

Chimie minérale systématique II

Métaux et semi-métaux

1 L'état métallique

- 1.1 Caractéristiques des métaux
- 1.2 Les modèles de la liaison métallique
- 1.3 Les structures cristallines des métaux

2 Les métaux des colonnes principales

- 2.1 Les métaux alcalins
- 2.2 Les métaux alcalinoterreux
- 2.3 Les métaux terreux
- 2.4 Les métaux germanium, étain et plomb
- 2.5 Les métaux arsenic, antimoine et bismuth
- 2.6 Les métaux tellure et polonium

3 Les métaux de transition

- 3.1 La triade du cuivre
- 3.2 La triade du zinc
- 3.3 Les triades du scandium, titane et vanadium
- 3.4 La triade du chrome
- 3.5 La triade du manganèse
- 3.6 La famille des métaux ferreux
- 3.7 La famille des métaux platineux

4 Les terres rares

- 4.1 Les lanthanides
- 4.2 Les actinides

L'état métallique : Caractéristiques des métaux

Tableau périodique des éléments

1	2											13	14	15	16	17	18	
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	De	Rg	Uub	Uuq					
6			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
7			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Métaux

Non-métaux

Métalloïdes : B, Si, As, At
Semi-métaux : Ge, Sb, Te, Po

*Les métaux sont des solides cristallins
qui se distinguent par les propriétés suivantes :*

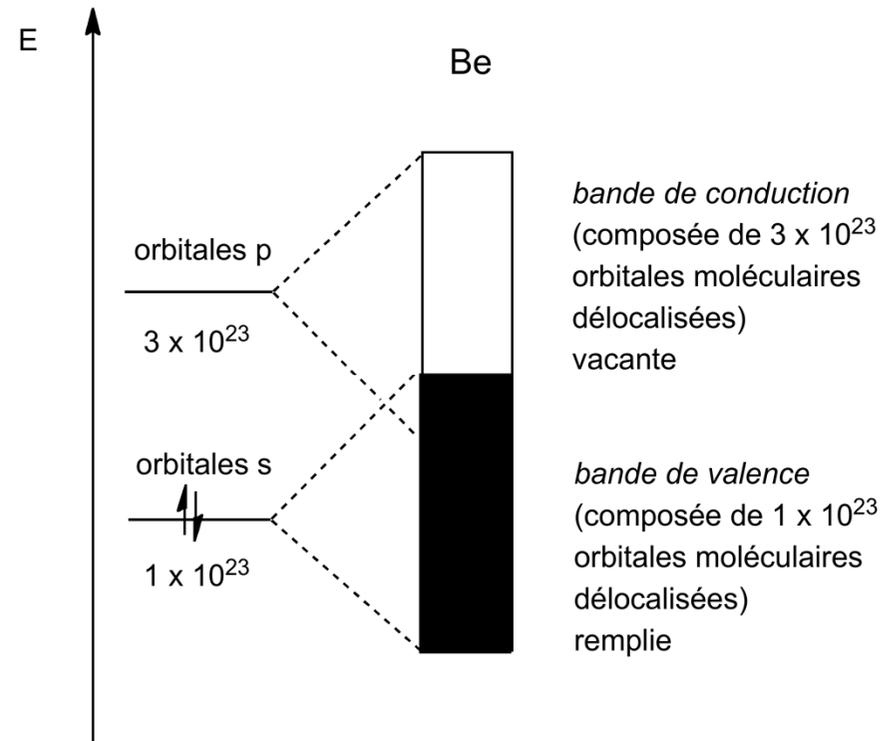
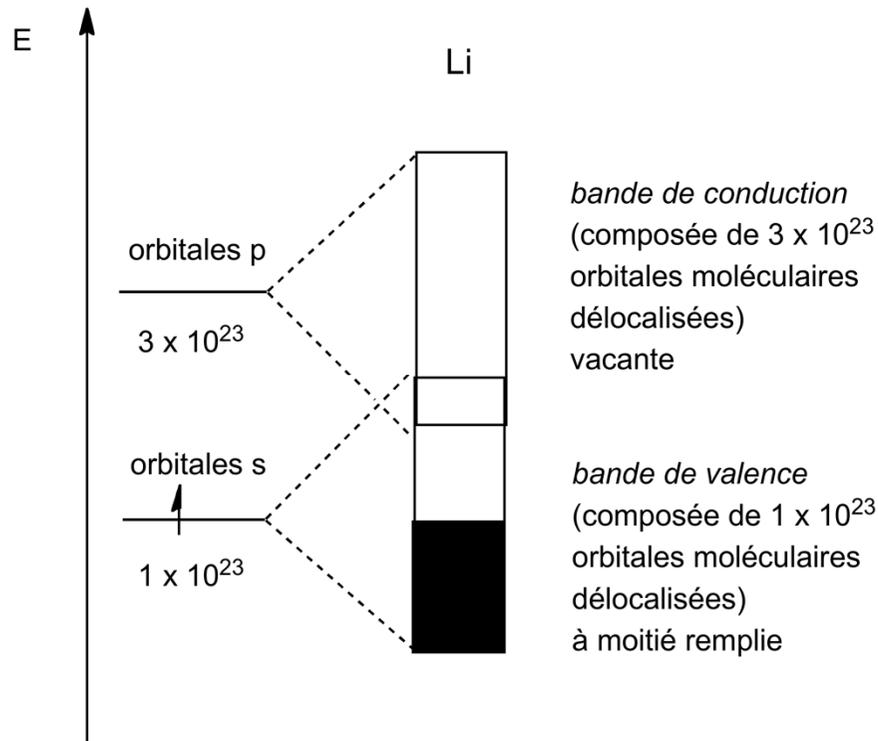
- **Conductivité thermique**
- **Conductivité électrique**
- **Ductibilité (malléabilité)**
- **Eclat métallique (surface brillante)**



Morceau de fer ultrapur polycristallin

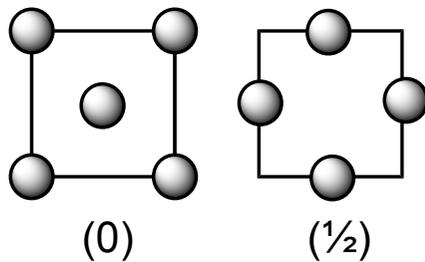
Modèle covalent de la liaison métallique : Théorie des bandes

Les cristaux métalliques sont considérés comme des molécules géantes dans lesquelles les atomes sont liés par liaisons covalentes (délocalisées).



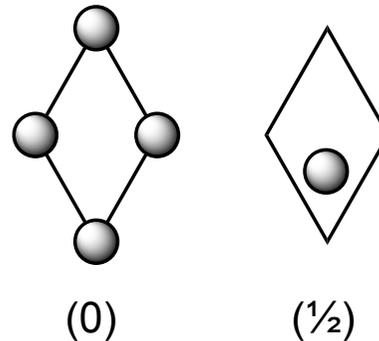
Les structures cristallines des métaux : Les trois prototypes

Prototype Au



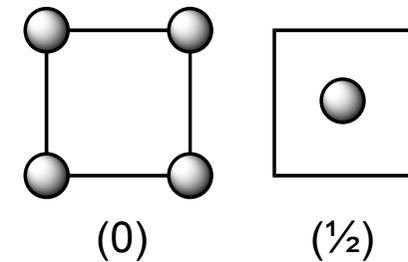
Maille cubique à faces centrées
(cubique compacte, 74%)

Prototype Mg



Maille hexagonale
(hexagonal compacte, 74%)

Prototype W



Maille cubique à corps centré
(non compacte, 68%)

Structure cristalline dans les conditions normales (20°C, 1 bar)

Prototype or : Ca, Sr, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Al, Pb

Prototype magnésium : Be, Mg, Y, La, Zr, Hf, Ru, Os, Zn, Cd, Tl

Prototype tungstène : Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe

Structure propre : Mn, Ga, In, Ge, Sn, Bi, Hg* (* liquide dans les conditions normales)

Métaux alcalins : Généralités

Les métaux alcalins englobent les éléments de la 1^{ère} colonne principale du tableau périodique. Ces éléments, très électropositifs, n'apparaissent jamais sous forme élémentaire (M) dans la nature, seulement sous forme ionique (M⁺).

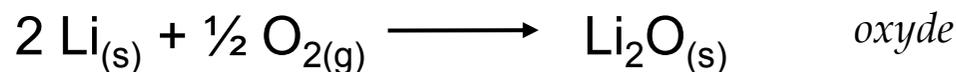
Élément chimique	Configuration électronique	Abondance terrestre	Minéraux principaux	Découverte
Li	2s ¹ (2p ⁰) (1 électrons valentiel)	1.8 · 10 ⁻³ %	LiAl(SiO ₃) ₂ (spodumène) LiAl(Si ₂ O ₅) ₂ (castor)	J. A. Arfwedson, 1817
Na	3s ¹ (3p ⁰ 3d ⁰) (1 électron valentiel)	2.27 %	NaCl (sel gemme) NaNO ₃ (caliche) Na[AlSi ₃ O ₈] (albite)	H. Davy, 1807
K	4s ¹ (4p ⁰ 4d ⁰) (1 électron valentiel)	1.84 %	KCl (sylvine) KMgCl ₃ · 6 H ₂ O (carnallite)	H. Davy, 1807
Rb	5s ¹ (5p ⁰ 5d ⁰) (1 électron valentiel)	7.8 · 10 ⁻³ %	composant minoritaire dans les minéraux de potassium	R. W. Bunsen et G. R. Kirchhoff, 1860
Cs	6s ¹ (6p ⁰ 6d ⁰) (1 électron valentiel)	2.6 · 10 ⁻⁴ %	CsAl(SiO ₃) ₂ · ½ H ₂ O (pollux)	R. W. Bunsen et G. R. Kirchhoff, 1860
Fr	7s ¹ (7p ⁰ 7d ⁰) (1 électron valentiel)	7 · 10 ⁻²² %	-	M. Perey, 1939

Les métaux alcalins : Corps simples

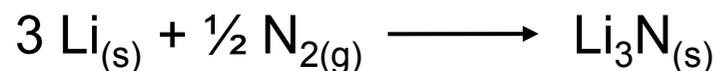
Les corps simples alcalins sont des métaux mous qui sont extrêmement réactifs. Il faut les stocker sous atmosphère inerte (N₂ ou même Ar pour Li).

Métal	P. F. [°C]	E° [V]	X
Li	180.5	- 3.03	1.0
Na	97.8	- 2.71	1.0
K	63.2	- 2.92	0.9
Rb	39.0	- 2.93	0.9
Cs	28.5	- 2.93	0.9

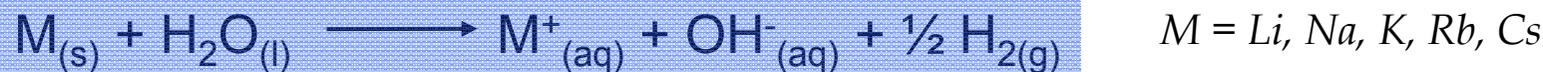
Réactivité des métaux alcalins à l'air



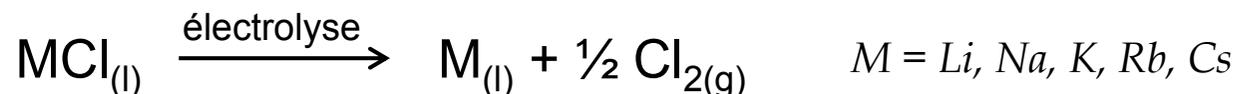
Le lithium réagit même avec l'azote :



Réactivité des métaux alcalins envers l'eau (réaction la plus caractéristique)



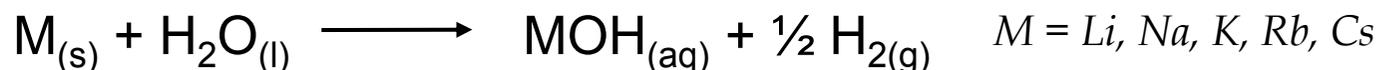
Elaboration des métaux alcalins par électrolyse des chlorures en fusion



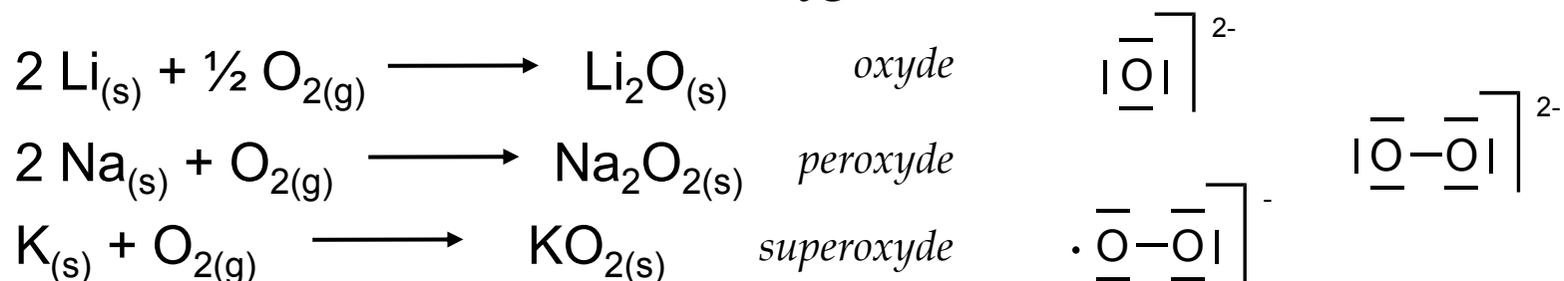
Les métaux alcalins : Oxydes et hydroxydes

Les métaux alcalins élémentaires réagissent directement avec de l'eau pour donner les hydroxydes et avec l'oxygène pour donner les composés oxygénés.

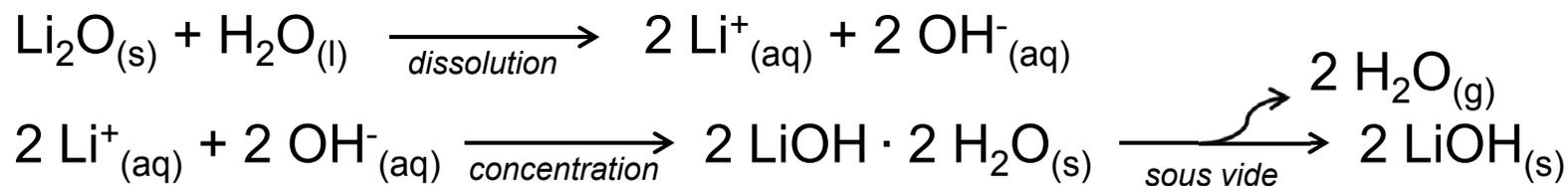
Réaction des métaux alcalins avec de l'eau



Réaction des métaux alcalins avec de l'oxygène



Relation entre oxydes et hydroxydes exemple : Li



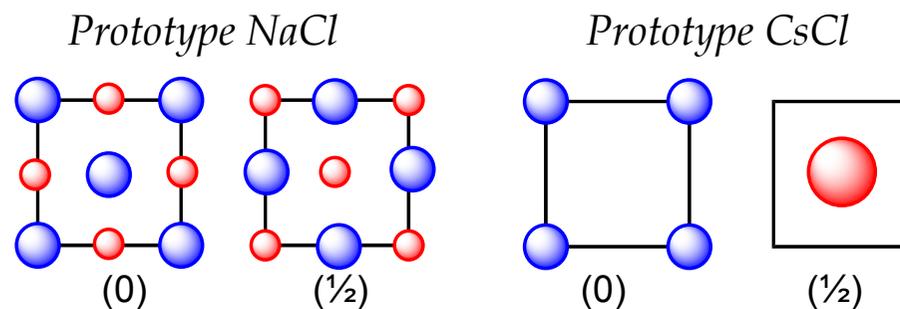
Hydroxydes importants : NaOH soude caustique KOH potasse caustique

Les métaux alcalins : Sels importants

Les sels des métaux alcalins sont des composés ioniques typiques qui sont presque tous bien solubles dans l'eau (notamment les sels de sodium).

Les chlorures

Les chlorures des métaux alcalins sont des composés ioniques. LiCl, NaCl, KCl, RbCl cristallisent avec la structure de NaCl, CsCl avec sa propre structure.



