

UNIVERSITE MOSTFA BEN BOULAID - BATNA

FACULTE DE MEDECINE

DEPARTEMENT DE PHARMACIE

Module : **Chimie Minérale Pharmaceutique**

Responsable du module : **LALAYMIA Youcef**

Contact : [lalaymiayoucef@hotmail.com](mailto:lalaymiayoucef@hotmail.com)

Année universitaire : **2019 - 2020**

**COURS I :**

**INTRODUCTION EN CHIMIE MINERALE PHARMACEUTIQUE ET CLASSIFICATION DES ELEMENTS DU TABLEAU PERIODIQUE**

**Plan :**

**I. GÉNÉRALITÉS SUR LA CHIMIE MINÉRALE PHARMACEUTIQUE**

I.1. Définition de la chimie minérale (inorganique)

I.2. Domaines d'études et intérêt

**II. LE TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS**

II.1. Généralités sur le tableau périodique

II.2. Classification des éléments dans le tableau périodique

**III. LES PROPRIETES DES ELEMENTS CHIMIQUES ET LEUR EVOLUTION DANS LE TABLEAU PERIODIQUE**

III.1. Charge nucléaire effective ( $Z_{\text{eff}}$ )

III.2. Rayon atomique (R)

III.3. Energie d'ionisation ( $E_i$ )

III.4. Électronégativité ( $\chi$ )

III.5. Le caractère iono-covalent et acido-basique des oxydes

**IV. ETAT D'OXYDATION ET OXYDO-REDUCTION**

IV.1. Etat d'oxydation

IV.2. Oxydo-réduction

IV.3. Oxydoréduction et extraction des éléments

**V. THERMOCHIMIE ET REACTIONS INORGANIQUES**

V.1. Thermochimie

V.2. Les réactions en chimie inorganique

**Objectifs du cours :** à la fin du cours, l'étudiant devrait être en mesure de :

- Définir la chimie minérale et connaître sommairement son application aux sciences biomédicales et pharmaceutiques.
- Classer les éléments du tableau périodique en fonction de leur caractère métallique.
- Relier les propriétés des éléments chimiques (notamment charge nucléaire effective, rayon, électronégativité).
- Expliquer la nature d'une liaison entre deux éléments et donner les propriétés du composé formé (cas des oxydes).
- Distinguer les facteurs thermodynamiques des facteurs cinétiques et savoir interpréter le bilan énergétique d'une réaction.
- Retenir les 4 catégories des réactions chimiques et citer des exemples.

## I. GÉNÉRALITÉS SUR LA CHIMIE MINÉRALE PHARMACEUTIQUE

**I.1. DEFINITION DE LA CHIMIE MINÉRALE (INORGANIQUE) :** branche de la chimie qui étudie tous les éléments chimiques et les composés qu'ils forment à l'exception des hydrocarbures\*, ces derniers, relevant de la chimie organique.

\* *hydrocarbure : composé chimique comportant une liaison « C - H »*

### **I.2. DOMAINES D'ÉTUDES ET INTÉRÊT EN BIOLOGIE ET SCIENCES PHARMACEUTIQUES :**

La chimie minérale couvre plusieurs domaines tels la chimie des solides, chimie nucléaire, chimie bioinorganique, chimie de coordination, chimie organométallique ou encore la nanochimie.

La chimie minérale pharmaceutique s'applique à la fois aux domaines biologique et pharmaceutique :

**A. Biologie :** les organismes vivants ne sont pas constitués uniquement de matière organique. Outre leur rôle constitutionnel (os, émail dentaire) les ions (métalliques ou non-métalliques) interviennent dans la majorité des processus vitaux grâce à leurs propriétés (charge, rayon, potentiel oxydo-réducteur, etc.). L'étude de leur répartition, métabolisme, fonction mais également leur toxicité relève de la chimie bioinorganique.

**B. Pharmacie :** outre la nécessité d'étudier la synthèse, la composition et les propriétés de certains composés inorganiques utilisés couramment dans les laboratoires d'analyses (réactifs) ou de synthèse de médicaments (catalyseurs, groupes fonctionnels, etc.), la chimie minérale pharmaceutique s'intéresse particulièrement aux :

- **Agents thérapeutiques inorganiques :** à travers la synthèse et l'étude des propriétés thérapeutiques de certains éléments chimiques ou leurs composés.
- **Médicaments radiopharmaceutiques :** il s'agit des éléments dont la radioactivité est exploitée à des fins thérapeutiques ou diagnostiques.
- **Agents de contraste :** substances utilisées en imagerie médicale pour l'exploration des organes ou la mise en évidence d'une pathologie.
- **Excipients et matériaux de conditionnement :** un médicament est un mélange constitué d'un principe actif et d'excipients, qu'on met en forme (comprimé, gélule, sirop, solution injectable, etc.) puis qu'on conditionne (blister, flacon, ampoule, etc.). Un nombre important d'excipient (acides, bases, oxydes métalliques, sels, etc.) et d'articles de conditionnement (verres, aluminium, polymère, etc.) sont des composés inorganiques dont les propriétés physico-chimiques sont mises à profit lors de la fabrication des médicaments.

- **Les dispositifs médicaux** : l'étude des dispositifs médicaux (*ex. lentille de contact, prothèse dentaire, prothèse de hanche, instruments chirurgicaux, etc.*) passe par la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et leur biocompatibilité.

## II. LE TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS :

### II.1. GENERALITES SUR LE TABLEAU PERIODIQUE

**Définition du tableau périodique** : représentation de l'ensemble des éléments chimiques se présentant en : sept (7) lignes horizontales appelées **périodes** et dix-huit (18) lignes verticales (ou colonnes) appelées **groupes**. Les éléments chimiques y sont classés par ordre croissant de leur numéro atomique « Z ».

Le tableau périodique est également subdivisé en 4 **blocs**.

**A. Périodes** : une période est définie par le remplissage progressif des sous-couches électroniques s, p, d et f (selon la règle de Klechkowski) à mesure qu'on progresse à droite du tableau.

*Ex. éléments de la 2<sup>e</sup> période (n = 2)*

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6$

Une période correspond au remplissage complet d'une couche électronique (n)

**B. Groupes** : un groupe comprend un ensemble d'éléments chimiques présentant la même configuration électronique de la couche de valence.

Groupe 1	Configuration électronique
Li	[He] $2s^1$
Na	[Ne] $3s^1$
K	[Ar] $4s^1$
Rb	[Kr] $5s^1$
Cs	[Xe] $6s^1$

Du fait que les électrons soient les particules principalement impliquées dans les réactions chimiques, les éléments d'un même groupe présentent des propriétés chimiques **relativement homogènes**.

