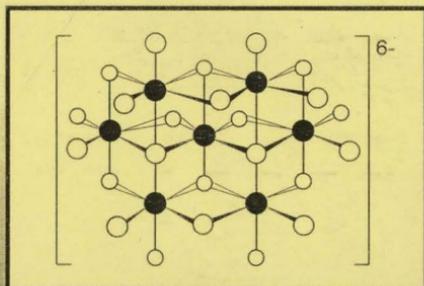


VERONICA POP

# MÉTAUX ET LEURS COMPOSÉS



*Editura Universității din București*



VERONICA POP

**MÉTAUX  
ET  
LEURS COMPOSÉS**

e<sup>3</sup> 5628-1

*Editura Universității din București*  
**2003**



Referenți științifici: Prof. dr. **Elena Cristurean**  
Prof. dr. **Dana Marinescu**

792/03

---

---

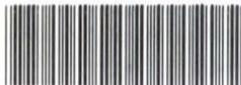
Tiparul s-a executat sub c-da nr. 1044/2003 la  
Tipografia Editurii Universității din București

---

---

© Editura Universității din București  
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon/Fax: 410.23.84  
E-mail: editura@unibuc.ro  
Internet: www.editura.unibuc.ro

**B.C.U. Bucuresti**



C20033825

**Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României**  
**POP, VERONICA**  
**Métaux et leurs composés / Veronica Pop - București:**  
Editura Universității din București, 2003  
476 p.  
Bibliografie  
ISBN 973-575-749-4

546.3

## SOMMAIRE

<b>I. L'ÉTAT METALLIQUE</b>	<b>1</b>
<b>PROPRIÉTÉS FONDAMENTALES DE L'ÉTAT   MÉTALLIQUE</b>	<b>1</b>
Tendances d'ensemble	1
Masses volumiques	4
Températures de fusion et d'ébullition	6
Conductivité électrique	9
Conductivité thermique	10
Propriétés optiques	11
Propriétés mécaniques	12
Propriétés magnétiques	13
<b>MODÈLES DE LA LIAISON MÉTALLIQUE</b>	<b>18</b>
Modèle de Drude et Lorentz	18
Modèle de Sommerfeld	21
Modèle du lien de valence	22
Modèle des bandes d'énergie	26
Mécanisme de la formation des bandes	27
Largeur des bandes permises; bande de valence	30
Conducteurs, semi-conducteurs et isolants dans les termes du modèle des bandes	34
<b>RÉSEAUX MÉTALLIQUES</b>	<b>45</b>
Types de mailles dans les réseaux métalliques	45
Assemblages compacts de sphères	48
Sites octaédriques et tétraédriques	56

ALLIAGES	57
Obtention des alliages	57
Types structuraux des alliages	58
Solutions solides	59
Composés intermétalliques	63
Phases intermédiaires	64
Étude thermiques des alliages	69
<b>II. BLOCS D'ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES; PARAMÈTRES ATOMIQUES</b>	78
ORBITALES ATOMIQUES; EFFETS DE PÉNÉTRATION	78
BLOCS D'ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES	81
RAYONS ATOMIQUES ET ÉNERGIES D'IONISATION	85
<b>III. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES FONDAMENTALES DES MÉTAUX</b>	93
VALENCE DES MÉTAUX	93
Nombre et stabilité des états d'oxydation; facteurs déterminants	94
Facteurs opposants	97
Facteurs favorisants	98
Évolution des degrés d'oxydation dans les blocs d'éléments métalliques	99
Degrés d'oxydation des métaux du bloc <i>s</i>	100
Degrés d'oxydation des métaux du bloc <i>p</i>	101
Degrés d'oxydation des métaux du bloc <i>d</i>	103
Degrés d'oxydation des métaux du bloc <i>f</i>	105

Degrés d'oxydation des lanthanides	106
Degrés d'oxydation des actinides	107
<b>POTENTIELS ÉLECTROCHIMIQUES DES MÉTAUX</b>	109
Signification du potentiel électrochimique des métaux	109
Comportement électrochimique des métaux; implications thermodynamiques et cinétiques	114
Implications thermodynamiques	114
Potentiels d'électrode standard	115
Caractère réducteur des métaux; séries électrochimiques	117
Sens thermodynamique des réactions redox	118
Potentiels d'électrode standard des métaux présentant, en solution aqueuse, plusieurs degrés d'oxydation	120
Diagrammes de force électromotrice (fem)	121
Potentiels d'électrode en conditions non-standard	123
Diagrammes E- pH	127
Implications cinétiques; surtensions	129
Corrosion des métaux	134
Méthodes utilisées pour le contrôle de la corrosion	136
<b>COMPORTEMENT ACIDE DES MÉTAUX</b>	137
Évolution des concepts acide - base	137
Théorie généralisée des acides et des bases (modèle HSAB); principe de Pearson	140
<b>RELATIONS ENTRE LES PROPRIETES CHIMIQUES DES METAUX</b>	142
<b>IV. EXTRACTION DES MÉTAUX</b>	145
<b>ABONDANCE; MINERAIS MÉTALLIQUES</b>	145

<b>MÉTHODES D'OBTENTION DES MÉTAUX</b>	148
Concentration des minerais	148
Procédures chimiques	149
Obtention des métaux par réduction cathodique (électrolyse)	151
Obtention des métaux par réduction chimique	153
Obtention des métaux par réduction thermique (par voie sèche)	154
Obtention des métaux par réduction chimique en solution (par voie humide)	158
Obtention des métaux par décomposition thermique	159
Purification des métaux	160
 <b>V. IONS MÉTALLIQUES ET COMPOSÉS CHIMIQUES DES MÉTAUX</b>	163
<b>IONS MÉTALLIQUES</b>	163
Rapports charge / rayon des ions métalliques	164
Ions métalliques en solution aqueuse	164
<b>NATURE DES LIAISONS DANS LES COMPOSÉS CHIMIQUES DES MÉTAUX</b>	171
Composés ioniques	173
Composés covalents	174
Composés interstitiels (métalliques)	176
Prédiction théorique de la nature chimique prédominante des composés des métaux	178
Différence d'électronégativité	179
Effets de polarisation (Règles de Fajans)	180
<b>COMPOSÉS STØECHIOMÉTRIQUES ET NON- STØECHIOMÉTRIQUES DES MÉTAUX</b>	182

COMPOSÉS ANHYDRES ET HYDRATÉS,	183
EFFLORESCENTS, HYGROSCOPIQUES ET	
DÉLIQUESCENTS	188
SOLUBILITÉ DES COMPOSÉS DES MÉTAUX	189
Effets thermodynamiques contrôlant la dissolution	190
Effets enthalpiques	191
Effets entropiques	196
Évaluation de la solubilité	197
Autres facteurs contrôlant la dissolution des composés	
des métaux	199
Influence du pH	199
Influence des agents complexants	200
Influence de la température	200
COULEUR ET PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES	
COMPOSÉS DES MÉTAUX	203
Facteurs décidant la couleur et les propriétés	
magnétiques	204
CERTAINES CATÉGORIES COMMUNES DE	
COMPOSÉS BINAIRES DES MÉTAUX -	
TENDANCES GÉNÉRALES	210
Hydrures des métaux	211
Oxydes des métaux	214
Classification et certaines propriétés	215
Méthodes de préparation des oxydes binaires	221
Halogénures des métaux	222
Structure des halogénures des métaux	222
Propriétés des halogénures des métaux	224
Méthodes de préparation des halogénures des métaux	226

<b>VI. MÉTAUX REPRÉSENTATIFS ET LEURS COMPOSÉS</b>	229
<b>MÉTAUX DU BLOC <i>s</i> ET LEURS COMPOSÉS</b>	229
<b>PARTICULARITÉS DES MÉTAUX</b>	229
Relations avec les métaux des autres blocs	229
Paramètres atomiques; magnitudes et conséquences	230
Propriétés macroscopiques	233
Propriétés chimiques fondamentales; réactivité	236
États d'oxydation	236
Potentiels électrochimiques	237
Réactivité	239
Abondance, extraction et utilisation des métaux <i>s</i>	242
<b>PARTICULARITÉS DE CERTAINS COMPOSÉS</b>	243
Oxydes	243
Hydroxydes	245
Hydrures	246
Halogénures	247
Carbonates	252
Nitrates	254
Sulfates	255
Composés complexes	257
Utilisations des composés des métaux du bloc <i>s</i>	257
<b>MÉTAUX DU BLOC <i>p</i> ET LEURS COMPOSÉS</b>	261
<b>PARTICULARITÉS DES MÉTAUX</b>	261
Relations avec les métaux des autres blocs	261
Paramètres atomiques; magnitudes et conséquences	262
Propriétés macroscopiques	266

Propriétés chimiques fondamentales; réactivité	268
États d'oxydation	268
Potentiels électrochimiques	271
Réactivité	274
Abondance, extraction et utilisation des métaux <i>p</i>	279
<b>PARTICULARITÉS DE CERTAINS COMPOSÉS</b>	<b>281</b>
Oxydes	281
Hydroxydes	286
Hydrures	287
Halogénures	288
Oxo-sels	294
Composés complexes	297
Utilisations des composés des métaux du bloc <i>p</i>	298

## **VII. MÉTAUX DU BLOC *d* ET LEURS COMPOSÉS** 301

<b>PARTICULARITÉS DES MÉTAUX</b>	<b>302</b>
Relations avec les autres métaux et au sein du bloc	302
Paramètres atomiques; magnitudes et conséquences	305
Propriétés macroscopiques	311
Propriétés chimiques fondamentales; réactivité	315
États d'oxydation	315
Potentiels électrochimiques	318
Aqua-cations des métaux du bloc <i>d</i>	321
Réactivité des métaux du bloc <i>d</i>	327
Tendances majeures	327
Comportement en air et eau	328
Réactions avec les acides	329
Réactions avec les bases fortes	333
Réactions avec les non-métaux	333

Formation des composés complexes	336
Propriétés catalytiques	336
Abondance, extraction et préparation des métaux du bloc <i>d</i>	337
Utilisations pratiques des métaux du bloc <i>d</i>	340
<b>COMPOSÉS DES MÉTAUX DU BLOC <i>d</i></b> (tendances d'ensemble et quelques catégories de composés)	343
<b>Oxydes binaires et oxoanions</b>	344
Particularités d'ensemble	344
Préparation des oxydes binaires	346
Catégories, propriétés, oxo anions correspondants	350
Oxydes du type $M_2O$	350
Oxydes du type $MO$	351
Oxydes du type $M_2O_3$	352
Oxydes du type $MO_2$	354
Oxydes du type $M_2O_5$	357
Oxydes du type $MO_3$	359
Oxydes du type $M_2O_7$	365
Oxydes du type $MO_4$	367
<b>Oxydes mixtes des métaux du bloc <i>d</i></b>	369
Oxydes avec valence mixte	369
Oxydes mixtes des métaux différents	370
<b>Peroxo-composés des métaux du bloc <i>d</i></b>	371
Peroxo-composés des métaux du 4-ème groupe	371
Peroxo-composés des métaux du 5-ème groupe	372
Peroxo-composés des métaux du 6-ème groupe	374
<b>Hydroxydes et oxo-hydroxydes des métaux <i>d</i></b>	376

Particularités d'ensemble	376
Catégories, propriétés	376
Hydroxydes $M(OH)$	376
Hydroxydes $M(OH)_2$	377
Hydroxydes et espèces associées à l'état d'oxydation +III des métaux	378
Espèces correspondantes aux états d'oxydation +IV et plus des métaux	380
<b>Halogénures et oxo-halogénures</b>	381
Particularités d'ensemble	381
Catégories, propriétés	386
Halogénures du type $MX$ et dérivés	386
Halogénures du type $MX_2$ et dérivés	388
Halogénures $MX_2$ des métaux de la série $3d$	389
Halogénures $MX_2$ des métaux des séries $4d$ et $5d$	392
Halogénures du type $MX_3$ et dérivés	397
Halogénures $MX_3$	397
Halogénures complexes des centres métalliques $M^{III}$	401
Halogénures du type $MX_4$ et dérivés	403
Halogénures $MX_4$	403
Oxo-halogénures $MOX_2$	407
Halogénures complexes	408
Halogénures du type $MX_5$ et dérivés	409
Halogénures $MX_5$	409
Halogénures complexes	410
Oxo-halogénures $MOX_3$ et $MO_2X$	411
Oxo-halogénures complexes (anioniques)	415

Halogénures du type $MX_6$ et dérivés	415
Halogénures $MX_6$	415
Oxo-halogénures	417
Halogénures et oxo-halogénures complexes	419
Halogénures du type $MX_7$ et dérivés	419
Halogénures du type $MX_8$ et dérivés	419

## VIII. MÉTAUX DE TRANSITION PROFONDE (BLOC *f*)

(BLOC <i>f</i> )	422
PARTICULARITÉS DES MÉTAUX DU BLOC <i>f</i>	422
Relations avec les autres métaux et au sein du bloc	422
SÉRIE DES LANTHANIDES	424
Particularités de la structure électronique	424
Paramètres atomiques; tendances et conséquences	426
Propriétés macroscopiques	428
Propriétés chimiques fondamentales; réactivité	429
États d'oxydation	429
Potentiels électrochimiques	429
Aqua-cations	430
Réactivité	431
Abondance, extraction, séparation et utilisations des lanthanides	431
Particularités des composés chimiques des lanthanides	433
Tendances d'ensemble	433
Oxydes et hydroxydes	434
Halogénures	434
Oxo-sels	434

SÉRIE DES ACTINIDES	435
Particularités de la structure électronique	436
Paramètres atomiques; tendances et conséquences	437
Propriétés physiques	440
Propriétés chimiques; aqua-espèces et composés	440
États d'oxydation	440
Potentiels électrochimiques, réactivité	442
Abondance et extraction des actinides	443
<b>IX. ANNEXES</b>	444
ANNEXE I.	
Structure électronique des atomes des métaux	444
ANNEXE II.	
Potentiels d'électrode standard des métaux	448
ANNEXE III.	
Structures d'états solide les plus communes des composés ioniques et ioniques-covalents des composés des métaux	456
ANNEXE IV.	
Diagrammes E-pH de certains métaux de la série <i>3d</i>	457
<b>X. BIBLIOGRAPHIE</b>	460



## I.

## L'ÉTAT MÉTALLIQUE

En dépit de l'apparition des plastiques ou des composites, les métaux et leurs alliages, connus pour certains dès la préhistoire, demeurent encore (grâce aux propriétés tout à fait particulières de l'état métallique) parmi les matériaux les plus utilisés.

À l'origine des caractéristiques bien définies et, le même temps, distinctes de l'état métallique est, sans doute, le type particulier de liaison chimique qui assure sa cohésion.

## PROPRIÉTÉS FONDAMENTALES DE L'ÉTAT MÉTALLIQUE

Le développement historique de la chimie a mis très tôt en évidence des analogies entre des différents éléments chimiques. Ces analogies ont suggéré l'existence de certaines "familles" d'éléments, à l'intérieur desquelles les propriétés sont similaires.

Suivant ce raisonnement, à une première analyse, les éléments (corps purs) peuvent être répartis entre deux telles "familles": *métaux* et *non-métaux*.

Ainsi, sont catalogués comme *métaux*, les substances (corps purs ou mélanges, respectivement alliages) généralement solides, qui présentent un *ensemble de propriétés physiques et chimiques* caractérisant **l'état métallique**. Parmi ces propriétés citons notamment:

- **conductivité électrique** élevée, décroissant avec la température;
- bon **pouvoir réflecteur** (opacité et éclat métallique);
- certaine **plasticité**, à chaud ou même à froid;
- **émission** assez facile **d'électrons** (effets *photoélectrique* ou *thermoélectrique*);
- du point de vue *chimique*, **aptitude** pour la formation de **cations**.

Soulignons que c'est *seulement l'ensemble de ces propriétés*, à l'état *solide* ou *liquide* (fondu) qui décide la nature métallique d'une substance (corps pur ou mélange).

Les propriétés ci-dessus, comme ensemble, peuvent être justifiées qualitativement d'une manière satisfaisante supposant que les métaux possèdent dans leurs couches électroniques périphériques *un nombre réduit d'électrons, faiblement liés*. Autrement dit, *l'état métallique* peut être associé à une *énergie d'ionisation basse* ou encore à une *électronégativité faible*, ce qui justifie la position des métaux dans le tableau périodique (figure I.1):

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
									H									He
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

*Figure I.1.*

Position des éléments métalliques dans le tableau périodique  
 (■ : métal; □ : semi-métal; ▨ : non-métal)

Remarques:

- Il n'y a pas une opposition tranchée métaux - non-métaux, mais un passage progressif, via les semi-métaux.
- Une complication intéressante est générée par l'allotropie de certains métaux situés dans le voisinage du domaine de semi-métaux: l'une des formes allotropiques a, généralement, un caractère métallique beaucoup plus fort que l'autre.
- Plus de soixante quinze éléments pour cent sont des métaux.

Dans ce qui suit nous allons examiner l'évolution des *propriétés fondamentales* de l'état métallique.

Dès le début certaines observations s'imposent:

- Une partie importante des propriétés physiques des métaux est la conséquence du *type d'arrangement des atomes dans le réseau métallique*, respectivement de la compacité de ces réseaux.
  - Les nombres de coordination des atomes dans les réseaux métalliques (*nombre d'atomes situés dans le premier voisinage d'un atome donné*) de la partie majeure des métaux sont 12 et 8.
  - Parmi les éléments dont le caractère métallique est bien défini, la structure cristalline la moins compacte (coordinnence 8) est rencontrée notamment dans le cas des alcalins.
  - Des nombres de coordination inférieurs à 8 caractérisent seulement les réseaux cristallins, moins compacts (par exemple orthorhombiques, rhomboédriques, monocliniques etc.) des éléments ayant un caractère métallique moins marqué, comme sont l'indium, l'étain blanc, l'antimoine ou le bismuth. Dans ces cas la compacité plus faible semble reliée à une certaine directivité des forces cohésives des réseaux.
  - Dans les groupes, les métaux présentent généralement le même type réticulaire ou, au moins, ce type change graduellement.
  - Dans les rangés, le changement du type réticulaire est plus tranché.

- Certaines des propriétés caractérisant l'état *solide* des métaux sont conservées aussi à l'état *liquide* (fondu), ce qui n'est plus valable à l'état gazeux.

Autrement dit, *les propriétés associées à l'état métallique caractérisent seulement les états solide et liquide des substances considérés des métaux*, ce qui indique que les *liaisons* (fortes) assurant la *cohésion* de ces états ont la *même nature* et elles seront détruites durant la vaporisation.

## MASSE VOLUMIQUE (DENSITÉ)

Les *valeurs* des *masses volumiques* (masse atomique / volume atomique,  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) des métaux rangent entre des *limites très larges*:  $0,53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , le lithium, respectivement  $22,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , l'osmium à  $20^{\circ}\text{C}$ . Notons quelques *caractéristiques*:

- Généralement, les masses volumiques des métaux sont *supérieures aux celles des non-métaux*.
- En dépit de la largeur de l'intervalle, la grande majorité des métaux ont des valeurs des masses volumiques comprises entre  $5 - 9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; les métaux dont la masse volumique est *supérieure à 5* sont dénommés des *métaux lourds*.
- La masse volumique *décroit à l'élévation de la température* (en raison de l'augmentation du volume atomique) et elle a tendance d'atteindre une *valeur minimale limite vers 0K*.

À l'origine de ces particularités et des *évolutions* (*verticale*, dans les groupes et *horizontale*, dans les rangés) de la densité se trouvent les facteurs la déterminant:

- *masses atomiques*;
  - *volumes (rayons) atomiques*;
  - *compacité des réseaux*.
- Les *tendances* des masses atomiques et des volumes atomiques sont résumées dans le schéma I.1:

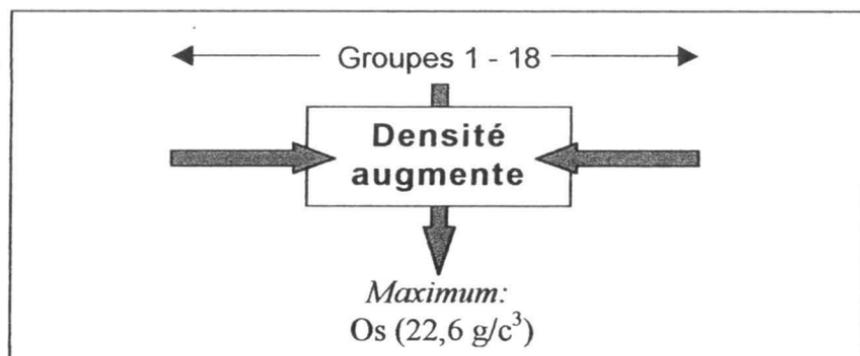
Schéma I.1.

## Tendances des masses et volumes atomiques

Propriétés atomiques	Variations en tableau périodique		Variation avec la température
	En groupes, ↓	En rangés, →	
Masses atomiques	Augmentation très importante	Augmentation lente	Nulle
Volumes atomiques	Augmentation significativement plus faible que pour les masses atomiques	Diminution faible	Augmentation

- La *compacité* des réseaux détermine le volume total des "espaces vides" entre les atomes. Par conséquent, les grandes compacités des réseaux sont associées à des densités élevées.

Les tendances des densités pour le tableau périodique entier sont représentées graphiquement dans la figure I.2:

Figure I.2.

Tendances des densités pour le tableau périodique entier

Les valeurs expérimentales des densités sont concordantes avec les déductions théoriques illustrées dans la figure I.2:

- Évolution horizontale (dans les rangés, →):

Pour une rangée entière, la densité augmente à partir des extrémités vers le milieu; les valeurs maximales correspondent à des éléments situés vers les centres des rangés: **C** (2-ème rangé, 14-ème groupe), **Al** (3-ème rangé, 13-ème groupe) et les métaux de transition **Ni** (4-ème rangé, 10-ème groupe), **Ru** (5-ème rangé, 8-ème groupe) et **Os** (6-ème rangé, 8-ème groupe).

- Évolution verticale (dans les groupes, ↓):

En descendant dans un groupe, on constate une augmentation substantielle et presque générale des densités; les rares exceptions concernent le premier groupe (le potassium est légèrement moins dense que le sodium) et le deuxième (la densité diminue de béryllium à calcium et augmente ensuite). L'augmentation est plus importante dans les groupes des métaux de transition que dans les groupes d'éléments représentatifs.

## TEMPÉRATURES DE FUSION ET D'ÉBULLITION

*L'intervalle des valeurs des températures de fusion des métaux est aussi très large: Hg:  $-38,87^{\circ}\text{C}$ ; W:  $3410^{\circ}\text{C}$ . Entre ces limites, soulignons quelques tendances générales:*

- Avec quelques exceptions, les températures de fusion des métaux sont beaucoup plus élevées que celles des non-métaux. Les exceptions concernent deux catégories de cas limite:

- métaux avec des températures de fusion très basses: Hg ( $-38,87^{\circ}\text{C}$ ), Cs ( $28,4^{\circ}\text{C}$ ), Ga ( $29,8^{\circ}\text{C}$ );

- non-métaux avec des températures de fusion très élevées: C ( $\approx 3600^{\circ}\text{C}$ ), B ( $2300^{\circ}\text{C}$ ).

- Les métaux ayant des tailles atomiques (rayons, respectivement volumes atomiques) larges et une structure cristalline peu compacte sont plus fusibles que les métaux de petite taille atomique et avec des réseaux compacts.

- *L'évolution* des températures de fusion des métaux selon leur position dans le **tableau périodique** suit les *tendances* suivantes:

Evolution horizontale (→):

Une fois de plus, les métaux du premier groupe ont les valeurs les plus basses dans une période donnée (<100 °C), les valeurs maximales caractérisant des métaux de transition situés vers les centres des rangés. Dans les périodes 4, 5 et 6, les valeurs maximales des températures de fusion surviennent un peu avant les densités, respectivement dans le cas des métaux du 6-ème groupe (Cr, Mo, W); des valeurs minimales supplémentaires caractérisent Ga, In, Hg.

Evolution verticale (↓):

Dans les groupes, l'évolution est moins régulière; on peut pourtant remarquer les tendances suivantes:

- Premier groupe (alcalins): une faible diminution assez régulière.
- Autres groupes représentatifs: évolution irrégulière.
- Groupes de métaux de transition: généralement, une augmentation considérable des températures de fusion, les exceptions concernant:
  - Dans le 11-ème groupe, le changement est mineur,  $T_f$ : Cu > Ag < Au.
  - Dans le groupe 12-ème  $T_f$  subit une diminution considérable.
  - Dans le 3-ème groupe,  $T_f$  subit premièrement augmentation, ensuite une diminution (partiellement en raison d'une diminution considérable du rayon atomique entre le deuxième élément, Y et le troisième, La).

En *observation globale*, on doit noter que les métaux de transition (groupes 3 - 12) sont généralement moins fusibles que les métaux appartenant aux groupes représentatifs (1, 2, - 13-15).

Les **températures d'ébullition** des métaux suivent, généralement, les mêmes tendances que les températures de fusion.

On peut formuler quelques *conclusions significatives* en examinant, d'une *manière comparative*, les paramètres thermodynamiques associés aux *changements d'état* respectifs, *enthalpies molaires standard de fusion*, respectivement *de vaporisation*,  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ ,  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$  (KJ·mole<sup>-1</sup>).

Leurs tendances majeures sont les suivantes:

- Pour tous les métaux,  $\Delta_{\text{ebn}}H^\circ$  est beaucoup plus élevée que  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ .
- Les valeurs  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$  et  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$  sont beaucoup plus élevées dans le cas des métaux du type *d* que dans ceux des métaux des types *s* et *p*; les valeurs les plus élevées sont celles des métaux des groupes 5 et 6 (centre des rangés).

On observe, une fois de plus, la relation très marquée entre ces propriétés fondamentales des métaux et les forces assurant la cohésion de l'état métallique. Ainsi, des valeurs  $T_f$ ,  $T_{\text{ebn}}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ ,  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$  élevées sont dues à des grandes forces cohésives.

Les tendances concernant les propriétés discutées jusqu'ici (**densités, températures de fusion et d'ébullition, enthalpies de changement d'état**) conduisent aux *conclusions* suivantes:

- Les *forces cohésives*, très fortes dans les réseaux des métaux, sont encore présentes, en certaine mesure, à l'état fondu aussi, mais elles sont détruites à l'état gazeux. Autrement dit: *l'état métallique proprement dit peut être associé seulement aux états solide et liquide des métaux.*
- Les *tendances générales d'évolution*, horizontale ( $\rightarrow$ ) et verticale ( $\downarrow$ ), de ces propriétés, suggèrent certains des facteurs décidant la cohésion des états solide et liquide des métaux:
  - le *nombre* d'électrons participant *effectivement* à la formation des liaisons inter-atomiques ( $\rightarrow$ );
  - la *disponibilité* des électrons de valence pour la participation à la formation des liaisons ( $\downarrow$ ).

## CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE

La **conductivité électrique** des *métaux à l'état solide* autant qu'à *l'état fondu* est *élevée*. Les métaux sont des *conducteurs électroniques* (de premier ordre), les *transporteurs* du courant électrique étant des *électrons*.

Une autre catégorie de conducteurs est représentée par les solutions ou les états fondus de certains composés ioniques (sel ou hydroxydes), dits *conducteurs ioniques* (de deuxième ordre), les transporteurs du courant électrique étant des *ions*.

Les non métaux sont (avec des très rares exceptions) des *isolants*. Une telle exception est, par exemple, le graphite, qui est conducteur.

Certains non-métaux et semi-métaux sont *semi-conducteurs*.

La conductivité électrique est l'inverse de *la résistivité* ( $\rho$ ), représentant la résistance qu'un conducteur (ayant la longueur de 1cm et la section de 1cm<sup>2</sup>) oppose au passage du courant électrique à la température de 0°C).

- *L'ordre de magnitude* des résistivités ( $\rho$ , en *ohm·cm*) des conducteurs électroniques, conducteurs ioniques, semi-conducteurs et isolants est donné dans le tableau I.1:

Tableau I.1. Ordres de magnitude des résistivités (*ohm·cm*)

Conducteurs métalliques	Conducteurs ioniques	Semi-conducteurs	Isolants
$10^{-6} - 10^{-4}$	$1 - 10^2$	$10^{-3} - 10^8$	$10^{12} - 10^{20}$

Dans le tableau I.2 sont données les valeurs des résistivités de certains métaux. Observons que l'argent, le cuivre, l'or et l'aluminium sont les conducteurs métalliques les meilleurs, les plus modestes étant le mercure et le bismuth.

**Tableau I.2.** Résistivités ( $\rho$ , *ohm·cm*) de certains métaux à 20°C.

Métal	Ag	Cu	Au	Al	W	Zn	Fe	Cr	V	Ba	Hg	Bi
$\rho \cdot 10^{-6}$	1,47	1,69	2,44	2,63	4,91	5,75	8,8	13	20,1	60	94,1	101

- Les conductivités des métaux diminuent à l'élévation de la température; les conducteurs ioniques et les semi-conducteurs ont le comportement opposé.

Vers la température de 0K certains métaux présentent le phénomène de *supraconductivité*, ce qui signifie qu'ils ne s'opposent guère au passage du courant électrique. On connaît environ vingt tels *supraconducteurs*, appartenant aux groupes 4, 5, 12 - 14. Certains d'eux et les températures nécessaires sont: l'étain (4K), le plomb (7K) et le cadmium (1K).

## CONDUCTIVITÉ THERMIQUE

La conductivité thermique des métaux est également élevée et, de même façon que la conductibilité électrique, elle décroît à l'augmentation de la température.

Une loi importante de l'état métallique (loi de Wiedemann et Frantz, équation I.1) établit la relation entre la conductivité électrique ( $C_E$ ), la conductivité thermique ( $C_T$ ) et la température absolue (T):

$$(C_T) / (C_E) \cdot T = k \quad (I.1)$$

Selon cette loi empirique, le rapport conductibilité électrique / conductibilité thermique a, à une température donnée, la même valeur pour tous les métaux.

Cette observation expérimentale conduit à la conclusion que les deux propriétés caractérisant l'état métallique, les *conductibilités électrique et thermique* ont la même origine.

## PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Les propriétés appartenant à cette catégorie sont dues à l'interaction des substances avec les radiations électromagnétiques.

Les métaux sont capables d'absorber toutes les fréquences du spectre visible; pourtant, ces radiations seront, dans leur majorité, reflétées. Les propriétés des métaux découlant de ce *grand pouvoir réflectoire* sont: **opacité, éclat métallique et couleur.**

- Le *grand pouvoir réflectoire* des métaux est responsable pour leur **éclat** à l'état compact. À l'état de poudre, la majorité des métaux perdent l'éclat; seulement le magnésium et l'aluminium conservent cette propriété à l'état finement divisé aussi.
- L'*absorption sélective* des certaines fréquences du domaine visible est à l'origine de la *couleur* de certains métaux.
- L'énergie non-reflétée (à faible quantité) n'est pas transmise à travers, mais elle est, le plus fréquemment, convertie en énergie thermique. Par conséquent, les métaux sont pratiquement **totalemt opaques**; même sous forme de feuillets très minces.
- Étant donné que la *majorité des métaux* reflètent entièrement les radiations appartenant au domaine visible des radiations électromagnétiques, ils ont une **couleur blanche-argentée ou blanche-cendrée.**

Seulement *le cuivre et l'or absorbent sélectivement* certaines fréquences du domaine visible, ainsi qu'ils vont présenter *la couleur correspondant à la radiation complémentaire*:

- *Le cuivre*, absorbant la lumière verte, apparaîtra coloré en *rouge-jaunâtre.*
- *L'or*, qui absorbe la radiation bleue, est *jaune.*

À l'état de poudre, la majorité des métaux sont noirs ou cendrés; le cuivre et l'or conservent leur couleur en cet état aussi.

Observons que les propriétés (des métaux) telles que la conductivité électrique et thermique ou les propriétés optiques doivent être associées, nécessairement, avec la disponibilité de déplacement des électrons (de valence) des atomes.

## PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Ces propriétés sont associées, généralement, à la *résistance* opposée, à *froid* ou à *chaud*, à l'action d'une *force extérieure déformante, statique ou dynamique* (compression, traction, torsion). Le comportement des métaux à l'action de ces forces est très différent; ainsi, par exemple, on peut distinguer des métaux: durs ou tendres, tenaces ou cassants, rigides ou plastiques etc.

Les déformations provoquées comme effet des forces extérieures peuvent être *élastiques (réversibles)*, disparaissant dès que la force extérieure cesse) ou *plastiques (irréversibles, permanentes)*.

- La **dureté** est associée à la possibilité pour les corps les plus durs de rayer les corps moins durs sans étant rayés par eux; c'est donc une propriété associée à une déformation permanente.

La dureté est le plus fréquemment exprimée en unités de dureté rangeant entre *1* et *10*, selon une échelle empirique, ayant comme étalons des minerais. Certains valeurs approximatives sont données dans le tableau I.3:

Tableau I.3. Valeurs approximatives des duretés de certains métaux

Dureté	1	2	3	4	5	6	7
Métal	Zn	Bi Al	Cu	Be	Cr Mn Fe Ni	Rh	Ta W Os Ir Nb V

• Les déformations plastiques les plus importantes du point de vue pratique sont *la malléabilité* (l'aptitude de se laisser transformés en feuillets) et *la ductilité* (l'aptitude de se transformer en fils). Notons quelques particularités:

- La malléabilité et la ductilité des métaux peuvent être augmentées à haute température (mais au-dessous de la température de fusion). Par suite les *traitements mécaniques* adéquats des métaux (*laminage, tréfilage*) sont conduits généralement à chaud, l'élévation de la température étant toutefois limitée en raison d'oxydation.
- Les métaux étant, le même temps, malléables et tenaces, sont aussi ductiles. Ceux qui ont seulement l'une des propriétés ci-dessus (malléabilité ou ténacité) ne sont pas ductiles.

En ordre décroissant, les métaux les plus malléables sont: Au, Ag, Pt, Cu, Sn, Pb, Zn, Al, Fe.

## PPROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

Cette catégorie de propriétés des métaux est associée au comportement qu'ils présentent à l'action d'un champ magnétique extérieur.

Toutes les substances ont une réponse quelconque à l'application d'un champ magnétique: elles peuvent être repoussées, attirées ou très fortement attirées. Deux situations possibles, au niveau sous-microscopique des substances (atomes ou molécules) se trouvent à l'origine de ces types de comportements:

- Les atomes (molécules) contenant seulement des électrons couplés n'auront pas un moment magnétique permanent; c'est le *diamagnétisme atomique* (ou moléculaire).
- Les électrons célibataires créent un moment magnétique permanent (*paramagnétisme atomique* ou moléculaire).

Pour  $n$  électrons célibataires, le moment paramagnétique,  $\mu$ , évalué en magnétons Bohr,  $\mu_B$  est donné par la relation (I.2):

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B \quad (I.2)$$

Le comportement magnétique des métaux à l'état solide découle de ces deux propriétés atomiques.

- Les métaux dont les atomes n'ont pas des électrons découplés sont **diamagnétiques**. Un échantillon d'un tel métal sera légèrement repoussé hors d'un champ magnétique. Le diamagnétisme est indépendant de la température.

- Les métaux dont les atomes possèdent d'électrons découplés sont **paramagnétiques**. Ils sont faiblement attirés par un champ magnétique:

- En absence d'un champ extérieur, les moments magnétiques des atomes composants se soumettant à l'agitation thermique, sont orientés dans une manière désordonnée.

- Un champ magnétique appliqué, en s'opposant à l'agitation thermique, tend d'aligner ces moments atomiques dans sa propre direction.

Une "*saturation magnétique*" survient lorsque le champ appliqué est si fort et / ou l'agitation thermique est si faible que les aimants atomiques sont parfaitement alignés au champ.

La saturation magnétique, reliée à la *susceptibilité magnétique* ( $\chi$ ), est donc en relation de proportionnalité inverse avec la température absolue (Loi de Curie, équation I.3);

$$\chi = C / T \quad (I.3)$$

Observons que:

- Le paramagnétisme des métaux du type *d* est sensiblement plus élevé que celui des métaux du type *s* ou *p*.

- Le paramagnétisme des métaux du type *d* augmente sensiblement avec l'augmentation du nombre atomique. Par exemple, dans la série *3d*, le paramagnétisme augmente de scandium à manganèse.

• Certaines *formes extrêmes du paramagnétisme* sont le **ferromagnétisme**, l'**antiferromagnétisme** et le **ferrimagnétisme**.

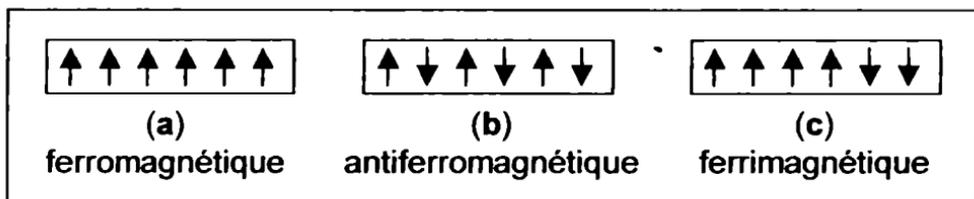
Ces propriétés magnétiques caractérisent un nombre réduit de métaux (ou de composés); elles ont comme origine certains *arrangements* des atomes (ou molécules) d'une espèce paramagnétique, respectivement certains *types d'alignements* (de *couplage*) des moments magnétiques permanents.

Les alignements conduisant aux propriétés magnétiques ci-dessus mentionnées surviennent à des *températures critiques* ( $T_c$ , spécifiques aux types d'alignement et aux substances concernées):

- À des températures *supérieures* à  $T_c$ , le comportement est paramagnétique.
- À des températures *inférieures* à  $T_c$ , le comportement est *ferromagnétique*, respectivement, suivant le cas, *antiferro-* ou *ferrimagnétique*.

Les types particuliers d'alignement (couplage) des moments individuels dont présentés dans la figure I.3:

*Figure I.3.* Alignements des moments magnétiques individuels



Certaines caractéristiques découlant de ces alignements sont:

- Le **ferromagnétisme** (le "magnétisme" du langage courant) est une forme d'*aimantation spontanée*, conduisant à un *moment magnétique élevé* (plus élevé que pour une substance simplement paramagnétique).

Une substance ferromagnétique sera *fortement attirée* dans un champ extérieur. La susceptibilité magnétique *diminue* à l'élévation de la température.

- Les substances **antiferromagnétiques**, bien que paramagnétiques au niveau sous-macroscopique (atomes ou molécules), auront, comme effet du couplage, un *moment magnétique nul*. Par suite, elles seront *repoussées* dans un champ extérieur, et leur susceptibilité magnétique augmentera à l'élévation de la température.
- Une aimantation spontanée survient dans le cas d'un alignement **ferrimagnétique** aussi. Le moment magnétique d'un tel composé est *encore plus élevé* que dans le cas d'un couplage ferromagnétique. Des telles substances sont *très fortement attirées* dans un champ extérieur; leur *susceptibilité magnétique diminue* significativement lorsque la température augmente.

Voyons quelques exemples de métaux (ou composés) présentant les propriétés ci-dessus et leurs températures critiques ( $^{\circ}\text{K}$ ):

- Métaux (ou composés) *ferromagnétiques*:
  - métaux du type *d*: Fe (1,043), Co (1,348), Ni (631);
  - certains lanthanides, par exemple Eu (15), Gd (19), et certains de leurs alliages avec Al, C, Si;
  - alliages de certains métaux non-ferromagnétiques, par exemple MnSb (587), MnBi (630).
- Métaux (ou composés) *antiferromagnétiques*:
  - métaux: Cr (308) et Mn (100);
  - certains alliages de Cr, Mn, Fe, Co, Ni;
  - certains oxydes ou sels, par exemple MnO (116), FeO (198), NiO (525), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (307); MnS (160), FeCl<sub>2</sub> (24).
- Composés *ferrimagnétiques*: oxydes mixtes du type "spinel" (ayant la formule générale  $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , M = Fe, Ni, Mn, Zn, Mg etc.), par exemple MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (573), FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (858), CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (793), NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (858).

Un court rappel des propriétés physiques des métaux conduit, en somme, aux *conclusions* suivantes:

- Les propriétés de l'état métallique ont un *degré de spécificité assez élevé*. En respectant, comme ensemble, le cadre de cette spécificité, les propriétés isolées des différents métaux *varient entre des très larges limites*.
- L'appartenance d'un corps pur à la catégorie des métaux, est la conséquence de *l'ensemble de ces propriétés*.
- Il n'y a pas une *opposition tranchée* entre les métaux et les non-métaux, mais une *évolution* et un *passage progressif* des uns aux autres. Par exemple, le sodium, bien que métal, a des propriétés mécaniques médiocres, pendant que le graphite, non-métal, est un bon conducteur électrique.
- L'analyse de *l'ensemble des propriétés physiques* conduit à la conclusion que l'état métallique est fondé sur un type particulier de liaison, dit *liaison métallique*. En effet:
  - Dans un réseau contenant des atomes identiques, une liaison ionique, entre des particules de charges opposées, ne semble pas du tout réalisable.
  - Les propriétés physiques des métaux indiquent des forces cohésives beaucoup plus fortes pour les associer aux liaisons van der Waals.
  - Le désaccord entre le nombre d'électrons de valence célibataires des métaux et les nombres de coordination élevés caractérisant les réseaux métalliques, élimine l'idée d'une liaison covalente localisée.
- Tout modèle de la liaison métallique doit justifier, au moins qualitativement, les propriétés fondamentales des métaux;
  - Les tendances générales semblent liées à la compacité des réseaux et à la disponibilité des électrons de valence;
  - Les différences spécifiques semblent liées aux types réticulaires, aux rayons atomiques et aux structures électroniques, différentes d'un métal à l'autre.

## MODÈLES DE LA LIAISON MÉTALLIQUE

Les théories concernant la nature des liaisons assurant la cohésion de l'état métallique ont suivi une évolution historique, ayant toutes, comme point de départ, les propriétés fondamentales des métaux.

### MODÈLE DE DRUDE ET LORENTZ

#### Prémises du modèle:

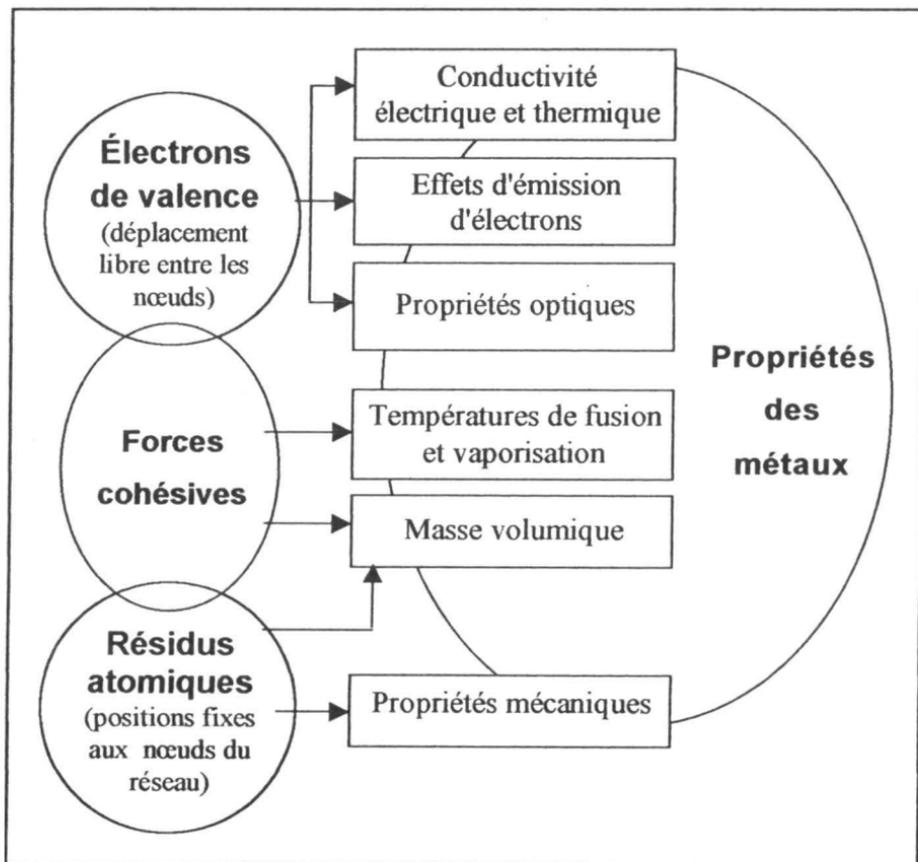
*À l'origine de nombreuses des propriétés fondamentales des métaux est la mobilité des électrons de valence des atomes métalliques; ces électrons ont le comportement des particules se déplaçant librement dans une boîte.*

Les réseaux métalliques sont considérés des cristaux parfaits:

- Les *résidus atomiques* (cations) occupent les *nœuds des réseaux*.
- Les *électrons de valence* sont *délocalisés dans tout le volume du métal*, se déplaçant *librement* entre les nœuds du réseau, tel un *nuage* (ou gaz) *électronique*. Ce "nuage" crée un sort de *liaison communautaire* entre tous les ions fixés aux nœuds du réseau et tous les électrons de valence.
- Le *gaz électronique* a le comportement d'un *gaz parfait*:
  - Les électrons respectent la *loi Maxwell-Boltzmann*, chaque électron ayant *trois degrés de liberté*.
  - En absence d'un champ électrique, le *déplacement* des électrons se soumet exclusivement à l'agitation thermique.
  - Les électrons délocalisés ne peuvent pas quitter le bloc de métal, entouré par une barrière de potentiel, repoussant les électrons arrivant à la surface.
- La *cohésion* du réseau est assurée par l'*attraction électrostatique* entre les *résidus atomiques* et le *gaz électronique*.

## Justification des propriétés fondamentales des métaux entre les limites du modèle de Drude et Lorentz

• *Qualitativement*, ce modèle explique bien les principales propriétés des métaux; la relation *caractéristique des composantes des réseaux métalliques - propriétés des métaux* que ce modèle suggère est illustrée dans le schéma I.2:



*Schéma I.2.*

Facteurs décidant certaines propriétés de l'état métallique dans les termes du modèle Drude-Lorentz

Par exemple:

- *Conductibilité électrique*: En présence d'un champ électrique un déplacement d'ensemble des électrons de valence, *en sens inverse du champ* (les électrons portant une charge négative) se superpose à leur agitation désordonnée et se poursuit de façon permanente si les électrons peuvent se déplacer dans un circuit fermé; c'est le *courant électrique*.
- *Effets d'émission d'électrons*: La barrière de potentiel empêchant les électrons de quitter le bloc de métal peut être franchie si on donne suffisamment d'énergie aux électrons, soit en chauffant le métal (*effet thermoélectronique*) soit en l'éclairant avec des photons d'énergie convenable (*effet photo-électrique*).
- *Quantitativement*, ce modèle est moins satisfaisant. En fait, en dehors de quelques résultats convenables (par exemple le calcul de la conductivité d'un métal univalent) le modèle est, sur certains points, un échec complet.

À l'origine du désaccord entre les valeurs expérimentales des propriétés et les prévisions théoriques du modèle est l'hypothèse concernant le comportement de "gaz idéal" des électrons de valence. Par suite:

- Le "gaz électronique" n'étant pas un gaz parfait, il n'apporte aucune contribution à la capacité thermique des métaux (avec trois degrés de liberté par électron, l'apport supplémentaire du gaz électronique "idéal" à la capacité thermique devrait être de  $3/2 R$ ; en réalité il est nul).
- Les électrons respectent la loi de distribution Maxwell-Boltzmann seulement aux températures très élevées; par suite, l'augmentation modérée de la température n'aura aucun effet sur l'énergie du "gaz électronique".

La *contribution essentielle* de ce modèle à l'image actuelle de la liaison métallique concerne la *délocalisation des électrons de valence* et, d'ici, le *caractère communautaire de la liaison*.

## MODÈLE DE SOMMERFELD

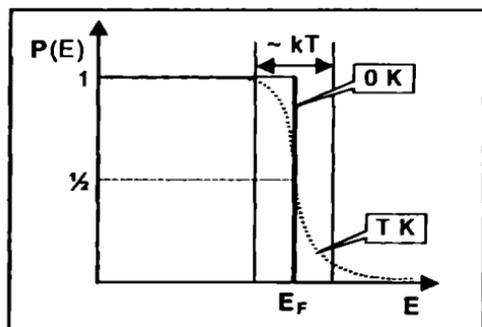
Ce modèle représente une application au modèle de Drude et Lorentz des *postulats de la mécanique quantique*.

### Prémises du modèle:

*Les niveaux énergétiques des électrons appartenant aux atomes qui forment l'état métallique sont quantifiés.*

- Les états énergétiques des atomes composant un réseau métallique sont différents par rapport aux ceux des atomes libres (isolés); ces différences sont mineures pour les électrons intérieurs (de cœur) et notables pour les électrons de valence.
- Les niveaux énergétiques de valence (quantifiés) sont communs à tous les atomes.
- Les électrons de valence remplissent, par valeurs croissantes, ces niveaux, en raison de deux électrons à spins antiparallèles par état (principe de Pauli).
- Le niveau occupé le plus élevé à 0 K est le niveau de Fermi et l'énergie correspondante est l'énergie de Fermi ( $E_F$ ).
- La probabilité  $P(E)$  d'occupation d'un niveau ayant l'énergie  $E$  (figure I.2) est déterminée par la loi de distribution statistique de Fermi - Dyrac (relation 1.6, où  $k$ : constante de Boltzmann,  $T$ : température absolue):

$$P(E) = \{1 + (E - E_F)/kT\}^{-1} \quad (1.6)$$



*Figure I.4.*

Probabilité d'occupation  
 $P(E)$  d'un niveau d'énergie  $E$

Dans la figure I.4 observons que:

- À 0 K:  $P(E) = 1$  (certitude) jusqu'à l'énergie de Fermi et  $P(E) = 0$  au-dessus de l'énergie de Fermi;
- À T K: un nombre très petit d'électrons sont affectés par l'élévation de la température (seulement ceux qui ont des énergies proches du niveau de Fermi), ce qui justifie la contribution négligeable des électrons à la capacité thermique des métaux.

Ce modèle permet une meilleure justification d'une perspective *quantitative* de certaines propriétés des métaux:

- La *capacité thermique* des métaux, comme suite de la participation pratiquement négligeable des électrons.
- L'absence d'un *paramagnétisme* très élevé, étant donné que (suite aux énergies quantifiées des niveaux et à leur manière d'occupation) la majorité des électrons sont couplés.

Le modèle ne justifie pas la différence entre les *conducteurs*, les *semi-conducteurs* et les *isolants*.

## MODÈLE DU LIEN DE VALENCE

Ce modèle représente une application du *modèle du lien de valence*, (décrivant, dans les termes de la mécanique quantique, la liaison dans des composés covalents) à la liaison métallique.

### Prémises du modèle:

*La liaison métallique peut être assimilée, à la limite, à une liaison covalente délocalisée; la délocalisation des électrons de valence peut être traitée dans les termes du phénomène de résonance.*

- Entre les *atomes voisins* d'un réseau métallique s'établissent des *liaisons à deux électrons* (paires liantes).
- Le *nombre d'électrons de valence disponibles* étant significativement plus bas que les *nombre de coordination* ces liaisons sont *non-localisées* et *non-orientées*.

Autrement dit, une telle liaison ne lie pas de façon stable deux atomes donnés, mais ces liaisons se forment et se rompent entre des atomes voisins dans toutes les directions (pendant qu'un certain nombre de liaisons est en train de se former, un nombre équivalent est en train de se rompre).

- L'état de ces liaisons à un *moment donné* correspond à une *structure limite*; toutes les structures limites sont *mésomères* (en *résonance*).
- La *stabilité du réseau* métallique est déterminée par l'*énergie de résonance*, qui est relation de proportionnalité directe avec le *nombre total de structures mésomères*.

### **Justification des propriétés fondamentales des métaux entre les limites du modèle de Pauling**

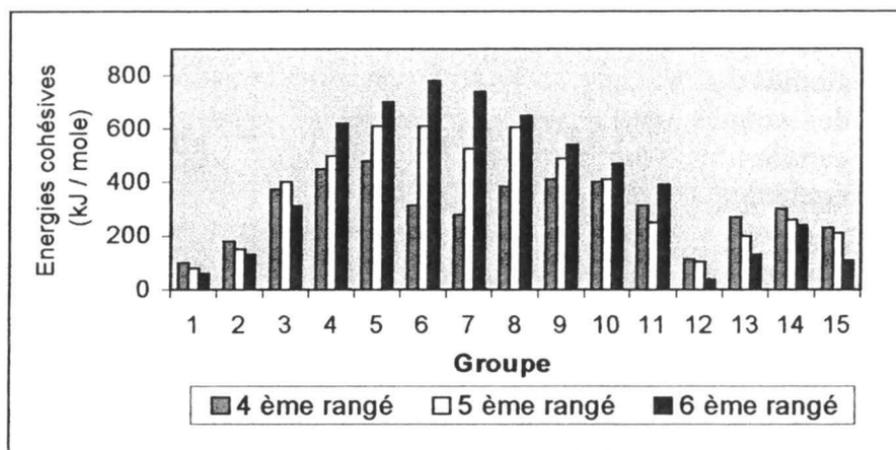
Le modèle peut notamment fournir des explications concernant les *différences entre certaines des propriétés des métaux différents*.

Ainsi, les *propriétés plus "performantes"* des métaux du deuxième groupe par comparaison aux alcalins sont associées à une *structure plus stable*, comme conséquence du *nombre plus grand des structures mésomères*, permises par *d'électrons de valence plus nombreux* (2/1) et des *nombre de coordination plus élevés* (12/8).

*L'apport essentiel* du modèle de Pauling à l'image sur la liaison métallique est qu'il propose une *correspondance entre l'énergie* (la force) *de la liaison et le nombre d'électrons qui participent effectivement* à sa formation.

Dans la figure I.5 est représentée *l'énergie cohésive* (l'énergie relâchée à la formation de l'état standard à partir des atomes gazeux) pour les éléments des rangés 4 - 6 avec l'observation que les métaux du type *f* ont été ignorés.

Les propriétés reliées aux forces cohésives (températures de fusion et ébullition, enthalpies de fusion, duretés) suivent des variations similaires.



*Figure I.5.*

Forces cohésives dans les séries 3d, 3d, 5d

Dans la figure I.5 observons que la variation la plus régulière des énergies cohésives se manifeste dans le cas des métaux de la sixième rangé:

- L'augmentation du nombre d'électrons de valence de **1** (à cæsium) à **6** (dans le cas du tungstène) est associée à l'augmentation correspondante du nombre des liens / atome.
- L'augmentation ultérieure du nombre atomique (et, jusqu'au groupe 12) du nombre d'électrons de valence n'a pas comme conséquence une augmentation des énergies cohésives, mais, au contraire, leur diminution, une valeur minimale étant observée dans le cas du mercure.

Cette variation a été interprétée par **Griffith** comme ce suit:

- La *nature des orbitales* de valence participant à la formation de la liaison métallique est corrélée avec la structure électronique des atomes isolés: orbitales *s* et *d* pour les métaux dont les atomes isolés ont ces orbitales incomplètement remplies; orbitales *s* et *p* pour les liens des métaux suivants (dans les rangés).

- Une liaison se forme avec la participation d'une orbitale à demi remplie (avec un électron, qui, ensuite, dans le processus de formation de la liaison, va se coupler avec l'électron d'un autre atome); par suite:
  - Le nombre des liens covalents sera maximal lorsque le nombre d'électrons occupant les orbitales de valence  $s$  et  $d$  sera égal à 6.
  - L'occupation supplémentaire de ces orbitales diminuera le nombre des orbitales mi-remplies, respectivement le nombre de liens / atome.
  - Lorsque les orbitales  $d$  sont complètement remplies (après le groupe 12), les liaisons seront réalisées par les orbitales  $s$  et  $p$ ; le nombre maximal de liens / atome correspond donc à 4 électrons dans les orbitales de valence  $s$  et  $p$  de l'atome isolé.

La figure I.5 peut justifier aussi les tendances de certaines des propriétés à l'intérieur des groupes du tableau périodique.

- À la base du raisonnement est l'acception qu'à la formations des liens intermétalliques participent des orbitales hybrides ( $d^n s$ , respectivement  $sp^n$ ), compte tenu de la nature des orbitales de valence dans les différents groupes.
- Observons que: plus l'écart énergétique des orbitales "pures" participant à l'hybridation est faible, plus les liaisons correspondantes seront fortes.
- En descendant dans un groupe (comme on verra dans le chapitre suivant), l'écart énergétique des orbitales de valence  $s$  et  $d$  diminue, celui des orbitales de valence  $s$  et  $p$  augmente.

Par conséquent, en descendant dans les groupes, la tendance d'évolution des énergies de cohésion sera: *diminution* - dans les groupes de métaux des types  $s$  et  $p$  et *augmentation* - dans les groupes de métaux du type  $d$ .

Ce modèle n'explique pas les propriétés magnétiques de métaux ou leur conductibilité électrique et thermique.

## MODÈLE DES BANDES D'ÉNERGIE (Bloch-Brillouin)

### Prémisse du modèle:

Les résidus atomiques (placés dans les plans réticulaires cloisonnant périodiquement la boîte de potentiel que le bloc de métal représente) sont générateurs d'un champ électrique périodique qui perturbe les états énergétiques des électrons.

- Les états des électrons dans le champ périodique des résidus atomiques sont décrits par des fonctions d'onde de type Bloch (relation I.7:  $\Psi_{k(R)}$ : fonctions d'onde dans un édifice réticulaire;  $\Psi_{k(at)} = e^{ikr}$ : fonctions d'onde dans un atome isolé,  $k$ : nombre d'onde,  $r$ : vecteur de position;  $U_k$ : potentiel périodique):

$$\Psi_{k(R)} = \Psi_{k(at)} \cdot U_k \quad (I.7)$$

- Les états énergétiques stationnaires des atomes du réseau sont définis par une équation du type Schrödinger (I.8;  $\Delta$ : opérateur de Laplace,  $E$ : énergie totale;  $V$ : énergie potentielle):

$$\Delta \Psi + 8\pi^2 m/h^2 (E - V) \Psi = 0 \quad (I.8)$$

- Les densités de charge correspondant à des telles fonctions, supposées unidimensionnelles ( $\Psi^2(x) = dP_x/dx$ ,  $dP_x$ : probabilité linéaire) ont les caractéristiques illustrées dans la figure I.6.

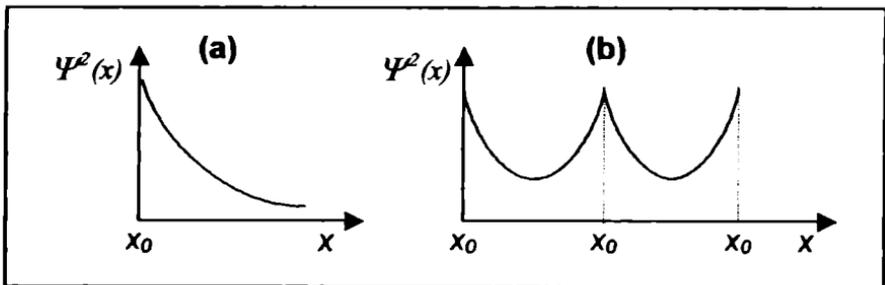


Figure I.6. Graphes  $\Psi^2(x) = f(x)$

- Dans un atome isolé (fig. I.6.a),  $\Psi_{k(at)}^2(x)$  est maximale à la proximité du noyau et diminue exponentiellement avec la distance ( $x$ ), ayant donc *tendance à s'annuler*.
- Dans un réseau métallique (fig. I.6.b,  $x_0$ : positions des noyaux): grâce au potentiel périodique  $\Psi_{k(R)}^2(x)$  ne s'annule pas, ce qui correspond à un caractère *quasi-libre* des électrons.

Par conséquent, le *spectre énergétique* (continu si les électrons étaient *complètement libres*) est *discontinu* dans le cas des électrons *quasi-libres*, soumis au *champ périodique des cations*.

- Dans un tel *spectre*, les *domaines de continuité* (zones Brillouin) forment des *bandes de largeur finie*.
- Dans un *diagramme énergétique*, les *énergies possibles* pour les électrons seront *seulement celles de ces bandes*, dites **bandes permises**. Les bandes permises sont constituées, en fait, d'un *nombre très grand de niveaux énergétiques dont la proximité permet le passage d'un niveau à l'autre*.
- Les bandes permises sont *séparées* par des *niveaux énergétiques inaccessibles* pour les électrons, dites **bandes interdites**.

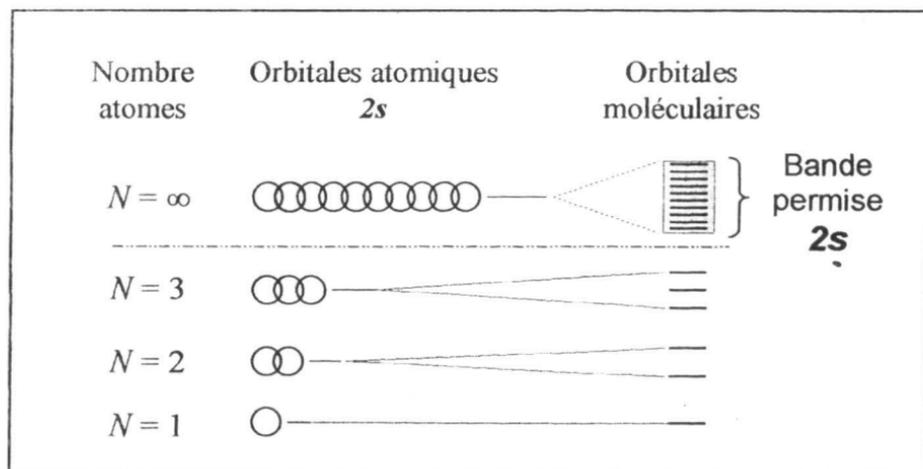
## Mécanisme de formation des bandes

Une *justification intuitive* de ce mécanisme peut être conduite dans les termes du *modèle des orbitales moléculaires*. Par exemple, dans le cas du *lithium* (structure électronique  $[\text{He}]2s^1$ ):

- Lorsque *deux atomes* (soit deux atomes de lithium), sont portés *l'un à proximité de l'autre*, l'*interaction* (le *recouvrement*) de leurs *orbitales de valence* ( $2s$ ) conduit à la formation de *deux orbitales moléculaires* (l'une *liante*, d'*énergie plus basse* et l'autre *antiliante*, *moins stable*), susceptibles d'accueillir, chacune, *deux électrons*. Les deux électrons fournis par les deux atomes Li occuperont (adoptant des orientations antiparallèles des spins) l'orbitale plus stable, *liante* (doublet liant de  $\text{Li}_2$ , principes de Hund et Pauli).

- Le processus peut se poursuivre (voir figure I.7): la réunion de trois atomes donne naissance à trois orbitales moléculaires (liante, non liante et antiliante, suivant l'ordre croissant des leurs énergies) etc.
- La formation d'un *cristal hypothétique unidimensionnel* contenant  $N \approx 10^{23}$  atomes (hypothèse admissible en raison de la compacité des réseaux métalliques qui correspond à  $10^{22} - 10^{23}$  atomes /cm<sup>3</sup> réseau) conduit à la formation de  $N$  orbitales moléculaires.

En raison de la grandeur du nombre d'atomes  $N$ , les  $N$  orbitales moléculaires (générées par les  $N$  orbitales atomiques  $2s$ ) auront des énergies très voisines (leur *écart énergétique* ayant un ordre de grandeur de  $10^{-22} - 10^{-23}$  eV). Ces  $N$  orbitales moléculaires forment donc *une seule bande*, la **bande permise  $2s$**  du lithium, formée par "élargissement" des orbitales atomiques  $2s$ .

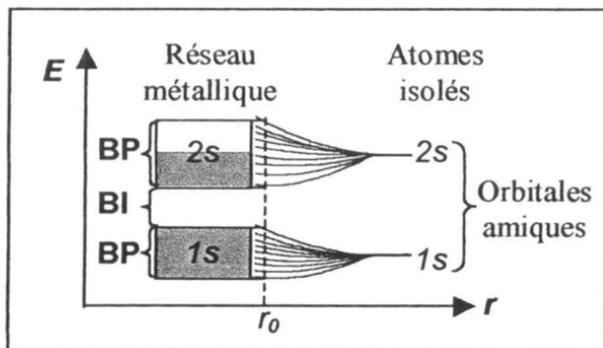


*Figure I.7.*

Formation de la bande permise  $2s$  du lithium par l'addition successive de  $N$  atomes, dans un réseau supposé, hypothétiquement, unidimensionnel

- Les  $N$  électrons provenant des  $N$  orbitales  $2s^1$  des  $N$  atomes de lithium occuperont, par valeurs croissantes,  $N/2$  de ces niveaux (2 électrons à spin antiparallèle /niveau); par suite, seulement la première moitié de la bande permise  $2s$  du lithium est occupée avec des électrons (les niveaux ayant l'énergie la plus basse).
- Les niveaux énergétiques atomiques intérieurs (orbitales de cœur,  $1s^2$ , dans le cas du lithium) participent aussi au processus de formation des orbitales moléculaires (par recouvrement des orbitales atomiques). Se forme ainsi la **bande permise  $1s$ , occupée complètement** ( $N$  niveaux,  $2N$  électrons).
- Les deux bandes permises du lithium métallique, ( $1s$  et  $2s$  suivant l'ordre croissant de leur énergie) sont **séparées** par des **niveaux énergétiques que les électrons ne peuvent pas occuper**: c'est la **bande interdite**.

Les observations ci-dessus sont valables pour les réseaux réels (tridimensionnels) aussi; le passage progressif de  $N$  atomes isolés à un assemblage de  $N$  atomes formant un réseau tridimensionnel peut être illustré par un diagramme  $E = f(r)$ ,  $E$ : énergie des niveaux,  $r$ : distance séparant les atomes (figure I. 8):



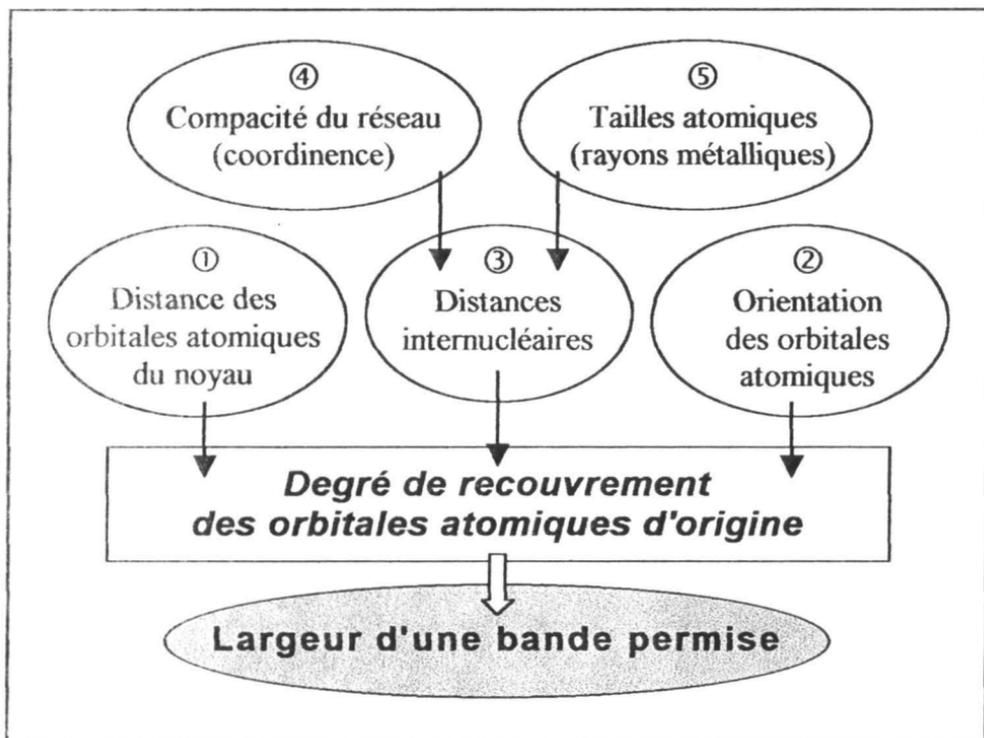
*Figure I.8.*  
Bandes d'énergie  
du lithium

(**BP**: bandes permises, **BI**: bande interdite,  $r$ : distance internucléaire,  $r_0$ : distance d'équilibre dans un cristal réel).

Lorsque  $N$  atomes de sodium forment un réseau, les bandes permises seront  $(1s)^{2N}$ ,  $(2s)^{2N}$ ,  $(2p)^{6N}$ ,  $(3s)^N$ .

