino-terreux MCl<sub>2</sub> (M - Mg, Ca, Sr, Ba) sont des composés ioniques, BeCl<sub>2</sub> est un composé covalent, qui se distingue par les deux caractéristiques suivantes :

1.  $\text{BeCl}_2$  a des points d'ébullition et de fusion beaucoup plus bas que les autres chlorures de métaux alcalino-terreux. Les points d'ébullition élevés des composés ioniques sont dus aux fortes forces qui s'établissent entre les cations et les anions dans un composé ionique. Le point d'ébullition inférieur de  $\text{BeCl}_2$  indique l'absence d'ions et l'existence de liaisons covalentes.

2. La réaction de  $\text{BeCl}_2$  avec l'eau a lieu instantanément, du gaz  $\text{HCl}$  est libéré. *Ce comportement est typique des chlorures covalents.* Les chlorures des autres éléments du groupe IIA se dissolvent dans l'eau et aucune réaction chimique n'a lieu.

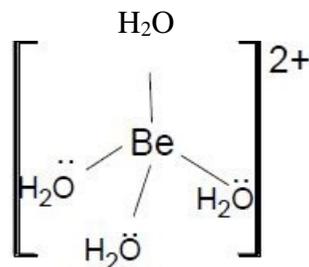
$\text{BeCl}_2$  n'est pas un composé ionique car comparé au reste des éléments du groupe IIA, Be a une électronégativité beaucoup plus prononcée ; pour cette raison, il a une capacité beaucoup plus élevée que Mg et le reste des éléments à attirer des électrons vers lui. Pour former une liaison ionique, Be devrait abandonner les deux électrons (ce qui n'est pas le cas à cause de son électronégativité).

**! Bien que Be ne puisse pas former le cation simple  $\text{Be}^{2+}$ , il peut former des ions en solution aqueuse. Un ion complexe de formule  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  est ainsi formé.**

### 3.7. Obtention d'ions en solution aqueuse

- En cas d'obtention d'ions en solution :  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$ , les molécules d'eau forment des liaisons de coordination avec l'ion métallique central. L'une des paires d'électrons non participantes de l'atome O dans l'eau forme une liaison avec une orbitale libre de l'ion métallique. La formation d'une telle liaison entraîne une libération d'énergie, augmentant ainsi la stabilité de l'ion métallique.
- Il est avantageux de former autant de liaisons de coordination que possible, mais cela dépend aussi du volume de l'ion.

#### Exemple 1 : Formation d'ions en solution : $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$

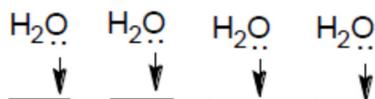


- no. de coordination du béryllium est de 4
- le complexe a une géométrie tétraédrique

Configuration électronique - Be :  $1s^2 2s^2$

Configuration électronique -  $\text{Be}^{2+}$  :  $1s^2$

- ❖ La deuxième couche électronique reste inoccupée, et l'orbitale 2s et les 3 orbitales p formeront par hybridation 4 orbitales hybrides  $sp^3$ .
- ❖ Chacune des 4 orbitales  $sp^3$  acceptera une paire d'électrons non participants de l'atome O de l'eau, formant ainsi 4 liaisons de coordination.



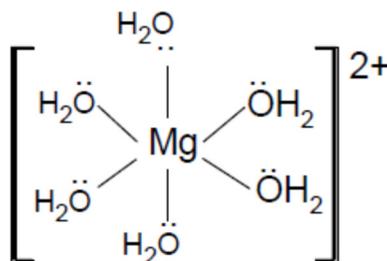
Seule la paire d'électrons non participants qui forment les liaisons de coordination est représentée.

### Exemple 2 : Formation d'ions en solution : $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Configuration électronique : Mg :  $1s^22s^22p^63s^2$

$\text{Mg}^{2+}$  :  $1s^22s^22p^6$

- ❖ Mg est un élément de la 3<sup>ème</sup> période, il faut aussi tenir compte de ses orbitales 3d.
- ❖ Lors de l'hydratation de l'ion Mg, l'orbitale 3s, les 3 orbitales 3p et les 2 orbitales 3d formeront par hybridation 6 orbitales hybrides  $sp^3d^2$ .
- ❖ Le nombre de coordination maximum de Mg est 6 (en fonction du nombre d'orbitales hybrides formées et du volume de l'ion Mg).
- ❖ Géométrie octaédrique.



## 4. Importance biologique et applications pharmaceutiques

### Mg

- Le magnésium est le deuxième cation divalent intracellulaire le plus abondant et est un cofacteur pour plus de 300 réactions métaboliques dans le corps.
- Le Mg est l'un des minéraux responsables de la gestion du métabolisme osseux, de la transmission de l'influx nerveux, de la contraction musculaire.
- Mg joue également un rôle important dans le métabolisme du glucose et de l'insuline.
- Changer le niveau de magnésium peut être un facteur de stress pour le corps.
- La supplémentation en magnésium peut avoir des effets thérapeutiques dans ces situations.
- Formes de présentation :  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  - lait de magnésium (antiacide).

**Ca**

- Carbonate de calcium - antiacide
- Citrate de calcium, Lactate de calcium, Gluconate de calcium - prévient la carence en calcium

**Ba**

- Agent de contraste :  $\text{BaSO}_4$

## Groupe I<sub>A</sub> (Groupe des métaux alcaline)

Connaissances requises : - configuration électronique - électronégativité - état d'oxydation - réactions redox	Nouvelles notions : - ressemblance diagonale - osmose - tonicité
--	---

**Li** - lithium

**Na** - sodium

**K** - potassium

**Rb** - rubidium

**Cs** - césium

**Fr** - francium (élément radioactif)

### 1. Caractérisation générale

Configuration électronique :  $ns^1$

Les éléments du groupe IA ont un seul électron externe (d'où l'état d'oxydation caractéristique +1).

Placés dans le tableau périodique après les gaz rares, les éléments de ce groupe ont une tendance accentuée à céder l'électron de valence, obtenant ainsi la configuration des gaz rares :

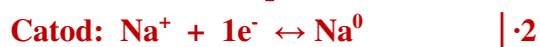


Les métaux alcalins se caractérisent par de faibles énergies d'ionisation, ce qui conduit à leur tendance accrue à former des ions et donc des combinaisons ioniques.

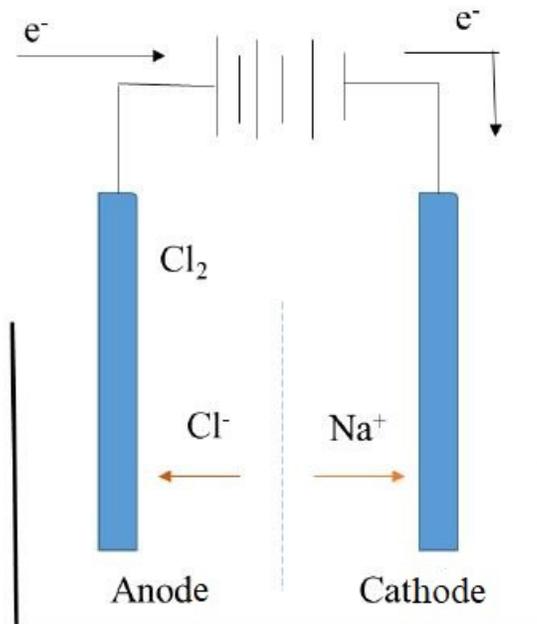
### 2. Modalités d'obtention

Obtention de Na (similaire à Li et K)

- Down processus (électrolyse de NaCl fondu)



Le schéma de la cellule d'électrolyse est représenté sur la figure suivante :

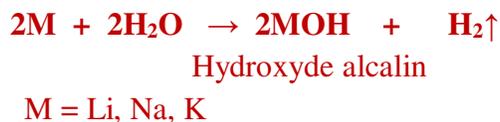


Le schéma de la cellule d'électrolyse

### 3. Propriétés chimiques

#### 3.1. Réaction avec H<sub>2</sub>O

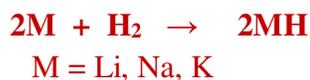
Tous les métaux alcalins réagissent avec l'eau (réaction violente, des explosions peuvent se produire); on obtient des hydroxydes alcalins.