**C. Blocs** : un bloc est un ensemble d'éléments regroupés en fonction du type de l'orbitale périphérique :

Bloc	s	p	d	f
	Groupe 1 Groupe 2	Groupe 13 – 18	Groupe 3 – 12 (métaux de transition)	Séries chimiques des lanthanides et des actinides
<b>Exemple</b>	Li : $2s^1$ Mg : [Ne] $3s^2$	C : $1s^2 2s^2 2p^2$ Cl : [Ne] $3s^2 3p^5$	Mn : [Ar] $4s^2 3d^5$ Fe : [Ar] $4s^2 3d^6$	Nd : [Xe] $6s^2 4f^4$

### II.2. CLASSIFICATION DES ÉLÉMENTS DANS LE TABLEAU PÉRIODIQUE:

Les éléments chimiques peuvent être classés selon : leur *état de matière* ou leur *caractère métallique*.

**A. Classification selon l'état de la matière** : aux conditions ambiantes de température et de pression (C.A.T.P. : 25°C/100 kPa), les éléments du tableau périodiques peuvent être : **solide** (la majorité), **liquide** (brome et mercure), **gaz** (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> et gaz nobles).

																H							He																						
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uuo																													
<table border="1"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb																																
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No																																

*Classification des éléments en gaz (en gris), en liquides (noir) et en solide (blanc) à 25°C*

L'état **plasma** est un 4<sup>e</sup> état de la matière dans lequel, un gaz est totalement ou partiellement ionisé par l'effet d'une température très élevée ou d'un champ électromagnétique intense.

Sur terre, cet état de la matière est exceptionnel (éclairs, aurores boréales) mais peut être obtenu artificiellement ex. torche à plasma, lampe à plasma, etc.

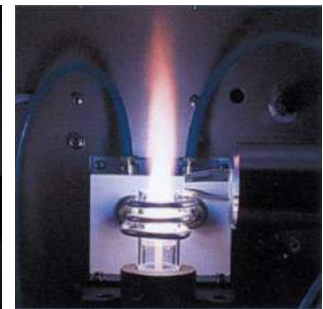
Certaines méthodes d'analyse (ex. *spectrométrie à plasma*) recourent à l'introduction de l'échantillon dans un plasma en vue de sa décomposition puis son identification/dosage.



*Eclair*



*Aurore boréale*



*Torche à plasma*

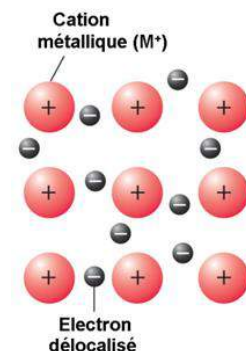
*N.B. Les C.A.T.P sont à distinguer des C.N.T.P. (conditions normales de température et de pression : 0°C / 101 kPa)*

### B. Classification selon le caractère métallique :

**a. La liaison métallique :** dans un réseau métallique, les électrons de valence des atomes métalliques sont délocalisés : ils se déplacent librement entre les cations métalliques ( $M^{n+}$ ).

L'interaction électrostatique entre les cations et les électrons délocalisés permet la cohésion du métal.

- La liaison métallique est **forte** et **non-orientée** : exercer une force mécanique sur le métal permet de déplacer les cations sans rompre la liaison : les métaux sont **malléables** et **ductiles**.
- La mobilité des électrons permet aux métaux de **conduire** l'électricité et la chaleur et **réfléchir** la lumière (éclat métallique).



### b. métaux, non-métaux et semi-métaux :

On classe les éléments du tableau périodique en **métaux**, **non-métaux** et **semi-métaux**.

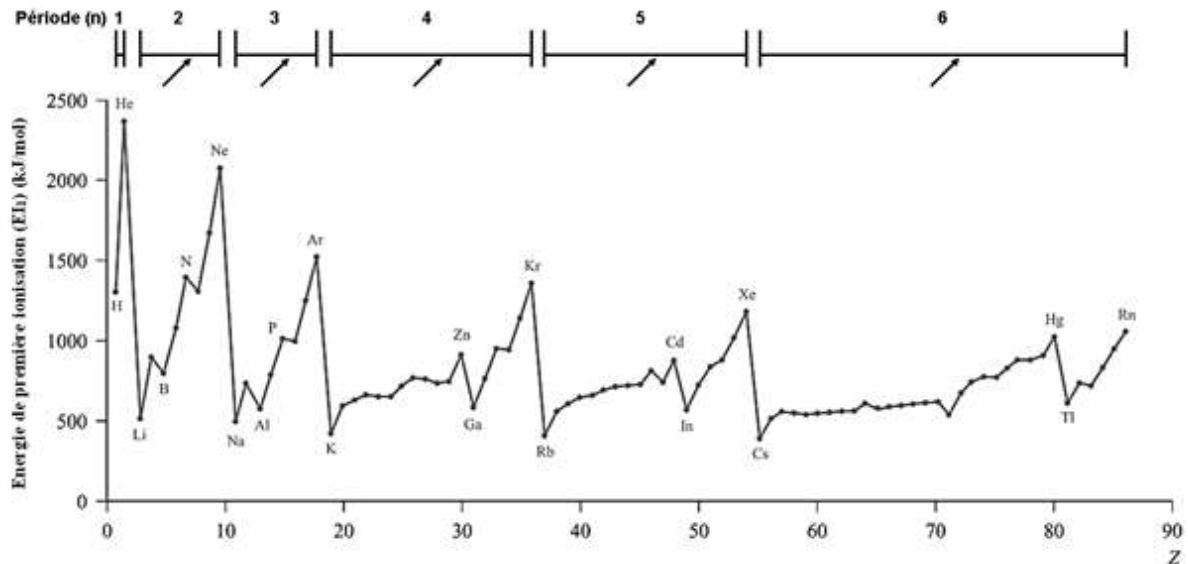


### III. LES PROPRIETES DES ELEMENTS CHIMIQUES ET LEUR EVOLUTION DANS LE TABLEAU PERIODIQUE

**Loi périodique :** "Les propriétés des éléments, ainsi que les formes et les propriétés de leurs composés, sont une fonction périodique de leurs masses atomiques\*" D. Mendéléev.

\* Numéro atomique  $Z$

*Ex. périodicité de l'énergie d'ionisation*



#### III.1. CHARGE NUCLEAIRE EFFECTIVE ( $Z_{eff}$ )

**A. Définition de la charge nucléaire effective :** charge positive (attraction vers le noyau) subie par un **électron de valence** dans un atome polyélectronique.

*Atome polyélectronique :* atome possédant plusieurs électrons (en opposition à l'atome hydrogénoïde possédant un seul électron)

**B. Effet écran :** dans un atome polyélectronique (possédant «  $Z$  » protons et «  $Z$  » électrons) un électron «  $i$  » subit deux forces contraires à la fois :

- Attraction vers le noyau chargé positivement ( $Z$  protons) ;
- Répulsion par tous les «  $Z - 1$  » électrons de l'atome constituant une sorte d'écran qui atténue la charge du noyau.