## Largeur des bandes permises; bande de valence

Les facteurs déterminant la largeur des *bandes permises* sont décidés par le mécanisme de formation de ces bandes (recouvrement des orbitales atomiques correspondantes). Par conséquent, la *largeur de la bande permise* est en *relation directe* avec l'*amplitude (le degré) de ce recouvrement*, voir schéma I.3.



*Schéma I.3.*

Facteurs décidant la largeur d'une bande permise

①: Le degré de *recouvrement* des orbitales atomiques *diminue* au *four* et à mesure que la distance du noyau *diminue*; par suite, les *bandes permises* deviennent de plus en plus étroites à l'*approche* du noyau, les *bandes interdites* s'*élargissent* dans le même sens. Par conséquent:

- Les énergies des électrons remplissant les bandes permises *très proches du noyau* sont *virtuellement les mêmes que celles des atomes isolés correspondants*.
  - La largeur considérable des bandes permises *les plus éloignées du noyau* (occupées ou vides) peut conduire à leur *superposition partielle* (voir figure I.9).
- ②: Le recouvrement est *maximal* pour les *orbitales coaxiales*.
- ③: La relation entre le *degré de recouvrement* des orbitales atomiques et les *distances internucléaires* est *inverse*.
- ④, ⑤: Les *distances internucléaires augmentent* à *l'augmentation des tailles atomiques* et avec la *diminution de la compacité des réseaux*.

On doit ajouter les observations suivantes:

- Les électrons occupant les *bandes permises intérieures (séparées d'une barrière de potentiel)* ne peuvent pas migrer d'un atome à l'autre; ils sont donc *localisés* aux atomes correspondants et ils *ne participent pas à la formation de la liaison métallique* (ils ont un caractère d'*électrons de cœur*).
- Dans le cas de la *bande permise d'énergie la plus élevée* (occupée - complètement ou partiellement) le *recouvrement* des orbitales atomiques d'origine est *notable*; par suite:
  - Les énergies des niveaux formant cette bande rangent dans un intervalle relativement large.
  - Les *électrons de valence* (occupant ces niveaux énergétiques suivant l'ordre croissant de leurs énergies) sont situés *au-dessus de la barrière de potentiel* et ils peuvent se *déplacer* d'un atome à l'autre, c'est-à-dire qu'ils sont *délocalisés*; cette *délocalisation* est *responsable* pour la formation de la *liaison métallique*; la bande permise occupée ayant l'énergie la plus élevée sera donc la *bande de valence*.
  - Le niveau énergétique *occupé le plus élevé* de la *bande de valence* correspond au *niveau de Fermi*.

Certaines des caractéristiques mentionnées ci-dessus sont illustrées dans la figure I.9, dans le cas concret du cuivre (Cu: [Ar] 3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>).

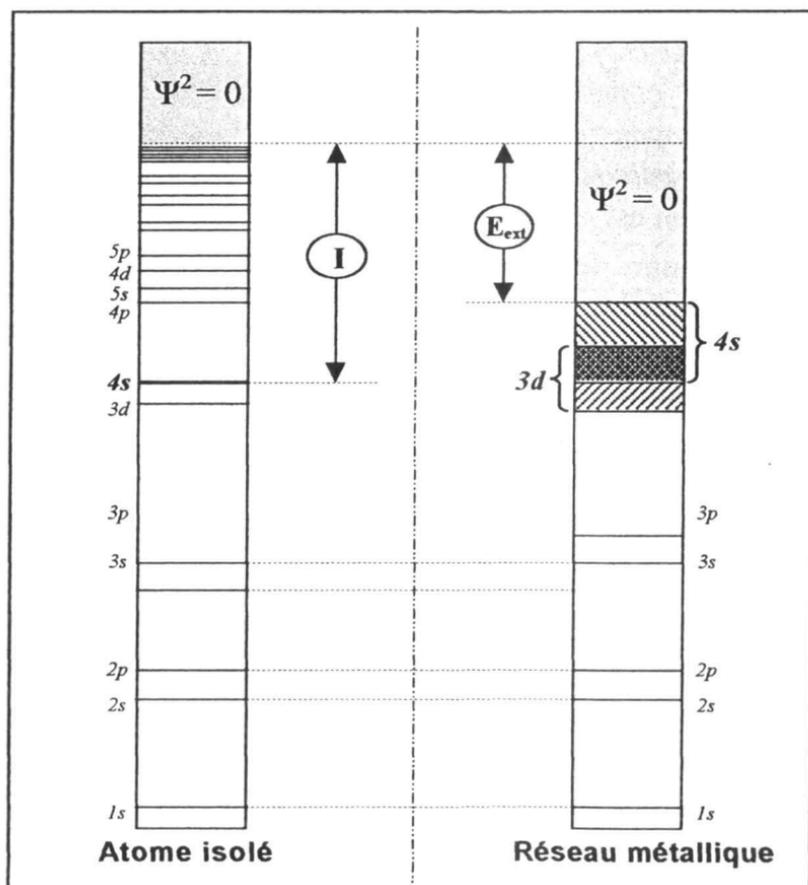


Figure I.9. Niveaux et bandes énergétiques du cuivre

L'énergie d'extraction peut être déterminée expérimentalement par l'intermédiaire des effets photo- ou thermoélectrique. Étant donné que le niveau énergétique atomique le plus élevé dans les atomes isolés de cuivre correspond aux orbitales 4s, observons que le domaine énergétique maximal dans le cas du cuivre métallique est avec 3,4 eV plus large.

*En conclusion:*

Le *modèle des bandes* relève le fait que la **liaison métallique** représente un *type particulier de liaison chimique*.

Synthétisons les particularités de cette liaison et certaines des propriétés fondamentales des métaux en découlant (schéma I.4):

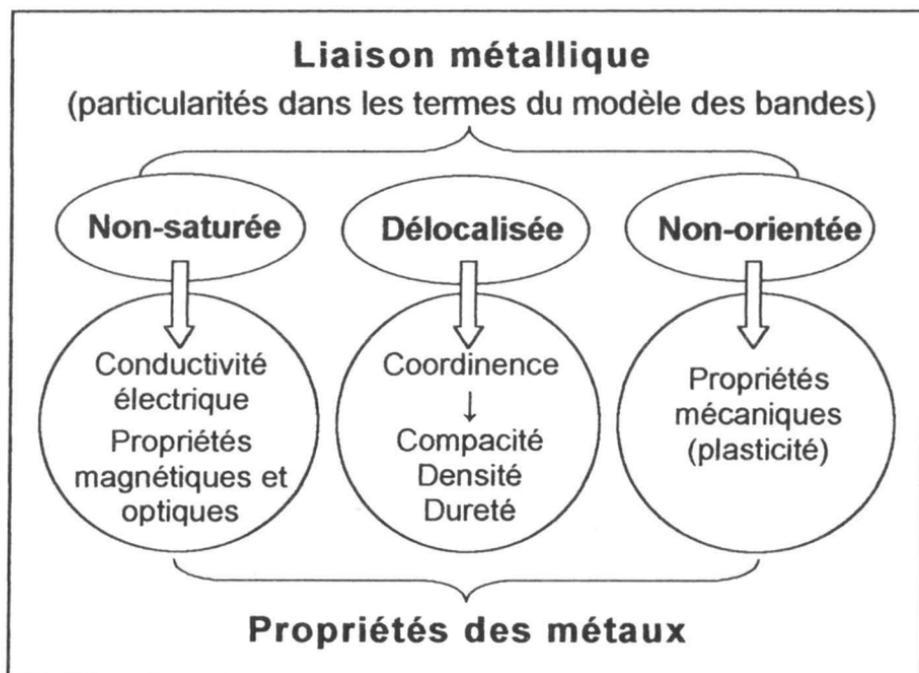


Schéma I.4.

Relation entre les particularités de la liaison métallique (selon le modèle des bandes) et certaines des propriétés des métaux

Parmi les propriétés mentionnées dans le schéma I.5, détaillons (en opérant avec le modèle des bandes) l'une qui, en dehors de très rares exceptions, permet une distinction nette entre les métaux, les non-métaux et les semi-métaux, respectivement la *conductibilité électrique*.

## Conducteurs, semi-conducteurs, isolants dans les termes du modèle des bandes

Rappelons le comportement des trois catégories généralement acceptées de corps purs (métaux, semi-métaux et non-métaux) dans un champ électrique:

- **Les métaux** sont des *conducteurs électroniques*, coefficient de température *négligeable*; certains d'eux présentent, vers 0K, *supraconductivité*.
- **Les semi-métaux** sont des *isolants* à 0K, *faibles conducteurs* à *température élevée* (coefficient de température *positif*);
- **Les non-métaux** sont *généralement* (avec des très rares exceptions, par exemple le graphite ou le phosphore noir) des *isolants à toute température*.

La justification de ces différences dans le cadre du *modèle des bandes d'énergie* est rendue possible par le fait que ce modèle peut s'appliquer à *tout solide cristallin*.

### • **Conducteurs métalliques**

Rappelons, en bref, les conclusions du modèle des bandes d'énergie à l'égard des états énergétiques les plus élevés d'un réseau métallique:

- Les *électrons de valence* des atomes composant le réseau, *délocalisés* (nommés aussi, en cette raison, *électrons de conduction*) sont situés dans la bande permise occupée (partiellement ou même complètement) ayant l'énergie la plus élevée (la *bande de valence*, responsable pour la formation de la *liaison métallique*).
- Les bandes permises les plus éloignées du noyau (occupées ou vides), en raison de leur largeur, sont séparées de bandes interdites extrêmement étroites ou, souvent, se superposent même en certaine mesure (voir figure I.10).

On rencontre trois types de situations:

①. Un exemple de ce type (voir figure I.10.①) sont les *métaux alcalins* (premier groupe, structure électronique: [gaz rare]  $ns^1$ ,  $n$ : nombre quantique principal):

- La bande permise peuplée la plus élevée sera une bande  $ns$ , dont la moitié seulement des niveaux énergétiques sera occupée avec des électrons.
- Le **niveau de Fermi** est à *mi-hauteur* de cette bande (à 0K).
- Les niveaux énergétiques de la bande  $ns$  situés *au-dessous du niveau de Fermi* (ceux qui contiennent tous les électrons assurant la *liaison métallique*) forment une soit-dite **bande de valence**.
- En raison de l'écart énergétique extrêmement faible des niveaux formant la même bande permise ( $10^{-22}$  -  $10^{-23}$  eV), en présence d'un *champ électrique*, les électrons peuvent subir un *déplacement d'ensemble* des niveaux formant la *bande de valence* (moitié occupée de la bande  $ns$ ) dans les *niveaux énergétiques supérieurs de la même bande permise, vacantes en absence du champ électrique*.
- Ces niveaux (moitié supérieure de la bande  $ns$ ) forment donc une **bande de conduction**, le *déplacement* d'ensemble d'électrons (ci-dessus mentionné) se traduisant par une **conductibilité électrique**.

Cette situation, où la *bande de valence* et la *bande de conduction* proviennent en fait de la *même bande énergétique permise* est rencontrée, généralement, pour la majorité des métaux ayant la sous-couche atomique périphérique incomplète.

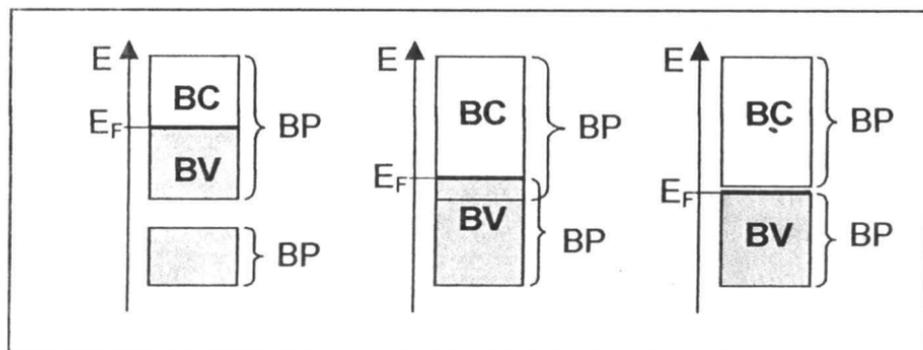
*Remarque:*

Le tableau périodique contient deux groupes d'éléments, intégralement métalliques, dont les atomes ont *un seul électron* dans une sous-couche périphérique  $ns$ : *groupe 1 (alcalins: Li... Cs)*, respectivement *groupe 11 (métaux de monnaie, Cu, Ag, Au)*. Pour les deux groupes, la bande permise  $ns$  sera mi-occupée, c'est-à-dire que:

- La *bande de valence* et la *bande de conduction* font partie de la *même bande permise*.
- De plus, dans l'hypothèse d'un nombre comparable d'atomes dans le réseau, le nombre de niveaux énergétiques formant les deux bandes autant que le degré d'occupation de la bande de valence seront très similaires (à la limite, identiques).
- Compte tenu de toutes ces similitudes, les métaux appartenant à ces deux groupes, devraient avoir des *conductibilités électriques similaires*.

En réalité, en raison des *tailles plus grandes* et des *réseaux moins compacts* (voir schéma I.4) *les alcalins sont des conducteurs électriques sensiblement plus modestes que les métaux de monnaie*.

La conclusion qui s'impose de cette comparaison est que même dans la catégorie des métaux appartenant à ce type, une évaluation de la conductibilité électrique doit prendre en compte tous les facteurs concourant aux *largeurs des bandes énergétiques*, *via le recouvrement des orbitales atomiques d'origine* (conformément au schéma I.4).



*Figure I.10.*

Relations bandes de valence (BV) - bandes de conduction (BC) - bandes permises (BP) dans les réseaux des métaux;  
 $E_F$ : niveaux de Fermi

②: Dans le cas des métaux dont les *orbitales atomiques périphériques sont complètement occupées*, la bande permise correspondante (*bande de valence*) sera *complètement remplie*; lorsque les conditions déterminant la *largeur des bandes* sont favorables, cette bande se *superposera partiellement* sur la *bande permise suivante, vide*, qui va accomplir le rôle de *bande de conduction* (figure I.10. ②).

C'est le cas de certains des métaux du *deuxième groupe*.

- La *conductibilité électrique* va correspondre, dans ce cas-ci, au *déplacement des électrons* entre deux *bandes permises différentes* qui présentent toutefois un certain *domaine énergétique commun*.
- Le *niveau de Fermi* correspond, dans ce cas, à la *frontière supérieure du domaine d'interférence énergétique* des deux bandes.
- En ce qui concerne les *différences* à l'égard de la *magnitude* de la conductibilité, les *facteurs décidant la largeur des bandes permises* jouent toujours un rôle significatif, même à l'intérieur du même groupe.

③: Des raisons liées au degré d'*occupation des bandes permises* ou à la *largeur des bandes* peuvent conduire à un *très faible écartement* entre la *bande de valence* et la *bande de conduction*, respectivement à une *bande interdite très étroite, relativement facile à franchir* par les électrons occupant la *bande de valence* (figure I.10. ③).

- Le *niveau de Fermi* va correspondre dans ce cas au *niveau énergétique le plus élevé de la bande de valence*.
- Évidemment, les métaux appartenant à cette catégorie seront les conducteurs électroniques les plus modestes. C'est, par exemple, (voir tableau I.3), le cas du baryum (bande de valence *6s* complètement occupée, atomes volumineux, coordinence 8).

- **En résumant** les trois situations ci-dessus décrites, l'analyse du **comportement des métaux dans un champ électrique** (suivant le raisonnement que le modèle des bandes d'énergie propose) conduit aux **conclusions** suivantes:
  - À l'origine de la **conductibilité électrique des métaux**, (remarquable pour la catégorie entière) est la possibilité d'un **déplacement d'ensemble des électrons** extérieurs (de valence, respectivement de conduction) dans des niveaux énergétiques supérieurs, c'est-à-dire d'une **bande de valence** dans une **bande de conduction**;
  - Les **performances inégales** des métaux à l'égard de la conductibilité (voir le tableau I.2) sont liées à l'**écartement différent des niveaux énergétiques** que le **déplacement des électrons implique**.
- **Du point de vue quantitatif**, la conductibilité électrique ( $\sigma$ ) peut être évaluée à l'aide de la relation 1.9:

$$\sigma = nq\mu \quad (1.9)$$

où:

- $n$ : nombre de porteurs de charge
- $q$ : charges des porteurs;
- $\mu$ : mobilité des porteurs de charge.

- En ce qui concerne la **relation conductibilité électrique des métaux - température**, pour justifier le **coefficient de température négatif** rappelons qu'à l'origine même du raisonnement est la reconnaissance du rôle des **cations** occupant les nœuds des réseaux dans la formation des bandes d'énergie.

Dans ces termes, il devient évident qu'une **augmentation de la température** aura comme conséquence une **amplification des vibrations des résidus atomiques**, respectivement une **perturbation du potentiel périodique** qu'ils génèrent, ce qui rend le **déplacement des électrons de conduction plus difficile**.

## • **Isolants**

Les non-métaux à l'état solide sont généralement (avec des très rares exceptions, certaines déjà mentionnées) des *isolants*, respectivement leurs résistivités électriques sont très élevées.

L'ordre de grandeur de la résistivité électrique des isolants est  $10^{14} - 10^{22}$  ohms·m, par comparaison à  $10^{-7}$  dans le cas des métaux.

Analysons ce comportement dans les termes du modèle des bandes:

- Rappelons que les *réseaux* des *non-métaux* sont généralement *peu compacts*.
- Pour la grande majorité des non-métaux, *tous les électrons de valence des atomes sont impliqués dans les liaisons* (ayant un caractère de covalence) assurant la cohésion de leurs réseaux.
- Ce fait peut être associé à une *occupation complète de leur bande de valence*.
- La *bande interdite* séparant cette bande de la bande permise vide immédiatement supérieure (dite souvent *gap*, de largeur  $E_g$ ) est *large*, ainsi que *les électrons de valence n'arrivent pas à la franchir* (à moins d'appliquer une très forte tension - *décharge disruptive*).

Par conséquent, des non-métaux tels que le diamant ou le soufre sont des isolants.

À l'origine de la conductibilité électrique des non-métaux qui représentent des *exceptions* (le graphite et le phosphore noir mentionnés ci-dessus) est leur *structure en feuillets*:

- graphite: feuillets parallèles;
- phosphore noir: feuillets plissés.

Les deux structures contiennent des *électrons non-utilisés dans les liaisons*, disponibles donc pour le transport du courant électrique.

## • **Semi-conducteurs**

Les semi-conducteurs représentent le cas intermédiaire entre les métaux et les isolants. C'est le cas, par exemple, des corps purs formés de certains éléments du groupe 14 (silicium et germanium).

- Ils sont, *en principe*, des *isolants*, leur structure correspondant aussi (comme pour les isolants typiques) à une *occupation complète de la bande de valence* (silicium, par exemple cristallise avec la structure du diamant, chaque atome étant entouré d'un voisinage tétraédrique).

- Par différence aux isolants, dans les semi-conducteurs la *bande interdite* ( $E_g$ ) séparant les bande de valence de la bande permise immédiatement suivante (vide) est *sensiblement moins large*.

- Comme conséquence, une *élévation de la température* peut déterminer un *certain déplacement d'électrons de la bande de valence dans la bande de conduction*.

- Cette conductibilité, qui augmente avec la température est dite *conductibilité intrinsèque* des semi-conducteurs, elle étant, en fait, plutôt *faible*.

L'ordre de grandeur des résistivités des semi-conducteurs (à l'état de corps purs) est  $10^{-2} - 10^9$  ohms·m, par rapport à  $10^{-7}$  dans le cas des conducteurs électroniques.

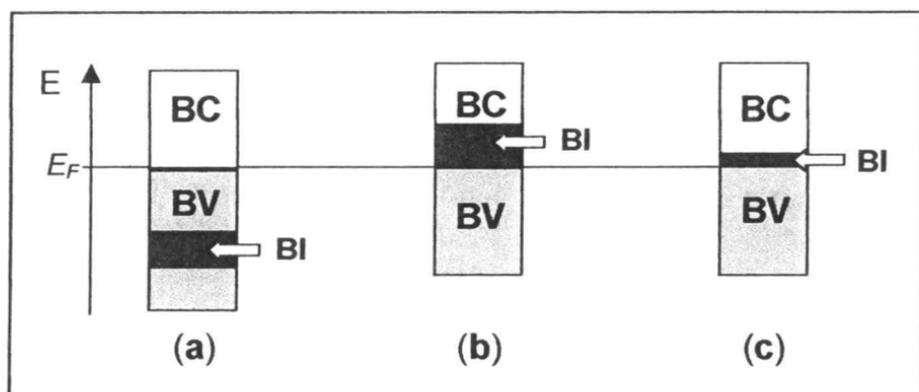
*En conclusion*, selon le modèle des bandes, à l'origine des *différences* à l'égard de la *conductibilité électrique* entre les *conducteurs métalliques*, les *isolants* (non-métalliques) et les *semi-conducteurs* n'est pas une différence de "degré de liberté" des électrons de valence (dans le sens que ceux des métaux seront "les plus libres", comme le modèle Drude -Lorentz suggérait).

Responsable pour ces différences est la *largeur de la bande interdite séparant la bande de valence et la bande de conduction* de ces trois catégories de corps purs, elle étant (voir tableau I.4, figure I.11):

- *nulle* ou, à la limite, très faible, dans le cas des *métaux*;
- *modérée*, dans le cas des *semi-conducteurs*;
- *notable*, dans le cas des *isolants*.

Tableau I.4.Largeurs des bandes interdites  $E_g$  (eV)

	Conducteurs métalliques	Semi - conducteurs	Isolants
$E_g$ (eV)	< 0,1	0,1 - 3	> 3

Figure I.11.

Bandes de valence (**BV**), bandes de conduction (**BC**), bandes interdites (**BI**) et niveaux de Fermi ( $E_F$ ) dans les cas des conducteurs métalliques (**a**), isolants (**b**) et semi-conducteurs (**c**)

À ce point, il est intéressant d'analyser *l'évolution* concernant la *conductibilité électrique* en relation avec *l'évolution du type non-métallique au type métal* dans le *groupe 14* ( voir tableau I.5).

Tableau 1.5.

Valeurs  $E_g$  (écart énergétique bande de valence -bande de conduction) dans le groupe 14 (C: diamant)

Groupe 14	C	Si	Ge	Sn	Pb
	non-métal	non-métal	semi-métal	métaux	
$E_g$ (eV)	5,2	1,1	0,7	faible ou nulle	
Comportement dans un champ électrique	<b>isolants</b>	<b>semi-conducteurs</b>		<b>conducteurs</b>	

On constate, dans les grandes lignes, la *tendance généralement remarquée* du comportement en présence d'un champ électrique des trois catégories de corps purs: *métaux: conducteurs électriques; non-métaux: isolants; semi-métaux: semi-conducteurs.*

La seule exception de cette tendance (dans ce groupe) est représentée par le *silicium*:

Le silicium, comme le diamant, est un *non-métal*; tous les deux (appartenant au même groupe) ont, de plus, le *même type de réseau.*

En dépit de toutes ces similitudes, par différence au diamant, *le silicium est un semi-conducteur.*

Cette différence est justifiée par la bande interdite (plus étroite dans le cas de silicium), séparant la bande de valence complètement occupée,  $ns^2$ , de la bande de conduction, vide:  $nd$ , dans le cas du silicium, par différence à  $(n+1)s$  dans le cas du diamant.

Il est possible de *diminuer fortement la résistance intrinsèque* des semi-conducteurs par des moyens chimiques, le résultat étant une *conductibilité électrique* supplémentaire, dite *conductibilité extrinsèque* des semi-conducteurs.

La modalité d'augmentation par voie *extrinsèque* de la conductibilité d'un semi-conducteur s'appelle **dopage**.

*Pratiquement, le dopage consiste en l'incorporation contrôlée d'une dose très faible d'impuretés dans le réseau du semi-conducteur ( $\approx 1$  atome impureté /  $10^5$  atomes semi-conducteur). Les transporteurs de charge seront fournis dans ce cas par les impuretés (c'est la raison pour laquelle la conductibilité supplémentaire ainsi résultée s'appelle *extrinsèque*).*

*Compte tenu de la nature de ces porteurs de charge on a deux possibilités (types) de dopage: du type N (porteurs de charge négatifs) et du type P (porteurs de charge positifs).*

On va exemplifier ces deux types de dopage en utilisant comme exemple le **silicium** tel que semi-conducteur corps pur (figure I.12).

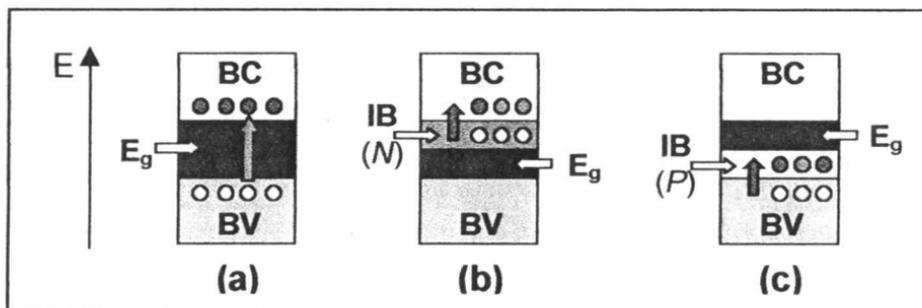
Rappelons que le *silicium pur* cristallise avec le réseau du diamant; tous ses quatre électrons de valence ( $3s^2 3p^2$ ) sont engagés en liaisons ce qui correspond à une *occupation complète de la bande de valence*; sa bande de conduction correspond à l'élargissement de la sous-couche  $3d$  (figure I.12.a). Les deux types d'impuretés correspondant aux deux types de dopage auront cinq, respectivement trois électrons de valence, soit le phosphore, respectivement le bore.

#### Dopage du type N (impuretés donneurs, du 15-ème groupe):

- Chaque atome d'impureté (avec cinq électrons de valence) va s'unir avec quatre atomes de silicium en utilisant quatre de ses électrons de valence. La bande de valence du silicium sera ainsi remplie et un électron / atome impureté reste non-utilisé.
- L'ensemble des électrons restants formera une bande d'énergie étroite, occupée, dite **bande d'impuretés**, située juste au-dessous de la bande de conduction (vide) du silicium (fig. I.12.b).
- La bande d'impuretés (occupée, niveaux donneurs) sera ainsi la bande de valence du silicium dopé.
- Les porteurs majoritaires de charge sont négatifs (électrons), la conductibilité extrinsèque est du type N.

Dopage du type P (impuretés accepteuses, du 13-ème groupe):

- Il manque un électron pour que les atomes d'impuretés soient liés de façon normale aux atomes de silicium voisins; chacun présente un *trou*; ce trou est comblé par un électron d'un atome de silicium, qui devient ainsi porteur de trou; ce trou se déplace ainsi de proche en proche dans le réseau de silicium.
- La *bande d'impuretés* (vide, *niveaux accepteurs*) sera ainsi la *bande de conduction* du silicium dopé.
- Les *porteurs majoritaires de charge* sont *positifs* (trous), la *conductivité extrinsèque* est du type *P*.



*Figure 1.12.*

Bandes d'énergies correspondantes aux conductibilités intrinsèque (a) et extrinsèque (b), (c) des semi-conducteurs;

**BV, BC:** bande de valence, bande de conduction, **BI:** bande interdite du semi-conducteur corps pur; **Bi:** bande d'impuretés; **N:** niveaux donneurs; **P:** niveaux accepteurs)

Observons que les bandes d'impuretés sont très étroites en raison de leur concentration très faible dans les réseaux des semi-conducteurs.

Noter que la *juxtaposition* d'un semi-conducteur extrinsèque du type *N* à un semi-conducteur du type *P* (*jonction p-n*) permet de réaliser une *diode*; deux *jonctions*, du type *PNP* ou *NPN* permettent la réalisation d'un *transistor*.

## RÉSEAUX MÉTALLIQUES

Rappelons que nombreuses des propriétés physiques des métaux sont sous l'influence de l'arrangement des atomes à l'état solide, c'est à dire du *type structural de son réseau cristallin*.

Rappelons aussi qu'un *réseau cristallin* est un solide parfaitement ordonné (en absence des défauts) à longue distance.

Cet ordre découle de la répétition d'un *motif* (ou *base*), avec une *triple périodicité*, définie par trois vecteurs de base, *a, b, c*, *non-coplanaires*, conduisant à la *juxtaposition des mailles identiques*.

La *maille* d'un cristal est donc le *fragment le plus petit qui conserve toutes les particularités de la structure cristalline et dont la répétition en espace a comme résultat le réseau cristallin*.

### TYPES DE MAILLES DANS LES RÉSEAUX MÉTALLIQUES

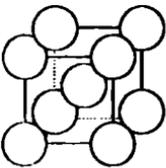
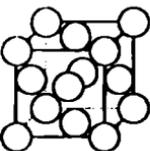
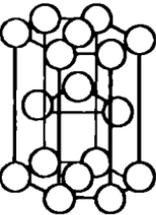
Les discussions concernant la *compacité* des métaux ont mis en évidence le fait que leurs *structures à l'état solide* ont généralement une *compacité remarquable*, caractérisée par les *nombre de coordination 12 et 8*, les plus élevés rencontrés dans les édifices cristallins des corps purs.

Ces nombres de coordination (NC) correspondent à trois catégories de *mailles* (figure I.13), dont la répétition tridimensionnelle a comme résultat les réseaux cristallins respectifs:

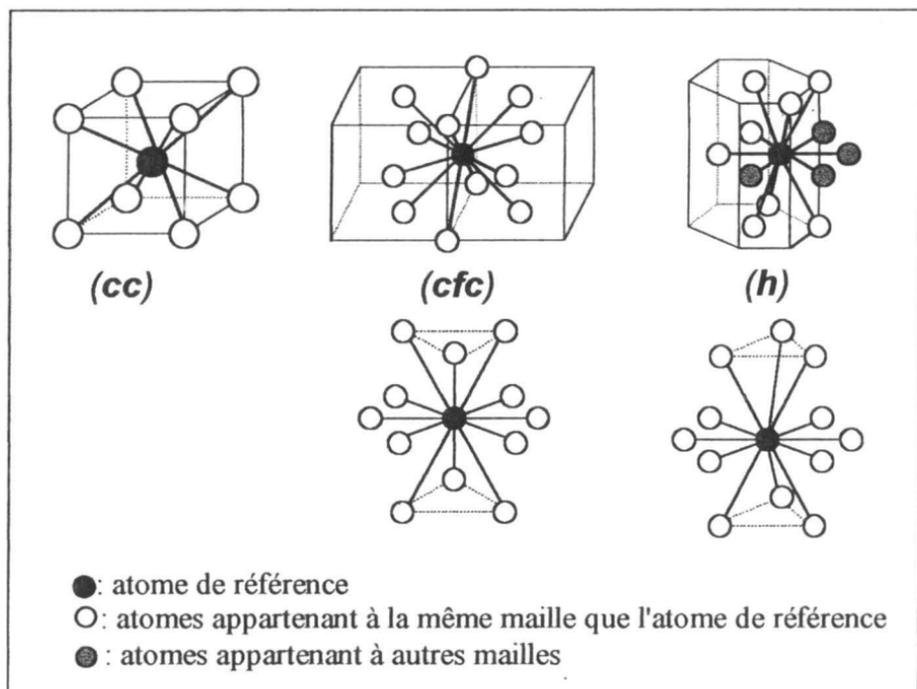
- NC = 8: maille cubique centrée (cc);
- NC = 12: - maille cubique à faces centrées (cfc);  
- maille hexagonale (h).

*Figure 1.13, schéma 1.5*Mailles *cc*, *cfc*, *h* et certaines de leurs caractéristiques

- ①: positions des atomes
- ②: premier voisinage (atomes réalisant le nombre de coordination d'un atome pris comme référence)
- ③: nombre d'atomes / maille

<b>Maille cubique centrée (<i>cc</i>):</b>	
	①: Aux sommets et au centre du cube.
	②: Référence: <i>l'atome situé dans le centre du cube</i> , les 8 atomes occupant les sommets; <b>NC = 8.</b>
	③: <b>8/8</b> (8 atomes aux sommets, un sommet étant commun pour huit mailles) + <b>1/1</b> (un atome au centre, qui n'est pas partagé avec une autre maille) = <b>2 atomes / maille.</b>
<b>Maille cubique à faces centrées (<i>cfc</i>):</b>	
	①: Aux sommets et aux centres des faces.
	②: Référence: <i>un atome situé dans le centre d'une face</i> : 4 atomes aux sommets de la face + les 8 des centres des faces adjacentes, <b>NC = 12.</b>
	③: <b>8/8</b> (1atome/sommet/8mailles) + <b>6/2</b> (1atome/face/2 mailles) = <b>4 atomes / maille.</b>
<b>Maille hexagonale (<i>h</i>):</b>	
	①: Aux sommets et centres des deux bases d'une prisme hexagonale et aux sommets d'un triangle équilatéral situé à mi-distance entre les bases.
	②: Référence: <i>un atome situé dans le plan intérieur de la maille</i> : 6 atomes dans son plan (provenant de 4 mailles) et 6 atomes dans les plans des deux bases (les plus proches, 3 atomes/plan), <b>NC = 12.</b>
	③: <b>[1·2/2</b> (centres de bases) + <b>6·2/6</b> (sommets des bases, un sommet étant commun à 6 mailles) + <b>3 atomes intérieurs]/3 mailles = 2 atomes / maille.</b>

Plus de 60% des métaux adoptent des structures ayant l'un des trois types de mailles présentés ci-dessus. La manière de réalisation du nombre de coordination spécifique à chacun de ces types de mailles est illustrée dans la figure I.14:



*Figure I.14.*

Atomes réalisant le nombre de coordination dans les mailles cubique centrée (cc), cubique à faces centrées (cfc) et hexagonale (h) et disposition des atomes dans des plans parallèles dans les deux derniers cas

Les réseaux cristallins d'une grande partie des métaux correspondent donc à la répétition tridimensionnelle en espace de ces mailles; les structures cristallines ainsi résultées sont interprétées dans le cadre du *modèle d'empilement de sphères rigides et de même rayon*.

Selon ce modèle, les *atomes métalliques* formant le réseau sont associés à des *sphères non-déformables*; les structures les plus compactes sont considérées le résultat d'un *empilement le plus compact que possible* de ces sphères, correspondant à leur *contact maximal* en toute direction du réseau.

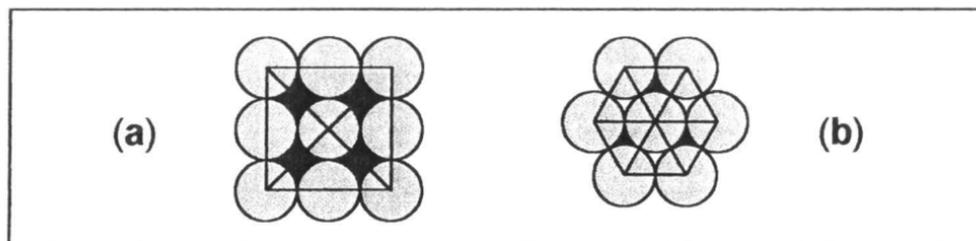
Un tel empilement conduit en fait aux *structures les plus compactes*. Le calcul de la *compacité théorique* (rapport *volume des sphères / volume total du réseau*) donne **68%** dans les réseaux avec des maille *cc* (coordinnence **8**) et **74%** pour des réseaux avec des mailles *cf* et *h* (coordinnence **12** dans les deux cas).

Détaillons, en ce qui suit, la manière d'opérer avec ce modèle et les conclusions qu'en peut formuler.

## ASSEMBLAGES COMPACTS DE SPHÈRES

Imaginons "la construction" du réseau par la superposition de couches successives de sphères, assurant un contact maximal entre ces sphères:

➤ Dans une *première couche*, soit la couche **A** (des sphères rangées dans le même plan) la tentative de les rapprocher peut conduire à deux arrangements plans, l'un *carré* et l'autre *hexagonal* (voir figure I.15):



*Figure I.15.* Arrangements plans de sphères:

- (a): arrangement carré:  $\blacklozenge$ : dépression carré;  
 (b): arrangement hexagonal, dépressions triangulaires:  
 .  $\blacktriangle$ : pointe en haut;  $\blacktriangledown$ : pointe en bas

La figure I.15 met en évidence que *l'arrangement plan hexagonal est plus compact* que celui *carré* (nombre de sphères en contact 6/4).

➤ Un *arrangement d'ensemble compact* (du réseau entier) doit être conduit en plaçant les *sphères de la nouvelle couche* (dans laquelle l'arrangement plan initial est rigoureusement conservé) *dans les dépressions de la couche précédente* (figure I.16).

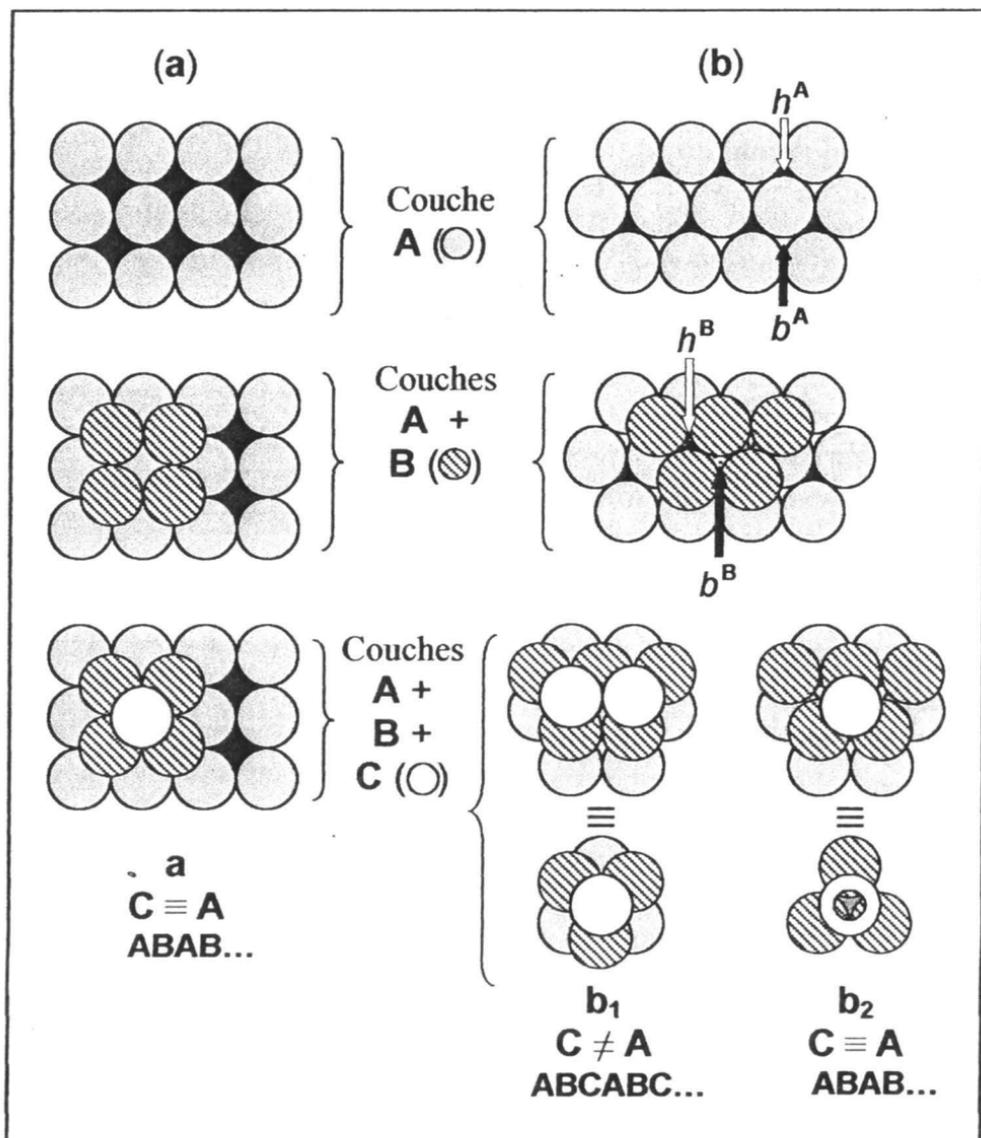
- Dans le cas de *l'arrangement plan carré* (*dépressions de type unique*):
  - Les sphères de la deuxième couche (soit couche **B**) seront disposées dans les dépressions de la première couche (**A**).
  - Les sphères de la troisième couche (soit couche **C**) seront disposées dans les dépressions de la deuxième couche (**B**).

Comme conséquence de la position des sphères dans chacun des plans, en résulte clairement que les sphères de la troisième couche (**C**) seront justement à l'aplomb des sphères de la première couche (**A**), ainsi que la succession réelle des plans sera du type **A, B, A, B,...**

- Lorsque *l'arrangement plan est hexagonal*, les sphères de la couche délimitent un *nombre double de dépressions*, partagé, également, entre *deux types* (*pointe en haut et pointe en bas*, voir figure I.15); un *arrangement d'ensemble compact* sera réalisé lorsque *les sphères d'une couche vont occuper des dépressions du même type* (soit toutes *pointe en haut*, soit toutes *pointe en bas*) de la couche précédente.

Il y a l'option entre *deux possibilités d'occupation des dépressions dans le placement des couches successives*:

- Les sphères de *toutes les couches successives* vont occuper le *même type de dépression des couches précédente* (soit, par exemple, toujours des dépressions *pointe en haut*).
- Le type de dépressions occupées va *alterner d'une couche à la couche suivante*.



*Figure I.16.*

Construction des couches successives à partir des arrangements plans (a) carré et (b,  $b_1$ ,  $b_2$ ) hexagonal;  $h$ ,  $b$ : dépressions ( $h$ : pointe en haut,  $b$ : pointe en bas;  $h^A$ : dépression pointe en haut dans la couche A etc.)

Dans la figure I.16 observons les suivantes catégories de successions des couches:

- À partir d'un *arrangement plan carré* la succession est du type **ABAB...**(**a** dans la figure I.16).

- Dans le cas d'un *arrangement plan hexagonal* (**b** dans la figure I.16), la manière d'occupation des deux types de dépressions par les sphères formant les couches successives (*conservation* du type de dépression ou, au contraire, *alternance*) conduit à deux catégories de *succession des couches*, comme ce suit:

- *Conservation du type des dépressions* (par exemple, toujours *pointe en haut*) dans toutes les couches successives:

- Les sphères de la *deuxième couche* (**B**) seront disposées dans les *dépressions pointe en haut* de la première (**A**).
- Les sphères de la *troisième couche* (**C**), disposées dans les *dépressions pointe en haut* de la deuxième couche (**B**), ne seront pas à l'aplomb ni de la deuxième, ni de la première couche.
- La *quatrième couche* de sphères (placées dans les cavités *pointe en haut* de la couche **C**) se trouve à l'aplomb de la *première couche*: c'est donc une couche de type **A** etc.

Autrement dit, la *conservation du type de dépressions* dans la construction de toutes les couches formant l'ensemble a comme résultat une *succession des couches* du type **ABCABC...** (**b<sub>1</sub>** dans la figure I.16).

- *Alternance du type des dépressions* dans les couches successives:

- Supposons que les sphères de la couche **B** seront disposées dans les *dépression pointe en haut* de la couche **A**.
- Les sphères de la *troisième couche*, placées dans les cavités *pointe en bas* de la couche **B**, seront *exactement à l'aplomb des sphères de la première couche*, c'est-à-dire qu'elles auront la position des sphères de la couche **A**.

- La *quatrième* couche de sphères (disposées dans les *dépressions pointe en haut* de la troisième couche) se trouve à l'aplomb de la deuxième couche, respectivement c'est une couche de type **B** etc.

C'est à dire que *l'alternance du type de dépressions* dans la construction des couches formant l'ensemble a comme résultat une *succession des couches* du type **ABAB...** (**b<sub>2</sub>** dans la figure I.16).

Les observations concernant les caractéristiques des arrangements compacts présentées ci-dessus, mises en corrélation avec celles qui découlent de la figure I.14 sont résumées dans le schéma I.6:

Schéma I.6.

Édifices réticulaires compacts des métaux (dans les termes du modèle d'empilement de sphères rigides)

Arrangements plans	Carré	Hexagonal	
		Occupation des dépressions*	
		①*	②*
Succession des couches	<b>ABABAB...</b>	<b>ABCABC...</b>	<b>ABABAB...</b>
Maille	<i>cc</i>	<i>cfc</i>	<i>h</i>
Type du réseau	<b>bcc</b>	<b>ccp</b>	<b>hcp</b>
Coordinance	<b>8</b>	<b>12</b>	
Compacité	<b>65%</b>	<b>74%</b>	

\* Conservation (①) ou alternance (②) des dépressions *pointe en haut / pointe en bas* dans les couches successives.

La grande majorité des métaux présentent l'un de ces trois types de réseaux: **bcc**, **ccp** ou **hcp**. Les types réticulaires stables à la température ambiante sont présentés dans le tableau I.6 (exceptant les métaux du type *f* et les métaux radioactifs).



- En absence du polymorphisme, c'est le réseau unique le plus commun.
- Le type structural *hexagonal compact (hcp)* est le *type primaire* le plus commun dans le cas des *structures électroniques intermédiaires*.

Le *polymorphisme* de certains métaux est associé aux *énergies réticulaires similaires* de plusieurs types structuraux; par conséquent, ils peuvent adopter plus d'un arrangement réticulaire.

La partie majeure des métaux du type *s, p, d* présentant du *polymorphisme* ont *deux formes cristallines*; par exemple:

- Les métaux du groupe 4 (Ti, Zr, Hf) peuvent former deux types de réseaux, *hcp* ou, respectivement, *bcc*.
- Les deux types de réseaux que le fer peut former sont *bcc* ou, respectivement, *ccp*.
- Le cobalt présente aussi deux formes polymorphes, les deux types de réseaux étant *hcp*, respectivement *ccp*.

La transition d'une structure cristalline à l'autre a lieu sous l'action de la température et de la pression. *Généralement* (en raison de l'amplification de l'agitation thermique avec la température) les structures les *moins compactes* sont celles stables à une *température plus élevée*.

- C'est, par exemple, le cas du titane et du zirconium: réseau *hexagonal compact (hcp)* à la température ambiante, respectivement cubique centré (*bcc*) à plus de 900°C.
- Cette tendance s'oppose à la celle du manganèse: le réseau *bcc* est stable à la température ambiante, celui plus compact (*ccp*) étant favorisé par les températures élevées.
- Le cas du fer est plus spécial: le réseau *bcc* est stable au-dessous de 906°C, le réseau *ccp* est stable dans l'intervalle 906 - 1400°C, à des températures plus élevées, 1400 - 1535 °C (point de fusion) le type *bcc* étant, de nouveau, le plus stable.

Dans le cas des métaux du type *f* les *types structuraux* autant que le *polymorphisme* sont plus complexes:

- Dans le cas des *lanthanoïdes*, les plus stables à températures ambiantes sont des réseaux du type hexagonal. Le nombre des structures polymorphes est souvent élevé; par exemple, le cérium et le praséodyme présentent quatre types de structure.
- En ce qui concerne les *actinoïdes* (série 5f), une partie majeure de ceux qui ne sont pas radioactifs présentent des réseaux s'encadrant à la catégorie "*autres*", le phénomène de *polymorphisme* étant aussi très présent.

La structure réticulaire des métaux est l'un des facteurs déterminant certaines de leurs *propriétés mécaniques*.

Parmi ces propriétés notons la *malléabilité* et la *ductilité*, qui sont la conséquence du *glissement des plans réticulaires les uns sur les autres, sans altérer la structure de ces plans ou le mode d'empilement*.

Notons qu'au type *ccp* correspondent *quatre* directions de glissement (les diagonales de la maille cubique), par comparaison à *une seule* direction dans le cas du type *hcp*.

C'est l'origine des performances, du point de vue de la plasticité des métaux comme sont Al, Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Rh, Ir, ayant, tous, des réseaux correspondant à un empilement cubique compact (*ccp*).

Les glissements des plans réticulaires paraissent se produire en des *points privilégiés*, correspondant aux *défauts linéaires (étendues)* des cristaux, connus sous le nom de *dislocations*.

Par opposition, la plasticité modeste des métaux comme l'antimoine et le bismuth est liée à leur caractère métallique moins marqué, en relation avec leurs réseaux moins compacts, dont la cohésion est assurée par des liaisons plus dirigées, annulant les plans de glissement.

## Sites tétraédriques et octaédriques

Dans les réseaux des métaux, entre les sphères des interstices existent des sites classés en deux catégories, voir schéma I.7:

### Schéma I.7.

Sites tétraédriques et octaédriques (\*N: nombre de sphères formant l'arrangement compact; \*\*d: diamètre des sphères empilées)

	Sites tétraédriques	Sites octaédriques
Nombre de sphères délimitant un site	4 (disposées aux sommets d'un tétraèdre) 	6 (disposées aux sommets d'un octaèdre) 
Nombre sites	N *	2N *
Diamètre sites	0,414d **	0,225d **

Ces sites peuvent jouer un rôle très important:

- Les sites octaédriques des métaux de transition ou de transition profonde peuvent être occupés par des atomes non-métalliques de petit rayon formant des *composés* dits *interstitiels*.
- En sens inverse, il est possible d'interpréter la structure des *composés ioniques* des métaux en supposant que, par exemple dans un composé binaire, l'un des deux ions (généralement l'anion, plus volumineux) est empilé de façon compacte, les sites étant occupés partiellement ou totalement par les cations.

Le **rayon métallique** est, par définition, la moitié de la distance séparant les centres des deux atomes les plus proches du réseau.

Ce rayon diminue, en général, pour un métal donné quand sa coordination diminue.

## ALLIAGES MÉTALLIQUES

L'obtention d'un alliage est justifiée, en première approximation, par le **caractère collectif** de la liaison métallique: ce caractère permet à *remplacer, dans le réseau d'un métal, un certain nombre d'atomes avec des atomes d'un autre métal.*

Rappelons que l'ensemble de propriétés associées à *l'état métallique* caractérise les *métaux* à l'état de *corps purs* (solides ou liquides) autant que les *mélanges de métaux*, respectivement les *alliages*.

Certains des alliages sont connus depuis la Préhistoire (âge du bronze) mais ce n'est que depuis quelques décennies que les propriétés des alliages aient pu être justifiées (en particulier par l'analyse thermique, la métallographie et l'examen des structures aux rayons X).

*L'importance théorique et pratique* des alliages est considérable. Les propriétés d'un métal sont souvent améliorées de façon significative par l'incorporation, en pourcentages variables, d'un ou plusieurs autres métaux. Si bien que les alliages métalliques nous fournissent actuellement une gamme de matériaux pouvant répondre à des besoins très variés; on peut fabriquer, par exemple, des *alliages à mémoire de forme* qui, une fois déformés, ils reprennent par chauffage leur forme initiale.

## OBTENTION DES ALLIAGES

Généralement, les métaux ne sont pas solubles dans des solvants usuels; pourtant, à *l'état fondu*, la majorité des métaux *se dissolvent les uns dans les autres*, formant des *mélanges homogènes*. Les exceptions sont représentées par les paires Al-Fe, Al-Sb, Fe-Pb, ne formant pas des mélanges fondus homogènes.

Sur ces bases, la *méthode d'obtention* (des alliages) la plus commune est le *refroidissement d'un mélange fondu homogène des métaux respectifs*. D'autres méthodes peuvent être (suivant le cas):

- la dispersion d'un métal dans un autre, à l'état standard (dans le cas des métaux peu compacts et tendres);
- l'électrolyse d'un mélange fondu des sels des métaux respectifs;
- l'électrolyse d'un sel d'un métal en utilisant comme cathode un autre métal.

## TYPES STRUCTURAUX DES ALLIAGES

L'évolution à refroidissement des mélanges homogènes formés d'un ou plusieurs métaux (respectivement le type structural des alliages obtenus) est sous le contrôle des suivantes caractéristiques des métaux composants:

- électronégativité;
- structure cristalline;
- taille atomique;
- concentration d'électrons de valence (reflétant le degré d'occupation de la bande de valence).

Compte tenu de ces caractéristiques, les relations mutuelles entre deux métaux peuvent être les suivantes:

- miscibilité totale à l'état solide (en toute proportion);
- miscibilité partielle à l'état solide (solubilité limitée, dans des intervalles de composition bien définis du mélange fondu);
- non-miscibilité à l'état solide (pour toute composition du mélange);
- affinité chimique.

Une relation entre les caractéristiques des métaux composant le mélange fondu et le type d'alliage correspondant est présentée dans le schéma I.10.

*Schéma I.10.*

Relations entre les caractéristiques des métaux composant le mélange fondu et le type d'alliage correspondant  
(①: électronégativité; ②: structures cristallines; ③: tailles atomiques; ④: concentrations électrons de valence)

①	②	③	④	Type d'alliage
très voisines	identiques	voisines ( $\Delta r < 15\%$ )	comparables	<b>Solutions solides</b> (séries continues)
très différentes	arbitraires	arbitraires	arbitraires	<b>Composé intermétallique</b>
voisines	arbitraires	assez proches	différentes	<b>Phases intermédiaires</b>

Détaillons, en ce qui suit, les caractéristiques de ces type d'alliages.

### Solutions solides

Observons que la notion de "*solution solide*" représente un *élargissement* de l'acceptation usuelle de la notion de "*solution*": un *mélange homogène* (liquide, pour les solutions proprement dites et solide, dans le cas de cette catégorie d'alliages) avec *un solvant majoritaire* et *un (ou plusieurs) solutés*.

Sont susceptibles de former des *solutions solides en toute proportion (séries continues de solutions solides)* les métaux ayant des *valeurs très proches de tous les paramètres associés aux facteurs décidant le type d'alliage* (voir schéma I.10). Les métaux respectifs sont donc *totalelement miscibles à l'état solide* (en toute proportion).

La conclusion qui découle est que les *séries continues de solutions solides* se forment à partir de *métaux appartenant au même groupe du tableau périodique ou à des groupes voisins*.

Des exemples de telles paires de métaux ayant la tendance à former *séries continues de solutions solides* sont: K-Rb, Ag-Au, Cu-Au, Mo-W, Ni-Pd, Pd-Ag, Ni-Cu, Mn-Fe, Fe-Ni, Rh-Pt, Ir-Pt, In-Pb.

Les raisons des *conditions à accomplir* pour l'obtention des séries continues de solutions solides (voir schéma I.10) sont résumées dans le schéma I.11:

### Schéma I.11.

Justification des conditions à accomplir (©) pour l'obtention des séries continues de solutions solides:

- ①: électronégativités très voisines
- ②: structures cristallines identiques
- ③: tailles atomiques voisines
- ④: concentrations électrons de valence comparables

©	Justification:
①:	Pour éviter la formation d'un <i>composé intermétallique</i> .
②:	Une solution solide correspond généralement* à la <i>substitution</i> d'un certain nombre d'atomes du réseau d'un métal ( $M_1$ ) avec le nombre équivalent d'atomes d'un autre métal ( $M_2$ ), le <i>type du réseau initial étant conservé</i> .
③:	Pour éviter les <i>distorsions</i> du réseau, qui peuvent conduire au changement de la structure réticulaire.
④:	Les <i>liaisons</i> assurant la cohésion du solution solide correspondent à l' <i>occupation des niveau énergétiques libres de la bande de valence d'un métal (<math>M_1</math>) avec les électrons de valence de l'autre (<math>M_2</math>)</i> .

\* Certaines solutions solides peuvent se former par l'*insertion* d'atomes non-métalliques dans le réseau d'un métal (par exemple Fe-C).

Lorsque l'une ou plusieurs des conditions ci-dessus ne sont pas accomplies, on a l'une des situations suivantes:

- Des solutions solides peuvent se former seulement *entre certaines limites de composition du mélange fondu (miscibilité partielle des métaux à l'état solide, correspondant à des îles et des lacunes de solubilité)*; en dehors des limites de composition du mélange fondu, suivant le cas, peuvent se former:
  - des *mélanges hétérogènes de solutions solides*;
  - des *phases intermédiaires* (pures ou mélanges).
- *Des solutions solides ne se forment guère:*
  - Les métaux concernés sont *totalelement non-miscibles à l'état solide*. Au refroidissement de leur mélange fondu cristallise le *métal le moins fusible*, sauf pour une *composition donnée* du mélange fondu (*composition eutectique*), lorsque *les deux métaux cristallisent le même temps (mélange eutectique)*.
  - Les métaux forment un *composé intermétallique*.

### ***Propriétés des solutions solides***

Généralement (sauf pour des cas isolés) les propriétés des alliages ne représentent pas la moyenne des propriétés correspondantes des métaux composants.

- Les *réseaux* des solutions solides sont *identiques*, du point de vue du *type réticulaire*, aux réseaux des métaux composants.

Les solutions solides sont généralement *désordonnées*. Toutefois, pour *certaines compositions*, un *chauffage prolongé (recuit)* provoque une migration des atomes et la formation des *solutions solides ordonnées*, dites *sur-structures*.

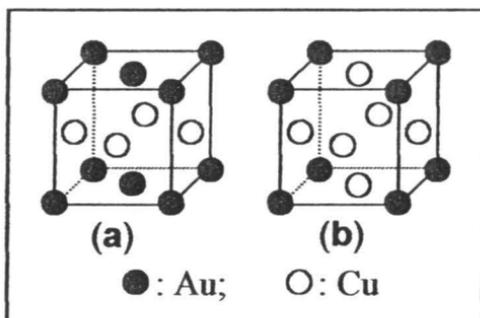
Ainsi, dans le cas de la paire Cu-Au (formant des *solutions solides en toute proportion*,  $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$ ,  $0 < x < 1$ ), les compositions correspondant aux formules stœchiométriques  $\text{CuAu}$  et  $\text{Cu}_3\text{Au}$  peuvent conduire, par recuit, à des telles *sur-structures* (figure I.14):

*Figure I.14.*

Sur-structures dans le cas  
des solutions solides Cu-Au:

(a): CuAu

(b): Cu<sub>3</sub>Au



Les transformations ordre  $\rightarrow$  désordre sont des véritables réactions en phase solide.

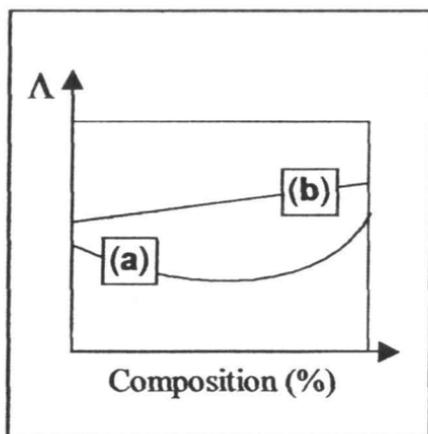
- La température de fusion d'une solution solide est plus basse que la température de fusion de chacun des deux métaux (voir figure I.17).
- La *conductibilité électrique* des solutions solides varie avec leur *composition*, suivant une *courbe concave* (valeur minimale pour des pourcentages voisins des deux métaux, en raison de l'occupation maximale de la bande de valence, figure I.15.a).
- Une variation similaire est présentée par la *dureté*. Observons, pourtant, que le *traitement thermique ultérieur* à l'obtention peut *améliorer les propriétés mécaniques* des solutions solides.

*Figure I.15.*

Variation de la conductibilité  
électrique ( $\Lambda$ ) des alliages avec  
la composition:

(a): alliages de deux métaux  
totalement miscibles à l'état  
solide (série continue de  
solutions solides)

(b): deux métaux totalement  
non-miscibles à l'état solide  
(formant un eutectique)



## Composés intermétalliques

Lorsque la *différence d'électronégativité* des deux métaux est *importante*, au refroidissement de leur mélange fondu ( homogène) c'est un *composé intermétallique* qui va se former.

### *Catégories de composés intermétalliques*

Compte tenu des facteurs décidant leur composition, on connaît plusieurs catégories de composés intermétalliques; parmi ces catégories, notons:

- Composés dont la *stœchiométrie est déterminée rigoureusement par les valences* des métaux composants.

Les composés de ce type sont généralement formés d'un métal du type *s* (donneur d'électrons) avec un métal (ou semi-métal) du type *p* (accepteur d'électrons). Ils cristallisent avec des réseaux spécifiques aux composés ioniques (parfois inversés).

Par exemple:  $Mg_2Pb$ ,  $Mg_2Ge$ , avec un réseau du type  $CaF_2$ .

- Composés définis par des formules *apparemment stœchiométriques*, qui correspondent, en fait, à l'occupation (complète ou presque) des niveaux vacants de la bande de valence d'un métal avec les électrons de valence de l'autre (*phases Zintl*).

Ces composés sont généralement formés d'un métal du type *s* avec un métal ayant la couche du type *d* (de valence ou de la couche immédiatement intérieure) complètement remplie.

Par exemple:  $NaTl$ ,  $LiCd$ ,  $LiZn$ , dont les structures correspondent à un arrangement du type *diamant* des atomes les plus électronégatifs ( $Zn$ ,  $Cd$ ).

- Composés dont la *stœchiométrie est déterminée par le rapport des rayons atomiques* des métaux composants (*phases Laves*).

Par exemple, les composés  $Cu_2Mg$ ,  $W_2Zr$ ,  $KBi_2$  et  $Au_2Bi$  ont, tous, un rapport des rayons égal à 1,25.

### ***Propriétés des composés intermétalliques***

Dans le cas des composés intermétalliques, les propriétés peuvent être *très différentes* en comparaison avec celles des métaux composants:

- Les réseaux varient entre des limites très larges - du type ionique au type atomique.
- La même hétérogénéité caractérise la conductibilité électrique, qui, dans le cas des composés intermétalliques, est une propriété propre, indépendante de la conductibilité des éléments composants. Par exemple, le composé rigoureusement stœchiométrique  $Mg_2Pb_2$  est un bon conducteur électronique, pendant que  $Mg_2Ge$  (appartenant à la même catégorie) est plutôt un isolant.
- Certains de ces composés sont colorés. Par exemple,  $LiCd$  et  $LiZn$ , où le nombre d'électrons de valence n'est pas suffisant pour remplir complètement la bande de valence correspondante au réseau (du type diamant) des atomes de zinc.

### **Phases intermédiaires**

Comme leur nom le dit, ce type d'alliages occupe une position intermédiaire entre les solutions solides (issues par substitution isomorphe, sans modification du type réticulaire) et les composés intermétalliques ayant la composition stœchiométrique déterminée.

Cette position intermédiaire concerne aussi l'*affinité chimique* des métaux composants et leur *rapport de combinaison*. Elle se traduit dans les termes suivants:

- La formation des phases intermédiaires est le résultat d'une *certaine interaction chimique* entre les métaux composants, ce qui a comme conséquence un possible *changement du type réticulaire*.
- Le *rapport de combinaison* n'est *ni non-limité* (comme dans le cas des solutions solides), *ni déterminé par la valence des métaux* (comme pour les composés stœchiométriques).

Parmi les facteurs étant à l'origine de la formation de ces phases intermédiaires est le fait que *les solubilités mutuelles des métaux ne soient pas en rapport de réciprocité.*

Sur ces bases, **Hume et Rothery** ont établi la règle suivante:

*Si, pour le reste, les conditions sont équivalentes, un métal de plus faible valence dissout d'avantage le métal de valence plus élevée que 'à l'inverse.*

Soit, par exemple, la paire cadmium - argent (voir tableau I.12):

Tableau I.12.

Solubilités mutuelles dans le cas de la paire de métaux cadmium - argent

Caractéristiques des deux métaux					Solubilité mutuelle
Structure électronique	Valence	Réseau	Rayon atomique *	$\chi^{**}$	
Cd: [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	II	<i>hcp</i>	141	1,7	<b>Cd / Ag:</b> <b>42%</b> en atomes de cadmium
Ag: [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	I	<i>ccp</i>	134	1,9	<b>Ag / Cd:</b> <b>4%</b> en atomes d'argent

\*: Valeurs de Shannon (pm) pour la coordinence 12

\*\* : Electronegativité (échelle d'Allred)

La relation solubilité - valence du métal qui joue le rôle de soluté (ayant le pourcentage le plus bas) est illustrée, dans le tableau I.13, lorsque le rôle du solvant est accompli par l'argent:

*Tableau I.13.*

Solubilités en argent des métaux indium, étain et antimoine (métaux de la même période, avec des valences différentes)

Métal (soluté)	Cd	In	Sn	Sb
Valence	II	III	IV	V
Solubilité en argent (% atomes)	42	20	13,3	10

• Les **deux domaines de solubilité** correspondent à *deux séries de solutions solides*, formant deux *phases* qui ont, chacune, le réseau du métal majoritaire:

Dans le cas de la paire cadmium - argent, ces deux phases correspondent donc aux intervalles de compositions suivants:

- entre 0,1 - 42% atomes Cd en Ag: *phase dite  $\alpha$*  (réseau *ccp*);
- entre 0,1 - 4% atomes Ag en Cd: *phase dite  $\eta$*  (réseau *hcp*).

• Pour des *pourcentages intermédiaires* se forment des **phases intermédiaires** ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ), caractérisées par:

- une structure propre, parfois différente de celle des deux métaux;
- des propriétés physiques propres;
- des *compositions stœchiométriques* décrites par des "formules" qui n'ont aucun rapport avec les valences des métaux, étant, en fait, déterminées par le nombre total d'électrons par atome d'alliage (d'où la dénomination de *composés électroniques* qui leur est parfois attribuée).

Les "formules" des *phases intermédiaires* ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ) autant que les valeurs des rapports [nombre total d'électrons / atome d'alliage] et les *catégories réticulaires* associées sont présentées pour la paire *cadmium - argent* dans le schéma I.12 :

Schéma I.12.

Phases intermédiaires formées par la paire Cd - Ag

Phase	Formule	Rapport <i>nombre total électrons de valence / atome*</i>	Réseau
$\beta$	AgCd	$[(1+2) / 2] \cdot 7 = 21/14$	<b>Cubique centré</b> ( <i>bcc</i> )
$\gamma$	Ag <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	$[(5+16) / 13] = 21/13$	<b>Cubique complexe</b> (52 atomes / maille)
$\epsilon$	AgCd <sub>3</sub>	$[(1+6) / 4] \cdot 3 = 21/12$	<b>Hexagonal compact</b> ( <i>hcp</i> )

\* On considère seulement les électrons occupant les orbitales périphériques: Ag: 1 électron de valence; Cd: 2 électrons de valence.

▪ Les rapports ci-dessus et les types réticulaires associés sont communs pour les phases intermédiaires de n'importe quelle paire de métaux:  $\beta$ : 21/14, réseau *bcc*;  $\gamma$ : 21/13, réseau *cubique complexe*;  $\epsilon$ : 21/12, réseau *hcp*. Ce qui diffère d'une paire de métaux à l'autre est la "formule" décrivant chacune de ces phases (en raison du nombre différent d'électrons de valence, voir tableau I.14).

▪ Le nombre d'électrons de valence est généralement considéré égal au numéro du groupe, suivant la manière de numérotation de I à VIII pour les groupes placés après le groupe du nickel (groupe 11 = I, groupe 12 = II, groupe 13 = III etc.).

▪ Les métaux du groupe 8, 9 et 10 se comportent comme ils n'apportent aucun électron (voir tableau I.14). Cella tient au caractère pénétrant des orbitales périphériques *ns*, permettant le glissement facile des électrons *ns* dans les orbitales *d* (par exemple, pour le nickel,  $3d^8 4s^2 \rightarrow 3d^{10}$ ).

La succession  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  n'est pas nécessairement suivie dans tous les systèmes métalliques binaires formant des phases intermédiaires (voir tableau I.14).

*Tableau I.14.*  
Phases intermédiaires (Hume - Rothery)

Systèmes binaires	Phases intermédiaires		
	$\beta$ 21/14 (3/2) réseau cubique centré	$\gamma$ 21/13 réseau cubique complexe	$\epsilon$ 21/12 (7/4) réseau hexagonal compact
Cu - Zn	CuZn	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	CuZn <sub>3</sub>
Au - Zn	AuZn		
Cu - Al	Cu <sub>3</sub> Al	Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	
Cu - Sn	Cu <sub>5</sub> Sn	Cu <sub>31</sub> Sn <sub>8</sub>	Cu <sub>3</sub> Sn
Co - Al	CoAl		
Fe - Al	FeAl		
Rh - Zn		Rh <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	
Pt - Zn		Pt <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	
Ag - Al			Ag <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>

Observons que les systèmes binaires formant des phases intermédiaires sont formés de:

- métaux du type *d* des groupes 8 -11;
- métaux appartenant aux groupes 12 -14.

*Les propriétés physiques* des phases intermédiaires sont généralement différentes par comparaison aux celles des métaux composants (par exemple: conductibilité électrique et thermique inférieures, duretés et températures de fusion supérieures).