Les hydroxydes des éléments du groupe IA sont des bases très fortes, solubles dans l'eau.

#### 3.2. Réaction avec H<sub>2</sub>

- les hydrures sont obtenus par réaction directe de métaux alcalins avec de l'hydrogène



- Les hydrures alcalins sont des composés stables en atmosphère sèche. En présence d'eau :

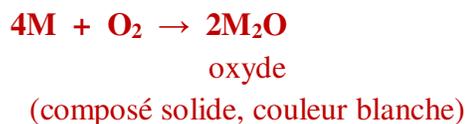


(l'intensité de la réaction augmente avec l'augmentation de Z<sub>M</sub>)

#### 3.3. Réaction avec O<sub>2</sub>

### 3.3.1. Obtention d'oxydes

- par réaction directe avec O<sub>2</sub>, tous les éléments du groupe IA forment des oxydes :



Les oxydes de métaux alcalins ont un caractère basique (par réaction avec l'eau ils forment des hydroxydes basiques forts - bases fortes) :

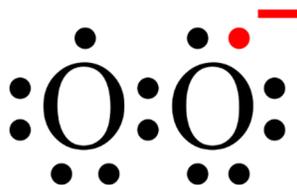


### 3.3.2. Obtention de peroxydes

- à l'exception de Li, les métaux alcalins forment des peroxydes par réaction avec un excès d'oxygène.



### 3.3.3. Obtention de superoxydes (MO<sub>2</sub>)



Structure de superoxyde [44]

Credit image: DoSiDo [CC BY-SA 3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

Les superoxydes sont également obtenus par réaction de métaux alcalins avec un excès d'oxygène (à l'exception de Li et Na).



Les ions peroxyde (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) et superoxyde (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) ont un volume plus grand par rapport à l'ion oxyde (O<sup>2-</sup>), ils ne sont donc stables qu'en combinaison avec des éléments qui ont un rayon atomique plus grand.

### 3.4. Réaction avec les halogènes (F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>)

- par la réaction directe des métaux alcalins avec les halogènes (éléments du groupe VIIA) on obtient les halogénures :



#### 4. Carbonates de métaux alcalins

Soluble dans l'eau → ion  $\text{CO}_3^{2-}$  en solution (sauf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )

Modalités d'obtention :



! A l'exception du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , les carbonates alcalins sont stables au chauffage (ne se décomposent pas).

#### 5. Sources naturelles

- les éléments du groupe IA se trouvent principalement sous forme de chlorures (dans la croûte terrestre et dans les eaux marines).

#### 6. Propriétés physiques

- Faible dureté (facile à couper)
- Lustre argenté
- Faible densité
- Points d'ébullition et de fusion bas



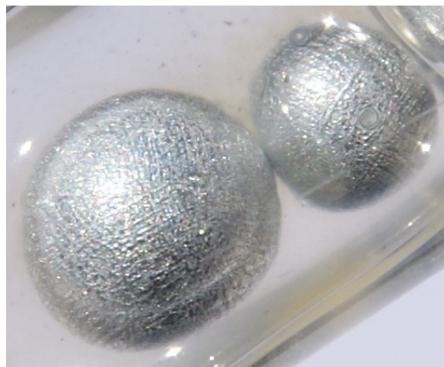
Lithium

[https://en.wikipedia.org/wiki/File:Lithium\\_paraffin.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/File:Lithium_paraffin.jpg)



Sodium

The original uploader was Dnn87 at English Wikipedia.  
[CC BY-SA 3.0  
(<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]



Potassium

<http://images-of-elements.com/potassium.php> [CC BY 1.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/1.0>)]

## 7. Importance biologique et applications pharmaceutiques

### Li

- Il se trouve sous la forme de deux isotopes stables :  ${}^6\text{Li}$  - 7,59 % et  ${}^7\text{Li}$  - 92,41 %, il peut donc être utilisé dans les investigations RMN
- Les sels de lithium sont utilisés dans le traitement et la prophylaxie des troubles bipolaires (50% des composés utilisés pour leur traitement sont des sels de lithium, carbonate de lithium ou citrate de lithium).

### Applications du Li - un bref histoire

#### 19<sup>ème</sup> siècle

- traitement de la goutte en raison de la capacité du Li à dissoudre les composés N (par exemple l'acide urique)
- le carbonate de lithium et le citrate de lithium sont inclus dans la pharmacopée britannique (traitement des maladies mentales)
- le carbonate de lithium et le citrate de lithium sont inclus dans la pharmacopée britannique (traitement des maladies mentales)

#### 20<sup>ième</sup> siècle

1950 : L'utilisation des sels de lithium est interdite

1970 : Ils sont réintroduits dans le traitement des maladies mentales

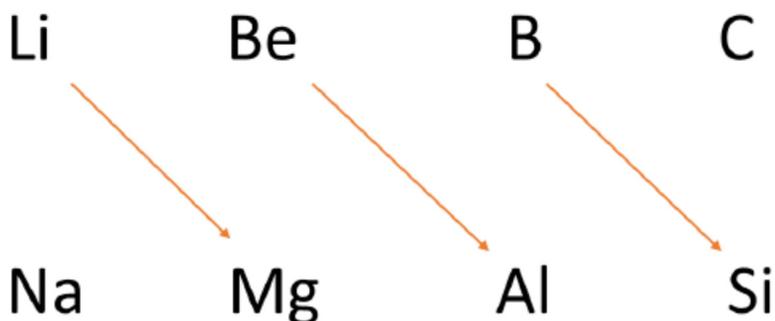
### Importance biologique et applications pharmaceutiques du Li

Le composé actif du carbonate de lithium, utilisé dans le traitement des troubles bipolaires, est le cation  $\text{Li}^+$  → difficile à breveter

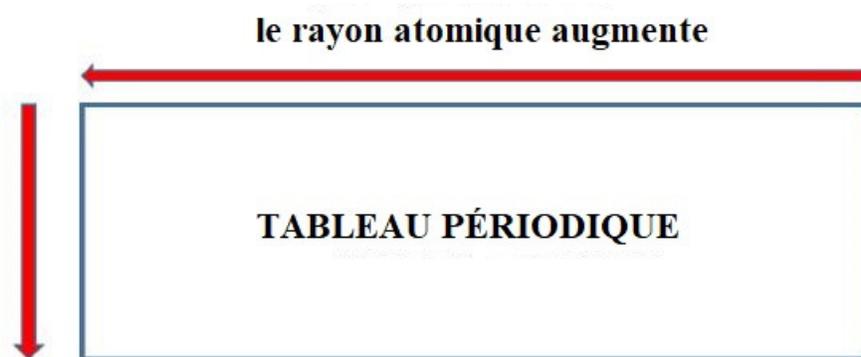
#### Le mécanisme d'action de $\text{Li}^+$

- (encore) inconnue
- a lieu le remplacement (substitution) des ions  $\text{Mg}^{2+}$ , en raison de la similitude diagonale de Li-Mg.