L'électron «  $i$  » ne subit pas la charge entière du noyau mais une charge effective (réelle).

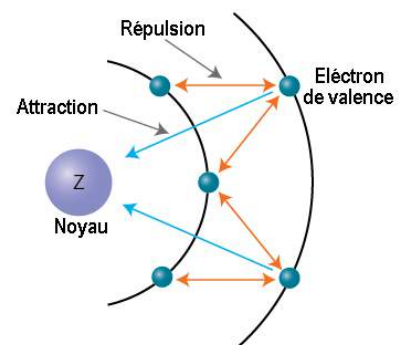
**C. Calcul de la charge nucléaire effective (voir T.D.) :** elle est calculée par la formule :

$$Z_{eff} = Z - \sigma$$

Où :  $Z$  : numéro atomique

$\sigma$  (sigma) : Constante d'écran globale des «  $Z - 1$  » électrons

*N.B. La constante d'écran individuelle de chaque électron dépend de sa position (orbitale) dans l'atome.*





**D. Evolution de la charge nucléaire effective dans le tableau périodique :**

- **Dans un groupe :** la charge nucléaire effective demeure *relativement* constante.

*Explication :* l'augmentation de la charge du noyau est compensée par l'augmentation de l'effet écran des électrons interne (augmentation de n couches électroniques).

- **Dans une période :** la charge nucléaire effective augmente.

*Explication :* dans une période la charge du noyau augmente d'une unité (01) tandis que le nombre d'électrons internes demeure constant. L'augmentation du nombre d'électrons périphériques ne compense pas celle de la charge : la capacité d'écrantage des électrons périphériques est médiocre (inférieure à l'unité) par rapport à celle des électrons internes.

n : 2	Li	Be	B	C	N	O
Z	3	4	5	6	7	8
Electron interne	2	2	2	2	2	2
Electron périphérique	1	2	3	4	5	6

**III.2. RAYON ATOMIQUE (R) :**

**A. Définition :** le rayon d'un atome est la distance entre le noyau et un électron périphérique. Il permet une estimation de la taille d'un atome en admettant que ce dernier soit sphérique.

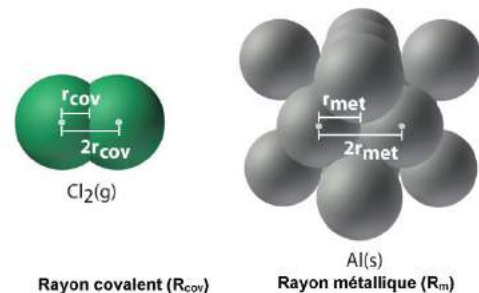
Les distances sont exprimées en picomètre (pm) ou Angstrom (Å) :  $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$  /  $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$

Un atome ne possédant pas de frontière, son rayon est défini en fonction des liaisons qu'il contracte :

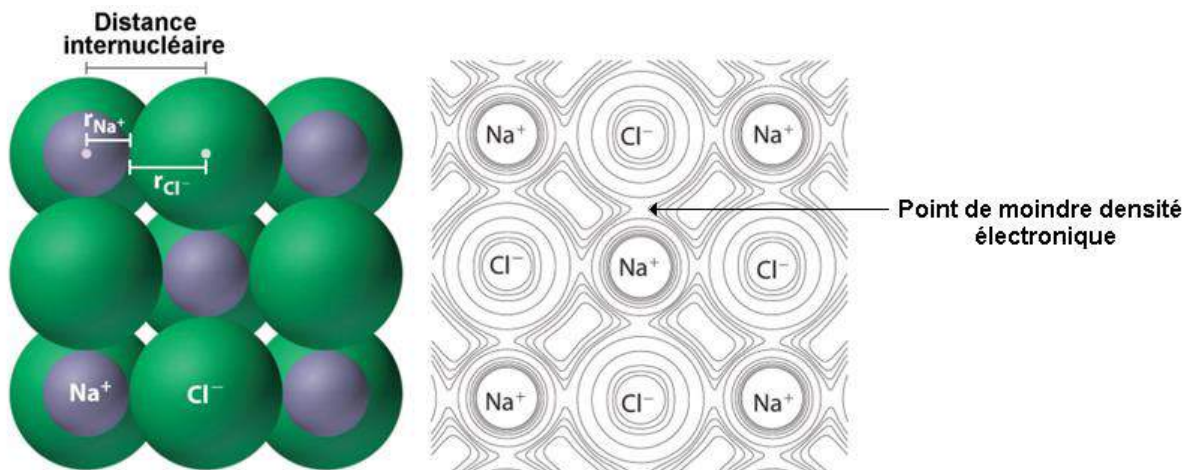
**a. Rayon covalent ( $R_{\text{cov}}$ ) :** moitié de la distance entre deux noyaux d'atomes identiques liés par une liaison covalente.

**b. Rayon métallique ( $R_{\text{m}}$ ) :** moitié de la distance entre deux noyaux d'atomes identiques liés par une liaison métallique.

**c. Rayon ionique :** la distance internucléaire est la somme des rayons ioniques du cation et de l'anion.



- Le rayon ionique est déterminé par la mesure instrumentale (diffraction des rayons X) de la distance entre le noyau d'un ion et le point *de moindre densité électronique*.



*Densité électronique des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  dans un cristal ionique  $\text{NaCl}$*

- Un **cation** est toujours **plus petit** que l'atome correspondant : la perte d'un ou plusieurs électrons provoque une augmentation de la charge nucléaire effective (diminution de  $\sigma$ ) ce qui induit une plus forte attraction des électrons au noyau. *Ex.  $R_{Na} : 186 \text{ pm} / R_{Na^+} : 102 \text{ pm}$*
- Un **anion** est toujours **plus grand** que l'atome correspondant : l'addition d'un ou plusieurs électrons provoque une diminution de la charge nucléaire effective (augmentation de  $\sigma$ ) est réduite ce qui induit une expansion du nuage électronique. *Ex.  $R_{Cl} : 99 \text{ pm} / R_{Cl^-} : 184 \text{ pm}$*

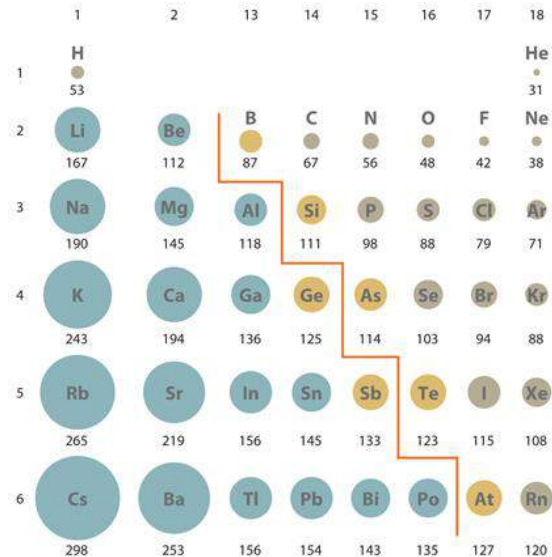
### B. Evolution du rayon dans le tableau périodique :

- Dans un groupe** : Le rayon atomique augmente.