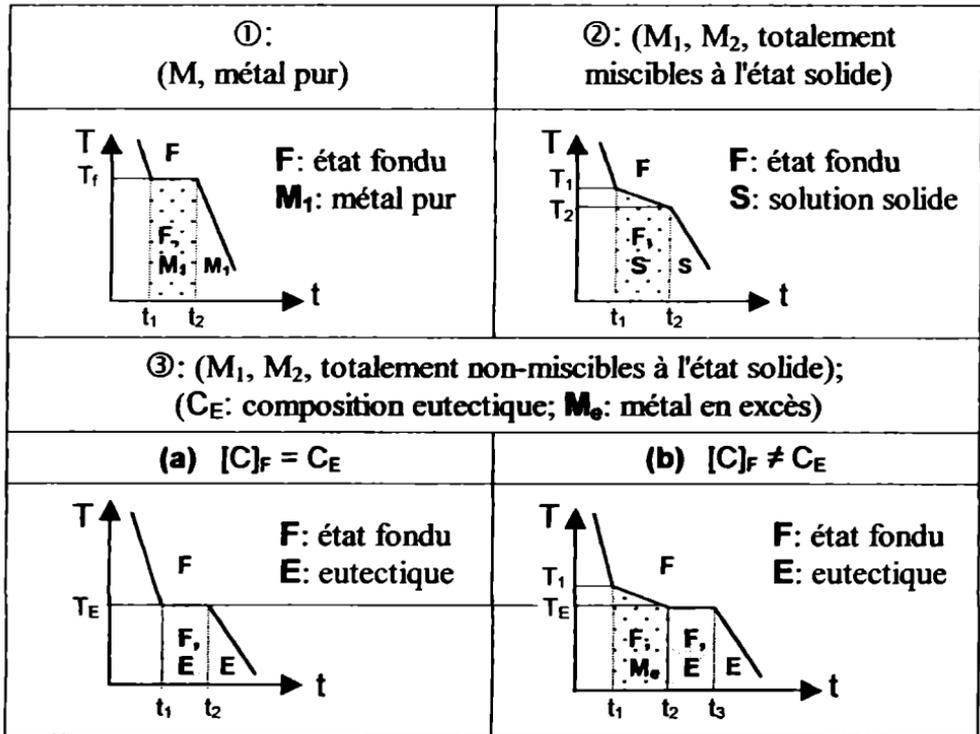
## ÉTUDE THERMIQUE DES ALLIAGES

C'est une *méthode d'analyse physico-chimique* des alliages utilisant l'étude d'une *relation du type propriété – composition*.

Lorsque la propriété concernée est la *température de fusion* (ou de *solidification*), une telle relation est un *diagramme de solidification*. Ce dernier résulte par *juxtaposition* des *courbes de refroidissement* correspondant aux différentes compositions du mélange.

### Courbes de refroidissement

Des allures de telles courbes pour des différents types de systèmes binaires sont illustrées dans la figure I.16, en comparaison avec celle d'un métal pur.



*Figure I. 16.*

Courbes de refroidissement (T: température; t: temps)

En ce qui concerne les courbes de refroidissement présentées dans la figure 1.16, s'imposent quelques *commentaires*:

①: Métal pur:

- Dans l'intervalle de temps  $t_1-t_2$  se produit la solidification complète du métal ( $T_f$ : température de fusion du métal).
- Cependant, *la température reste constante*,  $T = T_f$ , car le "refroidissement" de l'état fondu est compensé par l'effet *exothermique* associé à la formation de l'état solide (énergie réticulaire).

②: Deux métaux,  $M_1, M_2$ , totalement miscibles à l'état solide:

- $t_1-t_2$  ( $T_1-T_2$ ): Intervalle de cristallisation de la solution solide, pendant lequel *la température ne reste pas constante*, car la composition de l'état fondu varie.
- La solution solide est plus riche dans le métal moins fusible que l'état fondu.

③: Deux métaux,  $M_1, M_2$ , totalement non-miscibles à l'état solide:

(a):  $[C]_F = C_E$  (la composition de l'état fondu correspond à la composition eutectique (pour laquelle les deux métaux cristallisent le même temps):

- $t_1-t_2$ : C'est l'intervalle de cristallisation de l'eutectique.
- La température eutectique reste constante durant la solidification de l'eutectique, elle étant inférieure aux températures de fusion des deux métaux purs et de n'importe quelle autre composition du mélange fondu).
- La composition de l'eutectique est identique à celle du mélange fondu le générant.

(b):  $[C]_F \neq C_E$  (le métal  $M_e$  est en excès):

- $t_1-t_2$ : Cristallise le métal en excès,  $M_e$ ,  $T_1 < (T_F)M_e$ ; la température diminue car le contenu du mélange en  $M_e$  diminue.
- $t_2-t_3$ : Cristallise l'eutectique, la température reste constante ( $T_E$ ).

## Diagrammes de solidification

Dans les figures I.17 - I.20 sont présentés les diagrammes de solidification pour certains types de systèmes métalliques binaires (obtenus par juxtaposition des courbes de refroidissement construites pour composition différentes du mélange fondu):

- Système de deux métaux totalement miscibles à l'état solide, formant une série continue de solutions solides (figure I.17):

La courbe supérieure (*liquidus*) indique les températures aux quelles commence la solidification des cristaux dont les compositions correspondent aux points situés sur la même horizontale, mais sur la courbe inférieure (*solidus*).

Exemples:

- Le système **Cu - Ni**: points de fusion: Cu:1083<sup>0</sup>C ; Ni:1453<sup>0</sup>C.
- Le système **Au - Ag**:  $T_f$  (°C): 1063 (Au), 960 (Ag); les courbes *solidus* et *liquidus* se superposent, formant une seule droite, ce qui signifie que les compositions des solutions solides sont identiques aux celles des mélanges fondus d'origine.

- Système de deux métaux totalement non-miscibles à l'état solide, formant un eutectique pour une composition ( $C_E$ ) et une température ( $T_E$ ) données pour chaque système (figure I.18).

L'eutectique correspond, dans le diagramme de solidification, à un point de *minimum*. Les processus se passant dans les différents intervalles de température sont :

- $T < T_E$ : Sépare le métal en excès par rapport la composition eutectique.
- $T < T_E$ : Cristallise l'eutectique, formé de deux couches différentes (une pour chaque métal).

Exemples:

Système	$T_f$ métaux purs (°C)	$T_E$ (°C)	$C_E$ (%)
<b>Sb - Pb</b>	Sb: 630; Pb: 327	246	Sb:13; Pb:87
<b>Cd - Bi</b>	Cd: 321; Bi: 271	140	Cd: 40; Bi: 60

- Système formé de deux métaux partiellement miscibles à l'état solide, formant des solutions solides seulement pour des compositions correspondant à un excès net de l'un des métaux (figure I.19):

Le diagramme de solidification présente un point eutectique; cette fois-ci, l'eutectique est formé des *deux solutions solides*.

Exemple: le système **Cu - Ag**:

$T_f$ Cu	$T_f$ Ag	$T_E$	$C_E$ (%)	$C_1^*$ (%)	$C_2^*$ (%)
1083 °C	960 °C	779 °C	Cu: 28 Ag: 72	Cu: 8 Ag: 92	Cu: 95 Ag: 5

\*  $C_1$ ,  $C_2$ : compositions limite des deux solutions solides correspondantes aux intervalles de miscibilité.

- Système de deux métaux formant un composé intermétallique stœchiométrique (figure I.20):
- La formation du *composé* correspond à un point de *maximum* dans le diagramme de solidification.
  - Le diagramme contient aussi *deux points de minimum*, correspondant à *deux eutectiques métal + composé*.

Exemple: le système **Mg - Pb**:

	Composition (%)	$T_f$ (°C)
<b>M<sub>1</sub></b> : Mg	Mg : 100	650
<b>M<sub>2</sub></b> : Pb	Pb: 100	327
<b>E<sub>1</sub></b> : Mg + C (Mg <sub>2</sub> Pb)	Pb: 70; Mg: 30	460
<b>C</b> : Mg <sub>2</sub> Pb	Pb: 80; Mg: 20	551
<b>E<sub>2</sub></b> : C (Mg <sub>2</sub> Pb) + Pb	Pb: 92; Mg: 8	250

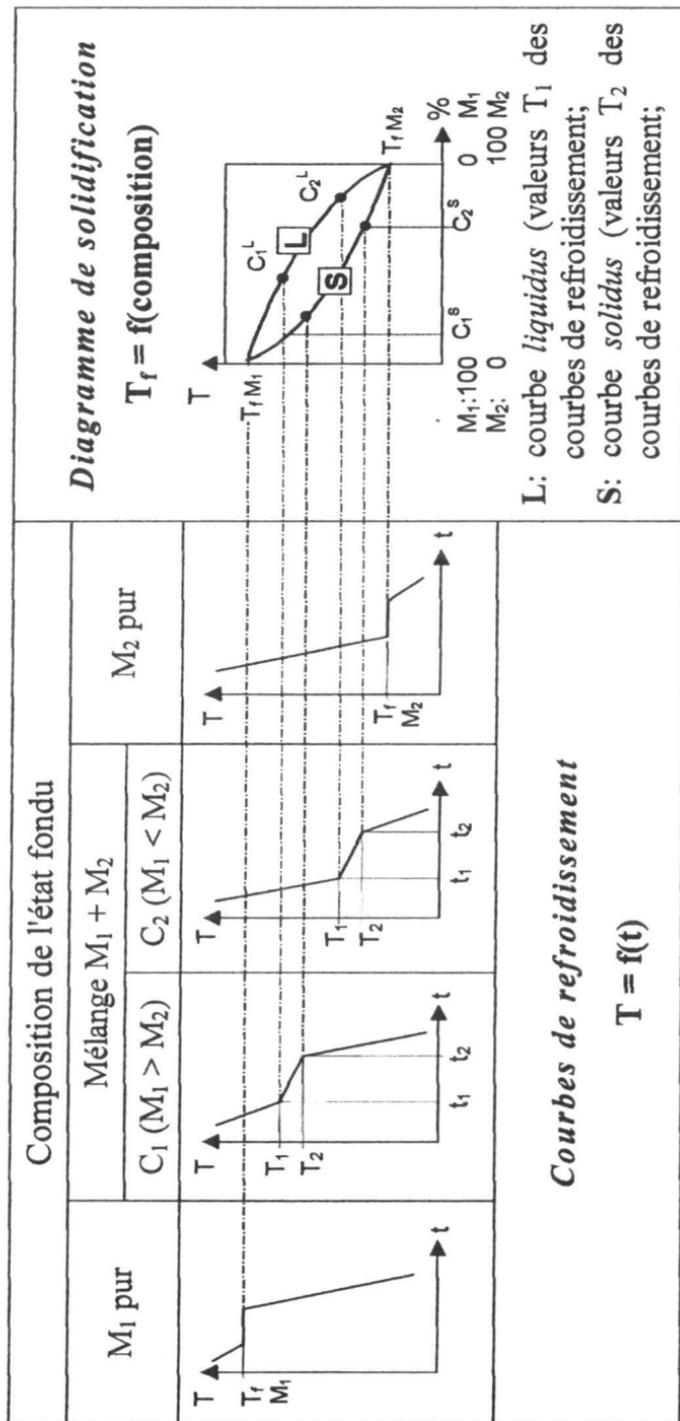


Figure I.17.

Courbes de refroidissement pour différentes compositions d'un mélange fondu des deux métaux  $M_1$ ,  $M_2$  complètement miscibles à l'état solide ( $M_1$  moins fusible que  $M_2$ ); diagramme de solidification

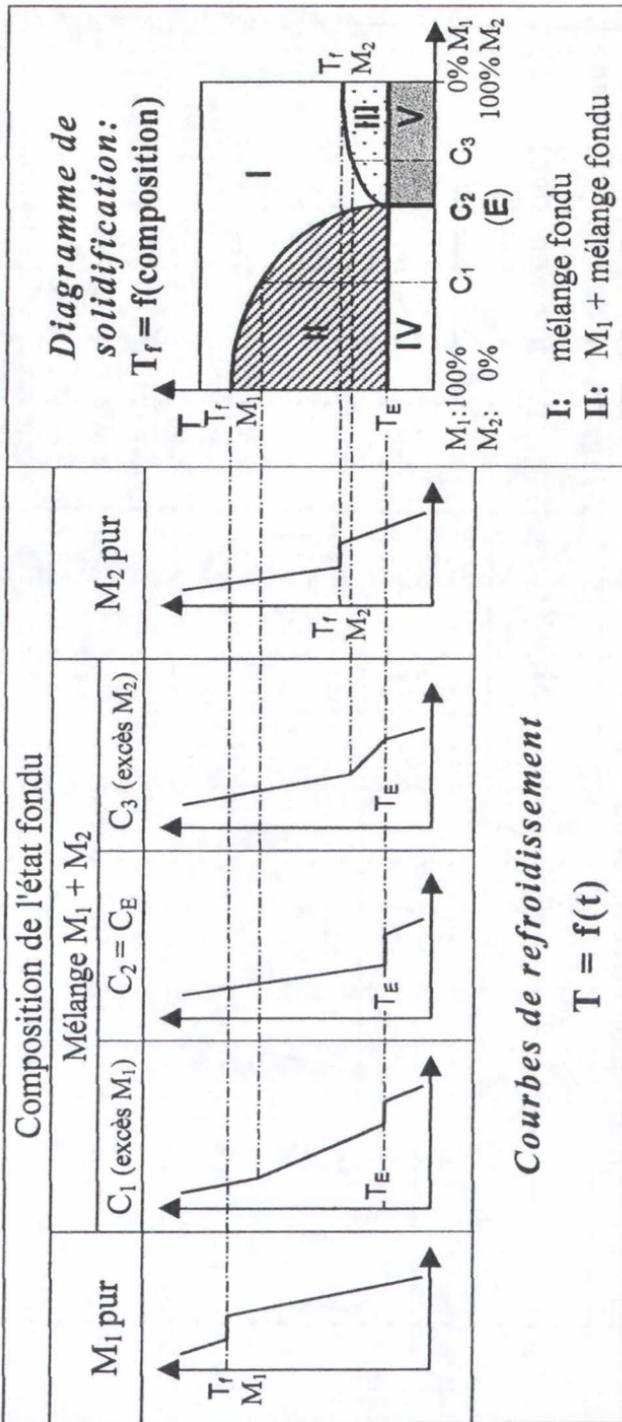
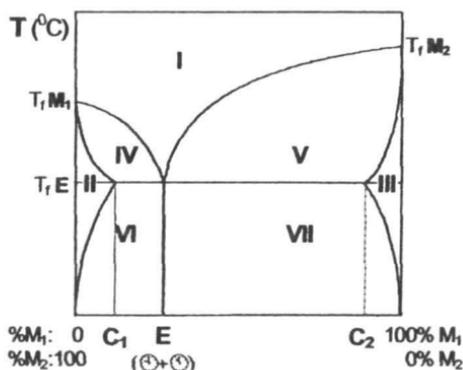
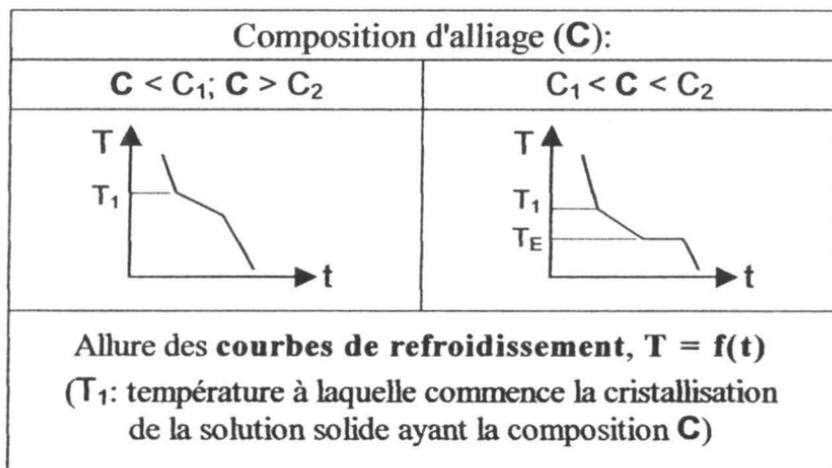


Figure I.18.

Courbes de refroidissement des mélanges fondus des deux métaux M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> complètement non-miscibles à l'état solide (M<sub>1</sub> moins fusible que M<sub>2</sub>); diagramme de solidification

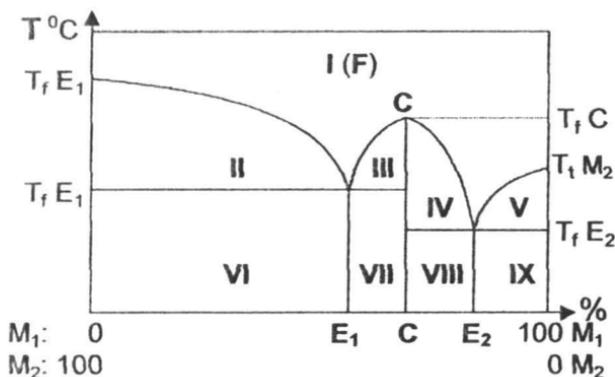


I: État fondu (F)			
II:	Solution solide	III:	Solution solide
IV:	F +	VI:	E +
V:	F +	VII:	E +



*Figure I.19.*

Système binaire de métaux partiellement miscibles à l'état solide; diagramme de solidification et catégories de courbes de refroidissement



<b>F (I):</b> état fondu	<b>II:</b> $F + M_1$	<b>VI:</b> $M_1 + E_1$
<b>C :</b> composé intermétallique	<b>III:</b> $F + C$	<b>VII:</b> $E_1 + C$
<b>E<sub>1</sub>:</b> eutectique ( $M_1 + C$ )	<b>IV:</b> $F + C$	<b>VIII:</b> $C + E_2$
<b>E<sub>2</sub>:</b> eutectique ( $C + M_2$ )	<b>V:</b> $F + M_2$	<b>IX:</b> $E_2 + M_2$

*Figure I.20.*

Diagramme de solidification d'un système binaire de métaux qui forment un composé intermétallique stœchiométrique

Les diagrammes de solidification tels ceux présentés dans les figures I.17 - I.20 pour des systèmes métalliques binaires sont plutôt rares.

En réalité, dans le même diagramme de solidification peuvent coexister (compte tenu de la nature des métaux concernés, des compositions des mélanges fondus et des températures) plusieurs types de phases, telles que solutions solides, phases intermédiaires, eutectiques et composés intermétalliques.

Les cas des systèmes formés de trois, quatre ou même de plusieurs métaux, assez fréquents dans la pratique courante, sont encore plus compliqués.

*En conclusion:*

- **L'état métallique** caractérise des corps purs (*métaux*) ou des mélanges (*alliages*) à l'état *solide* (cristallin) ou *liquide* (fondu) qui manifestent un *ensemble de propriétés* indiquant un *type particulier de liaison chimique (liaison métallique)*, détruite complètement seulement à l'état gazeux.
  - *L'évolution d'ensemble* de ces propriétés est la conséquence du *type commun de liaison*.
  - *Les particularités* se manifestant à l'intérieur de cette évolution ont à l'origine les différences concernant les structures électroniques, les tailles atomiques et le caractère métallique des éléments appartenant à la catégorie des métaux.
- Tout **modèle de la liaison métallique** affirme son *caractère collectif (communautaire)*. Le modèle actuel qui assure l'accord optimal entre l'image sur la liaison métallique et l'ensemble des propriétés associées à l'état métallique est le **modèle des bandes d'énergie** (applicable, en fait, à tous les solides cristallins).
- Une image générale de la liaison assurant la cohésion de l'état métallique concerne son caractère *collectif* (donc *délocalisé, non-dirigé et non-orienté*), ce qui explique, dans une manière satisfaisante, les propriétés des métaux et de leurs alliages.
- Le **modèle d'empilement des sphères rigides** justifie la compacité des réseaux métalliques, autant que la formation et les structures des composés ioniques et d'insertion des métaux.
- Les alliages métalliques peuvent être, suivant les propriétés des métaux, des solutions solides, des composés intermétalliques ou des phases intermédiaires.

## II.

BLOCKS D'ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES  
PARAMÈTRES ATOMIQUES

Les propriétés physiques et chimiques des éléments sont très largement déterminées par leur structure électronique; de plus, sauf des propriétés telles que la radioactivité, la masse, l'émission de rayons X etc., liées au noyau et aux électrons de cœur, leur grande majorité est sous la dépendance du nombre et de la disposition des électrons dans la couche électronique de valence.

Ces dernières propriétés présentent généralement des analogies remarquables au sein des catégories des métaux ayant le même type de sous-couche concernée par le remplissage (respectivement formée d'orbitales ayant la même valeur du nombre quantique secondaire, *s*, *p* *d* ou *f*).

ORBITALES ATOMIQUES; EFFETS DE  
PÉNÉTRATION

Rappelons quelques *généralités* concernant la *structure électronique des éléments*:

- L'équation de Schrödinger (II.1) relie la fonction d'onde associée à un électron à ses caractéristiques spatiales (coordonnées *x*, *y*, *z* ou *r*, *θ*, *φ*) et énergétiques (énergie totale, *E* et potentielle, *V*):

$$\Delta \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0 \quad (II.1)$$

• L'équation de Schrödinger introduit les *trois nombres quantiques caractérisant une orbitale* ( $n$ ,  $l$  et  $m_l$ ).

• L'utilisation des coordonnées sphériques permet d'exprimer la fonction d'onde sous forme d'un produit entre sa partie radiale,  $R(r)$  et sa partie angulaire  $Y(\theta, \varphi)$ , voir l'équation II.2:

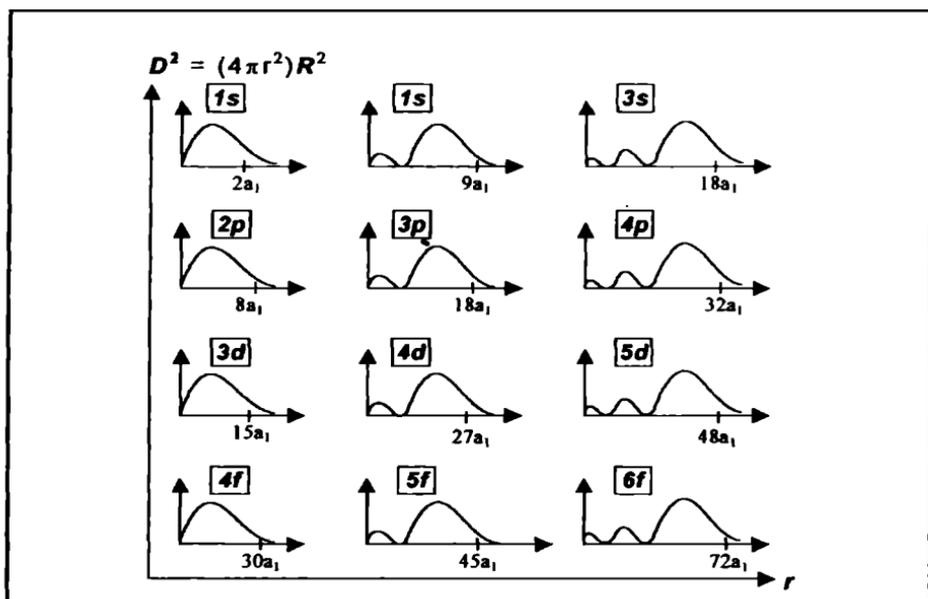
$$\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta,\varphi) \quad (II.2)$$

• L'expression  $\Psi^2 dv$  représente la *probabilité (P) de trouver l'électron* dans l'élément de volume  $dv$  au point défini par les coordonnées spatiales:

$$dP/dv = \Psi^2 \quad (II.3)$$

• *L'extension spatiale d'une orbitale atomique est déterminée par la partie radiale* de sa fonction d'onde:

$$dP_R/dr = 4\pi r^2 R^2 \quad (II.4)$$



**Figure II.1.**

Graphes  $4\pi r^2 [R_{n,l}(r)]^2 = f(r)$

(Observer que l'échelle est différente pour chaque graphe)

L'évolution de la densité radiale dans des graphes du type  $4\pi r^2 [R_{n,l}(r)]^2 = f(r)$  (voir figure II.1) conduit aux observations suivantes:

- La densité électronique s'éloigne de plus en plus du noyau avec l'augmentation du nombre quantique principal  $n$ .
- Pour une valeur donnée du nombre quantique secondaire  $l$ , l'augmentation du nombre quantique principal  $n$  a comme conséquence des fonctions d'onde *de plus en plus disséminées*.
- À partir de ces observations on peut formuler certaines conclusions à l'égard du **caractère pénétrant des orbitales atomiques**.
  - Pour un nombre quantique principal  $n$  donné, le caractère pénétrant des orbitales atomiques suit l'ordre décroissant:

$$s > p > d > f$$

- Le caractère pénétrant des orbitales ayant le même nombre quantique secondaire  $l$  augmente avec l'augmentation du nombre quantique principal  $n$ .
- Une autre manière d'aborder les effets de pénétration est celle qui prend en compte la **charge nucléaire efficace**,  $Z_{eff}$  qui agit contre un électron donné.

Rappelons que  $Z_{eff}$  est la charge du noyau diminuée de l'effet d'écran des électrons situés entre le noyau et les électrons de valence. La somme des effets d'écran de tous les autres électrons de l'atome et peut être calculée à l'aide des **règles de Slater**.

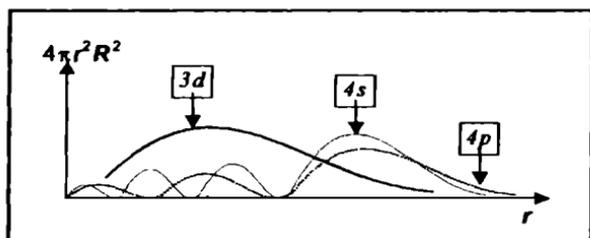
- **L'ordre de remplissage des orbitales atomiques** suit (sauf pour des exceptions) les valeurs croissantes des expressions  $[10(n+1) + n]$  et est sensiblement la suivante:

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 6s \ 4f \ 5d \ 6p \ 7s \ 5f \ 6d \ 7p \dots$$

- La **succession énergétique** des orbitales atomiques est donc une conséquence des effets de pénétration des orbitales atomiques différentes.

• Les effets de pénétration déterminent aussi *l'écart énergétique des sous-couches formant la couche de valence*.

Dans la figure II.2 sont superposés les graphes  $4\pi r^2 [R_{n,l}(r)]^2 = f(r)$  dans les cas particuliers des orbitales  $3d$ ,  $4s$  et  $4p$ , celles qui forment la couche de valence des métaux de la quatrième rangée:



*Figure II.2.*

Graphes  $D^2 = f(R)$  des orbitales  $4s$ ,  $4p$  et  $3d$

Comme conséquence du caractère pénétrant marqué des orbitales  $4s$ , les orbitales  $3d$  sont "plus intérieures" que les orbitales  $4s$  et  $4p$ .

## BLOCS D'ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES

La classification périodique des éléments confirme, pour l'essentiel, la constatation d'une *bonne corrélation* entre les *propriétés chimiques* de ces éléments et la *configuration électronique de leur couche de valence* (le nombre total d'électrons intervenant seulement comme un facteur relativement secondaire).

Cette corrélation suit les *tendances* suivantes:

- **Évolution verticale** (↓): les éléments appartenant au *même groupe* ont des *propriétés voisines*.
- **Évolution horizontale** (→): les propriétés (notamment celles chimiques) des éléments appartenant à la *même rangée parcourue de gauche à droite* suivent une *évolution progressive de l'alcalin au gaz noble*.

Observons que cette *évolution horizontale* (les différences entre les propriétés des éléments successifs dans la même rangée) est *moins marquée* dans le cas des éléments du type *f*.

➤ **Relations diagonales** ( $\searrow$ ): Des fois, l'évolution *verticale* et l'évolution *horizontale* peuvent se *compenser partiellement*; comme conséquence, certaines paires d'éléments présentent une "analogie diagonale".

Des tels éléments présentant une analogie diagonale de leurs propriétés chimiques sont: [Li - Mg], [Be - Al], [B - Si].

Pour des raisons liées aux évolutions ci-dessus, il est convenable de considérer que les éléments dont la *sous-couche concernée par le remplissage* est formée d'orbitales ayant la même valeur du nombre *quantique secondaire l* forment un **bloc** (voir figure II.3):

$n^*$	Groupe																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
2	2s																	2p
3	3s																	2p
4	4s											3d						4p
5	5s											4d						5p
6	6s											5d						6p
7	7s																	

4f																		
5f																		

 : bloc s	 : bloc p	 : bloc d	 : bloc f
 : éléments de transition du bloc d,	 : métaux du bloc p		

Figure II.3.

Division du tableau périodique en blocs *s*, *p*, *d*, *f*

(\*:  $n$ : numéro de la rangée)

- À l'extrémité gauche du tableau périodique est situé le **bloc s** (groupes 1 et 2) formé intégralement de **métaux**.

• À l'extrémité droite du tableau est situé le **bloc p**.

Les éléments des *blocs s* et *p* sont regroupés sous le nom **d'éléments représentatifs**, dont les *caractéristiques* sont:

- Dans un groupe donné les éléments le formant présentent la même distribution des électrons entre les sous-couches formant la couche de valence.
- Les états ioniques et covalents formés par ces éléments sont en relation directe avec leur configuration électronique et peuvent être prédits raisonnablement.
- Au *centre* du tableau périodique est situé le **bloc d**, tous les éléments le formant étant des *métaux*.

Les éléments ayant une *sous-couche* du type *d* incomplètement remplie ont été nommés **éléments (métaux) de transition**.

Dans le 10<sup>ème</sup> groupe, cette définition semble exclure le palladium ( $Z = 46$ ,  $[\text{Kr}] 4d^{10}$ ), qui a, pourtant, des propriétés très semblables aux celles caractérisant la grande majorité des métaux formant ce bloc. Par conséquent, une définition plus correcte est la suivante:

Sont considérés des **métaux de transition** les éléments ayant une sous-couche du type *d* incomplètement remplie à l'état d'atome neutre ou dans l'un de leurs états d'oxydation usuels.

Cette dernière définition est motivée par des analogies chimiques:

- Elle permet de ranger parmi les *métaux de transition* les éléments du **groupe 11** (Cu, Ag, Au,  $(n-1)d^{10}ns^2$ ); en effet, à l'état d'ions  $M^{2+}$  leur configuration électronique sera  $(n-1)d^9$ .
- En revanche, les éléments du **groupe 12**, (Zn, Cd, Hg, couche de valence  $(n-1)d^{10}ns^2$ ) ne sont pas, avec cette définition, des métaux de transition; en effet, leurs propriétés sont plus voisines de celles du magnésium et du calcium (du *bloc s*).

Dans un groupe du *bloc d* la distribution des électrons entre les sous-couches de valence n'est pas nécessairement la même; par exemple, dans le **groupe 10**: Ni:  $3d^84s^2$ ; Pd:  $4d^{10}5s^0$ ; Pt:  $5d^96s^1$ .

Le bloc *d* est formé de trois séries (3*d*, 4*d*, 5*d*):

- La série 3*d*, correspondant au remplissage des orbitales 3*d*, est formée de dix éléments, de scandium ( $Z = 21$ ,  $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ ) à zinc ( $Z = 30$ ,  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$ ).

Dans cette série, les irrégularités dans l'ordre de remplissage concernent seulement le chrome ( $Z = 24$ ,  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ ) et le cuivre ( $Z = 29$ ,  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ ), en raison de la stabilité plus élevée d'une sous-couche complètement ou demi-occupée.

- La série 4*d*, correspondant au remplissage des orbitales 4*d*, contient toujours dix éléments, de yttrium ( $Z = 39$ ,  $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$ ) à cadmium ( $Z = 48$ ,  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$ ).
- La série 5*d*, correspondant au remplissage des orbitales 5*d*, est formée de seulement neuf éléments, d'hafnium ( $Z = 72$ ,  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^2 6s^2$ ) à mercure ( $Z = 80$ ,  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ ); noter que le lanthane ( $Z = 57$ ,  $[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$ ) et le lutécium ( $Z = 71$ ,  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$ ) ont été rattachés aux lanthanides.

Dans les séries 4*d* et 5*d* les irrégularités dans l'ordre de remplissage sont plus fréquentes (l'effet pénétrant de l'orbitale périphérique *ns* augmente en descendant dans le groupe et les énergies des sous-couches de valence sont plus voisines).

- Les éléments ayant une sous-couche du type *f* incomplètement occupée forment le bloc *f* et ils sont nommés éléments (métaux) de transition profonde.

Afin d'éviter au tableau périodique une extension gênante, on rejette en marge, à l'exception du premier terme (le lanthane,  $Z = 57$  et l'actinium,  $Z = 89$ ) les éléments de transition profonde (voir figure II.3). Les éléments de transition profonde se subdivisent en deux familles:

- Les lanthanides, de lanthane ( $Z = 57$ ,  $[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$ ) à lutécium ( $Z = 71$ ,  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$ ), forment la série 4*f*.
- Les actinides, d'actinium ( $Z = 89$ ,  $[\text{Rn}] 5f^0 6d^1 7s^2$ ) à lutécium ( $Z = 103$ ,  $[\text{Rn}] 5f^{14} 7s^2$ ), forment la série 5*f*.

Observons que les configurations électroniques du lanthane, du lutécium, de l'actinium et de thorium ( $Z = 90$ ,  $[\text{Rn}]6d^2 7s^2$ ) ne les rangent pas de façon évidente parmi les éléments de transition profonde; leurs propriétés plaident, toutefois, en faveur de ce rattachement.

Dans les séries  $4f$  et  $5f$  l'ordre de remplissage est encore plus irrégulier, en raison d'un écart énergétique encore plus faible des sous-couches de valence, ayant la même origine, c'est-à-dire des effets de pénétration des orbitales périphériques. À vrai dire, pour les éléments du type  $f$ , la répartition réelle des électrons entre les sous-couches de valence est, en fait, plus ou moins incertaine.

En somme, le traitement des métaux compte tenu de leur appartenance à des **blocs** est justifié par la capacité d'écran différente de ces orbitales. Ces effets d'écran sont responsables pour l'évolution des paramètres atomiques (rayon et énergie d'ionisation) dont l'influence sur les propriétés chimiques est majeure.

## RAYONS ATOMIQUES ET ÉNERGIES D'IONISATION

Le comportement chimique des métaux est déterminé, en grande mesure, par leurs *tailles* (**rayons atomiques**) et par l'*aptitude de leurs atomes aux échanges électroniques*, représentée, en ce qui concerne les atomes métalliques isolés, par **l'énergie d'ionisation**. Remarquons qu'un autre paramètre caractérisant l'aptitude des atomes isolés aux échanges électroniques (*l'énergie de fixation électronique*), est associé, généralement, aux *non-métaux*. De toute façon, les deux paramètres sont complémentaires.

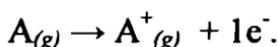
### • **Rayons atomiques**

En admettant qu'un atome isolé (gazeux) a une symétrie *sphérique*, on peut définir de façon *conventionnelle* le rayon de cette sphère comme *rayon atomique* ( $r_a$ ).

La probabilité de trouver un électron à grande distance du noyau n'est, en fait, pas nulle, ainsi qu'on peut définir seulement des *rayons des sphères entourant statistiquement un pourcentage donné* (50 - 90,99%) du "nuage électronique" de l'atome.

### • **Énergies d'ionisation**

L'énergie de première ionisation ( $EI_1$  ou  $I_1$ ) d'un atome A est, par définition, la différence d'énergie standard, à 0K, associée au processus:



Cette différence d'énergies est *positive* (car le processus est *endothermique*).

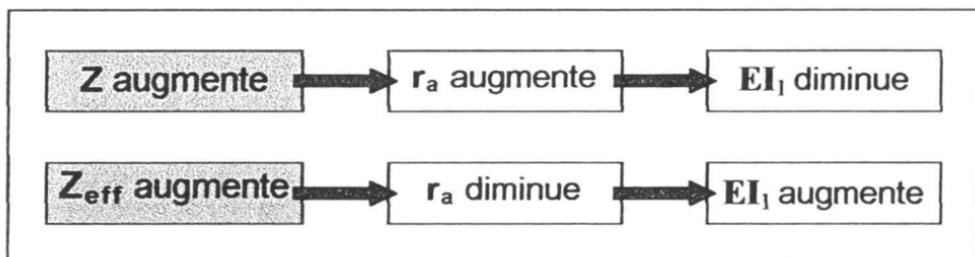
• **L'évolution** de ces deux paramètres atomiques dans le cas des éléments métalliques justifie bien le traitement des propriétés chimiques des métaux (et de leurs composés) dans les termes de leur appartenance aux *blocs s, p, d, f*.

Ainsi, l'évolution de ces deux paramètres aux seins des blocs et au passage d'un bloc à l'autre peut se justifier par une sorte de **compétition** entre *deux facteurs*, strictement dépendants de la structure électronique des atomes:

- le *nombre total d'électrons* ( $Z$ ) et
- la *charge nucléaire efficace* ( $Z_{eff}$ ).

Autrement dit, l'évolution des deux paramètres envisagés ( $r_a$ ,  $EI_1$ ) reflète l'évolution des *attractions électrostatiques* entre les *électrons de valence* et les *noyaux atomiques*; la relation *énergie de première ionisation - rayon atomique* est raisonnablement *inverse*.

Les relations entre les deux facteurs liés à la structure électronique ( $Z$ ,  $Z_{eff}$ ) et les paramètres atomiques  $r_a$ ,  $EI_1$  est illustrée dans le schéma II.1. Rappelons que **l'évolution** (*verticale* et *horizontale*) des rayons atomiques (et des énergies de première ionisation) est le résultat de la **compétition** entre les deux facteurs électroniques,  $Z$  et  $Z_{eff}$ :



*Schéma II.1.* Relations  $[Z, Z_{\text{eff}}] - [r_a, EI_1]$

➤ **Évolution verticale** ( $\downarrow$ ):

En descendant dans un groupe:

- $Z$  subit une *augmentation notable*;
- $Z_{\text{eff}}$  subit une *augmentation plus faible*.

L'augmentation importante de  $Z$  n'est pas compensée par l'augmentation plus modeste de  $Z_{\text{eff}}$ . Par suite, le résultat est une *augmentation du rayon atomique*, respectivement une *diminution de l'énergie de première ionisation*.

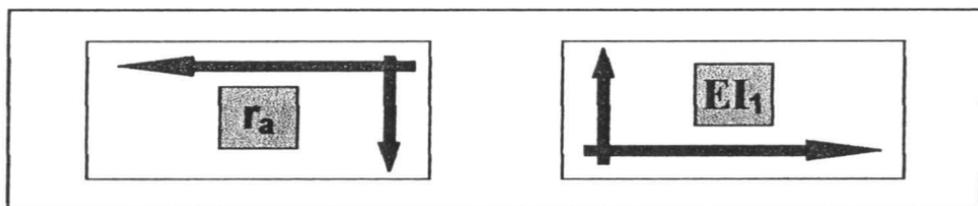
➤ **Évolution horizontale** ( $\rightarrow$ ):

Entre deux éléments consécutifs de la même rangée:

- $Z$  *augmente avec une unité*.
- $Z_{\text{eff}}$  *augmente avec plus d'une unité* (l'effet d'écran des électrons ayant le même nombre quantique principal étant très faible, la constante d'écran  $S$  augmente très peu).

Le facteur favorisant l'augmentation du rayon atomique (augmentation de  $Z$ ) est dépassé en ordre de grandeur du facteur favorisant sa diminution (augmentation de  $Z_{\text{eff}}$ ); la conséquence sera une *diminution du rayon atomique*, respectivement une *augmentation de l'énergie de première ionisation*.

Les tendances majeures d'évolution des rayons atomiques et des énergies de première ionisation dans le tableau périodique sont illustrées d'une façon schématique dans la figure II.4.



*Figure II.4.*

Tendances majeures d'augmentation des rayons atomiques ( $r_a$ ) et des énergies de première ionisation ( $EI_1$ ) dans le tableau périodique

- À titre de grandeur, en moyenne, les *rayons atomiques* augmentent d'environ 100% dans chacun des groupes et diminuent d'environ 40% dans chaque période.
- À la fin de chaque période, *l'énergie de première ionisation* présente une valeur maximale, pour diminuer ensuite brusquement jusqu'à la valeur correspondant à l'alcalin de la période suivante.

Les *différences spécifiques* se manifestant dans le cadre et / ou en dehors de ces tendances concernent:

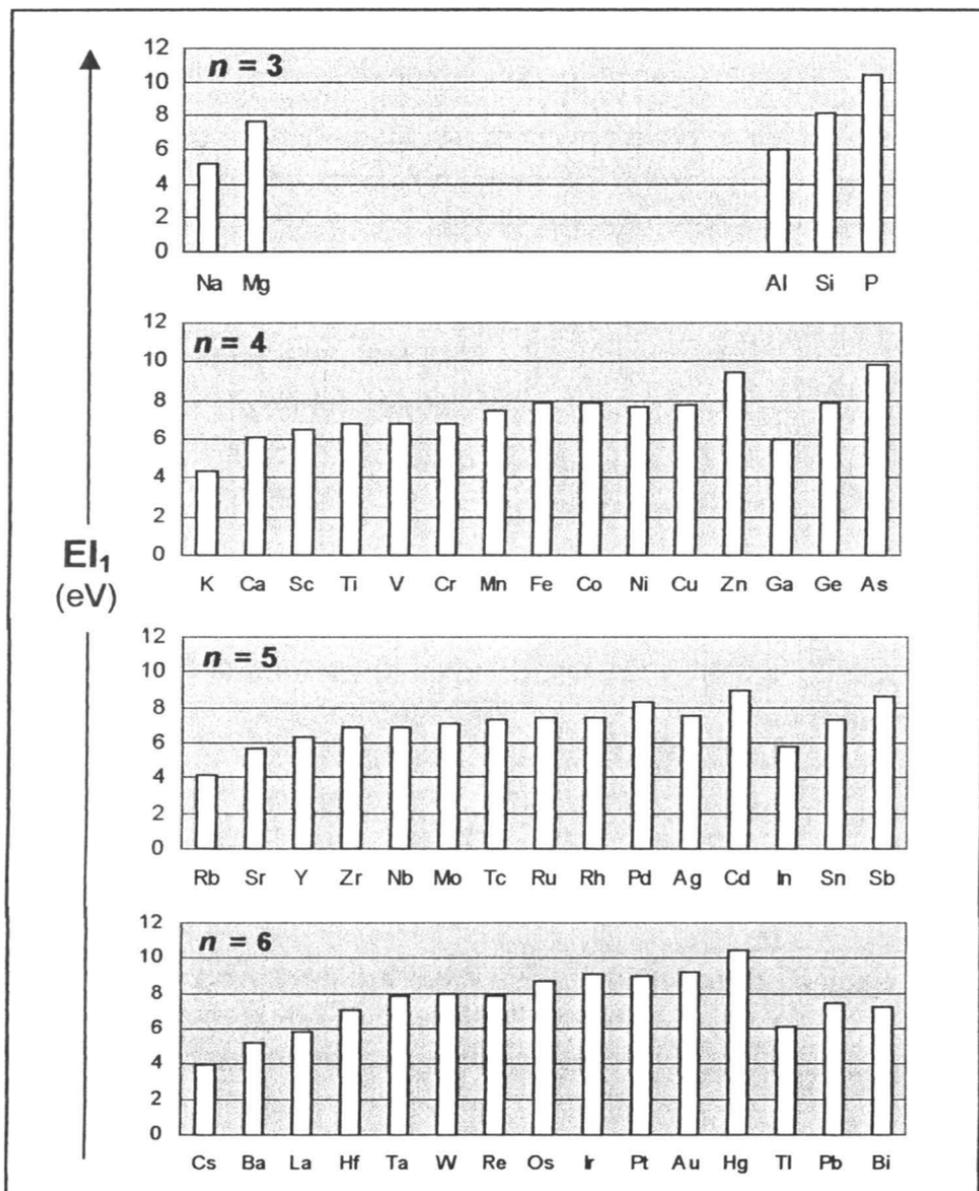
- des *différences* plus ou moins marquées *entre les éléments métalliques appartenant au même bloc*;
- des *discontinuités significatives au passage d'un bloc à l'autre*.

Ces différences dérivent des changements intervenus à l'égard de:

- la *nature de l'orbitale de valence (s, p, d, f)* de laquelle l'électron est enlevé;
- le *degré d'occupation des orbitales de valence* des atomes.

L'évolution des énergies de première ionisation de certains éléments (appartenant aux rangées 3, 4, 5 et 6 des *blocs s, p et d*) est représentée dans la figure II.5.

Rappelons que la tendance d'ensemble de l'évolution de l'énergie de première ionisation dans une rangée donnée est l'augmentation de gauche à droite, correspondant à la diminution, suivant le même sens, des rayons atomiques.



*Figure II.5.*

Énergies de première ionisation des métaux *s*, *p*, *d*  
 (groupes 1 - 15, rangés 3 - 6; *n* = numéro de la rangée; entre La et Hf: intercalation de la série des lanthanoïdes,  $Z = 58 - 71$ )

Dans la figure II.5 on observe que:

➤ En général, l'augmentation de la valeur  $EI_1$  des éléments successifs est:

- *notable* - dans les blocs *représentatifs* (*s*, *p*);
- *faible et presque régulière* dans les séries de *transition*.

➤ Les diagrammes II.5 relèvent aussi certaines *discontinuités* dans chacune des rangés, *au passage d'un bloc à l'autre*:

- $n = 3$ :  $(EI_1)_{Mg} > (EI_1)_{Al}$  (au passage bloc *s* → bloc *p*);
- $n = 4$ :  $(EI_1)_{Zn} > (EI_1)_{Ga}$  (au passage bloc *d* → bloc *p*);
- $n = 5$ :  $(EI_1)_{Cd} > (EI_1)_{In}$  (au passage bloc *d* → bloc *p*);
- $n = 6$ :  $(EI_1)_{Hg} > (EI_1)_{Tl}$  (au passage bloc *d* → bloc *p*).

Ces discontinuités ont une raison unique: les éléments représentant la frontière droite d'un bloc ont les *orbitales de valence complètement remplies*, ce qui confère une stabilité remarquable de l'atome, donc une énergie d'ionisation plus élevée que celles des éléments voisins:

- La diminution de la valeur  $EI_1$  au passage du bloc *d* au bloc *p* est justifiée par le faible effet pénétrant des orbitales "périphériques"  $np$  de l'élément du 13<sup>ème</sup> groupe ( $ns^2np^1$ ).
- À l'origine de l'énergie d'ionisation, particulièrement élevée, du mercure (orbitales *4f*, *5d*, *6s* complètement occupées) est une grande stabilité d'ensemble: l'effet d'écran de l'orbitale *6s* est significativement plus fort que ceux des orbitales *4f* et *5d*.

Cette tendance n'est pas manifeste dans le cas des *alcalino-terreux* ( $ns^2$ ) qui ont comme voisin un métal de transition,  $(n-1)d^1ns^2$ : en raison du fort effet d'écran de l'orbitale "périphérique"  $ns^2$  et de l'effet d'écran significativement plus faible de l'orbitale  $(n-1)d^1$ , c'est le transitionnel qui aura la valeur  $EI_1$  la plus élevée.

- $n = 4$ :  $(EI_1)_{Ca} < (EI_1)_{Sc}$ ;
- $n = 5$ :  $(EI_1)_{Sr} < (EI_1)_{Y}$ ;
- $n = 6$ :  $(EI_1)_{Ba} < (EI_1)_{La}$ .

*Les énergies d'ionisation successives d'un métal augmentent en raison de la diminution du nombre d'électrons restants, ce qui augmente la charge nucléaire efficace.*

Par exemple, dans le cas du magnésium ( $[\text{Ne}]3s^2$ ):

- $\text{Mg}_{(g)} \rightarrow \text{Mg}_{(g)}^+ + e^-$ ;  $\text{EI}_1 = 7,64 \text{ eV}$ ;
- $\text{Mg}_{(g)}^+ \rightarrow \text{Mg}_{(g)}^{2+} + e^-$ ,  $\text{EI}_2 = 15,03 \text{ eV}$ .
- $\text{EI}_1$  est beaucoup plus élevée que  $\text{EI}_2$  car, le premier électron une fois enlevé, l'électron  $3s$  restant, moins écrané, deviendra plus pénétrant, la charge nucléaire efficace  $Z_{\text{eff}}$  augmentera, le rayon de l'ion hypothétique  $\text{Mg}^+$  diminuera et l'attraction entre le noyau et l'électron  $3s$  restant sera plus forte.
- Pour le processus:  $\text{Mg}_{(g)} \rightarrow \text{Mg}_{(g)}^{2+} + 2e^-$ , l'effet énergétique associé sera  $\text{EI}_1 + \text{EI}_2$ .
- L'enlèvement d'un troisième électron est encore plus difficile, l'électron à enlever étant dans une sous-couche "de cœur", complètement occupée ( $2p^6$ ). En effet, l'énergie associée au processus  $\text{Mg}_{(g)}^{2+} \rightarrow \text{Mg}_{(g)}^{3+} + e^-$  ( $\text{EI}_3$ ) est  $80,12 \text{ eV}$ .

*L'aptitude aux échanges électroniques, reflétée, dans le cas des atomes métalliques isolés par leurs énergies d'ionisation, est associée, dans le cas des atomes contenus dans des composés, au paramètre d'électronégativité.*

Alors que l'énergie d'ionisation est un concept physiquement bien défini, conduisant à une détermination expérimentale non-ambiguë, l'électronégativité n'a pas un sens thermodynamique et ne permet pas des mesures directes. C'est donc un *concept qualitatif*, étant défini *comme l'aptitude d'un atome, dans un composé (dans une molécule), d'attirer à lui les électrons de liaison.*

En observant la relation raisonnablement directe de ce paramètre qualitatif avec l'énergie d'ionisation, soulignons que, généralement, une *électronégativité élevée* est associée à un *faible caractère métallique*.

*En conclusion:*

- **La structure électronique** des métaux (notamment la répartition des électrons entre les orbitales formant leur *couche de valence*) est un facteur décisif pour leur comportement chimique.
- Compte tenu de l'évolution de ce comportement, il est convenable de répartir les métaux en *blocs*, selon la nature des *orbitales de valence incomplètement occupées*: il y a une différence notable entre les *métaux représentatifs (s, p)* et ceux de *transition (d) ou de transition profonde (f)*.
- **La succession et l'écart énergétique** des orbitales atomiques sont la *conséquence* de leurs *effets de pénétration (d'écran)* différents.
- Ces effets de pénétration déterminent aussi les *tendances majeures d'évolution* de deux *paramètres atomiques bien définis physiquement*, les **rayons atomiques** et les **énergies d'ionisation**, autant que leurs *évolutions en dehors de ces tendances*.
- Le **caractère métallique**, plus ou moins marqué, peut être raisonnablement associé à **l'énergie d'ionisation** (qui reflète *l'aptitude des atomes isolés pour les échanges électroniques*). Un *concept qualitatif* associé, opérant seulement dans le cas des *éléments engagés dans des composés*, est le **paramètre d'électronégativité**. Généralement, le *caractère métallique fort* est associé aux *valeurs élevées des énergies d'ionisation* (et de *l'électronégativité élevée*) et à l'inverse.

## III.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES  
FONDAMENTALES DES MÉTAUX

Les propriétés chimiques fondamentales des métaux sont la **valence** et le **caractère électrochimique**.

Ces propriétés sont largement sous l'influence de la *structure électronique de leur couche de valence*, par l'intermédiaire des effets d'écran.

## VALENCE DES MÉTAUX

Généralement, le concept de *valence* reflète plusieurs aspects:

- la *totalité des interactions* (électrostatiques et covalentes) entre les atomes coexistant dans une espèce chimique;
- la capacité d'un élément donné de se *combiner* avec un autre;
- la *stœchiométrie* des composés d'un élément donné.

Le langage usuel remplace le concept de *valence* par celui de *degré* ou *état d'oxydation*, défini comme *la charge qui serait présente sur un atome d'un élément* (dans une entité chimique quelconque) *si les électrons de chaque liaison à cet atome étaient attribués à l'atome le plus électronégatif*.

Les degrés d'oxydation sont donc des *charges fictives*.

Ces charges fictives sont représentées généralement par des *chiffres romains*, pour éviter la confusion avec les charges des ions (charges réelles, représentées par des chiffres arabes).

Ils correspondent à une *ionisation fictive* de tous les composés chimiques, effectuée selon des *règles* logiques et simples, mais arbitraires, le seul paramètre invoqué étant l'*électronégativité*.

Rappelons ces règles:

- La *somme* des nombres d'oxydation des éléments formant une entité chimique est égale à *zéro* dans le cas d'une *molécule*; lorsque l'entité en question est un *ion complexe*, la somme des nombres d'oxydation des éléments composants sera la *charge de cet ion complexe*.
- On assume le degré d'oxydation **+I** pour l'*hydrogène* (exceptant les hydrures ioniques, H(-I)) et **-II** pour l'*oxygène*, exceptant les peroxydes, O<sub>2</sub>(-II), les super-oxydes O<sub>2</sub>(-I) et l'oxyde de fluor, O(+II).
- Dans un composé binaire, le nombre d'oxydation de l'élément le plus électronégatif est négatif et à l'inverse.

## NOMBRE ET STABILITÉ DES ÉTATS D'OXYDATION; FACTEURS DÉTERMINANTS

En règle générale, le *nombre des degrés d'oxydation possibles pour un métal donné* est la résultante des *deux contributions* suivantes:

- le *nombre des états ioniques* issus par l'*enlèvement successif des électrons de valence*;
- le *nombre des orbitales de valence* qui peuvent être *rendues disponibles* pour la formation des *liaisons covalentes*.

À l'égard de ces deux contributions rappelons que:

- Le nombre maximal *théorique* d'électrons qui peuvent être *enlevés* de la couche électronique d'un atome ne peut pas dépasser le nombre d'électrons occupant sa couche de valence; l'effet énergétique de cet enlèvement d'électrons peut être associé aux *énergies d'ionisation* correspondantes.

▪ Dans des *liaisons covalentes* proprement dites peuvent être impliquées les *orbitales atomiques contenant des électrons célibataires*; le nombre de ces orbitales peut être *augmenté* (par rapport au celui correspondant à l'état fondamental de l'atome) par *découplage* d'un certain nombre d'électrons et *promotion* d'une demie d'eux dans une sous-couche énergiquement supérieure; les deux processus sont *endothermiques*.

*L'évaluation théorique de la stabilité des différents degrés d'oxydation des métaux* doit faire les *différences nécessaires* compte tenu de leur *état* (*ionique* ou, respectivement, *covalent*).

Rappelons que le comportement chimique des éléments s'explique en grande mesure par leur tendance d'accéder, dans une *interaction chimique*, à un *état plus stable*. Par suite, l'existence et la stabilité d'un degré d'oxydation quelconque d'un élément métallique doivent être considérées dans les termes d'une *compétition (bilan)* entre:

- les *facteurs opposants* (*endothermiques*);
- les *facteurs favorisants* (*exothermiques*).

Ajoutons que:

- La *stabilité supplémentaire associée à certaines configurations électroniques* (occupation complète ou mi-occupation d'une sous-couche) peut agir, suivant le cas, soit *en faveur*, soit *en défaveur* de la formation et de la stabilité de certains degrés d'oxydation.
- La nature *essentiellement ionique* ou, au contraire, *essentiellement covalente* des différents degrés d'oxydation des métaux (respectivement des composés correspondants) est largement déterminée par les *effets de polarisation*.

Dans le schéma III.1 sont présentés les facteurs (favorisants et opposants) déterminant l'existence et la stabilité des degrés d'oxydation des métaux.

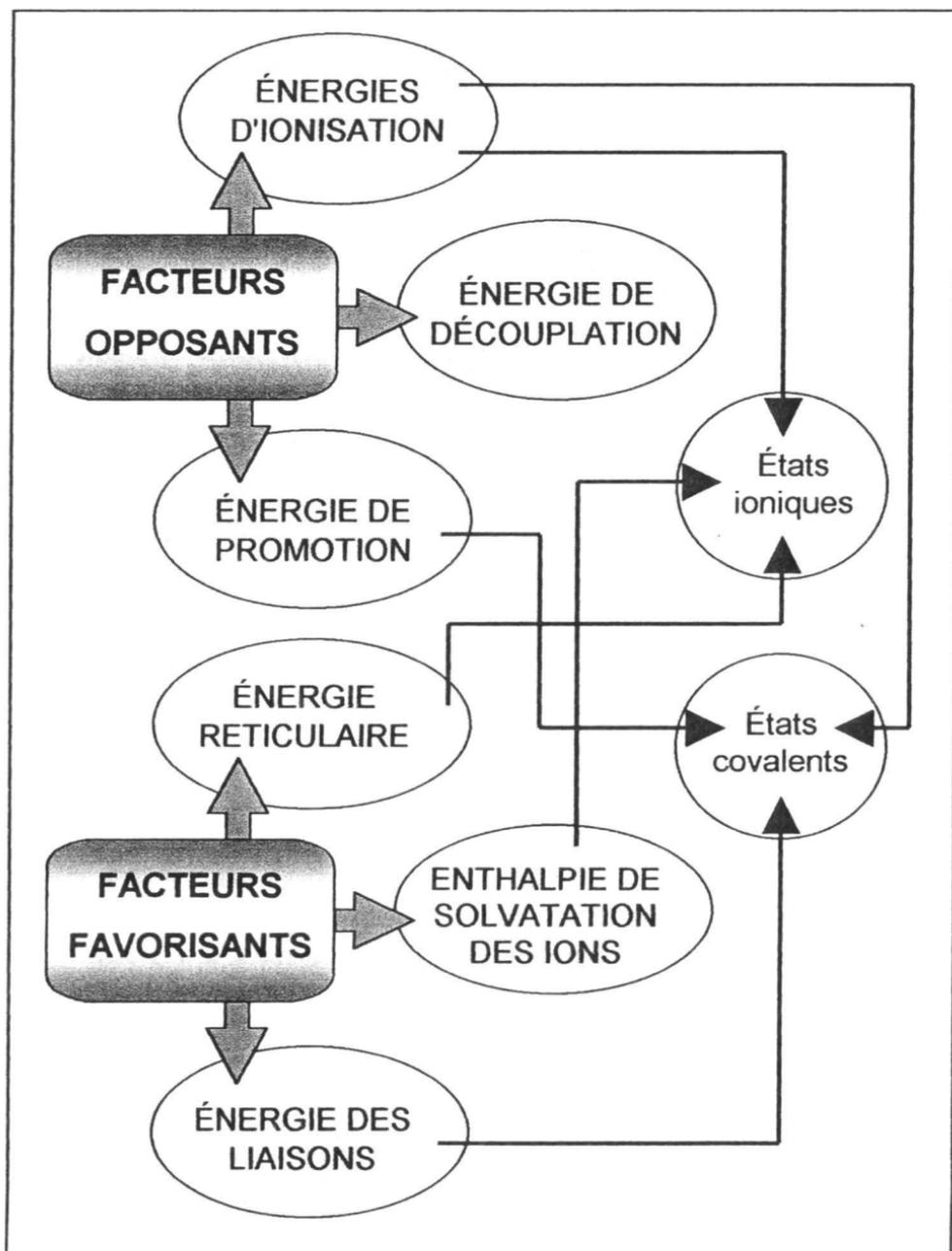


Schéma III.1.

Facteurs déterminant la stabilité des degrés d'oxydation des métaux

Un certain degré d'oxydation existera (et sera raisonnablement stable) si la *résultante des facteurs le favorisant dépasse en grandeur la résultante des facteurs opposants*. Analysons les particularités de ces facteurs (présentés dans le schéma III.1):

## Facteurs opposants

### • Énergies d'ionisation

L'image la plus simple sur les degrés d'oxydation (positifs) des métaux considère qu'ils sont *purement ioniques*; par suite, l'existence d'un degré d'oxydation  $+n$  dépend de la facilité d'enlever  $n$  électrons de l'état fondamental de l'atome envisagé.

- À l'exception des atomes très volumineux, l'enlèvement de *quatre* électrons implique une énergie d'ionisation beaucoup trop élevée pour pouvoir être compensée par des facteurs exothermiques. Par suite, les *états ioniques* des métaux sont généralement limités à  $M^+$ ,  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$  et, très rarement,  $M^{4+}$ .
- Bien que dans les *états covalents* le degré d'oxydation ne représente qu'une charge formelle, la *charge réelle* correspondant à un degré d'oxydation  $(n+1)^+$  d'un métal est supérieure à la charge qui correspond au degré d'oxydation  $+n$ . Par suite, l'*effet endothermique* correspondant à la formation des degrés d'oxydation d'un métal quelconque augmente avec l'augmentation de la valeur des degrés d'oxydation du métal.

Autrement dit, les *valeurs élevées des énergies d'ionisation* concernées *défavorisent* la stabilité des *degrés d'oxydation* non seulement à l'état *ionique*, mais à l'état *covalent* aussi.

### • Énergies de découplage et de promotion

Les énergies mises en jeu pour rendre les orbitales atomiques disponibles pour la formation des liaisons covalentes (orbitales occupées d'électrons célibataires) dépendent d'une série de facteurs déterminés, à leur tour, par les *effets de pénétration* des différents types d'orbitales atomiques. Ces derniers facteurs sont:

- *l'inertie des paires d'électrons à découpler;*
- *la séparation (l'écart) énergétique des orbitales (sous-couches) entre lesquelles la promotion doit être réalisée.*

## Facteurs favorisants

### • Énergies réticulaires et enthalpies de solvation

La formation des réseaux et la solvation des ions sont des processus exothermiques, qui peuvent déterminer la stabilisation, sous forme de composés ioniques solides ou ions solvatés (en solution) de certains ions qui, en raison des énergies d'ionisation très élevées, n'existent pas à l'état gazeux.

C'est, par exemple, le cas d'aluminium, qui n'existe pas sous forme d'ions gazeux,  $\text{Al}^{3+}_{(g)}$ , pendant que le cation hydraté  $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$  et les composés  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3(s)$  ou  $\text{AlF}_3(s)$  (contenant les ions  $\text{Al}^{3+}$ ) sont bien connus.

En ce qui concerne les facteurs qui décident ces effets exothermiques notons:

- *Les énergies réticulaires élevées sont favorisées par les ions de petite taille et ayant des charges élevées.*
- *Les enthalpies de solvation élevées sont favorisées par le pouvoir polarisant des cations (favorisé, à son tour, dans le cas des ions peu volumineux et très chargés).*

### • Énergies des liaisons (covalentes)

La magnitude de cet effet exothermique est déterminée par la force de chacune des liaisons covalentes correspondant à un degré d'oxydation donné et par le nombre total de ces liaisons.

- *La force d'une liaison covalente dépend du degré de recouvrement des orbitales atomiques impliquées; celui-ci est favorisé par une distance internucléaire faible (avec toutes les implications concernant les rayons des atomes et les effets d'écran) et par un caractère peu diffus des orbitales respectives.*

- À la formation d'un grand nombre de liaisons par atome interviennent aussi des *effets stériques*.

On doit observer qu'en ce qui concerne le *nombre* et la *stabilité des degrés d'oxydation* possibles, le comportement des *métaux* est très *hétérogène*.

À l'origine des différences se trouvent les particularités de la *configuration électronique* de la *couche de valence* et, en certains cas, de la *sous-couche électronique immédiatement intérieure*.

En somme, les seuls *traits communs* (du côté degrés d'oxydation) de *tous les métaux*, indépendamment de leur position dans le tableau périodique, sont les suivants:

- Avec une seule exception (celle des métaux du groupe 11) le *degré d'oxydation maximal* d'un métal donné ne peut pas dépasser le numéro de son groupe (suivant la manière de numération selon laquelle les groupes 11-18 deviennent, respectivement, I - VIII).
- Pour les métaux présentant plusieurs degrés d'oxydation, les degrés d'oxydation inférieurs sont associés généralement aux états ioniques et, symétriquement, ceux supérieurs sont associés aux états covalents du métal concerné.

Les *tendances majeures* de l'évolution des degrés d'oxydation des métaux justifient, par suite, leur traitement dans les termes de leur *appartenance à un certain bloc*.

## ÉVOLUTION DES DEGRÉS D'OXYDATION DANS LES BLOCS MÉTALLIQUES

L'évolution des degrés d'oxydation des métaux des blocs *s*, *p*, *d*, *f* est la conséquence du résultat spécifique de la compétition entre les facteurs favorisant et opposant présentés ci-dessus. Notons que *le plus homogène* de ce point de vue est le bloc *s*, à l'extrémité opposée étant situés les métaux appartenant au bloc *d*.

## Degrés d'oxydation des métaux du bloc s

Les observations expérimentales sont les suivantes:

Généralement, les métaux du type s présentent un *degré d'oxydation unique*, dans des *composés ioniques*, contenant des ions  $M^+$  (groupe 1), respectivement  $M^{2+}$  (groupe 2). Seulement certains composés de lithium, béryllium et magnésium ont une *nature covalente*.

Ces particularités sont justifiées théoriquement comme ce suit:

- Dans leurs composés, les *métaux du block s* ont la tendance de réaliser la *configuration électronique du gaz noble le plus proche*. La structure électronique de leur couche de valence est  $ns^1$  (groupe 1), respectivement  $ns^2$  (groupe 2).
- Leurs énergies d'ionisation ont les valeurs les plus basses dans les périodes correspondantes. Une ionisation dépassant la couche de valence ( $ns$ ) implique un effet endothermique trop élevé pour être compensé par des effets exothermiques.

Par suite:

- Dans le *premier groupe*, l'unicité du degré d'oxydation (+I) est évidente.
- Dans le cas des métaux du *deuxième groupe*:
  - $(EI_1 + EI_2) > EI_1$ : l'*effet endothermique (défavorisant)* associé à la formation des ions  $M^{2+}$  est plus élevé que celui associé à la formation des ions  $M^+$  correspondants.
  - Les *effets exothermiques* associés aux ions (hypothétiques)  $M^+$  sont largement dépassés par ceux stabilisant les ions  $M^{2+}$  (moins volumineux et plus chargés, donc plus polarisants).
  - La compétition des facteurs *endothermiques* et *exothermiques* favorise *nettement* la formation des ions  $M^{2+}$ , en défaveur des ions hypothétiques  $M^+$  (la formation de ces derniers serait simultanée à leur oxydation ou à leur dismutation).

## Degrés d'oxydation des métaux du bloc $p$

L'observation expérimentale du comportement chimique des métaux du type  $p$  a mis en évidence les aspects suivants:

- *Chacun* de ces métaux peut présenter *deux degrés d'oxydation*, l'un *supérieur* et l'autre *inférieur*, avec *deux unités plus bas* que le premier.
- L'évolution *verticale*,  $\downarrow$  (dans un *groupe*) relève une *augmentation de la stabilité du degré d'oxydation inférieur*, en *défaveur de la stabilité du degré d'oxydation supérieur*.

Ces particularités peuvent être justifiées, théoriquement, à partir de la structure électronique de ces métaux, comme ce suit:

- **Nombre de degrés d'oxydation possibles:**

La configuration électronique de la couche de valence des métaux du bloc  $p$  peut être associée à la formule générale  $ns^2np^x$ ,  $x \in (1-3)$ , identique pour un groupe. Pour un métal donné:

- Le degré d'oxydation supérieur correspond à la somme  $(2+x)+$ , respectivement à une *ionisation théorique* conduisant à une configuration de *pseudo-gaz noble*, de 18 électrons.
- Le degré d'oxydation inférieur aura la valeur numérique  $x+$ , ce qui correspond à une *ionisation théorique* (ou même réelle) conduisant à une configuration de 18+2 électrons;

Les degrés d'oxydation correspondant aux différents groupes sont, par suite:

- groupe 13 (IIIB),  $ns^2np^1$ : +I et +III;
- groupe 14 (IVB),  $ns^2np^2$ : +II et +IV;
- groupe 15 (VB),  $ns^2np^3$ : +III et +V.

L'inexistence des degrés d'oxydation *intermédiaires* (par exemple  $Al^{II}$ ) est justifiée d'une manière similaire que l'inexistence des ions  $M^+$  dans le cas des métaux du deuxième groupe.