Sels extraits ou produits à l'échelle industrielle

NaCl (*sel de table*), KCl (*sylvine*), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (*soude cristalline*), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (*sel de Glauber*), NaNO_3 (*caliche*), K_2CO_3 (*potasse*), KNO_3 (*salpêtre*), Li_2CO_3 (*carbonate de lithium*)

Relation diagonale lithium - magnésium

A cause des rapports charge/rayon comparables des ions Li^+ et Mg^{2+} , les sels de lithium ressemblent dans les propriétés plus à ceux de magnésium qu'à celles de leurs homologues. Ainsi Li_2CO_3 est peu soluble dans l'eau, contrairement à Na_2CO_3 et K_2CO_3 .

Synthèse des sels alcalins

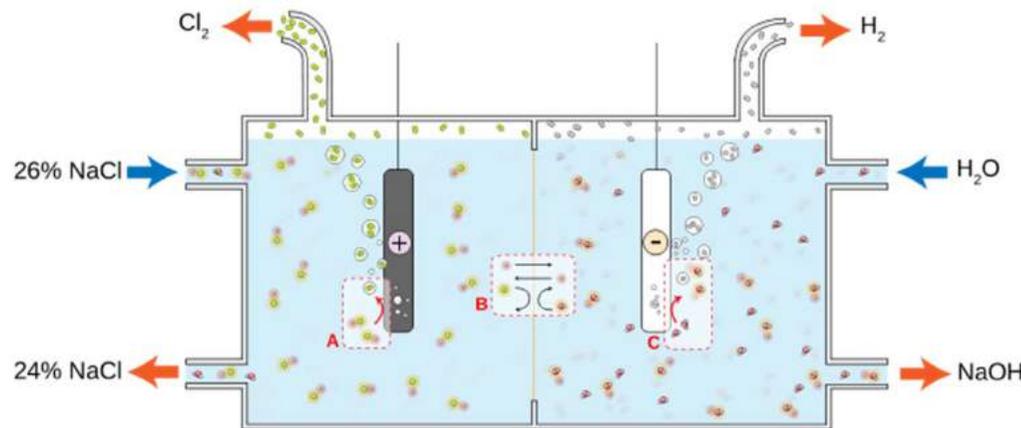
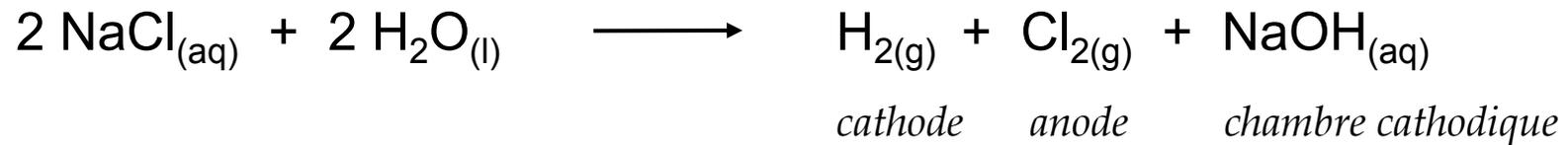
à partir des hydroxydes ou des carbonates alcalins avec de l'acide correspondant



Les métaux alcalins : Procédé chlore-alcali

Le procédé chlore-alcali permet de fabriquer à la fois les trois produits de base H_2 , Cl_2 et $NaOH$ de la production industrielle par électrolyse de saumure $NaCl/H_2O$, dont la capacité mondiale est estimée à $50 \cdot 10^6$ tonnes par an.

Processus électrochimique global

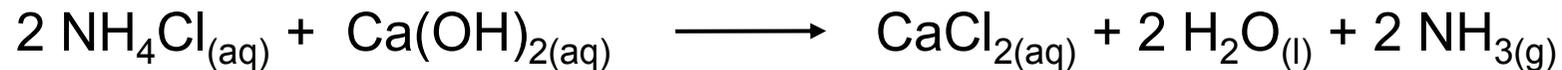
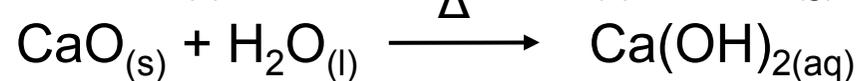
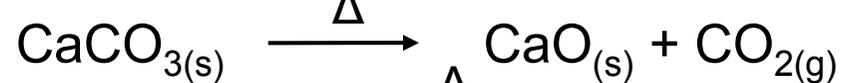
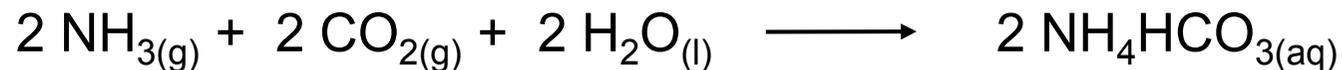


La demi-réaction $2 H^+ + 2 e^- = H_2$ se déroule à la cathode et la demi-réaction $2 Cl^- = Cl_2 + 2 e^-$ à l'anode. La membrane semiperméable permet le passage des cations Na^+ , raison pour laquelle $NaOH$ s'enrichit dans la chambre cathodique.

Les métaux alcalins : Procédé Solvay

Le procédé Solvay permet de fabriquer la soude Na_2CO_3 à partir de NaCl et de CaCO_3 . La production mondiale est estimée à $45 \cdot 10^6$ tonnes par an.

Réactions détaillées



1° Carbonatation de la solution ammoniacale, 2° Filtration de NaHCO_3 peu soluble, 3° Calcination de NaHCO_3 (200°C), 4° Calcination du calcaire (1200°C), 5° Extinction de la chaux vive, 6° Régénération de l'ammoniac à l'aide du lait de chaux (le sous-produit CaCl_2 étant valorisé comme sel de déneigement)

Métaux alcalinoterreux : Généralités

Les métaux alcalinoterreux englobent les éléments de la 2^{ème} colonne principale du tableau périodique. Ces éléments, très électropositifs, n'apparaissent jamais sous forme élémentaire (M) dans la nature, seulement sous forme ionique (M²⁺).

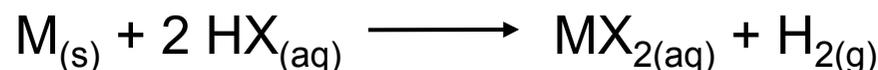
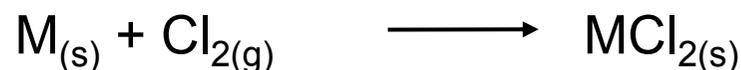
Élément	Configuration électronique	Abondance terrestre	Minéraux principaux	Découverte
Be	2s ² (2p ⁰) (2 électrons valentiels)	5.4 · 10 ⁻⁴ %	Be ₃ Al ₂ (Si ₆ O ₁₈) (béryl)	L. Vauquelin, 1794
Mg	3s ² (3p ⁰ 3d ⁰) (2 électrons valentiels)	1.94 %	CaMg(CO ₃) ₂ (dolomite) KMgCl ₃ · 6 H ₂ O (carnallite)	H. Davy, 1808
Ca	4s ² (4p ⁰ 4d ⁰) (2 électrons valentiels)	3.39 %	CaCO ₃ (calcaire) CaSO ₄ · 2 H ₂ O (gypse) CaF ₂ (fluorine)	R. W. Bunsen, 1854
Sr	5s ² (5p ⁰ 5d ⁰) (2 électrons valentiels)	1.4 · 10 ⁻² %	SrSO ₄ (célestine) SrCO ₃ (strontianite)	R. W. Bunsen, 1855
Ba	6s ² (6p ⁰ 6d ⁰) (2 électrons valentiels)	2.6 · 10 ⁻² %	BaSO ₄ (spath pesant) BaCO ₃ (whiterite)	R. W. Bunsen, 1855
Ra	7s ² (7p ⁰ 7d ⁰) (2 électrons valentiels)	9.5 · 10 ⁻¹¹ %	composant minoritaire dans la pechblende (UO ₂)	M. Curie, 1910

Les métaux alcalinoterreux : Corps simples

Les corps simples alcalins ressemblent beaucoup aux métaux alcalins, mais ils sont plus durs et un peu moins réactifs. Il faut stocker Ca, Sr et Ba sous atmosphère inerte (N₂), contrairement à Be et Mg qui sont passivés à l'air.

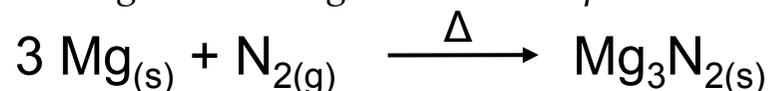
Métal	P. F. [°C]	E° [V]	X
Be	1287	- 1.85	1.5
Mg	649	- 2.37	1.2
Ca	839	- 2.87	1.0
Sr	768	- 2.89	1.0
Ba	727	- 2.91	0.9

Réactivité des métaux alcalinoterreux



$M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba$; $X = F, Cl, Br, I$,

Le magnésium réagit à haute température avec l'azote :



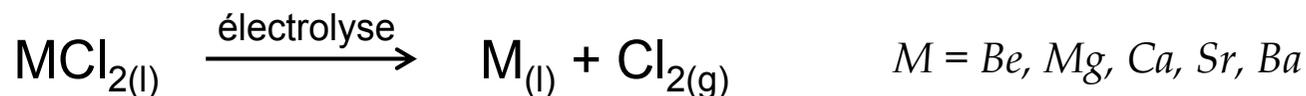
Passivation de Be et Mg : Formation d'une couche protectrice de M(OH)₂

Réactivité envers l'eau (réaction la plus caractéristique)



$M = Ca, Sr, Ba$
(Be et Mg passivés)

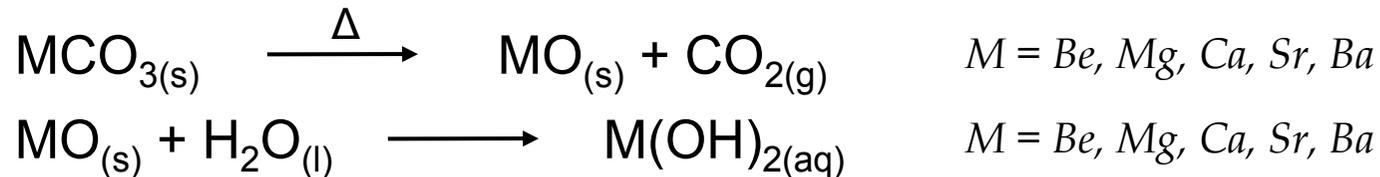
Elaboration des métaux par électrolyse des chlorures en fusion



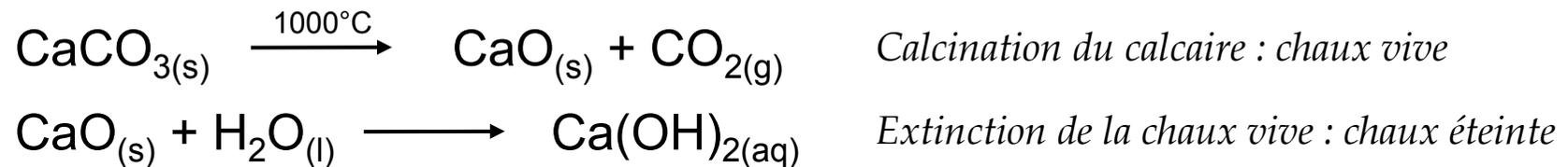
Les métaux alcalinoterreux : Oxydes et hydroxydes

Les oxydes alcalinoterreux sont accessibles par décomposition thermique des carbonates correspondants, et les hydroxydes alcalinoterreux par hydrolyse des oxydes ainsi obtenus.

Décomposition thermique des carbonates alcalinoterreux et hydrolyse



Chimie basée sur le calcaire comme matériau de construction



Le mortier (utilisé pour le briquetage) est un mélange de chaux éteinte, de sable et d'eau. Le durcissement du mortier est dû à la formation de calcaire suite à l'absorption du gaz carbonique.



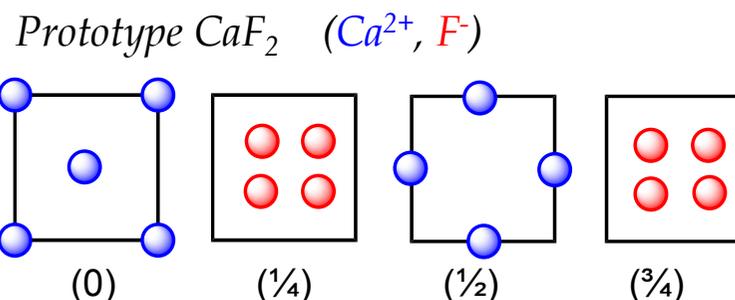
CaCO₃ est aussi utilisé en sidérurgie et pour la production de papier, d'aliments et de cosmétiques, CaO pour la fabrication de ciment et de béton et Ca(OH)₂ comme antiacide pour la neutralisation de gaz, du sol et des eaux.

Les métaux alcalinoterreux : Sels importants

Mis à part les halogénures de béryllium (qui sont des molécules covalentes), les sels des métaux alcalinoterreux sont des composés ioniques.

Les halogénures

La plupart des oxydes et sulfures alcalinoterreux MO et MS cristallisent avec la structure NaCl, tandis que la plupart des halogénures MX_2 adoptent la structure CaF_2 .



Sels extraits ou produits à l'échelle industrielle

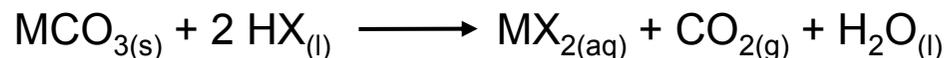
$CaCO_3$ (calcaire), $CaSO_4$ (anhydrite), $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ (gypse), $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (plâtre de Paris)
 $MgCO_3$, $MgSO_4$, $MgCl_2$ (pour la fabrication de textiles, papiers, engrais, suppléments alimentaires).
Contrairement à Ca^{2+} , Mg^{2+} et Sr^{2+} , les cations Ba^{2+} et notamment Be^{2+} sont toxiques.

Relation diagonale béryllium - aluminium

A cause des rapports charge/rayon comparables des ions Be^{2+} et Al^{3+} , les sels de béryllium ressemblent dans les propriétés plus à ceux d'aluminium qu'à celles de ses homologues. Ainsi, l'aquacomplexe $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ est acide comme $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

Synthèse des sels alcalinoterreux

à partir des carbonates alcalinoterreux avec de l'acide correspondant



Les métaux alcalinoterreux : Carbures

Les carbures alcalinoterreux sont des solides ioniques constitués de cations M^{2+} et d'anions C^{4-} , C_2^{2-} ou C_3^{4-} . Ils sont accessibles par co-fusion des corps simples correspondants.

Stoechiométries et natures anioniques

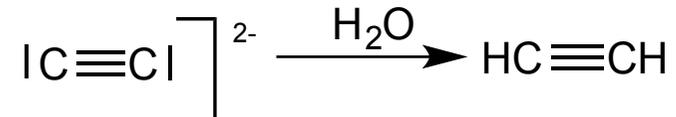
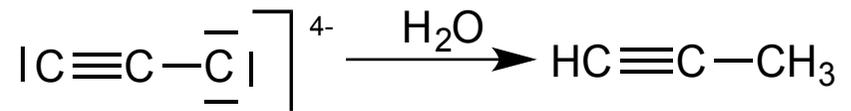
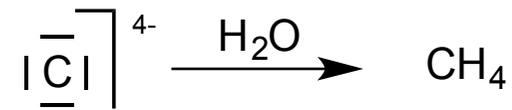
Be_2C contient l'anion C^{4-} (« méthanure »)

Mg_2C_3 contient l'anion C_3^{4-} (« propynure »)

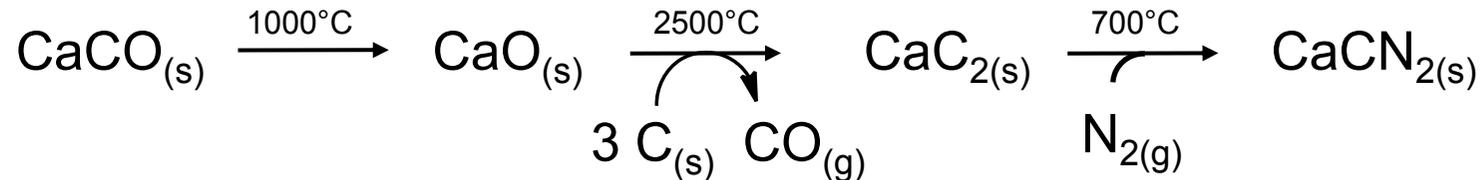
CaC_2 contient l'anion C_2^{2-} (« acétylénure »)

SrC_2 contient l'anion C_2^{2-} (« acétylénure »)

BaC_2 contient l'anion C_2^{2-} (« acétylénure »)



Production industrielle des carbure et cyanamide de calcium



Le carbure de calcium s'hydrolyse pour donner l'hydroxyde de calcium et l'acétylène (intermédiaire important de la chimie organique industrielle) et le cyanamide de calcium s'hydrolyse lentement pour donner le carbonate de calcium et de l'ammoniac (utilisation comme engrais synthétique).