**Explication** : augmentation de la distance entre le noyau et les électrons périphérique par ajout progressif des couches électroniques.

- Dans une période** : Le rayon diminue.

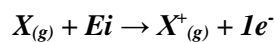
**Explication** : augmentation de la charge nucléaire effective qui induit une contraction de plus en plus importante du nuage électronique.



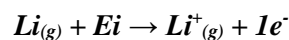
Rayons atomiques des éléments des blocs s et p

### III.3. ENERGIE D'IONISATION ( $E_i$ )

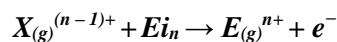
**A. Définition** : le potentiel ou l'énergie d'ionisation ( $E_i$ ) d'un atome est l'énergie (exprimée en kJ/mol ou eV/atome) fournie pour extraire une mole d'électrons d'une mole d'atomes ou de cations gazeux isolés.



Exemple :  $E_{i(Li)} = 520 \text{ kJ/mol}$ . L'ionisation du lithium (Li) est représentée par l'équation :



- La  $n$ ème énergie d'ionisation ( $E_{i_n}$ ) est l'énergie nécessaire pour arracher une  $n$ ème mole d'électrons après que  $(n-1)$  mole d'électrons eut été extraite.



- Des ionisations successives nécessitent des énergies de plus en plus élevées :  $E_{i_1} < E_{i_2} < E_{i_3} < \dots$   
 $E_{i_{n-1}} < E_{i_n}$ .

**Explication** : plus des électrons sont extraits, plus la charge subie par les électrons restant est importante ( $Z_{eff}$  augmente).

- L'énergie d'ionisation prend toujours une valeur positive ( $E_i > 0$ ) (apport d'énergie).



**B. Evolution dans le tableau périodique :**

- *Dans un groupe* : l'énergie d'ionisation diminue.

**Explication** : en raison de l'augmentation du rayon, les électrons sont de moins en moins retenus par le noyau. L'énergie nécessaire pour les arracher diminue.

*Exemple : Energies de première ionisation des halogènes (G17)*

Élément	Z	E <sub>i1</sub> (kJ/mol)
<b>Fluor, F</b>	9	1680
<b>Chlore, Cl</b>	17	1255
<b>Brome, Br</b>	35	1142
<b>Iode, I</b>	53	1008

- *Dans une période* : l'énergie d'ionisation augmente.

**Explication** : l'énergie nécessaire pour arracher les électrons augmente avec l'augmentation de la charge nucléaire effective.

*Exemple : Les énergies de première d'ionisation des éléments de la 2<sup>e</sup> période*

Éléments de la 2 <sup>e</sup> période	Lithium (Li)	Béryllium (Be)	Bore (B)	Carbone (C)	Azote (N)	Oxygène (O)	Fluor (F)	Néon (Ne)
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
E <sub>i1</sub> (kJ/mol)	520	899	800	1085	1401	1313	1680	2079

*N.B. En général, les métaux présentent les énergies d'ionisation les plus faibles (tendance à perdre leurs électrons) tandis que les non-métaux ont des énergies d'ionisation plus élevées.*

**III.4. ÉLECTRONEGATIVITE ( $\chi$ ) :**

**A. Définition** : capacité d'attraction que possède un atome envers les électrons de liaisons.

Il existe plusieurs échelles d'électronégativité, chacune se basant sur une ou plusieurs propriétés des atomes.

**Exemples :**

Echelle de $\chi$	Pauling	Allred – Rochow	Mulliken
Calcul basé sur :	Enthalpie de liaison	Charge nucléaire effective	Aff. E / E. ionisation
<b>Electronégativités de quelques éléments de la 2<sup>e</sup> période</b>			
<b>Li</b>	0.98	0.97	1.28
<b>Be</b>	1.57	1.47	1.99
<b>B</b>	2.04	2.01	1.83
<b>C</b>	2.55	2.5	2.67

- Les différentes échelles produisent des valeurs relativement proches.
- L'échelle de Pauling est la plus utilisée : **0.7 (Francium) – 3.98 (Fluor)**.

**B. Evolution dans le tableau périodique :**

- **Dans un groupe :** diminue

Exemple : diminution de l'électronégativité chez les éléments du 17<sup>e</sup> groupe

Groupe 17	$\chi$
F	4.0
Cl	3.2
Br	3.0
I	2.7

**Explication :** En raison de l'augmentation du rayon, le noyau exerce de moins en moins d'attraction sur les électrons impliqués dans les liaisons.

- **Dans une période :** augmente

Exemple : éléments de la 2<sup>e</sup> période

2 <sup>e</sup> période	Li	Be	B	C	N	O	F
$\chi$	0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.4	3.98

**Explication :** l'augmentation de la charge nucléaire effective se traduit par une attraction de plus en plus accrue sur les électrons de liaison.

En général, les **non-métaux** sont les éléments les **plus électronégatifs** et les **métaux** sont les éléments les **moins électronégatifs**

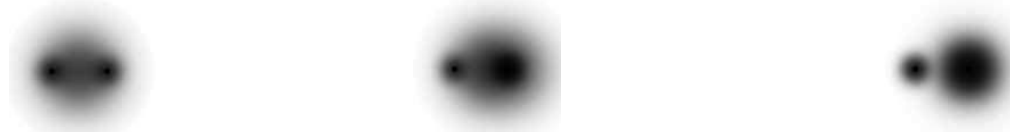
**C. Electronégativité et nature des liaisons :** on peut déterminer la nature des liaisons de deux éléments A et B en fonction de la différence de leurs électronégativités respectives :

$\chi_A$	$\chi_B$	Liaison	Nature du composé	Exemple
Faible (métal)	Faible (métal)	Métallique	Solide métallique (alliages)	Ni-Cu, Cu-Zn
Élevée (non-métal)	Élevée (non-métal)*	Covalente	Covalent apolaire $\chi_A - \chi_B < 0.5^{**}$	Cl <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>
			Covalent polaire $\chi_A - \chi_B > 0.5^{**}$	HCl, H <sub>2</sub> O, SiO <sub>2</sub>
Faible (métal)	Élevée (non- métal)	Ionique	Ionique / $\chi_A - \chi_B > 1.6^{**}$	NaCl, KF

\* Certains métaux peuvent former des liaisons covalentes.