**La similitude diagonale** apparaît entre des paires d'éléments de la 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> période du tableau périodique, qui auront des propriétés similaires.



Le phénomène est dû à l'effet inverse qui se manifeste lors d'un déplacement sur une période et à l'intérieur d'un groupe du tableau périodique.



**La similitude diagonale** conduit à d'autres **différences** entre le comportement du **lithium** et **d'autres métaux alcalins**.

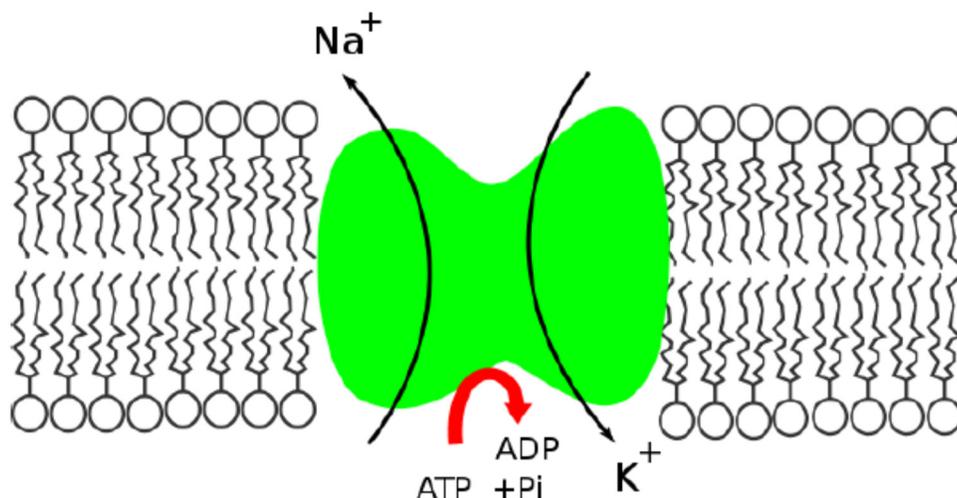
- Li ne forment **que des oxydes**
- Les sels de Li ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , F) sont **difficilement solubles dans l'eau**
- $\text{Li}_2\text{CO}_3$  **n'est pas stable lorsqu'il est chauffé** :  $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$

### **Importance biologique et applications pharmaceutiques du Na**

Les ions  $\text{Na}^+$  représentent environ 90% des ions présents dans le plasma et le liquide interstitiel. Ils jouent un rôle important dans la régulation des fluides corporels par le processus d'osmose.

### **Pompe sodium-potassium :**

Pompe sodium-potassium : les ions sodium sont éliminés de la cellule et les ions potassium sont capturés à l'intérieur de la cellule. L'énergie nécessaire est obtenue par hydrolyse de l'ATP.

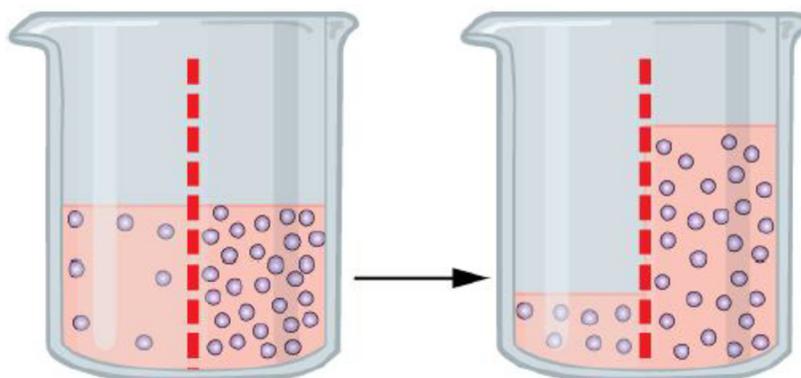


Pompe sodium-potassium [45]

Credit image: NaKpompe2.jpg:Phi-Gastrein at fr.wikipediaderivative work: sonia [CC BY-SA 3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

### Osmose

L'osmose est le processus de déplacement spontané de molécules d'un solvant (eau) à travers une membrane semi-perméable dans la région avec une concentration plus élevée du soluté vers la partie où il a une concentration plus faible, afin d'égaliser sa concentration d'une part et l'autre de la membrane semi-perméable.



L'osmose [46]

Credit image: OpenStax [CC BY 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>)]

On rencontre 3 situations : les solutions hypertoniques, les solutions hypotoniques et les solutions isotoniques.

Une solution hypertonique a une concentration plus élevée de soluté par rapport à une autre solution.

Une solution hypotonique a une concentration inférieure de soluté par rapport à une autre solution.

Deux solutions sont isotoniques si elles ont la même concentration de soluté.

### **Importance biologique et applications pharmaceutiques du K**

**Ions  $K^+$**  : environ 95 % des ions  $K^+$  se trouvent dans les cellules et 5 % dans le plasma. Les déséquilibres peuvent entraîner une hyper et une **hypokaliémie**.

**Hypokaliémie** : faibles taux plasmatiques de K  
effet d'un faible apport en K ou de l'excrétion par la diurèse  
(survient souvent après un traitement avec des diurétiques)

**Sels de K utilisés pour traiter l'hypokaliémie** : chlorure de potassium, carbonate acide de potassium, citrate de potassium.

## Métaux transitionnels

**Métaux transitionnels** : sont considérés les éléments avec des orbitales d ou f partiellement occupées par des électrons (les éléments avec des atomes qui ont des orbitales d ou f partiellement occupées dans l'un des états d'oxydation habituels sont également inclus ici).

Group → ↓ Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo

**Métaux transitionnels (Bloc d)**

### Les éléments de Bloc d

[http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Inorganic\\_Chemistry/Descriptive\\_Chemistry/Elements\\_Organized\\_by\\_Block/3/Block\\_Elements/](http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Inorganic_Chemistry/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3/Block_Elements/)

### Les propriétés générales

- Métaux de haute dureté, malléables, ductiles, bons conducteurs de chaleur et d'électricité.
- La plupart de ces éléments ont plusieurs états d'oxydation
- Leurs composés ont des couleurs différentes, selon l'état d'oxydation

La configuration électronique des métaux de transition de la 4ème période est présentée ci-dessous :



Certains des états d'oxydation habituels sont énumérés dans le tableau suivant ; les seuls éléments qui présentent un seul état d'oxydation dans les composés sont Sc (+3) et Zn (+2), respectivement. Dans le cas de Ti, il existe des composés dans lesquels il a également un état d'oxydation de +2, Ni a également E.O. = +4, et Fe peut aussi avoir E.O. = +6.