Métaux terreux : Généralités

Les métaux terreux englobent les éléments de la 3^{ème} colonne principale (dénomination classique) ou de la 13^{ème} colonne (dénomination IUPAC) du tableau périodique. Ces éléments, très électropositifs, n'apparaissent jamais sous forme élémentaire dans la nature, seulement sous forme ionique.

Élément	Configuration électronique	Abondance terrestre	Minéraux principaux	Découverte
B	2s ² 2p ¹ (3 électrons valentiels)			
Al	3s ² 3p ¹ (3d ⁰) (3 électrons valentiels)	7.6 %	AlO _x (OH) _(3-2x) (bauxite) (0<x<1), Al ₂ O ₃ (alumine) Na ₃ [AlF ₆] (cryolithe)	H. C. Oersted, F. Wöhler, 1827
Ga	4s ² 4p ¹ (4d ⁰) (3 électrons valentiels)	1.4 · 10 ⁻⁵ %	composant minoritaire dans des minéraux différents	P. F. Lecoq de Boisbaudran, 1875
In	5s ² 5p ¹ (5d ⁰) (3 électrons valentiels)	1.0 · 10 ⁻⁷ %	composant minoritaire dans des minéraux différents	F. Reich, T. Richter, 1863
Tl	6s ² 6p ¹ (6d ⁰) (3 électrons valentiels)	2.9 · 10 ⁻⁷ %	composant minoritaire dans des minéraux différents	W. Crooks, C. A. Lang, 1862

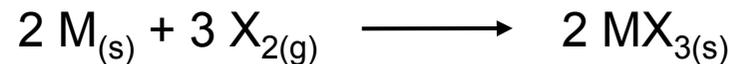
Tandis que l'aluminium forme uniquement des cations Al³⁺, les métaux terreux supérieurs forment non seulement des cations M³⁺ mais aussi des cations M⁺, ce qui représente l'état d'oxydation prédominant du thallium.

Les métaux terreux : Corps simples

Les métaux terreux manifestent une grande diversité : Tandis que l'aluminium est un métal commun avec un potentiel négatif, le thallium est un métal précieux avec un potentiel redox positif. Malgré son potentiel redox négatif, l'aluminium est inerte à l'air grâce à la passivation, phénomène qui est responsable de ses multiples emplois.

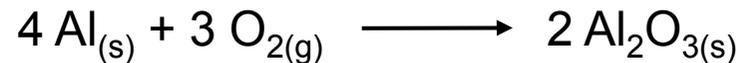
Métal	P. F. [°C]	E° [V]	X
Al	660	- 1.66	1.47
Ga	30	- 0.53	1.82
In	156	- 0.34	1.49
Tl	303	+0.72	1.47

Réactivité des métaux terreux



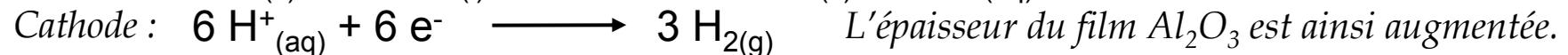
$M = Al, Ga, In, Tl$; $X = F, Cl, Br, I$

L'oxydation de Al est bloquée par la passivation :

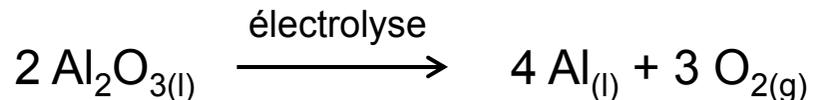


Auto-bloquage : Couche protectrice de Al_2O_3

Intensification anodique de la passivation de l'aluminium



Elaboration de l'aluminium par électrolyse de l'alumine en fusion



Fusion de Al_2O_3 (19%) et $Na_3[AlF_6]$ (81%)

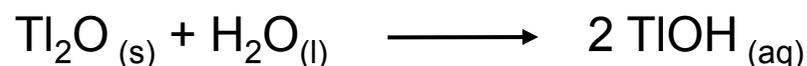
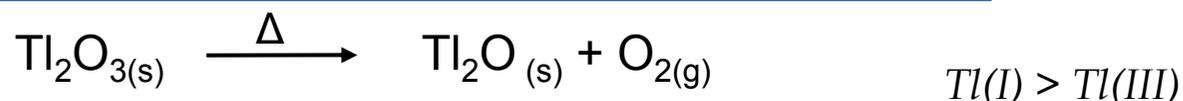
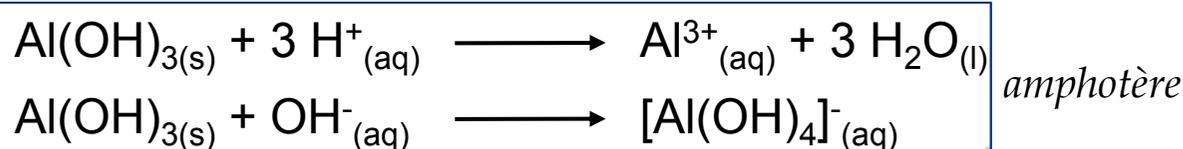
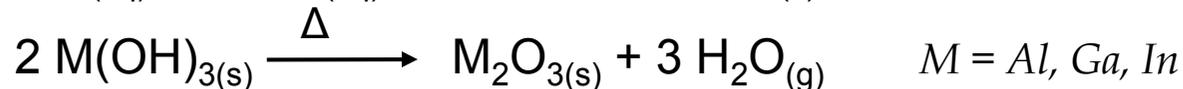
Température de bain : 950°C

Les métaux terreux : Oxydes et hydroxydes

Les hydroxydes de Al, Ga et In sont peu solubles dans l'eau et précipitent. On peut les convertir thermiquement en oxydes correspondants. L'oxyde de thallium(III) n'est pas stable.

Interrelation des oxydes et hydroxydes terreux

Oxyde	Hydroxyde
Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃
Ga ₂ O ₃	Ga(OH) ₃
In ₂ O ₃	In(OH) ₃
Tl ₂ O ₃	-
Tl ₂ O	TlOH



La propriété la plus importante de l'hydroxyde d'aluminium est son caractère amphotère: Il se dissout aussi bien dans un acide (se comportant comme base) et dans une base (se comportant comme acide).

Importance industrielle

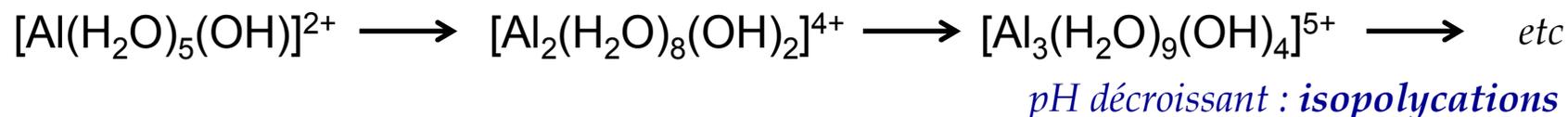
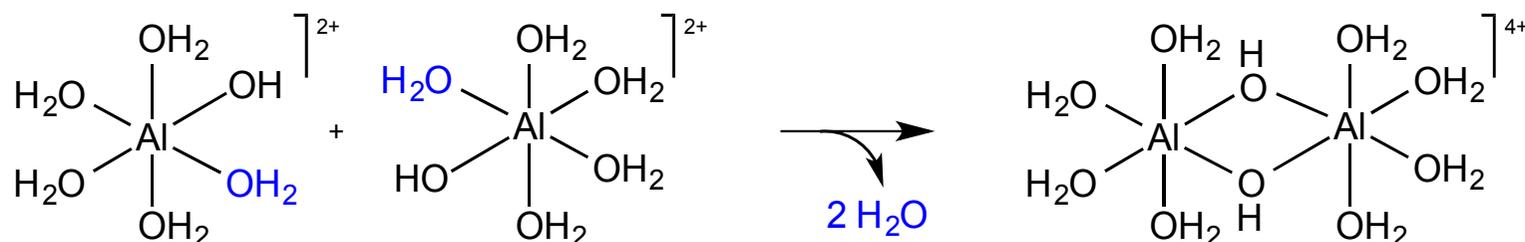
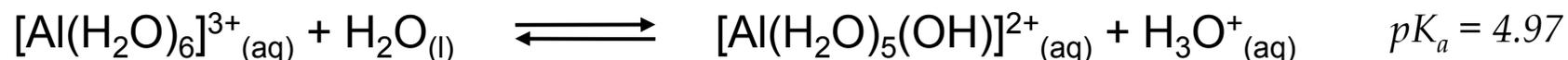
Al(OH)₃ (*gibbsite, hydrargillite*)
 AlO(OH) (*boehmite, diaspre*)
 Al₂O₃ (*alumine, corindon*)

Les oxydes et hydroxydes d'aluminium sont utilisés comme céramiques, abrasifs, supports de catalyseurs, phases chromatographiques, bases de médicaments et de cosmétiques.

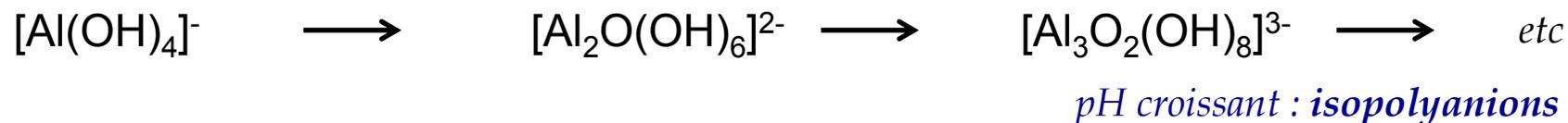
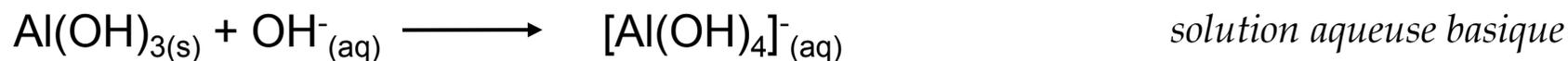
Les métaux terreux : Condensation isopolyacide

La prédominance et la diversité des minéraux à base d'aluminium et d'oxygène justifient un regard particulier sur les isopolyoxoions de l'aluminium.

Acidité et condensation



Basicité et condensation

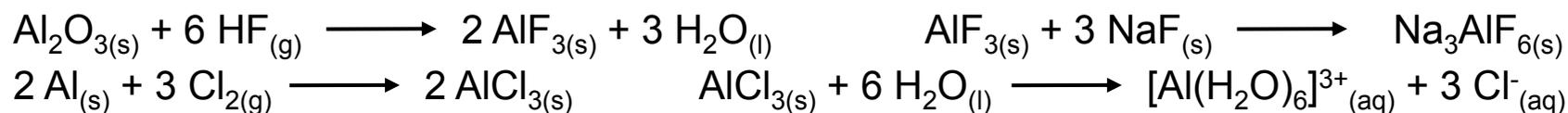


Les métaux terreux : Sels importants

Les «sels» terreux ne sont pas tous de composés ioniques, certains sont moléculaires même à l'état solide. Les cations M^{3+} sont stables comme aquacomplexes.

Les halogénures

Les halogénures anhydres des métaux terreux MX_3 sont des molécules covalentes qui se dissolvent dans l'eau pour donner des cations $[M(H_2O)_6]^{3+}$ et des anions X^- . Avec un excès de X^- , on obtient des complexes anioniques $[MX_6]^{3-}$.



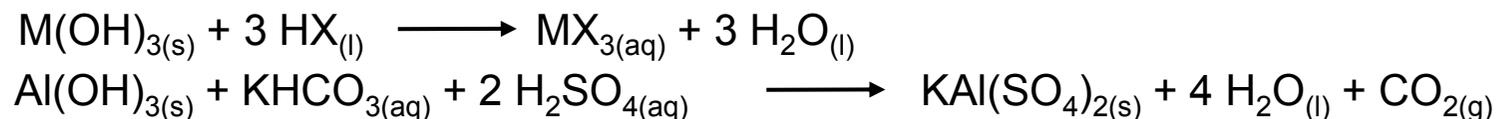
Sels extraits ou produits à l'échelle industrielle

Al_2O_3 (alumine et corindon), $Al(OH)_3$ (gibbsite et hydragillite), $AlO(OH)$ (boehmite et diaspore), $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ (alun), $Na_3[AlF_6]$ (cryolithe), $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ et $AlCl_3$, $TlAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$. Les pierres précieuses «saphir» et «rubis» sont du corindon (Al_2O_3) contaminé.

Contrairement à Al^{3+} , Ga^{3+} et In^{3+} , les cations Tl^{3+} et notamment Tl^+ sont très toxiques.

Synthèse des sels terreux aqueux et des sels doubles

à partir des hydroxydes terreux avec de l'acide correspondant



Métaux Ge, Sn et Pb : Généralités

Les éléments germanium, étain et plomb font partie de la 4^{ème} colonne principale (dénomination classique) ou de la 14^{ème} colonne (dénomination IUPAC) du tableau périodique. Ces éléments semi-métalliques à métalliques sont les homologues du non-métal carbone et du métalloïde silicium.

Élément	Configuration électronique	Abondance terrestre	Minéraux principaux	Découverte
C	2s ² 2p ² (4 électrons valentiels)			
Si	3s ² 3p ² (3d ⁰) (4 électrons valentiels)			
Ge	4s ² 4p ² (4d ⁰) (4 électrons valentiels)	5.6 · 10 ⁻⁶ %	Ag ₈ GeS ₆ (argyrodite) Cu ₆ FeGe ₂ S ₈ (germanite)	C. Winkler, 1886
Sn	5s ² 5p ² (5d ⁰) (4 électrons valentiels)	3.5 · 10 ⁻⁵ %	SnO ₂ (cassitérite) Cu ₂ FeSnS ₄ (stannite)	vers 3500 a. J.-C.
Pb	6s ² 6p ² (6d ⁰) (4 électrons valentiels)	1.8 · 10 ⁻⁵ %	PbS (galène) PbCO ₃ (cérusite)	vers 5000 a. J.C.

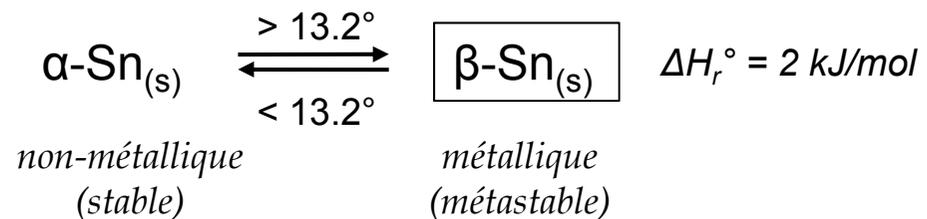
La chimie de ces métaux est caractérisée par la coexistence des états d'oxydation 4 et 2 : Tandis que le germanium préfère l'état d'oxydation 4 et le plomb l'état d'oxydation 2, l'étain accepte facilement les deux états d'oxydation 2 et 4.