\*\* « 0.5 » et « 1.6 » sont des valeurs approximatives, les liaisons ne sont jamais totalement covalentes ou ioniques.

En fonction de la liaison, les électrons sont répartis comme suit :



Liaison covalente apolaire :	Liaison covalente polaire :	Liaison ionique :
partage équitable d'électrons	Les électrons sont davantage attirés vers l'atome le plus électronégatif	transfert d'électron vers l'atome le plus électronégatif

**III.5. LE CARACTERE IONOCOVALENT ET ACIDO-BASIQUE DES OXYDES :****A. Les oxydes :** de formule générale : E<sub>x</sub>O<sub>y</sub>

Les oxydes sont des composés binaires résultant de la combinaison de l'oxygène avec un élément E.

- Etant très réactif, O forme des oxydes avec la plupart des éléments du tableau périodique.
- La plupart des bases alcalines et des acides utilisés sont issus de la réaction d'un oxyde avec l'eau.
- Le caractère acido-basique d'un oxyde est fortement corrélé au caractère iono-covalent de la liaison E – O.

**B. Classification des oxydes :** Les oxydes peuvent être classés selon :

- La nature de la liaison E – O en : oxydes ioniques ou covalents
- Leur caractère acido-basique en oxydes : *acides, basiques, amphotères ou neutres.*



*Cristal de quartz (SiO<sub>2</sub>)*

**a. Selon la nature de la liaison :**

Oxyde ionique		Oxyde covalent	
<b>Liaison E – O</b>	<i>Ionique</i> : Cation E <sup>n+</sup> / Anion O <sup>2-</sup>	<i>Covalente</i> :	
		E = O	E – O – E
<b>E</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Métal bloc s (sauf Be)</li> <li>▪ Métaux du bloc d (<math>\chi</math> faible / E.O. &lt; + 3)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Non-métaux du bloc p</li> <li>▪ Métaux du bloc d (<math>\chi</math> élevée / E.O. &gt; + 3)</li> </ul>	
<b>Propriétés</b>	Solide <i>ex. Na<sub>2</sub>O, MgO, MnO</i>	<i>Moléculaire</i> :	<i>Polymérique*</i> :
		molécules discrètes	macromolécule
		Gaz : CO <sub>2</sub>	
		Liquide : H <sub>2</sub> O, Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Solide : SiO <sub>2</sub> , SeO <sub>2</sub>
		Solide : CrO <sub>3</sub>	
	PF, PE élevés	PF, PE faibles	PF, PE Elevés
	Basiques	Acides	

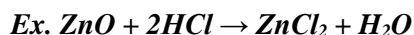
\***Polymère** : macromolécule constituée de l'assemblage de plusieurs sous-unités identiques *ex. Quartz (SiO<sub>2</sub>)*

**b. Selon le caractère acido-basique :**

OXYDE BASIQUE	OXYDE ACIDE
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Dissout dans l'eau, il libère des anions OH<sup>-</sup> :</li> </ul> $CaO_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2 OH^{-}_{(aq)}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Les oxydes basiques insolubles dans l'eau se dissolvent en milieu acide :</li> </ul> $FeO_{(s)} + 2H_3O^{+}_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Dissout dans l'eau, il libère des protons H<sup>+</sup> :</li> </ul> $SO_{3(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow SO_4^{2-}_{(aq)} + 2 H^{+}_{(aq)}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Les oxydes acides insolubles dans l'eau se dissolvent dans une base :</li> </ul> $SiO_{2(s)} + 2 OH^{-}_{(aq)} \rightarrow SiO_3^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ <p>Les oxydes acides sont des : <b>anhydrides acides</b>  <i>Ex. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub></i></p>

**OXYDE AMPHOTERE** : oxyde pouvant réagir comme un acide ou comme une base en fonction de son environnement chimique. *Ex. : BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO, ZnO.*

- Ils sont insolubles dans l'eau
- Le caractère basique apparaît en milieu acide. Ils donnent des cations solvatés



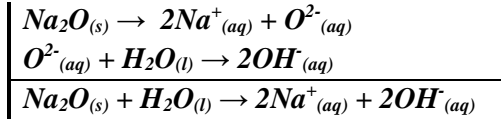
- Le caractère acide apparaît en milieu basique en donnant des anions :



**OXYDE NEUTRE** : oxydes n'ayant aucun caractère acido-basique notable *Ex. CO, NO*

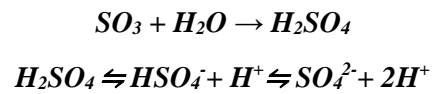
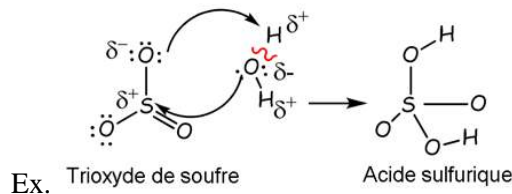
➤ **LES OXYDES IONIQUES SONT BASIQUES :**

- En milieu aqueux, un composé ionique se dissocie :
- L'anion «  $O^{2-}$  » réagit avec les molécules d'eau :
- La réaction libère les anions hydroxydes ( $OH^-$ )



➤ **LES OXYDES COVALENTS SONT ACIDES :**

- En milieu aqueux, une liaison covalente est difficile à rompre.
- L'eau s'autodissocie en proton  $H^+$  et anion  $OH^-$  :  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$
- Les liaisons covalentes « E-O » sont polarisées :  $O^{\delta-} - E^{\delta+}$
- L'anion  $OH^-$  se fixe sur le pôle «  $\delta+$  » tandis que le proton  $H^+$  se fixe sur le pôle «  $\delta-$  »
- Le proton  $H^+$  est ensuite libéré



**C. Evolution du caractère acido-basique dans le tableau périodique :** le caractère acide et basique d'un oxyde évolue selon le caractère iono-covalent de la liaison E – O, autrement dit, de l'électronégativité de l'élément E :

- **Dans un groupe :** le caractère acide diminue tandis que le caractère basique augmente parallèlement à la diminution de l'électronégativité.

Groupe 1	Caractère acido-basique	$\chi_E$	$\chi_O - \chi_E$	Caractère ionique	Caractère basique
Li	Basique faible	1.0	2.4	Augmente	Augmente
Na	⋮	0.9	2.5		
K	⋮	0.8	2.6		
Cs	⋮	0.8	2.6		
Rb	Basique très fort	0.7	2.7		

- **Dans une période :** le caractère acide augmente tandis que le caractère basique diminue parallèlement à l'augmentation de l'électronégativité.