- *Stabilité des degrés d'oxydation:*

Tendances d'évolution verticale des facteurs thermodynamiques:

Facteurs endothermiques (opposants):

- *L'énergie de première ionisation diminue en descendant dans un groupe; l'augmentation du caractère pénétrant de l'orbitale  $ns$  détermine pourtant des valeurs croissantes des énergies d'ionisation successives et de la valeur  $\Sigma EI_i$ , associée au degré d'oxydation supérieur.*
- *L'énergie de découplage est liée à l'inertie de la paire  $ns^2$  (à découpler); le pouvoir pénétrant des orbitales  $ns$  augmente en descendant dans un groupe ( $n$  augmente), l'inertie de la paire  $ns^2$ , donc l'énergie de découplage augmente dans ce sens ( $\downarrow$ ).*
- *La promotion de l'un des électrons  $ns$  doit se produire entre les orbitales  $ns$  et  $np$ , (respectivement  $ns - nd$  dans le groupe 15):*
  - *En descendant dans un groupe,  $n$  augmente, donc toutes les orbitales de valence deviennent plus pénétrantes.*
  - *Toutefois, la plus pénétrante sera l'orbitale  $ns$ , ainsi que l'écart énergétique des orbitales impliquées dans la promotion augmente et l'énergie de promotion augmente.*

Facteurs exothermiques (favorisants):

- *L'énergie réticulaire et l'enthalpie de solvation diminuent dans un groupe avec l'augmentation du rayon ionique ( $\downarrow$ ).*
- *Les rayons atomiques, la séparation énergétique et la dispersion des orbitales de valence augmentent en descendant dans un groupe; le degré de recouvrement des orbitales impliquées dans la formation des liaisons (covalentes), respectivement la force de ces liaisons diminuent dans ce sens.*

Remarquons qu'en somme, ces considérations théoriques sont en accord avec les observations expérimentales: En descendant dans un groupe du type  $p$ , le degré d'oxydation supérieur devient de plus en plus instable et, symétriquement, celui inférieur devient de plus en plus stable.

## Degrés d'oxydation des métaux du bloc *d*

Le comportement chimique des métaux du type *d* relève les aspects suivants:

- Généralement, les métaux du bloc *d* présentent le degré d'oxydation **+II**, de *stabilité variable*, et *plusieurs degrés d'oxydation supérieurs*, qui *diffèrent avec une unité*:
- Les métaux situés dans la partie *gauche* des séries présentent un *nombre croissant de degrés d'oxydation / métal (inférieurs à et /ou y compris le numéro du groupe)*.
- Les degrés d'oxydation les plus nombreux sont réalisés par les métaux situés au centre des séries.
- *Vers la droite* des séries, la *stabilité des degrés d'oxydation les plus élevés diminue* et le *nombre des états d'oxydation possibles se réduit*.
- Le *degré d'oxydation maximal* d'un métal donné *ne peut pas dépasser le numéro de son groupe* (suivant la numérotation de I à VIII). La seule *exception* concerne les métaux du groupe 11 (IB) dont le degré d'oxydation maximal est **+III**.
- *En descendant dans un groupe* du bloc *d*, le *degré d'oxydation maximal devient de plus en plus stable*. Il y a une *différence assez significative* entre l'élément de la série *3d* et celui de la série *4d* (du même groupe) et une certaine *similitude* entre les éléments des séries *4d* et *5d*.

Ces tendances peuvent être justifiées comme ce suit:

- **Nombre et valeurs des degrés d'oxydation:**

- La couche de valence de la majorité des métaux du bloc *d* ( $(n-1)d^x ns^2$ ;  $x = 1-10$ ) contient un *grand nombre d'électrons*.
- *L'écart énergétique* des orbitales de valence est *faible*, en raison du *caractère pénétrant fort* de l'orbitale *ns* par comparaison aux autres orbitales de valence,  $(n-1)d$  et, dans la série *5d*,  $(n-2)f$ .

• Les *degrés d'oxydation* correspondent, théoriquement, à *l'enlèvement successif de tous les électrons* de la couche de valence de l'atome.

• La *multiplicité des degrés d'oxydation* des métaux du bloc *d* est justifiée par le *grand nombre d'électrons de valence*, peuplant des orbitales assez voisines du point de vue énergétique.

• ***Stabilité des degrés d'oxydation:***

Évolution horizontale:

Dans *une série* de transition la *diminution des rayons atomiques* est *plus faible* qu'entre les éléments des blocs *représentatifs*. Pourtant, en raison des rayons décroissants, *les degrés d'oxydation élevés deviennent moins stables dans les deuxièmes parties des séries*.

Évolution verticale (augmentation de la stabilité des degrés d'oxydation élevés):

• En descendant dans un groupe du bloc *d*, *les facteurs s'opposant à la stabilisation des degrés d'oxydation supérieurs s'affaiblissent* (*l'écart énergétique des orbitales de valence diminue, l'énergie de promotion électronique diminue*).

• L'orbitale "périphérique" est une orbitale *ns* (la plus pénétrante des orbitales de valence); les orbitales "immédiatement intérieures",  $(n-1)d^x$  (dans les séries *3d* et *4d*) ou  $(n-2)f^{1-4}$ ,  $(n-1)d^x$  (dans la série *5d*), sont, comparativement, moins pénétrantes.

• L'*augmentation des rayons atomiques* entre les éléments *3d* et *4d* d'un groupe est *importante*; entre les éléments des séries *4d* et *5d* cette *augmentation est plus faible* (en raison du *faible effet d'écran* de la sous-couche *4f*, intervenant entre les deux dernières séries).

• L'*augmentation verticale des rayons* favorise stériquement la formation des liaisons avec un nombre croissant de partenaires, devenant ainsi un *facteur exothermique* significatif pour les degrés d'oxydation élevés.

## Degrés d'oxydation des métaux du bloc *f*

Les séries du bloc *f* sont différentes en ce qui concerne les tendances des degrés d'oxydation. Les *observations expérimentales* peuvent être résumées comme ce suit:

### **Lanthanides (série 4*f*)**

Les éléments la série présentent *presque exclusivement* le degré d'oxydation +III, formant des ions  $M^{3+}$  hydratés ou des *composés essentiellement ioniques* dont la structure peut être associée aux ions  $M^{3+}$  entourés d'anions.

Les exceptions ont à l'origine une *configuration électronique intrinsèquement stable* ( $Eu^{2+}$ ,  $4f^7$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $4f^0$ ) ou un *bilan favorable des énergies d'ionisation, d'atomisation et réticulaire* ( $Sm^{2+}$  et  $Tm^{2+}$ , dans des composés ioniques).

### **Actinides (série 5*f*):**

- Les *premiers cinq* éléments de la série ont une *chimie ressemblante à la celle des métaux de transition* du type *d*, respectivement, ils présentent une *gamme large de degrés d'oxydation*, y compris et supérieurs à +III, dans des *composés prédominant covalents*.

- En avançant vers la droite de la série, les *actinides deviennent de plus en plus ressemblants aux lanthanides*: le *nombre des degrés d'oxydation* commence à *diminuer* et les éléments de la deuxième partie de la série présentent *presque exclusivement* le degré d'oxydation +III, dans des *composés prédominant ioniques*.

Ce comportement peut être justifié à partir de la structure électronique des éléments 4*f* et 5*f* supposée, généralement,  $4f^x 5d^1 6s^2$ , respectivement  $5f^x 6d^1 7s^2$ ,  $x = (0)1-14$ :

## **Lanthanides** (série 4f):

- Le phénomène de *contraction* (présent, en certaine mesure dans toutes les périodes) est ici *particulièrement marqué* (en raison de l'effet d'écran très faible des orbitales 4f, *remplies successivement* au long de la série); dans la série survient une *diminution substantielle des rayons atomiques* (d'environ 25%).
- Aux *états atomiques*, la *séparation énergétique des orbitales de valence* (notamment des sous-couches 4f - 5d) est *très faible*.
- Une *première ionisation* ( $M \rightarrow M^+$ ) correspond à l'enlèvement d'un électron de l'orbitale 6s, car c'est ainsi que l'état énergétique d'ensemble sera *le plus stable*. (L'orbitale 6s étant *la plus pénétrante*, l'enlèvement d'un électron de cette orbitale *augmente le plus la charge nucléaire efficace* "ressentie" par la couche périphérique de l'ion formé).
- Dans l'ion hypothétique  $M^+$ , l'augmentation de la charge nucléaire efficace aurait comme résultat une *séparation énergétique plus nette des sous-couches de valence*, dans le sens que les orbitales 4f (dont l'effet d'écran est *le plus faible*) seraient plus attirées vers le noyau, leur énergie devenant ainsi sensiblement plus basse.
- Une *deuxième ionisation* ( $M^+ \rightarrow M^{2+}$ ) correspondra à l'enlèvement du deuxième électron de l'orbitale 6s. Comme conséquence, la séparation énergétique 4f - 5d s'amplifie, puisque les orbitales 4f seront encore plus attirées par le noyau.
- À la *troisième ionisation*, c'est l'électron 5d (les plus pénétrantes des orbitales de valences restées occupées) qui sera enlevé; l'augmentation résultante de la charge nucléaire efficace attirant les orbitales 4f sera si importante que ces orbitales perdent, en fait, leur caractère d'orbitales de valence, devenant, pratiquement, des orbitales "de cœur". Par suite, le degré d'oxydation +III des *lanthanides* ( $[Xe]4f^x$ ) sera très stable à l'état essentiellement ionique.

• *L'unicité* du degré d'oxydation +III dans la série 4f (comme tendance majeure, avec les exceptions mentionnées) est justifiée comme ce suit:

- En raison du caractère "de cœur" des orbitales 4f dans les ions  $M^{3+}$ , l'effet endothermique associé à une ionisation supplémentaire, de  $M^{3+}$  à  $M^{4+}$ , serait trop important pour pouvoir être compensé par les effets exothermiques.
- La formation des ions  $M^+$  et  $M^{2+}$  sera défavorisée par rapport aux ions  $M^{3+}$  (car les *effets exothermiques* sont largement plus favorables aux derniers, moins volumineux et plus chargés).

### **Actinides** (série 5f)

• En raison des *valeurs élevées des nombres quantiques principaux* des orbitales de valence, leur *séparation énergétique à l'état fondamental* est encore *plus faible* que dans le cas des lanthanides et la *distribution des électrons entre les orbitales de valence ne suit pas la même séquence pour la série entière*.

• Les orbitales 5f étant *plus éloignées du noyau*, elles sont *moins affectées par la charge nucléaire* que les orbitales 4f.

• Pour les *cinq premiers éléments* de la série, *l'occupation des orbitales 5f est modeste*; même après que le degré d'oxydation +III soit atteint, *les orbitales 5f préservent le caractère d'orbitales de valence*. Les *premiers actinides* de la série auront donc le *comportement des métaux de transition du type d*.

• La *contraction des actinides* au long de la série est comparable, en magnitude avec la contraction des lanthanides.

• *L'occupation progressive* des orbitales 5f augmente la charge nucléaire efficace, respectivement *l'attraction du noyau envers les orbitales 5f*. En commençant avec un certain degré d'occupation des orbitales 5f, l'enlèvement des électrons des orbitales 7s et 6d a comme effet une *augmentation supplémentaire* de l'attraction du noyau sur les orbitales 5f, celles ci perdant ainsi le caractère *d'orbitales de valence*.

• Le caractère *presque exclusif* du degré d'oxydation **+III** (dans des états ioniques) des *actinides* ayant le nombre atomique  $Z > 98$  est *corrélé* avec le caractère "de cœur" des orbitales *5f* de leurs ions  $M^{3+}$ : les *actinides* situés dans la *deuxième partie de la série 5f* auront le *comportement* des éléments de la *première série de métaux de transition profonde* (série *4f*, *lanthanides*).

Notons que les *actinides* situés dans la *partie finale de la série* sont **radioactifs**, leur radioactivité étant assez forte pour rompre les liaisons des éventuels composés qu'ils auraient pu former.

Les *effets d'écran différents des orbitales de valence* des deux séries de métaux de transition profonde déterminent des *différences* en ce qui concerne la *stabilité d'un degré d'oxydation donné des deux éléments ayant le même nombre total d'électrons de valence*.

Ainsi, bien qu'américium, Am, de la série *5f* est le correspondant de l'euporium, Eu, de la série *4f*, les deux ayant neuf électrons de valence,  $Am^{2+}$  est moins stable que  $Eu^{2+}$  en raison des effets d'écran des orbitales *ns* ( $7s > 6s$ ).

\*

Finalement, on doit observer que, dans le cas des métaux présentant plusieurs degrés d'oxydation, les facteurs favorisants et opposants déjà discutés sont, pour leur majorité, des *facteurs intrinsèques*.

Un facteur supplémentaire, *extrinsèque*, peut être le partenaire attaché au métal dans les composés. Ainsi, le degré d'oxydation le plus élevé d'un métal est généralement rendu stable lorsque le partenaire attaché est le *fluor* ou l'*oxygène*. Dans le cas de l'*oxygène*, la possibilité de formation des liaisons  $\pi$  augmente l'effet stabilisant. Par exemple:

- $PbF_4$  et  $PbO_2$  existent, ce que n'est pas vrai pour  $PbBr_4$  et  $PbI_4$ .
- Le degré d'oxydation **+VI** est peu stable dans le cas du chrome; ainsi, aucune halogénure  $CrX_6$  n'est connue. Ce degré d'oxydation est présent, toutefois, dans des espèces formées avec des liens du type  $\pi$ , tels que  $CrO_3$  et  $CrO_4^{2-}$ .

## POTENTIELS ÉLECTROCHIMIQUES DES MÉTAUX

Chaque métal a une *certaine aptitude à ioniser en solution*, nommée par Nernst *potentiel de dissolution*) et caractérisée quantitativement par la *valeur du potentiel associé au processus*:



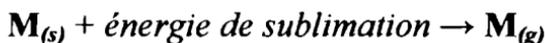
Ce potentiel est nommé *potentiel électrochimique* ou *potentiel d'électrode*.

### SIGNIFICATION DU POTENTIEL ÉLECTROCHIMIQUE DES MÉTAUX

Dans un échantillon métallique solide ( $\mathbf{M}_{(s)}$ ), en raison de l'agitation thermique, les résidus atomiques subissent une vibration permanente par rapport à leurs positions d'équilibre dans le réseau.

A l'immersion d'un tel échantillon en eau, à la *surface du métal*, un certain nombre d'ions  $\mathbf{M}^{n+}$  (gazeux) quittent le métal, passant en solution sous forme d'ions hydratés,  $\mathbf{M}_{(aq)}^{n+}$ . Les trois étapes théoriques de ce processus sont les suivantes:

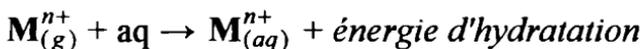
- Formation des atomes individuels (gazeux) à partir du réseau métallique (*sublimation*):



- Formation des ions métalliques (*ionisation*):



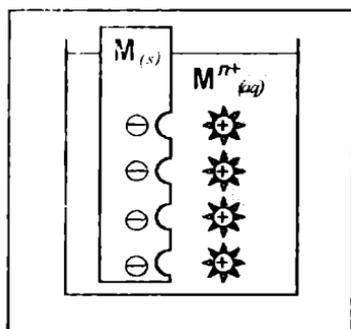
- *Hydratation* des ions:



Lorsque l'énergie d'hydratation est approximativement égale à la somme des énergies de sublimation et d'ionisation, une certaine quantité du métal sera "dissolue", formant des ions hydratés; par conséquent, la surface du métal se charge négativement.

Il y a aussi le processus symétrique, *les ions métalliques* présents en solution ayant une certaine tendance à *refaire l'état métallique*.

Par suite, à la surface du métal se forme une *couche double de charges opposées* (électrons - ions métalliques hydratés, figure III.1).



*Figure III.1.*

Couche double à l'interface d'un métal  $M_{(s)}$  plongé dans une solution (aqueuse) contenant des ions  $M_{(aq)}^{n+}$

Entre les *charges opposées* de cette *couche double* (assimilable à un condensateur) s'établit une *différence de potentiel* dite *potentiel électrochimique* ou *potentiel d'électrode*.

Un conducteur métallique en contact avec (ou partie d'une) interface dans laquelle s'établit une *différence de potentiel* est une *électrode*. L'interface (notée "|") sépare donc deux phases, l'une contenant des électrons et l'autre - des ions,  $M_{(s)} | M_{(aq)}^{n+}$ .

L'électrode et l'électrolyte l'entourant (par exemple une solution aqueuse  $MX_n$ ) représentent une demi-cellule électrochimique.

En fait, la *représentation schématique d'une électrode* a la signification d'une *demi-réaction* dans laquelle *les ions positifs se déplacent de gauche à droite* et *les ions négatifs* (ou les électrons) *se déplacent de droite à gauche*.

Quelques exemples sont donnés dans le schéma III.2.

Schéma III.2.

## Exemples d'électrodes et demi-réactions associées

Électrode:	Demi-réactions:	
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn}^{2+}_{(aq)} \mid \text{Zn}_{(s)} \\ \text{Zn}_{(s)} \mid \text{Zn}^{2+}_{(aq)} \end{array} \right.$	$\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$	(réduction)
	$\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	(oxydation)
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \mid \text{Cu}_{(s)} \\ \text{Cu}_{(s)} \mid \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \end{array} \right.$	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$	(réduction)
	$\text{Cu}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + e^-$	(oxydation)
$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}^+_{(aq)} \mid \text{H}_{2(s)}, \text{Pt}_{(s)} \\ \text{Pt}_{(s)}, \text{H}_{2(s)} \mid \text{H}^+_{(aq)} \end{array} \right.$	$\text{H}^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_{2(g)}$	(réduction)
	$\frac{1}{2}\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{H}^+_{(aq)} + e^-$	(oxydation)

La dernière électrode présentée dans le schéma III.1 est nommée *électrode à hydrogène*.

Par convention:

Le *potentiel électrochimique* d'un métal (ou le *potentiel d'électrode*, donné dans des tables, voir annexe) est le *potentiel associé à sa demi-réaction de réduction*.

La demi-réaction associée à une électrode est partie d'une réaction globale (d'oxydoréduction): les électrons attrapés dans une demi-réaction de réduction doivent être fournis par une demi-réaction d'oxydation:

Demi-réactions: (avec potentiels d'électrode correspondants):

- oxydation:  $\text{M}_{1(s)} + ne^- \rightarrow \text{M}_1^{n+}_{(aq)}$ ;  $\epsilon_1: \text{M}_{1(s)} \mid \text{M}_1^{n+}_{(aq)}$
- réduction:  $\text{M}_2^{m+}_{(aq)} \rightarrow \text{M}_{2(s)} + me^-$ ;  $\epsilon_2: \text{M}_2^{m+}_{(aq)} \mid \text{M}_{2(s)}$

Réaction globale:  $m\text{M}_{1(s)} + n\text{M}_2^{m+}_{(aq)} \rightarrow m\text{M}_1^{n+}_{(aq)} + n\text{M}_{2(s)}$

Les électrons perdus durant la demi-réaction d'oxydation passent, à l'aide d'un conducteur électronique, à l'autre électrode, pour être utilisés dans une demi-réaction de réduction.

Tout dispositif qui est le siège d'une réaction d'oxydoréduction (spontanée ou non), réalisant la conversion *énergie chimique*  $\rightleftharpoons$  *énergie électrique*, est nommée **cellule électrochimique**.

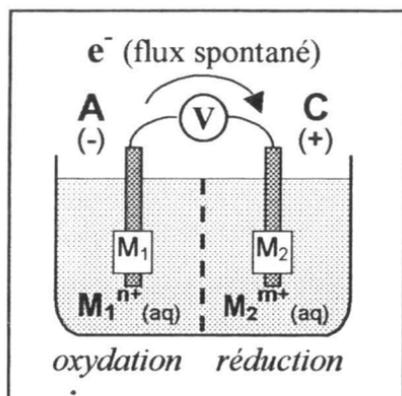
Dans toute cellule électrochimique, par définition:

- L'anode est le siège de la demi-réaction d'oxydation.
- La cathode est le siège de la demi-réaction de réduction.

Dans le circuit extérieur, les électrons se déplacent du potentiel le plus bas vers le potentiel le plus élevé.

La *différence* entre les potentiels associés aux deux demi-réactions représente la **force électromotrice** de la réaction globale (*f.e.m.* ou *E*).

Les **cellules galvaniques** sont les cellules électrochimiques où se produisent des réactions d'oxydoréduction spontanées, caractérisées par une conversion *énergie chimique*  $\rightarrow$  *énergie électrique* (mesurable et récupérable dans un circuit extérieur). La réaction étant spontanée, l'*anode* est l'électrode *négative* et la *cathode* est l'électrode *positive* (figure III.2)



*Figure III.2.*

### Cellule galvanique

(deux électrodes liées par un circuit extérieur, permettant le passage des électrons, respectivement deux *demi-cellules*, séparées par un *diaphragme*, empêchant le mixage des électrolytes)

La notation standard des cellules galvaniques est la suivante:

anode | électrolyte de l'anode || électrolyte de la cathode | cathode

- Les lignes verticales représentent les interfaces (le contact physique entre les espèces appartenant à des phases différentes).
- La ligne verticale double représente le diaphragme, séparant les électrolytes des deux électrodes.

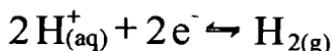
Lorsque les deux électrodes sont couplées (dans le circuit extérieur) le voltage développé par la cellule sera la différence des potentiels des deux électrodes,  $E = \varepsilon_C - \varepsilon_A$ .

C'est à la base de la détermination expérimentale des potentiels d'électrode des métaux: le potentiel d'une électrode peut être déterminé, par différence, entre le voltage de la cellule galvanique, mesuré, sans débit de courant, entre les deux électrodes (respectivement la force électromotrice de la réaction redox) et le potentiel (connu) d'une *électrode de référence*.

Une telle électrode de référence, dont le potentiel est pris, conventionnellement, égal à zéro, est l'*électrode standard à hydrogène* (ESH), appelée également *électrode normale à hydrogène* (ENH).

Une telle électrode est, en fait, un fil de platine platiné, en contact avec une solution normale d'acide fort (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ayant l'activité des protons égale à l'unité, saturée avec hydrogène gazeux dont la pression est égale à 1 bar (Pt | H<sub>2(g)</sub> | H<sup>+</sup><sub>(aq)</sub>).

La demi-réaction dont cette électrode est le siège est:



Observons que cette demi-réaction peut se produire soit dans le sens de la réduction (→) soit dans celui de l'oxydation (←), les potentiels associés étant, dans les deux situations, zéro.

## COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES MÉTAUX; IMPLICATIONS THERMODYNAMIQUES ET CINÉTIQUES

Le comportement chimique des métaux en solutions aqueuses, respectivement leur aptitude aux échanges électroniques se manifeste dans des réactions d'oxydoréduction (*redox*) dont l'évolution est déterminée par les facteurs suivants:

- le bilan thermodynamique des demi-réactions composantes;
- des facteurs cinétiques.

### Implications thermodynamiques

Rappelons que, du point de vue thermodynamique, une réaction chimique spontanée est caractérisée par une différence d'énergie libre négative,  $\Delta G < 0$ .

Dans le cas particulier d'une réaction spontanée redox, le paramètre thermodynamique  $\Delta G$  est relié à la force électromotrice de la réaction ( $E$ ) par la relation III.1:

$\Delta G = -n\mathcal{F}E$ <p style="text-align: center;">(III.1)</p>	<p><math>\Delta G</math> : différence d'énergie libre de la réaction</p> <p><math>N</math> : nombre d'électrons changés</p> <p><math>\mathcal{F}</math> : coulombs / Faraday (96.500)</p> <p><math>E</math> : force électromotrice, <i>fem</i> de la réaction (voltage de la cellule galvanique)</p>
--	--

Rappelons que la différence de potentiel entre les deux demi-cellules (le potentiel ou le voltage de la cellule) est la force électromotrice (*fem*) de la réaction se passant dans la cellule.

Etant donné que la réaction est spontanée, avec  $\Delta G < 0$ , en résulte que la force électromotrice est positive,  $E > 0$ :

$$E = \varepsilon_{\text{cathode}} - \varepsilon_{\text{anode}} \quad (\text{III.2})$$

$$> 0 \quad < 0$$

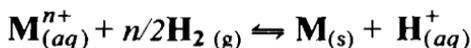
Les potentiels d'électrode ( $\varepsilon$ ) sont liés par le même type de relations avec les valeurs  $\Delta G$  des demi-réactions correspondantes:

$$\Delta G = -n\mathcal{F}\varepsilon \quad (\text{III.3})$$

### □ Potentiels d'électrode standard

Lorsque, dans le milieu de la réaction redox, les réactants et les produits ont tous l'activité égale à l'unité, les paramètres *force électromotrice*, *potentiels d'électrode* et *différence d'énergie libre* seront des paramètres **standard**,  $E^0$ ,  $\varepsilon^0$ ,  $\Delta G^0$ .

Dans une cellule galvanique où l'une des électrode est l'électrode standard à hydrogène et l'autre est formée par un couple *ox/red*  $M_{(aq)}^{n+} / M_{(s)}$ , la force électromotrice de la cellule est liée à la différence d'énergie libre de la réaction:



par la relation (III.4):

$$\Delta G^0 = -n\mathcal{F}E^0 \quad (\text{III.4})$$

Étant donné que, en conditions standard, le potentiel de l'électrode à hydrogène,  $\varepsilon(H_2 / H^+)$ , est égal à zéro, la force électromotrice d'une telle cellule ( $E^0 = \varepsilon_{\text{cathode}}^0 - \varepsilon_{\text{anode}}^0$ ) est entièrement attribuable à la différence d'énergie libre de la demi-réaction impliquant les espèces métalliques  $M_{(aq)}^{n+}$  et  $M_{(s)}$ , respectivement au potentiel électrochimique standard  $\varepsilon^0(M_{(aq)}^{n+} / M_{(s)})$ .

Dans une telle cellule, le couple  $H_2 / H^+$  peut agir (en fonction de l'autre couple) comme cathode ou bien comme anode. La réaction globale se produit spontanément dans le sens correspondant à un paramètre  $\Delta G^0 < 0$ , respectivement  $E^0 > 0$ , voir le schéma III.3. Rappelons que les potentiels d'électrode se réfèrent aux demi-réactions de réduction.

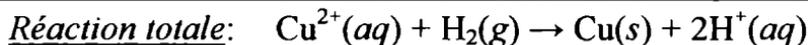
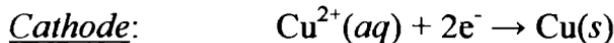
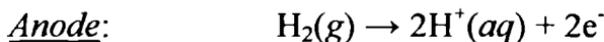
*Schéma III.3.*

Types de cellules galvaniques contenant l'électrode normale à hydrogène, en conditions standard

Cellule galvanique	Pt   H <sub>2(g)</sub>   H <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>    M <sup>n+</sup> <sub>(aq)</sub>   M <sub>(s)</sub> Anode Oxydation      Cathode Réduction	M <sup>n+</sup> <sub>(aq)</sub>   M <sub>(s)</sub>    H <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>   H <sub>2(g)</sub>   Pt Anode Oxydation      Cathode Réduction
$E^0$ (fem) ( $\epsilon^0_C - \epsilon^0_A$ )	$E^0 = \epsilon^0(M^{n+}/M) - \epsilon^0(H_2/H^+)$ $E^0 = \epsilon^0(M^{n+}/M) - 0 > 0$ $\epsilon^0(M^{n+}/M) > 0$	$E^0 = \epsilon^0(H^+/H_2) - \epsilon^0(M^{n+}/M)$ $E^0 = 0 - \epsilon^0(M^{n+}/M) > 0$ $\epsilon^0(M^{n+}/M) < 0$
$\epsilon^0(M^{n+}/M)$	<b>&gt; 0</b>	<b>&lt; 0</b>
Réaction spontanée	$M^{n+}_{(aq)} + n/2H_{2(g)} \rightarrow M_{(s)} + nH^+_{(aq)}$	$M_{(s)} + nH^+_{(aq)} \rightarrow M^{n+}_{(aq)} + n/2H_{2(g)}$

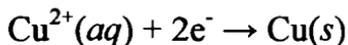
Illustrons le schéma III.1 en comparant deux types de cellules galvaniques, où (en conditions standard) l'électrode à hydrogène est couplé avec les couples Cu<sup>2+</sup>/Cu, respectivement Zn<sup>2+</sup>/Zn:

- Dans la cellule contenant le couple Cu<sup>2+</sup>/Cu, les réactions seront:



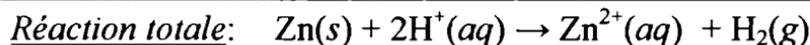
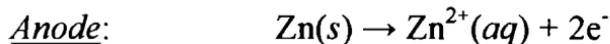
Voltage mesuré de la cellule: 0,337V

La réaction totale est spontanée ( $E^0 > 0$ ,  $\Delta G^0 < 0$ ) dans le sens mentionné, les ions de cuivre sont réduits. Le voltage de la cellule est du entièrement à la demi-cellule Cu<sup>2+</sup>/Cu; considérant les conditions standard, le voltage mesuré représente le potentiel standard d'électrode (de réduction) du cuivre:



$$\epsilon^0(Cu^{2+}/Cu) = 0,337V$$

- Dans la cellule contenant le couple  $Zn^{2+}/Zn$ , l'électrode à hydrogène sera la *cathode*:



Voltage mesuré de la cellule: 0,763V

De nouveau, la réaction totale est spontanée ( $E^0 > 0$ ,  $\Delta G^0 < 0$ ) dans le sens mentionné, le zinc est oxydé et le voltage de la cellule est entièrement attribuable au couple  $Zn^{2+}/Zn$ . Pourtant, étant donnée la convention concernant l'expression des potentiels électrochimiques (de réduction), on doit changer le signe du potentiel mesuré, et assumant que les déterminations ont été faites en conditions standard, l'électrode standard du couple  $Zn^{2+}/Zn$  est:



Évidemment, l'aptitude des ions  $Zn^{2+}_{(aq)}$  d'agir comme agents oxydants (d'être réduits à zinc métallique) en conditions standard est associée au potentiel  $\varepsilon^0(Zn_{(s)}/Zn^{2+}_{(aq)}) = +0,76V$ .

### □ *Caractère réducteur des métaux; séries électrochimiques*

La généralisation la plus large de la discussion ci-dessus conduit aux conclusions suivantes, valables lorsque *les systèmes impliqués sont des solutions aqueuses, en conditions standard* (activité égale à l'unité de toutes les espèces impliquées, donc  $pH = 0$ , à 298 K):

- Une valeur positive du potentiel électrochimique d'un métal donné,  $\varepsilon^0(M^{n+}/M)$ , indique une tendance spontanée des ions  $M^{n+}_{(aq)}$  (en solution aqueuse, ayant l'activité des ions  $M^{n+}_{(aq)}$  égale à l'unité, à 298 K), de se réduire à  $M_{(s)}$ .
- Une valeur négative du potentiel électrochimique  $\varepsilon^0(M^{n+}/M)$  d'un métal est l'indice de sa tendance spontanée de s'oxyder en ions  $M^{n+}_{(aq)}$ .

Les valeurs des potentiels électrochimiques standard ( $\varepsilon^0_{(ox/red)}$ ) permettent, dans une première appréciation, d'évaluer le caractère réducteur des métaux et de comparer, de ce point de vue, les couples *ox/red* des différents métaux. On doit souligner encore une fois que toutes ces évaluations sont valables en milieu aqueux.

- > Les métaux ayant les valeurs  $\varepsilon^0_{ox/red}$  négatives les plus élevées sont les réducteurs chimiques les plus forts.
- > Les métaux ayant les valeurs  $\varepsilon^0_{ox/red}$  positives les plus élevées sont les réducteurs métalliques les plus faibles, étant, en fait, plutôt des agents oxydants.

Plus la valeur négative du potentiel standard  $\varepsilon^0_{M^{n+}/M}$  est élevée, plus le caractère réducteur du métal concerné est fort et le caractère oxydant est faible et à l'inverse.

Sur cette base, les couples *ox/red* ( $M^{n+}_{(aq)} / M_{(s)}$ ) peuvent être classés suivant leur pouvoir réducteur sur une échelle d'activité électrochimique ayant comme point de référence la valeur zéro (à 298K) du potentiel d'électrode standard à hydrogène, ESH,  $\varepsilon^0(H^+_{(aq)} / H_{2(g)})$ , suivant les valeurs absolues croissantes.

Autrement dit, sur une telle échelle, le caractère réducteur des couples *ox red* diminue de gauche à droite, le caractère oxydant augmentant en sens inverse.

### □ Sens thermodynamique des réactions redox

Une réaction d'oxydoréduction a lieu entre des espèces appartenant à des couples *ox/red* différents:



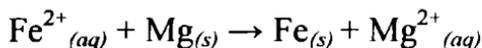
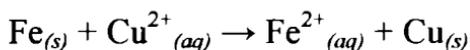
Étant donné que  $\Delta G = -nFE$ , une valeur  $E$  positive signifie que la réaction sera "spontanée" dans le sens thermodynamique, c'est-à-dire que les réactants et les produits ne sont pas en équilibre et que l'équilibre sera atteint par la formation d'une quantité supplémentaire de produits. Autrement dit:

*Une réaction d'oxydoréduction a tendance à évoluer spontanément dans le sens correspondant à la transformation de l'oxydant et du réducteur les plus forts vers l'oxydant et le réducteur les plus faibles.*

Par conséquent:

- Un métal quelconque peut être *oxydé* seulement par un couple *ox/red* ayant un potentiel standard *plus "positif"* et ses ions peuvent être *réduits* seulement par un couple ayant un potentiel standard *plus "négatif"*. Par exemple:

$$\varepsilon^0(\text{V}): \text{Mg}^{2+}/\text{Mg}: -2,37; \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}: -0,44; \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}: 0,33;$$



- Les métaux ayant des valeurs  $\varepsilon^0_{M^{n+}/M}$  négatives peuvent réduire les ions  $\text{H}^+_{(aq)}$  à  $\text{H}_{2(g)}$  en réaction avec l'eau ou les acides forts (tels  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); par exemple:



- Par différence, les métaux ayant des valeurs  $\varepsilon^0_{M^{n+}/M}$  positives (inertes en présence d'acides non-oxydants) réagissent seulement sur les acides oxydants, sans déplacement de dihydrogène; par exemple:



- Les métaux ayant des valeurs  $\varepsilon^0_{M^{n+}/M}$  *négatives élevées*, comprises entre -3 et -2,3V (métaux du bloc s, situés à l'extrême gauche de la série d'activité) ont les caractéristiques suivantes:

- Ils sont *très réactifs (réducteurs forts, facilement oxydables)*.
- Leurs ions sont *difficilement à oxyder*.

En ces raisons, ces métaux n'existent *jamais à l'état natif*, mais tels des *composés ioniques stables* ou des ions hydratés.

➤ Les caractéristiques des métaux ayant des valeurs  $\varepsilon^0_{M^{n+}/M}$  *positives élevées* (situés vers la droite de l'échelle d'activités électrochimiques) peuvent être résumées comme ce suit:

- Ils sont *plutôt inertes, relativement oxydants*, étant nommés "*métaux nobles*".
- Ils peuvent exister à *l'état natif* ou sous forme de *composés facilement réductibles*.
- Généralement, leurs *ions* peuvent être *déplacés* de leurs solutions aqueuses par les métaux moins nobles.

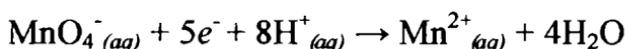
□ *Potentiels d'électrode standard des métaux présentant, en solution aqueuse, plusieurs degrés d'oxydation*

Un grand nombre de métaux, notamment de transition, peuvent présenter plusieurs degrés d'oxydation en solution aqueuse. Par exemple:

- $Mn^{2+}_{(aq)}$ ,  $Mn^{3+}_{(aq)}$ ,  $MnO_3^{2-}_{(aq)}$ ,  $MnO_4^{2-}_{(aq)}$ ,  $MnO_4^{-}_{(aq)}$
- $Cr^{2+}_{(aq)}$ ,  $Cr^{3+}_{(aq)}$ ,  $CrO_4^{2-}_{(aq)}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}$

Les valeurs des potentiels standard d'électrode  $\varepsilon^0$  peuvent être déterminées (étant données dans des tables, voir annexe I) pour des couples tels que:  $MnO_4^{-}_{(aq)} | Mn^{2+}_{(aq)}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} | Cr^{3+}_{(aq)}$ ,  $Fe^{2+}_{(aq)} | Fe^{3+}_{(aq)}$  etc.

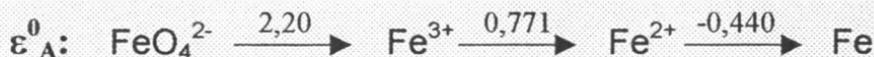
Par exemple, pour le couple  $MnO_4^{-}_{(aq)} | Mn^{2+}_{(aq)}$ , le potentiel d'électrode standard,  $\varepsilon^0_A$ , (à pH = 0) représente la force électromotrice (*f.e.m.*) de la réaction:



Le potentiel d'électrode standard de ce couple peut être déterminé en plongeant une électrode de platine (inerte) dans une solution aqueuse contenant les ions hydratés  $MnO_4^{-}_{(aq)}$ ,  $Mn^{2+}_{(aq)}$ ,  $H^{+}_{(aq)}$  d'activités égales à l'unité, à 298K.

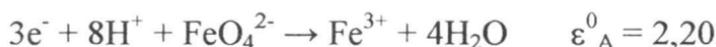
### □ Diagrammes de force électromotrice (*fem*)

Ci-dessous est donné le diagramme *fem* du fer, contenant les demi-réactions de réduction en solution aqueuse acide (pH = 0) et les potentiels d'électrode standard correspondants (à 25°C):



- Les flèches indiquent le sens des demi-réactions (sous une forme abrégée, indiquant seulement les espèces du fer changeant le degré d'oxydation).

Ainsi, la valeur 2,20 du potentiel  $\varepsilon_A^0$  correspond à la réaction:



- La notation *zéro* dans l'expression du potentiel implique le fait que toutes les espèces indiquées dans les équations se trouvent à leur état *standard*.
- La notation  $\varepsilon_A^0$  souligne l'activité égale à l'unité des protons (pH = 0).
- Des diagrammes *fem* similaires, contenant des valeurs  $\varepsilon_B^0$ , indiquent une activité égale à l'unité des ions OH<sup>-</sup> (pOH = 0, pH = 14).

L'utilisation des diagrammes *fem* permet certaines prévisions concernant les demi-réactions et les réactions redox. Des exemples sont donnés dans ce qui suit:

#### ➤ Utilisation des diagrammes *fem* pour calculer des potentiels d'électrodes, autres que ceux donnés dans les diagrammes

Un diagramme *fem* permet de calculer les potentiels standard pour toutes les demi-réactions (ou électrodes) pouvant impliquer une paire d'espèces mentionnée dans le diagramme.

Notons que les potentiels  $\epsilon^0$  sont exprimés en volts par électron et, par suite, on va se rapporter aux *équivalents-volts* (le produit nombre d'électrons impliqués  $\cdot \epsilon^0$ ).

Considérons le diagramme  $\epsilon^0_A$  du fer, donné ci-dessus, pour déduire le potentiel standard du couple  $\text{FeO}_4^{2-} / \text{Fe}^{2+}$ . Les étapes à parcourir sont les suivantes:

- 1: multiplication de chacun des potentiels ( $\epsilon^0_A$ ) des couples intervenant avec le nombre d'électrons impliquées;
- 2: addition des produits ainsi résultés;
- 3: division de la somme résultée dans l'étape précédente avec le nombre total d'électrons impliqués dans la demi-réaction associée au nouveau couple.

Couples intermédiaires	$\epsilon^0_A$	$n$
$\text{FeO}_4^{2-} / \text{Fe}^{3+}$	2,200	3
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	0,771	1
<b><math>\text{FeO}_4^{2-} / \text{Fe}^{2+}</math></b>	<b><math>\epsilon^0_A = [3 \cdot 2,200 + 0,771] / 4 = 1,843V</math></b>	

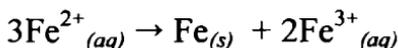
Le même résultat est obtenu en utilisant des valeurs  $\Delta G^0$ .

### > Utilisation des diagrammes *fem* pour prédire l'évolution des réactions

L'avantage majeur de l'utilisation des diagrammes *fem* (en faveur des déductions basées sur les énergies libres) est le fait que, étant donné que les potentiels sont exprimés en volts par électrons transférés, on peut ignorer la stœchiométrie des réactions. Ainsi:

Une valeur positive de la somme des valeurs *fem* des deux demi-réactions formant une réaction redox (des potentiels des couples impliqués) indique une réaction totale spontanée.

Analisons un exemple concret, déduisant si les ions  $\text{Fe}^{2+}$  subiront dismutation en solution aqueuse fortement acide. Une telle dismutation serait associée à la réaction:



Le diagramme *fem* donne les valeurs des potentiels des couples impliqués dans les deux demi-réactions de la réaction ci-dessus:

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	$\varepsilon^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$	-0,440
$2(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-)$	$\varepsilon^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = -\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$	-0,771
$3\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+}$	$E^0 = \varepsilon^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \varepsilon^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$	-1,211

*Remarques:*

- La force électromotrice ( $\varepsilon^0$ ) de la demi-réaction d'oxydation ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ ) est opposée, en signe, par rapport à la force électromotrice de la demi-réaction de réduction ( $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ), donnée dans le diagramme.
- Les valeurs *fem* ( $\varepsilon^0$ ) des demi-réactions ci-dessus (et celle de la réaction hypothétique globale) ne sont pas pH - dépendantes, étant donné que les protons ne sont pas impliqués dans les réactions..

Étant donné que la force électromotrice  $E^0$  de la réaction totale (de dismutation) est négative, on peut conclure que les ions ne subissent pas dismutation en solution aqueuse.

### □ Potentiels d'électrode en conditions non-standard

#### ➤ Relation de Nernst

Rappelons que la différence d'énergie libre molaire associée à une réaction chimique quelconque est définie par l'*isotherme van't Hoff*:

$$\Delta G = RT \cdot \ln Q \quad (\text{III.6})$$

Dans la relation (III.6),  $R$ : constante molaire des gaz;  $T$ : température;  $Q$ : quotient de la réaction, exprimé en fonction des activités (remplacé, en solutions diluées, par la constante d'équilibre,  $K$ , exprimée en fonction de concentrations molaires).

La différence d'énergie libre molaire à des concentrations non-standard est donnée par l'équation (III.7):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln Q \quad (III.7)$$

La substitution des équations (III.1) et (III.5) dans l'équation (III.7) conduit à l'équation de Nernst (III.8), exprimant la relation entre les valeurs de la force électromotrice en conditions non-standard / standard.

$$E = E^0 - (RT / n\mathcal{F}) \cdot \ln Q \quad (III.8)$$

À  $T = 298\text{K}$ :

$$E = E^0 - (0,059 / n) \cdot \lg Q \quad (III.9)$$

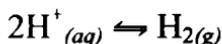
La constante 0,059 (arrondie à 0,06) est le résultat des opérations  $(RT / \mathcal{F}) \cdot 2,3$  où  $T = 298\text{K}$ ; 2,3: facteur lié à la conversion  $\ln \rightarrow \lg$ .

Les relations (III.8) et (III.9), relatives aux réactions d'oxydoréduction globales, peuvent être appliquées également aux *demi-réactions* (oxydation et réduction), écrites, les deux, *dans le sens de la réduction*,  $ox + ne^- \rightarrow red$ . À 298K:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - (0,06 / n) \cdot \lg(red/ox) \quad (III.10)$$

### > *Potentiel non-standard de l'électrode à hydrogène*

Le potentiel  $\varepsilon(H^+_{(aq)} / H_{2(g)})$ , pris conventionnellement  $\varepsilon^0 = 0$  en conditions standard ( $\text{pH} = 0$  et  $p(H_{2(g)}) = 1 \text{ bar}$ ), sera *différent en milieux d'acidité différente*:



$$\varepsilon = \varepsilon^0 - (0,06 / 2) \cdot \lg\{[H_{2(g)}] / [2H^+_{(aq)}]^2\};$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 0,06\text{pH} \quad (III.11)$$

Par conséquent:

Les valeurs du potentiel de l'électrode à hydrogène  $\varepsilon (H^+_{(aq)} / H_{2(g)})$  à certains valeurs du pH seront:

- $\varepsilon_A^0 = 0$  à pH = 0 (milieu fortement acide);
- $\varepsilon_N^0 = -0,42$  à pH = 7 (milieu neutre);
- $\varepsilon_B^0 = -0,84$  à pH = 14 (milieu fortement basique).

Autrement dit, on peut apprécier que, du point de vue thermodynamique:

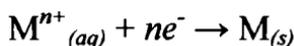
Un métal quelconque subira, en solution aqueuse, une réaction d'oxydation, avec réduction des protons et déplacement de hydrogène ( $M_{(s)} + nH^+_{(aq)} \rightleftharpoons M^{n+}_{(aq)} + n/2H_{2(g)}$ ) si, son potentiel électrochimique soit:

- négatif - en milieu fortement acide (pH = 0);
- négatif et supérieur en valeur absolue à 0,42 en milieu neutre (pH = 7);
- négatif et supérieur en valeur absolue à 0,84 en milieu fortement basique (pH = 14).

### ➤ *Potentiels électrochimiques non-standard des métaux*

La valeur du *potentiel électrochimique réel* d'un couple  $M^{n+}_{(aq)} / M_{(s)}$  est déterminée sensiblement de la concentration des ions  $M^{n+}_{(aq)}$ .

Rappelons que le potentiel d'électrode est associé à la demi-réaction:



Dans le respect du *principe de Le Chatelier*, une diminution de la concentration des ions  $M^{n+}_{(aq)}$  en solution augmentera le caractère réducteur du métal concerné.

Par exemple:

- Le zinc ( $\epsilon^0_{A} = Zn^{2+}_{(aq)} / Zn_{(s)} = -0,76V$ ) devient beaucoup plus réducteur en présence d'espèces telles que  $CN^-$ ,  $NH_3$ ,  $OH^-$  (voir tableau III.1)

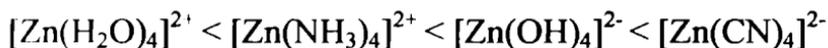
La raison est la formation, avec ces espèces, de complexes solubles, mais plus stables que celui correspondant à l'ion hydraté (la concentration en solution des ions  $Zn^{2+}_{(aq)}$  étant ainsi diminuée).

### Tableau III. 1.

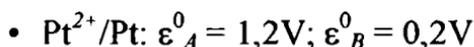
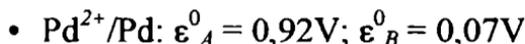
Valeurs du potentiel d'électrode de zinc en présence de différents agents complexants

Agent complexant	Ion complexe	$\epsilon^0(Zn^{2+}/Zn)$ (V)
H <sub>2</sub> O	$[Zn(H_2O)_4]^{2+}$	- 0,76
NH <sub>3</sub>	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	- 1,03
OH <sup>-</sup>	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	- 1,22
CN <sup>-</sup>	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	- 1,26

La stabilité des ions complexes ci-dessus suit donc l'ordre croissant:



- Suivant des raisons similaires, des métaux nobles en milieu fortement acide tels le palladium deviennent sensiblement moins nobles en solutions basiques:



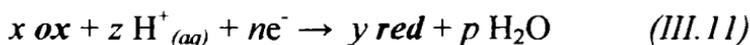
- Le cuivre, qui ne déplace pas le dihydrogène en solutions acides ( $\epsilon_A^0 = 0,337\text{V}$ ), pourra le faire en présence d'agents complexants forts.

### □ Diagrammes E- pH

Une image graphique de l'évolution des espèces ioniques générées par le même métal dans des solutions aqueuses d'acidité variable est donnée par un type de diagrammes nommés **E-pH** (de Pourbais).

Pour une *entité chimique quelconque*:

- Les diagrammes **E-pH** sont construits à partir de la relation de Nernst. Ils mettent en évidence les *zones de prédominance* des *diverses espèces* (soit degrés d'oxydation) que l'entité peut générer en solutions aqueuses, à une *température* et dans des conditions de *concentrations données*.
- Les *zones de prédominance* sont *séparées* par des *frontières*, avec un *équilibre* sur ces frontières, entre les deux espèces situées d'un part et de l'autre.
- La forme la plus générale des réactions correspondant à ces équilibres est du type:



À 298K et pour des concentrations *ox*, *red* égales, l'équation de Nernst devient:

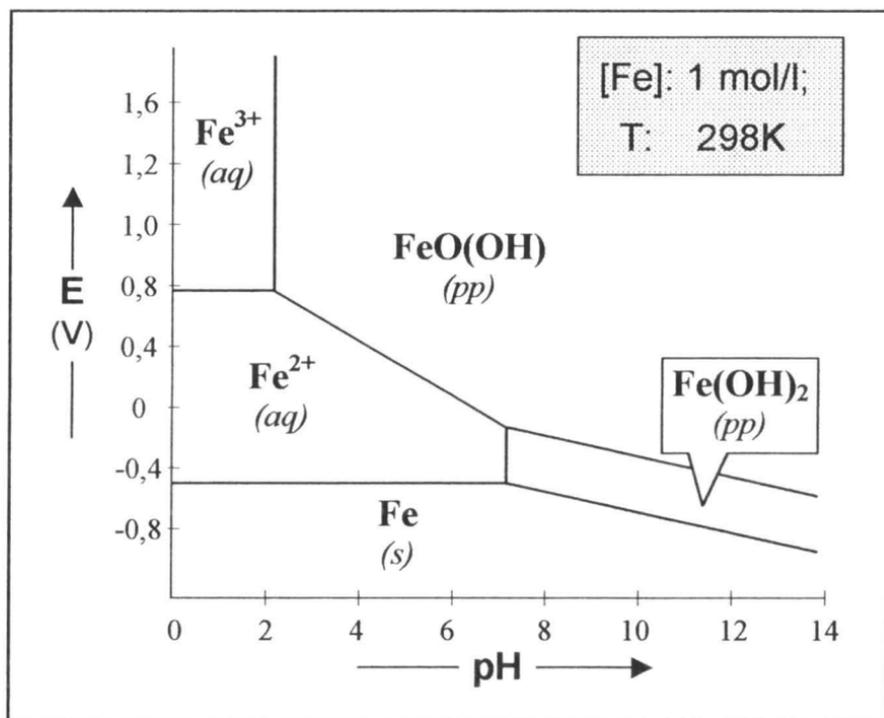
$$E = E^0 - 0,06 \frac{z}{n} \text{ pH} \quad (\text{III.12})$$

L'équation (III.12) représente un segment de droite de pente égale à  $-0,06 \cdot z/n$ , séparant les domaines de prédominance de l'oxydant et du réducteur respectifs,  $E^0$  étant les ordonnées à l'origine des segments-frontière.

Par suite, ces frontières peuvent être:

- *horizontales* - correspondant à des échanges d'électrons (*équilibres redox* sans intervention de protons, donc indépendants de pH,  $z = 0$ );
- *verticales* - correspondant à des échanges de protons (*équilibres acido-basiques*,  $n = 0$ );
- *obliques* - correspondant aux *équilibres redox impliquant électrons autant que protons*,  $n \neq 0, z \neq 0$ .

Exemplifions ces aspects à l'aide d'un *diagramme E-pH simplifié du fer* (contenant, parmi les états d'oxydation positifs que le fer peut présenter dans une solution aqueuse, seulement ceux ioniques simples, respectivement  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  et  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ , voir figure III.3).



*Figure III.3.*

Diagramme E- pH simplifié du fer

Dans le diagramme III.3 les *pentés* des frontières séparant les domaines de stabilité des espèces que le fer peut présenter en solution aqueuse ( $-0,06 \cdot z/n$ ) sont:

- *horizontales* (échange d'*électrons* seulement,  $z = 0$ ) entre les domaines de stabilité de:
  - $\text{Fe}^0_{(s)}$  et  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ ,  $\varepsilon^0(\text{Fe}^{2+}_{(aq)} / \text{Fe}^0_{(s)}) = -0,44\text{V}$ ;
  - $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  et  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ ,  $\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}_{(aq)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)}) = 0,77\text{V}$ ;
- *verticales* (échange de *protons* seulement,  $n = 0$ ) entre les domaines de stabilité de:
  - $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , à  $\text{pH} > 7,4$ ;
  - $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$  et  $\text{FeO}(\text{OH})$ , à  $\text{pH} > 2$ ;
- *obliques* (échange d'*électrons* et de *protons*) entre les domaines de stabilité de:
  - $\text{Fe}^0_{(s)}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(pp)}$ , pente  $-0,06\text{V}(2e^-, 2\text{H}^+)$ ;
  - $\text{Fe}(\text{OH})_{2(pp)}$  et  $\text{FeO}(\text{OH})_{(pp)}$ , pente  $-0,06\text{V}(1e^-, 1\text{H}^+)$ ;
  - $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  et  $\text{FeO}(\text{OH})_{(pp)}$ , pente  $-0,18\text{V}(1e^-, 3\text{H}^+)$ .

On doit souligner que les diagrammes E-pH ont une base-exclusivement thermodynamique. Les espèces mentionnées dans ce type de diagrammes sont stables du point de vue thermodynamique.

### Implications cinétiques; surtensions

Une réaction permise du point de vue thermodynamique ( $\Delta G < 0$ , respectivement, dans le cas des réactions redox,  $E > 0$ ) peut en fait avoir une *vitesse très faible*, en raison d'une énergie d'activation (de la réaction globale ou de l'une des demi-réactions concernées) très élevée .

Une telle réaction est *interdite* (ou rendue beaucoup trop lente) *par des effets cinétiques*.

Par conséquent, pour *prévoir* l'évolution d'une telle réaction, les valeurs standard de la *force électromotrice* de la réaction, respectivement les potentiels des couples *ox/red* concernés doivent être *corrigées* avec des *surtensions* de l'ordre  $\pm 0,5V$  (suivant le signe du potentiel standard respectif).

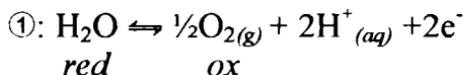
### Raisons des effets cinétiques:

#### A. Réactions (ou demi-réactions) se passant avec dégagement de gaz ( $H_2$ , $O_2$ )

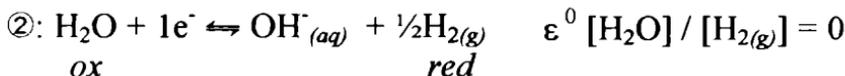
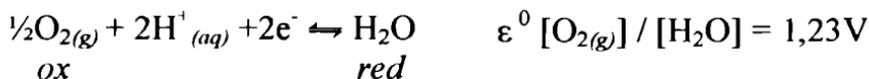
- Un exemple de ce type est représenté par les domaines de stabilité redox (thermodynamique et cinétique) de l'eau:

L'eau peut subir deux catégories de demi-réactions, elle peut être *oxydée* en  $O_{2(g)}$  (①) ou *réduite* en  $H_{2(g)}$  (②).

- Dans le *sens de la réduction*, ces demi-réactions et les potentiels électrochimiques standard à 298 K sont les suivants:



Dans le sens de la réduction:



- En appliquant à ces deux demi-réactions (écrites dans le sens de la réduction) la relation de Nernst on obtient les relations correspondantes aux équilibres  $H_2O / O_2$ , respectivement  $H_2O / H_2$  représentant les *frontières* de la *zone de stabilité thermodynamique de l'eau*.

Rappelons que:

- $\varepsilon = \varepsilon^0 - (0,06 / n) \cdot \lg K$
- conventionnellement:  $[H_2O], [O_{2(g)}], [H_{2(g)}] = 1$

- La dépendance de pH des potentiels des deux couples *ox/red* impliqués est la suivante:

①: Couple  $O_2 / H_2O$ :  $\varepsilon = \varepsilon^0 - (0,06 / 2) \cdot \log [1 / [H^+]^2]$

$$\varepsilon = 1,23 - 0,06 \cdot \text{pH}$$

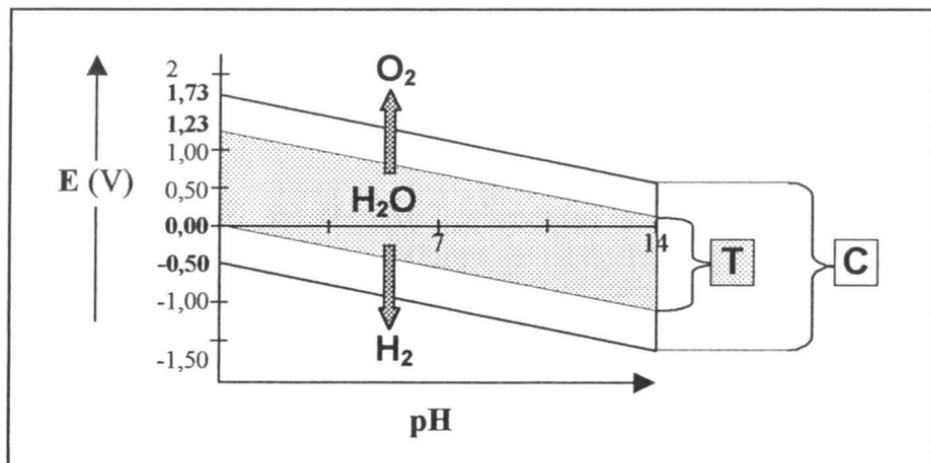
(droite de pente -0,06 et d'ordonnée à l'origine 1,23V)

②: Couple  $H_2O / H_2$ :  $\varepsilon = \varepsilon^0 - 0,06 \cdot \log [OH^-]$

$$\varepsilon = - 0,06 \cdot \text{pH}$$

(droite de pente -0,06 passant par l'origine)

- Les deux *frontières* délimitant le *domaine de stabilité thermodynamique de l'eau* sont donc deux *droites parallèles* (lignes continues dans la figure III.4):



*Figure III.4.*

Diagramme E-pH de l'eau (à 298 K) domaines (E-pH) de stabilité thermodynamique (T) et cinétique (C)

- Les deux demi-réactions redox de l'eau découlent avec *dégagement de gaz* ( $O_2$ , respectivement  $H_2$ ); par suite, le domaine de stabilité de l'eau est *élargi* par des considérations cinétiques avec des surtensions de l'ordre de 0,5V.

Au-dessus de la frontière supérieure de son domaine de stabilité cinétique l'eau peut être oxydée en dioxygène et au-dessous de la frontière inférieure elle peut être réduite en dihydrogène; entre ces frontières elle est limitée au rôle de solvant.

En somme, en présence de l'eau, une entité chimique quelconque, peut subir, suivant le cas, à côté des processus liés à la dissolution, certaines réactions chimiques:

- 1: Disproportion (auto-oxydoréduction)
- 2: Oxydation (avec réduction de l'eau en  $H_2$ )
- 3: Réduction (avec oxydation de l'eau en  $O_2$ )

- Le caractère réducteur des métaux (en solution aqueuse) est sous l'influence des effets cinétiques. Par exemple, soit le cas du manganèse:



- Le potentiel redox standard du couple  $Mn^{2+}_{(aq)} / Mn_{(s)}$  est le même en milieu aqueux de tout pH (0 -14) ( $\epsilon^0_A, \epsilon^0_N, \epsilon^0_B = -1,19V$ ), donc la réaction est possible, du point de vue thermodynamique, en tout milieu.
- Le potentiel de l'anode ( $H^+/H_2$ ) dépend du pH; par suite, du point de vue *cinétique*, la réaction sera *permise en milieu acide ou neutre* et sera *interdite en milieu fortement basique*:
  - pH =0:  $E = 0 - (-1,19 V) = 1,19V (>0,5V)$ ;
  - pH =7:  $E = -0,42 - (-1,19 V) = 0,77V (>0,5V)$ ;
  - pH = 14:  $E = -0,84 - (-1,19 V) = 0,35V (<0,5V)$ .

## B. Formation des couches protectrices à la surface du métal, empêchant l'avance de l'oxydation de celui-ci

Comme suite de ce type d'effet cinétique, certains métaux réducteurs ou même fortement réducteurs sont *passivés* en milieux favorisant la formation d'une *couche protectrice* à leur surface. Dans les intervalles de pH correspondant à la passivation, les métaux respectifs ne réduisent pas les ions  $H^+$  (respectivement ils ne déplacent pas le dihydrogène des solutions).

Des exemples de ce type sont donnés dans le schéma III.4.

### Schéma III.4.

Passivation de certains métaux par l'effet cinétique de formation de couches protectrices

Métal	$\epsilon_A^0(M^{n+}/M)$	Milieu de passivation	Couche protectrice
Mg	-2,37 ( $Mg^{2+}/Mg$ )	$H_2O$ (solution aqueuse)	Hydroxydes peu solubles ou insolubles
Al	-1,66 ( $Al^{3+}/Al$ )		
Zn	-0,76 ( $Zn^{2+}/Zn$ )		
Pb	-0,126 ( $Pb^{2+}/Pb$ )	$H_2SO_4$ , solution aqueuse diluée	$PbSO_4$ , insoluble
Tous les métaux ayant $\epsilon_A^0(M^{n+}/M) > -0,84V$ , sauf l'aluminium et le zinc *.		Solutions fortement basiques	Hydroxydes insolubles

\*: à des pH fortement alcalins Al et Zn forment des hydroxo-complexes solubles  $[M^{II}(OH_4)]^{2-}$ , ce qui a comme effet l'augmentation du potentiel redox.

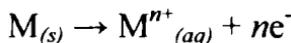
## CORROSION DES MÉTAUX

La corrosion des métaux est définie comme une *altération chimique du métal massif* à l'interface avec le milieu extérieur (atmosphère humide, solution etc.). On peut distinguer plusieurs types de corrosion - générale, galvanique (bimétallique), par crevasse, par piqûre, sous contrainte, par fatigue etc., ce qui relève la *complexité* du phénomène.

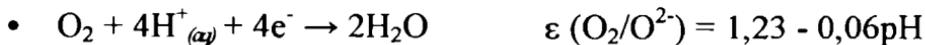
Rappelons qu'à l'exception des métaux nobles la thermodynamique indique pour les métaux une tendance spontanée (sous réserve de conditions cinétiques favorables) à donner des composés métalliques plus stables (oxydes, par exemple). Par suite, l'altération ou l'attaque du métal durant la corrosion sont très souvent *électrochimiques*.

La corrosion électrochimique des métaux implique:

- *Un procès anodique* (oxydation du métal):

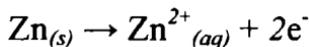


- *Un procès cathodique* (de réduction): attrapage des électrons perdus dans le procès anodique par les protons, l'oxygène ou l'eau du milieu:



Les demi-réactions de réduction vont se passer sur une *partie cathodique du métal*, rôle joué par un métal plus noble que le métal attaqué ou par d'impuretés. Il y a alors corrosion lorsque sont accomplies les conditions de formation d'une *cellule galvanique* (ou *micro-cellule*) avec *circulation du courant dans la masse du métal*.

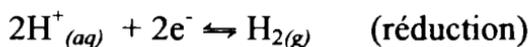
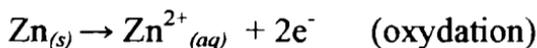
Par exemple, un morceau de zinc placé dans un milieu acide, a la tendance de libérer électrons:



- La réaction ci-dessus se passe assez lentement et seulement en faible mesure si les électrons libérés ne soient pas éloignés de la surface du zinc.
- Si les électrons libérés soient éloignés de la surface du zinc, l'oxydation du zinc avancerait. Ainsi, une impureté de graphite (conducteur électronique) à la surface du métal favorise le passage des électrons de la surface et, par suite la réduction des protons y présents:



Apparemment, l'hydrogène semble à apparaître des particules de graphite, mais, en fait, c'est le produit de la réaction globale:



Dans la réaction ci-dessus:  $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Le } \underline{\text{zinc}} \text{ est l'}\underline{\text{anode}}. \\ \bullet \text{ Le } \underline{\text{graphite}} \text{ est une } \underline{\text{cathode}} \text{ } \underline{\text{inerte}}. \end{array} \right.$

Le rôle de cathode inerte dans la corrosion du zinc peut être accompli aussi par un métal plus noble que le zinc.

En ce concerne la **dimension de la corrosion**, notons que:

- L'attaque peut s'étendre *en profondeur du métal massif* si les produits formés sont *pulvérulents* (rouille, par exemple);
- L'altération chimique peut être *limitée à la surface du métal*, générant une *mince couche protectrice* compacte et adhérente.

Cette dimension de la corrosion est largement contrôlée par des relations du type **E - pH** (voir le diagramme E - pH du fer):

- À l'intérieur de certaines régions E - pH, du point de vue thermodynamique sont stables le métal lui-même ou certains de leurs oxydes ou hydroxydes, à l'état compact.

*Une couche compacte d'oxyde à la surface du métal rend le métal passive.*

- À l'intérieur d'autres régions E - pH, où le métal est en équilibre avec ses ions à des concentrations finies, la réaction anodique va se produire et le métal sera *corrodé en profondeur*.

Par exemple, en solutions acides à des valeurs modérées du potentiel, le fer est en équilibre avec ses ions  $\text{Fe}^{2+}$  (voir figure III.3) et le fer sera "dissolu". En solutions aérées, les ions seront rapidement oxydés en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la rouille ordinaire. Étant donné que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  n'est pas compact, l'oxydation du fer continue en profondeur. La corrosion sera accélérée lorsque le fer contient de impuretés.

De façon plus large, la création d'une cellule galvanique peut avoir autres origines aussi:

- *Cellules de contrainte*: une hétérogénéité physique du métal, par exemple, les zones travaillées à froid d'un métal donnent lieu à des tensions internes, d'où possibilité de corrosion.
- *Cellules de concentration*: fissures ou crevasses du métal, où la concentration de l'électrolyte, notamment de l'oxygène dissolu est plus faible; la partie fortement oxygénée sera la cathode, entraînant la corrosion anodique des parties moins oxygénées.

### **Méthodes utilisées pour le contrôle de la corrosion**

- *Application des revêtements protecteurs*, comme sont certains produits organiques (peinture) ou des couches métalliques (par exemple nickelage).
- *Utilisation d'inhibiteurs de corrosion*, qui agissent notamment en diminuant la vitesse des réactions responsables pour la corrosion.

- **Protection galvanique:** le procédé de l'anode sacrifiée consiste à relier la masse métallique corrodable (fer, par exemple) à un bloc de métal plus réducteur, jouant, ce dernier, le rôle de l'anode; ainsi:
  - Le fer galvanisé est protégé, car plus noble que le zinc qui le recouvre,  $\varepsilon^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe})$ : -0,44V;  $\varepsilon^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$ : -0,76V.
  - C'est l'inverse pour le fer étamé (fer blanc), puisque  $\varepsilon^0(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn})$ : -0,14V, donc le fer étamé sera corrodé.
- **Imposant une tension électrique** au métal pour lui faire jouer le rôle de *cathode*.

## COMPORTEMENT ACIDE DES MÉTAUX

La stabilité des différents degrés d'oxydation, les potentiels électrochimiques des différents couples oxydant / réducteur impliquant métaux et / ou ions métalliques, respectivement leur capacité oxydante ou réductrice peuvent être mises en relation avec le caractère acide des espèces métalliques. Par conséquent, toutes les réactions chimiques impliquant des espèces métalliques peuvent être interprétées par l'intermédiaire de ces propriétés.

## ÉVOLUTION DES CONCEPTS ACIDE - BASE

### **Le concept classique**

Plutôt restrictif, ce concept a, comme critère de définition des acides et des bases, le *comportement en milieu aqueux*:

- Un acide forme des protons ( $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ).
- Une base forme des anions hydroxyle ( $\text{BOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}^- + \text{OH}^-$ ).

Une réaction acide - base (neutralisation) conduit à la formation d'un sel.

## Le concept Brønsted

Ce concept considère le *proton* comme particule d'échange:

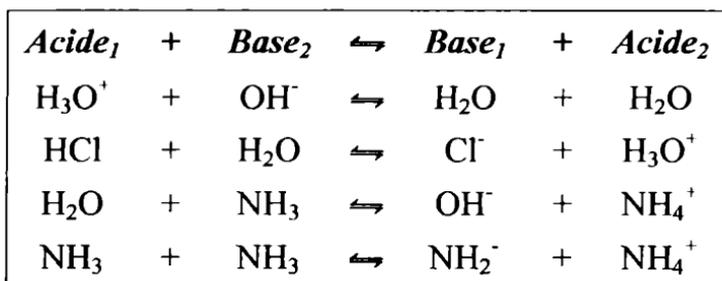
- Les molécules ou les ions agissant comme *donneurs de protons* sont des *acides Brønsted*; par perte d'électrons, un *acide* forme sa *base conjuguée*.
- Les molécules ou les ions agissant comme *accepteurs de protons* sont des *bases Brønsted*; acceptant d'électrons, une *base* forme son *acide conjugué*.

Une réaction acide Brønsted - base Brønsted est un transfert de protons de l'acide (donneur) à la base (accepteur):



Un acide libère un proton avec formation de la base conjuguée seulement dans la présence d'une autre base, capable d'accepter le proton. Similairement, une base peut accepter un proton avec formation de l'acide conjugué seulement si un autre acide, fournissant de protons, soit présent.

Dans ces termes, une réaction acide-base est une compétition entre deux bases pour un proton. Ci-dessous sont donnés quelques exemples:



- Un *acide Brønsted fort* est conjugué avec une *base Brønsted faible*.
- Les *acides Brønsted forts* libèrent facilement les protons.
- Les *bases Brønsted fortes* attirent fortement les protons.

