

Chapitre IV

Introduction à la Chimie minérale

Enseignant : Ismail DAOUD

4. Éléments du groupe principal

4.1. Hydrogène

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers et le troisième dans la croûte terrestre. La forme stable de l'hydrogène est le dihydrogène, H_2 , qui n'est présent que sous forme de traces dans la troposphère (0,5 ppm). Le dihydrogène peut être produit naturellement comme produit de fermentation ou comme sous-produit de la biosynthèse de l'ammoniac. La configuration électronique de l'hydrogène, $1s^1$, est similaire aux configurations électroniques de valence des métaux alcalins (ns^1). L'élément existe principalement sous trois formes isotopiques : l'hydrogène léger ou protium (1H), le deutérium (2H ou D) et le tritium (3H ou T).

Les propriétés de l'hydrogène sont très diverses, et il peut être une base forte de Lewis, avec l'ion hydruure H^- , ou un acide fort de Lewis, avec le proton H^+ . Ses propriétés chimiques sont riches et variées, et il peut former des composés chimiques avec pratiquement tous les autres éléments. On peut regrouper les composés de l'hydrogène en trois classes principales : les hydrures covalents (formés avec des éléments du bloc p, comme CH_4 , NH_3 ou H_2O) ; les hydrures ioniques (formés avec les éléments les plus électropositifs, comme LiH ou CaH_2) ; les hydrures interstitiels des métaux de transition (formés avec les de nombreux éléments du bloc d et f).

4.2. Métaux alcalins

Les métaux alcalins sont les éléments chimiques de la première colonne du tableau périodique des éléments, sauf un. Le lithium (Li), le sodium (Na), le potassium (K), le rubidium (Rb), le césium (Cs) et le francium (Fr) font ainsi partie de cette famille, mais pas l'hydrogène. Aucun des éléments du groupe n'existe à l'état d'élément pur dans la nature, on ne les retrouve que sous la forme de composés.

De tous les groupes du tableau périodique, les alcalins montrent de façon claire l'effet de l'augmentation de la taille et de la masse sur les propriétés chimiques et physiques. Ainsi, la réactivité des métaux alcalins augmente avec le numéro atomique (Z). Ceci est principalement relié au fait qu'ils peuvent facilement perdre leur unique électron situé sur la couche de valence et former ainsi des cations chargés $+1$, la configuration électronique du cation rejoignant celle des gaz rares. L'énergie d'ionisation diminue lorsque l'on descend dans le

groupe, et il est donc de plus en plus facile d'éliminer l'électron de valence quand Z augmente, cet électron pouvant participer à des réactions chimiques.

Les métaux alcalins ont tendance à former presque exclusivement des liaisons ioniques avec des éléments non métalliques et halogènes. On les retrouve donc principalement sous forme de sels ou d'oxydes.

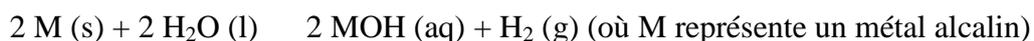
4.3. Métaux alcalino-terreux

Les métaux alcalino-terreux sont les éléments chimiques de la deuxième colonne du tableau périodique des éléments. Le beryllium (Be), le magnésium (Mg), le calcium (Ca), le strontium (Sr), le barium (Ba) et le radium (Ra) font donc partie de cette famille. Tous ces éléments sont de couleur argentée sous leur forme métallique. Le modèle ionique s'applique généralement pour décrire les liaisons dans les composés chimiques des alcalino-terreux. Par certains aspects le beryllium s'apparente à un métalloïde avec un certain degré de covalence dans ses liaisons avec d'autres éléments. Du fait de la facilité avec laquelle les atomes de ces éléments perdent leurs deux électrons de valence, le degré d'oxydation des alcalino-terreux dans les composés chimiques est +2. Ce sont des réducteurs puissants, mais néanmoins plus faibles que les alcalins.