Période 3	$Na_2O$	$MgO$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$P_4O_{10}$	$SO_3$	$ClO_2$
$\chi_E$	1	1.3	1.6	1.9	2.2	2.6	3.2
$\chi_O - \chi_E$	2.4	2.1	1.8	1.5	1.2	0.8	0.2
<b>Caractère covalent</b>	Augmente						
<b>Caractère acido-basique</b>	Fortement basique	Faiblement basique	Amphotère	Acide faible	Acide faible	Acide fort	Acide fort

- **Le caractère covalent d'une liaison augmente avec l'état d'oxydation de l'élément** de même le caractère acide chez les oxydes. *Exemples :*

Etat d'oxydation	Caractère acido-basique	Exemples
+1	Très basique	$Na_2O$
+2	Basique	$CaO, MnO$
+3, +4, +5	Amphotère	$Al_2O_3, Cr_2O_3$
+6, +7	Acide	$CrO_3, Mn_2O_7$

## IV. ETAT D'OXYDATION ET OXYDO-REDUCTION :

### IV. 1. Etat d'oxydation :

❑ **Définition :** L'état d'oxydation est une mesure du degré d'oxydation d'un atome dans un composé. Il est défini comme la *charge théorique* d'un atome, *si* tous les électrons de liaison étaient transférés à l'atome ayant *l'électronégativité la plus élevée*.

❑ **En règle générale :**

- L'état d'oxydation d'un atome à l'état élémentaire (ex. Fe, Cu, S, O<sub>2</sub>) est de zéro ;
- L'état d'oxydation d'un ion monoatomique est égal à la charge nette de l'ion ;

Ion monoatomique	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>
Etat d'oxydation	+ 1	+ 2	+ 3	-1

- La somme algébrique des états d'oxydation dans un composé polyatomique (ex. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, etc.) neutre est de zéro ;
- La somme algébrique des états d'oxydation dans un ion polyatomique (ex. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) est égale à la charge nette de l'ion ;

❑ **Calcul de l'état d'oxydation :**

<b>E.O. = nombre d'électron de valence – nombre d'électron après transfert d'électron</b>
---

Ex. HCl						
Elément	$\chi$	Conf. Elec.	N <sup>bre</sup> d'e <sup>-</sup> de valence	N <sup>bre</sup> d'e <sup>-</sup> après transfert	E.O	
H	2.2	ns <sup>1</sup>	1	0	+1	
Cl	3.2	ns <sup>2</sup> np <sup>5</sup>	7	8	-1	
Ex. H <sub>2</sub> O						
H	2.2	ns <sup>1</sup>	1	0	+1	
O	3.4	ns <sup>2</sup> np <sup>4</sup>	6	8	-2	

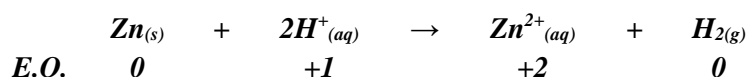
IV. 2. **Oxydo-réduction :** l'oxydation et la réduction sont définies traditionnellement de 3 manières :

Oxydation	Réduction
Gain d'atomes d'oxygène	Perte d'atomes d'oxygène
Perte d'atomes d'hydrogène	Gain d'atomes d'hydrogène
Perte d'électrons	Gain d'électrons

Actuellement, elles sont définies comme suit :

- **Oxydation :** augmentation de l'état d'oxydation ;
- **Réduction :** diminution de l'état d'oxydation.

*Ex. Réaction du zinc en milieu acide*



- Le zinc est oxydé en milieu acide soit une augmentation de E.O. qui passe de « 0 » à « +2 ».
- Le proton est réduit soit une diminution de E.O. qui passe de « +1 » à « 0 ».

**Ex. Réduction de l'oxyde de zinc par le carbone**

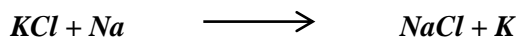
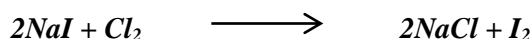
- Le zinc est réduit, son E.O. passe de « +2 » à « 0 ».
- Le carbone est oxydé, son E.O. passe de « 0 » à « +2 ».

**IV.3. Oxydoréduction et extraction des éléments :**

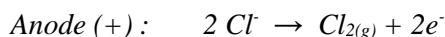
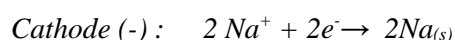
Peu d'éléments chimiques sont présents dans la nature sous forme libre (ex. métaux nobles, gaz nobles, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>). La plupart se trouvent sous forme de composés (oxydes, sulfures, halogénures) dans lesquels ils ont des états d'oxydation positifs ou négatifs.

Élément chimique	Composé	Etat d'oxydation	Réaction d'extraction
Titane (Ti)	TiO <sub>2</sub>	+4	Réduction
Zinc (Zn)	ZnS	+2	Réduction
Chlore (Cl)	NaCl	-1	Oxydation

- L'extraction de ces éléments passe par des réactions d'oxydoréduction en utilisant des agents réducteurs (ex. carbone (C), hydrogène (H<sub>2</sub>), Na, Ca, etc.) ou oxydants (ex. Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, etc.) appropriés.

**Ex. production du fer à partir de l'oxyde de fer (III) qu'on réduit avec le carbone :****Ex. préparation du potassium à partir du chlorure de potassium qu'on réduit avec le sodium :****Ex. préparation de l'iode à partir de l'iodure de sodium qu'on oxyde avec le chlore (Cl<sub>2</sub>) :**

- Dans le cas des éléments très électronégatifs ou très électropositifs (F, Cl, Na, Ca, Al, etc.), on recourt à l'électrolyse : la réduction a lieu à la **cathode** (-) et l'oxydation à l'**anode** (+).

**Ex. l'électrolyse du NaCl fondu donne :****V. THERMOCHIMIE ET REACTIONS INORGANIQUES :****V.1. THERMOCHIMIE :**

- **Thermochimie** : branche de la thermodynamique qui étudie des échanges d'énergie (chaleur) associés aux réactions chimiques.

Les réactions chimiques sont contrôlées par des facteurs :

- **Facteurs thermodynamiques** : portent uniquement sur états initiaux et finaux des réactions
- **Facteurs cinétiques** : portent sur le mécanisme et la vitesse des réactions



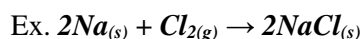
**A. Facteurs thermodynamiques :**

Généralement, il est possible de déterminer la faisabilité thermodynamique d'une réaction sans connaître son mécanisme. Il faut alors considérer l'état initial (réactifs) et l'état final (produits) du système et les fonctions :

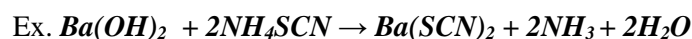
- **Enthalpie** : renseigne si la réaction est endothermique ou exothermique.
- **Entropie** : renseigne sur le désordre qui règne dans une réaction chimique.
- **Enthalpie libre de Gibbs** : renseigne sur la spontanéité d'une réaction.