Les éléments Ge, Sn et Pb : Corps simples

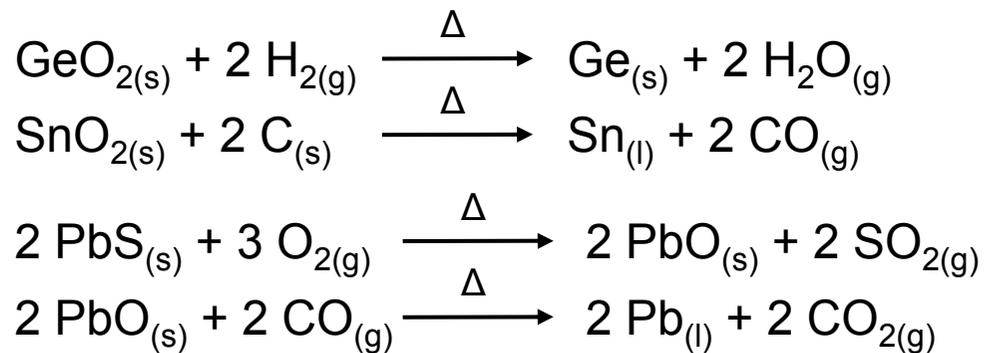
Le semi-métal germanium cristallise en réseau du diamant (maille cubique à faces centrées avec garnissage à moitié des interstices tétrédriques), tandis que le métal lourd plomb adopte la structure de l'or (maille cubique à faces centrées). L'étain est polymorphe : la phase α possède la structure du diamant et la phase β la structure de l'or. Contrairement aux homologues inférieurs, le plomb est toxique.

Métal	P. F. [°C]	E° [V]	X
Ge	945	± 0.0	2.02
Sn	232	- 0.136	1.72
Pb	327	- 0.126	1.55

Polymorphisme de l'étain



Elaboration des corps simples



Utilisation des corps simples

Germanium : électronique et technologie des semi-conducteurs

Etain : étamage (fer blanc), brasures et alliages (vaisselle décorative)

Plomb : batteries, munitions, tôles et boucliers radiologiques

Les éléments Ge, Sn et Pb : Chlorures

Les tétrachlorures MCl_4 sont des composés moléculaires, tandis que les dichlorures MCl_2 sont des composés plutôt ioniques. Pour le germanium, l'état d'oxydation prédominant est de +4, pour le plomb de +2, tandis que chez l'étain les deux états d'oxydation coexistent.

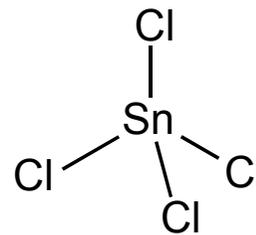
Tétrachlorure	P. F. [°C]	P. E. [°C]
$GeCl_4$	- 50	+ 83
$SnCl_4$	- 33	+ 114
$PbCl_4$	- 15	+ 150

Hydrolyse des tétrachlorures à l'air humide



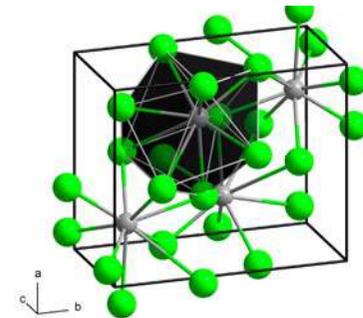
Les tétrachlorures de germanium, étain et plomb sont des liquides incolores qui fument à l'air à cause de l'hydrolyse. Les dichlorures de ces éléments sont des solides incolores.

Dichlorure	P. F. [°C]	P. E. [°C]
$GeCl_2$	+ 450	(décomposition)
$SnCl_2$	+ 247	+ 605
$PbCl_2$	+ 498	+ 954

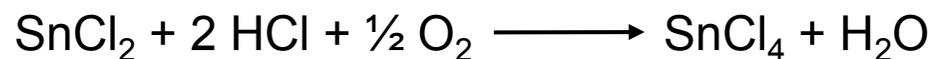


Molécule tétraédrique

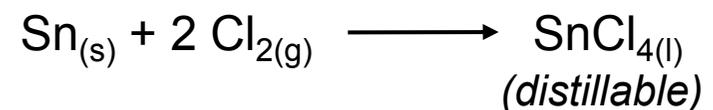
Réseau ionique de Pb^{2+} et Cl^-



Utilisation de l'étain(II) comme réducteur



Recyclage de l'étain (fer blanc)

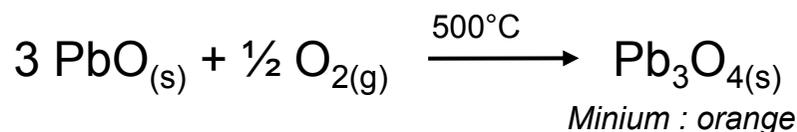
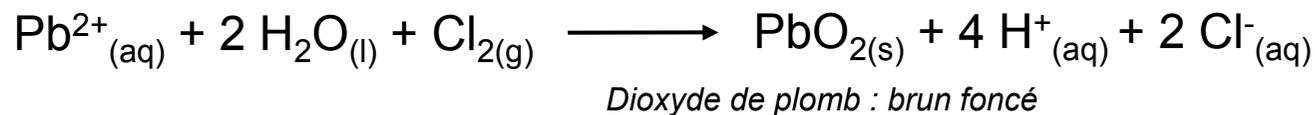
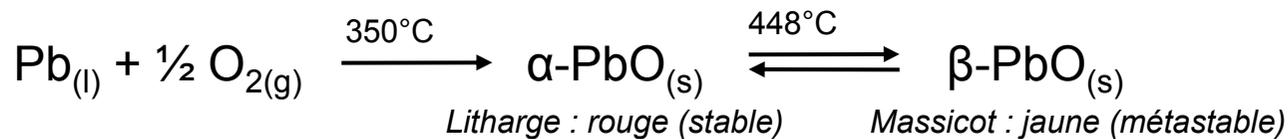


Les éléments Ge, Sn et Pb : Oxydes

Les systèmes germanium-oxygène, étain-oxygène et plomb-oxygène sont assez complexes : Mis à part l'état d'oxydation +4, l'état d'oxydation +2 est aussi réalisé chez les oxydes de ces métaux. De plus, la plupart de ces oxydes sont polymorphes (plusieurs structures cristallines différentes). Pour l'étain et le plomb, on connaît aussi un oxyde à l'état d'oxydation mixte +2 et +4.

Etat d'oxydation +4	Etat d'oxydation +2	Etat d'oxydation +2,+4
GeO ₂ (α, β, γ)	GeO	
SnO ₂ (α, β, γ)	SnO (α, β)	Sn ₃ O ₄ = Sn ^{II} ₂ [Sn ^{IV} O ₄]
PbO ₂ (α, β)	PbO (α, β)	Pb ₃ O ₄ = Pb ^{II} ₂ [Pb ^{IV} O ₄]

Les oxydes de plomb



Le minium est utilisé sous forme de suspension huileuse comme enduit de protection anticorrosif pour les surfaces d'acier.

Métaux As, Sb et Bi : Généralités

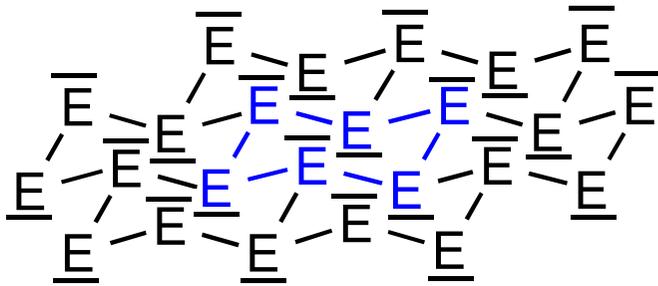
Les éléments arsenic, antimoine et bismuth font partie de la 5^{ème} colonne principale (dénomination classique) ou de la 15^{ème} colonne (dénomination IUPAC) du tableau périodique. Ces éléments semi-métalliques à métalliques sont les homologues des non-métaux azote et phosphore.

Élément	Configuration électronique	Abondance terrestre	Minéraux principaux	Découverte
N	2s ² 2p ³ (5 électrons valentiels)			
P	3s ² 3p ³ (3d ⁰) (5 électrons valentiels)			
As	4s ² 4p ³ (4d ⁰) (5 électrons valentiels)	5 · 10 ⁻⁴ %	FeAsS (arsénopyrite), As ₂ S ₃ (orpiment), As ₂ O ₃ (arsenolite), As	13 ^e - 15 ^e siècle
Sb	5s ² 5p ³ (5d ⁰) (5 électrons valentiels)	7 · 10 ⁻⁵ %	Sb ₂ S ₃ (antimonite), Sb	13 ^e - 15 ^e siècle
Bi	6s ² 6p ³ (6d ⁰) (5 électrons valentiels)	2 · 10 ⁻⁵ %	Bi ₂ S ₃ (bismuthinite) Bi ₂ O ₃ (bismite), Bi	13 ^e - 15 ^e siècle

La chimie de ces éléments est caractérisée par la coexistence des états d'oxydation 3 et 5 : L'état d'oxydation préféré des trois éléments est celui de +3, notamment pour le bismuth.

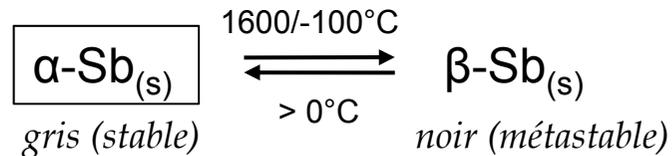
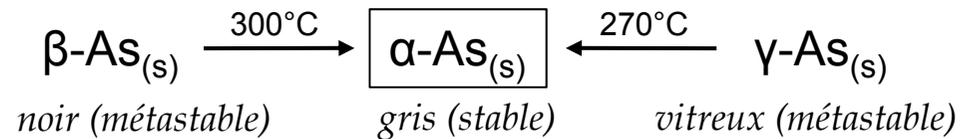
Les éléments As, Sb et Bi : Corps simples

Le métal bismuth cristallise en réseau propre (couches ondulées). Les semi-métaux arsenic et antimoine sont polymorphes, la modification α présentant le même type structural que celui du bismuth. En phase liquide et gazeuse, les trois corps simples forment des molécules tétraédriques E_4 .

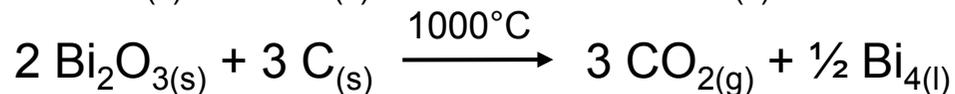
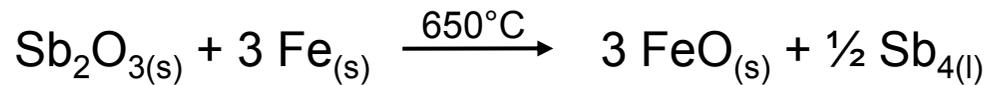
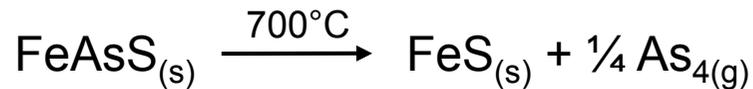


Réseau de couches ondulées:
 α -As (P.S. 616°C), α -Sb (P.F. 630°C) et Bi (P.F. 271°C)

Polymorphisme de l'arsenic et antimoine



Elaboration des corps simples



Utilisation des corps simples

Arsenic : alliages, semi-conducteurs, insecticides

Antimoine : alliages (composant durcissant)

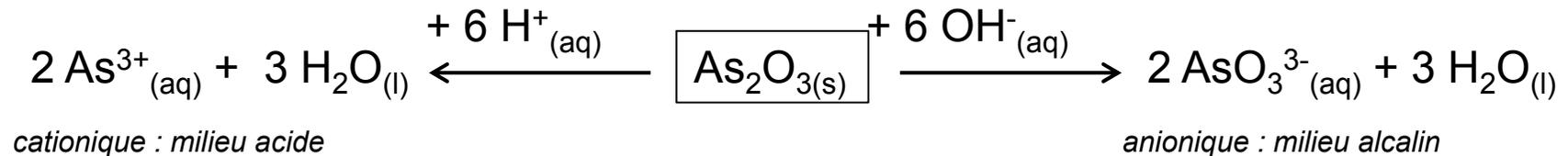
Bismuth : alliages (composant fondant)

Les éléments As, Sb et Bi : Oxydes

Les oxydes de As(III), Sb(III) et Bi(III) sont polymorphes : Tandis que les trois modifications de Bi₂O₃ sont polymères, les oxydes arsénieux et antimonieux existent dans une modification polymère (As₂O₃ et Sb₂O₃) et dans une modification dimère (As₄O₆ et Sb₄O₆). L'état d'oxydation +5 est moins important.

Oxide(+III)	Oxacide(+III)	Oxide(+V)	Oxacide(+V)
As ₂ O ₃ , As ₄ O ₆	H ₃ AsO ₃	As ₂ O ₅	H ₃ AsO ₄
Sb ₂ O ₃ , Sb ₄ O ₆	H ₃ SbO ₃	Sb ₂ O ₅	H[Sb(OH) ₆]
Bi ₂ O ₃ (α,β,γ)			« NaBiO ₃ » (sel)

Caractère amphotère de l'oxyde arsénieux

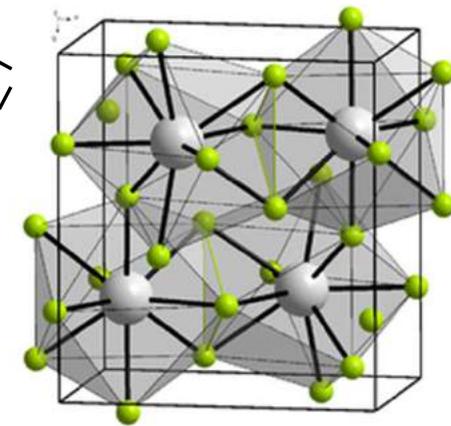
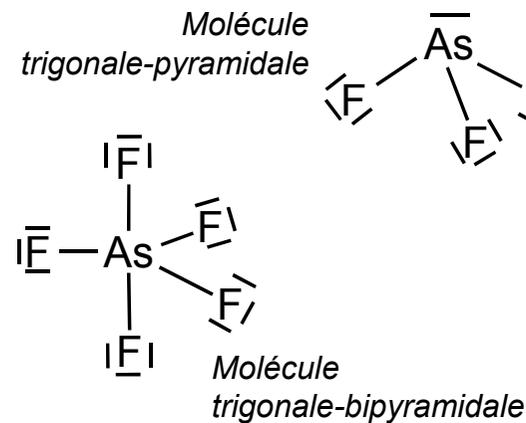


Les éléments As, Sb et Bi : Halogénures

Les hydrures AsH_3 , SbH_3 et BiH_3 présentent, en tant qu'homologues de l'ammoniac NH_3 et de la phosphine PH_3 , une structure moléculaire trigonale pyramidale, en accord avec la règle de l'octet. La même structure est adoptée par les halogénures de As(III), Sb(III) et Bi(III), à l'exception de BiF_3 qui est ionique. Les halogénures de As(V), Sb(V) et Bi(V) adoptent des structures trigonale-bipyramidale ou polymère.

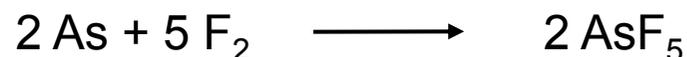
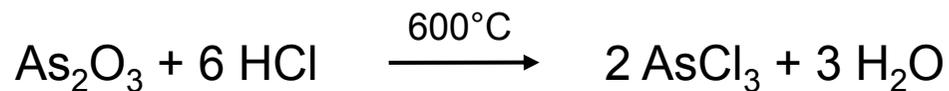
MX_3	M = As, Sb, Bi ; X = F, Cl, Br, I	octet
MX_5	M = As, Sb, Bi ; X = F ; M = As, Sb ; X = Cl	hypervalent

Trichlorure	P. F. [$^{\circ}\text{C}$]	P. E. [$^{\circ}\text{C}$]
AsCl_3	- 16	+ 130
SbCl_3	+ 73	+ 223
BiCl_3	+ 234	+ 441



Réseau ionique de Bi^{3+} et F^-

Synthèse d'halogénures arsénieux et arséniques



Métaux Te et Po : Généralités

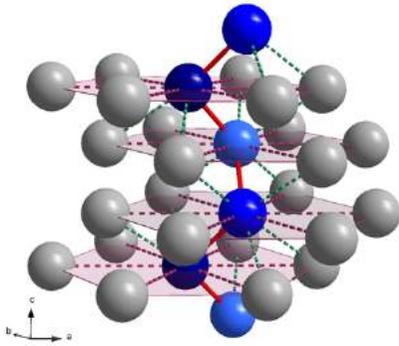
Les éléments tellure et polonium font partie de la 6^{ème} colonne principale (dénomination classique) ou de la 16^{ème} colonne (dénomination IUPAC) du tableau périodique. Ces éléments semi-métallique et métallique sont les homologues des non-métaux oxygène, soufre et sélénium.