4.4. Les métaux

La réduction chimique des cations alcalins pour obtenir la forme métallique est difficile, et la méthode de préparation la plus communément employée pour leur préparation est l'électrolyse des sels fondus du composé chloré. Les métaux alcalins sont très réducteurs, et la réactivité augmente lorsque le numéro atomique augmente ; le dioxygène, le dichlore et le dihydrogène peuvent ainsi être réduits facilement. La forme métallique des alcalins doit être conservée dans l'huile afin d'éviter toute réaction avec le dioxygène.

Ils réagissent aussi violemment avec l'eau pour former du dihydrogène et des hydroxydes alcalins. Le lithium est le moins réactif en présence d'eau, alors que le sodium réagit violemment, le potassium s'enflamme et le rubidium et le césium explosent.



Les métaux alcalins sont solubles dans l'ammoniac liquide et donnent une intense coloration bleue à la solution. Ces solutions sont conductrices, et la couleur et ces propriétés conductrices sont expliquées par la solvation de l'électron de valence du métal. Dans de l'ammoniac pur, le temps de vie de l'électron solvaté peut être assez long (de l'ordre de 1 % de

décomposition par jour). Ces solutions sont communément utilisées pour préparer divers composés organiques et inorganiques.

4.5. Les halogènes

Les métaux alcalins font partie des éléments les plus électropositifs du tableau périodique, et tendent à former des liaisons ioniques avec les éléments les plus électronégatifs, les halogènes, pour former des sels. Lorsque l'on descend dans le groupe, l'enthalpie de formation devient moins négative pour les fluorures, mais plus négative pour les chlorures, bromures et iodures.

4.6. Les oxydes et hydroxydes

Les métaux alcalins réagissent violemment avec le dioxygène pour former selon les conditions expérimentales des oxydes (M_2O), des peroxydes (M_2O_2) ou des superoxydes (MO_2). Ces différentes variétés d'oxydes réagissent avec l'eau pour donner le cation M^+ et l'ion hydroxyde par une réaction acido-basique de Lewis.

Les hydroxydes alcalins sont incolores et transparents. Ils réagissent avec l'eau pour former l'anion hydroxyde et avec le dioxyde de carbone CO_2 pour former l'anion carbonate CO_3^{2-} . Le procédé chlore-alcali permet de produire industriellement l'hydroxyde de sodium NaOH utilisé comme réactif par l'industrie chimique et dans la préparation d'autres composés inorganiques.

4.7. Les complexes de coordination

La stabilité des complexes de coordination diminue selon la séquence $Li > Na > K > Rb > Cs$. Le lithium et le sodium sont des acides de Lewis durs et forment des interactions coulombiennes avec des bases de Lewis dures, comme des ligands oxygénés ou azotés.

4.8. Les composés organométalliques

Les composés organométalliques de métaux alcalins réagissent rapidement avec l'eau et sont pyrophoriques. Le groupe des organolithiens est le plus important de tous les composés organométalliques du groupe 1, et les organolithiens sont utilisés en synthèse organique comme nucléophiles. Les alkyllithiums sont aussi utilisés dans l'industrie pour la polymérisation des alcènes pour fabriquer le caoutchouc synthétique. Un grand nombre de composés organoalcalins peuvent être préparés en combinant des métaux alcalins avec divers

non-métaux. Ces composés sont des bases fortes, et ont d'importantes applications en chimie de synthèse, notamment pour la préparation de composés organométalliques.

4.9. Groupe 13

Les éléments du groupe 13 sont les éléments chimiques de la treizième colonne du tableau périodique des éléments. Le bore (B), l'aluminium (Al), le gallium (Ga), l'indium (In) et le thallium (Tl) font donc partie de cette famille et ces éléments ont diverses propriétés chimiques et physiques.