**a. Enthalpie (H)** : l'enthalpie (H) est définie comme l'énergie (ou chaleur à pression constante) contenue dans une substance chimique :

- Quand l'enthalpie des produits d'une réaction est inférieure à celle de ces réactifs : la réaction libère de la chaleur et elle est dite **exothermique** :



- Quand l'enthalpie des produits d'une réaction est supérieure à celle de ces réactifs : la réaction absorbe la chaleur environnante et elle est dite **endothermique** :



La différence entre l'enthalpie des produits et celle des réactifs est symbolisée par «  $\Delta H$  ».

On distingue l'**enthalpie standard de formation** ( $\Delta H_f^\ominus$ ) et **enthalpie standard de réaction** ( $\Delta H_r^\ominus$ )

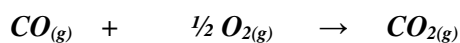
□ **Enthalpie standard de formation** ( $\Delta H_f^\ominus$ ) : l'enthalpie de formation d'un composé, est la différence de l'enthalpie mise en jeu (en kJ/mol) quand une (01) mole de ce composé est formée à partir des **éléments purs** (à  $T = 298 \text{ K}$  et  $P = 100 \text{ kPa}$ ).

- L'enthalpie de formation d'un élément pur (ex. Fe, Na,  $\text{Cl}_2$ ) est nulle :



□ **Enthalpie standard de réaction**  $\Delta H_r^\ominus$  : est calculée à partir des enthalpies de formation des réactifs et des produits :

$$\Delta H_r^\ominus = \Sigma \Delta H_f^\ominus(\text{produits}) - \Sigma \Delta H_f^\ominus(\text{réactifs})$$



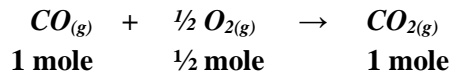
- |  |  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\Delta H_f^\ominus(\text{CO}) = -111 \text{ kJ/mol}</math></li> <li>▪ <math>\Delta H_f^\ominus(\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ/mol}</math></li> <li>▪ <math>\Delta H_f^\ominus(\text{O}) = 0 \text{ kJ/mol}</math></li> </ul> | <p style="text-align: center;"><i>N.B. Les valeurs de <math>\Delta H_f^\ominus</math> sont mesurées par calorimétrie et existent dans des tables</i></p> |
|--|--|

$$\Delta H_r^\ominus = \Delta H_f^\ominus(\text{CO}_2) - [\Delta H_f^\ominus(\text{CO}) + \Delta H_f^\ominus(\text{O})] = (-394) - [(-111) + 0]$$

<b><math>\Delta H_r^\ominus = -283 \text{ kJ/mol}</math> La réaction est exothermique</b>
---

**b. L'entropie (S):** est un indice du désordre qui règne dans un système donné. La différence d'entropie ( $\Delta S$ ), exprimée en J/mol, peut être calculée comme suit :

$$\Delta S^\ominus = \Sigma \Delta S^\ominus(\text{produits}) - \Sigma \Delta S^\ominus(\text{réactifs})$$



- $S^\ominus_{(\text{CO})} = 198 \text{ J/mol}$
- $S^\ominus_{(\text{O}_2)} = 205 \text{ J/mol}$
- $S^\ominus_{(\text{CO}_2)} = 214 \text{ J/mol}$

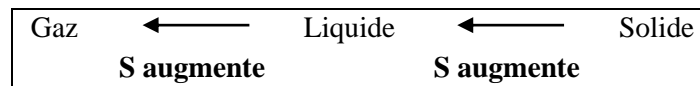
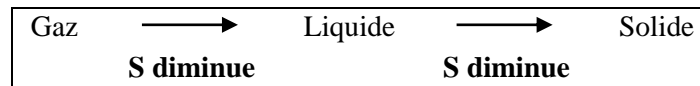
*N.B. Les valeurs de  $S^\ominus$  existent dans des tables*

$$\Delta S^\ominus = S^\ominus_{(\text{CO}_2)} - [S^\ominus_{(\text{CO})} + \frac{1}{2} S^\ominus_{(\text{O}_2)}] = (214) - [198 + \frac{1}{2} (205)]$$

$$\Delta S^\ominus = -86 \text{ J/mol}$$

Dans la réaction de formation du  $\text{CO}_2$  il y a une baisse d'entropie (-86 J/mol) ce qui concorde avec la baisse d'une demi ( $\frac{1}{2}$ ) mole de gaz (1.5 mole de réactif / 1 mole de produit).

- En général, l'entropie d'un gaz est supérieure à celle d'un liquide qui est supérieure à celle d'un solide. Les transitions d'états de phase d'un système renseignent sur le degré d'entropie :



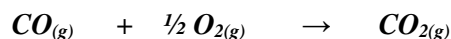
**c. L'énergie libre de Gibbs (G) :** l'enthalpie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) permet de déterminer la faisabilité thermodynamique de la réaction en combinant les données d'enthalpie de réaction et d'entropie comme suit :

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus_r - T \Delta S^\ominus \quad \text{où } T : \text{température en kelvin}$$

- Si  $\Delta G$  est négative : la réaction est spontanée ;
- Si  $\Delta G$  est positive : la réaction est non spontanée ;
- La spontanéité d'une réaction chimique dépend de la température.

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Réaction
Négative	Positive	Toujours négative	Spontanée
Positive	Négative	Toujours positive	Non spontanée
Positive	Positive	Négative quand $T^\circ$ très élevée	Spontanée à $T^\circ$ élevée
Négative	Négative	Négative quand $T^\circ$ basse	Spontanée à $T^\circ$ basse

Ex. réaction de combustion du monoxyde de carbone à température ambiante (298 K) :



$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus_r - T \Delta S^\ominus$$

$$\Delta G^\ominus = (-283) - [(298) (-0.086)]$$

$$\Delta G^\ominus = -257 \text{ kJ/mol} \quad \text{La réaction est spontanée}$$