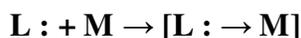
Elément	Numéro atomique	État d'oxydation	Configuration électronique	
<b>Scandium (Sc)</b>	21	+3	Sc: [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>	Sc: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1}{3d}$
<b>Titane (Ti)</b>	22	+4	Ti: [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	Ti: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1}{3d}$
<b>Vanadium(V)</b>	23	+2, +3, +4, +5	V: [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	V: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1}{3d}$ $\frac{1}{3d}$
<b>Chrome(Cr)</b>	24	+2, +3, +6	Cr: [Ar] 4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	Cr: [Ar] $\frac{1}{4s}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$
<b>Manganèse (Mn)</b>	25	+2, +3, +4, +6, +7	Mn: [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	Mn: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$
<b>Fer (Fe)</b>	26	+2, +3	Fe: [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	Fe: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$
<b>Cobalt (Co)</b>	27	+2, +3	Co: [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	Co: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$
<b>Nickel (Ni)</b>	28	+2	Ni: [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	Ni: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$
<b>Cuivre (Cu)</b>	29	+1, +2	Cu: [Ar] 4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	Cu: [Ar] $\frac{1}{4s}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$
<b>Zinc (Zn)</b>	30	+2	Zn: [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	Zn: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$

## Propriétés chimiques

- Une caractéristique des métaux de transition est la capacité à former des complexes, du fait qu'ils peuvent être de bons accepteurs d'électrons (en raison du petit volume).
  - Le nombre de coordination est influencé par des facteurs stériques et électroniques.
  - Les ligands de volume élevé formeront des complexes avec un petit nombre de coordination, et les complexes avec des ligands de plus petit volume et le métal central avec un rayon atomique plus élevé seront caractérisés par des nombres de coordination plus grands.
- Géométrie complexe des métaux de transition (Combinaisons complexes - page 23)

### Combinaisons complexes de métaux de transition

Lors de la complexation, les ligands cèdent une paire d'électrons, formant avec l'atome central des liaisons covalentes de deux électrons (liaisons de coordination). Le ligand se comporte comme une base, cédant une paire d'électrons à l'atome central du complexe métallique :



La structure électronique des combinaisons complexes peut s'expliquer par :

- Méthode de la liaison de valence (page 20)
- Théorie des champs cristallins

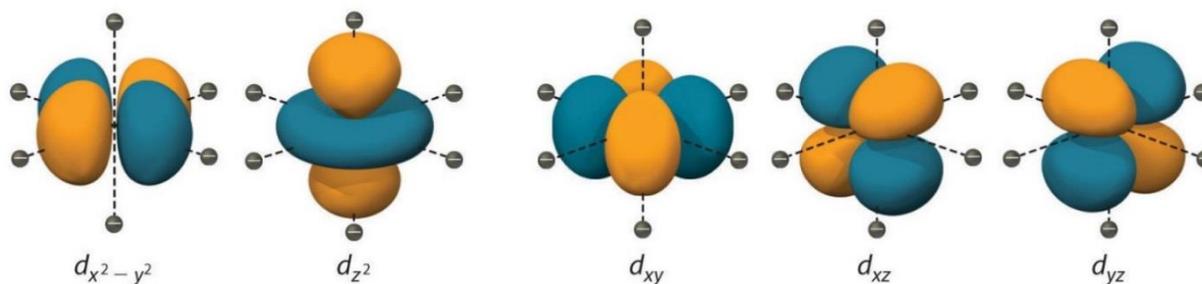
### Théorie des champs cristallins

- Suppose que l'interaction entre l'ion métallique central et les ligands est uniquement de nature électrostatique.
- Analyser les effets des ligands (considérés comme des charges négatives) sur les orbitales des ions centraux
- La liaison métallique entre le métal et les ligands n'est pas prise en compte
- Dans l'état fondamental, les orbitales d de l'ion central sont dégénérées (elles ont des énergies égales).
- Une fois les liaisons métal-ligand formées, les orbitales d ne dégèneront plus, créant une différence d'énergie entre elles.
- Cela est dû à la forme géométrique des orbitales d, par conséquent, elles s'approcheront de différentes distances des ligands.
- Les électrons peuvent se déplacer des orbitales de plus faible énergie vers celles de plus haute énergie en absorbant les quanta de lumière (photons).

### **I. Scission des orbitales d dans le champ cristallin**

- dans le cas des métaux de transition, les orbitales d jouent un rôle important
- les rejets se produisent entre une charge négative et des électrons dans une orbitale ; plus l'orbitale est proche des charges négatives, plus elle sera déstabilisée en interagissant avec elles.

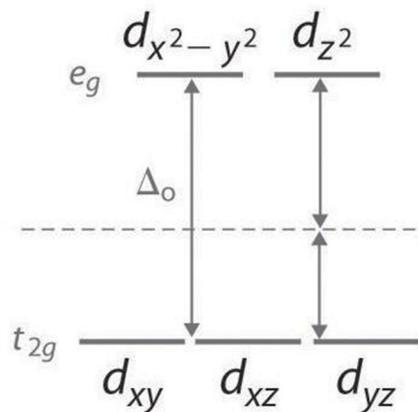
#### **Cas I - Géométrie octaédrique**



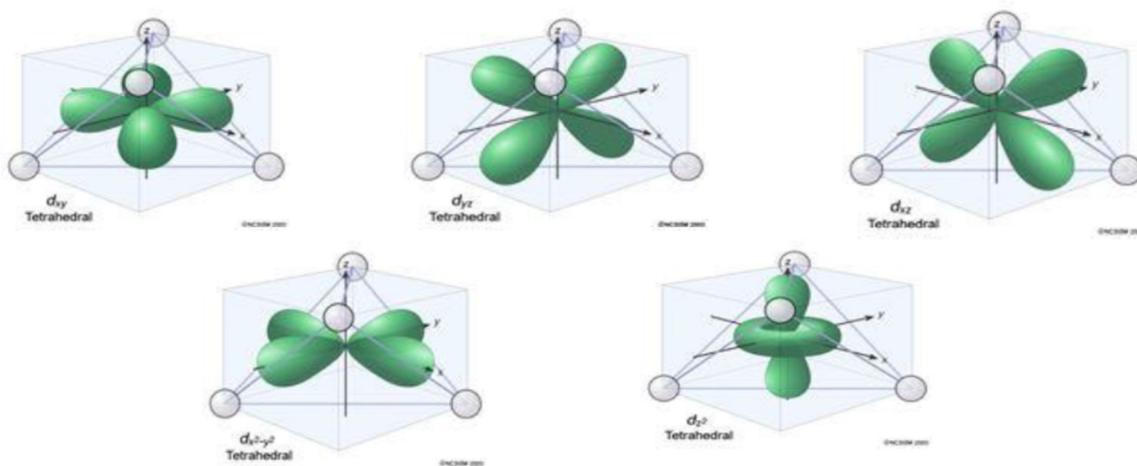
[https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic\\_Chemistry/Crystal\\_Field\\_Theory/Crystal\\_Field\\_Theory](https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic_Chemistry/Crystal_Field_Theory/Crystal_Field_Theory)

Dans le cas de la géométrie octaédrique, les 3 orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  ont le même type de disposition : deux des charges sont de part et d'autre du plan orbital, et les 4 autres sont disposées