Élément	Configuration électronique	Abondance terrestre	Minéraux principaux	Découverte
O	2s ² 2p ⁴ (6 électrons valentiels)			
S	3s ² 3p ⁴ (3d ⁰) (6 électrons valentiels)			
Se	4s ² 4p ⁴ (4d ⁰) (6 électrons valentiels)			
Te	5s ² 5p ⁴ (5d ⁰) (6 électrons valentiels)	1 · 10 ⁻⁶ %	composants accompagnants dans les minerais sulfurés	F. J. Müller von Reichenstein, 1782
Po	6s ² 6p ⁴ (6d ⁰) (6 électrons valentiels)	2 · 10 ⁻¹⁴ %	composants minoritaires présents dans l'uranine	P. et M. Curie, 1898

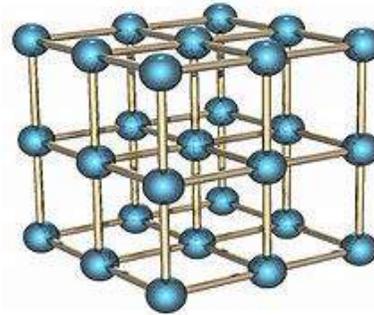
La chimie du tellure est caractérisée par la coexistence des états d'oxydation de -2, +2, +4 et +6, l'état d'oxydation préféré étant celui de +4. La chimie du polonium est limitée à cause de sa décomposition radioactive.

Les éléments Te et Po : Corps simples

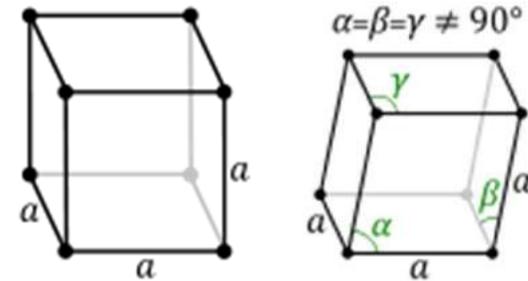
Le semi-métal tellure cristallise sous forme de polymère en chaînes zig-zag. Le métal polonium cristallise en réseau cubique simple (α) ou rhomboédrique (β).



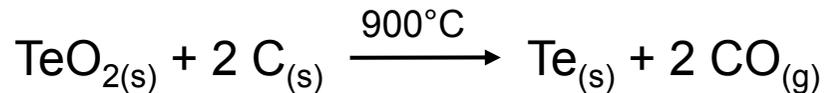
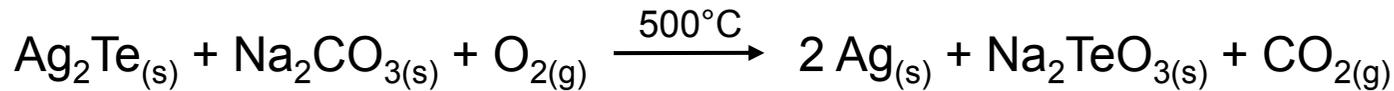
Tellure : chaînes d'atomes Te en zig-zag (bleu)



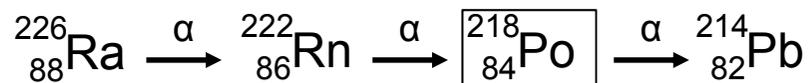
Polonium : réseau cubique simple (α) ou déformé en réseau rhomboédrique (β)



Elaboration du tellure



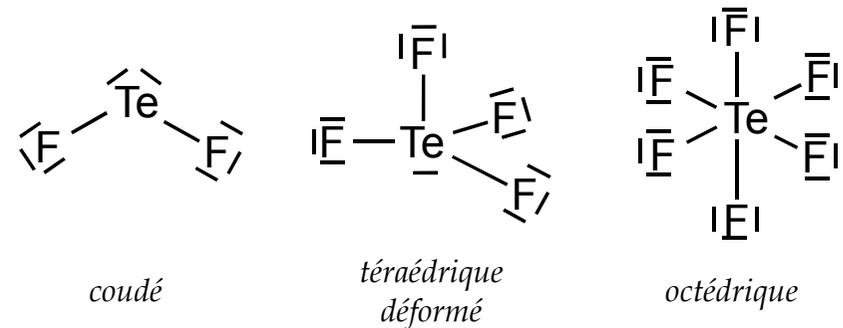
Apparition du polonium



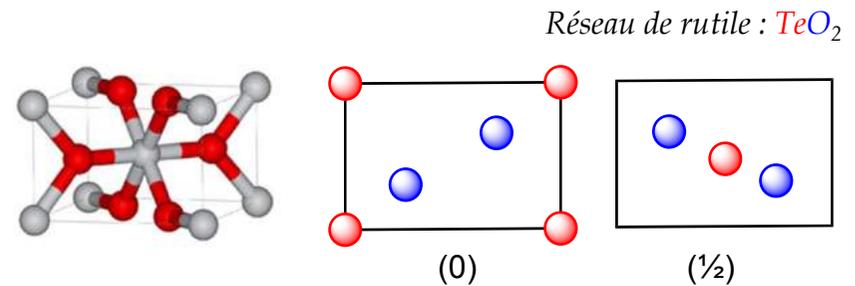
Les éléments Te et Po : Composés

Ces deux éléments forment des di-, tétra- et hexahalogénures moléculaires qui formellement correspondent à la règle de l'octet ou à l'hypervalence (décet, dodécet). L'état d'oxydation préféré étant celui de +4, les oxydes les plus importants sont les dioxydes.

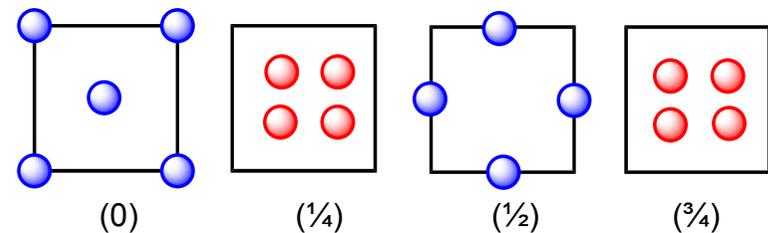
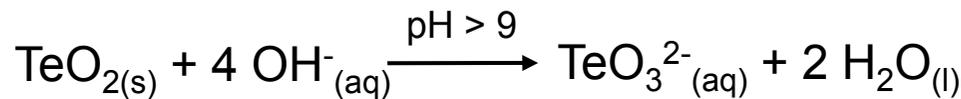
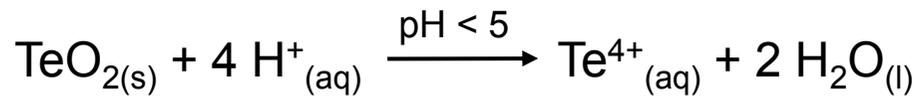
MX_2	M = Te, Po ; X = F, Cl, Br, I
MX_4	M = Te, Po ; X = F, Cl, Br, I
MX_6	M = Te, Po ; X = F



Dioxydes de tellure et de polonium



L'amphotérie du dioxyde de tellure



Réseau de fluorine : PoO_2

La triade du cuivre

La triade du cuivre comprenant les éléments cuivre, argent et or est considérée comme la 1^{ère} colonne de transition (dénomination classique) ou comme la 11^{ème} colonne du tableau périodique (dénomination IUPAC). Ces métaux précieux sont appelés «métaux monétaires», car ils sont utilisés depuis très longtemps pour la fabrication des pièces de monnaie.

Élément	Configuration électronique	Abondance terrestre	Minéraux principaux	Découverte
Cu	3d ¹⁰ 4s ¹ (1-2 électrons valentiels)	1 · 10 ⁻¹ %	Cu (cuivre natif) CuFeS ₂ (cuivre pyriteux)	< 5000 a. J.-C.
Ag	4d ¹⁰ 5s ¹ (1 électron valentiel)	5 · 10 ⁻⁵ %	Ag (argent natif) Ag ₂ S (acanthite) AgCl (argent corné)	< 3000 a. J.-C.
Au	5d ¹⁰ 6s ¹ (1-3 électrons valentiels)	5 · 10 ⁻⁷ %	Au (or natif)	< 5000 a. J.-C.
Rg	5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ¹ (?) (inconnu)	artificiel	(111 : Roentgenium)	Darmstadt, 1994

La chimie de l'argent est dominée par l'état d'oxydation de +1, la sous-couche d complète étant non engagée. Par contre, la chimie du cuivre est caractérisée par la coexistence des états d'oxydation de +1 et +2, et celle de l'or par la coexistence des états d'oxydation de +1 et +3, les derniers étant les plus fréquents (avec participation de la sous-couche d).

La triade du cuivre : Corps simples

Les métaux monétaires sont des métaux par excellence : Ils sont plus ductiles (malléables) et plus conducteurs (thermiquement et électriquement) que les autres métaux. Ces propriétés les conditionnent, ensemble avec leur stabilité et leur éclat métallique, pour des utilisations diverses.

Métal	P. F. [°C]	E° [V]	R [μcm]	ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
Cu	1083	+ 0.35	1.673	8.95
Ag	961	+ 0.79	1.590	10.49
Au	1064	+ 1.51	2.350	19.32

Comportement vis-à-vis des acides

Les métaux monétaires ne sont pas attaqués par des acides non oxydants. L'acide nitrique (HNO_3) dissout le cuivre et l'argent mais pas l'or, pour lequel il faut de l'eau régale (HNO_3 et HCl).



Utilisation des corps simples

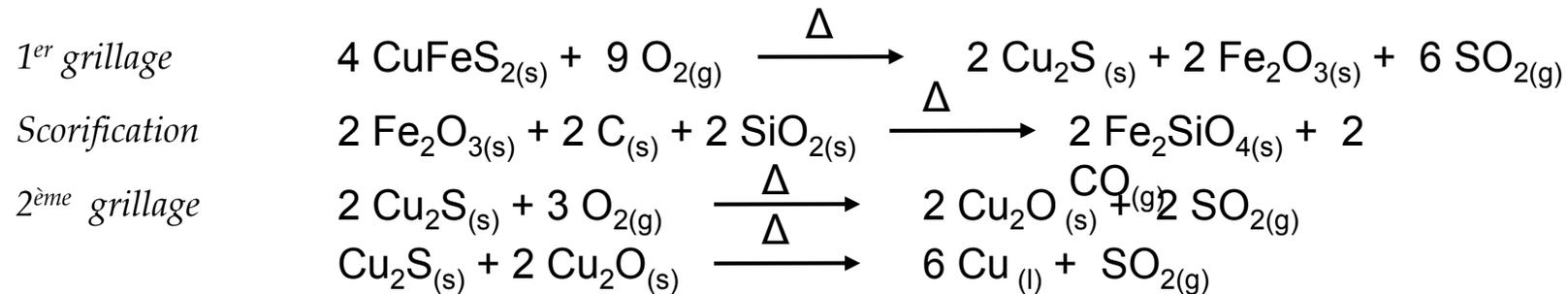
Cuivre : fils électriques, pièces de monnaie, plomberie, ustensils de cuisine, arts décoratifs, alliages (laiton)

Argent : composants électroniques, pièces de monnaie, couverts, joaillerie, photographie classique (rétrograde)

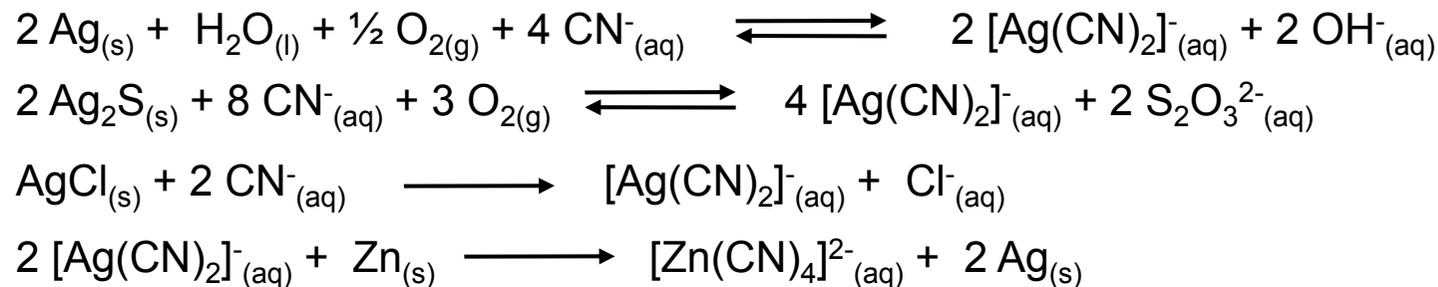
Or : réserve monétaire, composants électroniques, joaillerie, dentisterie, catalyseurs

La triade du cuivre : Elaboration des corps simples

Elaboration du cuivre



Elaboration de l'argent

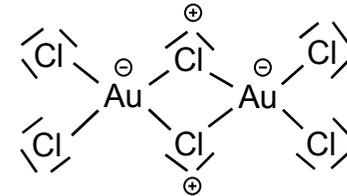
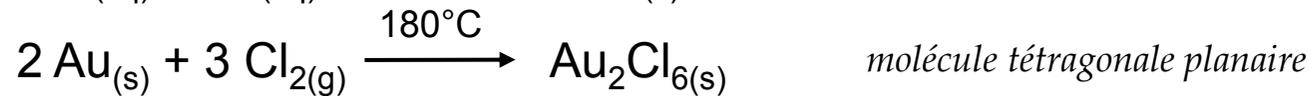
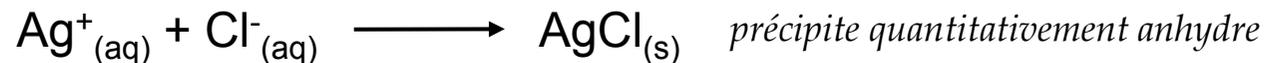
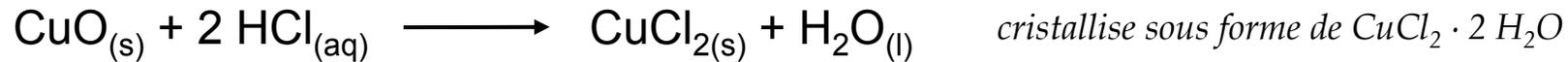


Le cuivre brut et l'argent brut ainsi obtenus ainsi que l'or brut sont par la suite soumis à un raffinage électrolytique.

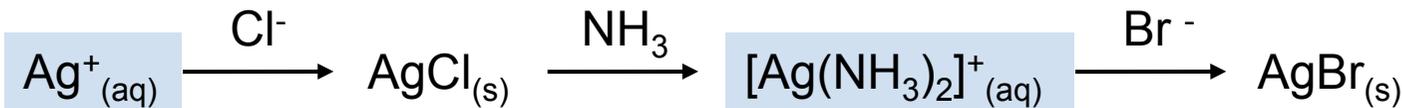
La triade du cuivre : Composés

Les composés les plus importants des métaux monétaires sont le sulfate de cuivre(II), le nitrate d'argent(I) et le chlorure d'or(III), tous solubles dans l'eau. Tandis que CuSO_4 et AgNO_3 sont des composés ioniques (sels), Au_2Cl_6 est un composé moléculaire.

Synthèse des chlorures



Précipitation et dissolution complexante successive des sels d'argent



Tous les complexes d'argent contenant deux ligands sont linéaires.

La dissolution du bromure d'argent par l'anion thiosulfate joue un rôle important pour la photographie argentique (fixation de l'image latente).



La triade du zinc

La triade du zinc comprenant les éléments zinc, cadmium et mercure est considérée comme la 2^{ème} colonne de transition (dénomination classique) ou comme la 12^{ème} colonne du tableau périodique (dénomination IUPAC). Cette colonne contient le seul métal liquide à la température ambiante (mercure).