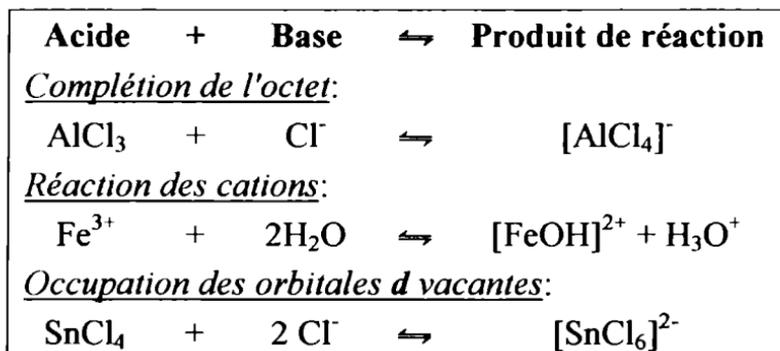
En somme:

Une réaction en solution entre deux couples conjugués acide-base, sous conditions identiques, a tendance d'évoluer avec transformation de l'acide et la base les plus forts en l'acide et la base les plus faibles.

**Le concept Lewis** est basé sur le rôle des *paires d'électrons*:

- Un *acide de Lewis* est une molécule ou un ion pouvant *accepter* une (ou plusieurs) *paires d'électrons*.
- Une *base de Lewis* est une espèce pouvant donner une (ou plusieurs) *paires d'électrons*.

La paire d'électrons "donnée" n'est pas physiquement transférée entre la base et l'acide, mais partagée entre les deux espèces. Le résultat de cette "donation" est la formation d'une liaison covalente du type donneur → accepteur entre la base et l'acide; par exemple:



La formation des complexes métalliques est une réaction bases Lewis (ligands) - acides Lewis (ions métalliques).

Un *acide Lewis fort* déplace les acides Lewis plus faibles de leurs composés; une *base Lewis forte* déplace les bases Lewis plus faibles de leurs composés.

Parmi les métaux,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et tous les cations  $\text{M}^{3+}$  sont des acides Lewis forts.

## Théorie généralisée des acides et des bases (modèle HSAB); principe de Pearson

Pour les métaux les plus électropositifs, la stabilité de leurs halogénures suit l'ordre  $F > Cl > Br > I$ . Les métaux plus électronégatifs manifestent une préférence plus marquée pour **S** et **P** que pour **O** et **N**. À partir de ces observations expérimentales et dans les termes du concept de Lewis, *Chatt, Ahrland et Davies* ont classifié les métaux selon leurs capacité d'accepter des paires d'électrons dans les catégories suivantes:

- Métaux de *classe a*, manifestant affinité pour atomes donateurs appartenant à la deuxième rangé des groupes 15 -17 (N, O, F).
- Métaux de *classe b*, manifestant affinité pour atomes donateurs appartenant à la troisième rangé (et aux rangés supérieures) des mêmes groupes (P, S, Cl, As, Se, Br etc.)

Similairement, les atomes donateurs ont été classifiés en *bases de classe a* (N, O, F) et *bases de classe b* (P, S, Cl, As, Se, Br etc.)

*Pearson* a suggéré que les ions des *métaux de classe a* seront des *acides durs* (*hard* - *H*) et les ions des métaux de *classe b* seront des *acides mous* (*soft* - *S*). Le caractère *dur* ou *mou* dépend de la taille ionique, la charge, la structure électronique et la nature des groupements attachés:

- Les *acides durs* (de *classe a*) ont une petite taille et une charge élevée; lorsqu'ils sont de métaux *d*, leur degré d'oxydation est élevé.
- Les *acides mous* (de *classe b*) sont plus volumineux et moins chargés; lorsqu'ils sont de métaux du block *d*, leur degré d'oxydation est bas.
- Les *bases dures* (de *classe a*) ont une électronégativité élevée, sont peu polarisables et difficilement à oxyder.
- Les *bases molles* (de *classe b*) ont une électronégativité plus basse et sont plus facilement polarisables et oxydables.

Dans les termes de ces critères, on peut apprécier que:

- À l'état d'oxydation zéro, les métaux sont des acides mous (de classe *b*).
- Le caractère acide des métaux aux états d'oxydation positifs usuels, est résumé dans le schéma III.5.

Schéma III.5.

Caractère acide des métaux à leur états d'oxydation positifs usuels

Acides durs:	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Block <i>s</i>: tous les métaux</li> <li>• Block <i>f</i>: tous les métaux</li> <li>• Block <i>d</i>: groupes 3 -5, chrome et zinc</li> <li>• Block <i>p</i>: Al - Ga et Sn</li> </ul>
Acides mous:	Pd, Pt, Ag, Au, Hg
Acides intermédiaires:	Métaux du centre du block <i>d</i> (Mo et W, groupes 8-10 et Cu) et le reste des métaux du block <i>p</i>

*Principe de Pearson:*

Un acide dur préfère se combiner avec une base dure et un acide mou préfère une base molle:



Sur cette base on peut prédire (ou justifier) le sens ( $\rightarrow$  ou  $\leftarrow$ ) des réactions et on peut souligner certaines tendances concernant la *nature* essentielle des liaisons dans les composés:

- La majorité des acides et des bases de classe *a* (*durs, dures*) ont une aptitude marquée pour la formation de *liaisons essentiellement ioniques*.
- Les acides et les bases de classe *b* (*mous, molles*) ont une tendance plus marquée pour la formation des *liaisons essentiellement covalentes*.

La stabilité des composés des métaux est aussi interprétable dans les termes du principe de Pearson:

- La stabilité des composés du type *acide dur - base dure* est assurée par des interactions *prédominant ioniques*.
- La stabilité des composés du type *acide mou - base molle* est assurée par des interactions *prédominant covalentes*; dans le cas des métaux ayant (dans leurs degré d'oxydation positif) plus de six électrons de valence, la stabilité de leurs composés est souvent le résultat de la formation des liaisons du type  $\pi\text{-M}\rightarrow\text{L}$ .
- Les composés du type *acide dur - base molle* ou *acide mou - base dure* sont généralement peu stables ou même inexistants.

Par exemple, l'une des justifications pour l'inexistence de  $\text{PbI}_4$  est que  $\text{Pb}^{+4}$  est un acide de classe *a*, et  $\text{I}^-$  est une base de classe *b*.

## RELATIONS ENTRE LES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES MÉTAUX

Rappelons que, pour les métaux ayant plus d'un degré d'oxydation:

- Le degré d'oxydation bas le moins stable est associé avec un caractère réducteur et le degré d'oxydation élevé le moins stable est associé avec un caractère oxydant.
- Les degrés d'oxydation les plus élevés des métaux peuvent être stabilisés dans leurs oxydes ou fluorures.

Les caractères basique et réducteur des différents états d'oxydation du même métal peuvent être traités dans les termes des rapports *charge rayon*. Ainsi, dans le cas des métaux *d*, généralement:

- Les métaux de la première série de transition forment des ions prédominant basiques seulement en leurs degrés d'oxydation inférieurs.
- Les des métaux *4d* et *5d* sont plus basiques, manifestant, en leurs états d'oxydation élevés, une tendance plus marquée pour la formation des espèces cationiques.

*En conclusion:*

Les **propriétés chimiques fondamentales** des métaux sont la **valence** (les **degrés d'oxydation**) et le **caractère électrochimique**.

L'évolution des **degrés d'oxydation** des métaux des blocs **s**, **p**, **d**, **f** peut être résumée comme ce suit:

- **bloc s**: degré d'oxydation unique (égal au numéro du groupe), dans des composés généralement ioniques;
- **bloc p**: deux degrés d'oxydation / groupe, différant avec deux unités; la stabilité du degré d'oxydation *supérieur* diminue dans le groupe ( $\downarrow$ ).
- **bloc d**: degrés d'oxydation variables, *différent* généralement avec *une unité*; dans un groupe ( $\downarrow$ ), la stabilité du *degré d'oxydation maximal* augmente.
- **bloc f**: degré d'oxydation presque unique (+III, dans des composés ioniques) dans la série *4f*: comportement de métal du type *d* dans la première partie de la série *5f* et de lanthanôïde pour la deuxième partie.

Les **potentiels électrochimiques** des métaux reflètent leur aptitude aux échanges électroniques:

- Les valeurs des **potentiels standard** ( $\epsilon^0$ , définis en grandeur et signe par rapport au potentiel d'électrode normale à hydrogène) permet, en première approximation, l'évaluation du caractère réducteur des métaux:
  - Une valeur négative  $\epsilon^0(M^{n+}/M)$  indique une tendance spontanée du métal à être oxydé en ions  $M^{n+}$ .
  - Une valeur  $\epsilon^0(M^{n+}/M)$  positive indique une tendance spontanée des ions à être réduits à métal.

- La direction spontanée d'une réaction redox (à l'état standard) correspond à la transformation des oxydants et des réducteurs les plus forts aux oxydants et réducteurs les plus faibles.
- En somme, dans des conditions données, une réaction d'oxydoréduction sera thermodynamiquement permise si  $E = \varepsilon_{cathode} - \varepsilon_{anode} > 0$  ( $\Delta G < 0$ ,  $\Delta G = nFE$ ).
- Le potentiel électrochimique en conditions non-standard est décidé thermodynamiquement par le bilan des demi-réactions (équation de Nernst,  $\varepsilon = \varepsilon^0 - (RT/nF) \cdot \ln Q$ ).
- Dans le cas des réactions se produisant avec dégagement de gaz ou formation de couches protectrices à la surface du métal, les considérations cinétiques imposent la correction des forces électromotrices avec une surtension de  $\pm 0.5V$  (en accord avec le signe du potentiel respectif).

La stabilité des différents degrés d'oxydation des métaux et leurs propriétés électrochimiques peuvent être mises en relation avec leur *caractère acido-basique*.

- Les métaux et leurs ions agissent comme des acides Lewis.
- Dans les termes du modèle HSAB, les espèces métalliques sont réparties entre acides durs (de classe *a*), mous (de classe *b*) et intermédiaires. Les critères de classification impliquent la taille, la charge et la structure électronique.
- Dans une réaction d'inter - change, les acides durs préfèrent se combiner avec les bases dures et les acides mous préfèrent les bases molles (principe de Pearson).
- Pour un métal donné, le caractère acide augmente avec l'augmentation du degré d'oxydation (le caractère basique suivant la tendance opposée). Pour un degré d'oxydation donné, le caractère basique augmente dans le groupe.

## IV.

## EXTRACTION DES MÉTAUX

À l'exception des métaux nobles, qui existent dans la croûte terrestre notamment à l'état natif, les métaux, dans leur grande majorité, se trouvent dans des gisements (*minerais*) sous forme de *composés chimiques*.

Les *états d'oxydation* des métaux dans leurs composés sont toujours *positifs*; par suite, du point de vue du processus chimique concerné, l'obtention des métaux de leurs minerais correspond toujours à une réaction de *réduction*.

**ABONDANCE, MINERAIS MÉTALLIQUES**

Parmi les 109 éléments connus jusqu'à nos jours, 88 ont été trouvés dans la nature, le reste étant des éléments synthétiques. Notons les *tendances générales* suivantes à l'égard de l'*abondance* des éléments:

Les éléments avec des valeurs basses des nombres atomiques représentent la partie majeure de la croûte terrestre.

Les éléments avec des nombres atomiques pairs sont généralement plus abondants que ceux dont la valeur du nombre atomique est impaire.

Les seize éléments les plus abondants dans la croûte terrestre sont donnés dans le tableau IV.1; remarquons que manganèse représente une exception notable, il étant non-habituellement abondant pour un élément ayant le nombre atomique impair.

*Tableau IV.1.*

Les éléments les plus abondants dans la croûte terrestre  
(Z: nombre atomique)

<i>Rang</i>	<i>Z</i>	<i>Élément</i>	<i>%</i>
1	8	O	49,5
2	14	Si	25,7
3	13	Al	7,5
4	26	Fe	4,7
5	20	Ca	3,4
6	11	Na	2,6
7	19	K	2,4
8	12	Mg	1,9
9	1	H	0,9
10	22	Ti	0,6
11	17	Cl	0,2
12	15	P	0,1
13	25	Mn	0,09
14	6	C	0,08
15	16	S	0,06
16	56	Ba	0,04
<i>Pourcentage (de masse) total</i>			<b>99,77</b>

Notons pourtant que, dans l'extraction des métaux, encore plus importante que l'abondance est l'accessibilité: ainsi, l'uranium est plus abondant que l'argent ou le mercure, mais il est réparti dans une manière plutôt uniforme, n'existant pas des dépôts concentrés.

La *nature chimique des minerais métalliques* est très variée (voir tableau IV.2:

Tableau IV.2.  
Minerais métalliques

Minerais	Métaux
Minerais natifs	Cu, Ag, Au, Hg, Sb, Bi
Oxydes	Fe, Al, Mn, Sn, Ti, Zr
Sulfures	Zn, Cd, Hg, Cu, Pb, Ni, Mo, Sb, Bi, Ag
Carbonates	Fe, Pb, Zn, Cu
Chlorures	Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Ag
Sulfates	Ca, Sr, Ba, Mg, Pb
Silicates	Li, K, Na, Mg, Ca, Be, Al, Fe, Zn, Ni

*Remarques:*

- Les composés métalliques existants dans la croûte terrestre sont, généralement, peu solubles en eau.
- Les plus solubles des composés naturels des métaux se trouvent aussi dans l'eau de mer ou dans les dépôts formés par l'évaporation de l'eau des mers; les principaux ions métalliques trouvés en solution sont  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , à côté des anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ; ainsi, à partir de 100 tonnes d'eau de mer on peut obtenir 2,46 tonnes chlore, 0,11 tonnes magnésium et 0,033 tonnes calcium.
- Les minerais contiennent usuellement un grand pourcentage de matériel terreux, nommé *gangue* ou *stérile*.
- Parmi les minerais les plus importants du point de vue économique sont: les *oxydes*, les *sulfures*, les *chlorures* et les *carbonates*. Par exemple:

- *Minerais oxydiques*:  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hématite),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnétite),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (cuprite),  $\text{TiO}_2$  (dans les trois modifications cristallines: rutil, brookite et anatase) et oxydes mixtes, tels que  $\text{FeTiO}_3$  (ilménite) ou  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (spinelle);
- *Minerais sulfureux*:  $\text{PbS}$  (galène),  $\text{ZnS}$  (ayant deux modifications, blende et wurtzite),  $\text{HgS}$  (cinabre),  $\text{FeS}_2$  (avec deux modifications, pyrite et marcassite),  $\text{Cu}_2\text{S}$  (chalcosine),  $\text{CuFeS}_2$  (chalcopyrite) etc.;
- *Minerais formés de composés halogénés*:  $\text{CaF}_2$  (fluorine),  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (cryolithe),  $\text{NaCl}$  (sel gemme),  $\text{KCl}$  (sylvine),  $\text{KCl}\cdot\text{NaCl}$  (sylvinite),  $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2$  (carnallite) etc.;
- *Carbonates*:  $\text{CaCO}_3$  (avec deux modifications, calcite et aragonite),  $\text{MgCO}_3$  (magnésite),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (trona),  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (malachite),  $\text{FeCO}_3$  (sidérite),  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (dolomite) etc.

## MÉTHODES D'OBTENTION DES MÉTAUX

L'*obtention* des métaux à partir de leurs minerais comporte plusieurs *étapes*:

- Concentration des minerais
- Procédures chimiques
- Purification ou raffinage du métal

### CONCENTRATION DES MINERAIS

Cette étape est destinée à porter les minerais dans un état plus convenable pour les traitements chimiques ultérieurs; les traitements spécifiques sont:

- *Traitements mécaniques* (concassage, broyage, classement sur cribles)

- *Traitements d'enrichissement* (gravimétriques, magnétiques, électrostatiques, flottation), basés sur la différence entre certaines propriétés des composés métalliques et du stérile
- *Traitements thermiques*, permettant l'agglomération des fines particules (bouletage)

## PROCÉDURES CHIMIQUES

Étant donné que dans leurs composés (matières premières) les métaux sont toujours dans un degré d'oxydation positif, toutes les méthodes d'obtention des métaux à partir de leurs composés sont, en principe, des processus de réduction,  $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ .

Les différences concernent la méthode de réalisation pratique de ce processus. La méthode chimique utilisée est décidée par deux facteurs:

- La réactivité chimique du métal à obtenir, respectivement son potentiel électrochimique  $\varepsilon^0(M^{n+}/M)$
- La stabilité du composé représentant la matière première, associée à la différence d'énergie libre molaire à la formation du composé à partir des éléments,  $\Delta G_f$ .

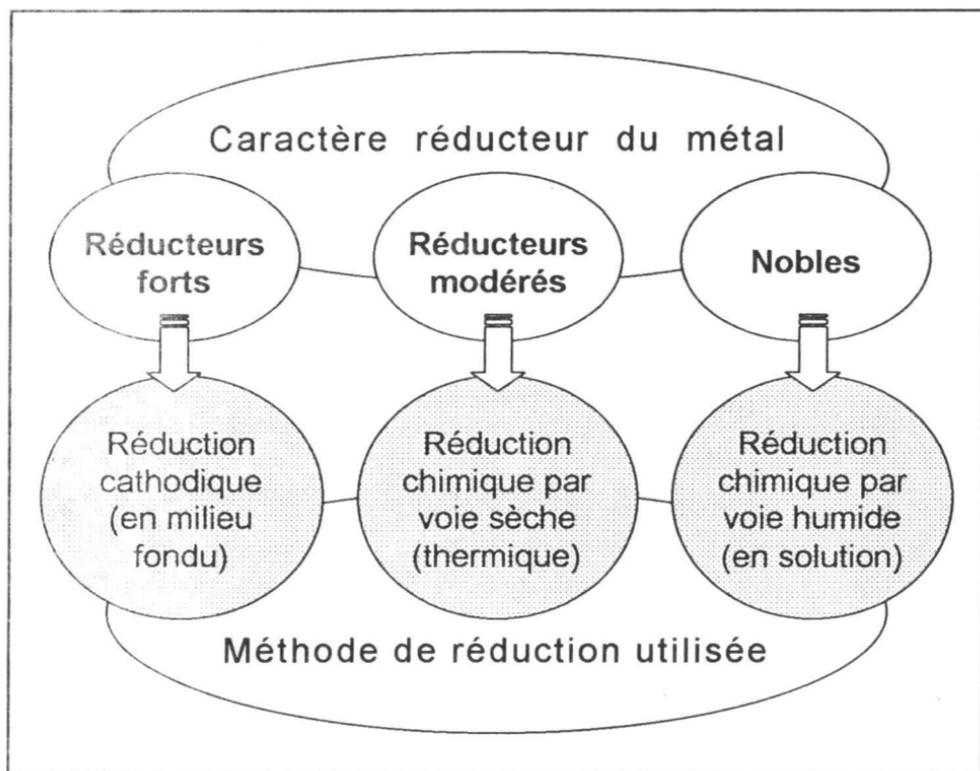
Suivant ces facteurs, les méthodes chimiques utilisées sont:

- *réduction cathodique* (électrolyse du composé métallique à l'état fondu; parfois, dans le cas des métaux nobles, l'électrolyse en solution est aussi utilisée);
- *réduction chimique*, thermique (par voie sèche, pyrométallurgie) ou en solution (par voie humide, hydrométallurgie);
- *décomposition thermique* de certains composés des métaux, qui peut être considérée une réaction de réduction intramoléculaire.

La correspondance entre le caractère réducteur du métal à obtenir et la méthode de réduction la plus adéquate est illustrée dans le schéma IV.1.

*Schéma IV.1.*

Correspondance entre le caractère réducteur des métaux et la méthode chimique d'obtention utilisée



Rappelons que l'obtention des métaux par décomposition thermique peut être considérée, en fait, un processus redox intramoléculaire; le choix de cette méthode d'obtention est déterminé notamment par une faible stabilité thermique des matières premières.

Observons aussi dans la production industrielle la méthode la moins coûteuse dans des circonstances données est toujours choisie.

## Obtention des métaux par électrolyse (réduction cathodique)

Rappelons que c'est une méthode utilisée pour l'obtention des métaux très réducteurs (alcalins et alcalino-terreux,  $-3 < \varepsilon^0 < -2,4$ ) et de ceux du groupe de l'aluminium.

En raison de leur réactivité, l'électrolyse est conduite en *milieu fondu*, dans des *cellules* spéciales, nommées cellules électrolytiques, en *matériaux réfractaires*.

Les *cellules électrolytiques* sont des cellules électrochimiques qui transforment *l'énergie électrique* produite par un générateur auxiliaire (à courant continu) en *énergie chimique*.

Rappelons que dans les cellules galvaniques le phénomène était inverse, voir schéma IV.2:

### Schéma IV.2.

Comparaison cellules galvaniques - cellules électrolytiques

Cellule	Anode (oxydation)	Cathode (réduction)	Flux électronique	E (*)	$\Delta G$ (**)
Galvanique	-	+	spontané	$> 0$	$< 0$
Electrolytique	+	-	pulsé	$< 0$	$> 0$

\*: E: forces électromotrices ( $E = \varepsilon_C - \varepsilon_A$ );

\*\* :  $\Delta G$ : énergies libres molaires des réactions correspondantes.

Par exemple:

➤ Les **métaux alcalins** et **alcalino-terreux** sont obtenus par l'électrolyse des *halogénures*, des *hydroxydes* ou de leurs *mélanges*.

Les processus se passant dans le cas de l'obtention des alcalins (en milieu fondu) sont représentés dans le schéma IV.3.

*Schéma IV.3.*

## Électrolyse des halogénures et /ou des hydroxydes des alcalins

Matière première	Processus en milieu fondu ( $\Delta G > 0$ )	Processus aux électrodes	
		Cathode (réduction)	Anode (oxydation)
MX	$MX \rightarrow M^+ + X^-$	$M^+ + e^- \rightarrow M$	$X^- \rightarrow \frac{1}{2}X_2 + e^-$
MOH	$MOH \rightarrow M^+ + OH^-$	$M^+ + e^- \rightarrow M$	$2OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$ $2OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$ $\downarrow$ $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$
		$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$	

Sodium, par exemple, est produit par l'électrolyse du chlorure de sodium, qui fond à  $808^\circ C$ , température très proche du point de vaporisation du sodium. En ce raison (affin d'éviter la vaporisation de sodium) la température de l'électrolyte est abaissée à environ  $600^\circ C$  en ajoutant chlorure de calcium.

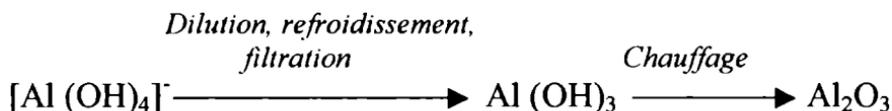
➤ **L'aluminium** est généralement obtenu à partir de bauxite, un minerai riche en oxyde d'aluminium hydraté,  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ , associé avec  $SiO_2$  et  $Fe_2O_3$ .

• Une première étape doit être, par suite, la séparation de l'oxyde d'aluminium,  $Al_2O_3$  (amphotère) des oxydes l'accompagnant,  $Fe_2O_3$  (plus basique que  $Al_2O_3$ ) et  $SiO_2$  (oxyde acide, relativement inerte):

La bauxite est traitée, sous pression, avec une solution NaOH:

- $Al_2O_3$  passe en solution ( $[Al(OH)_4]^-$ );
- $SiO_2$  forme un silicate insoluble de sodium et aluminium;
- $Fe_2O_3$  et d'autres impuretés ne sont pas affectées par le milieu alcalin.

Les résidus insolubles sont éloignés par filtration; du filtrat, par dilution et refroidissement, on obtient  $Al_2O_3$  anhydre pur:



• L'étape suivante est l'obtention de l'aluminium métallique par l'électrolyse de l'oxyde anhydre:

- La température de fusion de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dépasse  $2000^\circ\text{C}$ . Par conséquent, l'oxyde d'aluminium sera fondu en cryolithe ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), la température de l'électrolyte étant ainsi abaissée à environ  $950^\circ\text{C}$ .
- En ces conditions, les ions présents dans l'électrolyte seront  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$  et  $\text{O}^{2-}$ . Étant donné que le sodium est plus électropositif que l'aluminium et le fluor est plus électronégatif que l'oxygène, les potentiels de décomposition de  $\text{NaF}$  et  $\text{AlF}_3$  sont significativement plus élevés que celui de l'oxyde d'aluminium. Par conséquent, les réactions principales aux électrodes seront:
  - o à la cathode:  $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}_{(l)}$  ( $T_f = 660^\circ\text{C}$ )
  - o à l'anode:  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 2\text{e}^-$
- L'aluminium liquide est, à  $950^\circ\text{C}$ , légèrement moins dense que l'électrolyte et il va migrer vers la partie supérieure de la cellule d'où il sera collecté périodiquement.
- L'oxygène formé attaque les anodes (en carbone), formant des oxydes de carbone.

Notons que le chlorure,  $\text{AlCl}_3$ , n'est pas une matière première adéquate pour cette méthode: étant covalent; l'état fondu contient des dimères  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  et ne conduit pas le courant électrique.

## Obtention des métaux par réduction chimique

En raison de la grande variété des agents réducteurs et du grand nombre de métaux dont l'obtention est ainsi possible, la *réduction chimique* est la méthode de préparation *la plus utilisée en pratique*.

Le choix des *agents réducteurs* autant que des *conditions* de la réduction est déterminé par la *nature du métal* envisagé et par la *température* nécessaire au processus. Comme conséquence, la réduction peut être conduite:

- *par voie sèche (réduction thermique)* ou
- *par voie humide (en solution)*.

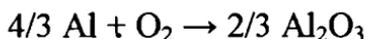
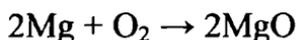
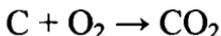
### Obtention des métaux par réduction thermique (par voie sèche)

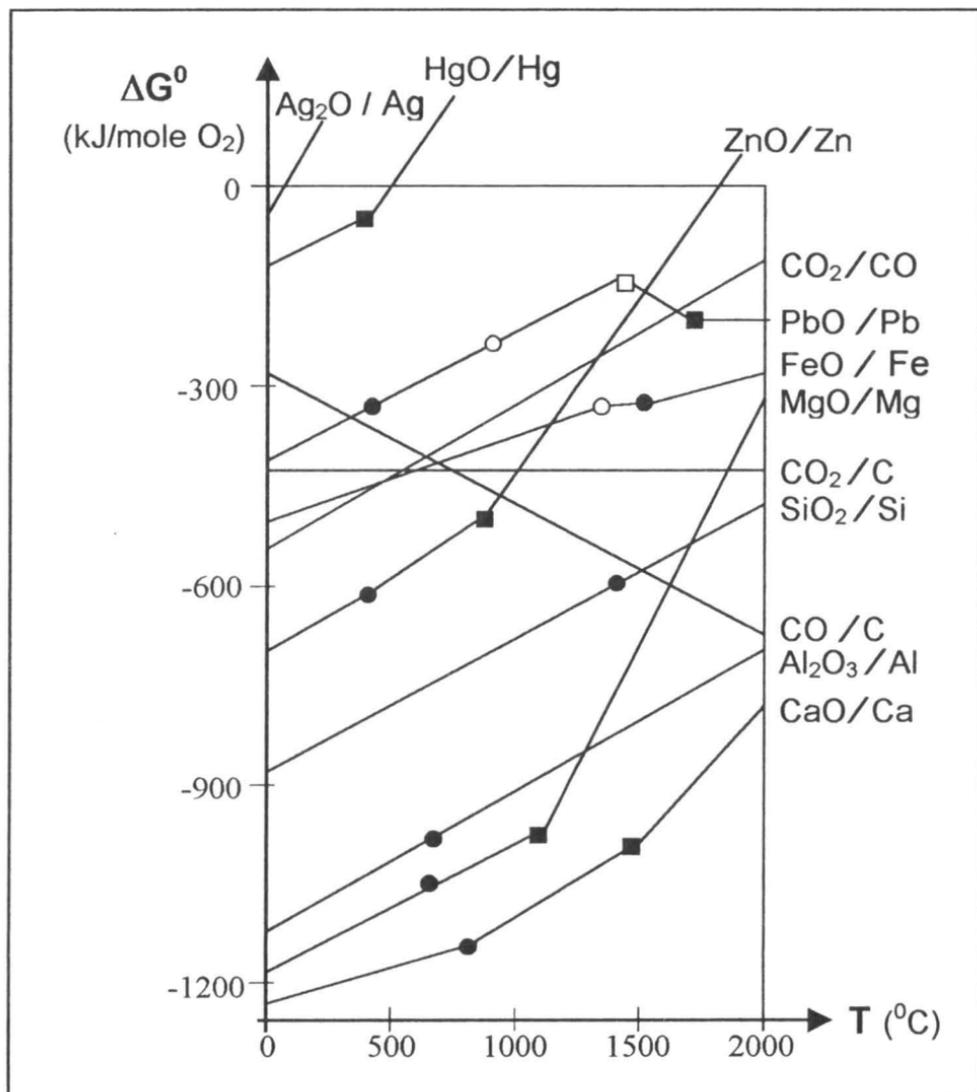
Les métaux ayant des potentiels électrochimiques négatifs modérés sont trouvés dans la nature, le plus fréquemment, sous forme de sulfures ou oxydes, desquels les métaux sont extraits par réduction thermique. Le plus fréquemment cette méthode utilise des *oxydes*. Les sulfures sont généralement convertis en oxydes par grillage.

Toute réduction d'un oxyde métallique est une compétition pour oxygène entre le métal à obtenir et l'agent réducteur. La réduction de l'oxyde en métal sera possible lorsque l'affinité pour l'oxygène du réducteur sera plus grande que celle du métal.

L'affinité d'un élément pour l'oxygène est mesurée par la variation de l'énergie libre à la formation de l'oxyde,  $\Delta G_f$ : plus  $\Delta G_f$  est négative, plus l'affinité pour l'oxygène est grande. Autrement dit, une réaction  $\text{MO} + \text{R} \rightarrow \text{M} + \text{RO}$  aura lieu (à une température donnée) lorsque  $(-\Delta G_f)_{\text{RO}} > (-\Delta G_f)_{\text{MO}}$ .

Le traitement quantitatif des différences d'énergies libres de formation des oxydes sont possibles à l'aide d'un *diagramme Ellingham* (voir figure IV.1), représentant les *différences d'énergie libre molaire standard*,  $\Delta G_f^0$  en fonction de température, T(K), pour des réactions d'oxydation mettant en jeu une mole d'oxygène. Par exemple:





*Figure IV.1.*

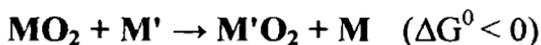
Diagramme Ellingham simplifié pour certains oxydes

$\Delta G^0$ : différence d'énergie libre molaire standard (KJ / mole)  
pour des réactions mettant en jeu une mole  $O_2$

T: températures de fusion: ●: des corps purs; ○: des oxydes  
T: températures d'ébullition: ■: des corps purs; □: des oxydes

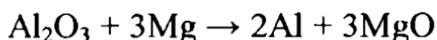
- Observons qu'en première approximation  $\Delta G^0$  ( $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ ) est une *fonction affine* de  $T$ ;  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  varient relativement peu dans l'intervalle de température utilisé et leurs variations se compensent sensiblement.
- Un tel diagramme Ellingham (voir figure IV.1) est formé donc de *segments de droite* avec des *ruptures de pente* aux changements d'état (fusion, vaporisation) des uns des constituants.
- Ces segments sont, pour la plupart, de *pente positive*.  
En effet, une réaction d'oxydation,  $M_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow MO_{(s)}$ , découle avec une diminution du nombre de molécules gazeuses, donc une diminution du désordre, ainsi que  $\Delta S^0 < 0$ , et  $-T\Delta S^0 > 0$ .
- La pente est *négative* pour la réaction  $2C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$ , où d'un volume de gaz résultent deux volumes, ce qui produit une augmentation de l'entropie,  $\Delta S^0 > 0$ .

Si, dans un intervalle de température donné, une droite Ellingham correspondant à l'oxydation d'un élément  $M'$  ( $M' + O_2 \rightarrow M'O_2$ ) est *au-dessous* de la droite correspondant à un autre élément,  $M$  ( $M + O_2 \rightarrow MO_2$ ) alors  $M'$  peut réduire l'oxyde  $MO_2$ , selon la réaction:

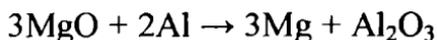


Ainsi, la figure IV.1 relève que:

- La réduction par voie sèche est évidemment non-adéquate pour l'obtention, à partir de leurs oxydes, du calcium et d'aluminium, dont les droites Ellingham sont situées à la base du diagramme et étant donné qu'une éventuelle réduction avec du carbone exige des températures très élevées (dépassant  $2000^0C$ ). Au contraire, ces deux métaux peuvent agir comme des agents réducteurs.
- Magnésium va réduire l'oxyde d'aluminium à des températures inférieures à  $1300^0C$ :



• À 1300°C les deux droites interfèrent, et au-dessus de 1300°C c'est l'aluminium qui va réduire l'oxyde magnésium:



Notons que les méthodes utilisant comme réducteurs des métaux s'appellent *métallo-thermiques*.

• La droite correspondant à la réaction  $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ , ayant la pente négative, coupe toutes les autres, sous réserve d'une température suffisamment élevée; d'ici le rôle important du carbone (coke) comme réducteur industriel, notamment en sidérurgie.

Toutefois, lorsque la réduction avec du coke exige des températures très élevées, les réactions peuvent éventuellement entraîner la contamination du métal par l'oxygène ou l'azote (sauf opérations sous vide); un autre inconvénient est l'éventuelle formation d'un carbure métallique (comme c'est le cas pour le calcium, le strontium, le baryum, le chrome, le tungstène, le titane et le zirconium).

Observons pourtant que toutes ces considérations ne tiennent pas compte d'éventuels effets cinétiques.

Des diagrammes du type Ellingham peuvent être construits pour d'autres composés aussi.

La stabilité des *chlorures*, par exemple, qui est souvent différente de celle des oxydes correspondants, peut être représentée par des diagrammes similaires; en fait, les chlorures constituent souvent une matière première pour l'obtention des métaux par réduction chimique par voie sèche.

Dans le schéma IV.4 sont donnés quelques exemples d'agents réducteurs utilisés en pratique pour l'obtention des métaux par réduction chimique par voie sèche, de métaux obtenus à l'aide de ces réducteurs autant que les composés métalliques utilisés, en telles circonstances, comme matières premières.

Schéma IV.4.Réducteurs et matières premières à l'obtention des métaux  
par réduction thermique

Matières premières	Réducteur	Métaux obtenus
Oxydes	Coke	Fer, cuivre, étain, plomb, zinc
Oxydes	Aluminium	Vanadium, manganèse; chrome
Carbonates	Magnésium	Cæsium, rubidium
Halogénures	Magnésium, sodium*	Titane, zirconium, hafnium, vanadium, uranium
Oxydes	Silicium	Molybdène, tungstène, nickel, lithium
Oxydes	Hydrogène	Argent, cuivre, tungstène, chrome

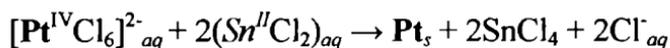
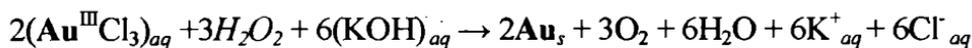
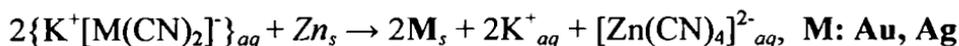
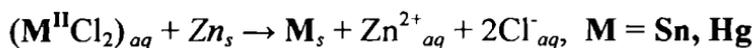
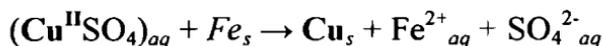
\* L'expérience pratique a prouvé que le sodium est l'un des réducteurs meilleurs pour les chlorures.

Obtention des métaux par réduction chimique en  
solution (par voie humide)

Rappelons que cette méthode s'applique pour l'obtention des métaux ayant un caractère réducteur très faible tels le cuivre, l'étain, l'argent, l'or, le mercure et les métaux platiniques (voir schéma IV.1.

- Comme *matière première* sont utilisées les *solutions aqueuses* des sels des métaux respectifs.
- Les *agents réducteurs* utilisés peuvent être métaux plus réducteurs, sels métalliques (par exemple  $\text{SnCl}_2$  ou sel du  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) ou composés non-métalliques (par exemple  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu basique,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  ou  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

Quelques exemples sont présentés en ce qui suit:



## Obtention des métaux par décomposition thermique

La décomposition thermique de certains composés métalliques conduisant à la formation des métaux correspondants peut être considérée une *réaction d'oxydoréduction intramoléculaire*.

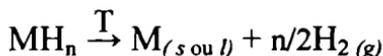
La méthode est utilisable seulement lorsque les produits de décomposition ne se combinent de nouveau au refroidissement, condition favorisée par l'une des situations suivantes:

- La vitesse de la réaction de combinaison est faible;
- Les produits de décomposition forment des phases différentes (solide - gazeuse ou liquide - gazeuse).

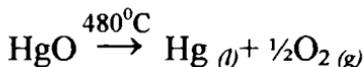
Les composés métalliques compatibles avec la qualité de matières premières dans cette méthode d'obtention doivent avoir des *enthalpies de formation basses*; ils peuvent être: hydrures, oxydes, halogénures ou composés de coordination (notamment complexes halogénés et carbonyles).

Par exemple:

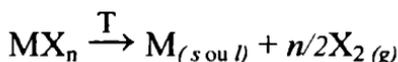
- La majorité des *hydrures* se décomposent par chauffage (à des températures dépendantes de la nature du métal) avec dégagement de dihydrogène et formation du métal:



- Les *oxydes* métalliques les plus adéquats pour l'obtention des métaux par cette méthode sont ceux des métaux nobles, dont les températures de décomposition sont basses; par exemple:



- Certains halogénures de palladium, platine, molybdène, rhénium, tantale se décomposent assez facilement, suivant la réaction:



- À partir des carbonyles métalliques on peut obtenir des métaux de très haute pureté, par exemple:



## Purification des métaux

L'élimination des impuretés est possible, parfois, en grande mesure, avant la réduction des matières premières; pourtant, la purification est le plus fréquemment postérieure à la réduction. Les méthodes les plus utilisées (*affinage* et *raffinage*) sont les suivantes:

□ *L'oxydation préférentielle des impuretés ayant une affinité pour l'oxygène supérieure à la celle du métal à purifier* est suivie par leur enlèvement sous forme de cendre durcie ou gaz.

- Un tel exemple est l'affinage du cuivre, durant lequel le sulfure de fer, FeS, est séparé par oxydation en oxyde FeO, suivie de la combinaison avec SiO<sub>2</sub>, avec formation de cendre durcie.

- Pour l'affinage de l'étain, le métal fondu est traité avec de l'air; les oxydes des impuretés s'élèvent à la surface d'où ils sont ensuite enlevés mécaniquement.

□ **La fusion des métaux à l'état impur et leur séparation des impuretés moins fusibles** est utilisée pour l'affinage des métaux ayant des points de fusion bas, par exemple le plomb.

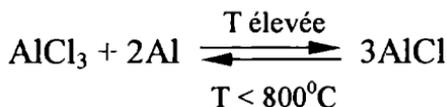
□ **L'électrolyse (technique de l'anode soluble)**, utilisée notamment pour la purification du cuivre, où le métal impur forme l'anode, la cathode étant formée de feuillets de cuivre pur.

□ **La décomposition thermique** de certains composés métalliques.

- Ainsi, suivant la méthode *Van Arkel de Boer* le métal impur est chauffé sous vide avec de l'iode, vers  $200^{\circ}\text{C}$ ; l'*iodure volatil* ainsi obtenu est décomposé ensuite sur un filament de tungstène chauffé à une température très élevée, en donnant un dépôt de métal pur. Avec cette méthode on purifie, par exemple, le titane, le zirconium, le vanadium, le tantale, le niobium, l'uranium et l'hafnium.

- Le tungstène, le molybdène, le nickel et le rhénium de haute pureté peuvent être obtenus par la décomposition thermique des *carbonyles* correspondants.

□ **La disproportion** est fondée notamment sur la propriété de certains halogénures métalliques (d'aluminium, de gallium, d'indium, de zirconium) de former, à haute température, en présence du métal concerné (poudre), des halogénures inférieurs; à température ambiante, ces halogénures inférieurs, très instables, subissent disproportion, avec formation du métal pur. Par exemple:



□ **La distillation fractionnée** sous vide ou sous gaz noble est utilisée notamment pour la purification des métaux ayant des températures d'ébullition basses (le mercure, le rubidium, le sodium, le potassium et le césium).

*En conclusion:*

- Parmi les seize éléments représentant, en pourcentages de masse, 99,7% de la croûte terrestre, neuf sont des métaux, les plus abondants étant l'aluminium, le fer et le calcium. Généralement, les métaux ayant des nombres atomiques pairs sont plus abondants que ceux ayant des nombres atomiques impairs; le chrome ( $Z = 24$ , plutôt rare) et le magnésium ( $Z = 25$ , abondant) représentent des exceptions notables.
- Les minerais les plus utilisés pour l'extraction des métaux sont des oxydes, des sulfures et des halogénures.
- Toutes les méthodes d'obtention des métaux à partir de leurs composés sont, en principe, des processus de réduction; les différences concernent la méthode de réalisation pratique de ce processus:
  - *réduction cathodique* (électrolyse);
  - *réduction chimique*, thermique (par voie sèche) ou en solution (par voie humide);
  - *décomposition thermique* de certains composés des métaux, cette réaction pouvant être considérée une réduction intramoléculaire.
- Les facteurs décidant la méthode de réduction la plus adéquate sont le caractère réducteur du métal envisagé et la stabilité thermodynamique des composés représentant les matières premières.
- Les méthodes de *purification* utilisées sont choisies toujours en accord avec les propriétés physico-chimiques des métaux; ainsi, les procédés de *raffinage* les plus fréquents sont *l'électrolyse*, *la décomposition thermique des composés volatils* et *la distillation fractionnée*.

## V.

IONS MÉTALLIQUES ET  
COMPOSÉS CHIMIQUES DES MÉTAUX

Les propriétés des composés chimiques des métaux sont largement décidées par la taille, la charge et la structure électronique des atomes (respectivement des ions) métalliques.

À l'égard des *partenaires* et, par conséquent, de la *nature chimique des forces chimiques* assurant leur *cohésion*, il y a une très large diversité des composés des métaux. Une *classification* plutôt arbitraire, mais convenable sur certains points répartit les composés des métaux en *ioniques*, *covalents*, *d'insertion* et de *coordination*.

Bien que les *propriétés* de ces composés sont très diverses, on peut pourtant surprendre des aspects ayant un caractère de généralité suffisamment marqué concernant leur *stabilité* et certaines de leurs *propriétés physiques et chimiques*.

## IONS MÉTALLIQUES

Rappelons que les degrés d'oxydation des métaux dans leurs composés sont, dans l'immense majorité des cas, positifs. L'existence des cations métalliques isolés est possible seulement à l'état gazeux; autrement, ces cations sont toujours associés avec des anions (en composés solides) ou avec molécules de solvant (en solution).

## RAPPORTS CHARGE / RAYON DES IONS MÉTALLIQUES

"Le rayon ionique" est assimilé généralement à la distance entre les ions opposés les plus proches dans les composés solides; par conséquent, ce concept a une signification limitée. Toutefois, étant donné que l'enlèvement d'un ou de plusieurs électrons de l'atome augmente la charge nucléaire efficace, on peut assumer que:

- Les cations ont des rayons plus petits que les atomes neutres correspondants.
- Pour un métal formant plusieurs cations, la taille ionique diminue avec l'augmentation de la charge ionique.

Sur ces bases, on peut considérer que les tendances des rayons atomiques (discutées dans le chapitre II), permettent l'évaluation comparative des rayons ioniques aussi.

Le comportement des ions métalliques en solution autant que les propriétés de leurs composés sont largement décidées par les *rappports charge / rayon*, par l'intermédiaire des *effets de polarisation*:

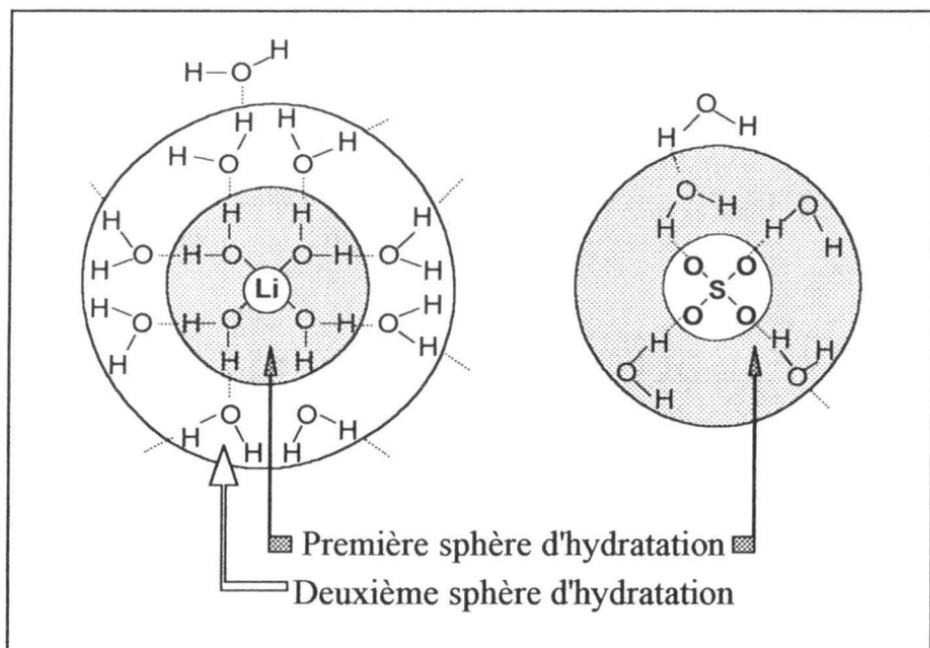
- La polarisation d'une espèce est la distorsion de sa densité électronique.
- Le rapport charge / rayon des cations représente une mesure relative de son pouvoir polarisant: les rapports charge / rayon élevés sont associés à des effets polarisants forts des partenaires (anions ou molécules de solvant).

## IONS MÉTALLIQUES EN SOLUTION AQUEUSE

Comme conséquence des interactions ions - molécules polaires, en solution aqueuse tous les ions sont hydratés (entourés par des molécules d'eau).

Ces interactions peuvent être considérées soit *électrostatiques*, soit du type *donneur* → *accepteur* (donneurs: les molécules d'eau, avec des paires électroniques non-liantes; accepteur: l'ion métallique, ayant des orbitales périphériques vacantes).

- Suivant les deux interprétations, l'interaction d'un ion métallique avec la couche de molécules d'eau formant sa première sphère d'hydratation est forte.
- Les molécules d'eau formant la première sphère d'hydratation d'un ion sont plus polarisées (qu'à l'état d'eau pure).
- Par conséquent, les liaisons à hydrogène que ces molécules établissent avec d'autres molécules d'eau sont plus fortes et, ainsi, une deuxième sphère d'hydratation va se former autour de l'ion respectif (figure IV.1).



*Figure V.1.*

Ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  hydratés

- Les liaisons à hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau formant la deuxième sphère d'hydratation sont plus fortes que dans l'eau pure et plus faibles qu'entre les molécules formant la première sphère d'hydratation de l'ion métallique.
- Les ions métalliques fortement polarisants peuvent s'entourer d'un nombre encore plus grand de sphères d'hydratation.
- Généralement, les anions (exceptant ceux capables d'engager des liaisons à hydrogène) sont moins hydratés que les cations. Les anions  $\text{OH}^-$  et  $\text{F}^-$  (formant des liaisons à hydrogène fortes) sont parmi les anions les plus hydratés; notons, par exemple, que l'énergie d'hydratation des anions  $\text{F}^-$  est beaucoup plus grande que celle des cations  $\text{K}^+$ , bien que les tailles des deux ions sont pareilles.

En solution aqueuse, certains ions sont simplement hydratés; d'autres engagent avec l'eau des réactions du type acide - base (dans les termes du concept de Brønsted), générant, à l'équilibre, des solutions acides ou basiques.

- **L'hydratation**, dans le sens général, représente l'attachement des molécules d'eau à d'autre substance, sans scission des molécules d'eau.
- Les réactions se passant avec scission des molécules d'eau sont généralement nommées **réactions d'hydrolyse**.

Ces deux types d'évolutions en présence de l'eau peuvent être justifiées comme ce suit:

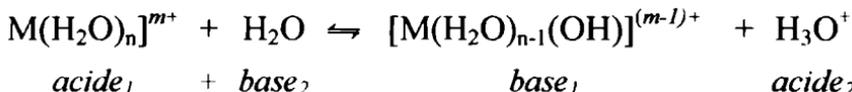
- Les **cations métalliques hydratés** sont des *potentiels donneurs de protons* (acides de Brønsted). Respectivement:
- L'attraction entre l'ion métallique et les paires électroniques non-liantes des molécules d'eau augmente la polarité des liaisons O-H (des molécules d'eau).

- Un caractère polarisant fort de l'ion métallique aura comme conséquence une polarisation forte des molécules d'eau formant sa première sphère d'hydratation, cela se traduisant par un affaiblissement de certaines liaisons  $O^{\delta-} - H^{\delta+}$  de ces molécules.

- Les cations métalliques ayant un *effet polarisant faible* forment des *espèces hydratées* dont le *caractère acide* est *plus faible que celui de l'eau*; ces cations métalliques seront *simplement hydratés*:



- Les *espèces hydratées* des *cations métalliques fortement polarisants* sont des *acides de Brønsted plus forts que l'eau* et forment, par *hydrolyse*, des *solutions aqueuses acides*:

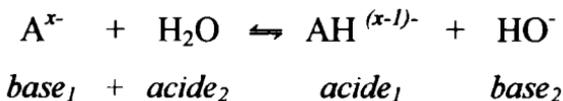


- Les **anions hydratés** représentent des *potentiels accepteurs de protons* (bases de Brønsted):

- Les anions étant des bases de Brønsted plus faibles que l'eau seront simplement hydratés en solutions aqueuses:



- Les anions étant des bases de Brønsted plus fortes que l'eau subiront une réaction d'hydrolyse, conduisant à des solutions aqueuses basiques:



Le tableau V.1 résume certains exemples:

Tableau V.1.

Types d'ions en solutions aqueuses; exemples

	Ions devenant simplement hydratés	Ions subissant hydrolyse
Cations	Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup>	Be <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ti <sup>3+</sup> , V <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup>
Anions	I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

Remarque:

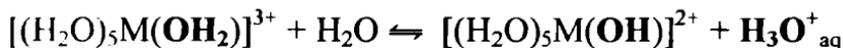
- À l'exception de béryllium, les ions des métaux du **block s** (les plus volumineux dans leurs périodes, c'est-à-dire ayant les rapports charge / rayon les moins élevés) sont généralement simplement hydratés.

- C'est différent dans le cas des **métaux de transition**:

- Dans la **première série de transition (3d)**:

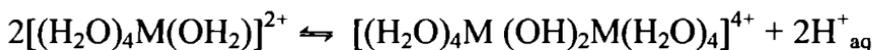
➤ À l'exception de scandium, en solution aqueuse, tous les métaux 3d forment des ions **M<sup>2+</sup>**, de stabilité redox variable (l'oxydation en **M<sup>3+</sup>** survient très rapidement dans le cas de Ti, V, Cr, Fe). Les rapports charge / rayon des ions ne sont généralement pas suffisamment élevés pour scinder les molécules d'eau, ainsi qu'à l'exception des métaux situés vers le fin de la série, les ions **M<sup>2+</sup>** sont *simplement hydratés*.

➤ Le pouvoir polarisant des ions **M<sup>3+</sup>** correspondants augmente par comparaison aux ions **M<sup>2+</sup>**, et devient de plus en plus fort en avançant dans la série (*Z<sub>eff</sub>* augmente). Le résultat est l'*hydrolyse acide* des ions hydratés correspondants:

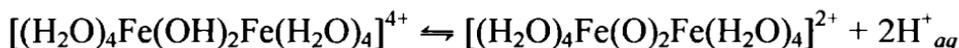


Par suite, en général, les ions simplement hydratés (hexaaquations  $[M(H_2O)_6]^{3+}$ ) peuvent être stabilisés seulement en solutions acides (Principe de Le Chatelier).

La déprotonation des molécules d'eau attachées aux ions métalliques est souvent associée avec la formation d'espèces polynucléaires, avec ponts d'anions hydroxyle; ainsi, les ions hydratés  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  forment des espèces bi-nucléaires:

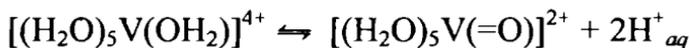
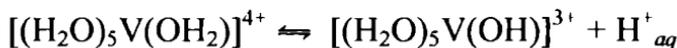


Dans le cas de Fe(III) le procès peut continuer avec formation de ponts d'oxygène (oxo):

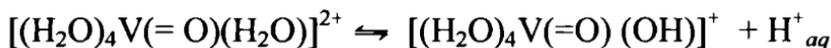


C'est seulement le début d'un processus ayant comme produit final l'oxyde hydraté solide, FeOOH.

➤ Vanadium (IV) est encore plus polarisant que V(III); par suite, l'espèce dominante en solution aqueuse correspondra à une deuxième déprotonation:



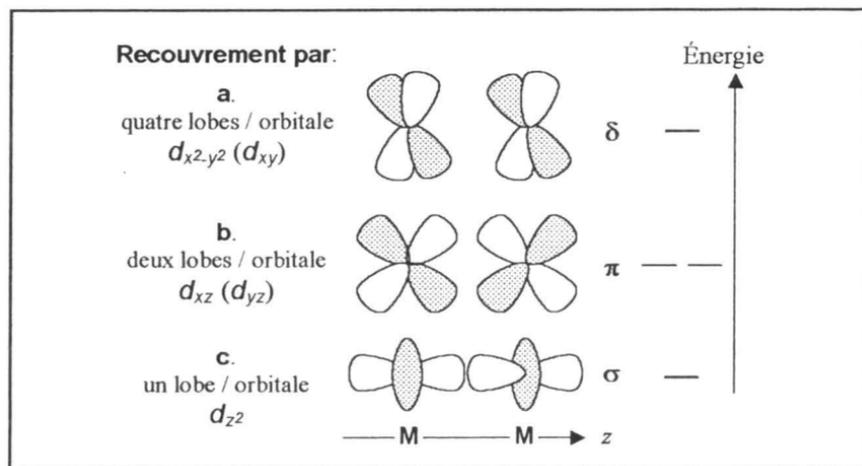
L'ion bleu  $[(H_2O)_5V(=O)]^{2+}$  nommé *vanadyl* est usuellement noté  $VO^{2+}$  (ignorant la présence des molécules d'eau). En réalité, le centre métallique est encore suffisamment polarisant pour établir un troisième équilibre de déprotonation:



- Dans les séries de transition *4d* et *5d*:

Les degrés d'oxydation inférieurs, compatibles avec l'état ionique, sont généralement significativement moins stables que pour les métaux *3d*; de plus, même pour les métaux présentant les degrés d'oxydation +II et +III raisonnablement stables, les ions hydratés  $M^{2+}_{aq}$ ,  $M^{3+}_{aq}$  sont plutôt rares.

Le plus fréquemment, les espèces hydratées correspondantes sont polymères, par l'intermédiaire des ponts hydroxo ou oxo ou même par des liaisons directes métal - métal, parfois même multiples. À cet égard, c'est significatif que l'énergie des liaisons M-M a tendance d'augmenter dans les groupes du type *d* et vers le centre du bloc. Dans la figure V.2 sont illustrés les types de recouvrement des orbitales atomiques du type *d* associés aux liaisons M-M simples ( $\sigma$ ) et multiples ( $\pi$  et  $\delta$ ).



*Figure V.2.*

Formation des liaisons métal-métal; recouvrement des orbitales *d*

Remarques:

- Bien que les molécules d'eau sont souvent omises dans l'écriture des ions métalliques hydratés, c'est important de souligner que les réactions des ions métalliques en solutions aqueuses sont des réactions de substitution; par exemple, la formation des espèces du type  $[M(NH_3)_n]^{m+}$  est, en fait, une substitution des molécules d'eau par les molécules d'ammoniaque.
- La cristallisation des sels métalliques des solutions aqueuses contenant les ions correspondants a comme résultat, le plus fréquemment, la formation des composés hydratés.

## NATURE DES LIAISONS DANS LES COMPOSÉS CHIMIQUES DES MÉTAUX

L'existence des espèces poly-atomiques stables implique le fait que ces agrégats ont une énergie plus basse que les fragments isolés. On considère que les fragments sont attachés par une **liaison chimique** lorsque la *diminution en énergie* accompagnant la transformation *fragments* → *agrégat* dépasse 0,2kJ/mole.

Rappelons que du point de vue *énergétique* les *liaisons* assurant la *cohésion* des composés chimiques peuvent être réparties entre *faibles* (0,2 à 20 kJ/mol) et *fortes* (100 à 600 kJ/mol).

- Les *liaisons faibles* sont, généralement, *intermoléculaires* (*forces van der Waals* et *liaisons à hydrogène*, par exemple).
- Les *liaisons fortes* assurent, dans des conditions données, la stabilité des *molécules* et *macromolécules* (*liaisons intramoléculaires*) et la *cohésion* des *réseaux cristallins*; ces liaisons (et les composés correspondants) sont classifiées, par convention, en *ioniques*, *covalentes* et *métalliques*.

Pourtant, *toutes les liaisons, fortes ou faibles*, sont, du point de vue de la mécanique quantique, une conséquence des *attractions* et des *répulsions électrostatiques entre des ensembles dynamiques de noyaux et électrons*. Autrement dit, toutes les forces chimiques appartiennent à la catégorie des *interactions électromagnétiques* et devraient être décrites par des fonctions d'onde et des probabilités de distribution électronique; il est pourtant plus commode d'utiliser des modèles simplifiés, adaptés pour être en accord avec les propriétés des composés associés aux différents types de liaisons.

La distribution des composés dits "*simples*" des métaux entre *ioniques*, *covalents* et *métalliques* est décidée par un ensemble de propriétés macroscopiques (schéma V.1):

Schéma V.1.

## Propriétés macroscopiques décidant la classification conventionnelle des composés des métaux

Composés	Propriétés
Ioniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solides cristallins, durs et / ou cassants;</li> <li>• Densité élevée;</li> <li>• Valeurs élevées des points de fusion et d'ébullition (700 - 3000°C) et des enthalpies de fusion et de vaporisation;</li> <li>• Bons conducteurs électriques à l'état fondu ou en solution;</li> <li>• Conducteurs faibles à l'état solide;</li> <li>• Nombreux sont solubles en eau;</li> </ul>
Covalents	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gazés, liquides ou solides mous ou cassants;</li> <li>• Densités basses;</li> <li>• Valeurs basses des températures de fusion et d'ébullition (-250 à 600 °C) et des enthalpies de fusion et de vaporisation;</li> <li>• Faibles conducteurs électriques et thermiques en tout état;</li> <li>• Solubles en solvants organiques, polaires ou non, en accord avec leur polarité;</li> </ul>
Métalliques (d'insertion)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les composés retiennent plusieurs des propriétés des métaux: conductivité électrique élevée, décroissant avec la température, conductivité thermique élevée, éclat métallique.</li> <li>• Par différence aux métaux, nombreux sont cassants.</li> <li>• Nombreux ont des températures de fusion très élevées et sont extrêmement durs.</li> </ul>

Ces propriétés sont expliquées à l'aide de certains modèles simples, idéalisés, sur les liaisons chimiques assurant la cohésion des composés respectifs:

### Composés ioniques

Dans les termes d'un tel modèle idéalisé, un composé ionique est visualisé comme un assemblage d'ions positifs et négatifs, unis par des interactions électrostatiques générant une liaison ionique étendue indéfiniment en trois dimensions, avec formation d'un réseau ionique tridimensionnel régulier (3D).

- Selon ce modèle, la tendance des atomes aux configurations électroniques stables se traduit par un *transfert total des électrons* de valence (des atomes les moins électronégatifs aux atomes les plus électronégatifs), avec formation d'ions positifs et négatifs. En première approximation, les ions peuvent être associés à des *charges ponctuelles*; "l'énergie de liaison" assurant la cohésion d'une paire hypothétique d'ions de charges opposées est l'énergie potentielle du système, comparable, en ordre de grandeur, à l'énergie covalente.
- On doit noter l'absence de toute molécule formée par attraction mutuelle des ions différemment chargés, mais l'extension des forces cohésives sur le solide entier, en résultant une stabilité supplémentaire notable, par l'apport de *l'énergie réticulaire* (définie comme l'énergie dégagée à la formation d'un composé cristallin à partir de ses ions gazeux).
- L'arrangement des ions dans le cristal peut être expliqué à l'aide du Modèle d'empilement compact, en assumant généralement que les anions sont empilés dans un arrangement compact et que les cations occupent les sites délimités par les anions (voir l'annexe). Ces arrangements sont largement sous l'influence de la taille relative des deux catégories d'ions. Dans le tableau V.2 est présentée la relation entre l'arrangement géométrique des ions (considérés sphériques) dans le réseau et le rapport de leurs rayons.

*Tableau V.2.*

Arrangements des anions  $X^{x-}$  autour des cations  $M^{m+}$   
dans des composés ioniques  $M_xX_m$

Nombre de coordination (N.C.) des cations $M^{m+}$	Arrangement des anions $X^{x-}$	Rapport des rayons $r_M : r_X$
2	Linéaire	< 0,15
3	Triangulaire	0,15 - 0,22
4	Tétraédrique	0,22 - 0,41
4	Planaire	0,41 - 0,73
6	Octaédrique	0,41 - 0,73
8	Cubique	> 0,73

La règle du rapport des rayons (tableau V.1) représente un guide théorique, souvent en bon accord avec les structures réelles, notamment dans le cas des composés du type  $MX_2$  et  $M_2X$ , où le nombre de coordination d'un ion est le double de l'autre. Les inadvertances sont les plus fréquentes dans le cas des composés du type  $MX$ , où les cations et les anions ont le même nombre de coordination.

Les propriétés des composés désignés *ioniques* ont à l'origine l'extrême extension et la délocalisation des liaisons dans des structures réticulaires tridimensionnelles régulières.

### Composés covalents

Ces composés sont généralement moléculaires; à l'état solide, les molécules sont unies ensemble par des forces intermoléculaires faibles.

- Les *interactions intramoléculaires* sont, essentiellement, des *attractions entre des noyaux partageant une ou plusieurs paires d'électrons*. Des telles liaisons, représentant des densités électroniques soumises à l'attraction de plusieurs noyaux, ont une *force limitée*: elle sont *suffisantes seulement pour unir des atomes dans des molécules ou dans des ions poly-atomiques*.
- Étant donné que les noyaux des atomes différents ont une capacité différente d'attirer la densité électronique qu'il partagent, *dans les composés des métaux, où le métal est partiellement chargé positivement et son partenaire est le siège d'une charge partielle négative, la liaison covalente est toujours polaire*.
- L'atome métallique et son partenaire peuvent partager plus d'une paire d'électrons, ce qui correspond à des liaisons *covalentes multiples*.
- La densité électronique partagée, correspondant à la liaison chimique, peut être fournie par l'un des partenaires seulement, résultant ainsi une liaison dite *covalente de coordination*.
- Les paires d'électrons (de valence) non-impliquées dans des liaisons sont dites paires non-liantes.
- Étant donné que la liaison covalente est *extrêmement localisée et directionnelle*, *les molécules ont des géométries distinctes*. Un modèle empirique simple (basé sur le modèle quantique du lien de valence) permet à prévoir l'orientation spatiale des liaisons assurant la cohésion d'une molécule ou d'un ion poly-atomique (*Modèle de Gillespie*).

Plusieurs des propriétés des composés désignés *covalents* sont dues à *l'extension spatiale limitée des liaisons inter-atomiques et à la faiblesse des interactions intermoléculaires*.

Notons que la liaison entre deux atomes dans un composé dit covalent est généralement plus forte que l'attraction entre deux ions différemment chargés dans un réseau ionique.

Pourtant, l'extension limitée en espace de la liaison a comme résultat des performances plutôt modestes sur le plan des propriétés macroscopiques des composés considérés covalents (voir schéma V.1), par différence aux composés dits ioniques, où la liaison est extrêmement étendue.

### Composés interstitiels (métalliques)

Ces composés correspondent à l'insertion des atomes d'hydrogène ou des éléments non-métalliques de la deuxième rangée (B, C, N) dans les sites des réseaux (*ccp* ou *hcp*) de certains métaux de transition.

- Le plus fréquemment, les sites (délimités par les atomes métalliques) que les atomes non-métalliques occupent sont ceux *octaédriques*.
- Certains composés d'insertion (borures, carbures et nitrures) des métaux de transition des groupes 3 - 6 ont une stœchiométrie **MX** et une structure du type **NaCl** (nombres de coordination 6:6).
- D'autres composés d'insertion sont non-stœchiométriques.

La rétention de plusieurs des propriétés des métaux d'accueil (voir schéma V.1) suggère que les *forces cohésives* de ces composés devraient être *essentiellement métalliques*.

La préférence des composés interstitiels stœchiométriques pour le type structural NaCl et certaines de leurs propriétés (températures de fusion plus élevées que celles des métaux d'origine et leur caractère cassant) peuvent être interprétées dans les termes d'un modèle de *liaison covalente métal - non-métal*, ayant une *nature directionnelle* (Modèle de **Rundle**); ainsi:

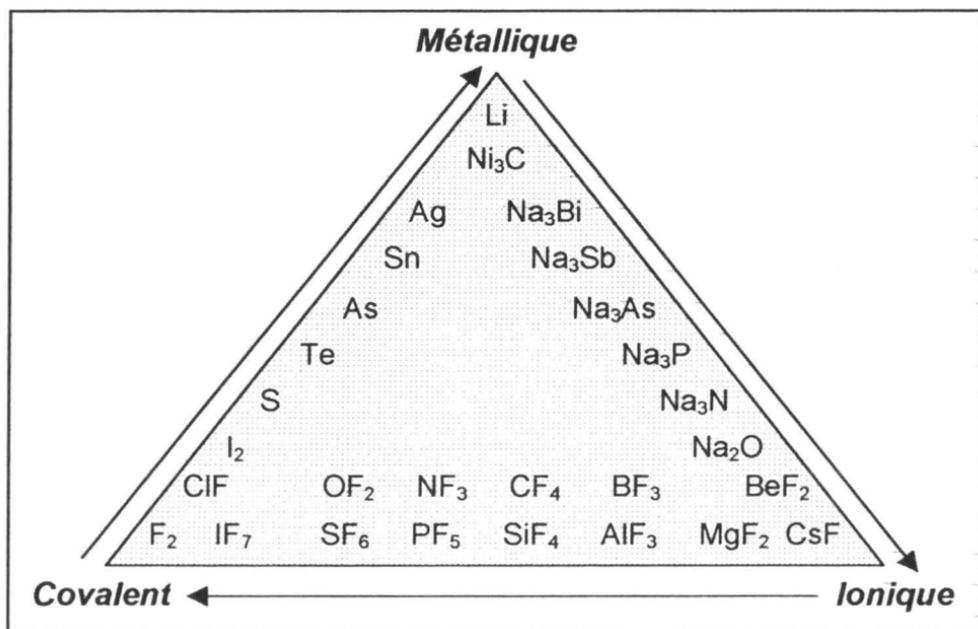
- La formation des liaisons supplémentaires métal - non-métal augmente l'ordre global de liaison dans le solide, ce qui justifie certaines propriétés macroscopiques des composés métalliques, plus performantes que celles des métaux d'origine.
- Étant donné que chaque atome non-métallique est lié à six voisins (voir le nombre de coordination) et qu'il a seulement quatre orbitales de valence ( $2s$ ,  $2p$ ) la liaison métal - non-métal ne peut pas être décrite dans les termes d'une liaison covalente localisée à deux centres.
- Par suite, *Rundle* propose une liaison du type  $p^3$ , dans laquelle un orbitale de valence du type  $p$  de l'atome non-métallique se recouvre par les deux de ses lobes avec deux orbitales  $p$  appartenant à deux atomes métalliques différents.
- Autrement dit, une orbitale "moléculaire" ainsi résultée, pouvant accueillir deux électrons seulement, va lier trois centres (un atome non-métallique et deux atomes métalliques). Des telles liaisons, dénommées *demi-liaisons*, seront plus faibles et justifient le caractère cassant des composés d'insertion ainsi formés.

Aucune liaison entre des atomes différents (par suite aucun composé) n'est complètement ionique, complètement covalente ou complètement métallique.

En réalité, dans les composés, les liaisons sont situées entre ces limites, existant un *passage continu* d'un type extrême de liaison à l'autre, de ionique à covalent, de ionique à métallique et de métallique à covalent.

Un composé est dit "ionique" "covalent" ou "métallique" (d'insertion) si, parmi ses propriétés, celles associées à la catégorie attribuée sont dominantes.