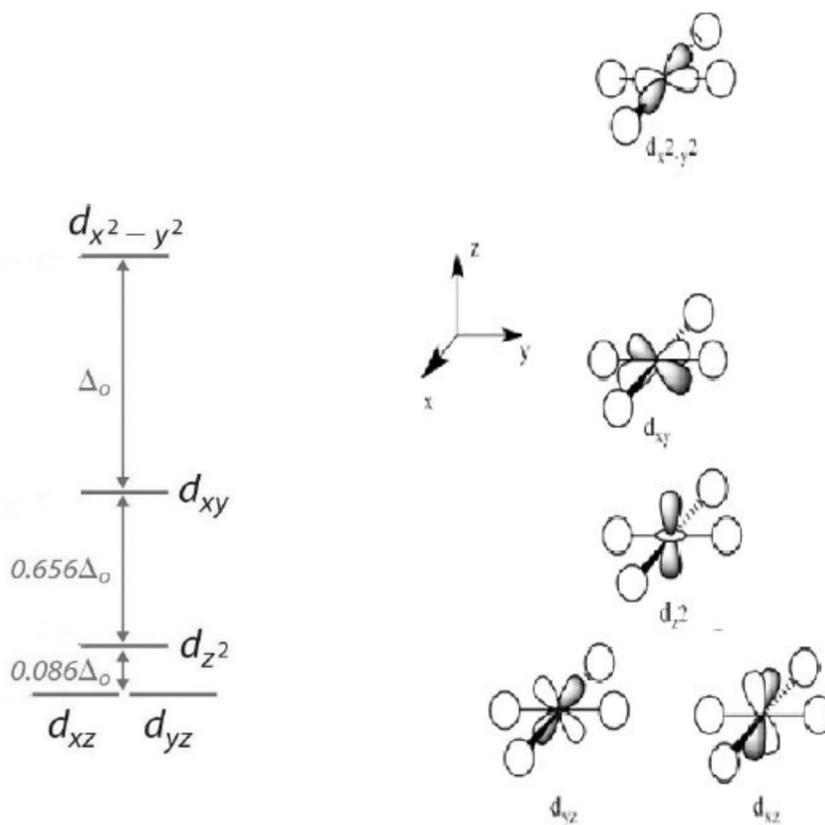
dans le plan entre les lobes de cette orbitale. L'interaction des charges négatives avec les 3 orbitales sera la même, obtenant ainsi trois orbitales de même énergie. Dans le cas des deux autres orbitales d, tracées selon les axes de définition, les interactions seront plus fortes. Par exemple, dans le cas de  $d_{x^2-y^2}$ , les 4 charges situées dans le plan sont exactement sur les axes des lobes orbitaux (donc, les interactions seront plus fortes et l'orbitale plus déstabilisée que  $dxz$ ,  $dxy$  ou  $dyz$ ).



### Cas II - Géométrie tétraédrique



<https://www.dlt.ncssm.edu/tiger/chem8.htm>

**Cas III - Géométrie plan-carré**


Les facteurs qui influencent la scission des orbitales d sont :

- La nature de l'ion métallique central
- Géométrie du complexe
- État d'oxydation du métal respectif : la différence d'énergie augmente avec l'augmentation de l'état d'oxydation
- Nature du ligand : les ligands sont classés dans une série spectroscopique dans l'ordre croissant de la différence d'énergie provoquée par la scission des orbitales d



**La règle des 18 électrons ; numéro atomique effectif**

Dans le cas de plusieurs complexes, la somme des électrons donnés par les ligands et de l'ion central était égale au nombre d'électrons du gaz rare suivant immédiatement dans le tableau périodique.

**Le métal a tendance à former la configuration de gaz rare qui se trouve immédiatement après lui dans le tableau périodique, par l'acceptation des électrons cédés par les ligands (numéro atomique effectif).**

Ligands	L
Électrons cédés	2

Soit un complexe  $ML_n$ .

Numéro atomique effectif : le nombre d'électrons de valence de M - E.O.<sub>M</sub> +  $n \cdot 2$

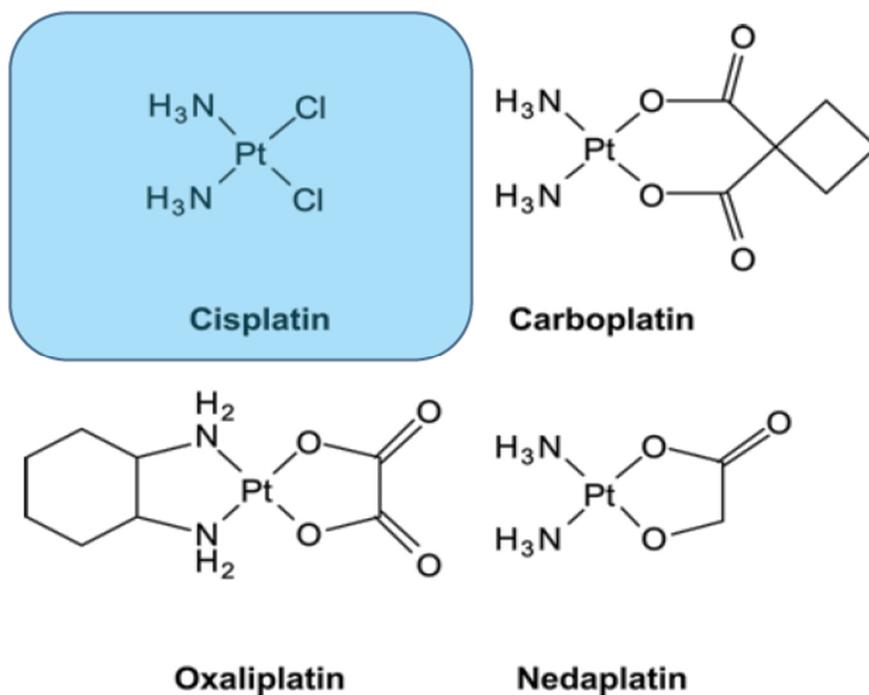
**!** De nombreuses exceptions sont connues (combinaisons complexes stables ayant respectivement 34 et 35 électrons) ; un numéro atomique effectif égal au nombre d'électrons d'un gaz rare n'est pas un facteur décisif dans la formation de combinaisons complexes.

## Applications pharmaceutiques

### Groupe 10 : Ni, Pd, Pt

- État d'oxydation stable : +2 (pour toute les trois éléments)
- Le Pt(II) a une configuration électronique de type  $d^8$ , et la géométrie planaire-carrée est la structure prédominante.
- Pd, Pt - résistant à la corrosion
- Réagit avec  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$  uniquement à haute température
- Catalyseurs d'hydrogénation

### Agents antitumoraux à base de Pt

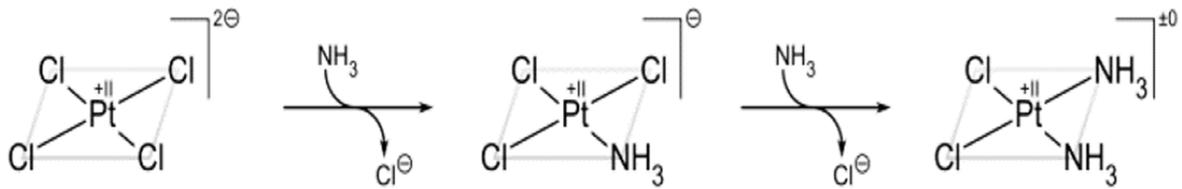


<http://jpet.aspetjournals.org/content/319/2/87>

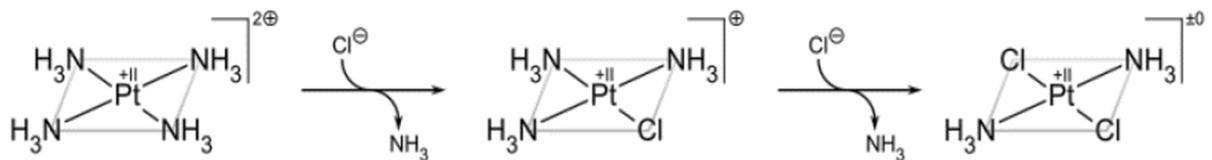
Le composé ayant l'activité biologique la plus prononcée est le Cisplatine :