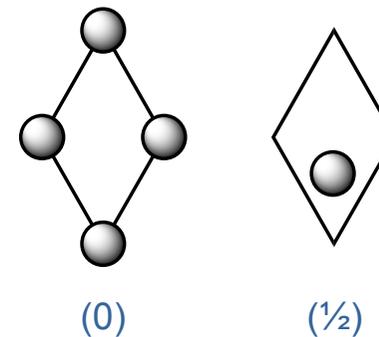
Élément	Configuration électronique	Abondance terrestre	Minéraux principaux	Découverte
Zn	3d ¹⁰ 4s ² (2 électrons valentiels)	1.2 · 10 ⁻² %	ZnS (blende, wurtzite) ZnCO ₃ (smithonite)	A. S. Marggraf, 1746
Cd	4d ¹⁰ 5s ² (2 électrons valentiels)	3 · 10 ⁻⁵ %	CdS, CdCO ₃ (accompagnant le zinc)	F. Strohmeyer, 1817
Hg	5d ¹⁰ 6s ² (1-2 électrons valentiels)	4 · 10 ⁻⁵ %	HgS (cinabre) Hg (natif)	< 500 a. J.-C.
Cn	5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² (?) (inconnu)	artificiel	(112 : Copernicium)	Darmstadt, 1996

Ces trois éléments n'engagent pas d'électrons de la sous-couche d complète, raison pour laquelle ils ne se comportent pas vraiment comme métaux de transition. Le zinc et le cadmium existent seulement à l'état d'oxydation +2 (mis-à-part à celui de ±0), tandis que pour le mercure on connaît aussi l'état d'oxydation de +1.

La triade du zinc : Corps simples

Tandis que le zinc est un métal essentiel à la vie, les métaux cadmium et mercure sont très toxiques. A cause de sa volatilité (pression de vapeur $2.5 \cdot 10^{-6}$ bar à 25°C), le mercure est particulièrement dangereux.

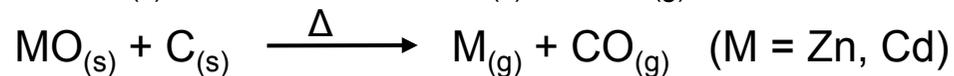
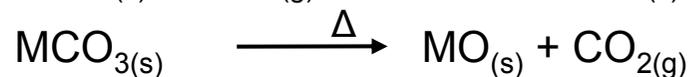
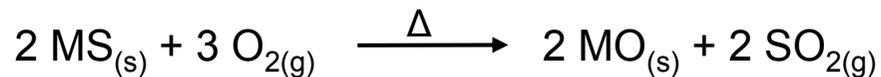
Métal	P. F. [$^\circ\text{C}$]	P. E. [$^\circ\text{C}$]	E° [V]	R [μcm]
Zn	420	907	- 0.76*	5.8
Cd	321	765	- 0.40	7.5
Hg	- 39	357	+0.85	95.8



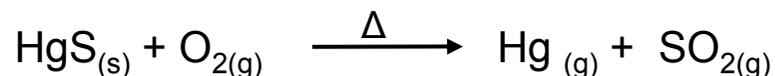
Les trois métaux cristallisent avec une structure hexagonale compacte (légèrement déformée).

Elaboration du zinc et du cadmium

Grillage-réduction : séparation Zn - Cd par distillation fractionnée



Elaboration du mercure



* Malgré son potentiel négatif, le zinc métallique est stable à l'air à cause de la passivation (fabrication du fer galvanisé).

Utilisation des corps simples

Zinc : alliages (laiton), zincage, piles

Cadmium : alliages, piles, réacteurs nucléaires

Mercure : alliages (amalgames), thermomètres

La triade du zinc : Les sulfures

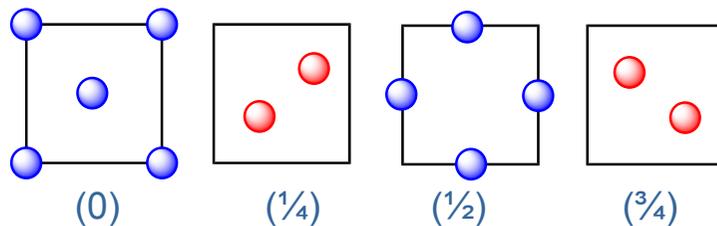
Les sulfures de zinc, cadmium et mercure se trouvent dans la nature sous forme de minéraux. Etant donné qu'ils sont insolubles dans l'eau, ils se forment aussi très facilement par précipitation dans une solution aqueuse contenant des ions correspondants.

Préparation

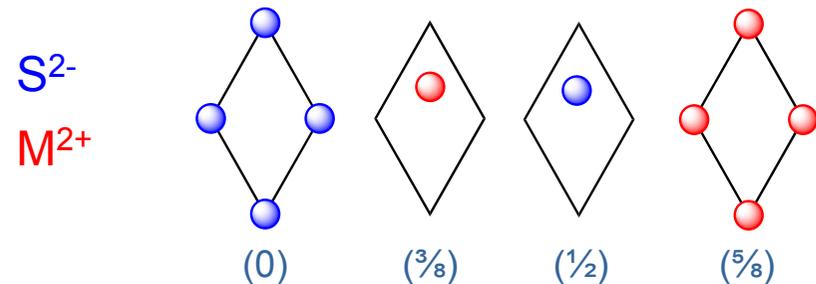


Structures et polymorphisme

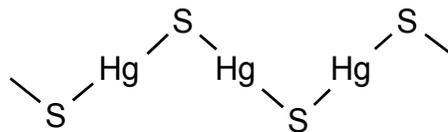
Blende : ZnS (blanc), CdS (jaune), HgS (noir)



Wurtzite : ZnS (blanc)



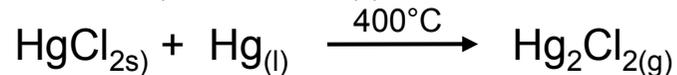
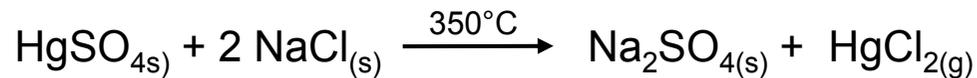
Cinabre : HgS (rouge)



La triade du zinc : Les chlorures

Tandis que le zinc et le cadmium forment un seul chlorure à l'état d'oxydation de +2, le mercure forme le chlorure mercurique (état d'oxydation de +2) et le chlorure mercureux (état d'oxydation de +1).

Synthèses des chlorures



Solution



insoluble

Cristallisé



Structures des chlorures

$\text{ZnCl}_{2(s)}$ réseau tridimensionnel formé de Zn^{2+} et Cl^-

$\text{CdCl}_{2(s)}$ couches bidimensionnelles formées de Cd^{2+} et Cl^-

$\text{HgCl}_{2(s)}$ molécules linéaires Cl-Hg-Cl

$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$ molécules linéaires Cl-Hg-Hg-Cl

Les chlorures ZnCl_2 et CdCl_2 sont des composés ioniques (sels), tandis que les chlorures HgCl_2 et Hg_2Cl_2 sont des composés moléculaires.

Noms triviaux historiques :

Hg_2Cl_2 **calomel** (chlorure mercureux)

HgCl_2 **sublimé** (chlorure mercurique)

Les triades du scandium, du titane et du vanadium

Les triades du scandium (scandium, yttrium, lanthane), du titane (titane, zirconium, hafnium) et du vanadium (vanadium, niobium, tantale) sont considérées respectivement comme 3^{ème}, 4^{ème} et 5^{ème} colonne de transition (dénomination classique) ou comme 3^{ème}, 4^{ème} et 5^{ème} colonne du tableau périodique (dénomination IUPAC).

Élément	Configuration électronique	Élément	Configuration électronique	Élément	Configuration électronique
Sc	3d ¹ 4s ² (3 électrons valentiels)	Ti	3d ² 4s ² (3-4 électrons valentiels)	V	3d ³ 4s ² (2-5 électrons valentiels)
Y	4d ¹ 5s ² (3 électrons valentiels)	Zr	4d ² 5s ² (3-4 électrons valentiels)	Nb	4d ³ 5s ² (2-5 électrons valentiels)
La	4f ⁰ 5d ¹ 6s ² (3 électrons valentiels)	Hf	4f ¹⁴ 5d ² 6s ² (3-4 électrons valentiels)	Ta	4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² (2-5 électrons valentiels)
Ac	5f ⁰ 6d ¹ 7s ² (3 électrons valentiels)	Rf	Rutherfordium (104)	Db	Dubnium (105)

Minéraux importants Métal le plus fréquent : titane (abondance terrestre 0.41% mais dispersé)
TiO₂ (rutile, anatas, brookite), FeTiO₃ (ilmenite), CaTiO₃ (perowskite)

Entre les éléments 5d La et Hf s'insèrent les 14 éléments 4f (lanthanides), ce qui cause la **contraction lanthanide**, un phénomène qui est responsable de la similitude entre les éléments Zr et Hf ainsi qu'entre les éléments Nb et Ta (les rayons atomiques et ioniques des ces homologues étant similaires).

Les triades de Sc, Ti et V : Corps simples

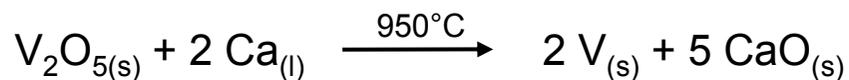
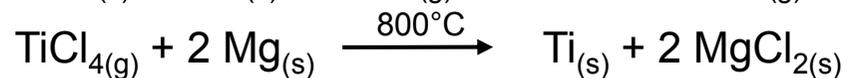
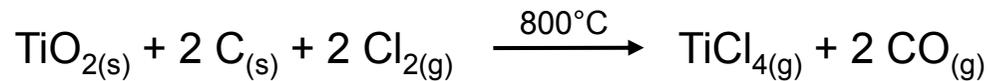
Les métaux des ces trois triades sont des métaux communs, caractérisés par un potentiel standard négatif. Par contre, le plus fréquent de ces métaux (titane) est passivé (protégé à la surface par une couche d'oxyde, raison pour laquelle le titane est stable à l'air.

Métal	P. F. [°C]	Métal	P. F. [°C]	Métal	P. F. [°C]
Sc	1539	Ti	1677	V	1539
Y	1552	Zr	2128	Nb	1552
La	990	Hf	2996	Ta	990

Structures cristallines

Sc : cubique centré
 Y, La : hexagonal compact
 V, Nb, Hf : cubique centré
 Ti, Zr, Hf : cubique compact

Elaboration du titane et du vanadium



Purification des corps simples Procédé van Arkel-de Boer



Utilisation des corps simples

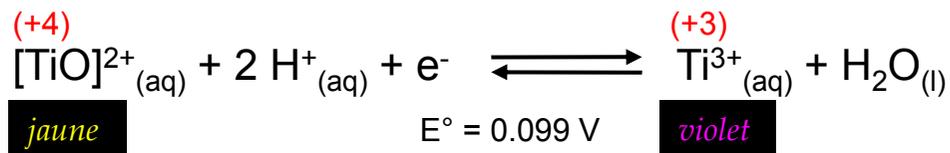
Tous ces métaux sont utilisés pour la fabrication d'alliages et de catalyseurs.

Le **titane**, grâce à son abondance, sa faible masse volumique et sa résistance à la corrosion, est très utilisé comme métal pour la fabrication d'avions, de vélos de turbines à gaz et à la fabrication de pigments blancs (TiO₂).

Les triades de Sc, Ti et V : Composés

Les représentants les plus importants de ces métaux sont le titane et le vanadium dont les composés sont utilisés comme agent redox et comme catalyseurs.

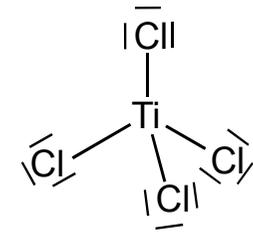
Chimie du titane en phase aqueuse



jaune

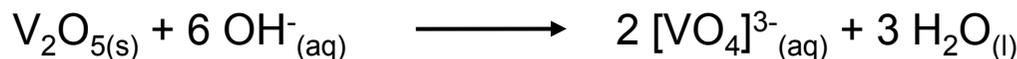
violet

Le tétrachlorure de titane (composé moléculaire) est un liquide incolore qui s'hydrolyse dans l'eau.

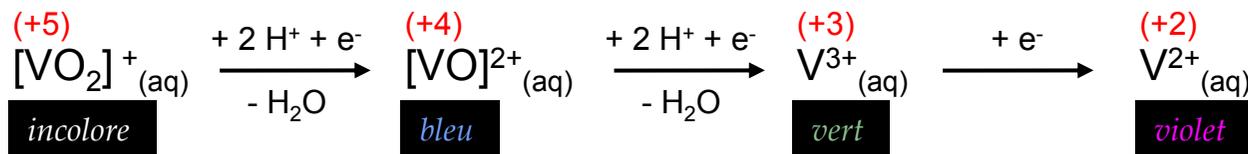


En solution aqueuse, Ti^{3+} et Ti^{4+} sont présents sous forme d'aquacomplexes (octaédriques avec six ligands).

Chimie du vanadium en phase aqueuse



L'oxyde de vanadium(V) est amphotère : Il se dissout dans l'acide pour donner le cation VO_2^+ (*vanadyle*) ou bien dans une base pour donner l'anion VO_4^{3-} (*vanadate*).



incolore

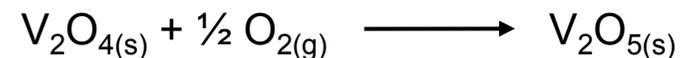
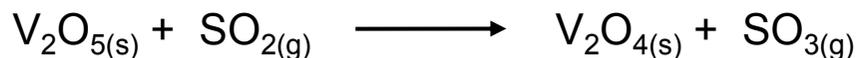
bleu

vert

violet

Sous forme d'aquacomplexes (octaédriques avec six ligands)

Utilisation des oxydes de vanadium comme catalyseur de contact



La triade du chrome

La triade du chrome comprenant les éléments chrome, molybdène et tungstène est considérée comme la 6^{ème} colonne de transition (dénomination classique) ou comme la 6^{ème} colonne du tableau périodique (dénomination IUPAC).

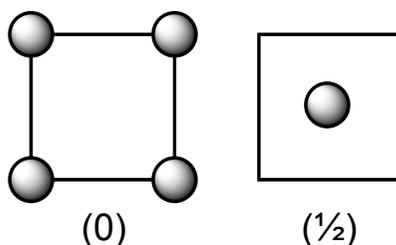
Élément	Configuration électronique	Abondance terrestre	Minéraux principaux	Découverte
Cr	3d ⁵ 4s ¹ (2-6 électrons valentiels)	1.9 · 10 ⁻² %	FeCr ₂ O ₄ (chromite)	L. N. Vauquelin, 1797
Mo	4d ⁵ 5s ¹ (2-6 électrons valentiels)	1.4 · 10 ⁻³ %	MoS ₂ (molybdénite)	P. J. Hjelm, 1782
W	5d ⁴ 6s ² (2-6 électrons valentiels)	6.4 · 10 ⁻⁴ %	(Mn,Fe)WO ₄ (wolframite)	F. et J. J. Elhuyar, 1783
Sg		artificiel	(106 : Seaborgium)	Dubna, 1974

La chimie de ces trois métaux est dominée par la coexistence de l'état d'oxydation +6 où le métal apparaît sous forme anionique (tous les électrons valentiels sont utilisés) ainsi que l'état d'oxydation +3 où le métal apparaît sous forme cationique (trois électrons valentiels engagés). Rarement, on les trouve aussi dans les états d'oxydation +2, +4 et +5.

La triade du chrome : Corps simples

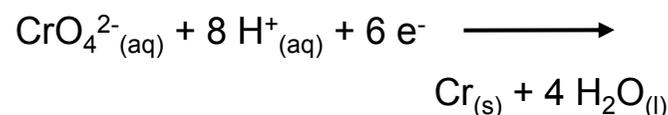
Les trois corps simples cristallisent en réseau **cubique centré** (prototype W). Pour le chrome et le tungstène on connaît en plus de la phase α une phase β qui est hexagonale compacte (Cr) ou bien cubique compacte (W). Le chrome est passivable et se comporte ainsi (malgré son potentiel standard négatif) comme un métal précieux. Le tungstène est le métal ayant le point de fusion le plus élevé.