Le diagramme triangulaire présenté dans la figure V.1 vient d'illustrer ce passage continu entre les types extrêmes.



*Figure V.3.*

Continuum ionique - covalent - métallique des liaisons chimiques

Il n'existe pas une méthode expérimentale unique capable d'établir la nature (le type de liaison) des composés chimiques. Seulement en déterminant plusieurs propriétés des composés, leur nature chimique prédominante peut être déduite.

### **Prédiction théorique de la nature chimique prédominante des composés des métaux**

Cette *nature chimique prédominante* des composés des métaux peut être *prédite théoriquement* entre des limites raisonnables par l'intermédiaire de deux voies:

- L'évaluation de la différence d'électronégativité entre le métal et l'atome représentant son partenaire direct dans les composés (notamment binaires)
- L'évaluation des effets de polarisation et de leurs conséquences (*Règles de Fajans*)

### • **Différence d'électronégativité**

La distribution électronique dans des liaisons unissant des atomes différents n'est jamais symétrique, ainsi qu'un composé binaire est toujours polaire.

Les composés polaires peuvent être considérés soit dans les termes d'une distribution non-symétrique de la densité électronique partagée, soit tel un hybride de résonance entre une structure covalente (avec les électrons de liaison partagés de manière égale) et une structure ionique (avec les électrons de liaison transférés à l'atome le plus électronégatif). Dans ces termes, on peut établir une relation raisonnablement directe entre la polarité d'un composé et son caractère ionique.

La polarité d'un composé est largement attribuable à la différence d'électronégativité entre les atomes directement liés.

Étant donné que l'électronégativité n'est pas directement mesurable, il y a plus d'un modèle empirique destiné à lui attribuer des valeurs. Celui de Pauling, par exemple, relie les électronégativités des deux atomes **A**, **B** liés dans un composé **AB**, aux valeurs de l'énergie de la liaison. Le pourcentage de caractère ionique ( $f_i\%$ ) de la liaison est ainsi associé aux valeurs de la différence d'électronégativité ( $\Delta\chi$ ) des atomes liés, par l'intermédiaire de l'équation *V.1*, qui conduit aux résultats donnés dans le tableau *V.3*:

$$f_i \% = (\chi_A - \chi_B) / \chi_A ; \chi_A > \chi_B \quad (V.1)$$

Tableau V.3.

Pourcentages de caractère ionique ( $f_i\%$ ) des composés binaires

$\Delta\chi$	0,5	...	1	...	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2	...	2,5	...	3
$f_i\%$	10		20		40	47	51	55	56	60	...	80	...	90

Les correspondances mentionnées dans le tableau *V.3* peuvent servir seulement comme guide qualitatif, généralement en admettant les tendances présentées dans le tableau *V.4*:

*Tableau V.4.*

Règles communes pour prédire le type de liaison sur la base de la différence d'électronégativité ( $\Delta\chi$ )

$\Delta\chi$	Nature du composé
$>2$	Essentiellement ionique
1,7 - 2	Prédominant ionique
1 - 1,7	Ionique - covalent
0,5 - 1	Covalent polaire

Rappelons que:

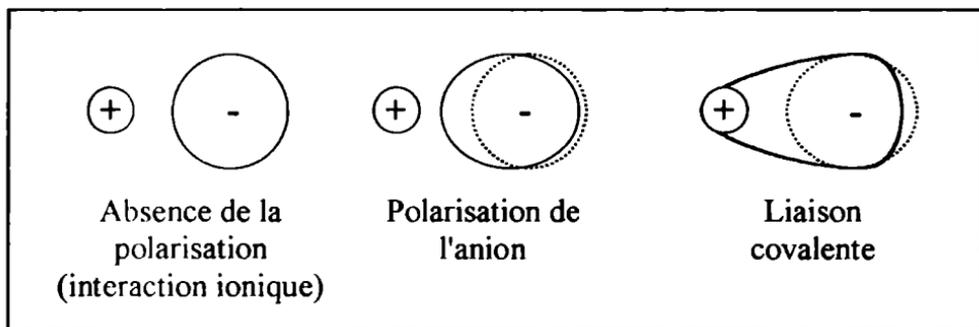
- Le type essentiellement ionique est associé à des structures cristallines tridimensionnelles régulières (3D).
- Le type covalent est associé à des structures moléculaires.

Le type ionique-covalent mentionné dans le tableau V.4 correspond généralement à des composés solides avec des structures en couches (2D) ou en chaînes (1D).

• **Effets de polarisation; règles de Fajans**

Fajans attribue le degré de caractère covalent des composés aux effets de polarisation:

- Le caractère covalent augmente avec l'augmentation du pouvoir polarisant du cation et avec l'aptitude de l'anion de se laisser polarisé (voir figure V.2).



**Figure V.4.** Effets de polarisation

- Le pouvoir polarisant des cations augmente avec la diminution de la taille et avec l'augmentation de la charge. De plus, les cations ayant plus de huit électrons dans leurs couches de valence sont plus polarisants que les cations ayant une configuration électronique du type "gaz noble"; la raison est que les cations du type "gaz noble" provoquent et, le même temps, subissent à leur tour, des distorsions plus faibles de la distribution électronique.

Par exemple, une comparaison des cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cu}^+$ , ayant la même charge et des tailles comparables, relève que les composés binaires que le cuivre (I) forme sont plus covalents que ceux du sodium avec les mêmes partenaires, ce qui signifie que  $\text{Cu}^+$  est plus polarisant. Cette réalité peut être interprétée dans les termes suivants:

- En raison de la présence des électrons dans la sous-couche de valence du type  $d$ , la charge nucléaire efficace est plus grande dans le cas du  $\text{Cu}^+$ .
- Un anion situé dans le voisinage du  $\text{Cu}^+$  "ressentira" une influence plus grande (que dans le voisinage d'un ion  $\text{Na}^+$ ) et sa distribution électronique sera plus déformée, étant attirée de plus vers le cation.
- Les cations, à leur tour, sont aussi déformés par les anions, dans le sens que leur densité électronique est repoussée vers une direction opposée à l'anion; une telle déformation a comme résultat une exposition amplifiée de la charge nucléaire efficace du cation dans la direction de l'anion, ce qui augmente de plus la polarisation de l'anion.
- Les orbitales de valence du type  $d$  sont plus facilement déformées par les anions ainsi que, dans le cas en discussion, comme conséquence de cet effet aussi,  $\text{Cu}^+$  est un agent polarisant plus fort que  $\text{Na}^+$ .

- L'aptitude des anions à se laisser polarisés augmente avec l'augmentation de leurs tailles et de leurs charges.

## COMPOSÉS STÆCHIOMÉTRIQUES ET NON-STÆCHIOMÉTRIQUES DES MÉTAUX

L'une des suppositions usuelles est celle selon laquelle les composés peuvent être décrits par des formules impliquant toujours des *nombre entiers* des différents atomes constituants.

En réalité, c'est valable seulement pour une catégorie de composés, nommés *composés stæchiométriques*. Une grande partie des composés *solides* des métaux sont *non-stæchiométriques*.

La *non-stæchiométrie* est, en fait, une nécessité thermodynamique, associée étroitement aux compositions variables et aux défauts cristallins, donc à l'agitation thermique créatrice de désordre (augmentation de l'entropie).

En général, la *non-stæchiométrie* d'un composé entre deux éléments **M** et **N** peut avoir les origines suivantes:

- La **substitution** d'une fraction  $\delta$  d'atomes **M** par atomes **N** ( $\delta$  généralement petit avant l'unité); la formule d'un tel composé sera du type  $M_{1-\delta}N_{1+\delta}$ ; c'est le cas des *alliages métalliques*.
- L'**incorporation par insertion** d'un excès de l'un des deux constituants; considérant le constituant en excès **N**, les composés seront du type  $MN_{1+\delta}$ ; c'est le cas des composés non-stæchiométriques d'insertion (*métalliques*).

Ainsi, les hydrures interstitiels formés par les métaux de transition sont, dans leur majorité, des composés non-stæchiométriques, par exemple  $PdH_{0,9}$ ,  $ZrH_{1,92}$ ,  $TiH_{1,73}$ ,  $LaH_{2,76}$  etc.

- La **soustraction** sur ses sites normaux de l'un des deux constituants, **M** par exemple, ayant alors  $M_{1-\delta}N$ ; ce type de *non-stæchiométrie* est présent dans le cas des *composés ioniques*.

- La non-stœchiométrie est souvent présente dans le cas des composés ioniques des métaux pouvant présenter plusieurs degrés d'oxydation.

Par exemple, plusieurs oxydes et sulfures des métaux du block *d*, tels que les composés usuellement désignés FeO et FeS rangent dans la catégorie  $M_{1-\delta}N$ , où  $\delta$  représente la fraction de vacances cationiques par l'unité de masse de réseau correspondant à la formule stœchiométrique, le non-métal étant toujours en léger excès; la neutralité électrique du réseau est conservée par l'oxydation d'un nombre équivalent d'ions  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$ , ce qui conduit à une composition réelle  $Fe^{2+}_{1-\delta}Fe^{3+}_{2\delta/3}O^{2-}$  (ou  $S^{2-}$ ).

- La non-stœchiométrie de soustraction peut être présente même dans le cas de certains composés des métaux ayant un seul degré d'oxydation.

Dans le cas de l'oxyde de zinc, par exemple, le chauffage conduit à une composition  $Zn_{1+\delta}O$ ; dans ce cas, les positions laissées vacantes par les anions manquants seront occupées avec électrons ou paires d'électrons.

## COMPOSÉS ANHYDRES ET HYDRATÉS

C'est déjà mentionné que l'évaporation des solutions aqueuses contenant des ions adéquats (hydratés) a comme résultat, le plus fréquemment, la cristallisation des *composés hydratés*, nommés aussi *hydrates*. L'un des faits se trouvant à l'origine de ce phénomène est celui que, à la cristallisation, les cations métalliques préservent, totalement ou partiellement, les molécules d'eau formant leur première sphère d'hydratation dans la solution aqueuse.

Le tableau V.5 présente quelques catégories d'hydrates et des exemples correspondants.

Tableau V.5.  
Catégories et exemples d'hydrates

Hydrates	Exemples
Dihydrates	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <i>gypse</i> )
Pentahydrates	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Hexahydrates	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Heptahydrates	$\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ( <i>vitriols</i> ) • $\text{M}^{\text{II}}$ : Zn, Mg, Fe, Co, Ni, Mn
Decahydrates	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ( <i>sel de Glauber</i> )
Dodecahydrates	$\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ( <i>aluns</i> ): • $\text{M}^{\text{I}}$ : $\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ • $\text{M}^{\text{III}}$ : $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{3+}$ , $\text{Co}^{3+}$

Remarques:

- Chaque hydrate contient une quantité fixe d'eau et a une composition définie. Les sels appartenant à chacune des catégories présentées dans le tableau V.5 sont isomorphes (cristallisent avec le même réseau).
- Le degré d'hydratation des composés est largement sous l'influence du rapport *charge / rayon* de l'ion métallique. Ainsi, les cations monovalents volumineux ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) cristallisent dans des *composés anhydres* (libres d'eau).
- Le chauffage modéré des hydrates, à pression atmosphérique ou sous pression, est fréquemment (mais pas toujours) suffisant pour éliminer l'eau de cristallisation, avec formation du composé anhydre correspondant.
- La déshydratation des hydrates a lieu avec destruction de la structure cristalline et le composé anhydre résulté est souvent amorphe.

- La déshydratation des composés hydratés colorés est souvent accompagnée d'un changement de couleur et, souvent, la couleur est entièrement perdue (voir tableau V.6). Ce changement est du au fait que dans les deux états, hydrate, respectivement composé anhydre, les ions métalliques sont différemment entourés.
- On peut réformer le hydrates par la réaction des composés anhydres avec l'eau ou / et par cristallisation des solutions aqueuses contenant les ions respectifs.

Tableau V.6.

## Couleurs de quelques sels hydratés et anhydres

Sel	Hydraté	Anhydre
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Rose	Blanc
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bleu	Blanc
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Vert	Blanc
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vert	Jaune
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Vert	Jaune
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Rose foncé	Bleu
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Rose foncé	Rose pale

On peut distinguer trois catégories d'eau de cristallisation:

- ①. Les molécules d'eau peuvent être liées *aux centres métalliques*, comme c'était dans les cations hydratés en solution aqueuse (par des *liaisons covalentes* du type donneur  $\rightarrow$  accepteur ou par des *interactions électrostatiques*); l'eau ainsi liée est nommée **eau de coordination** ou **eau cationique**.

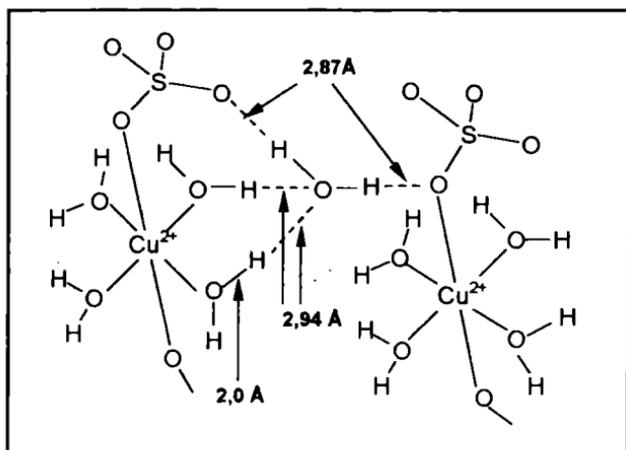
Suivant les deux interprétations de la nature des interactions  $\text{M}^{n+} \cdot \text{OH}_2$ , l'extension de l'hydratation est limitée par le nombre d'atomes d'oxygène pouvant entourer (par coordination ou assemblage compact) le cation métallique.

Ainsi, le nombre de coordination du cation métallique est décidé par le nombre de ses orbitales de valence vacantes, respectivement par le rapport des rayons  $M^{n+}/O^{2-}$ . Notons que:

- Dans la majorité des situations, le nombre total de molécules d'eau de cristallisation par unité de masse est différent du nombre des molécules d'eau cationique dans l'hydrate ou formant la première sphère d'hydratation du cation métallique en solution aqueuse.
  - Les molécules d'eau de cristallisation ne sont pas nécessairement liées, toutes, de même manière dans le composé hydraté.
- ②. Les molécules d'eau peuvent être liées dans les hydrates aux *anions*, par des liens à hydrogène; c'est l'**eau anionique**.
- ③. Les molécules d'eau peuvent simplement occuper dans la structure cristalline des positions fixes ou aléatoires; c'est l'**eau de réseau**.

Quelques exemples illustrant ces possibilités sont les suivants:

- Dans le chlorure de nickel hydraté,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , six molécules d'eau entourent, dans un arrangement octaédrique, chaque ion  $Ni^{2+}$ ; par suite, l'eau de cristallisation est entièrement de l'eau cationique et le nombre de coordination du  $Ni^{2+}$  dans l'hydrate est entièrement assuré par des molécules d'eau. Une formulation plus correcte de ce composé sera, par suite,  $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$ . Les mêmes observations sont valables pour  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ .
- Les aluns,  $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , sont des sels doubles où chaque cation est associé, dans un arrangement octaédrique, avec six molécules d'eau,  $[M^I(H_2O)_6]^+ [M^{III}(H_2O)_6]^{3+} 2(SO_4)^{2-}$ .
- Dans le pentahydrate du sulfate de cuivre (II),  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , les molécules d'eau sont différemment liées: quatre sont des molécules d'eau cationique, de coordination, la cinquième étant liée par des liaisons à hydrogène (figure V.5).



*Figure V.5.*  
Liaisons des  
molécules d'eau  
en  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Par suite, une manière plus correcte de former ce hydrate est  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})$ . Le nombre de coordination du cuivre est égal à 6. Les quatre molécules d'eau cationique sont coplanaires. Deux atomes d'oxygène provenant de deux anions sulfate différents assurent les autres deux positions de coordination autour du cation métallique. La cinquième molécule d'eau est liée, par liens à hydrogène, entre le cation hydraté et l'anion sulfate.

- Dans les vitriols ( $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), six des sept molécules d'eau appartiennent à la catégorie d'eau cationique, la septième étant de l'eau anionique, liée par des liaisons à hydrogène.
- Le nombre de coordination du calcium dans le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) est égal à huit; deux des positions sont occupées par deux atomes d'oxygène provenant de l'eau de cristallisation; les autres six sont occupées par d'atomes d'oxygène appartenant aux anions sulfate qui entourent le cation dans le réseau.
- Le chlorure de chrome (III) hydraté,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  représente un exemple d'un phénomène nommé isomérisation d'hydratation:
  - Dans l'un des isomères,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ , violet) le nombre de coordination (6) du chrome est entièrement assuré par des molécules d'eau; ainsi, l'eau de cristallisation est entièrement de l'eau cationique.

- Dans les autres deux isomères ( $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , les deux colorés en différentes nuances de vert) le nombre de coordination du chrome (toujours 6) est accompli par molécules d'eau et anions chlorure.

Ces isomères peuvent être distingués grâce à leurs couleurs différentes et à l'aide des réactions avec une solution aqueuse de nitrate d'argent: les cations  $\text{Ag}^+$  précipitent facilement les anions chlorure extérieurs et beaucoup plus difficilement les anions chlorure liés au centre métallique.

## COMPOSÉS EFFLORESCENTS, DÉLIQUESCENTS ET HYGROSCOPIQUES

- **L'efflorescence** est le phénomène durant lequel les substances exposées à l'air perdent l'eau.

Un grand nombre d'hydrates, contenant des molécules d'eau faiblement liées, ont une pression de vapeurs appréciable. Lorsque la pression de vapeurs de l'hydrate est supérieure à la pression de vapeurs de l'eau atmosphérique, l'hydrate subira efflorescence (perte d'eau) jusqu'à l'établissement d'un équilibre.

Par exemple, la pression de vapeurs de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  est, à  $25^\circ\text{C}$ , de 30,8 Torr, par comparaison à la pression de 20 Torr de l'eau atmosphérique à  $25^\circ\text{C}$  et humidité moyenne; par suite,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  est, à  $25^\circ\text{C}$ , un hydrate efflorescent.

Par perte d'eau, la structure cristalline des hydrates efflorescents est drastiquement altérée, et une poudre se forme à la surface.

- Le phénomène inverse, attrapage de l'eau de l'atmosphère est caractéristique à des composés nommés **hygroscopiques**. Le résultat d'un tel processus est parfois la formation d'un hydrate.

Les composés hygroscopiques absorbant de l'atmosphère une quantité suffisante d'eau pour se dissoudre sont nommés **déliquescents**. Des exemples de ce type sont le chlorure de calcium et l'hydroxyde de sodium.

Les composés anhydres ayant des propriétés hygroscopiques sont souvent utilisés comme agents de séchage des gazes, liquides ou solides; des exemples de ce type sont  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  ou  $\text{MgSO}_4$ .

## SOLUBILITÉ DES COMPOSÉS DES MÉTAUX

Rappelons que le sens spontané d'évolution des processus physiques et chimiques est décidé, du point de vue thermodynamique, par la différence d'énergie libre Gibbs,  $\Delta G$ ):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (V.2)$$

- Une variation  $\Delta G$  négative indique un processus spontané.
  - Une valeur  $\Delta G$  positive indique un processus évoluant spontanément dans le sens inverse.
  - Un système à l'équilibre est caractérisé par  $\Delta G = 0$ .
- La variation d'enthalpie,  $\Delta H$ , représente le bilan énergétique associé à la formation et à la destruction des liaisons.
- La variation d'entropie,  $\Delta S$ , indique l'évolution du degré global de désordre du système et est liée à l'état physique.

Autrement dit, la relation V.2 signifie *qu'un système évoluera spontanément dans le sens correspondant à l'énergie minimale et au désordre maximal*.

En conditions de température et pression constantes,  $\Delta G$  représente donc le *critère thermodynamique non-équivoque pour évaluer le caractère spontané d'un changement d'état physique ou d'un processus chimique*.

L'évolution du procès envisagé est décidée aussi par des facteurs cinétiques; généralement, la vitesse des processus physiques et chimiques dépend de la température.

La dissolution d'une substance dans un solvant peut être considérée dans les termes d'un processus réversible du type:

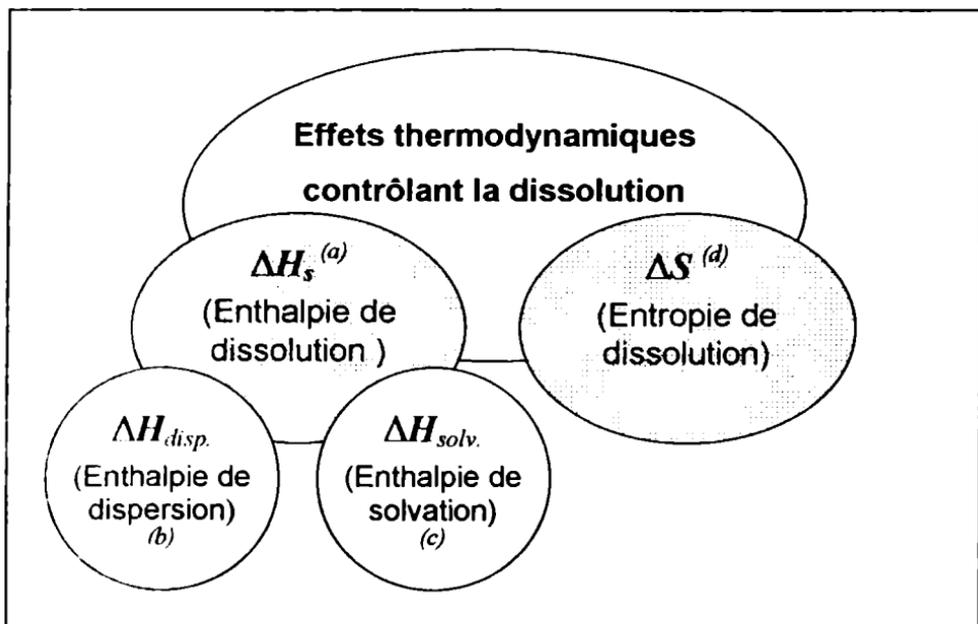


## EFFETS THERMODYNAMIQUES CONTRÔLANT LA DISSOLUTION

Ces effets sont résumés dans le schéma V.2:

### Schéma V.2.

Effets thermodynamiques contrôlant la dissolution



*Remarques:*

- (a): L'enthalpie (ou énergie ou chaleur) de dissolution,  $\Delta H_s$ , est la chaleur accompagnant le procès (V.3), pouvant être *positive* (absorption de chaleur) ou *négative* (émission de chaleur).
- (b): Par dispersion, les forces cohésives du soluté sont détruites (processus *endothermique*):
- $$|\Delta H_{disp}| = -|\Delta U| \quad (-\Delta U: \text{énergie réticulaire du soluté})$$
- (c): Par solvatation, les particules résultées par la dispersion du soluté forment des liaisons avec des molécules du solvant (processus *exothermique*); l'évaluation de la magnitude de l'effet doit tenir compte de la possibilité de formation des couches de solvatation successives.
- (d): La destruction du réseau du soluté et la dispersion de ses particules dans le solvant correspondent à une transformation du type ordre  $\rightarrow$  désordre, avec augmentation de l'entropie, donc favorable à la dissolution.

En résumant:

La dissolution d'un composé (d'un métal) aura lieu lorsque l'effet exothermique de solvatation des particules résultées par dispersion va compenser l'effet endothermique associé à la destruction de son réseau.

Analysons les facteurs décidant l'évolution des effets ci-dessus mentionnés:

### Effets enthalpiques

Une observation empirique relève que la dissolution se produit lorsque les solvants et les solutés ont des polarités similaires.

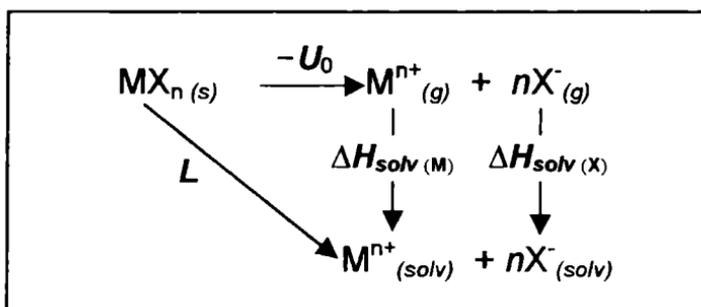
Autrement dit:

*Les composés ioniques sont solubles seulement dans des solvants polaires.*

Les effets énergétiques accompagnant la dissolution d'un composé désigné conventionnellement  $MX_n$  peuvent être représentés à l'aide d'un cycle Haber-Born (schéma V.3):

Schéma V.3.

Énergies impliquées dans la dissolution d'un sel métallique



- $U_0$ : Énergie réticulaire des cristaux  $MX_n$   
( $U_0$ : négative,  $\Delta H_{\text{disp}} = -U_0$ : positive)
- $\Delta H_{\text{solv}}$ : Énergies dégagées (négatives) à la solvation des ions gazeux positifs ( $M^{n+}$ ) et négatifs ( $X^-$ )
- $L$ : Chaleur (enthalpie) de dissolution observée à dilution infinie

$$L = -U_0 + (\Delta H_{\text{solv}}(M) + \Delta H_{\text{solv}}(X)) \quad (V.4)$$

L'enthalpie de solution peut être positive ou négative, dépendant de la magnitude relative de l'énergie réticulaire et des enthalpies de solvation.

Généralement, la solubilité est favorisée par des enthalpies de solvation élevées et par des énergies réticulaires basses.

### □ Effets des charges et des tailles ioniques

• L'équation V.5 résume l'effet des facteurs *charge* et *taille ionique* sur les **énergies réticulaires**  $U_0$  ( $d_0$ : distance séparant les ions voisins dans le réseau à l'équilibre des forces attractives et répulsives;  $Z_+$ ,  $Z_-$ : charges des ions;  $A$ : constante de Madelung, caractéristique au type de réseau):

$$U_0 = \frac{NAe^2Z_+Z_-}{d_0} \left[1 - 1/n\right] \quad (V.5)$$

• L'**enthalpie de solvation** d'un ion est donnée par l'équation V.6 ( $Z$ : charge de l'ion,  $r$ : rayon de l'ion,  $\epsilon$ : constante diélectrique du solvant):

$$H_{\text{solv}} = \frac{Z^2}{2r} \left[1 - 1/\epsilon\right] \quad (V.6)$$

L'interprétation des relations V.5 et V.6 conduit aux conclusions suivantes:

➤ Les deux effets enthalpiques (énergie réticulaire et enthalpies de solvation) sont en relation de proportionnalité inverse avec les tailles des ions.

Autrement dit, les tailles ioniques petites, le même temps:

- Défavorisent la dissolution (par augmentation de l'énergie réticulaire);
- Favorisent la dissolution (par augmentation des enthalpies de solvation).

En somme, l'énergie réticulaire est affectée de plus que les enthalpies de solvation par les tailles ioniques et, usuellement, la solubilité des sels augmente avec l'augmentation des tailles ioniques.

Observons également que les composés formés de cations et anions similaires du point de vue de la taille ont généralement des énergies réticulaires élevées.

- L'effet des charges ioniques est, en général, considérablement plus important que l'effet des tailles.

Cet effet est aussi contradictoire: les charges ioniques élevées augmentent l'énergie réticulaire (facteur défavorisant la solubilité) et, le même temps, augmentent les enthalpies de solvation des ions (facteur favorisant la solubilité).

La tendance d'ensemble des effets ci-dessus peut être résumée comme ce suit:

À l'augmentation des charges ioniques dans une série de composés, l'énergie réticulaire augmente de plus que l'enthalpie de solvation.

- Les bons solvants pour les composés ioniques doivent avoir des constantes diélectriques élevées.

Une constante diélectrique élevée d'un solvant est associée à sa propriété de diminuer les forces d'attraction entre ions, en empêchant (ou limitant) ainsi leur association en solution. Par exemple, étant donné que la constante diélectrique de l'eau est (à 25<sup>0</sup>C) 78,54, en résulte que les forces attractives entre les ions présents en solution aqueuse sont de 78,54 fois plus faibles que dans le vide.

### □ Effets de polarisation

- Le pouvoir polarisant des cations et la polarisabilité des anions décident la polarité des composés (voir les séquences antérieures), et, par suite, la compatibilité avec les solvants polaires.

*Exceptant les solvants facilement polarisables, la solubilité des composés ioniques formés de cations fortement polarisants et d'anions facilement polarisables, est faible.*

- Les forces attractives entre ions et molécules sont plutôt faibles, exceptant les molécules fortement dipolaires et / ou facilement polarisables.

*Un moment de dipôle élevé des molécules du solvant aura comme conséquence des interactions d'attraction fortes avec les ions du soluté et, par suite, des enthalpies de solvation élevées, favorisant la dissolution.*

Du point de vue pratique, le problème à résoudre est souvent le choix du solvant optimal pour un composé donné.

Par exemple:

➤ *L'eau* est, pour les composés ioniques, un solvant meilleur que d'autres solvants ayant une constante diélectrique élevée, en raison de sa capacité de former des liaisons à hydrogène.

D'autre côté, les sels des cations fortement polarisants, tels que  $\text{CuCl}$  ou  $\text{AgCl}$ , sont usuellement moins solubles en eau que les sels correspondants des alcalins.

➤ *L'acide fluorhydrique*,  $\text{HF}$ , en dépit des valeurs élevées de son moment de dipôle et de la constante diélectrique, est, pour les sels, un solvant moins efficace que l'eau; la raison est sa basicité beaucoup plus faible que celle de l'eau, et, par suite, sa capacité beaucoup plus faible d'agir comme donneur d'électrons dans le processus de solvation.

➤ *L'ammoniaque* a un moment de dipôle plus bas que l'eau mais il est plus polarisable et plus basique; par suite:

- L'ammoniaque est un solvant moins efficace que l'eau pour les composés ayant un caractère ionique très marqué.
- L'ammoniaque est un solvant meilleur que l'eau pour les sels des cations fortement polarisants et / ou des anions facilement polarisables.
- La solubilité des halogénures d'argent en ammoniaque liquide augmente avec l'augmentation de la taille (et de la polarisabilité) des anions, pendant que, pour la même série de composés, l'ordre de la solubilité en eau est renversée.

## Effets entropiques

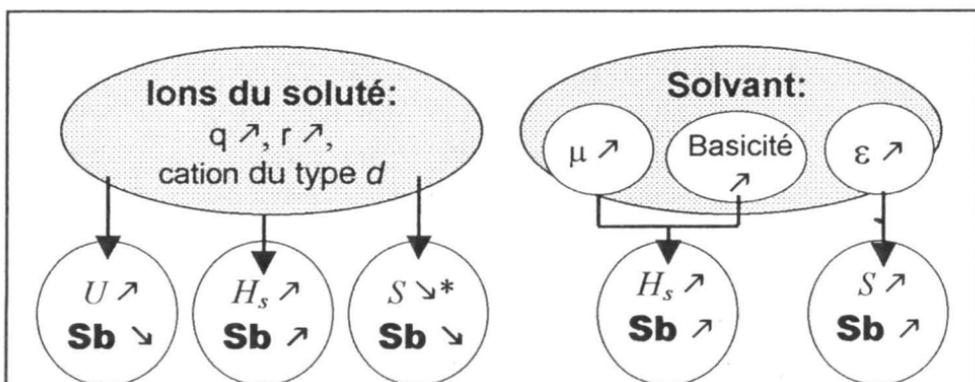
On a déjà mentionné que la variation d'entropie accompagnant la dissolution est favorable à la dissolution, elle pouvant même compenser des effets enthalpiques globales défavorables. Signalons certains phénomènes diminuant l'effet entropique, respectivement le degré de désordre dans la solution:

- L'orientation des molécules de solvant autour des ions solvatés
- Une certaine association, en solution, des ions solvatés

Le schéma V.4 résume tous les effets thermodynamiques discutés:

### *Schéma V.4*

Propriétés des ions du soluté et (des molécules) du solvant contrôlant la solubilité (**Sb**); ↗: augmentation; ↘: diminution



$q$ : charge;  $r$ : taille des ions du soluté;

$\mu$ : moment de dipôle;  $\epsilon$ : constante diélectrique du solvant;

$U$ : énergie réticulaire;  $H_{solV}$ : enthalpies de solvation;  $S$ : entropie;

\*: Favorise l'association des ions en solution (effet mineur)

- Les effets de charge dépassent les effets de taille
- $U$ : plus affectée que  $H_{solV}$  par les effets de charge et de taille

## Évaluation de la solubilité

Du point de vue *quantitatif*, la solubilité est exprimée par l'équation V.7:

$$\text{Solubilité} = \text{grammes soluté} / 100 \text{ grammes solvant à } 25^{\circ}\text{C} \quad (V.7)$$

### Remarques:

- La relation V.7 indique la quantité de composé (soluté) qui sera dissolue dans le volume d'eau indiqué avec formation d'une solution saturée.
- La relation V.7 met aussi en évidence le fait que la solubilité d'un composé donné dépend de la température.

Comme le schéma V.4 le relève, les prédictions théoriques sur la solubilité d'un composé à partir des propriétés connues (du soluté et du solvant) sont souvent ambiguës, étant donné qu'une caractéristique unique de l'un des deux partenaires peut avoir des effets opposés sur les différents facteurs thermodynamiques décidant la solubilité.

Certaines tendances de la solubilité des catégories les plus communes des composés des métaux, établies par observation expérimentale, sont présentées dans le schéma V.5. Concernant ces tendances, les suivantes observations sont absolument nécessaires:

- *Aucun composé n'est totalement insoluble.*  
Dans le langage usuel, la désignation "*insoluble*" indique une solubilité inférieure à 0,1 mole soluté / 100 g eau (à 25°C).
- On désigne comme "*solubles*" les composés ayant une solubilité égale ou supérieure à 1 mole soluté / 100 g eau (à 25°C).
- On considère qu'un composé présente une solubilité modérée en eau lorsque sa solubilité (en eau) à 25°C, range dans l'intervalle 0,1 - 1mol soluté / 100g eau.

Schéma V.5.

Tendances de la solubilité en eau (à 25°C) de certaines catégories communes de composés des métaux, désignées MX

<b>GÉNÉRALEMENT SOLUBLES</b>	<i>Exceptions: insolubles (a) ou solubilité modérée (b)</i>
M: $\text{Na}^+$ - $\text{Cs}^+$ et $\text{NH}_4^+$ X: tous anions	-
X: $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ $\text{I}^-$ M: tous métaux	a) M: $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ (*), $\text{Hg}_2^{2+}$ a) X: $\text{I}^-$ , M: métaux lourds b) $\text{HgBr}_2$
X: $\text{SO}_4^{2-}$ M: tous métaux	a) M: $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ b) M: $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$
X: $\text{NO}_3^-$ et $\text{NO}_2^-$ M: tous métaux	b) $\text{AgNO}_2$
X: $\text{ClO}_3^-$ , $\text{ClO}_4^-$ et $\text{MnO}_4^-$ M: tous métaux	b) $\text{KClO}_4$
X: $\text{CH}_3\text{COO}^-$ M: tous métaux	b) $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$
<b>GÉNÉRALEMENT INSOLUBLES</b>	<i>Exceptions: solubles (a) ou solubilité modérée (b)</i>
X: $\text{S}^{2-}$ M: tous métaux	a) M: $\text{Na}^+$ - $\text{Cs}^+$ et $\text{NH}_4^+$
X: $\text{O}^{2-}$ , $\text{OH}^-$ M: tous métaux	a) M: $\text{Na}^+$ - $\text{Cs}^+$ b) M: $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$
X: $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{2-}$ , $\text{CN}^-$ , $\text{SO}_3^{2-}$ M: tous métaux	a) M: $\text{Na}^+$ - $\text{Cs}^+$ et $\text{NH}_4^+$

\*:  $\text{PbCl}_2$  est soluble en eau bouillante

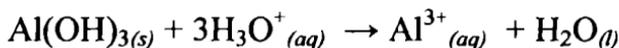
## AUTRES FACTEURS CONTRÔLANT LA DISSOLUTION DES COMPOSÉS DES MÉTAUX

À côté des particularités des solutés et des solvants, la solubilité des composés des métaux est sous l'influence d'une série de facteurs supplémentaires, tels que le pH du milieu, la présence des agents complexants ou la température.

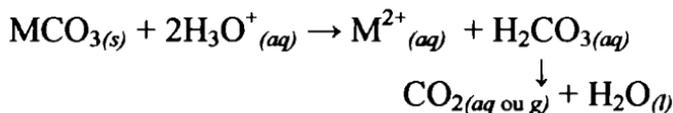
### Influence du pH

La solubilité des composés contenant des anions basiques (tels que  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) est largement pH - dépendante. Les anions basiques présents en solution engagent avec l'eau (acide de Brønsted) des réactions acido-basiques avec formation des acides conjugués faiblement ionisés (respectivement  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HS}$  et  $\text{H}_2\text{S}$ ).

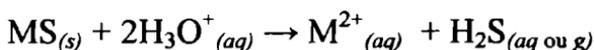
- Pratiquement tous les *hydroxydes métalliques* basiques ou amphotères insolubles ou faiblement solubles en eau à pH neutre, seront dissous facilement en solutions aqueuses fortement acides; par exemple:



- Les carbonates métalliques insolubles en eau sont dissolus aussi dans des solutions acides, même dans des solutions des acides faibles tel que l'acide acétique:



- Les sulfures métalliques ayant un produit de solubilité relativement élevé (par exemple  $\text{MnS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) sont facilement solubles en solutions contenant d'acide chlorhydrique, en raison de la formation de l'acide faiblement ionisé et volatil  $\text{H}_2\text{S}$ :

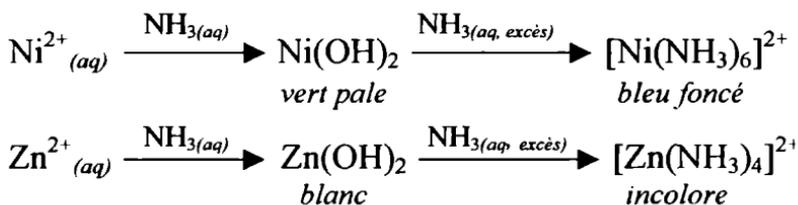


Ces sulfures ne précipiteront pas en solutions acides en raison de la présence des protons (hydratés), qui empêchent l'ionisation de  $H_2S$  et maintiennent une concentration trop basse des ions  $S^{2-}$  dans la solution.

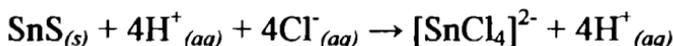
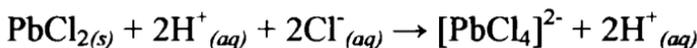
## Influence des agents complexants

La formation et la dissolution des précipités sont souvent contrôlées par la formation d'ions complexes. Par exemple:

- Les réactions très distinctes des ions  $Ni^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  avec l'ammoniaque dépendent de la concentration de celui-ci dans la solution: en excès d'ammoniaque, les hydroxydes premièrement précipités seront dissous avec formation d'amines complexes:



- La formation des ions complexes (hydroxo-complexes) est aussi à l'origine de la dissolution, en solutions basiques, de tous les hydroxydes amphotères.
- Certains sels peu solubles en eau sont dissolus par l'acide chlorhydrique, en raison de la formation d'halogénures complexes:



## Influence de la température

L'influence de la température sur la solubilité des composés est très diverse et peut être représentée, graphiquement, par des *courbes de solubilité* (grammes soluté / 100 grammes eau versus température).

En pratique on rencontre trois catégories de situations (voir figure V.5):

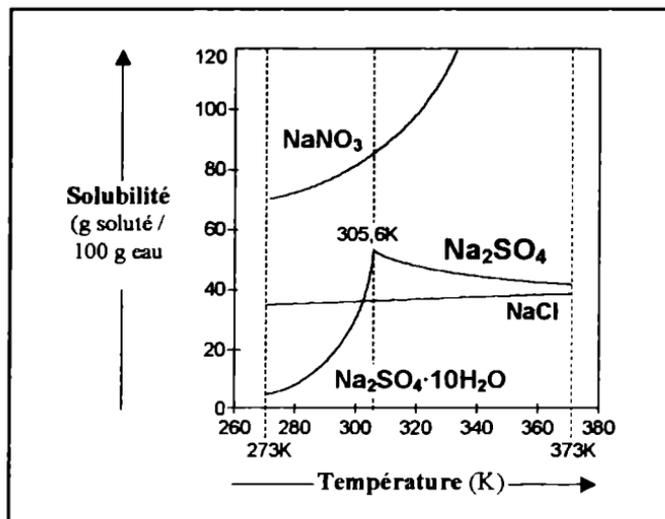


Figure V.5.  
Différents types  
de courbes de  
solubilité

- Dans leur majorité, les courbes de solubilité ont un *gradient positif* (pente ascendante).

Cette évolution, correspondant à une augmentation de la solubilité à l'augmentation de la température, indique une *enthalpie de dissolution positive*, c'est-à-dire que la magnitude (la valeur absolue) de l'*enthalpie de solvation* doit être légèrement inférieure à la magnitude de l'*énergie réticulaire* des composés respectifs.

- Pour une catégorie plus limitée de composés des métaux, les courbes de solubilité ont une *pente descendante* (gradient négatif, la solubilité diminuant à l'élévation de la température).

Des exemples de ce type sont  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  au dessus de  $305,6\text{K}$ . Dans ces situations, l'*enthalpie de solvation* est légèrement supérieure (en valeurs absolues) à l'*énergie réticulaire* des composés, ce qui correspond à une *enthalpie de dissolution négative*.

Une pente négative de la courbe de solubilité doit être associée aussi à une *variation négative de l'entropie avec l'élévation de la température*, s'opposant à la dissolution.

Étant donné que la désintégration des cristaux augmente le désordre (l'entropie augmente), une variation négative de l'entropie doit être interprétée dans les termes de *l'entropie d'hydratation*, dans le sens qu'une hydratation augmentée des ions, limitant leurs mouvement, détermine des arrangements plus ordonnés. Une telle augmentation de l'hydratation n'est pas possible lorsque les ions sont déjà fortement hydratés dans les composés solides; dans ces situations, la dissolution peut seulement augmenter le désordre.

L'évolution des deux formes du sulfate de sodium, anhydre et decahydrate, est un bon exemple pour la discussion ci-dessus (voir figure V.5): Le gradient de la courbe de solubilité est positif pour le decahydrate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) et négatif pour le sulfate anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) au dessus de 305,6K.

- Une catégorie limitée de composés présente une *variation très faible de la solubilité avec la température*, la courbe de solubilité ayant une *pente presque nulle*.

C'est le cas des composés pour lesquels *l'enthalpie de dissolution est très proche de zéro* (par exemple le chlorure de sodium).

L'analyse des facteurs décidant l'évolution de la solubilité permet la formulation d'une **conclusion** applicable dans des situations beaucoup plus diverses:

La tendance d'évolution d'une propriété quelconque dans une série de composés ne doit pas être prédite ou interprétée seulement à partir de la variation de l'une des caractéristiques des atomes, ions ou molécules impliquées: toute propriété est la conséquence de plusieurs facteurs, pouvant concourir dans une manière complexe et contradictoire.

## COULEUR ET PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES COMPOSÉS DES MÉTAUX

Par opposition aux composés contenant seulement des métaux représentatifs du block *s* (diamagnétiques, blancs ou incolores), les composés des métaux de transition sont, dans leur grande majorité, colorés et paramagnétiques.

### ORIGINE DE LA COULEUR ET DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

**La couleur** des composés des métaux est attribuable le plus fréquemment (mai pas exclusivement) à l'implication des électrons de valence des métaux dans des *transitions électroniques*:

- *Transitions des électrons du métal entre des niveaux énergétiques propres*

Un composé quelconque irradié avec de la lumière blanche (contenant toutes les fréquences du domaine visible) absorbera seulement les radiations dont l'énergie ( $E = h\nu$ ) correspond à l'énergie nécessaire pour provoquer la promotion de ses électrons périphériques dans des niveaux énergétiques supérieurs; les fréquences correspondantes aux radiations absorbées manqueront de la radiation rencontrant le composé et celui-ci apparaîtra coloré.

➤ L'énergie nécessaire pour la promotion des électrons des orbitales *d* (notamment électrons célibataires) est similaire à l'énergie des radiations du domaine visible; par suite, les composés des métaux du block *d* sont souvent colorés.

➤ L'énergie des radiations du domaine visible est généralement insuffisante pour exciter les électrons *s* et *p*; par suite, les composés des métaux représentatifs sont le plus fréquemment blancs.

- **Transitions de transfert de charge entre une orbitale du métal et une orbitale de son partenaire**

Ces transitions ont comme résultat des couleurs plus intenses que celles ayant à l'origine des transitions  $d-d$ .

Un exemple bien connu est celui de l'anion permanganate,  $\text{MnO}_4^-$ ; le degré d'oxydation du manganèse étant +VII (avec une densité électronique extrêmement si faible dans les orbitales  $3d$  qu'il peut être associé à une structure électronique  $3d^0$ ), la couleur violète intense n'est pas le résultat des transitions  $d-d$  mais des transitions de transfert de charge  $\text{O} \rightarrow \text{Mn}$ .

**Le paramagnétisme** est généralement attribué à la présence des électrons célibataires.

## FACTEURS DÉCIDANT LA COULEUR ET LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

En ensemble, ces deux catégories de propriétés des composés des métaux sont sous l'influence des facteurs suivants:

- Configuration électronique du métal (y compris nombre d'électrons célibataires et écart énergétique des sous-couches)
- Nature et arrangement des groupements attachés au centre métallique

C'est bien connu qu'un *métal* peut former des composés (y compris ions en solution) très différentes du point de vue couleur et susceptibilité magnétique.

- Ces différences sont parfois attribuables aux différents degrés d'oxydation du métal ( $\text{FeO}$ : vert foncé;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : rougeâtre).
- Dans le cas des composés contenant le métal dans le même degré d'oxydation, les différences des couleurs et des propriétés magnétiques sont dues aux effets des différents groupements attachés (ligands) sur la distribution électronique autour des centres métalliques.

Remarques:

- Dans leurs composés "simples" à l'état solide autant qu'en solution, les ions métalliques présentent généralement des nombres de coordination plus grands que leur valence usuelle.
- Les structures des composés ioniques binaires correspondent généralement à des arrangements compacts des anions, les cations métalliques occupant (partiellement ou complètement) les sites tétraédriques (*T*) et / ou octaédriques (*O*) que les anions délimitent. Les anions entourant un ion métallique peuvent être considérés des *ligands*.
- Rappelons qu'un ligand si commun que sa présence est souvent oubliée est l'eau: les ions métalliques en solutions aqueuses sont, en fait, des *aqua-complexes*, par exemple  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  etc.). Dans les espèces ioniques hydratées, le nombre de coordination des cations métalliques est le plus fréquemment 4 ou 6, correspondant à des arrangements tétraédriques (ou carrés), respectivement octaédriques des molécules d'eau autour des ions métalliques.

Analysons quelques exemples bien connus de la pratique:

- Le chlorure anhydre de nickel (II),  $\text{NiCl}_2$  est jaune, pendant que l'hydrate correspondant,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et l'ion métallique en solution aqueuse,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , sont verts.

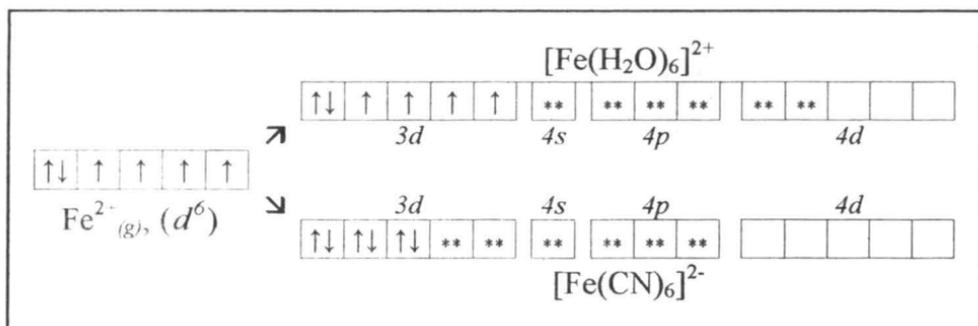
À l'origine de cette différence de couleurs est le voisinage différent des ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans les deux situations: anions chlorure, respectivement atomes d'oxygène des molécules d'eau; comme on verra dans ce qui suit, les deux catégories de ligands ont des effets différents sur la distribution électronique autour des centres  $\text{Ni}^{2+}$ .

- L'ion  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  est vert et paramagnétique, sa susceptibilité magnétique correspondant à quatre électrons célibataires, pendant que l'ion hexacyanoferrate,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$  est jaune et diamagnétique.

Le magnétisme différent de ces deux ions complexes du  $\text{Fe}^{2+}$  (structure électronique  $[\text{Ar}]3d^6$ ) peut être interprété comme ce suit:

> La susceptibilité magnétique correspondant à quatre électrons célibataires de l'espèce  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  est en accord avec la distribution électronique "normale" des six électrons occupant les cinq orbitales de valence  $3d$  (voir figure V.6); en résulte que les liaisons  $\text{Fe}^{2+} - \text{OH}_2$  sont la conséquence de l'occupation des orbitales vacantes  $4s$ ,  $4p$  et, partiellement,  $4d$  de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  avec des paires non-liantes des atomes d'oxygène. Les orbitales  $d$  impliquées étant "extérieurs" (par rapport à la couche de valence), l'interaction  $\text{Fe}^{2+} - \text{OH}_2$  peut être considérée comme prédominant électrostatique.

> Le diamagnétisme de l'espèce  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$  indique l'absence des électrons célibataires dans les niveaux de valence de  $\text{Fe}^{2+}$  (les six électrons étant tous couplés). C'est une distribution électronique en apparent désaccord avec les règles de Hund et Pauli et qui peut être interprétée seulement dans les termes d'une *redistribution imposée par les ligands*. Comme conséquence, les paires non-liantes des ligands vont occuper exclusivement des orbitales vacantes appartenant au niveau de valence de l'ion métallique ( $3d$ ,  $4s$ ,  $4p$ ) et la liaison  $\text{Fe}^{2+} - \text{CN}^-$  peut être considérée comme prédominant covalente, du type donneur  $\rightarrow$  accepteur.



*Figure V.6.*

Liaisons dans les ions complexes  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  et  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$   
 (↑: électrons de valence de  $\text{Fe}^{2+}$  ; \*\*: paires d'électrons des ligands)

L'influence de la nature et des arrangement des ligands sur la distribution électronique autour des centres métalliques (représentant l'une des raisons des différences en couleurs et propriétés magnétiques de leurs composés) a été interprétée par le Modèle du Champ Cristallin.

Dans les termes de ce modèle les interactions entre les ions métalliques (positifs) et les ligands (anions ou molécules polaires) sont considérées *exclusivement électrostatiques*.

- Les cinq orbitales de valence du type  $d$ , dégénérées dans les ions métalliques isolés, représentent des régions de charge négative.
- Pour deux de ces orbitales ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) la densité électronique est distribuée *au long* des axes  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ; pour les autre trois ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) la densité électronique est distribuée *entre* les axes (figure V.7).

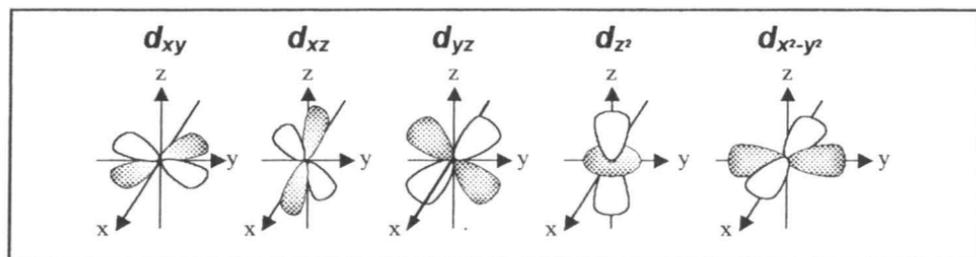


Figure V.7. Orientation des orbitales  $d$

➤ Étant donné que *les charges de même signe se repoussent mutuellement*, l'association des ligands aux ions métalliques (les paires électroniques des ligands occupant des orbitales vacantes des ions métalliques) se produit avec *augmentation de l'énergie potentielle du système*, traduite par une augmentation de l'énergie des orbitales de valence du métal.

➤ Dans un *arrangement hypothétique parfaitement symétrique* (sphérique, sans directions préférées) des ligands autour du centre métallique, les cinq orbitales du type  $d$  resteront *dégénérées* (leurs énergie augmentera de manière égale).

➤ *L'arrangement réel* des ligands autour d'un ion métallique n'est jamais sphérique: les ligands suivront certaines directions particulières par rapport aux axes  $x$ ,  $y$ ,  $z$  ayant le noyau métallique à l'origine.

Par conséquent, les ligands seront plus proches d'une partie des orbitales  $d$  du métal et plus éloignés du reste. Les orbitales  $d$  les plus approchées subiront une répulsion plus forte et leur énergie sera plus élevée que l'énergie des orbitales  $d$  les plus éloignées. Par ce mécanisme d'interaction d'intensité différente, les orbitales  $d$  soumises à l'interaction avec le champ des ligands formeront *au moins deux niveaux énergétiques différents*. Par exemple:

- Dans un arrangement *octaédrique* des ligands autour de l'ion métallique, les six ligands sont situés *sur* les directions  $\pm$  des axes  $x$ ,  $y$ ,  $z$  ayant l'ion métallique à l'origine; étant donné que c'est justement l'orientation des orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , ces deux orbitales auront une énergie plus élevée que les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , orientées *entre* les axes  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

- Dans un arrangement *tétraédrique*, les quatre ligands sont plus proches des orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , dont l'énergie sera supérieure à l'énergie des orbitales plus éloignées,  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ .

➤ Dans les deux arrangements ci-dessus mentionnés, les orbitales  $d$  de l'ion métallique soumis au champ des ligands forment *deux niveaux énergétiques différents*. Leur *séparation énergétique* (notée  $\Delta$  ou  $10Dq$ ) a des conséquences directes sur les propriétés des composés correspondants:

- L'écart énergétique entre les *deux niveaux  $d$*  fait possibles les *transitions électroniques  $d-d$* , représentant l'origine de la couleur de nombreux composés des métaux de transition.

- Dans l'acception d'une séparation énergétique significative, la *répartition des électrons sera différente*: le niveau  $d$  le plus bas sera occupé le plus complètement que possible avant l'occupation du niveau  $d$  le plus élevé; ça se traduit dans le *nombre d'électrons restés célibataires*, donc dans le *paramagnétisme* des composés.

➤ L'écart énergétique ( $\Delta$ ) entre les deux sets d'orbitales  $d$ , issu par séparation en champ cristallin, dépend du type d'arrangement géométrique des ligands et de leur nature chimique.

Revenant à l'exemple de la paire  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  -  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$  (où l'arrangement des ligands autour des ions  $\text{Fe}^{2+}$  est le même, octaédrique), on peut conclure que les ligands  $\text{CN}^-$  ont la capacité de provoquer un écart énergétique (des deux sets d'orbitales  $3d$  des ions  $\text{Fe}^{2+}$ ) plus marqué que celui provoqué par les ligands  $\text{H}_2\text{O}$ . Autrement dit:

- *Le champ des ligands CN est plus fort que le champ des ligands H<sub>2</sub>O.*
- *Les ligands CN seulement ont la capacité de provoquer une redistribution électronique dans les orbitales 3d, ayant comme résultat le *couplage maximal des électrons*, respectivement un *spin total minimal* (bas).*

➤ Sur bases expérimentales, ont été établis des ordres des intensités des champs que les ligands développent autour des ions métalliques, nommés *séries spectrochimiques des ligands*, suivant l'ordre croissant de la capacité des ligands de générer des composés de *spin bas*:

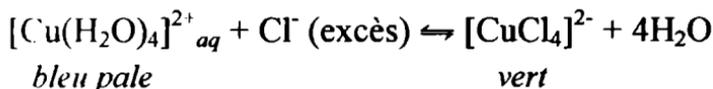
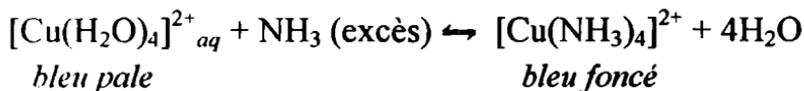


On retrouve les observations déjà faites à l'égard des ions  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  et  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ :  $\text{H}_2\text{O}$  est un ligand de *champ plus faible* (*spin élevé*) que les ions  $\text{CN}^-$ , qui sont des *ligands de champ fort* (*spin bas*).

#### Remarques:

• Généralement, les ligands forts remplacent les ligands plus faibles, avec formation d'un complexe plus stable. Les *réactions en solution aqueuse* sont, en fait, des *substitutions des ligands H<sub>2</sub>O avec des ligands plus forts*.

Par exemple:



Ces substitutions impliquent une série d'étapes; dans chacune, un nouveau ligand remplace une molécule d'eau. Les réactions sont réversibles, la dilution avec l'eau provoquant le retour aux ions métalliques hydratés.

Des complexes plus stables sont obtenus avec des ligands pouvant satisfaire plus d'une position de coordination autour du centre métallique (des *ligands poly-dentés* ou *chélates*).

- Les composés solides avec des ligands volatils sont peu stables à température élevée; c'est à l'origine de la déshydratation des hydrates avec formation des composés anhydres correspondants.

## TENDANCES GÉNÉRALES

### DE QUELQUES CATÉGORIES COMMUNES DE COMPOSÉS BINAIRES DES MÉTAUX

Parmi les composés dits "simples" des métaux, certaines catégories de *composés binaires* sont exceptionnellement communes et leurs particularités suivent des tendances assez systématiques. C'est le cas des *hydrures*, des *oxydes* et des *halogénures*. En effet, tous les métaux forment chacune de cette catégorie de composés.

Dans ce qui suit, seront discutés seulement les aspects de généralité de chacune des catégories ci-dessous. Leurs particularités feront l'objet des discussions suivantes, traitant les métaux et leurs composés suivant l'appartenance des métaux à certains blocs.

## HYDRURES DES MÉTAUX

Les *composés formés avec l'hydrogène*, dénommés **hydrures**, suscitent un intérêt considérable, justifié à la fois par des raisons théoriques (élucidation de leurs structures, très diverses) et pratiques (utilisation en synthèse ou pour le stockage de l'hydrogène, par exemple).

Les *propriétés spécifiques* de cette catégorie de composés sont déterminées notamment par les *particularités de la structure électronique* et, d'ici, par le *comportement de l'hydrogène*, ( $H, 1s^1$ ) qui n'appartient, en fait, à aucun groupe:

- L'hydrogène peut *perdre un électron* pour donner le *cation  $H^+$*  ( $1s^0$ ) qui, sauf à l'état gazeux, est toujours associé ( $H_3O^+$ ,  $NH_4^+$ ).
- Par *capture d'un électron*, l'hydrogène forme l'*anion hydrure*,  $H^-$  ( $1s^2$ ).
- Il peut participer à des *liaisons covalentes  $\sigma$* , à deux ou plusieurs centres; sa structure électronique (une seule orbitale atomique) le rend *inapte d'agir comme donneur ou accepteur  $\pi$* .

La **classification** des hydrures des métaux, suivant la *nature chimique des liaisons*, peut avoir comme *critère théorique la différence d'électronégativité* (l'électronégativité de l'hydrogène dans l'échelle de Pauling: 2,2). Suivant ce critère, les hydrures des métaux sont répartis entre les *catégories* suivantes:

- **Hydrures essentiellement ioniques**, formés avec les métaux ayant l'électronégativité *d'environ 1* (notamment du *bloc s*).
- **Hydrures essentiellement covalents**, formés avec les métaux ayant l'électronégativité *supérieure à 1,6* (Be, Al et les métaux du *bloc p* situés après les trois séries de transition).
- **Hydrures d'insertion**, formés par des *liaisons essentiellement métalliques*, notamment avec des métaux des blocs *d* et *f*, ayant l'électronégativité comprise dans l'intervalle 1 - 1,6.

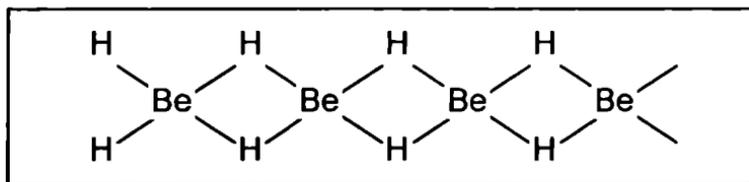
La distinction entre les catégories *ionique* - *covalent* est assez arbitraire, sauf pour les extrêmes:

- Dans les hydrures des métaux très électropositifs des groupes 1 et 2 (exceptant le béryllium), le transfert électronique ( $M \rightarrow H$ ) est notable et la charge partielle sur l'hydrogène est voisine à -1. Ces hydrures sont *ioniques*; à l'état solide on peut admettre l'existence des anions *hydrure*,  $H^-$  (très peu polarisables) placés dans les sites délimités par les cations  $M^+$ , respectivement  $M^{2+}$ , dans leurs arrangements compacts - cubique ( $M^+$ ) ou hexagonal ( $M^{2+}$ ).

- Le transfert électronique a *tendance* à avoir lieu en sens inverse ( $H \rightarrow M$ ) pour les des métaux les plus électronégatifs, situés dans les groupes 14 et 15. Toutefois, dans ces situations, le transfert est seulement *partial* et la charge partielle positive portée par l'hydrogène est assez faible, en raison de la forte énergie d'ionisation de l'hydrogène (1312 kJ/mole) et du caractère fortement polarisant du cation  $H^+$  (d'environ  $10^5$  moins volumineux que les cations usuels). Les liens (respectivement les hydrures correspondants) sont donc *covalents*,  $M^{\delta-} - H^{\delta+}$ , avec un caractère *ionique plus ou moins marqué*.

Entre ces deux catégories extrêmes sont situées autres catégories d'hydrures binaires des métaux:

- Les hydrures des métaux du groupe 13 ont une nature intermédiaire, *ionique-covalente*, avec des structures polymères,  $(MH_3)_x$ . Le zinc et le cadmium forment aussi des hydrures polymères,  $(MH_2)_x$ . Le béryllium forme un *hydrure polymère en chaînes*, avec *déficience électronique* (figure V.8).



**Figure V.8.** Chaînes polymères dans l'hydrure de béryllium

• Les métaux de transition typiques (groupes 4 -11) et certains métaux de transition profonde, *4f* et *5f* forment des *hydrures d'insertion*, souvent non-stœchiométriques, avec les forces cohésives intermédiaires entre des liaisons métalliques et ioniques.

**Les propriétés** les plus importantes des hydrures des métaux peuvent être résumées comme ce suit:

• Les **hydrures ioniques** sont des *agents réducteurs forts*; ils réduisent l'eau même à froid, l'ion hydrure étant un réducteur plus fort que l'eau (voir schéma V.9).

Schéma V.9.

Comportement de l'anion hydrure en présence de l'eau

Réaction globale: $\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2(\text{g})\uparrow$	
Demi-réactions:	
<b>H<sup>-</sup>: base (Brønsted) forte:</b> couple acide / base conjuguée: $\text{H}_2\text{O} / \text{H}^-$	<b>H<sup>-</sup>: réducteur fort:</b> couple oxydant / réducteur: $\text{H}_2 / \text{H}^-$ ; $\varepsilon^0 = -2,25\text{V}$
$\begin{cases} \text{H}^- + \text{H}^+(0) \rightarrow \text{H}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+(0) \end{cases}$	$\begin{cases} \text{H}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + e^-(0) \\ \text{H}_2\text{O} + e^-(0) \rightarrow \text{OH}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2 \end{cases}$

• Les **hydrures covalents** sont généralement des composés volatils, avec une faible stabilité thermique et en eau.

• L'incorporation de l'hydrogène dans les **hydrures interstitiels** est réversible; cette propriété est utilisée pour la purification et le stockage de l'hydrogène.

En addition aux hydrures binaires, les métaux représentatifs forment des **hydrures complexes**; le type le plus commun est  $\text{M}^I[\text{M}^{III}\text{H}_4]$ , où  $\text{M}^I$  est un alcalin et  $\text{M}^{III}$  peut être un élément du groupe 13 (B, Al, Ga, In). Les hydrures complexes sont aussi des réducteurs très forts, et, de plus, très sélectifs.

## OXYDES DES MÉTAUX

Tous les métaux forment des oxydes, pour la plupart (avec l'exception des oxydes des métaux nobles) par réaction directe, à des températures dépendant de la nature du métal.

La tendance de l'oxygène ( $[\text{He}]2s^22p^4$ ) à compléter son octet peut être accomplie par plusieurs voies:

- capture de deux électrons, avec formation de l'ion  $\text{O}^{2-}$ ;
- formation de deux liaisons covalentes ( $\sigma$ ),  $-\text{O}-$ ;
- formation d'une liaison double ( $\sigma$ ,  $\pi$ ),  $\text{O}=\text{}$ , y compris du type *donneur-accepteur*;
- formation de liaisons multiples délocalisées;
- formation de l'ion hydroxyle,  $\text{OH}^-$ .

Les composés binaires contenant l'anion  $\text{O}^{2-}$  ou l'oxygène dans l'état d'oxydation  $-II$  sont nommés *oxydes normaux*. Les autres espèces ioniques que l'oxygène peut former -  $\text{O}_2^{2-}$  (peroxyde), respectivement  $\text{O}_2^-$  (super oxyde) sont présentes dans des composés oxydiques correspondants (peroxydes et super-oxydes).

La formation des ions  $\text{O}^{2-}$  présents dans les oxydes normaux (les plus fréquents) est assez fortement *endothermique*. Par suite, la formation des oxydes exige des *énergies réticulaires assez élevées*.

Les énergies standard de formation des oxydes ont généralement des valeurs négatives élevées.

Tous les métaux forment au moins un oxyde normal (avec énergie de formation négative). Pour des rapports *charges / rayons voisines*, les *enthalpies de formation des oxydes des métaux du type s* sont beaucoup *plus basses* que celles des oxydes des métaux du type *d*.

Du point de vue de la stabilité, les oxydes normaux (comme ensemble) sont dépassés seulement par le fluorures.

Un métal donné peut former, théoriquement, des oxydes correspondant à chacun de ses états d'oxydation positifs. Par exemple, vanadium forme des oxydes  $V^V_2O_5$ ,  $V^{IV}O_2$ ,  $V^{III}_2O_3$ ,  $V^{II}O$ .

Rappelons que c'est dans les oxydes que le degré d'oxydation maximal des métaux peut être, éventuellement, stabilisé. Par exemple:  $Cr^{VI}O_3$ ,  $Mn^{VII}_2O_7$ ,  $Os^{VIII}O_4$ ,  $Ir^{VI}O_3$ ,  $Pt^{VI}O_3$ . La capacité de l'oxygène de stabiliser les degrés d'oxydation élevés est associée à la formation des liaisons covalentes multiples fortes.

## Classification et certaines propriétés des oxydes

• La *classification structurale* répartit les oxydes des métaux en trois catégories (le critère théorique étant la *différence d'électronégativité*  $\chi_O - \chi_M$ ): oxydes *ioniques*, *ioniques-covalents* et *covalents*. Rappelons que l'électronégativité de l'oxygène est très élevée (3,44 dans l'échelle Pauling). Une relation entre chacune de ces catégories et les structures à l'état solide est aussi significative:

• Les métaux alcalins, Ca, Sr, Ba, les lanthanides et les métaux *3d* aux états d'oxydation inférieurs forment des oxydes *prédominant ioniques*, ayant des réseaux tridimensionnelles régulières (3D), généralement avec les anions  $O^{2-}$  dans des arrangements compacts et les cations métalliques occupant les sites tétraédriques ou / et octaédriques.

• Les métaux de transition du type *d* dans leurs états d'oxydations supérieurs forment des oxydes *covalents*, *moléculaires* (par exemple  $OsO_4$ ,  $Mn_2O_7$ ,  $CrO_3$  etc.).

• Le type *intermédiaire*, des *oxydes ioniques-covalents*, avec *structure polymère* (*en couches*, 2D ou *en chaînes*, 1D) est le plus large. En fait, la *distorsion* des structures de certains oxydes supposés ioniques (notamment des métaux de transition) peut être associée à un arrangement spatial non-symétrique.