On peut considérer que le bore est à part dans cette famille car il peut former des composés de type cluster ou des composés polymériques impliquant des atomes d'hydrogène, des métaux et du carbone. Le caractère métallique des éléments augmente lorsque l'on descend dans la colonne du fait de l'augmentation du rayon ionique et de la diminution de l'énergie d'ionisation. Il en résulte que le caractère covalent des liaisons des composés du groupe 13 diminue du bore au thallium, et que donc le caractère ionique des liaisons augmente. Tous ces éléments peuvent former des hydrures, des oxydes et des halogénures à l'état d'oxydation +3. L'état +1 devient stable en descendant dans la colonne, plus particulièrement avec le thallium.

4.10. Groupe 14

Le carbone (C), le silicium (Si), le germanium (Ge), l'étain (Sn) et le plomb (Pb) sont des éléments de la 14e colonne du tableau périodique. Les propriétés physico-chimiques de ces éléments varient fortement, le carbone étant considéré comme un non-métal, de même que le silicium, le germanium étant un métalloïde et l'étain et le plomb se rangeant dans la famille des métaux.

Cette discontinuité dans la colonne peut être comprise en regardant l'augmentation du rayon atomique et la diminution de l'énergie d'ionisation lorsque l'on passe du carbone au plomb.

La chimie du carbone est principalement développée dans la chimie organique.

4.11. Groupe 15

Les éléments du groupe 15, ou *pnictogènes*, sont les éléments chimiques de la quinzième colonne du tableau périodique des éléments. L'azote (N), le phosphore (P), l'arsenic (As), l'antimoine (Sb) et le bismuth (Bi) font donc partie de cette famille. Les propriétés chimiques des éléments du groupe 15 varient fortement, et notamment entre l'azote et ses congénères car celui-ci possède généralement une coordinence plus faible et est le seul à exister sous forme

de molécule diatomique gazeuse dans les conditions normales de température et de pression. Les propriétés de ces éléments sont donc plus difficiles à rationaliser en termes de rayons atomiques et de configurations électroniques. Bien que trouvé communément avec le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, l'état d'oxydation +5 ne peut être atteint pour l'azote qu'avec l'oxygène et le fluor. Pour le bismuth c'est l'état d'oxydation +3 qui est le plus stable.

4.12. Gaz nobles

Les gaz nobles sont les éléments chimiques de la dix-huitième colonne du tableau périodique des éléments. L'hélium (He), le néon (Ne), l'argon (Ar), le krypton (Kr), le xénon (Xe) et le radon (Rn) font donc partie de cette famille, et existent à l'état naturel sous forme de gaz monoatomiques. Ils forment une famille d'éléments *a priori* très peu réactifs car, ayant une couche de valence complète, ils n'ont aucun électron de valence pour former une liaison chimique. Il en découle que ces éléments ont une énergie d'ionisation élevée et une affinité électronique pratiquement nulle.

Du fait de cette faible réactivité, peu de composés inorganiques ont pu être caractérisés jusqu'à présent.

5. Catalyse

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction sans être lui-même consommé. Les catalyseurs sont largement utilisés dans la nature, dans l'industrie et dans les laboratoires. Les catalyseurs jouent aussi un rôle dans la dépollution, comme dans le cas des pots catalytiques des véhicules, ou dans l'amélioration des processus industriels.

Deux types de catalyse peuvent être envisagés : homogène ou hétérogène. Dans le cas de la catalyse homogène, le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase, alors que dans le cas de la catalyse hétérogène, le catalyseur se trouve dans une autre phase que les réactifs et les produits de la réaction catalysée. Les réactions pouvant être catalysées en phase hétérogène sont par exemple l'hydrogénation, la synthèse de l'ammoniac ou la conversion du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en hydrocarbures.

6. Chimie inorganique des systèmes biologiques

La chimie bioinorganique s'intéresse à l'étude des espèces métalliques dans les systèmes biologiques. Les organismes vivants exploitent les propriétés chimiques et biologiques liées aux interactions entre les ions métalliques et les ligands biologiques de façons très variées,

notamment concernant la catalyse enzymatique, la signalisation cellulaire ou la régulation de l'expression des gènes.