Métal	P. F. [°C]	E° [V]
Cr	1903	- 0.74*
Mo	2620	- 0.20
W	3422	- 0.11

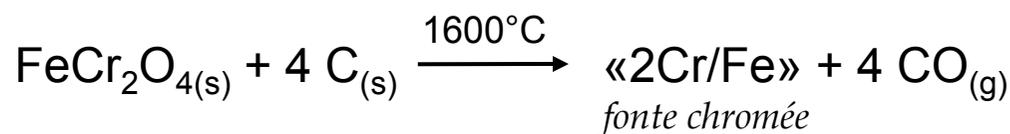
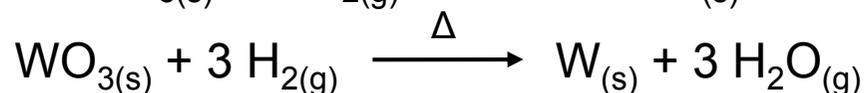
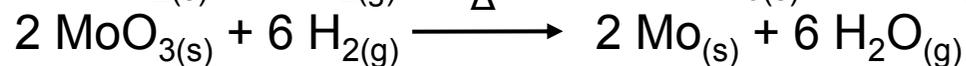
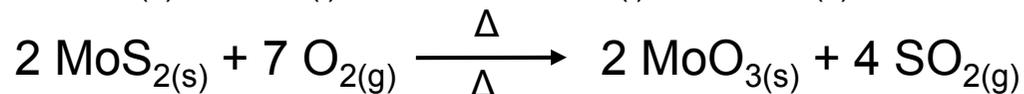
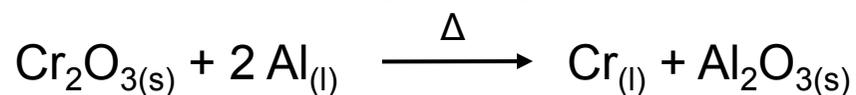


* *passivé* : +1.37 V (résistant à la corrosion)

Chromage électrolytique :



Elaboration des corps simples



Utilisation des corps simples

Chrome : chromage, alliages, fabrication de pigments magnétiques (CrO_2)

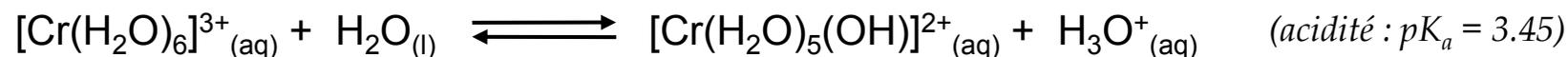
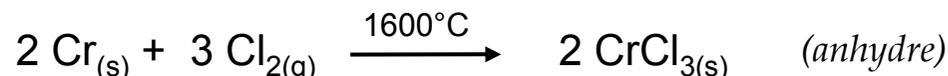
Molybdène : alliages, fabrication de lubrifiants (MoS_2)

Tungstène : filaments électriques, alliages, fabrication de pièces d'usure (WC)

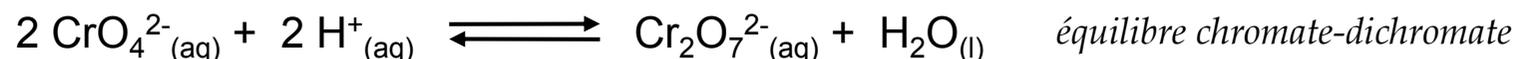
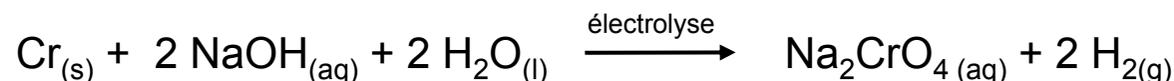
La chromite peut être réduite directement par le charbon pour la fabrication des alliages ferrochrome (fonte chromée).

La triade du chrome : Composés

Chimie du chrome(III)



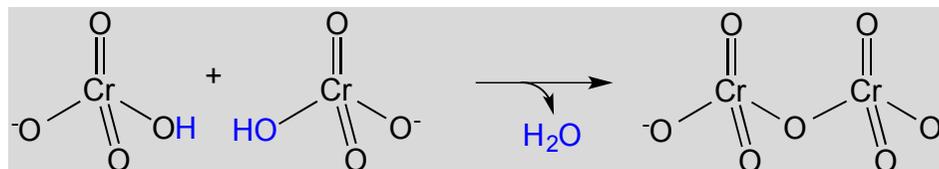
Chimie du chrome(VI)



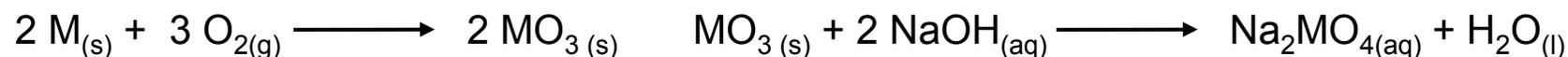
jaune

orange

L'équilibre chromate-dichromate est régi par le pH :
En milieu acide, l'anion CrO_4^{2-} est protoné pour donner l'intermédiaire HCrO_4^- , qui subit une condensation intermoléculaire pour donner $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.



Chimie du molybdène(VI) et du tungstène(VI)



La tendance à condenser est plus prononcée pour Mo et W que pour Cr, raison pour laquelle il se forme en milieu acide de polymolybdates et polytungstates tels que $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ et $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ (isopolvcondensation).

La triade du manganèse

La triade du manganèse comprenant les éléments manganèse, technétium et rhénium est considérée comme la 7^{ème} colonne de transition (dénomination classique) ou comme la 7^{ème} colonne du tableau périodique (dénomination IUPAC).

Élément	Configuration électronique	Abondance terrestre	Minéraux principaux	Découverte
Mn	3d ⁵ 4s ² (2-7 électrons valentiels)	8.5 · 10 ⁻² %	MnO ₂ (pyrolusite)* MnCO ₃ (rhodochrosite) MnOOH (manganite)	J. G. Gahn, 1794
Tc	4d ⁵ 5s ² (2-7 électrons valentiels)	artificiel	-	Berkeley, 1937 (nucléosynthèse)
Re	5d ⁴ 6s ² (3-7 électrons valentiels)	1.0 · 10 ⁻⁷ %	ReS ₂ (rhéniite) <i>rare</i> minéraux de molybdène	W. Noddack et I. Tacke, 1925
Bh		artificiel	(107 : Bohrium)	Darmstadt, 1981

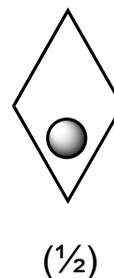
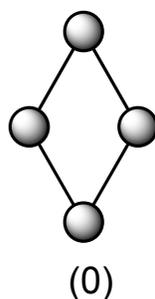
* *formule idéalisée* : en vérité MnO_{1.7-2.0} (la largeur de phase étant due à la présence partielle de Mn³⁺)

La chimie du manganèse est caractérisée par la coexistence des états d'oxydations +2, +3, +4, +5, +6 et +7 (2 à 7 électrons engagés), les états +2, et +4 étant les plus stables. Pour le rhénium, l'état d'oxydation +7 est le plus stable.

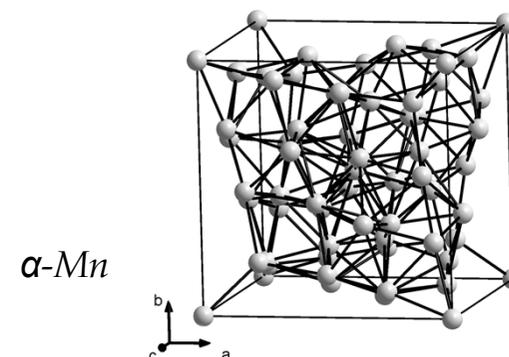
La triade du manganèse : Corps simples

Tandis que le technétium et le rhénium cristallisent hexagonal compact (prototype Mg), le manganèse est polymorphe. Dans les conditions normales, il cristallise avec une structure cubique spéciale propre au manganèse (phase α) ; à haute température on connaît encore les phases β (aussi cubique spéciale), γ (cubique compacte) et δ (cubique centrée).

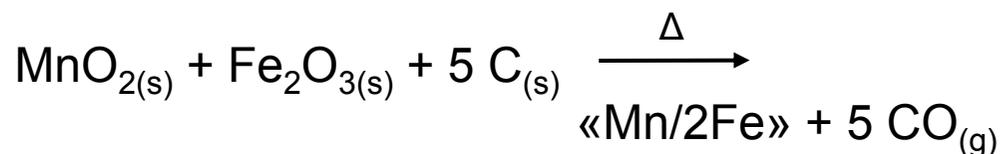
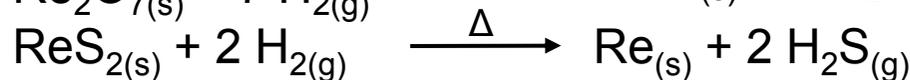
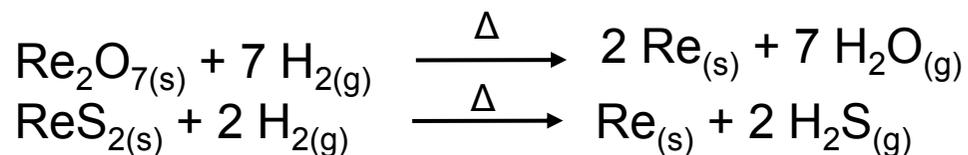
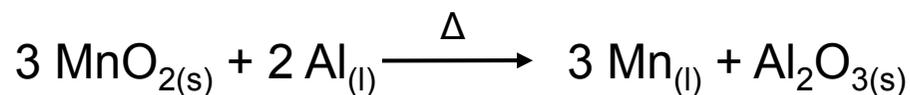
Métal	P. F. [°C]	E° [V]
Mn	1247	-1.18
Tc	2250	+0.27
Re	3180	+0.26



Tc, Re



Elaboration des corps simples



Utilisation des corps simples

Manganèse : alliages, fabrication de piles sèches (MnO_2), engrais (MnSO_4)

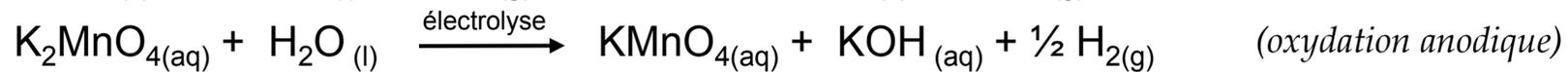
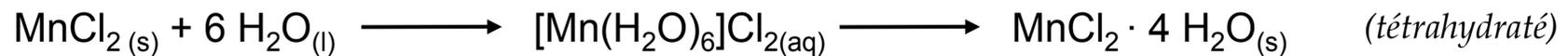
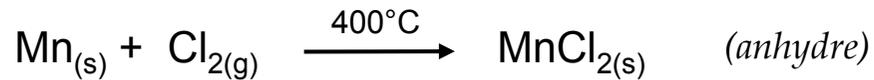
Rhénium : superalliages (aéronautique)

On peut directement fabriquer des alliages dits **ferromanganèse** par réduction d'un mélange de pyrolusite et de hématite.

La triade du manganèse : Composés

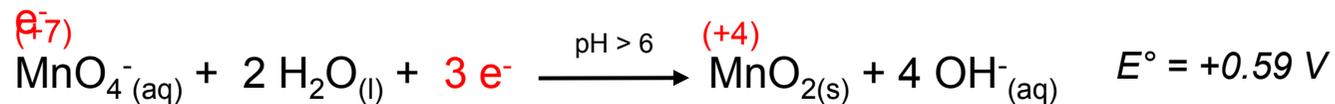
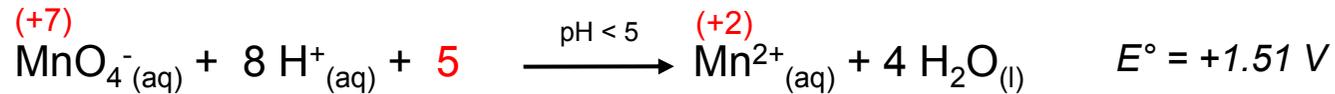
Chimie du manganèse

Le manganèse apparaît dans ses états d'oxydation de +2, +3 et +4 sous forme cationique (Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+}), mais dans ses états d'oxydation de +5, +6 et +7 sous forme anionique (MnO_4^{3-} , MnO_4^{2-} et MnO_4^- ; manganite, manganate et permanganate).

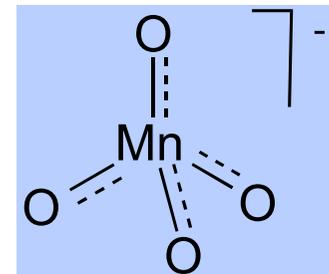


Le permanganate de potassium

Le sel KMnO_4 forme des cristaux violet-noirs qui se dissolvent dans l'eau pour donner une solution violette, utilisée comme oxydant puissant et comme solution de titrage redox.



L'anion MnO_4^- (structure tétraédrique) est plus oxydant en milieu acide qu'en milieu alcalin.



La famille des métaux ferreux

Les éléments fer, cobalt et nickel sont les éléments-têtes de la 8^{ème} colonne triple de transition (dénomination classique) ou des 8^{ème}, 9^{ème} et 10^{ème} colonnes du tableau périodique (dénomination IUPAC). Malgré les différences électroniques, ces trois métaux se ressemblent plus entre eux qu'avec leurs homologues supérieurs (métaux platineux).

Elément	Fe	Co	Ni
Configuration électronique	3d ⁶ 4s ² (2-3 électrons valentiels)	3d ⁷ 4s ² (2-3 électrons valentiels)	3d ⁸ 4s ² (2-3 électrons valentiels)
Abondance terrestre	4.7 %	3.7 · 10 ⁻³ %	1.5 · 10 ⁻² %
Répartition naturelle	Fe ₃ O ₄ (magnétite) Fe ₂ O ₃ (hématite, maghémite) FeCO ₃ (sidérite) FeO (wustite)** FeS ₂ (pyrite)	CoAs ₃ (skuttérodite)* CoAsS (cobaltite) Co ₃ S ₄ (linnéite)	NiS (millérite) NiAs (nickéline) NiAs ₃ (nickelskuttérodite)* silicates nickelifères (garniérite)
Histoire de découverte	connu < 6000 a. J.-C. élaboré < 3000 a. J.-C.	G. Brandt, 1735	A. F. Cronstedt, 1751

* formule idéalisée : en vérité MAs₂₋₃ (largeur de phase étant donné qu'il s'agit d'alliages avec As)

** formule idéalisée : en vérité Fe_{0,8-1,0}O (largeur de phase étant due à quelques Fe³⁺ au lieu de Fe²⁺)

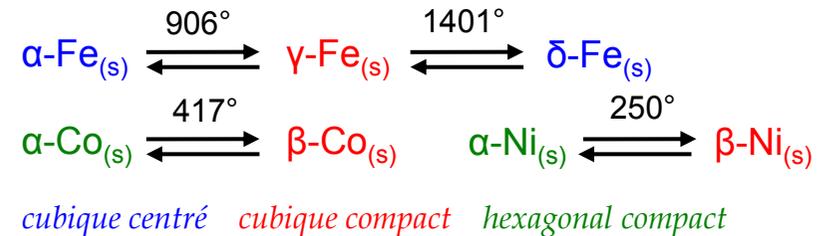
La chimie des ces éléments est caractérisée par la coexistence des états d'oxydation +2 et +3.

Les métaux ferreux : Corps simples

Les trois corps simples sont des métaux communs, mais seul le fer est sensible à l'air et à l'eau, le cobalt et le nickel y résistent (c'est pourquoi on pratique le nickelage). Le fer est aussi passivable par l'acide nitrique concentré et par l'acide sulfurique concentré.

Métal	Fe	Co	Ni
Structure	α, γ, δ	α, β	α, β
P. F. [°C]	1539	1495	1452
$E^\circ(M^{2+}/M)$ [V]	- 0.44**	- 0.28*	- 0.25*

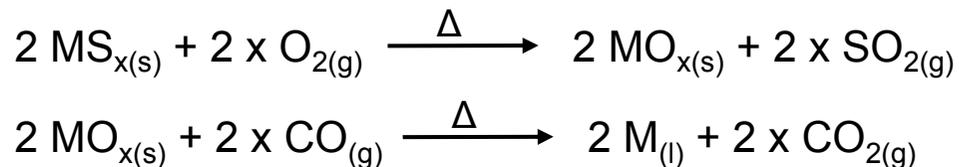
Polymorphie (phases métalliques)



* passivé à l'air ** passivable à HNO₃ (concentré) et à H₂SO₄ (concentré)

Elaboration des corps simples

Les métaux ferreux sont élaborés à partir de leurs minerais oxydés par réduction au charbon. Les minerais soufrés peuvent être pré-lablement transformés en minerais oxydés par grillage à l'air.