Les types *réticulaires* des différentes catégories d'oxydes sont présentées dans le tableau V.7:

*Tableau V.7 . Réseaux des oxydes.*

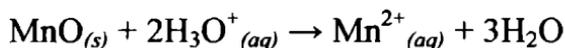
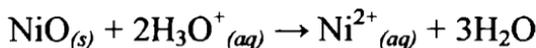
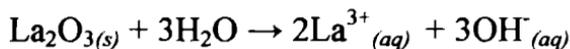
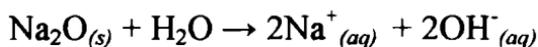
Catégorie	Réseau (nombres de coordination)	Exemples
<b>M<sub>2</sub>O</b>	Antifluorite (4-8)	Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, Rb <sub>2</sub> O
	Cu <sub>2</sub> O (2-4)	Cu <sub>2</sub> O, Ag <sub>2</sub> O
<b>MO</b>	NaCl (6-6)	MgO, CaO, SrO, BaO, TiO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO, CdO
	ZnS wurtzite (4-4)	BeO, ZnO
	Réseaux déformés 4-4	CuO, PdO, PtO
	Polymérisés en couches	SnO, PbO
	Polymérisés en chaînes	HgO
<b>M<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6-4)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , α-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (NC <sub>M</sub> = 6 ou 7)	Oxydes des lanthanides et actinides
	Polymérisés en chaînes	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>MO<sub>2</sub></b>	CaF <sub>2</sub> , fluorite (8-4)	ZrO <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub>
	TiO <sub>2</sub> , rutil (6-3)	SnO <sub>2</sub> , PbO <sub>2</sub> , VO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , RuO <sub>2</sub>

Il n'est pas possible d'établir des relations fermes entre les propriétés chimiques des oxydes et leur structure, mais certaines tendances générales peuvent être résumées comme ce suit:

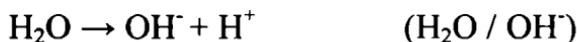
- Les oxydes avec la structure de l'antifluorite sont ioniques, facilement solubles en eau.
- Les oxydes avec des réseaux ioniques du type NaCl, ayant des énergies réticulaires plus élevées que ceux du type antifluorite (diminution des tailles cationiques), sont moins solubles et réagissent plus difficilement avec l'eau.
- Dans la catégorie des oxydes MO<sub>2</sub>, ceux des cations volumineux adoptent des réseaux du type CaF<sub>2</sub> (avec des nombres de coordination plus grands).

• La **classification** des oxydes à partir de leur **réactivité acido-basique** (suivant le concept de Brønsted), les répartit entre les **catégories basiques, acides et amphotères**.

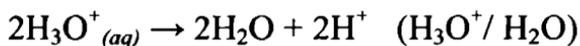
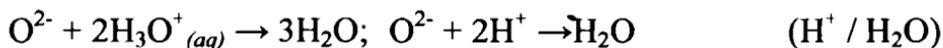
• Les oxydes formant dans la réaction avec l'eau des anions hydroxyle sont considérés des **oxydes basiques**. Les oxydes insolubles en eau sont considérés basiques lorsqu'ils sont solubles en acides. Par exemple:



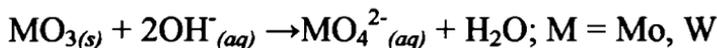
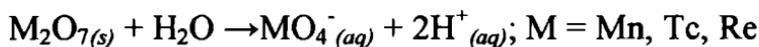
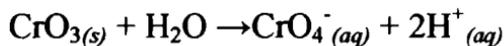
Toutes les réactions ci-dessus sont, en fait, des réactions de l'ion  $\text{O}^{2-}$  (base forte) avec l'eau (formant l'acide conjugué hyper faible  $\text{OH}^-$ ) ou respectivement, avec le proton (formant l'acide conjugué  $\text{H}_2\text{O}$ ):



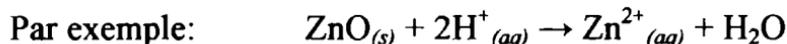
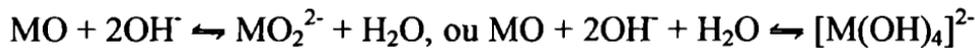
Ou, respectivement:



• Un oxyde métallique formant des protons hydratés  $\text{H}^+_{(aq)}$  ( $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ ) avec l'eau est considéré un **oxyde acide**; les oxydes inertes en eau sont considérés basiques lorsqu'ils sont dissolus en milieu basique (aqueux ou fondu). Par exemple:



• Un oxyde métallique présentant des propriétés basiques en milieu acide et des propriétés acides en milieu basique est dit *oxyde amphotère*. Généralement, les équilibres amphotères d'un oxyde MO peuvent être représentés comme ce suit:

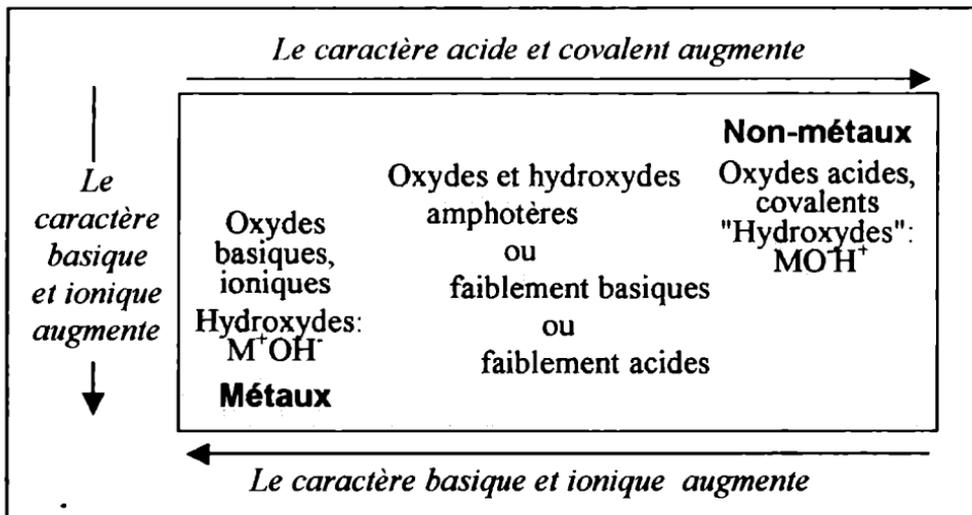


- Les oxydes basiques sont généralement ioniques et les oxydes covalents sont généralement acides.
- Les métaux formant des oxydes  $\text{M}_2\text{O}$ ,  $\text{MO}$ ,  $\text{M}_2\text{O}_3$  ioniques et basiques, forment aussi des hydroxydes ioniques,  $\text{M}(\text{OH})$ ,  $\text{M}(\text{OH})_2$ ,  $\text{M}(\text{OH})_3$ .

Les tendances générales (dans le tableau périodique) des oxydes et des hydroxydes sont résumées dans le schéma V.6.

### Schéma V.6.

#### Tendances générales des oxydes et des hydroxydes



*Tableau V.8.*

Caractère acido-basique des oxydes et des hydroxydes  
des métaux de la quatrième période

Métal	Oxyde	Hydroxyde	Caractère acido-basique
<b>K</b>	K <sub>2</sub> O	K(OH)	Basiques
<b>Ca</b>	CaO	Ca(OH) <sub>2</sub>	Basiques
<b>Sc</b>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc(OH) <sub>3</sub>	Faiblement basiques
<b>Ti</b>	TiO <sub>2</sub>	Ti(OH) <sub>4</sub> (TiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O)	Amphotères, faiblement basiques
<b>V</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	Acides
<b>Cr</b>	CrO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Acides
<b>Mn</b>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	HMnO <sub>4</sub>	Acides
<b>Fe</b>	(FeO <sub>3</sub> *)	H <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> **	Acides
<b>Co</b>	CoO	Co(OH) <sub>2</sub>	Faiblement basiques
<b>Ni</b>	NiO	Ni(OH) <sub>2</sub>	Faiblement basiques
<b>Cu</b>	CuO	Cu(OH) <sub>2</sub>	Amphotères, faiblement basiques
<b>Zn</b>	ZnO	Zn(OH) <sub>2</sub>	Amphotères
<b>Ga</b>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga(OH) <sub>3</sub>	Faiblement basiques

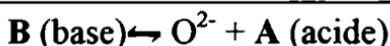
\*: très instable; \*\*: sels seulement (ex. Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, ferrate de sodium)

• Une répartition alternative des oxydes entre acides et basiques est fondée sur le concept de *Lux*, proposant comme particule d'échange l'anion O<sup>2-</sup>:

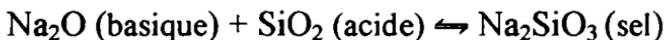
➤ Un *acide* est un *accepteur* d'ions O<sup>2-</sup>.

➤ Une *base* est un *donneur* d'ions O<sup>2-</sup>.

Dans ces termes, une *réaction acide - base* est un transfert d'ions O<sup>2-</sup> d'une base (donneur) vers un acide de Lux (accepteur):



Par exemple:



Les propriétés acido-basiques (comme les propriétés redox) peuvent être mises en relation avec la position des métaux dans les groupes et avec leurs états d'oxydation:

- Pour métal donné, le caractère basique et ionique diminue avec l'augmentation du degré d'oxydation du métal.
- Dans un groupe, le caractère basique des oxydes (correspondant au même état d'oxydation des métaux) augmente (de haut en bas).

Par exemple:

- Les oxydes de vanadium présentent les particularités suivantes:

$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{VO}_2$	$\text{V}_2\text{O}_3$	$\text{VO}$
Amphotère (caractère acide plus marqué)	Amphotère (caractère basique plus marqué)	Faiblement basique	Basique
Covalent	Ionique-covalent	Ionique	Ionique

- Dans le sixième groupe (Cr, Mo, W), les oxydes correspondant à l'état d'oxydation le plus élevé (+VI) sont:

- $\text{CrO}_3$ : Anhydride acide, très soluble en eau, oxydant fort
- $\text{MoO}_3$ : Moins acide, très peu soluble en eau, oxydant significativement plus faible
- $\text{WO}_3$ : Amphotère, insoluble en eau et redox stable

Tous ces oxydes sont dissolus relativement facilement par les bases fortes, formant des oxo anions  $\text{MO}_4^{2-}$ .

- Une autre propriété importante des oxydes est leur **stabilité thermique**, étroitement liée à leur énergie réticulaire; la stabilité des oxydes décide l'évolution des oxo-sels à décomposition thermique.

## Méthodes de préparation des oxydes binaires

Les méthodes les plus usuelles d'obtention des oxydes (normaux) sont décidées par la stabilité de l'état d'oxydation correspondant du métal respectif:

- ***Oxydes correspondant au degré d'oxydation le plus stable des métaux***

Tous ces oxydes peuvent être obtenus par *réaction directe* entre le métal et l'oxygène (ou l'air), en conditions très différentes de température. Pour des raisons économiques, d'autres méthodes sont aussi utilisées; par exemple:

- Décomposition thermique des autres composés (hydroxydes, carbonates, nitrates, oxalates, sels d'ammonium)
- Grillage des sulfures
- Hydrolyse des sels en eau bouillante
- Ebullition ou fusion des sels en mélanges alcalins

- ***Oxydes des métaux dans des états d'oxydation inférieurs à l'état le plus stable***

Ces oxydes sont obtenus généralement par des méthodes réductives, à l'état fondu ou en solution aqueuse, à partir de l'oxyde le plus stable ou d'un sel correspondant; l'agent réducteur peut être l'hydrogène, le coke, le métal lui-même ou l'un de ses composés contenant le métal dans un degré d'oxydation très bas.

- ***Oxydes des métaux dans des états d'oxydation supérieurs à l'état le plus stable***

Les méthodes sont dans ce cas des oxydations des oxydes inférieurs, l'agent oxydant étant fréquemment l'oxygène, à température élevée.

Les oxydes étant des anhydrides acides peuvent être obtenus par acidification forte des solutions aqueuses des sels correspondants.

## HALOGÉNURES DES MÉTAUX

Tous les métaux forment des *halogénures*, pour certains des métaux du bloc *d* cette catégorie de composés étant extrêmement large.

### Structure des halogénures

Les halogénures des métaux recouvrent un entier *continuum*, à partir des réseaux *essentiellement ioniques* (3D) jusqu'aux halogénures *covalents* (moléculaires), par l'intermédiaire des halogénures *ioniques-covalents*, avec des réseaux en couches (2D) ou en chaînes (1D); certains des halogénures des métaux du bloc *d* ont des structures du type *cluster* (ou *cage*). À ces catégories s'ajoutent les *halogénures complexes* et les *oxo-halogénures*.

Certains halogénures représentent des *prototypes structuraux* à l'état solide (NaCl, CsCl, CaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub>, CdI<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>).

Le passage progressif d'un type structural extrême à l'autre (ionique - covalent) peut être envisagé comme conséquence de l'interaction spécifique entre:

- une *entité polarisante* (cation métallique ou métal dans un degré d'oxydation positif);
- une *entité polarisable* (halogène), l'aptitude des halogènes à se laisser polarisés suivant l'ordre I > Br > Cl > F.

Considérant la *différence d'électronégativité* comme justification de la variété structurale et des liaisons chimiques des halogénures, on doit observer que l'électropositivité des métaux et l'électronégativité des halogènes varient entre des limites très larges.

• Dans un *groupe donné* et pour une *catégorie donnée* d'halogénures MX<sub>n</sub> (même *n*), les *fluorures* sont généralement *différents* (du point de vue structure - propriétés) des autres halogénures. Le fluor, le moins polarisable et le plus électronégatif des halogènes, forme des composés prédominant ioniques, même avec des métaux ayant des énergies d'ionisation très élevées et très polarisants.

• Les différents halogénures d'un métal donné peuvent présenter des structures très différentes; les halogénures d'aluminium représentent un exemple très suggestif:

- $\text{AlF}_3$ : ionique, structure tridimensionnelle régulière;
- $\text{AlCl}_3$ : ionique - covalent, structure polymérisée en couches;
- $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlI}_3$ : composés moléculaires dimères,  $\text{Al}_2\text{X}_6$ .

• Pour les métaux présentant plusieurs états d'oxydation, l'halogénure le plus élevé ( $\text{MX}_n$ ,  $n$  maximal) correspond généralement au fluorure ayant le métal dans son degré d'oxydation le plus élevé; la stabilité des halogénures les plus élevés suit l'ordre décroissant:

*fluorures > chlorures > bromures > iodures*

Par exemple, les halogénures supérieurs du vanadium sont  $\text{VF}_5$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VBr}_4$  (stable à  $T < 0^\circ\text{C}$ ) et  $\text{VI}_3$ .

• Pour des rapports charge / rayon similaires, les métaux du type  $d$  manifestent une préférence marquée pour les halogènes lourds.

• Le type essentiellement ionique, avec des réseaux 3D régulières (voir annexe), peut être pris en considération seulement jusqu'aux tri-fluorures ( $\text{MF}_3$ ) et est représenté par les halogénures des alcalins, les fluorures de Ca, Sr, Ba, les halogénures des lanthanides et quelques tri-fluorures des métaux  $d$ :

• Dans la catégorie  $\text{MX}$ , les halogénures avec un caractère ionique très marqué adoptent des réseaux du type NaCl ou CsCl (le dernier caractérisant les halogénures des cations larges); les réseaux du type ZnS sont propres aux halogénures ayant un caractère covalent plus marqué.

• Dans la catégorie  $\text{MX}_2$ , les halogénures des cations volumineux adoptent généralement la structure du  $\text{CaF}_2$  et le type  $\text{TiO}_2$  est caractéristique pour les halogénures des cations moins larges.

• Les tri-fluorures adoptent les réseaux de  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{AlF}_3$  et  $\text{LaF}_3$ .

## Propriétés des halogénures des métaux

Comme conséquence de la large variété structurale, les propriétés de halogénures des métaux sont aussi très diverses. Certaines tendances majeures peuvent être résumées comme ce suit:

- *Stabilité thermique:*

Le plus fréquemment, la stabilité thermique des halogénures diminue d'une manière régulière et marquée du fluorure vers l'iodure du même cation, comme conséquence directe des effets des tailles sur l'énergie réticulaire.

- *Températures de fusion et d'ébullition*

L'évolution de ces propriétés est sous l'influence de plusieurs facteurs:

➤ *Influence de la nature chimique de l'halogénure:*

$T_f, T_c$  halogénures: *ioniques* > *ioniques-covalents* > *covalents*

➤ *Influence de la nature de l'halogène, pour les halogénures d'un métal donné:*

- *Halogénures ioniques* (facteur déterminant: variation de l'énergie réticulaire, diminuant avec l'augmentation des rayons ioniques):

$T_f, T_c$ : *fluorures* > *chlorures* > *bromures* > *iodures*

- *Halogénures covalents* (facteur déterminant: polarisation des anions halogénure,  $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ , déterminant des attractions intermoléculaires plus fortes):

$T_f, T_c$ : *iodures* > *bromures* > *chlorures* > *fluorures*

Observons que la variation des températures de fusion (et d'ébullition) des halogénures d'un métal donné reflète, parfois, les changements de structure. Par exemple:



La diminution brusque de la température de fusion entre  $\text{AlF}_3$  et  $\text{AlCl}_3$  est associée au passage du type tridimensionnel au type bidimensionnel; l'augmentation faible qui suit dans la série est associée à l'augmentation de la polarisabilité des ions halogénure, donc à l'augmentation de la cohésion d'ensemble.

### • Solubilité en eau des halogénures

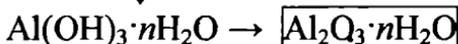
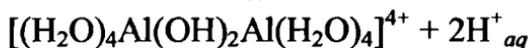
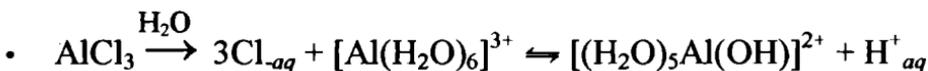
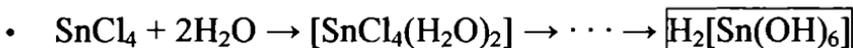
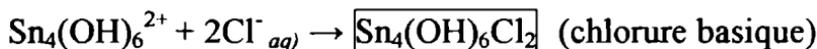
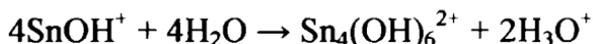
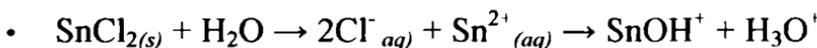
De ce point de vue aussi les fluorures sont souvent différentes des autres halogénures d'une catégorie donnée. Les évolutions sont assez irrégulières, à l'exception des halogénures du bloc *s*, où, exceptant  $\text{BeF}_2$ , les fluorures sont plus solubles et, par opposition aux autres halogénures, leur solubilité augmente dans le groupe.

### • Hydrolyse des halogénures

Le comportement chimique en eau est largement décidé par le centre métallique; par exemple:

➤ La dissolution en eau de la majorité des halogénures des métaux du bloc *s* produit des ions simplement hydratés.

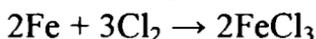
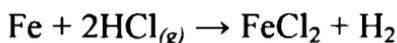
➤ Les halogénures des cations plus polarisants, ayant un caractère considérable de covalence, donnent, par hydrolyse, des halogénures basiques, oxo-halogénures ou oxydes hydratés. Par exemple:



- $\text{BiCl}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Cl}^-_{aq} + \text{Bi}^{3+}_{aq} \rightarrow \text{BiOH}^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$   
 $\text{BiOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \boxed{\text{BiOCl}}$  (oxo-chlorure)
- $\text{TiCl}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} [\text{TiCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \rightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] + 4\text{H}^+_{aq} + 4\text{Cl}^-_{aq}$   
 $\downarrow$   
 $\boxed{\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}}$
- $\text{ZrCl}_4 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \boxed{\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} + 2\text{HCl}$

### Méthodes d'obtention des halogénures métalliques

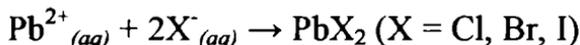
• La réaction du métal avec l'halogène  $\text{X}_2$  ou l'acide  $\text{HX}$  à l'état gazeux est utilisée pour l'obtention des *halogénures anhydres*. Pour un métal ayant plusieurs états d'oxydation, l'acide produit un halogénure inférieur; par exemple:



• L'action de l'acide  $\text{HX}$  sur les oxydes, les hydroxydes ou les carbonates des métaux et l'évaporation des solutions ainsi résultées conduisent à la formation des *halogénures hydratés* correspondants.

• Les *halogénures inférieurs* sont obtenus par *décomposition thermique des halogénures supérieurs*.

• Les halogénures insolubles sont obtenus à l'état anhydre par cristallisation des solutions contenant les ions adéquats, par exemple:



\*

La gamme des composés chimiques des métaux est beaucoup plus vaste. D'autres catégories seront présentées dans ce qui suit, dans le cadre de l'étude des métaux suivant leur appartenance à certains blocs d'éléments.

*En conclusion:*

- **Les ions métalliques** sont caractérisés par leurs *rappports charge / rayon*, décidant leur *effet polarisant*; les cations faiblement polarisants sont simplement hydratés en solution aqueuse et forment des composés essentiellement ioniques; les cations fortement polarisants subissent une hydrolyse acide et forment des composés avec un degré marqué de covalence.
- **Les composés des métaux** sont classifiés en *ioniques, covalents ou métalliques* (d'insertion) sur la base de leurs *propriétés macroscopiques*.
  - À l'origine des propriétés des composés dits *ioniques* est *l'extrême extension tridimensionnelle régulière des liaisons assurant leur cohésion*.
  - Les propriétés macroscopiques des composés dits *covalents* ont à l'origine *l'extension spatiale limitée des liaisons inter-atomiques et les forces inter-moléculaires faibles*.
  - Les composés d'insertion conservent, en grande mesure, la nature de la liaison et les propriétés du métal d'accueil.
  - La *nature chimique réelle* des composés des métaux est caractérisée par un *passage progressif de métallique à ionique d'ionique à covalente et de covalente à métallique*.
  - La *prédiction théorique* de la nature prédominante des liaisons chimiques dans les composés des métaux utilise, comme repères, la *différence d'électronégativité* entre les partenaires et les effets de polarisation (Règles de Fajans).
- Les composés binaires des métaux sont souvent *non-stœchiométriques*.
- **La solubilité** des composés des métaux est favorisée par des énergies réticulaires basses et par des enthalpies de solvation élevées, les deux étant sous l'influence des rapports charge / rayon des ions métalliques.

- Les composés des métaux sont souvent *hydratés*. Dans les hydrates, les molécules d'eau peuvent être liées aux ions métalliques (par des interactions électrostatiques ou du type donneur-accepteur) ou aux anions (par des liaisons à hydrogène) ou peuvent simplement occuper des positions fixes ou aléatoires dans le réseau.
- *Le comportement magnétique et la couleur* des composés des métaux sont sous l'influence de la nature chimique et de l'arrangement de leurs groupements attachés.
- Les hydrures, les oxydes et les halogénures sont les plus communs des composés binaires des métaux.
- *Les hydrures* des métaux sont ioniques, covalents ou d'insertion. Les hydrures ioniques sont des agents réducteurs forts.
- Du point de vue structural, *les oxydes* sont répartis entre ioniques (2D), ioniques-covalents (2D et 1D) et covalents (moléculaires). Selon leurs propriétés, les catégories correspondantes sont basiques, amphotères et acides.

Le caractère basique des oxydes augmente de droite à gauche dans les périodes, de haut en bas dans les groupes et avec la diminution du degré d'oxydation d'un métal donné. Les oxydes basiques ont des correspondants dans des hydroxydes basiques.

La stabilité thermique des oxydes décide l'évolution des autres catégories de composés des métaux à décomposition thermique.

- *Les halogénures* (ioniques, ioniques-covalents ou covalents) sont la catégorie la plus nombreuse de composés binaires des métaux. Pour un métal donné ou pour une catégorie particulière d'halogénures  $MX_n$ , les fluorures diffèrent des autres halogénures du point de vue structure et propriétés. L'évolution des halogénures à l'hydrolyse est la conséquence des effets polarisants, y compris sur la nature des liaisons.

## VI.

MÉTAUX REPRÉSENTATIFS ET LEURS  
COMPOSÉS

La désignation générique "métaux représentatifs" recouvre les métaux des blocs **s** (groupes 1, 2) et **p** (groupes 13 -15).

La désignation sous le même nom des métaux appartenant aux blocs **s** et **p** est justifiée par certaines particularités communes, telles que la distribution identique des électrons de valence entre les sous-couches et la relation raisonnablement directe entre la structure électronique et les états d'oxydation des atomes.

En raison de la position dans le tableau périodique, les différences entre les métaux appartenant aux deux blocs sont pourtant plus nombreuses que les similarités: le caractère métallique est beaucoup plus marqué dans le bloc **s**; dans le bloc **p**, à l'exception de l'aluminium, le caractère métallique est plutôt faible. Les deux blocs diffèrent aussi sur le plan de l'homogénéité, le bloc **s** étant beaucoup plus homogène.

MÉTAUX DU BLOC **s** ET LEURS COMPOSÉS

## PARTICULARITÉS DES MÉTAUX

## Relations avec les métaux des autres blocs

Les métaux du type **s** occupent entièrement les groupes 1 (*lithium, sodium, potassium, césium et francium*) et 2 (*béryllium, magnésium, calcium, strontium, baryum et radium*) du tableau périodique (voir figure VI.1).

Groupe	1	2	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Période: 1																			
2	Li	Be																	
3	Na	Mg																	
4	K	Ca																	
5	Rb	Sr																	
6	Cs	Ba																	
7	Fr	Ra																	

*Figure VI.1.* Métaux du bloc *s*

Dans le tableau périodique, chaque *métal alcalin* est précédé d'un gaz noble; par suite, le changement du type chimique le plus drastique se produit au passage du groupe 18 au groupe 1. Le deuxième groupe est aussi entièrement formé de métaux. Les configurations électroniques dans les deux groupes sont:

- *Groupe 1:* [gaz noble]  $ns^1$
- *Groupe 2:* [gaz noble]  $ns^2$

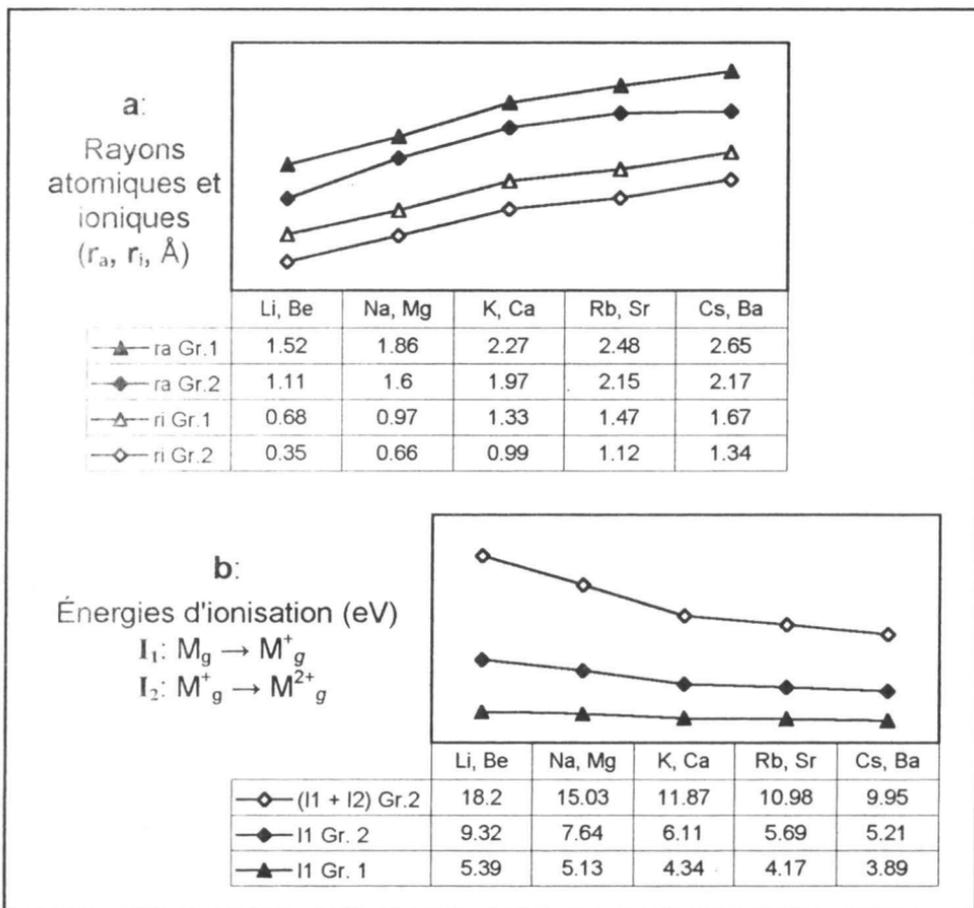
Tenant compte du nombre d'électrons de la couche périphérique, les similarités à atteindre sont celles entre les métaux des groupes 1 - 11 ( $ns^1$ ) et 2 - 12 ( $ns^2$ ):

- > Les similarités entre les groupes 1 - 11 sont très faibles, en raison des couches immédiatement intérieures (groupe 1:  $p^6$ ; groupe 11:  $d^{10}$ ); en échange,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Tl}^+$  (ayant des tailles voisines aux ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Rb}^+$ ) ont, de plusieurs points de vue, des comportements similaires aux alcalins.
- > Les similarités sont plus significatives entre les métaux des groupes 2 - 12 (notamment entre Be et Zn, respectivement entre Mg et Cd).

### Paramètres atomiques; magnitude et conséquences

Les derniers éléments de chaque groupe (francium et radium) sont radioactifs et seront ignorés dans les discussions suivantes.

- Les métaux du bloc *s* ont les tailles les plus grandes et les énergies d'ionisation les plus élevées de tous les éléments de leurs périodes.



*Figures VI.2.a, b, Tableaux VI.1.a, b*

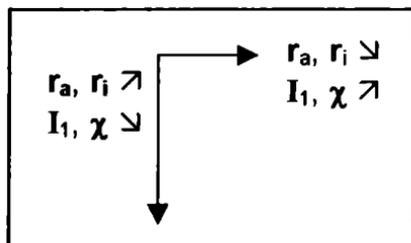
Rayons atomiques et ioniques et énergies d'ionisation des métaux du bloc *s*

- Les métaux *s* sont aussi *les plus électropositifs*, ayant des valeurs de l'électronégativité dans l'échelle de Pauling entre 0,7 (Cs) - 1,0 (Li) dans le premier groupe et 0,9 (Ba) - 1,5 (Be) dans le deuxième.

- Les évolutions horizontale et verticale, plutôt régulières, de ces paramètres atomiques sont illustrées dans la figure VI.3:

Figure VI.3

Évolutions des rayons atomiques et ioniques, des premières énergies d'ionisation et des électronégativités ( $\chi$ ) dans le bloc  $s$  ( $\nearrow$ : augmentation,  $\searrow$ : diminution)



- Dans le cas des métaux du deuxième groupe, l'énergie d'ionisation secondaire ( $I_2, M_g^+ \rightarrow M^{2+}_g$ ) est généralement plus élevée que l'énergie de première ionisation; les effets endothermiques associées à la formation des ions correspondants ( $I_1 + I_2$ ) sont par suite plus élevés dans le deuxième groupe que dans le premier, mais ils sont pourtant, inférieurs aux ceux de la majorité des métaux.

- Ayant les tailles atomiques les plus larges et les énergies d'ionisation les plus basses, les métaux du bloc  $s$  perdent le plus facilement les électrons de valence, avec formation des cations.

- Les *rapports charge / rayon* des cations des métaux  $s$  sont assez basses et, par suite, leur *pouvoir polarisant* est plutôt faible. Comme conséquence, les liaisons dans la majorité des composés les plus communs de ces métaux sont essentiellement ioniques. Les exceptions concernent seulement les métaux les moins volumineux:

- Les ions de *lithium* et *magnésium* ont des rapports charge / rayon comparativement plus élevés et, par suite, une capacité polarisante plus forte, traduite dans un caractère covalent plus marqué de certains de leurs composés.

- *Béryllium* est le métal avec les atomes les moins volumineux; ses cations, encore plus petits, sont des polarisants très forts, ainsi que les composés du béryllium sont essentiellement covalents.

• Les valeurs des *rapports charge / rayon* des cations des métaux du type *s* sont aussi à l'origine de l'*homogénéité du bloc*, dans son ensemble, et des *différences au sein du bloc et des groupes*:

- Le bloc *s*, comme ensemble, est le plus homogène du tableau périodique entier.

- Le *premier groupe, exceptant lithium*, est extrêmement homogène, d'où le nom d'alcalins du groupe entier. *Lithium* est légèrement différent, étant plus similaire à son voisin diagonal, *magnésium*.

► Le *deuxième groupe* est moins homogène:

- *Béryllium* est significativement différent par comparaison au reste du groupe et du bloc entier, ressemblant plutôt à son voisin diagonal dans le bloc représentatif *p*, l'*aluminium*.

- L'effet polarisant des ions de *magnésium*, significativement plus faible que pour béryllium, est pourtant suffisamment fort pour induire un caractère covalent assez marqué dans certains de ses composés. Magnésium est, par suite, similaire au *lithium* et, également, à son voisin diagonal dans le bloc *d*, *scandium*.

- *Calcium*, *strontium* et *baryum* sont très similaires, formant, ensemble, la catégorie des *métaux alcalino-terreux vrais*.

## Propriétés macroscopiques

Comme mentionné dans le premier chapitre, les propriétés physiques des métaux sont largement sous l'influence des *forces cohésives* de l'état métallique.

À leur tour, l'intensité des forces cohésives est déterminée par certaines *particularités atomiques* (telles que la masse et le rayon atomique, le nombre d'électrons de valence effectivement impliqués dans les liaisons métalliques) et par le type de réseau (nombre de coordination, respectivement compacité).

L'évolution de ces particularités dans le bloc *s*, est résumée dans le schéma VI.1:

Schéma VI.1.

Évolution verticale ( $\downarrow$ , dans le groupe) et horizontale ( $\rightarrow$ , dans les périodes) des facteurs décidant les propriétés macroscopiques dans le bloc s

( $\nearrow$ : augmentation;  $\blacktriangleright$ : augmentation forte;  $\searrow$ : diminution,  $\equiv$ : identité)

	Groupe 1	$\rightarrow$	Groupe 2		
Nombre d'électrons de valence	1	$\nearrow$	2		
Masse atomique	$\downarrow$ : $\blacktriangleright$	$\nearrow$	$\downarrow$ : $\blacktriangleright$		
Taille atomique	$\downarrow$ : $\nearrow$	$\searrow$	$\downarrow$ : $\nearrow$		
Type de réseau; nombre de coordination (NC)	<i>bcc</i> (NC = 8)	Li	$\nearrow$	Be	<i>hcp</i> (NC = 12)
		Na	$\nearrow$	Mg	
		K	$\nearrow$	Ca	<i>ccp</i> (NC = 12)
		Rb	$\nearrow$	Sr	
		Cs	$\equiv$	Ba	<i>bcc</i>

Comme conséquence de ces évolutions, la magnitude des propriétés physiques (telles que densités, températures de fusion et d'ébullition, dureté) suit les tendances suivantes:

Tendances verticales (en groupes, de haut en bas):

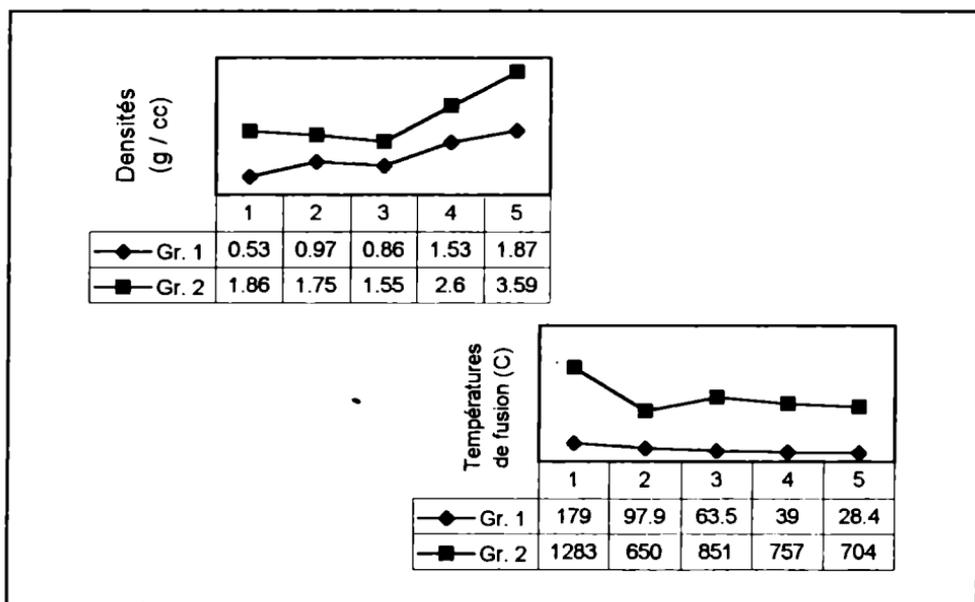
- *Densités*: une augmentation substantielle et assez régulière; les exceptions, plutôt mineures, sont:
  - Groupe 1: potassium est légèrement plus dense que sodium.
  - Groupe 2: la densité diminue brusquement de béryllium à calcium et ensuite augmente.
- *Températures de fusion et d'ébullition*:
  - Groupe 1: diminution régulière, plutôt faible;
  - Groupe 2: évolution irrégulière, mais point de fusion très élevé du béryllium (le seul métal avec *densité basse et température de fusion élevée*).

- *Duretés*: diminution dans les deux groupes:
  - Lithium est le plus dur de son groupe, tous les autres étant suffisamment mous pour se faire coupés avec un couteau (Na) ou même modeler avec les doigts (K).
  - Béryllium est très dur, baryum est mou.

### Évolutions horizontales:

Généralement, entre le premier et le deuxième groupe la magnitude des propriétés augmente significativement.

Dans les figures VI.4.a,b sont illustrées certaines de ces évolutions:



*Figures VI.4.a, b; Tables VI.2.a, b*

Densités et températures de fusion des métaux du bloc *s*  
(1: Li, Be; 2: Na, Mg; 3: K, Ca; 4: Rb, Sr; 5: Cs, Ba)

Les **tendances générales** dans l'évolution des propriétés physiques des métaux du bloc *s* peuvent être résumées comme ce suit:

- *Les métaux alcalins*, comme ensemble, sont les moins denses, les plus fusibles, le plus facilement à vaporiser et les moins durs de tous les métaux. Les magnitudes de toutes ces propriétés sont beaucoup plus basses que les valeurs moyennes pour l'ensemble des métaux.
- *Les métaux alcalins* manifestent pourtant des propriétés métalliques typiques, telles que la conductivité électrique et thermique et l'éclat métallique en coupure fraîche.
- Les vapeurs des alcalins sont complètement *monoatomiques* à température élevée, mais justement au-dessus du point d'ébullition les vapeurs de tous les alcalins contiennent environ 1% de *molécules diatomiques*  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Na}_2$ ,  $\text{K}_2$ ,  $\text{Rb}_2$  et  $\text{Cs}_2$ , la liaison covalente dans ces molécules devenant, dans le groupe, de plus en plus faible.
- Par comparaison, les *métaux du deuxième groupe*, comme ensemble, ont des magnitudes beaucoup plus élevées des propriétés physiques (comme attendu, dans les termes des forces cohésives augmentées, voir chapitre I).
- L'évolution verticale des propriétés physiques est beaucoup plus régulière dans le groupe des alcalins. Les évolutions irrégulières dans le deuxième groupe semblent en relation avec le changement du type réticulaire.

## Propriétés chimiques fondamentales, réactivité

### États d'oxydation

Comme discuté dans le chapitre III, les métaux du bloc *s* présentent un seul degré d'oxydation / groupe, dans des composés pour la plupart essentiellement ioniques; en solution aqueuse, leurs ions sont simplement hydratés. Les exceptions sont peu nombreuses:

- Certains composés de lithium et de magnésium et pratiquement tous les composés binaires du béryllium sont covalents.
- Magnésium peut former un fluorure gazeux  $\text{Mg}^{\text{I}}\text{F}$ .

## Potentiels électrochimiques

Tous les métaux du bloc *s* sont des *réducteurs forts* (les plus réducteurs de tous les métaux), comme leurs potentiels d'électrode standard (tableau VI.3) le prouve:

Tableau VI.3.

Potentiels d'électrode standard (volts) des métaux du type *s*

$\varepsilon^0$ (V) ( $M^{+(2+)}_{aq} / M_s$ )	<i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>
	-3,04	-2,71	-2,93	-2,99	-2,99
	<i>Be</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>
	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90

C'est particulièrement intéressant d'analyser les valeurs extrêmes présentées dans le tableau VI.3, respectivement:

- Le potentiel d'électrode exceptionnellement élevé du *lithium*
- Le potentiel d'électrode exceptionnellement bas de béryllium et même (pour le bloc *s*) de magnésium

Rappelons (voir chapitre III) les étapes théoriques du processus associé à la fonction de réducteur du métal, respectivement la demi-réaction d'oxydation du métal (schéma VI.2):

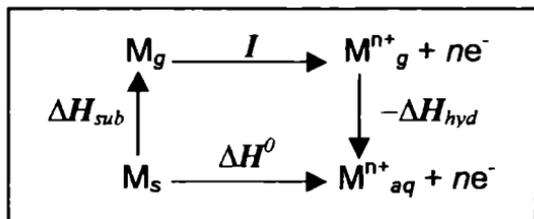
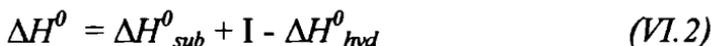


Schéma VI.2.  
Évolutions alternatives  
de la demi-réaction  
d'oxydation d'un métal

L'échange d'enthalpie standard,  $\Delta H^0$ , à l'oxydation du métal (relation VI.2) peut être décrit par la relation VI.2:



Dans l'équation VI.2, " $I$ " représente l'effet endothermique global à la formation des ions gazeux correspondants:  $I_1$  pour les métaux du premier groupe et  $(I_1 + I_2)$  pour le deuxième groupe.

Dans l'acception que le caractère réducteur des métaux soit décidé par des effets enthalpiques seulement, un caractère réducteur fort serait associé à une valeur  $\Delta H^0$  (VI.2) la plus basse que possible. Les valeurs de ces effets enthalpiques et de leurs composantes sont présentées dans le tableau VI.4.

Tableau VI.4.

Effets enthalpiques (kcal) associés aux demi-réactions d'oxydation des métaux du type  $s$

	<i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>	<i>Be</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>
$\Delta H_{sub}$	38,4	25,9	21,5	19,5	18,7	77,9	35,6	42,2	39,1	42,5
$I$	124	118	100	96	90	643	520	414	385	350
$-\Delta H_{hyd}$	-121	-95	-76	-69	-62	-570	-460	-395	-355	-305
$\Delta H^0$	<b>41</b>	<b>49</b>	<b>46</b>	<b>46</b>	<b>47</b>	<b>151</b>	<b>96</b>	<b>61</b>	<b>69</b>	<b>87</b>

L'interprétation des valeurs présentées dans le tableau VI.4 conduit aux conclusions suivantes:

- Le caractère réducteur exceptionnellement fort du lithium, en accord avec sa valeur  $\Delta H^0$  minimale, est justifié par la valeur exceptionnellement élevée de l'enthalpie d'hydratation.
- Les valeurs  $\Delta H^0$  sont les plus élevées dans le cas de béryllium et de magnésium (les réducteurs les plus faibles) et peuvent être justifiées par les énergies d'ionisation élevées (Be, Mg) et par une enthalpie de sublimation grande (Be).
- La valeur de  $\Delta H^0$  est aussi en accord avec le fait que sodium est le réducteur le plus faible de tous les alcalins.

• Les inadvertances entre les valeurs, presque identiques, des potentiels d'électrode de Ca, Sr et Ba (table VI.3) et les valeurs  $\Delta H^0$  beaucoup plus fluctuantes (table VI.4) sont la conséquence du fait que les effets enthalpiques à l'oxydation du métal ne représentent pas les seuls facteurs décidant leurs potentiels d'électrode, respectivement leur caractère réducteur.

Les facteurs jusqu'ici ignorés, respectivement les effets entropiques ( $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ ) et l'implication de la deuxième demi-réaction (de réduction du partenaire du métal dans la réaction globale) peuvent induire des différences entre les évolutions d'ensemble des caractères réducteurs des métaux et celles de leurs composantes individuelles. On retrouve, de nouveau, une observation faite pendant la discussion de la solubilité:

Les facteurs décidant une propriété quelconque peuvent interagir dans une manière très complexe, conduisant à des évolutions d'ensemble différentes de l'évolution des facteurs individuels.

## **Réactivité des métaux du type s**

Comme conséquence de leurs potentiels d'électrode exceptionnellement négatifs, les métaux du type s sont *les plus réactifs de tous les métaux*.

Comme tendance majeure dans le bloc, *la réactivité augmente dans le groupe et diminue entre le premier groupe et le deuxième*.

Une *classification d'ensemble* des métaux du type s selon leur réactivité relève les catégories suivantes:

- Du point de vue chimique, les alcalins représentent la manifestation extrême du caractère métallique.
- Calcium, strontium et baryum suivent l'entier groupe des alcalins.

Le schéma VI.3 résume les tendances de la réactivité des métaux s, dans leurs *réactions avec les agents chimiques les plus communs*.

Schéma VI.3.Réactions des métaux *s* avec les agents les plus communs

Agent	Groupe 1	Groupe 2
Air	Processus d'ensemble en conditions ordinaires: <b>métal</b> → <b>film d'oxyde</b> → <b>hydroxyde</b> → <b>carbonate</b>	
	<i>Li</i> : ternit lentement <i>Na, K</i> : ternit rapidement <i>Rb, Cs</i> : s'enflamment	<i>Be, Mg</i> : ternit lentement (film protecteur d'oxyde) <i>Ca, Sr, Ba</i> : réaction totale
	Au <u>chauffage en air</u> : brûlent (avec flamme brillante) → <b>oxydes</b> Couleurs des flammes: <i>Li</i> , carmine; <i>Na</i> , jaune; <i>K</i> , lilas; <i>Ca</i> , rouge; <i>Sr</i> , rouge foncé; <i>Ba</i> , vert pale	
H <sub>2</sub> O	$M + H_2O \rightarrow M^{(2+)}_{aq} + OH^- + H_{2g}$	
	<i>Tous réagissent à froid</i> : <i>Li</i> : flotte sur l'eau sans fusion <i>Na</i> : fond au contact et dégage l'hydrogène avec bruit <i>K, Rb, Cs</i> : fondent au contact et enflamment l'hydrogène formé	<i>Be</i> : aucune réaction, même à rouge avec des vapeurs <i>Mg</i> : - à froid: très lentement - à chaud: lentement - en vapeurs d'eau: brûle <i>Ca</i> : à froid, vitesse modérée <i>Sr</i> : à froid, plus rapide <i>Ba</i> : à froid, énergique, mais moins que Na
O <sub>2</sub>	<i>Dans des conditions ordinaires</i> :	
	<i>Li</i> → Li <sub>2</sub> O (l'oxyde normal) <i>Na</i> → Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (peroxyde) <i>K - Cs</i> → MO <sub>2</sub> (super-oxydes)	<i>Tous</i> : → MO (oxydes normaux)
H <sub>2</sub>	$M + H_2 \rightarrow M^+H^-$ ou $M^{2+}_2H^-$ (hydrures ioniques)	
	<i>Li</i> : seulement à rouge <i>Na - Cs</i> : au chauffage	<i>Be</i> : ne réagit pas <i>Mg - Ba</i> : au chauffage
N <sub>2</sub>	Seulement <i>Li</i> : → Li <sub>3</sub> N	<i>Tous</i> : → M <sub>3</sub> N <sub>3</sub>

C	<i>Tous:</i> $\rightarrow M^I_2C_2$ (carbures ioniques)	<i>Tous:</i> $\rightarrow M^{II}C_2$ <i>Be:</i> $BeC_2, Be_2C$ <i>Mg:</i> $MgC_2, Mg_2C, Mg_2C_3$
	Produits de réactions carbures ci-dessus avec l'eau: $M^I_2C_2, M^{II}C_2 \rightarrow H_2C_2$ ; $M_2C \rightarrow CH_4$ ; $M_2C_3 \rightarrow H_3C-C\equiv CH$	
$X_2^*$	<i>Tous les métaux, avec tous les halogènes:</i>	
	$M + \frac{1}{2}X_2 \rightarrow MX$	$M + X_2 \rightarrow MX_2$
	<ul style="list-style-type: none"> <li>à froid entre les métaux les plus réactifs et <math>F_2, Cl_2</math></li> <li>au chauffage pour le reste</li> </ul>	
Acides	$M + H_3O^+ \rightarrow M^{+(2+)}_{aq} + H_2O + H_{2g}$	
	<i>Li:</i> vigoureux <i>Na:</i> très vigoureux <i>K - Cs:</i> exceptionnellement vigoureux	<i>Be:</i> + $HCl, H_2SO_4$ : à chaud + $HNO_3$ : passivation <i>Mg:</i> rapide dissolution <i>Ca - Ba:</i> vigoureux **
$OH^-_{aq}^*$	<i>Tous:</i> aucune réaction que celle avec l'eau	<i>Be:</i> + $OH^-_{aq} \rightarrow [Be(OH)_4]^{2-}$ ( <i>amphotère</i> ) <i>Mg - Ba:</i> aucune réaction que celle avec l'eau

\*:  $X_2$ : halogènes;  $OH^-_{aq}$ : solutions alcalines; \*\*: exceptant  $H_2SO_4$  dilué (la réaction est lente, en raison de formation des sulfates insolubles)

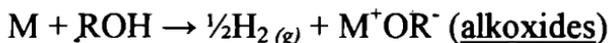
Autres réactions des alcalins, particulièrement importantes sont:

• *Avec l'ammoniaque:*

- $M + NH_{3(g)} \rightarrow \frac{1}{2}H_{2(g)} + M^+NH_2^-$  (métal-amides, tels que lithamide, sodamide, potassamide)
- Les alcalins sont *solubles en ammoniaque liquide*; les solutions résultées sont bleues, en raison des électrons solvatés avec molécules d'ammoniaque:



• *Avec des alcools* (ROH, où R est un radical alkyle ou aryle):



## Abondance, extraction et utilisations des métaux s

Calcium, sodium, potassium et magnésium sont parmi les métaux les plus abondants dans la croûte terrestre (toujours combinés).

Lithium, sodium, potassium, magnésium et calcium sont présents, à l'état d'ions hydratés, dans l'eau des mers et des lacs salés.

L'extraction des métaux du type s, par réduction de leurs cations, est grande consommatrice d'énergie.

- Tous peuvent être obtenus industriellement par *électrolyse de leurs chlorures fondus*.
- Les moins réducteurs sont obtenus par *réduction thermique*, par exemple *béryllium* (par réduction du fluorure avec magnésium, à 2000<sup>0</sup>C) ou *calcium* (par réduction du chlorure avec aluminium).

### Utilisations

Le plus utilisé dans la technique est magnésium. Le moins utilisé est scandium, dont les propriétés sont très similaires aux celles de calcium et baryum, plus abondants, donc moins chers. Les utilisations les plus importantes sont données dans le schéma VI.4:

*Schéma VI.4. Utilisations des métaux s*

Métal	Utilisations
Li	Alliages Li - Mg; piles électriques
Na	Agent de refroidissement, lampes, agent réducteur
K	Agent réducteur, cellules photoélectriques
Rb, Cs	Cellules photoélectriques
Mg	Métal structural (aéronautique, automobiles), agent réducteur, désodorisant, protection cathodique
Be	Alliages, réacteurs nucléaires (capture de neutrons)
Ca	Désodorisant, agent réducteur
Ba	Alliages (tubes de vacuum et TV)

## PARTICULARITÉS DE CERTAINS COMPOSÉS

## Oxydes

Schéma VI.5. Catégories et préparation

Catégorie	Méthodes de préparation
<p><b>Oxydes normaux</b>  <math>M^+_2O^{2-}</math>, <math>M^{2+}O^{2-}</math>  Tous les métaux  du type s</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réaction directe (<math>Li_2O</math>, <math>M^{II}O</math>, <math>M^{II}</math>: Be - Ba)</li> <li>• Chauffage des carbonates ou des nitrates naturels (<math>Li_2O</math>, <math>M^{II}O</math>, <math>M^{II}</math>: Be - Ba): <math display="block">Li_2CO_{3(s)} \rightarrow Li_2O_{(s)} + CO_{2(g)}</math> <math display="block">M^{II}CO_{3(s)} \rightarrow M^{II}O_{(s)} + CO_{2(g)}</math> <math display="block">2LiNO_{3(s)} \rightarrow Li_2O_{(s)} + 2NO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}</math> <math display="block">M^{II}(NO_3)_{2(s)} \rightarrow M^{II}O_{(s)} + 2NO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}</math> </li> <li>• Réduction des nitrates ou nitrites avec le métal (<math>M^I_2O</math>, <math>M^I</math>: Na - Cs): <math display="block">M^I NO_{3(s)} + 5M_{(s)} \rightarrow 3M^I_2O_{(s)} + \frac{1}{2}N_{2(g)}</math> </li> </ul>
<p><b>Peroxydes</b>  <math>M^+_2O_2^-</math>,  <math>M^{2+}O_2^-</math>  Tous les métaux  du type s  exceptant Be</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brûlant les métaux en oxygène à pression normale (<math>Na_2O_2</math>) ou élevée (<math>Li_2O_2</math>, <math>M^{II}O_2</math>)</li> <li>• Chauffage en oxygène des oxydes normaux ou des hydroxydes (<math>M^{II}O_2</math>, <math>M^{II}</math>: Be - Ba): <math display="block">M^{II}O_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow M^{II}O_{2(s)}</math> <math display="block">M^{II}(OH)_{2(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow M^{II}O_{2(s)} + H_2O_{(g)}</math> </li> <li>• Décomposition thermique des super oxydes: <math display="block">2M^I O_{2(s)} \rightarrow M^I_2O_{2(s)} + O_{2(g)} \quad (M^I: K - Cs)</math> </li> <li>• Réactions impliquant l'eau oxygénée (<math>Li_2O_2</math>, <math>M^{II}O_2</math>, <math>M^{II}</math>: Ca, Sr, Ba): <math display="block">2LiOH_{(s)} + H_2O_{2(sol)} \rightarrow Li_2O_{2(s)} + 2H_2O_{(l)}</math> <math display="block">M^{II}(OH)_{2(s)} + H_2O_{2(sol)} \rightarrow M^{II}O_2 + 2H_2O_{(l)}</math> </li> </ul>
<p><b>Super oxydes</b>  <math>M^+O_2^-</math>  Tous les métaux  du type s  exceptant Li</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réaction de l'oxygène avec le métal (K - Cs) ou le peroxyde (<math>Na_2O_2</math>), à température et pression élevées: <math display="block">2M_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow M^I O_{2(s)} \quad (M: K - Cs)</math> <math display="block">Na_2O_{2(s)} + O_2 \rightarrow 2NaO_{2(s)}</math> </li> </ul>

Exceptant BeO (covalent et amphotère) les autres oxydes des métaux du type *s* sont essentiellement *ioniques* et *basiques*. Les caractères ionique et basique augmentent dans les groupes et diminuent entre le premier groupe et le deuxième.

*Schéma VI.6.* Propriétés des oxydes des métaux du type *s*

Propriété	Catégories / réactions	
Réaction avec l'eau	<u>Oxydes normaux</u> : $O^{2-} + HOH \rightarrow 2HO^-$	
	$M^I_2O$	$M^{II}O$
	Tous: réaction complète: • $Li_2O$ : lente • $Rb_2O, Cs_2O$ : explosive	• BeO: insoluble, inerte • MgO: lente • CaO, SrO, BaO: avec évolution de chaleur (BaO devient incandescent)
	<u>Peroxydes</u> : $O_2^{2-} + 2HOH \rightarrow 2H_2O_2 + 2HO^-$	
	<u>Super oxydes</u> : $2O_2^- + 2HOH \rightarrow 2H_2O_2 + O_2 + 2HO^-$	
Réaction avec acides forts	<u>Oxydes normaux</u> : $O^{2-} + 2H^+_{aq} \rightarrow H_2O$ $BeO + 2HCl \rightarrow BeCl_2 + H_2O$	
	<u>Peroxydes</u> : $O_2^{2-} + 2H^+_{aq} \rightarrow H_2O_2$	
	<u>Super oxydes</u> : $3O_2^- + 6H^+_{aq} \rightarrow 2H_2O_2 + H_2O$	
Réaction avec bases fortes	<u>Oxydes normaux</u> : Généralement: aucune réaction exceptant celle avec l'eau Exception: $BeO + 2OH^- + H_2O \rightarrow [Be(OH)_4]^{2-}$	
Autres propriétés	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les oxydes normaux sont diamagnétiques; les autres sont paramagnétiques.</li> <li>• Les oxydes (toutes catégories) des alcalins lourds sont colorés (<math>K_2O, Na_2O_2</math>: jaune pale, <math>Rb_2O</math>: jaune, <math>Cs_2O, KO_2</math>: oranges).</li> <li>• Les oxydes normaux des oxydes du deuxième groupe sont très stables (<math>T_{fusion} &gt; 2000^{\circ}C</math>).</li> </ul>	

## Hydroxydes

Schéma VI.7. Hydroxydes des métaux du type *s*

Propriétés	Catégories	
	$M^I(OH)$	$M^{II}(OH)_2$
<i>Nature</i>	Solides ioniques blancs (tous)	Solides ioniques blancs, exceptant $Be(OH)_2$ , solide covalent blanc
<i>Solubilité en eau</i>	La solubilité augmente dans les groupes et décroît significativement dans les périodes (tableau VI.5)	
	Tous sont très solubles en eau et déliquescents en air	$Be(OH)_2$ : insoluble $Ba(OH)_2$ : modéré <i>Aucun n'est déliquescent</i>
<i>Caractère basique</i>	Augmente dans les groupes, diminue dans les rangés	
	LiOH: base faible Les autres: bases fortes	$Be(OH)_2$ : amphotère $Mg(OH)_2$ : base faible $Ca(OH)_2$ , $Sr(OH)_2$ : bases modérées $Ba(OH)_2$ : base forte

Tableau VI.5. Solubilité en eau des hydroxydes des métaux *s*

<u>Solubilité</u> (g /100 g eau à 20°C)	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
		91	109	112	118
	$Be(OH)_2$ Insoluble	$Mg(OH)_2$ 0,002	$Ca(OH)_2$ 0,15	$Sr(OH)_2$ 0,9	$Ba(OH)_2$ 4,0

- L'augmentation de la solubilité des hydroxydes dans les groupes est la conséquence de la facilité croissante de la formation des ions et de l'énergie réticulaire décroissante.
- Les raisons pour la diminution de la solubilité entre les groupes 1 et 2 sont similaires.

- Les tendances du caractère basique suivent les tendances des rayons ioniques des métaux et du caractère ionique des liaisons.

## Hydrures

*Schéma VI.8.* Hydrures des métaux du type *s*

Particularités	Catégories	
	$M^I H$	$M^{II} H_2$
<i>Préparation</i>	<p>Tous, <u>exceptant</u> <math>BeH_2</math> et <math>MgH_2</math>: par chauffage doux du métal en hydrogène</p> <p><math>BeH_2</math>: <math>2BeCl_2 + LiAlH_4 \rightarrow BeH_2 + LiH + AlCl_3</math></p> <p><math>MgH_2</math>: réaction directe, en conditions plus énergiques (<math>500^\circ C</math>, 200 atm.)</p>	
<i>Nature chimique, liaisons</i>	<p>Tous, <u>exceptant</u> <math>BeH_2</math>: solides ioniques blancs, contenant l'anion hydruure (<math>H^-</math>), <math>M^+ H^-</math>, <math>M^{2+} 2H^-</math></p> <p><math>BeH_2</math>: polymère solide blanc, électroniquement déficient</p>	
<i>Stabilité thermique</i>	Très faible; exceptant $LiH$ , les autres décomposent avant fusion	Plus stables, tous fondent sans décomposition
<i>Pouvoir réducteur</i>	<p>Tous sont des <i>agents réducteurs forts</i>:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ils réagissent avec toute substance susceptible à fournir des protons:</li> </ul> $H^- + H^+ \rightarrow H_{2g}; \quad H^- + HOH \rightarrow H_{2g} + OH^-$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• Le caractère réducteur augmente dans les groupes.</li> </ul>	

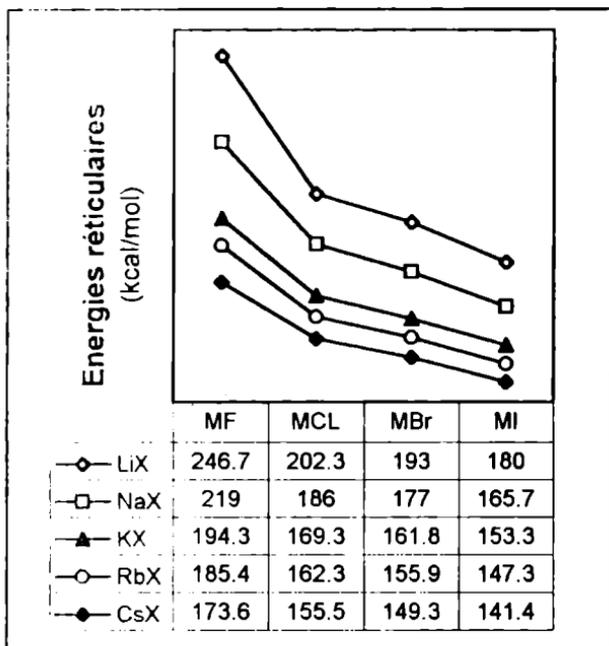
En addition à ces hydrures binaires, on connaît des hydrures complexes tels que  $LiBH_4$  et  $LiAlH_4$ , dont le caractère réducteur est aussi très fort et, de plus, spécifique.

## Halogénures

Les métaux du type *s* se combinent directement avec les halogènes, formant des halogénures avec la formule générale  $\text{MX}$  (groupe 1) ou  $\text{MX}_2$  (groupe 2). Les méthodes de préparation des sels solubles sont aussi adéquates, exceptant les réactions trop violentes des métaux ou de leurs oxydes avec les acides dilués.

### Halogénures des alcalins

• Ces composés cristallins, extrêmement stables, avec des températures de fusion et d'ébullition très élevées, représentent les exemples les plus typiques de *composés ioniques*, avec des énergies réticulaires très élevées (tableau VI.6):



*Figure VI.5*

*Table VI.6*

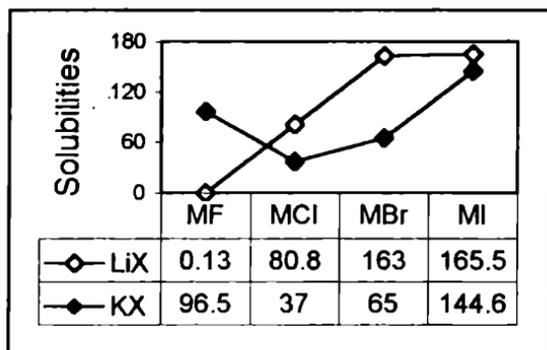
Énergies réticulaires  
des halogénures des  
alcalins

- Pour un ion alcalin donné, les énergies réticulaires diminuent avec l'augmentation des nombres atomiques des halogènes.
- Pour un halogène donné, les énergies réticulaires diminuent avec l'augmentation des nombres atomiques des alcalins.

• Exceptant le fluorure de lithium, les halogénures des alcalins sont solubles en eau. Des exemples (valeurs et tendances) sont donnés dans le tableau VI.7 (figure VI.6):

Figure VI.6, Tableau VI.7

Solubilités de certains  
halogénures des alcalins  
(g / 100g eau à 25C)



Les tendances irrégulières illustrées dans la figure VI.6 sont la conséquence du bilan des facteurs enthalpiques décidant la solubilité (voir tableau VI.8):

Tableau VI.8.

Énergies réticulaires, enthalpies d'hydratation et de dissolution et solubilités à 25°C de certains halogénures alcalins

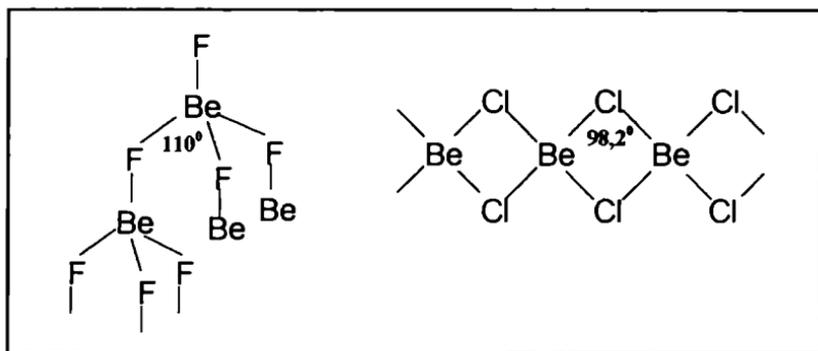
Halogénure	$-U_0$ kcal / mole	$\Delta H^0_{hydr}$ kcal / mole	$\Delta H^0_{solution}$ kcal / mole	Solubilité (mol / litre)
LiF	246,7	-240,1	6,6	0,11
KCl	169,3	-165,2	4,1	4,6

Les valeurs données dans le tableau VI.8 relèvent que la différence d'enthalpie à la dissolution représente une valeur petite résultée de la différence entre deux valeurs élevées; par conséquent, bien que pour une catégorie de composés les variations des facteurs enthalpiques composants soient assez régulières, l'effet enthalpique global peut fluctuer d'une manière imprédictible.

- Exceptant le chlorure de césium, les autres chlorures anhydres cristallisent avec le réseau du type NaCl (nombres de coordination 6:6, même dans le cas de LiCl, en dépit de petite taille de  $\text{Li}^+$ ). Le réseau du CsCl représente le prototype pour les nombres de coordination 8:8.
- Le chlorure de lithium forme l'hydrate  $\text{LiCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et est l'un des composés les plus déliquescents. À l'état pur, les autres chlorures ne sont pas déliquescents.
- Exceptant lithium et sodium, les alcalins forment aussi des polyhalogénures, notamment poly-iodures; ainsi, l'iodure de potassium peut dissoudre facilement l'iode, avec formation du tri-iodure  $\text{KI}_3$  ( $\text{I}^- + \text{I}_2 \rightarrow [\text{I}-\text{I}-\text{I}]^-$ ).

### *Halogénures des métaux du deuxième groupe*

Par différence aux halogénures (ioniques) des alcalins, les halogénures des métaux du deuxième groupe ont des propriétés indiquant un *passage du type essentiellement covalent au type essentiellement ionique*. Les halogénures du béryllium, même avec les halogènes les plus électronégatifs, ont un caractère prédominant covalent ( $\text{BeF}_2$ : réseau du  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BeCl}_2$ : réseau en chaînes, voir figure VI.7).



*Figure VI.7.*

Liaisons dans les structures à l'état solide de  $\text{BeF}_2$  et  $\text{BeCl}_2$

Notons que c'est la petite taille des atomes de fluor, conduisant à des répulsions Be-Be fortes, qui justifie la structure tridimensionnelle du fluorure de béryllium (permettant des angles F-Be-F plus grands, donc la diminution des répulsions Be-Be).

Ce passage continu du type covalent vers le type ionique est particulièrement observable dans le cas des chlorures des métaux du deuxième groupe ( $\text{BeCl}_2$ : covalent,  $\text{BaCl}_2$ : ionique). La variation des propriétés soutenant ce passage (y compris nombres de coordination dans les réseaux) est présentée dans le tableau VI.9.

Tableau VI.9.

Propriétés physiques et structures des chlorures des métaux du deuxième groupe ( $T_f$ : point de fusion; CE: conductivité électrique équivalente au point de fusion, NC: nombre de coordination)

$\text{MCl}_2$	T.f. ( $^{\circ}\text{C}$ )	CE (ohm)	Solubilité en eau	Solubilité en alcool	Réseau et liaisons
$\text{BeCl}_2$	405	0,1	Très soluble, déliquescence	Très soluble	Chaînes (4:2) <i>covalent</i>
$\text{MgCl}_2$	714	29	Très soluble, déliquescence	Solubilité modérée	$\text{CdCl}_2$ (2D, 6:3) <i>Ionique -covalent</i>
$\text{CaCl}_2$	782	52	Très soluble, déliquescence	Solubilité modérée	$\text{TiO}_2$ (6:3), <i>ionique</i>
$\text{SrCl}_2$	875	56	Très soluble	Peu soluble	$\text{CaF}_2$ (8:4), <i>ionique</i>
$\text{BaCl}_2$	962	65	Très soluble	Presque insoluble	Irrégulier N.C. Ba: 9, <i>ionique</i>

### *Comparaison entre les halogénures des groupes 1 et 2*

Le schéma VI.9 résume les tendances majeures des halogénures des deux catégories de métaux du type s:

Schéma VI.9.