6.1. Transport

La fixation, le transport et l'utilisation de la molécule de dioxygène O_2 chez les organismes vivants sont assurés par des métalloprotéines possédant des cofacteurs inorganiques. Chez la plupart des animaux et plantes l'hémoglobine capte le dioxygène dans les poumons (ou dans les branchies) et le transporte vers les tissus où son stockage est assuré par la myoglobine.

Le flux d'ions K^+ et Na^+ à travers les membranes est assuré par des canaux ioniques. Ces canaux sont des protéines membranaires et sont responsables de la conduction électrique dans le système nerveux et fonctionnent de manière passive. La pompe sodium-potassium est une protéine transmembranaire qui utilise la dégradation de l'adénosine triphosphate (ATP) en adénosine diphosphate (ADP) pour contrôler la concentration en ion K^+ et Na^+ à l'intérieur et à l'extérieur de la cellule. Cette protéine joue rôle essentiel dans le maintien du potentiel électrochimique de membrane.

L'assimilation du fer par les organismes est difficile du fait de l'insolubilité du $Fe(III)$, qui est l'état d'oxydation stable trouvé dans la plupart des minéraux. L'évolution a développé des systèmes chimiques complexes pour la capture et la régulation du fer dans l'organisme.

6.2. Transfert électronique

Trois types de métalloprotéines peuvent être identifiés pour les transferts électroniques dans les systèmes biologiques.

Les cytochromes sont des hémoprotéines impliquées dans le transfert des électrons dans la chaîne respiratoire mitochondriale et sont constitués d'une porphyrine complexée avec des cations métalliques de fer ou de cuivre.

Les protéines fer-soufre possèdent des clusters fer-soufre dans leur structure et participent aussi à des réactions d'oxydo-réduction de la chaîne respiratoire.

Le troisième type de protéine est la famille des protéines bleues à cuivre, dont fait partie la plastocyanine qui intervient lors de la photosynthèse. Il faut aussi noter que les transferts d'électrons dans les protéines sont couplés à des processus chimiques comme des transferts d'ions, et notamment des transferts de protons.

6.3. Processus catalytiques

Les enzymes assurent la catalyse dans les systèmes biologiques en contrôlant non seulement la vitesse de la réaction, mais aussi en favorisant certaines géométries au niveau de leur état de transition grâce à la structure tertiaire de la chaîne polypeptidique. La catalyse enzymatique est indispensable aux organismes vivants pour l'accélération spécifique des réactions nécessaires à leur métabolisme et à la biosynthèse des biomolécules qui les composent. La protéine compose la structure de base des enzymes (apoenzyme), à laquelle il faut ajouter un groupement prosthétique qui peut être un ion métallique complexé ou non.

La catalyse acido-basique par les enzymes permet de produire localement des ions hydroxydes HO^- ou hydronium H_3O^+ dans des conditions de pH qui ne sont que rarement atteintes par les systèmes biologiques. Les organismes vivants utilisent de façon majoritaire le zinc pour ce type de catalyse, car c'est un métal abondant, difficilement oxydable ou réductible, qui forme des liaisons fortes avec les acides aminés, et qui peut lier des ligands exogènes comme H_2O .

6.4. Biominéralisation

Dans la nature, les organismes biologiques produisent des tissus minéralisés, comme les os, les dents ou les coquilles. La biominéralisation est le processus de production de ces minéraux inorganiques par les organismes vivants. Par exemple, le carbonate de calcium CaCO_3 , sous la forme de calcite ou aragonite, est présent dans les coquilles et les coquilles d'oeuf, le phosphate de calcium, sous la forme d'hydroxyapatite, est lui le principal composant des os et des dents, et les bactéries magnétotactiques synthétisent des cristaux d'oxydes de fer de type magnétite ou de sulfures de fer de type greigite Fe_3S_4 pour leurs propriétés magnétiques afin de s'orienter et de se déplacer le long de lignes d'un champ magnétique.