$Pt(NH_3)_2Cl_2$  - cis-diaminodichloroplatine (II)

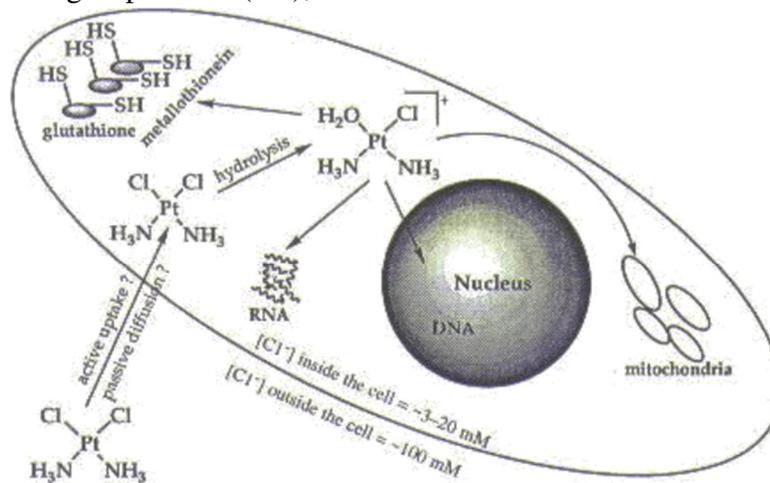
Point de départ de la synthèse du cisplatine :  $[PtCl_4]^{2-}$



**Effet trans** : se produit principalement dans les complexes à géométrie planaire-carrée et décrit la capacité de certains ligands à orienter de nouveaux ligands en position trans. L'intensité de l'effet trans augmente dans l'ordre :



- Le mode d'action à l'intérieur de la cellule commence par l'hydrolyse des liaisons platine-chlore.
- L'hydrolyse est facilitée par la concentration significativement plus faible de chlorure à l'intérieur de la cellule, par rapport à la concentration plus élevée de chlorure dans le plasma sanguin, ce qui empêche l'hydrolyse du cisplatine lors du transport dans la circulation sanguine.
- Les espèces hydrolysées sont électrophiles puissants et peuvent réagir avec un certain nombre de nucléophiles dans les cellules, tels que les acides nucléiques, les protéines contenant des groupes thiol (SH), etc.



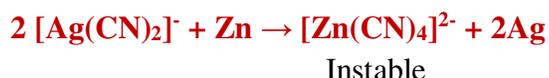
**Groupe 11 (I<sub>B</sub>) : Cu, Ag, Au**

- Les 3 métaux peuvent former des composés dans lesquels ils ont E.O. = + 1
- Hautes énergies d'ionisation, les cations sont difficiles à obtenir
- Pour cette raison, ils sont résistants à l'attaque par des solutions acides ou basiques
- Les trois éléments sont utilisés dans la fabrication de pièces de monnaie.

**Ag**

Sources naturelles : Ag<sub>2</sub>S (argentite) et AgCl (chlorargyrite).

Le procédé d'extraction de l'Ag est basé sur le fait qu'il **forme rapidement le complexe dicyanoargent (I)**. Il réagit alors avec Zn, qui remplace Ag :



Le nombre maximum d'électrons cédés par Ag est de 1, c'est pourquoi **il forme principalement des combinaisons dans lesquelles il a E.O. = +1.**

**Halogénures d'Ag (I)**

- AgF - soluble dans l'eau
- AgCl - insoluble dans l'eau, précipité blanc
- AgBr - précipité jaune pâle insoluble dans l'eau
- AgI - précipité jaune intense insoluble dans l'eau
- Situations (rares) dans lesquelles des composés colorés sont obtenus à partir d'ions incolores.

**Nitrate (azotate) d'argent (I)**

Il est obtenu en dissolvant le métal dans l'acide nitrique :



- Soluble dans l'eau (similaire aux nitrates)
- Se décompose en chauffant en libérant du NO<sub>2</sub> et de l'O<sub>2</sub> :

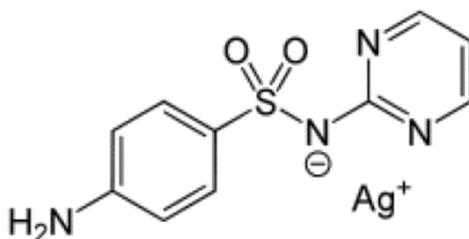


### Complexes Ag (I)

- Numéro de coordination 2
- Géométrie linéaire

**Exemple :**  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ,  $[\text{AgX}_2]^-$

**Applications de l'Ag :** traitement des brûlures (sulfadiazine d'argent)



### Au

- Résistant à l'action des acides et des bases
- Réagit avec :

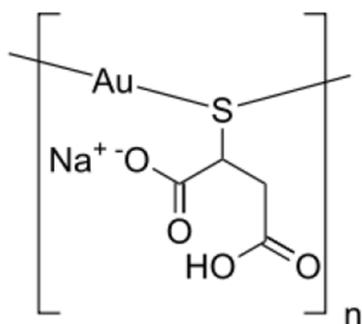
1. KCN en présence d'air, formant un complexe dicyanoaurate (I) :



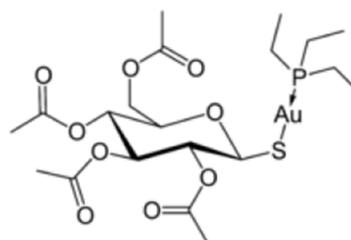
2. Eau royale (mélange de HCl (c) et HNO<sub>3</sub> (c) dans un rapport de 1 : 3), formant de l'acide chloraurique (III) : H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>

3. BrF<sub>3</sub>, formant du fluorure Au (III), AuF<sub>3</sub>.

**Sels d'Au :** traitement de la polyarthrite rhumatoïde



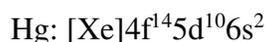
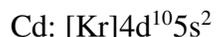
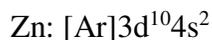
Aurothiomalate de sodium



Auranofine

**Groupe 12 (II<sub>B</sub>): Zn, Cd, Hg**

La configuration électronique des éléments est la suivante:



Les électrons dans le substrat s peuvent être facilement donnés, formant le cation divalent  $M^{2+}$ .

En raison de l'occupation complète des orbitales d, l'état d'oxydation maximal de ces éléments est de +2.

**Propriétés chimiques**

Zn et Cd réagissent avec les acides pour former  $H_2$  et les sels contenant le cation divalent.



Le mercure est inerte dans sa réaction avec les acides, il ne réagit pas.

En chauffant avec  $O_2$ , Zn et Cd forment les oxydes correspondants:



L'oxyde de zinc est un oxyde amphotère, qui peut réagir avec les acides et les bases:

**Applications pharmaceutiques**

Le zinc est le deuxième élément le plus abondant (après le fer) essentiel à tous les organismes vivants. Le zinc existe sous forme de cation divalent ( $Zn^{2+}$ ) et n'est pas redox actif dans conditions physiologiques. Le zinc est un micronutriment essentiel pour l'homme, les carences nutritionnelles de cet élément ayant pour effet des symptômes d'anémie sévère, de retard de croissance, d'anomalies cutanées.