Utilisation des corps simples

Fer : acier et aciers spéciaux

Cobalt : alliages, pigment bleu (CoAl₂O₄)

Nickel : alliages, nickelage, piles, monnaie

Le fer est le quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre. C'est le métal le plus utilisé comme matériau de construction (sous forme d'acier).

Les métaux ferreux : Oxydes de fer

Minéraux

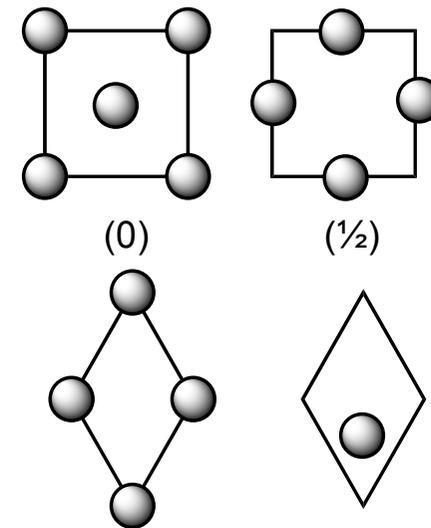
Wustite : $\text{Fe}_{0.8-1.0}\text{O}$ (idéalisé : FeO) oxyde de fer(II)
 arrangement cubique compacte d'anions O^{2-} avec les cations Fe^{2+}
 (partiellement remplacés par Fe^{3+}) dans les interstices octaédriques

Maghémite : Fe_2O_3 (polymorphe γ) oxyde de fer(III)
 arrangement cubique compacte d'anions O^{2-} avec les cations Fe^{3+}
 répartis dans les interstices octaédriques et tétrédriques

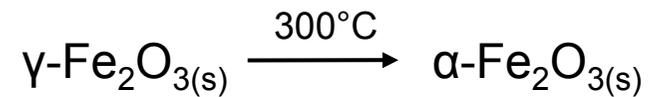
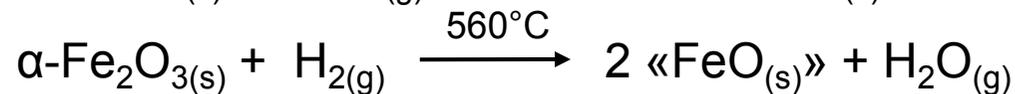
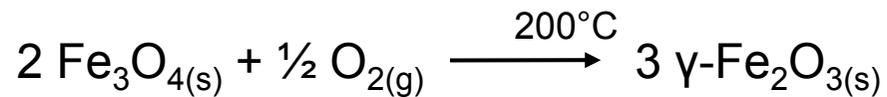
Magnétite : Fe_3O_4 oxyde de fer(II,III)
 arrangement cubique compact d'anions O^{2-} avec les cations Fe^{2+} et
 Fe^{3+} répartis dans les interstices octaédriques et tétrédriques

Hématite : Fe_2O_3 (polymorphe α) oxyde de fer(III)
 arrangement hexagonal compacte d'anions O^{2-} avec les cations
 Fe^{3+} dans les interstices octaédriques

Réseau partiel anionique



Interrelations

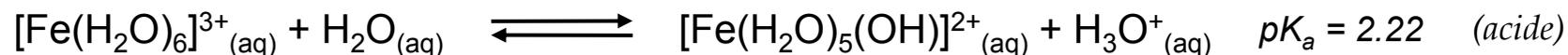
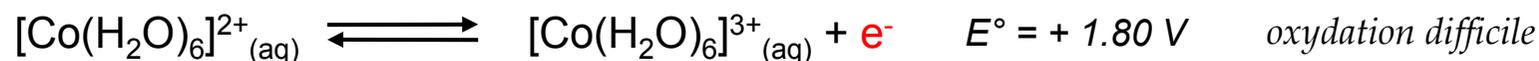
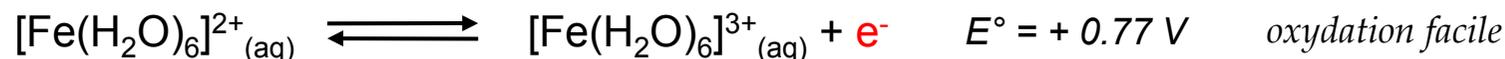
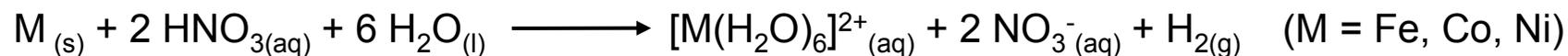


(en vérité : $\text{Fe}_{0.8-1.0}\text{O}$)

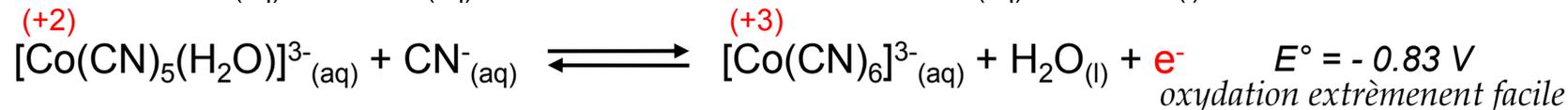
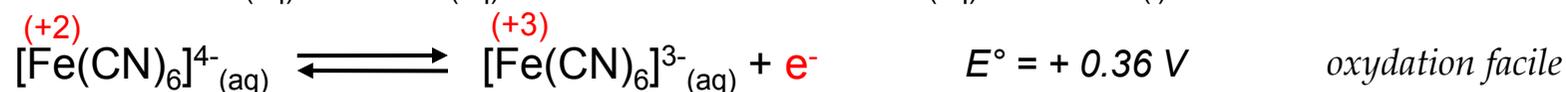
La famille des métaux ferreux : Composés

Les composés des métaux ferreux, que ce soient des sels simples ou complexes, contiennent le métal à l'état d'oxydation de +2 ou de +3.

Chimie en solution aqueuse



Chimie en solution aqueuse cyanurique



La famille des métaux platineux

Les éléments ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine sont considérés comme éléments de la 8^{ème} colonne de transition (dénomination classique) ou des 8^{ème}, 9^{ème} et 10^{ème} colonnes du tableau périodique (dénomination IUPAC). Malgré les différences électroniques, ces trois métaux se ressemblent plus entre eux qu'avec leurs homologues inférieurs (métaux ferreux).

<i>Elément</i>	Ru	Rh	Pd
<i>Configuration électronique</i>	4d ⁷ 5s ¹ (2-8 électrons valentiels)	4d ⁸ 5s ¹ (1-3 électrons valentiels)	4d ¹⁰ 5s ⁰ (2-4 électrons valentiels)
<i>Elément</i>	Os	Ir	Pt
<i>Configuration électronique</i>	5d ⁶ 6s ² (2-8 électrons valentiels)	5d ⁷ 6s ² (1-3 électrons valentiels)	5d ⁹ 6s ¹ (2-4 électrons valentiels)

Ces métaux précieux sont rares (teneur dans l'écorce terrestre < 10⁻⁷ %) et se trouvent dans la nature souvent à l'état natif ou quelques fois sous forme de minéraux sulfurés [RuS₂ (lau-rite), PtS (cooperite) ou (Pd,Pt,Ni)S (braggite)]. Dans leurs composés, ils se trouvent principalement aux états d'oxydation +2 et +3 (Ru, Os), +1 et +3 (Rh, Ir) ainsi que +2 et +4 (Pd, Pt). Ru et Os sont les seuls éléments (mis à part Xe) à réaliser l'état d'oxydation +8.

Les métaux platineux : Corps simples

Les six corps simples sont des métaux précieux, résistant à l'air et à l'eau. Le platine, le plus fréquent des métaux platineux, est aussi considéré comme le métal le plus noble après l'or à cause de son potentiel redox, ce qui le conditionne pour des nombreuses applications.

Métal	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Structure	hexagonal compacte	cubique compacte	cubique compacte	hexagonal compacte	cubique compacte	cubique compacte
P. F. [°C]	2450	1960	1552	3050	2454	1769
$E^\circ(M^{2+}/M)$ [V]	+ 0.45	+ 0.60	+ 0.99	+ 0.85	+ 1.1	+ 1.2

Dissolution des corps simples

Les métaux platineux sont difficiles à dissoudre : Malgré leur potentiel redox, Pd et Pt se dissolvent dans l'eau régale (HNO_3/HCl), tandis que pour Ru, Rh, Os et Ir il faut une désagrégation alcaline (fusion avec $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{O}_2$) pour les oxyder (dissoudre).

Elaboration des corps simples

Les métaux platineux sont élaborés à partir des dépôts anodiques des affinations électrolytiques (Cu, Ag, Au) et des déchets de métaux précieux, la séparation étant complexe et fastidieuse.

Utilisation des corps simples

Palladium : catalyseurs (Pd , PdCl_2)

Platine : bijouterie, catalyseurs, creusets

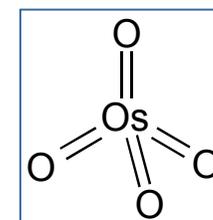
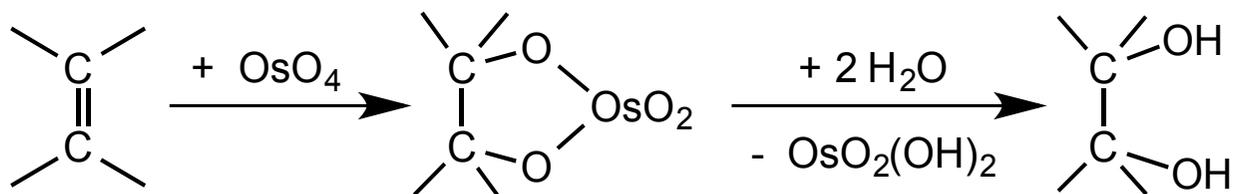
Tous les métaux platineux sont employés comme composants d'alliages grâce à leur stabilité. Certains composés ont trouvé diverses applications : OsO_4 (oxydant), $\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (agent anticancéreux), PdCl_2 (catalyseur).

La famille des métaux platineux : Composés

Les composés des métaux platineux, que ce soient des sels simples ou complexes, contiennent le métal à l'état d'oxydation de +2, +3 ou de +4. L'état d'oxydation maximal de +8 est réalisé par les tétraoxydes RuO_4 et OsO_4 . Quelques exemples choisis sont présentés ici.

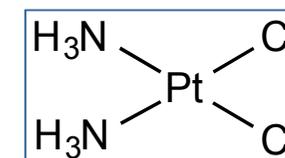
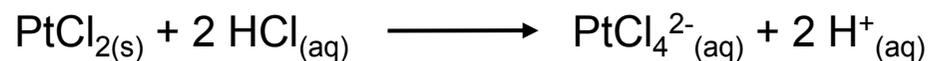
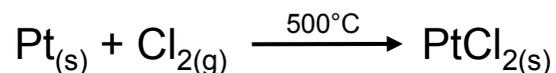
Tétraoxyde d'osmium

utilisé comme oxydant puissant



*molécule tétraédrique
volatile et très toxique*

Cisplatin® [cis-Dichlorodiamionplatine(II)] *utilisé comme médicament anticancéreux*



*molécule tétragonale planaire
cytotoxique et anticancéreuse*

Les terres rares : Lanthanides et actinides

Les éléments 4f (lanthanides) et 5f (actinides) sont généralement regroupés sous le terme « terres rares », terme trompeur car certains de ces éléments ne sont pas rares, comme par exemple le cérium (teneur dans l'écorce terrestre $4.3 \cdot 10^{-3} \%$). De l'autre côté, tous les transuraniens (en lila) ne sont pas naturels mais doivent être réalisés artificiellement. Il y a aussi des éléments naturels (en rouge) dont tous les isotopes sont radioactifs.

(La) 57		Ce 58	Pr 59	Nd 60	P 61 m	S 62 m	Eu 63	Gd 64	T 65 b	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
0	4f	2	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14
1	5d	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
2	6s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(Ac)) 89		Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	A 95 m	Cm 96	B 97 k	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103
0	5f	0	2	3	4	5	7	7	8	9	10	11	12	13	14
1	6d	2	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1
2	7s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

terme : Malgré leurs différences électroniques, tous les éléments f préfèrent l'état d'oxydation +3 et forment des trications M^{3+} . Lorsque la sous-couche f est vide, à moitié remplie et pleine (f^0 , f^7 et f^{14}), les trications correspondants (La^{3+} , Ac^{3+} , Gd^{3+} , Cm^{3+} , Lu^{3+}) sont incolores.

La chimie des lanthanides : Les diiodures

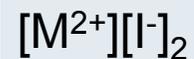
L'état d'oxydation prédominant des lanthanides est celui de +3, présent dans les sels MX_3 qui contiennent les cations M^{3+} . Mais avec $X = I$, on peut aussi facilement réaliser l'état d'oxydation de +2, qui peut présenter des propriétés surprenantes.

Synthèse $M = Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$



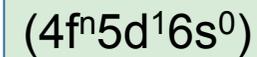
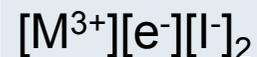
Diiodures salins *isolateurs à l'état solide*

$PmI_2, SmI_2, EuI_2, TmI_2, YbI_2, DyI_2, \alpha-NdI_2$

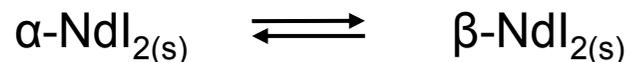


Diiodures métalliques *conducteurs à l'état solide*

$CeI_2, PrI_2, GdI_2, LuI_2, \beta-NdI_2$



Polymorphisme



Certains diiodures sont polymorphes et existent en phase saline et en phase métallique, l'équilibre entre les deux phases étant régi par les conditions externes de température et de pression.

La chimie des actinides : L'uranium

Découvert en 1789 par M. H. Klaproth, l'uranium est l'élément le plus important des trois actinides naturels (Th, Pa, U). Il se trouve dans l'écorce terrestre ($3.2 \cdot 10^{-4}$ %) principalement sous forme de minéral UO_2 .

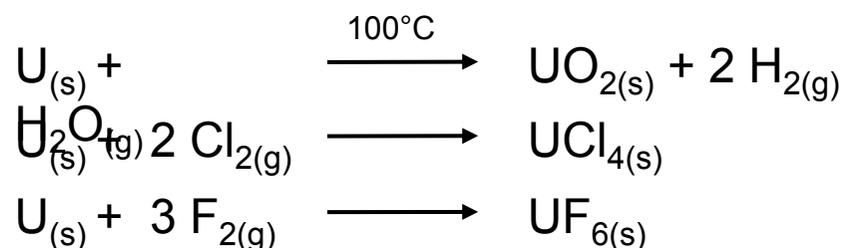
Tous les isotopes de l'uranium sont radioactifs avec des périodes (demi-vie) assez longues : ^{238}U (99.27%, $4.5 \cdot 10^9$ a), ^{235}U (0.72%, $7.0 \cdot 10^8$ a) et ^{234}U (0.006%, $2.5 \cdot 10^5$ a). Cet élément est étroitement lié à la découverte de la radioactivité (H. Becquerel, 1896) et à la découverte de la fission nucléaire (O. Hahn, L. Meissner, 1938).

Réactions nucléaires



La fission nucléaire ne fonctionne pas avec l'uranium naturel, car le nucléide ^{238}U absorbe les neutrons libérés et bloque une réaction en chaîne. Pour la fission nucléaire il faut isoler ou au moins enrichir le nucléide ^{235}U ; la séparation des isotopes est possible par diffusion de gaz du dérivé moléculaire UF_6 .

Propriétés chimiques



L'uranium métallique réagit avec la vapeur d'eau pour donner l'uraninite, dans lequel l'uranium est à l'état d'oxydation de +4. Cet état d'oxydation est aussi atteignable avec le chlore élémentaire, mais la réaction avec le fluor élémentaire donne accès à l'état d'oxydation de +6.