**B. Facteurs cinétiques :**

**a. Cinétique et énergie d'activation :** les réactions chimiques peuvent être spontanées, mais très lentes.

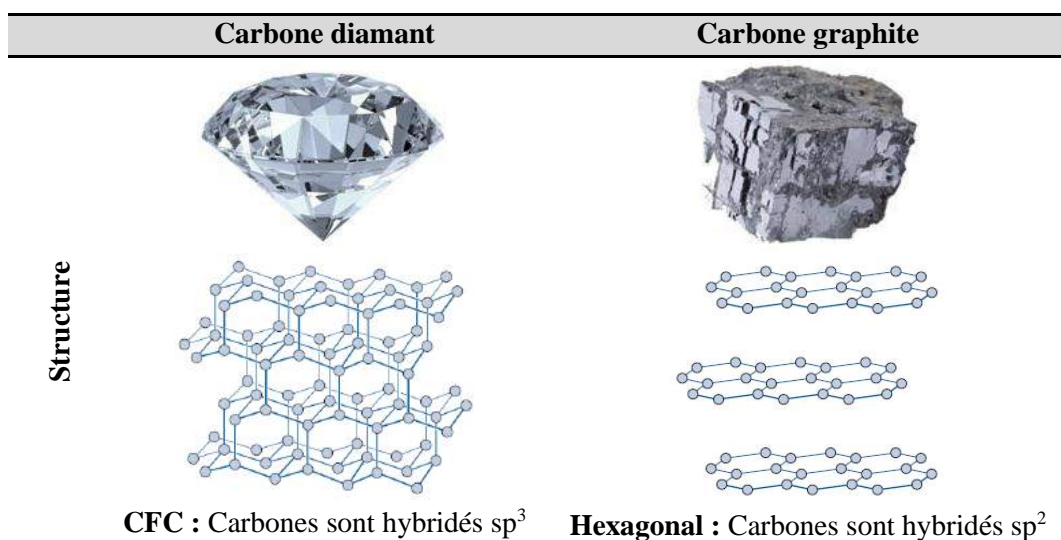
*Exemple : la transformation du carbone diamant en carbone graphite :*



Au regard de l'enthalpie libre de Gibbs (- 3 kJ/mol), le diamant devrait se transformer en graphite. Cela dit, ses transformations ne sont pas observables à notre échelle de temps.

**Explication :** la transformation du diamant en graphite nécessite un apport d'énergie suffisant pour briser les liaisons carbone-carbone de la structure CFC du diamant. Les atomes de carbone peuvent ensuite se réarranger en structure hexagonale de graphite.

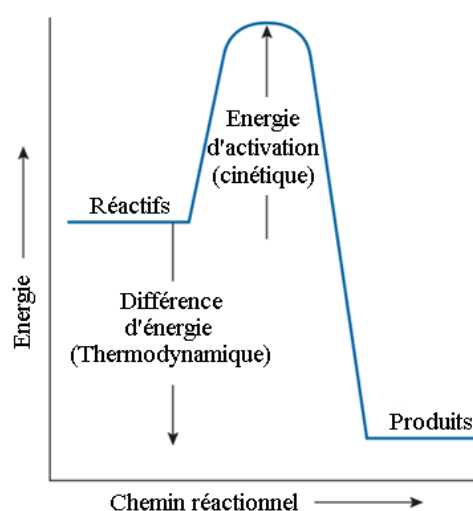
L'énergie libérée lors de la formation des liaisons du carbone graphite étant supérieure à celle de la rupture des liaisons du carbone diamant, le bilan  $\Delta G^{\circ}$  est négatif.



L'énergie nécessaire à cette transformation est appelée **énergie d'activation (Ea)**.

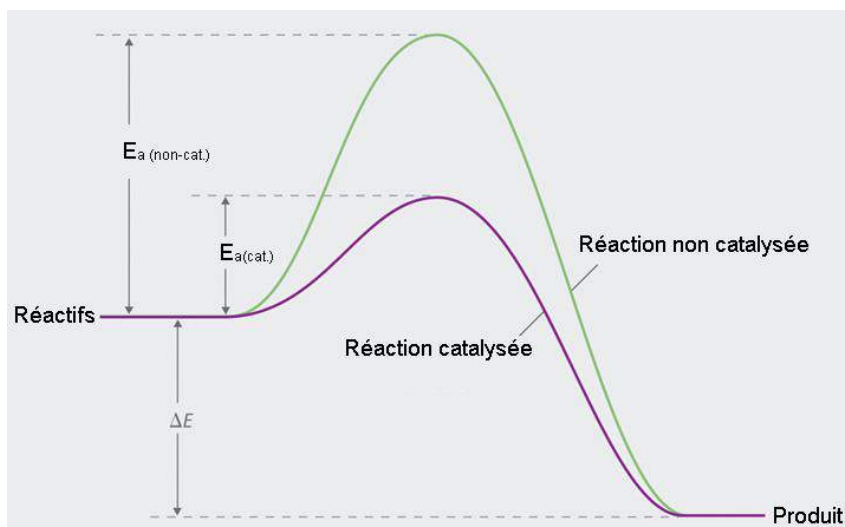
**Définition :** *barrière énergétique impliquée dans le chemin réactionnel conduisant à la formation d'un composé à partir des réactifs.*

- Le diamant est **thermodynamiquement instable** par rapport au graphite, mais il est **cinétiquement stable** au regard de l'énergie d'activation.
- L'énergie d'activation peut être apportée par : chauffage, électricité, rayonnement, etc.
- L'énergie d'activation peut être diminuée en présence d'un catalyseur.



**b. La catalyse :**

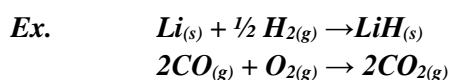
- **Définition d'un catalyseur** : corps qui accélère une réaction chimique sans subir lui-même de modifications permanentes. Il **participe** à la réaction, mais il est **régénéré** vers la fin de celle-ci.
- Il existe deux types de catalyse :
  - **Homogène** : le catalyseur et les réactifs existent **dans la même phase** (ex. liquide/liquide) ;
  - **Hétérogène** : le catalyseur et les réactifs existent **dans deux phases différentes** (ex. solide/liquide).
- Le mécanisme d'une réaction (chemin réactionnel) catalysée est **différent** de celui de la réaction non-catalysée. Le catalyseur permet de **détourner** la barrière énergétique et la réaction globale, lente, est remplacée par plusieurs réactions rapides.

**V.2. LES REACTIONS EN CHIMIE INORGANIQUE :**

Les réactions des substances inorganiques et les méthodes utilisées dans leurs synthèses sont très variées. On en dénombre 4 catégories principales : *Réaction de combinaison, réaction de décomposition, réaction de déplacement simple et réaction de déplacement double.*

**A. Réaction de combinaison (synthèse) :** de type :  $A + B \rightarrow AB$ 

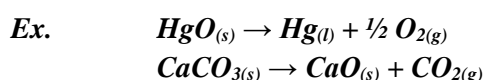
Deux (ou plusieurs) éléments ou composés se combinent pour former un seul composé.



- N.B.**
- La combinaison peut nécessiter un **amorçage** (Température, étincelle, lumière) ou un **catalyseur**
  - Les réactions d'addition sont des réactions de combinaison au regard d'un des réactifs

**B. Réaction de décomposition (analyse) :** de type :  $AB \rightarrow A + B$ 

Réaction inverse de la combinaison. Un composé produit au moins deux éléments ou deux composés plus simples.



La décomposition peut nécessiter un **chauffage** (thermolyse ou pyrolyse), **électricité** (électrolyse), **lumière** (photolyse), etc.

**N.B.** Une réaction de décomposition réversible est dite « **dissociation** » : *Ex.*  $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$