Le mercure se présente sous la forme d'un liquide blanc argenté inodore qui devient un gaz incolore et inodore lorsqu'il est chauffé. Le mercure est très toxique et bioaccumulable. Sa présence affecte négativement le milieu aquatique. Les principales sources de pollution par le mercure compris des activités telles que l'agriculture, les rejets d'eaux usées municipales, l'exploitation minière, l'incinération.

Le mercure peut être trouvé sous trois formes: élément métallique, sels inorganiques et composés organiques, chacun avec une toxicité et une biodisponibilité différentes. Le mercure est largement utilisé dans les thermomètres, baromètres, hydromètres, lampes fluorescentes et catalyseurs. Il est également utilisé dans l'industrie des pâtes et papiers, comme composant de batteries, et dans certains préparations dentaires telles que les amalgames.

Le mercure s'accumule généralement dans le cerveau, mais il peut endommager n'importe quel organe et entraîner un dysfonctionnement des nerfs, des reins et des muscles. Peut causer des perturbations du potentiel membranaire et perturbation de l'homéostasie calcique intracellulaire. Le mercure se lie aux groupes thiol libres, formant des composés avec des constantes de stabilité élevées. Les vapeurs de mercure peuvent provoquer des bronchites, de l'asthme et des problèmes respiratoires.

## **Groupe 8 (VIII<sub>B</sub>): Composés de Fe**

### **Combinaisons de Fe et d'oxygène**

#### **Oxyde de Fe(II): FeO**

- Obtenu par réduction d'oxyde de Fe(III) avec H<sub>2</sub> ou CO:



Oxyde de Fe(III) - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hématite)

Oxyde ferro-ferrique : Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnétite)

### **Applications pharmaceutiques**

Pour le traitement de l'anémie, on utilise des sels de Fe<sup>2+</sup> (plus solubles à pH physiologique): sulfate de Fe(II), succinate de Fe(II), gluconate de Fe(II) ou des sels de Fe<sup>3+</sup> (stables à l'oxydation), comme FeCl<sub>3</sub>.

Un faible apport en fer et/ou une faible biodisponibilité sont les principales causes d'anémie. A celles-ci s'ajoutent les maladies infectieuses et inflammatoires (surtout le paludisme), les infections parasitaires, ainsi que d'autres carences nutritionnelles (vitamine A, riboflavine, acide folique et vitamine B<sub>12</sub>).

L'état d'oxydation du fer entrant dans le duodénum influence son absorption. A pH physiologique, l'ion Fe<sup>2+</sup> est rapidement oxydé dans la forme ferrique insoluble, Fe<sup>3+</sup>. L'acide gastrique abaisse le pH dans le duodénum proximal, réduisant Fe<sup>3+</sup> par les réductases ferriques, permettant ainsi le transport ultérieur de Fe<sup>2+</sup> à travers la membrane apicale des entérocytes. Cela améliore la solubilité et l'absorption du fer ferrique. Lorsque la production d'acide gastrique est affectée, l'absorption du fer est considérablement réduite.

**Groupe 7 (VII<sub>B</sub>): composés de manganèse**

Le manganèse (Mn) est un élément essentiel qui intervient dans la synthèse et l'activation de nombreuses enzymes et dans la régulation du métabolisme du glucose et des lipides. De plus, Mn se trouve dans la structure de la Mn-superoxyde dismutase (MnSOD), qui est principalement responsable de l'élimination des espèces réactives de l'oxygène dans le stress oxydatif mitochondrial. La carence en Mn et l'empoisonnement au manganèse sont associés à des effets métaboliques indésirables. Au cours des dernières décennies, la prévalence des maladies métaboliques, notamment le diabète de type 2, l'obésité, la résistance à l'insuline, l'athérosclérose, l'hyperlipidémie, les maladies hépatiques non alcooliques et la stéatose hépatique, a considérablement augmenté. Un certain nombre d'études ont montré que la génération d'espèces réactives de l'oxygène, le stress oxydatif et l'inflammation sont essentiels à la pathogenèse des maladies métaboliques. De plus, une carence alimentaire en Mn ainsi qu'une exposition excessive au Mn pourraient conduire à des espèces d'oxygène réactif, qui provoque un stress oxydatif supplémentaire.

Le manganèse (Mn) est un élément essentiel du corps humain, provenant principalement des aliments et de l'eau. Le manganèse est absorbé par le tractus gastro-intestinal puis transporté vers des organes (en particulier le foie, le pancréas et l'hypophyse). Mn est impliqué dans la synthèse et l'activation de nombreuses enzymes (ex. oxydoréductases, transférases, hydrolases, lysases, isomérases et ligases) et dans le métabolisme du glucose et des lipides.

## LE BLOC F DES ELEMENTS : LES LANTHANIDES

Les lanthanides sont 14 éléments dans la configuration électronique desquels apparaissent les orbitales 4f (métaux du bloc f).

La (lanthane): élément du bloc d; en raison de ses propriétés chimiques similaires, il est considéré comme un lantanoïde.

Le plus stable état d'oxydation est  $M^{3+}$  (la tendance des lanthanides est de perdre 3 électrons -  $6s^2$  et  $5d^1$ ).

Le tableau périodique est divisé en plusieurs groupes :

- alcalins** (IA) : Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
- alcalino-terreux** (IIA) : Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra
- métaux de transition** (III à X) : Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Uub
- métaux pauvres** (III à VIII) : Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, Bi, Uut, Uuq, Uup, Uuh
- lanthanides** : La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
- actinides** : Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr

Tableau périodique [47]

Etats d'oxydation														
+						$Sm^{2+}$	$Eu^{2+}$					$Tm^{2+}$	$Yb^{2+}$	
+	$La^{3+}$	$Ce^{3+}$	$Pr^{3+}$	$Nd^{3+}$	$Pm^{3+}$	$Sm^{3+}$	$Eu^{3+}$	$Gd^{3+}$	$Tb^{3+}$	$Dy^{3+}$	$Er^{3+}$	$Tm^{3+}$	$Yb^{3+}$	$Lu^{3+}$
+		$Ce^{4+}$	$Pr^{4+}$	$Nd^{4+}$					$Tb^{4+}$	$Dy^{4+}$				

Les lanthanides sont principalement utilisés dans la production de batteries, de lasers et d'autres appareils techniques. Certains sels de lanthanide, tels que les sels de lanthane, de cérium et de gadolinium, sont de plus en plus utilisés en milieu clinique, par exemple comme agent de liaison des groupements phosphate dans le traitement de l'ostéodystrophie rénale ou comme agent de contraste en IRM (imagerie par résonance magnétique nucléaire).

Les lanthanides ont un comportement biologique très similaire à celui de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  car ils ont des rayonnements ioniques similaires. Les lanthanides sont largement trivalents et donc ont une charge supérieure à  $\text{Ca}^{2+}$ . Les lanthanides ont une forte affinité pour les sites de liaison du calcium dans les molécules biologiques et les molécules d'eau. Ainsi, les ions lanthanides bloquent les canaux calciques exploités par les récepteurs.



Les lanthanides ne peuvent pas traverser la membrane cellulaire, mais ils bloquent toujours l'échange de  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  à travers la membrane plasmique et inhibent donc la contraction musculaire. Les lanthanides peuvent remplacer le calcium dans les protéines et les enzymes, entraînant soit une inhibition, soit une activation de leur activité catalytique. En général, les lanthanides imitent le comportement biologique des ions calcium et, par conséquent, les lanthanides peuvent être utilisés pour étudier l'action des ions calcium dans diverses applications biologiques.

#### **Applications cliniques du carbonate de lanthane ( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ )**

Le lanthane est le premier élément de la série des lanthanides ; c'est un métal blanc argenté, qui a deux états d'oxydation, +2 et +3, ce dernier étant le plus stable.

La configuration électronique de l'ion  $\text{La}^{3+}$  est  $[\text{Xe}]4f^0$ .

Le lanthane s'oxyde en présence d'air pour former de l'oxyde de La(III):



En réaction avec l'eau, il forme de l'hydroxyde de lanthane (III):



Réagit avec les halogènes, formant les halogènes correspondants:



Le carbonate de lanthane  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  est le seul sel de ce métal approuvé pour les essais cliniques. Il est utilisé dans le traitement de l'hyperphosphatémie (c'est-à-dire un niveau élevé de phosphates dans le sang). De plus, le carbonate de lanthane a été étudié avec succès comme liant de phosphate. Le carbonate de lanthane répond aux critères suivantes: non-toxique, non-absorbé dans le tractus gastro-intestinal et facilement excrété. Les meilleures propriétés de liaison au phosphate étaient obtenus pour  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

### **Applications cliniques des sels de cérium**

Le cérium est le deuxième élément de la série des lanthanides; est un métal argenté, facilement oxydable en présence d'air. Le cérium a trois états d'oxydation, +2, +3, +4, le dernier étant le plus stable.

Les applications cliniques du cérium remontent au XIX<sup>e</sup> siècle, lorsque l'oxalate de cérium (III) était utilisé comme antiémétique. On ne sait pas exactement comment cela fonctionne, on suppose qu'il s'agit d'un effet local dans le tractus gastro-intestinal.

Comme les autres lanthanides, le cérium n'est pas facilement absorbé par l'organisme et l'oxalate de cérium se caractérise également par une faible solubilité dans les solutions aqueuses. À l'heure actuelle, l'utilisation clinique des sels de cérium comme antiémétiques a été interrompue.

Un autre composé de cérium cliniquement applicable est le nitrate de cérium ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ), qui est utilisé en association avec la sulfadiazine d'argent dans le traitement des brûlures graves.

## Références bibliographiques

1. R. Pop. Chimie anorganică. Note de curs, 2019, Ed. Victor Babeș, Timișoara.
2. [https://en.wikipedia.org/wiki/File:Simple\\_Periodic\\_Table\\_Chart-en.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/File:Simple_Periodic_Table_Chart-en.svg)
3. R. Pop, M. Andoni. Lucrări practice de chimie generală și anorganică, 2015, Ed. Victor Babeș Timișoara
4. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hexaaquasodium-3D-balls.png>
5. <https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylenediamine>
6. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Me-EN.svg>
7. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:EDTA-xtal-3D-balls.png>
8. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Metal-EDTA.svg>
9. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Linear-3D-balls.png>
10. [https://en.wikipedia.org/wiki/Trigonal\\_planar\\_molecular\\_geometry](https://en.wikipedia.org/wiki/Trigonal_planar_molecular_geometry)
11. [https://en.wikipedia.org/wiki/Geometry\\_index](https://en.wikipedia.org/wiki/Geometry_index)
12. [https://en.wikipedia.org/wiki/Trigonal\\_bipyramidal\\_molecular\\_geometry](https://en.wikipedia.org/wiki/Trigonal_bipyramidal_molecular_geometry)
13. [https://en.wikipedia.org/wiki/Molecular\\_geometry#/media/File:AX6E0-3D-balls.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_geometry#/media/File:AX6E0-3D-balls.png)
14. [https://en.wikipedia.org/wiki/Pentagonal\\_bipyramidal\\_molecular\\_geometry](https://en.wikipedia.org/wiki/Pentagonal_bipyramidal_molecular_geometry)
15. <https://de.wikipedia.org/wiki/Komplexchemie#/media/Datei:Cis-trans-Isomerie am Komplex.png>
16. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Isomers\\_of\\_square\\_planar\\_bidentate\\_ligand\\_complexes.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Isomers_of_square_planar_bidentate_ligand_complexes.png)
17. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chlorine\\_ampoule.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chlorine_ampoule.jpg)
18. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bromine\\_25ml\\_\(transparent\).png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bromine_25ml_(transparent).png)
19. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sample\\_of\\_iodine.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sample_of_iodine.jpg)
20. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Orthorhombic-face-centered.svg>
21. <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/ac/Monoclinic.png>
22. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cyclooctasulfur-above-3D-balls.png>
23. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:O2MolecularDiagramCR.jpg>
24. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ozone\\_resonance\\_structures.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ozone_resonance_structures.jpg)
25. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:H2O\\_2D\\_labelled.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:H2O_2D_labelled.svg)
26. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen-sulfide-2D-dimensions.svg>
27. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:H2O2\\_solid\\_structure.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:H2O2_solid_structure.svg)
28. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sulfuric-acid-2D-dimensions.svg>
29. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PhosphComby.jpg>
30. <https://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Tetraphosphorus-liquid-2D-dimensions.png>
31. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ammonia-dimensions-from-Greenwood%26Earnshaw-2D.png>
32. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phosphorus\\_trioxide.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phosphorus_trioxide.svg)

33. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phosphorus-pentoxide-2D-dimensions.png>
34. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:0322\\_DNA\\_Nucleotides.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:0322_DNA_Nucleotides.jpg)
35. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:GraphitGitter4.png>
36. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diamond\\_Cubic-F\\_lattice\\_animation.gif](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diamond_Cubic-F_lattice_animation.gif)
37. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:C60a.png>
38. [http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/en/research/prof\\_dr\\_reinhold\\_tacke/forschungsgebieteresearch\\_fields/silicon\\_containing\\_drugs/sila\\_haloperidol/](http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/en/research/prof_dr_reinhold_tacke/forschungsgebieteresearch_fields/silicon_containing_drugs/sila_haloperidol/)
39. [http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/forschungsgruppen/prof\\_dr\\_reinhold\\_tacke/forschungsgebieteresearch\\_fields/silicon\\_containing\\_drugs/sila\\_venlafaxine/](http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/forschungsgruppen/prof_dr_reinhold_tacke/forschungsgebieteresearch_fields/silicon_containing_drugs/sila_venlafaxine/)
40. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Close\\_up\\_of\\_Bentonite\\_clay\\_to\\_make\\_solution.JPG](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Close_up_of_Bentonite_clay_to_make_solution.JPG)
41. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Talc.GIF>
42. [https://en.wikipedia.org/wiki/Borax#/media/File:Borax\\_crystals.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Borax#/media/File:Borax_crystals.jpg)
43. <https://de.wikipedia.org/wiki/Kernit>
44. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Superoxide.svg>
45. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sodium-potassium\\_pump.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sodium-potassium_pump.svg)
46. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:0307\\_Osmosis\\_cleaned.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:0307_Osmosis_cleaned.jpg)
47. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tableau\\_periodique\\_metaux.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tableau_periodique_metaux.svg)