## Tendances des halogénures anhydres des métaux du bloc s

<i>Nature des liaisons</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Groupe 1: Essentiellement ioniques</li> <li>• Groupe 2: D'essentiellement ioniques à covalents</li> </ul>
<i>Tendances générales de la solubilité en eau</i>	<p>MF, MF<sub>2</sub>: <i>en général, relativement insolubles</i>  MX, MX<sub>2</sub> (Cl - I): <i>généralement solubles</i></p> <p><i>Tendances verticales majeures (↓):</i>  MF, MF<sub>2</sub>: la solubilité augmente  MX, MX<sub>2</sub> (Cl - I): la solubilité diminue</p> <p>L'évolution verticale de la solubilité est plus régulière pour les halogènes lourds (Br, I) et pour les halogénures des métaux du deuxième groupe</p> <p><i>Horizontalement (→):</i> MX<sub>2</sub> moins solubles que MX</p>
<i>Hydrolyse</i>	<p>Exceptant BeX<sub>2</sub> et LiCl, les autres forment des <i>ions métalliques simplement hydratés</i>:</p> $\text{MX ou MX}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}^+_{\text{aq}} + \text{X}^-_{\text{aq}} \text{ ou } \text{M}^{2+}_{\text{aq}} + 2\text{X}^-_{\text{aq}}$ $\text{BeX}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+ + \text{H}^+_{\text{aq}} + \text{X}^-_{\text{aq}}$

Remarque:

L'évolution verticale de la solubilité des halogénures lourds (X: Br, I, Cl) est opposée à la celle des fluorures et des hydroxydes. Rappelons que les enthalpies d'hydratation (favorisant la solubilité) sont en relation inverse avec les tailles ioniques et les énergies réticulaires des composés ioniques (défavorisant la solubilité) sont déterminées, en principal par les valeurs  $1/(r_+ + r_-)$ .

- Dans le cas des fluorures, l'augmentation verticale de la solubilité peut être associée avec les énergies réticulaires décroissantes, au fur et à mesure que les deux catégories d'ions ont des tailles de plus en plus différentes.

- Pour les halogénures lourds, l'évolution verticale de la solubilité peut être associée avec la diminution des enthalpies d'hydratation des cations, de plus en plus volumineux.

## Carbonates

### Schéma VI.10.

Propriétés générales des carbonates des métaux du type s

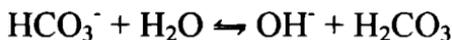
<i>Catégories</i>	Carbonates: $M^I_2CO_3$ (tous), $M^{II}CO_3$ (tous) Bicarbonates: $M^IHCO_3^*$ (tous exceptant Li) $"M^{II}(HCO_3)_2"$ : seulement en solution
<i>Solubilité en eau</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>M^I_2CO_3</math> (exceptant <math>Li_2CO_3</math>) et <math>M^IHCO_3</math>: solubles</li> <li>• <math>Li_2CO_3</math>: moins soluble, gradient de température négatif</li> <li>• <math>M^{II}CO_3</math>: presque insolubles;</li> <li>• Évolution verticale (↓): groupe 1: ↗; groupe 2: ↘</li> <li>• Groupe 1: augmente de <math>M^IHCO_3</math> à <math>M^I_2CO_3</math></li> </ul>
<i>Stabilité thermique</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>M^I_2CO_3</math> (exceptant <math>Li_2CO_3</math>): stables</li> <li>• <math>Li_2CO_3</math> décompose à température assez basse:  <math>Li_2CO_{3(s)} \rightarrow Li_2O_{(s)} + CO_{2(g)}</math></li> <li>• Tous <math>M^{II}CO_3</math> décomposent à température élevée:  <math>MCO_{3(s)} \rightarrow MO_{(s)} + CO_{2(g)}</math></li> </ul> <p style="text-align: center;">La stabilité thermique augmente dans le groupe.</p>

\*Les seuls bicarbonates solides stables connus

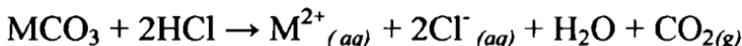
Observons que:

- Pour les carbonates du premier groupe, ayant des valeurs  $r_+$ ,  $r_-$  comparables, la variation verticale de l'énergie réticulaire est sensible à la variation  $r_+$ , et l'évolution de la solubilité sera décidée par l'énergie réticulaire (diminuant dans le groupe).
- Pour les carbonates du deuxième groupe, les anions sont sensiblement plus volumineux que les cations, la somme ( $r_+ + r_-$ ), donc l'énergie réticulaire est peu affectée par la variation de  $r_+$  et l'évolution de la solubilité dans le groupe est décidée par l'évolution des enthalpies d'hydratation des cations.

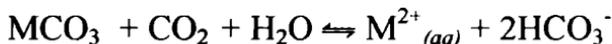
- Les carbonates et les bicarbonates des alcalins ont une hydrolyse acide en eau:



- Les carbonates des alcalino-terreux sont dissolus en milieu acide:



- Les carbonates insolubles des alcalino-terreux sont solubilisés aussi par l'eau contenant dioxyde de carbone dissolu; la réaction est réversible:



L'eau phréatique contient toujours  $\text{CO}_2$  dissolu, ainsi qu'elle dissout les carbonates ( $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) des minerais:



Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  rendent l'eau "dure". Le processus de dissolution réversible (en fonction de la concentration de  $\text{CO}_2$  dissolu) des carbonates minéraux dans l'eau phréatique est à l'origine de la formation des *stalactites* et des *stalagmites*:

- Lorsque les carbonates minéraux sont proches de la surface de la croûte terrestre, couverte avec des minerais insolubles, une cave peut se former. L'eau phréatique contenant les cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$ , entrant dans la cave, où la pression du dioxyde de carbone est plus faible, subira la réaction inverse à la dissolution des carbonates:



- Autour des petits orifices permettant l'entrée de l'eau phréatique dans la cave se forment ainsi des carbonates insolubles de calcium et magnésium, se déposant progressivement et formant ainsi des dépôts nommés *stalactites*.
- L'eau tombant en gouttes des piques des stalactites contient encore des faibles quantités de dioxyde de carbone dissolu.

- La chute de ces gouttes sur la base de la cave se produit avec décomposition des ions carbonate acide, dégagement de dioxyde de carbone gazeux et déposition des carbonates insolubles, dans des couches successives formant des *stalagmites*.
- L'augmentation dans le groupe de la stabilité thermique des carbonates est la conséquence de l'évolution de la stabilité des oxydes métalliques résultés:



- En effet, les changements d'entropies étant similaires, la variation dans le groupe de la différence d'énergie libre molaire  $\Delta G^0$  à la décomposition des carbonates est décidée par l'évolution des enthalpies,  $\Delta H^0$ , respectivement par les énergies réticulaires des carbonates (s'opposant à la décomposition) et par les énergies réticulaires des oxydes formés (la décomposition étant favorisée par la formation des oxydes très stables, avec énergies réticulaires grandes).
- L'évolution, dans le groupe, de l'énergie réticulaire des carbonates  $\text{MCO}_3$  n'est pas particulièrement sensible à la variation des tailles cationiques, étant donné que les anions carbonate sont volumineux ( $r_- \gg r_+$ ); par suite, la diminution, dans le groupe, de l'énergie réticulaire des carbonates est faible.
- L'anion d'oxygène est de petite taille, l'évolution dans le groupe de l'énergie réticulaire des oxydes  $\text{MO}$  est beaucoup plus affectée par l'augmentation des tailles cationiques. Par suite, c'est la stabilité des oxydes formés qui décidera l'évolution de la stabilité des carbonates: Les oxydes des cations de petite taille sont les plus stables et les carbonates correspondants subiront le plus facilement la décomposition thermique.

## Nitrates

Le schéma VI.11 résume les particularités les plus importantes des nitrates des métaux appartenant au bloc *s*.

Schéma VI.11.

## Propriétés des nitrates des métaux appartenant au bloc s

Catégories	$M^I\text{NO}_3, M^{II}(\text{NO}_3)_2$
<i>Affinité pour l'eau, solubilité</i>	<p>Tous sont des solides cristallins, solubles en eau.</p> <p>L'affinité pour l'eau (solubilité, capacité de former hydrates et leur degré d'hydratation) diminue dans les groupes:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Li, Be et Mg ne forment pas des nitrates anhydres.</li> <li>• Rb, Cs et Ba ne forment pas des nitrates hydratés.</li> <li>• Nitrates déliquescents:             <ul style="list-style-type: none"> <li>- Gr. 1: <math>\text{LiNO}_3</math> et <math>\text{NaNO}_3</math></li> <li>- Gr. 2: <math>M(\text{NO}_3)_2</math>, M: Be, Mg et Ca</li> </ul> </li> <li>• Les nitrates (hydratés ou anhydres) de Li, Be, Mg et Ca sont facilement solubles en alcools; les autres sont insolubles.</li> </ul>
<i>Effets thermiques</i>	<p>Les nitrates hydratés de Li, Be et Mg fondent au chauffage doux et sont complètement convertis en oxydes.</p> <p>Les températures de fusion sont généralement modérées (200 - 600 °C).</p> <p>Au-dessus des points de fusion les nitrates se décomposent:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Gr. 1 (exceptant Li): <math>M\text{NO}_3 \rightarrow M\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2</math>  <math>2\text{LiNO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2</math></li> <li>• Gr. 2: <math>M(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{MO} + 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2</math></li> </ul> <p>La stabilité thermique augmente en chaque groupe.</p>

**Sulfates**

Le schéma VI.12 résume les particularités les plus importantes des sulfates des métaux appartenant au bloc s.

Schéma VI.12.

## Propriétés des sulfates des métaux appartenant au bloc s

<i>Catégories</i>	Sulfates: $M^I_2SO_4$ , $M^{II}SO_4$ Bisulfates: $M^IHSO_4$ , $Ba(HSO_4)_2$
<i>Affinité pour l'eau, solubilité</i>	<p>L'affinité pour l'eau (solubilité, capacité de former hydrates* et leur degré d'hydratation) diminue dans les groupes:</p> <p>Groupe 1:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>Na_2SO_4</math> forme un decahydrate; <math>K_2SO_4</math> est anhydre et significativement moins soluble.</li> <li>• Les bisulfates des alcalins sont très solubles en eau, formant des solutions acides:  <math display="block">HSO_4^- + H_2O \rightarrow H_3O^+ + SO_4^{2-}</math></li> </ul> <p>Groupe 2:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>BeSO_4</math> et <math>MgSO_4</math>: très solubles</li> <li>• <math>CaSO_4</math>: peu soluble</li> <li>• <math>SrSO_4</math>, <math>BaSO_4</math>: presque insolubles</li> </ul>
<i>Effets thermiques</i>	<p>La stabilité thermique augmente dans les groupes:</p> <p>Groupe 1:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Les sulfates sont thermiquement stables.</li> <li>• Les bisulfates se décomposent formant, dans une première étape, un pyro-sulfate (<math>S_2O_7^{2-}</math>):  <math display="block">2HOSO_3^- - H_2O \rightarrow (O_3S-O-SO_3)^{2-} \rightarrow SO_3\uparrow + SO_4^{2-}</math></li> </ul> <p>Groupe 2:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Les hydrates perdent l'eau à chauffage doux, formant sulfates anhydres.</li> <li>• Les sulfates anhydres fondent avec décomposition à <math>SO_3</math> et <math>MO</math> (<math>BeSO_4</math> et <math>MgSO_4</math> à 200 - 300°C; les autres à <math>T &gt; 1300^\circ C</math>).</li> </ul>

\* Quelques hydrates communs sont:  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ ,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  (sel d'*Glauber*),  $NaHSO_4 \cdot H_2O$ ,  $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (sel d'*Epsom*),  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . (*gypse*).

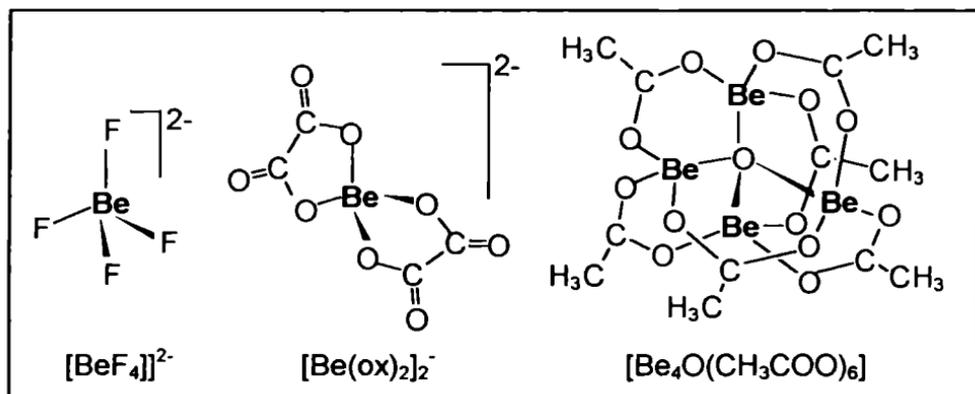
## Composés complexes

Généralement, les composés complexes (ou de coordination) sont formés préférentiellement par les cations métalliques ayant des rapports charge / rayons élevés, compatibles avec des interactions fortes ligands - centre métallique.

Par suite, la tendance des métaux du bloc *s* pour la formation des composés de coordination "classiques" est très faible.

Pourtant, béryllium, le moins volumineux des métaux du type *s*, et aussi magnésium et calcium, forment quelques catégories de complexes, notamment avec des ligands forts.

Les complexes du béryllium (par exemple  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ ,  $[\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ , voir figure VI.8) ont une géométrie tétraédrique, comme attendu en tenant compte de la structure électronique de l'ion hypothétique  $\text{Be}^{2+}$  ( $2s^0 2p^0$ ), avec quatre orbitales de valence vacantes:



*Figure VI.8.* Complexes du béryllium

## Utilisations des composés des métaux du bloc *s*

Le schéma VI.13 résume les plus utilisés des composés des métaux appartenant au bloc *s*. Notons que  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{CaO}$  sont parmi les dix substances les plus utilisées dans l'industrie.

Schéma VI.13.

## Utilisations des composés des métaux s

Composé	Utilisations
$\text{KO}_2$	Particulièrement utile pour l'oxydation des substances non-affectées par les acides oxydants
$\text{NaOH}$	Savons et détergents, fibres synthétiques, purification des graisses, raffinage du pétrole, extraction de l'aluminium des minerais
$\text{KOH}$	Agent de séchage, absorbant de $\text{CO}_2$ , fusion alcaline
$\text{NaCl}$	Matière première pour l'obtention industrielle de la majorité des composés du sodium, indispensable dans l'alimentation
$\text{KCl}$	Fertilisant, substitut du sel alimentaire
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	Pharmacologie
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Production des verres, glasses, $\text{NaCl}$ , industrie du papier, détergents, traitements des eaux
$\text{NaHCO}_3$	Industrie du papier, pharmacie
$\text{NaNO}_3$	Fertilisant, production du nitrate de potassium
$\text{MgO}$	Matériel réfractaire, alimentation, production du papier
$\text{Mg(OH)}_2$	Antiacide en médecine
$\text{CaO}$ , $\text{Ca(OH)}_2$	Métallurgie, matériaux de construction industrie du papier, contrôle de la pollution, traitement des eaux
$\text{CaCl}_2$	Matériel ignifuge, agent de séchage, médecine
$\text{MgCO}_3$	Matériel réfractaire, pigment, médecine
$\text{CaCO}_3$	Pigment, médecine
$\text{CaSO}_4$	Plâtre, industrie du papier
$\text{Ca(NO}_3)_2$	Fertilisant

*En conclusion:*

- Le bloc *s* est le plus homogène: les métaux du type *s* ont les rayons atomiques et ioniques les plus grandes, les énergies d'ionisation et les électronégativités les plus basses; comme ensemble, les métaux *s* sont les plus réducteurs des métaux.
- Le caractère métallique augmente dans chacun des groupes et diminue entre le premier et le deuxième.
- *Le premier groupe* (métaux alcalins) est le plus homogène; la chimie de ces métaux reflète la stabilité de leurs ions  $M^{n+}$ :
  - Les oxydes et les hydroxydes sont fortement ioniques (la basicité augmente dans le groupe), solubles en eau, formant des solutions alcalines.
  - Les halogénures et nombreux de leurs oxo-sels sont ioniques, avec des énergies de réseau élevées, solubles en eau et thermiquement stables.
- *Lithium* diffère légèrement du reste du groupe et ressemble (diagonalement) avec magnésium; son comportement est particulier dans son groupe sous les suivants aspects:
  - Lithium est le seul métal dans le groupe formant l'oxyde normal et le nitrure en conditions normales de réaction.
  - Le caractère covalent des composés est assez important:
  - L'hydroxyde est une base modérée, peu soluble en eau et non- déliquescent.
  - Certains de ses sels ( $LiF$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $Li_3PO_4$ ) sont aussi insolubles ou peu solubles en eau.
  - Le chlorure est déliquescent, présente une hydrolyse faiblement acide et soluble en solvants organiques.
  - Le carbonate est décomposé thermiquement à l'oxyde normal et lithium est le seul des alcalins ne formant pas bicarbonate
  - Le nitrate donne à décomposition thermique l'oxyde normal (les autres nitrates des alcalins formant nitrites).

- La chimie du *deuxième groupe*, dans son ensemble (métaux et composés) relève un *caractère métallique plus faible*:
  - Les métaux sont moins réactifs et moins réducteurs.
  - Les oxydes sont moins solubles et moins basiques, les deux propriétés devenant plus marquées dans le groupe.
  - Les hydroxydes sont aussi moins solubles et basiques; leurs solutions aqueuses ont un caractère basique modéré.
  - Les chlorures sont solubles en eau mais les autres sels sont moins solubles que les correspondants des alcalins.
  - Les oxo-sels sont moins stables thermiquement et les bicarbonates ou bisulfates solides ne sont pas connus.
- Le deuxième groupe est significativement moins homogène:
  - *Calcium, strontium et baryum* (les alcalino-terreux vrais) suivent les alcalins du point de vue de la réactivité, ils forment des composés essentiellement ioniques.
  - *Magnésium* est similaire au lithium et certains de ses composés ont un caractère covalent assez marqué.
  - *Béryllium* diffère (de plus que lithium) du reste de son groupe, étant, en fait, très différent dans le bloc *s* entier, sa chimie étant *essentiellement covalente* et très similaire à la celle d'aluminium:
    - Béryllium est le moins réactif des métaux *s* et le seul qui se dissout en milieu basique fort.
    - L'oxyde et l'hydroxyde sont amphotères.
    - Les sels ont une hydrolyse acide.
    - Béryllium est le métal *s* le plus compatible avec la formation des composés complexes.
- Toutefois, dans les grandes lignes, la particularité majeure du bloc *s* est l'étroite ressemblance des métaux le formant.

# MÉTAUX DU BLOC $p$ ET LEURS COMPOSÉS

## PARTICULARITÉS DES MÉTAUX

### Relations avec les métaux des autres blocs

Le *bloc p* contient des métaux, des semi-métaux et des non-métaux. Les métaux sont situés dans les périodes 3 - 6 des groupes 13 (aluminium, gallium, indium et thallium), 14 (plomb et étain) et 15 (antimoine et bismuth). Polonium, du groupe 16, est radioactif.

Groupe	1	2	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Période: 1																		
2																		
3													Al					
4													Ga					
5													In	Sn	Sb			
6													Tl	Pb	Bi	Po		
7																		

Figure VI.9. Métaux du bloc  $p$

- Le premier métal du groupe 13, l'aluminium, suit dans la période immédiatement après magnésium. Gallium et indium sont séparés des métaux  $s$  de leurs périodes par les séries  $3d$  et  $4d$  des métaux de transition; entre baryum et thallium se trouvent les séries  $4f$  et  $5d$ .
- Les métaux  $p$  des groupes suivants (14 et 15) situés dans les périodes 5 et 6, suivent aussi après les séries correspondantes des métaux  $d$ , étant donc des métaux post-transitionnels.
- En somme, tous les métaux du bloc  $p$ , *exceptant aluminium*, sont des *métaux post-transitionnels*.

*Schéma VI.14. Structure électronique des métaux du bloc p*

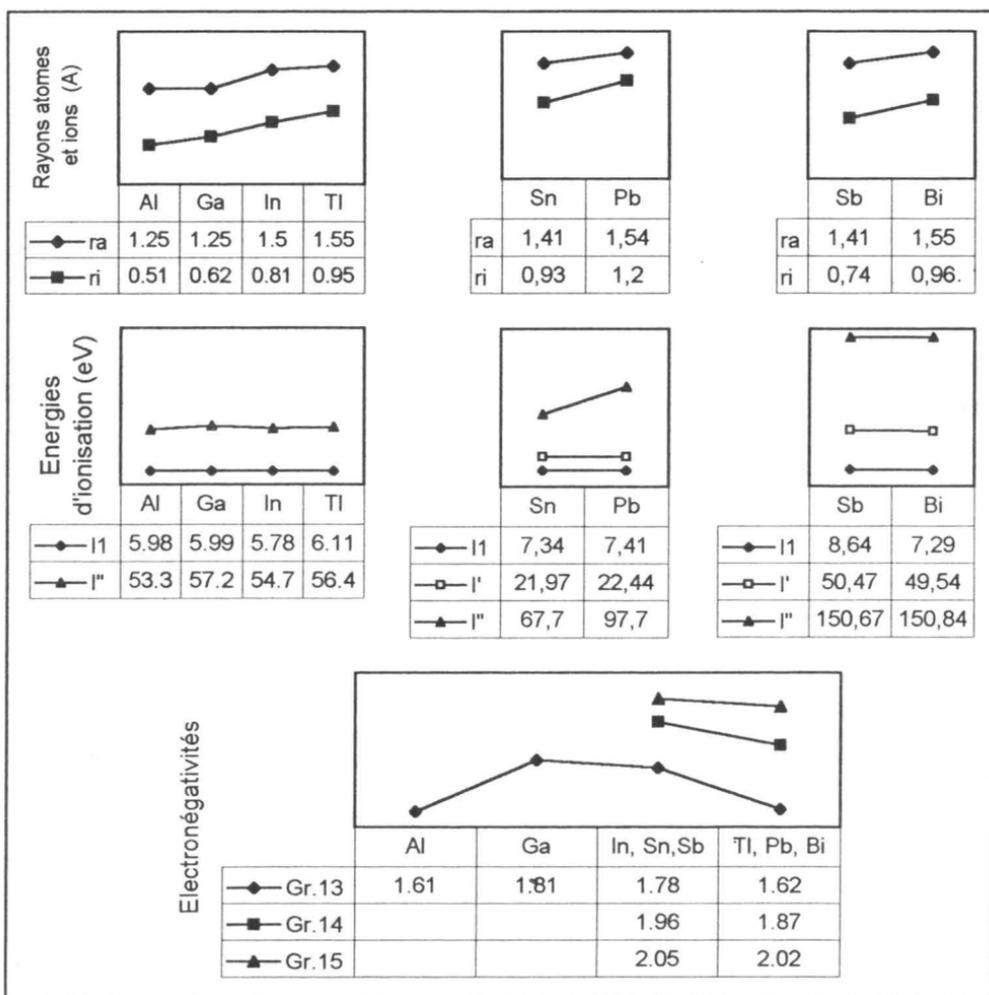
<i>Groupe 13:</i>	<i>Groupe 14:</i>	<i>Groupe 15:</i>
Al [Ne] $3s^2 3p^1$		
Ga [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$		
In [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$	Sn [Kr] $4d^{10} 4s^2 5p^2$	Sb [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$
Tl [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	Pb [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	Bi [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$

- Les relations entre les métaux correspondant aux groupes des types  $p$  et  $d$  ayant le même nombre d'électrons dans les couches périphériques peuvent être résumées comme ce suit:
  - Aluminium (groupe 13) est plus similaire à scandium (situé dans le groupe 3) qu'à gallium. Rappelons aussi la similitude avec béryllium, du deuxième groupe.
  - Les ressemblances entre les composés d'étain (groupe 14) et ceux de titane (groupe 4) sont considérables, notamment dans le degré d'oxydation +IV des deux métaux.
  - Les ressemblances entre les métaux appartenant aux groupes 15 - 5 sont moins marquées.
- Au long des périodes, il n'y a pas un changement drastique des propriétés au passage entre les métaux des groupes 12 et 13.

### Paramètres atomiques; magnitudes, tendances et conséquences

Les particularités des atomes des métaux  $p$  et leurs tendances sont la conséquence de la position de ces métaux vers la droite des périodes et de l'intervention des métaux de transition ( $d$  et  $4f$ ) entre le bloc  $s$  et les métaux du bloc  $p$ :

- Leur *charge nucléaire efficace* est plus grande que pour les métaux  $s$  correspondants.
- Les évolutions verticales des paramètres atomiques sont plutôt irrégulières (voir figures VI.10, tableaux VI.10).



*Figures VI.10, Tableaux VI.10.*

### Paramètres atomiques des métaux du bloc *p*

- Les rayons ioniques ( $r_i$ ) se réfèrent aux ions  $M^{3+}$  (groupes 13, 15), respectivement  $M^{2+}$  (groupe 14).
- $I_1$  est la première énergie d'ionisation,  $I'$  et  $I''$  sont les sommes des énergies successives  $I_i$  associées à la formation des ions dans les états inférieurs d'oxydation ( $I'$ ) ou supérieur ( $I''$ ).
- Les électronégativités sont données dans l'échelle de Pauling.

Remarques:

- Les magnitudes des paramètres atomiques (*énergies d'ionisation et électronégativités relativement élevées, liées à des petites tailles*) rangent les métaux du bloc *p* dans la catégorie des éléments ayant un caractère métallique plutôt faible.
- Les évolutions de ces paramètres au sein du bloc sont plutôt irrégulières par rapport aux tendances dans le bloc *s* (augmentation des tailles et diminution des énergies d'ionisation dans les groupes et évolution inverse dans les périodes). Les irrégularités, les plus évidentes dans le groupe 13, sont présentes dans les autres groupes aussi.

*Rayons atomiques et ioniques*

- L'évolution des **rayons atomiques** est différente de celle "normale" entre les périodes 3 et 4, respectivement 5 et 6, en raison de l'intervention, entre les métaux *p* appartenant à ces périodes, des couches électroniques supplémentaires 3*d* (dans la quatrième période), respectivement 4*f* (dans la sixième période), avec des effets d'écran (de la charge nucléaire) faibles par rapport aux capacités pénétrantes fortes des électrons périphériques, occupant des orbitales 4*s*, respectivement 6*s*.

Comme conséquence, dans le groupe 13, les rayons de gallium et d'aluminium sont pratiquement les mêmes et l'augmentation du rayon entre indium et thallium est mineure; l'augmentation des tailles est aussi faible entre *étain et plomb* (groupe 14), respectivement *antimoine et bismuth* (groupe 15).

Par comparaison, l'augmentation de taille entre les alcalins correspondants des mêmes périodes est beaucoup plus grande: 3 - 4: Na (2,27Å) - K (2,45Å), 5 - 6: Rb (2,48Å) - Cs (2,65Å).

- L'évolution verticale devient plus régulière pour les **rayons ioniques**; la raison est que la contribution des orbitales avec effets d'écran faibles devient moins importante, ces orbitales devenant périphériques (ou plus proches des orbitales périphériques).

## Énergies d'ionisation

Les évolutions verticale et horizontale des énergies d'ionisation sont aussi plutôt différentes de celles normalement attendues; le schéma VI.15 présente quelques exemples de ces irrégularités.

### Schéma VI.15.

Exemples d'évolution irrégulière des énergies d'ionisation des métaux du bloc *p*

Évolution verticale	Groupe 13: Théoriquement: Al > Ga > In > Tl Réellement: I <sub>1</sub> : Al ≈ Ga > In < Tl (I <sub>1</sub> + I <sub>2</sub> + I <sub>3</sub> ): Al < Ga > In < Tl
Évolution horizontale (I')	Période 6: Théoriquement: Tl < Pb < Bi Réellement: Tl < Pb > Bi

Notons que les effets endothermiques à la formation des ions correspondant aux degrés d'oxydations supérieurs sont prohibitifs pour les métaux du groupe 15 et très élevés pour les métaux des groupes 13 et 14; par conséquent:

- Les métaux du groupe 15 ne forment jamais des ions M<sup>+5</sup> (en solution ou en composés solides).
- Dans les cas des métaux des groupes 13 et 14, des états ioniques (M<sup>3+</sup>, respectivement M<sup>4+</sup>) sont à attendre seulement dans l'éventualité des effets exothermiques exceptionnellement forts, par exemple dans des composés avec des éléments fortement électronégatifs tels que le fluor ou l'oxygène.

## Electronégativités

Les tendances d'évolution des électronégativités des métaux du bloc *p* sont aussi irrégulières. Les valeurs présentées dans le tableau VI.10 indiquent que, à l'exception d'aluminium et de thallium, les métaux du bloc *p* ont des électronégativités relativement élevées. Notons aussi la similarité aluminium - béryllium.

### ***Rapports charge / rayon des cations***

Ces rapports ont, dans le cas des métaux du bloc *p*, des valeurs plutôt *élevées*, générant des *capacités polarisantes fortes*. Par suite:

La majorité des composés binaires des métaux du bloc *p* sont *essentiellement covalents* ou à la frontière *ionique-covalent*.

Les exceptions sont représentées par les composés prédominant ioniques formés avec les éléments fortement électronégatifs (F, O), notamment (mais pas seulement et pas toujours) dans les états d'oxydation inférieurs des métaux.

Toutefois, en raison de la même capacité polarisante forte, des états d'oxydation rarement présentes dans des composés ioniques sont stables, à l'état ionique, en solutions; par exemple,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  sont stables en solution aqueuse (comme des ions hydratés subissant une hydrolyse acide) comme conséquence des enthalpies d'hydratation très élevées.

### **Propriétés macroscopiques**

Les particularités des *facteurs* décidant la magnitude des propriétés macroscopiques des métaux *p* (par l'intermédiaire des forces cohésives de leurs réseaux) peuvent être résumées comme ce suit:

- ***Tailles atomiques***: relativement petites, variation irrégulière;
- ***Masses atomiques***: augmentation verticale significative et horizontale mineure;
- ***Nombre d'électrons de valence impliqués dans les liaisons métalliques***: valeur maximale dans le groupe 14;
- ***Écart énergétique des orbitales de valence ( $np$ ,  $ns$ )***: augmente dans les groupes;
- ***Réseaux***: généralement *peu compacts*.

Concernant les réseaux des métaux du bloc *p*, notons que:

- Les seuls métaux du bloc *p* présentant des arrangements du type compact, spécifiques aux métaux typiques, sont *aluminium*, *indium*, *thallium* et *plomb* (Al, Pb: *ccp*; In: *ccp* déformé; Tl: *hcp*). Toutefois, les *distances internucléaires séparant les atomes voisins sont plus grandes* que dans les réseaux métalliques vraiment compacts; par exemple, dans le réseau d'aluminium, la distance internucléaire est 1,43Å, par rapport à la valeur théorique de 1,35Å.
- Les réseaux des autres métaux du bloc *p* sont encore moins compacts, en raison d'un *arrangement moins compact des atomes*, situé à la frontière avec les réseaux atomiques des non-métaux:
  - L'étain existe sous trois formes allotropiques; l'une, stable à température ordinaire, est *l'étain blanc*, avec comportement métallique mais avec un réseau en couches; au-dessous de 13,2°C, l'étain blanc tourne gris (la maladie de l'étain); *l'étain gris* est un semi-conducteur avec structure tétragonale, moins dense. Au chauffage à 161°C, l'étain blanc devient *cassant*.
  - L'antimoine est aussi allotropique; *l'antimoine noir* (métallique) et le *bismuth* ont des réseaux en couches, moins compacts, similaires au réseau du phosphore noir.
  - *Gallium* représente un cas très particulier, son réseau étant moléculaire, formé de molécules Ga<sub>2</sub>.

Tableau VI.11.

Densités et températures de fusion des métaux du bloc *p*  
(Densité de gallium solide et valeurs pour l'étain blanc)

Densités (g/c <sup>3</sup> , à 20°C)					Températures de fusion (°C)						
Al:	2,70				Al:	658,0					
Ga:	5,90				Ga:	29,7					
In:	7,30	Sn:	7,28	Sb:	6,01	In:	155,0	Sn:	232	Sb:	630
Tl:	11,85	Pb:	11,29	Bi:	9,84	Tl:	303,5	Pb:	327	Bi:	271

### Remarques:

- Comme observé dans le tableau VI.11, les évolutions des densités et des températures de fusion sont irrégulières.
- Les métaux du bloc  $p$  sont généralement durs (exceptant aluminium) et facilement fusibles.
  - Aluminium, le moins fusible des métaux  $p$ , est aussi le moins dense; à l'état pur, il est mou et déformable. Ces propriétés sont améliorées par alliage avec d'autres métaux. Sa conductivité électrique équivalente est comparable avec celle du cuivre.
  - Gallium est, de loin, le plus fusible des métaux  $p$ , mais, en échange, sa température d'ébullition est très élevée (suivant immédiatement après celle d'aluminium; cet intervalle non-habituellement large entre les points d'ébullition et de fusion est la conséquence de la nature des interactions détruites durant les deux changements d'états: forces inter-moléculaires faibles pendant la fusion et liaisons covalentes fortes durant la vaporisation. Une autre particularité non-habituelle de gallium est la solidification avec expansion (similairement au changement eau  $\rightarrow$  glace).
- Collectivement, les métaux du bloc  $p$  sont mous; leur dureté les placent immédiatement après les alcalins.

## Propriétés chimiques fondamentales; réactivité

### États d'oxydation

Rappelons les particularités majeures des états d'oxydation des métaux du bloc  $p$  (structure électronique [gaz noble]  $ns^2 np^x$ ):

- deux degrés d'oxydation / groupe ( $x$  et  $x+2$ , correspondant à l'ionisation ou à l'implication en liaisons des électrons  $ns$ , respectivement  $np$ );
- diminution de la stabilité des degrés d'oxydation  $x+2$  dans chacun des groupes.

L'évolution de la stabilité des degrés d'oxydation est détaillée dans le schéma VI.16:

*Schéma VI.16.*

Stabilité des états d'oxydation des métaux du bloc *p*

Groupe 13:	<p><i>Al</i>: I: extrêmement instable; III: pratiquement unique</p> <p><i>Ga</i>: I: stabilité légèrement élevée, mais toujours moins stable que III</p> <p><i>In</i>: I, III: stabilités comparables</p> <p><i>Tl</i>: I: beaucoup plus stable que III</p>
Groupe 14:	<p><i>Sn</i>: II, IV: stabilités comparables, II: légèrement moins stable</p> <p><i>Pb</i>: II: beaucoup plus stable que IV</p>
Groupe 15:	<p><i>Sb</i>: III, V: stabilités comparables</p> <p><i>Bi</i>: V: fortement instable</p>

• L'évolution verticale de la stabilité de l'état d'oxydation supérieur est la conséquence de la compétition des effets associés: endothermiques, opposants (énergies d'ionisation, de découplage et de promotion), respectivement exothermiques, favorisant (énergies réticulaires ou énergies des liaisons dans les composés correspondants, ou enthalpies de solvation des ions en solution).

- La diminution de la stabilité de l'état d'oxydation supérieur dans les groupes est associée avec l'augmentation de l'inertie de la paire d'électrons  $ns^2$ , décidée, à son tour, par les effets de pénétration différents des orbitales de valence ( $ns > np$ ).
- L'instabilité de l'état d'oxydation supérieur est associée avec le caractère oxydant; symétriquement, l'instabilité de l'état d'oxydation bas est associée avec le caractère réducteur.

Voyons quelques manifestations concrètes des tendances ci-dessus:

- La réaction d'aluminium avec l'acide chlorhydrique conduit à la formation du tri-chlorure,  $\text{AlCl}_3$ ; le mono-chlorure ( $\text{Al}^{\text{I}}\text{Cl}$ ) peut être stabilisé seulement à des températures très élevées et, l'abaissement de la température provoque son dismutation:



- Gallium et indium forment, les deux, une catégorie de composés qui peuvent être désignés avec la formule apparente  $\text{MCl}_2$ ; le diamagnétisme de ces composés prouve la coexistence (donc la stabilité comparable) des degrés d'oxydation +I et +III, respectivement leur structure  $\text{M}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ .
- Indium forme aussi des composés raisonnablement stables dans l'état d'oxydation +I (tels que  $\text{In}_2\text{O}$ ,  $\text{InCl}$ ,  $\text{InBr}$ ).
- Dans la réaction avec l'acide chlorhydrique, thallium, par différence à l'aluminium, forme le mono-chlorure,  $\text{TlCl}$ .
- Le chlorure d'étain dans son état d'oxydation inférieur,  $\text{SnCl}_2$ , est un agent réducteur bien connu, pendant que les composés du plomb (IV), tels que  $\text{PbCl}_4$  ou  $\text{PbO}_2$ , sont des oxydants forts.
- Les composés de l'antimoine (V) sont raisonnablement stables, pendant que ceux du bismuth (V) sont des oxydants, fortement instables.

Les états d'oxydation (instables) des métaux *p* lourds (acides durs, de classe *a*) peuvent subir une stabilisation extrinsèque par association avec des bases dures (de classe *a*). Par exemple:

- La base dure  $\text{F}^-$  stabilise l'acide dur  $\text{Tl}^{3+}$  (instable) ainsi que le fluorure  $\text{TlF}_3$  contient les ions  $\text{Tl}^{3+}$  et  $\text{F}^-$ .
- L'anion iodure est une base molle (de classe *b*), ainsi que dans l'iodure correspondant, thallium est présent dans son degré d'oxydation le plus stable;  $\text{TlI}_3$  contient, par suite, les ions  $\text{Tl}^+$  et poly-iodure,  $\text{I}_3^-$ .

Rappelons que les degrés d'oxydation supérieurs peuvent être rendus stables à l'état ionique en solutions aqueuses, en raison des enthalpies de solvation élevées, conséquences des forts effets polarisants (rapports charge / rayon élevés), c'est-à-dire les mêmes effets déterminant la covalence des composés solides.

• *L'évolution horizontale* de la stabilité des états d'oxydation des métaux du bloc *p* peut être résumée comme ce suit:

➤ La stabilité de l'état d'oxydation supérieur diminue; ainsi:

• Tous les métaux du groupe 13 forment en solution aqueuse des espèces ioniques stables du type  $[M(H_2O)_5OH]^{2+}$ , résultant de l'hydrolyse acide des ions  $M^{3+}$  hydratés.

• Les autres métaux *p* ne forment pas, dans leurs états d'oxydation supérieurs, des espèces ioniques hydratées stables; les composés correspondants solubles en eau subissent immédiatement hydrolyse et / ou réduction.

➤ Les ions hydratés correspondant au degré d'oxydation inférieur des métaux subissent une hydrolyse de plus en plus acide; par exemple, dans la sixième période:

• Les ions  $Tl^+$  sont simplement hydratés en solution aqueuse.

• Les ions  $Pb^{2+}$  (hydratés) subissent une hydrolyse (acide) faible, l'équilibre de la réaction d'hydrolyse est fortement déplacée vers la gauche.

• Les ions  $Bi^{3+}_{aq}$  (simplement hydratés) n'existent pas en solution aqueuse; leur hydrolyse est très forte, conduisant aux oxo-cations *bismuthyl*,  $BiO^+$ .

## Potentiels électrochimiques

Les métaux du bloc *p*, collectivement, sont des réducteurs beaucoup plus faibles que les autres blocs de métaux. Le seul métal du bloc *p* qui peut être considéré un vrai réducteur est l'aluminium, comme les valeurs des potentiels d'électrode standard (données dans le tableau VI.12) le prouvent:

Tableau VI.12.

Potentiels d'électrode standard ( $\varepsilon^0_A$ ) des couples *ox/red* impliquant des espèces des métaux du bloc *p*

Couples <i>ox/red</i>	$\varepsilon^0_A$ (V)					
	$M^{x+} / M$	<i>In:</i>	-0,14	<i>Sn:</i>	-0,14	<i>Sb:</i>
<i>Tl:</i>		-0,34	<i>Pb:</i>	-0,13	<i>Bi:</i>	0,32
$M^{(x+2)+} / M^{x+}$	<i>In:</i>	-0,45	<i>Sn:</i>	0,15	<i>Sb:</i>	0,58
	<i>Tl:</i>	1,26	<i>Pb:</i>	1,46	<i>Bi:</i>	1,60
$M^{(x+2)+} / M$	<i>Al:</i>	-1,66				
	<i>Ga:</i>	-0,56				
	<i>In:</i>	-0,31	<i>Sn:</i>	0,005	<i>Sb:</i>	0,36
	<i>Tl:</i>	0,72	<i>Pb:</i>	0,68	<i>Bi:</i>	0,83

Remarques:

- Les espèces  $M^{x+}$ ,  $M^{(x+2)+}$ , impliquées dans les couples *ox/red* discutés dans le tableau VI.12 représentent les espèces chimiques correspondant aux états d'oxydation inférieur ( $M^{x+}$ ), respectivement supérieur ( $M^{(x+2)+}$ ) de chacun des métaux en solution aqueuse fortement acide (pH = 0). Certaines de ces espèces ne représentent pas des vrais ions; par exemple, les états d'oxydation supérieurs de plomb (IV), antimoine (V) et bismuth (V) correspondent, en fait, aux oxydes respectifs,  $PbO_2$ ,  $Sb_2O_5$  et  $Bi_2O_5$ .
- L'absence, dans le tableau VI.12, des couples impliquant l'état d'oxydation inférieur (+I) d'aluminium et de gallium est motivée par l'instabilité extrême de ces espèces en solution aqueuse.

Les valeurs données dans le tableau VI.12 relèvent les suivantes **tendances majeures** des potentiels d'électrode standard des métaux du bloc *p*:

• Potentiels d'électrode des couples *ox/red* impliquant des métaux à l'état élémentaire ( $M^0$ ):

- Seulement le couple  $Al^{3+}_{aq} / Al_s$  est caractérisé par un *potentiel d'électrode fortement négatif* (-1,66V), justifié par l'enthalpie d'hydratation extrêmement élevée des ions  $Al^{3+}$  (dont le rapport charge / rayon est très grand).
- Les autres *valeurs négatives* de ces potentiels sont très petites, rangent dans la proximité, ou même au-dessous de la surtension réclamée par les considérations cinétiques.
- Pour le reste des couples *ox/red* les potentiels d'électrode  $\varepsilon^0_A$  ont des valeurs positives.

En somme, les valeurs des potentiels d'électrode standard des couples impliquant les métaux à l'état élémentaire, conduisent à la conclusion suivante:

Exceptant l'aluminium, une réactivité marquée des métaux du bloc *p* n'est pas à attendre. Toutefois, les métaux du groupe 13 semblent, comparativement, plus réactifs que les autres métaux du bloc *p*. La tendance majeure d'évolution verticale ( $\downarrow$ ) et horizontale ( $\rightarrow$ ) des potentiels d'électrode correspond à une *diminution du caractère réducteur* des métaux du bloc *p*.

- Les valeurs des potentiel d'électrode standard des autres couples présentés dans le tableau VI.12, impliquant seulement des états d'oxydation positifs des métaux, reflètent l'évolution de la stabilité des états d'oxydation respectifs.

Le *caractère réducteur* des métaux est significativement amélioré en milieu fortement basique ou en présence d'autres agents fortement complexants; la formation des espèces solides ou des ions complexes contenant les états d'oxydation positifs, déplace l'équilibre vers l'oxydation supplémentaire des métaux. En milieu fortement basique, les potentiels des couples impliquant seulement des états d'oxydation positifs des métaux deviennent aussi plus négatifs (voir tableau VI.13):

*Tableau VI.13.*

Potentiels d'électrode de certains couples *ox/red* des métaux *p* en solutions aqueuses fortement acides et fortement basiques

Couple <i>ox/red</i>	Potentiels d'électrode (V) en solutions aqueuses:			
	Fortement acide (pH 0)		Fortement basique (pH 14)	
Al <sup>III</sup> / Al	Al <sup>3+</sup> <sub>aq</sub> / Al <sub>s</sub>	<b>-1,66</b>	[Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <sub>aq</sub> / Al <sub>s</sub>	<b>-2,35</b>
Sn <sup>II</sup> / Sn	Sn <sup>2+</sup> <sub>aq</sub> / Sn <sub>s</sub>	<b>-0,14</b>	HSnO <sub>2</sub> <sup>-</sup> / Sn <sub>s</sub>	<b>-0,91</b>
Pb <sup>II</sup> / Pb	Pb <sup>2+</sup> <sub>aq</sub> / Pb <sub>s</sub>	<b>-0,13</b>	PbO <sub>s</sub> / Pb <sub>s</sub>	<b>-0,58</b>
Sn <sup>IV</sup> / Sn <sup>II</sup>	Sn <sup>4+</sup> <sub>aq</sub> / Sn <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	<b>0,15</b>	Sn(OH) <sub>6</sub> <sup>2-</sup> / HSnO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<b>-0,90</b>
Pb <sup>IV</sup> / Pb <sup>II</sup>	PbO <sub>2</sub> / Pb <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>	<b>1,46</b>	PbO <sub>2</sub> / PbO	<b>-0,58</b>
Sb <sup>III</sup> / Sb	SbO <sup>+</sup> / Sb <sub>s</sub>	<b>0,21</b>	SbO <sub>2</sub> <sup>-</sup> / Sb <sub>s</sub>	<b>-0,66</b>
Bi <sup>III</sup> / Bi	BiO <sup>+</sup> / Bi <sub>s</sub>	<b>0,21</b>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Bi <sub>s</sub>	<b>-0,46</b>
Sb <sup>V</sup> / Sb <sup>III</sup>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / SbO <sup>+</sup>	<b>0,58</b>	Sb(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup> / SbO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<b>-0,40</b>
Bi <sup>V</sup> / Bi <sup>III</sup>	Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / BiO <sup>+</sup> <sub>aq</sub>	<b>1,60</b>	Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>0,68</b>

Observons de nouveau que les espèces désignées dans le tableau VI.13 comme M<sup>m+</sup><sub>aq</sub> ne sont pas des ions simplement hydratés; en fait, toutes ces espèces sont des produits des réactions d'hydrolyse (plus ou moins avancée).

### Réactivité des métaux du bloc *p*

Collectivement, les métaux du bloc *p* sont les moins réactifs de tous les métaux. Exceptant aluminium, les autres ont, du point de vue de la réactivité chimique, un caractère métallique faible.

Rappelons la tendance générale pour les métaux représentatifs:

- augmentation de la réactivité en descendant dans les groupes (↓)
- diminution de la réactivité dans les périodes (→)

Notons les particularités de l'évolution de la réactivité dans les groupes de métaux du bloc *p*:

**Le groupe 13** est le seul contenant un métal pré-transitionnel, l'aluminium:

- Aluminium est, en fait un métal réactif ( $\epsilon^0 = -1,66\text{V}$ ) mais, en conditions ordinaires il est couvert d'un film protecteur d'oxyde. Seulement après la destruction de ce film dense l'aluminium peut manifester son caractère réducteur.
- La chimie de gallium et indium est très similaire à la celle d'aluminium, pour les trois de ces métaux l'état d'oxydation le plus stable étant +III; gallium et indium forment aussi, dans des conditions normales, des couches protectrices d'oxyde. Toutefois, le caractère réducteur diminue dans l'ordre  $\text{Al} > \text{Ga} > \text{In}$ .
- Thallium est, sur plusieurs plans, différent: Il est le seul métal de son groupe qui n'est pas couvert d'un film protecteur d'oxyde, par suite, il est plus facilement attaqué par les agents chimiques. Son état d'oxydation le plus stable est +I;  $\text{Tl}^{3+}$  est un oxydant assez fort ( $\epsilon^0 [\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+] : 1,26\text{V}$ ). Sous plusieurs aspects, thallium est similaire aux alcalins.

En somme:

Dans le groupe 13, les réactions avec les agents chimiques les plus communs découlent similairement (mais avec une facilité diminuée) pour aluminium, gallium et indium et différemment pour thallium.

**Les groupes 14 et 15** contiennent *seulement des métaux post-transitionnels*. Dans un groupe donné, les métaux présentent une réactivité similaire, parfois avec une augmentation de la réactivité dans le cas du métal de la sixième période.

Le tendances ci-dessus sont reflétées dans les réactions des métaux du bloc *p* avec les agents chimiques les plus communs (voir schéma VI.17).

Schéma VI.17.Réactions des métaux *p* avec certains agents chimiques communs

Agent	Réactions
	<p><b>Al:</b> Stable à température ordinaire (<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> protecteur) Au chauffage brûle, formant <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> et <math>\text{AlN}</math></p> <p><b>Ga, In:</b> voir Al</p> <p><b>Tl:</b> s'oxyde rapidement à <math>\text{Tl}_2\text{O}</math> (n' étant pas protégé d'un film d'oxyde)</p>
Air	<p><b>Sn:</b> Non-affecté à température ordinaire Au chauffage fort, brûle, formant <math>\text{SnO}_2</math></p> <p><b>Pb:</b> Ternit à froid, formant un film d'oxyde <math>\text{PbO}</math> Fondu en air, il est complètement oxydé à <math>\text{PbO}</math></p> <p><b>Sb, Bi:</b> Stables à l'air sec, inflammables au chauffage fort, avec formation d'oxyde <math>\text{M}_2\text{O}_3</math></p>
	<p><b>Al:</b> Inerte (même en vapeurs, en raison de l'inertie en eau de l'oxyde protecteur), corrodé en eau de mer</p> <p><b>Ga, In:</b> voir Al</p> <p><b>Tl:</b> est oxydé à <math>\text{Tl}^+</math>, avec dégagement d'hydrogène (<math>\text{H}_2</math>)</p>
$\text{H}_2\text{O}$	<p><b>Sn:</b> Non-affecté à température ordinaire Au chauffage fort, avec vapeurs d'eau, forme <math>\text{SnO}_2</math> et <math>\text{H}_2</math>.</p> <p><b>Pb:</b> Non-affecté par l'eau pure, libre d'oxygène Avec d'eau ordinaire (contenant <math>\text{O}_2</math> dissolu) forme l'hydroxyde peu soluble <math>\text{Pb}(\text{OH})_2</math>; en l'eau dure, contenant <math>\text{SO}_4^{2-}</math> et <math>\text{CO}_3^{2-}</math>, est couvert avec des films protecteurs de sels (<math>\text{PbCO}_3</math> ou <math>\text{PbSO}_4</math>)</p> <p><b>Sb, Bi:</b> Non-affectés à température ordinaire; réduisent la vapeur à température élevée (<math>\rightarrow \text{M}^{3+} + \text{H}_2</math>)</p>

Agent	Réactions
	<p><b>Al</b> (<math>\text{Al}_{(s)} + \text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Al}^{3+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}</math>):  <u>HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilués, à froid</u>: réaction lente  (l'oxyde protecteur est peu soluble)  <u>HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrés</u>: réaction rapide  (l'oxyde protecteur est soluble)  <u>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré à chaud</u>: vigoureux, <math>\rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{SO}_2</math>  <u>HNO<sub>3</sub></u> (en toutes conditions): Al est passivé</p> <p><b>Ga, In</b>: voir Al</p> <p><b>Tl</b>: <u>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub></u>: <math>\text{Tl}_{(s)} + \text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Tl}^+_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}</math>  <u>HCl</u>: <math>\text{Tl}_{(s)} + \text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{TlCl}_{(s)} + \text{H}_{2(g)}</math></p>
Acides	<p><b>Sn</b>: <u>Acides dilués</u>: réaction lente  <u>HCl concentré, chaud</u>: <math>\text{Sn}_{(s)} + \text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Sn}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}</math>  <u>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, chaud</u>: <math>\rightarrow \text{Sn}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_2 + \text{SO}_2</math>  <u>HNO<sub>3</sub> concentré, chaud</u>: <math>\rightarrow \text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2</math></p> <p><b>Pb</b>: <u>HCl</u> (toutes conditions): réaction lente:  <math>\text{Pb}_{(s)} + (\text{HCl})_{(aq)} \rightarrow \text{PbCl}_{2(s)} + \text{H}_{2(g)}</math>  <u>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré</u>: <math>\rightarrow \text{Pb}^{\text{II}}(\text{SO}_4) + \text{SO}_2</math>  <u>HNO<sub>3</sub></u> (toutes conditions): <math>\rightarrow \text{Pb}^{2+}, \text{NO}_3^- + \text{H}_2</math></p>
	<p><b>Sb</b>: <u>Acides dilués</u>: non affecté  <u>HNO<sub>3</sub> concentré</u>: <math>\rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{NO}</math>  <u>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, chaud</u>: <math>\rightarrow \text{Sb}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2</math>  <u>Eau royale</u>: <math>\rightarrow \text{SbCl}_5</math></p> <p><b>Bi</b>: <u>HCl</u>: non affecté  <u>HNO<sub>3</sub></u> (toutes conditions): <math>\rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2</math>  <u>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, bouillant</u>: <math>\rightarrow \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2</math></p>

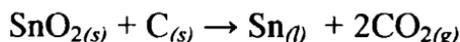


- L'étain et le plomb forment, ensemble, des alliages.

## Abondance, extraction, utilisation des métaux du bloc p

### Abondance et extraction

- *Aluminium* est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre, les minerais les plus importants étant la bauxite et les silicates. L'extraction de l'aluminium a été largement discutée dans le chapitre IV.
- *Gallium* est souvent le constituant mineur des minerais d'aluminium. Il est obtenu par l'électrolyse des solutions alcalines concentrées résultées à l'extraction de l'aluminium de la bauxite.
- *Indium* et *thallium* sont présents, en faible quantité, dans les minerais de plomb et de zinc. Ils sont extraits dans le processus de purification de ces minerais.
- *L'étain* est obtenu par le chauffage du minerai cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ) avec coke; l'étain, obtenu à l'état fondu, est facilement séparé des impuretés (solides).



- La métallurgie du *plomb* comporte plusieurs étapes, le minerai principal étant un sulfure ( $\text{PbS}$ , galène), contenant des impuretés de Sb, Sn, Ag, Bi, Au et Pt, séparées dans les étapes d'extraction et de purification du plomb.
- L'extraction de *l'antimoine* de ses minerais ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , bismuthinite;  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , stibinite) comporte le chauffage des minerais au-dessus de la température de fusion du métal, suivi par grillage en air et réduction de l'oxyde ainsi formé avec du coke; le métal est obtenu à l'état fondu et il est facilement séparé des impuretés solides.

### Utilisations pratiques des métaux du bloc p

Les plus importantes de ces utilisations pratiques et les propriétés impliquées sont résumées dans le schéma VI.18.

Schéma VI.18.Utilisations pratiques des métaux du bloc *p*

Métal	Utilisations (propriétés impliquées)
Al	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Matériel structural: bâtiments, aéronautique, bateaux (combinaison léger / dur)</li> <li>• Câbles électriques (conductivité électrique élevée)</li> <li>• Agent réducteur dans l'aluminothermie (<math>\epsilon^0 = -1,66V</math>)</li> <li>• Alliages, tels <i>duralumin</i> (léger et but dur)</li> <li>• Outils de cuisine et emballages alimentaires (existence du film protecteur, conductivité thermique, plasticité)</li> <li>• Pigments (lustre métallique même à l'état de poudre)</li> </ul>
Ga	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Thermomètres (intervalle large entre les températures de fusion et d'ébullition, expansion à solidification)</li> </ul>
Ga, In	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Industrie électronique (incorporation en semi-conducteurs)</li> </ul>
Tl	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verres difficilement fusibles (point de fusion bas)</li> <li>• Poisons (toxique)</li> </ul>
Sn	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alliages utilisés dans les emballages alimentaires conserves, boissons (relativement inerte, léger)</li> <li>• Bronzes (alliages Cu, Sn) et d'autres alliages plastiques (Sn, Pb), (Sn, Cu, Pb)</li> </ul>
Pb	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alliages (voir Sn)</li> <li>• Industrie pétrolière</li> </ul>
Sb	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alliages</li> </ul>
Bi	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Barrières acoustiques, écran anti-radiations</li> <li>• Alliages à point de fusion très bas, par exemple "le métal en bois", contenant 50% Bi avec un point de fusion de <math>72^{\circ}C</math></li> </ul>

## PARTICULARITÉS DE QUELQUES CATÉGORIES DE COMPOSÉS DES MÉTAUX DU BLOC *p*

Les tendances majeures de ces composés sont:

- La tendance marquée vers covalence (notamment mais pas seulement dans les états d'oxydation supérieurs des métaux)
- La nature fréquemment amphotère des oxydes et hydroxydes
- L'hydrolyse acide en solution aqueuse

### Oxydes

#### Schéma VI.19.

Oxydes des métaux du bloc *p*; catégories et préparation

Catégories / préparation	
<b>M<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (Al - Tl): - Chauffage du métal en air (Al - In); <b>Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> : en O <sub>2</sub> (excès) - Chauffage des hydroxydes	<b>Tl<sub>2</sub>O</b> : Chauffage du métal en air
<b>MO<sub>2</sub></b> (Sn, Pb) <b>SnO<sub>2</sub></b> : Sn + O <sub>2</sub> (chauffage) <b>PbO<sub>2</sub></b> : par voie indirecte $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{Pb}^{2+} + 4\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{PbO}_2$	<b>MO</b> (Sn, Pb): - Chauffage du métal en air ( <b>SnO</b> : en volume limité) - Déshydratation des composés M(OH) <sub>2</sub> , M(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , MCO <sub>3</sub>
<b>M<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (Sb, Bi): - <b>Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> : Sb + HNO <sub>3</sub> (concentré) - <b>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> : Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + oxydants très forts (Cl <sub>2</sub> + NaOH ou Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NaOH)	<b>M<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (Sb, Bi): Chauffage des métaux (à rouge) en air - <b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> : Sb + HNO <sub>3</sub> (modéré) - <b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> : chauffage des oxo-sels ou de l'hydroxyde de Bi <sup>III</sup>

Schéma VI.20. Propriétés des oxydes des métaux du bloc *p*

Propriété	Catégories	
<i>Nature chimique (des liaisons)</i>	$M_2O_3$ (Al - Tl): ioniques, polymorphes	$Tl_2O$ : ionique, réseau antifluorite
	$MO_2$ (Sn, Pb): ioniques, réseau du $TiO_2$	$MO$ (Sn, Pb): réseaux en couches
	$M_2O_5$ (Sb, Bi): covalents	$Sb_2O_3$ : covalents $Bi_2O_3$ : ionique, cubique
<i>Stabilité thermique</i>	$M_2O_3$ (Al - In): stable $Tl_2O_3 \rightarrow Tl_2O + O_2$ ( $100^\circ C$ )	$Tl_2O$ : stable
	$SnO_2$ : sublime à $1800^\circ C$ $PbO_2$ : décompose à $290^\circ C$ : $\rightarrow PbO + \frac{1}{2}O_2$	$SnO$ : fume en air, formant $SnO_2$ $PbO$ : stable, $T_f$ : $884^\circ C$ $500^\circ C$ : $\rightarrow Pb_3O_4$
	$M_2O_5$ (Sb, Bi): décomposent $M_2O_5 \rightarrow M_2O_3 + O_2$ $Bi_2O_5$ : très instable	$M_2O_3$ (Sb, Bi): stable $T_f$ : $Sb_2O_3$ : $656^\circ C$ ; $Bi_2O_3$ : $820^\circ C$
<i>Réactions acido-basiques</i>	$M_2O_3$ (Al - In): amphotères $Tl_2O_3$ : basique	$Tl_2O$ : basique
	$MO_2$ (Sn, Pb): amphotères	$MO$ (Sn, Pb): amphotères
	$M_2O_5$ (Sb, Bi): acides	$Sb_2O_3$ : amphotère $Bi_2O_3$ : basique

*Nature chimique des liaisons*

•  $Al_2O_3$ , nommé *alumine*, est trouvé en nature sous forme hydraté (*bauxite*) et anhydre, *ionique* (*corindon*,  $\alpha-Al_2O_3$ , voir annexe). La forme  $\alpha-Al_2O_3$  est inerte. La forme réactive est  $\gamma-Al_2O_3$ , obtenue par déshydratation de l'hydroxyde à  $800^\circ C$ . Certains dépôts de corindon contiennent des *sels gemmes*, des oxydes colorés de  $Cr^{3+}$  (rubis),  $Mn^{3+}$  (améthyste),  $Fe^{3+}$  (topaze),  $Fe^{2+}$  (saphir).

- **SnO** (presque noir) et les deux formes de **PbO** (*litharge*, rouge, et *massicote*, jaune) ont des structures en chaînes, avec quatre atomes d'oxygène équidistants autour de chaque atome métallique.
- **Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** (jaune) a une structure dimère tétraédrique, **Sb<sub>4</sub>O<sub>10</sub>**, similaire à **P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>** (voir figure VI.11). **Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** (poudre noire) ne forme pas des structures dimères.
- **Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (poudre blanche) est dimorphe: une forme contient des molécules dimères tétraédriques **Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>** (comme **P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>**); l'autre a une structure en chaînes doubles (figure VI.11). **Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (poudre jaune) est prédominant ionique et ne forme pas des dimères.

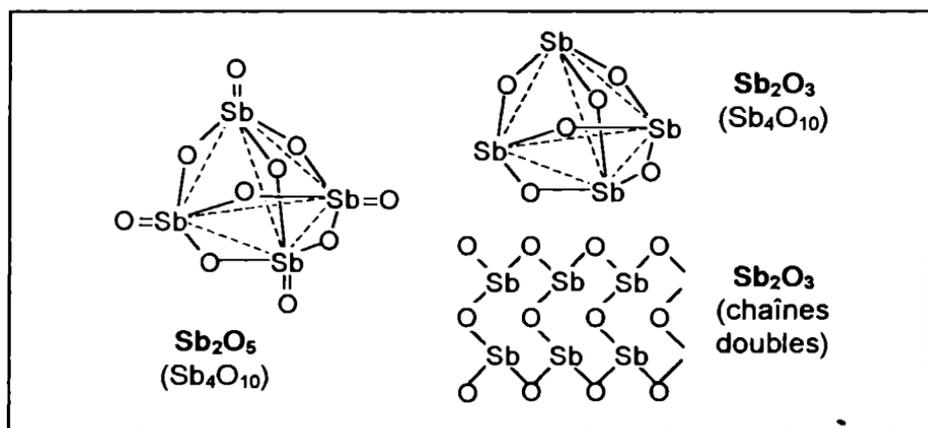


Figure VI.11. Structures des oxydes d'antimoine

### Stabilité thermique

- L'enthalpie de formation de l'oxyde d'aluminium est très négative ( $2\text{Al} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\Delta H = -399\text{kcal}$ ); par suite, **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** est si stable qu'aluminium réduit la majorité des oxydes métalliques aux métaux correspondants; **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** est aussi très réfractaire (température de fusion:  $2300^\circ\text{C}$ ).
- **SnO** est oxydé en air à l'oxyde supérieur hydraté (l'acide stannique, **SnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O**, respectivement **H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>**). **PbO** est stable en air; seulement au chauffage fort il forme l'oxyde mixte **Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** (**Pb<sup>IV</sup>O<sub>2</sub>·2Pb<sup>II</sup>O**, nommé *minimum*, un solide rouge brillant).

- $\text{SnO}_2$  est stable, mais  $\text{PbO}_2$  (solide noir) est un agent oxydant, il se décompose à température modérée en  $\text{PbO}$  et  $\text{O}_2$ .
- $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sont plus stables que les oxydes supérieurs ( $\text{M}_2\text{O}_5$ ) correspondants, mais  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  est encore plus instable que  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  est décomposé même à température très proche de celle ambiante, en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{O}_2$ .

### Propriétés acido-basiques

Tous les oxydes des métaux du bloc  $p$  sont, pratiquement, insolubles en eau ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$  est très peu soluble). Leurs propriétés acido-basiques suivent la nature chimique de leurs liaisons (le caractère ionique et basique augmente dans les groupes et diminue dans les rangés et avec l'augmentation du degré d'oxydation du métal, voir schéma VI.21):

#### Schéma VI.21.

Propriétés acido-basiques des oxydes des métaux du bloc  $p$

Catégories	Oxydes	Réactions	
		+ $\text{HX} (\text{H}^+_{aq}) \rightarrow$	+ $\text{OH}^-_{aq} \rightarrow$
<i>Oxydes acides</i>	$\text{Sb}_2\text{O}_5, \text{Bi}_2\text{O}_5$	Non affectés	$[\text{M}(\text{OH})_6]^-$ , $\text{MO}_6^{3-}$ , $\text{MO}_3^-$ <sup>(1)</sup>
<i>Oxydes basiques</i>	$\text{Tl}_2\text{O}, \text{Tl}_2\text{O}_3$	$\text{Tl}^+_{aq}, \text{Tl}^{3+}_{aq}$	Non affectés
	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}(\text{OH})_2^+$ , $\text{BiO}^+$ <sup>(2)</sup>	Non affecté
<i>Oxydes amphotères</i>	$\text{M}_2\text{O}_3$ (Al-Ga)	$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$	$\text{M}(\text{OH})_4^-$ , $\text{MO}_2^-$ <sup>(3)</sup>
	$\text{MO}$ (Sn, Pb)	$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$ <sup>(4)</sup>	$\text{M}(\text{OH})_4^{2-}$ , $\text{MO}_2^{2-}$ <sup>(5)</sup>
	$\text{MO}_2$ (Sn, Pb)	$[\text{MX}_6]^{2-}$ <sup>(6)</sup>	$\text{M}(\text{OH})_6^{2-}$ , $\text{MO}_3^{2-}$ <sup>(7)</sup>
	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{Sb}(\text{OH})_2^+$ , $\text{SbO}^+$ <sup>(8)</sup>	$\text{Sb}(\text{OH})_6^{3-}$ , $\text{SbO}_3^{3-}$ , $\text{SbO}_2^-$ <sup>(9)</sup>

Dans le schéma VI.21:

- (1): *Ions antimonate* ou *bismuthate*;  $\text{BiO}_3^-$  est très oxydant
- (2): La forme hydrolysée de l'ion  $\text{Bi}^{3+}$ ; la formation des sels correspondants, tels que  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , est aussi possible.
- (3): *Aluminates, gallates, indates*
- (4): Cations hydrolysés;  $\text{Pb}^{2+}$  est moins hydrolysé que  $\text{Sn}^{2+}$ ; la formation des sels insolubles ( $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$ ) est aussi possible.
- (5): *Ions stannites, plumbites*; les solutions alcalines des stannites sont des réducteurs très forts.
- (6): Réaction faible; avec  $\text{HCl}$ , résultent des complexes,  $[\text{MCl}_6]^{2-}$ .
- (7): *Stannates, plumbates*; les plumbates alcalins sont des oxydants forts.
- (8): La forme hydrolysée de l'ion  $\text{Sb}^{3+}$
- (9): *Ions antimoniate*

La relation entre le caractère basique des oxydes amphotères et la position du métal dans son groupe, respectivement son état d'oxydation, est mise en évidence par la facilité de dissolution des oxydes respectifs en différents milieux; par exemple:

➤  $\text{SnO}$  et  $\text{PbO}$  sont, les deux, *amphotères*; toutefois,  $\text{SnO}$  est dissolu plus facilement (que  $\text{PbO}$ ) dans des solutions alcalines, ce qui signifie que  $\text{PbO}$  est plus basique que  $\text{SnO}$ .

➤  $\text{PbO}$  et  $\text{PbO}_2$  sont, les deux, *amphotères*; toutefois,  $\text{PbO}$  est plus basique que  $\text{PbO}_2$ , comme les réactions des deux oxydes avec les acides et les bases le prouve:

*Avec acides:*

- $\text{PbO}$  est dissolu rapidement, avec formation d'ions hydratés ou de sels insolubles du  $\text{Pb}^{2+}$ .
- $\text{PbO}_2$  réagit très lentement; avec  $\text{HCl}$  il forme  $[\text{PbCl}_6]^{2-}$  et  $\text{Cl}_2$ ; à  $0^\circ\text{C}$  le produit de est  $\text{PbCl}_4$ :
 
$$\text{PbO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{PbO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

*Avec bases:*

- $\text{PbO}$  est dissolu lentement en plumbites.
- $\text{PbO}_2$  réagit rapidement, formant des plumbates.

## Hydroxydes

Schéma VI.22. Hydroxydes des métaux *p*; catégories et propriétés

Propriétés	Catégories
<i>Couleur et structure</i>	<i>Al - In</i> : $M(OH)_3$ : polymères gélatineux, blancs
	$Tl(OH)_3$ : poudre brune-rougeâtre; $TlOH$ : cristaux blancs
	$Sn(OH)_2$ : jaune, amorphe
	$Pb(OH)_2$ : blanc, amorphe
	<i>Sb, Bi</i> : $M(OH)_3$ poudres blanches
<i>Stabilité thermique</i>	<i>Al - Tl</i> : $M(OH)_3 \rightarrow M_2O_3 + H_2O$ ; $TlOH \rightarrow Tl_2O + H_2O$
	<i>Sn, Pb</i> : $M(OH)_2 \rightarrow MO + H_2O$ , rapidement
	<i>Sb, Bi</i> : $M(OH)_3 \rightarrow M_2O_3 + H_2O$
<i>Réaction avec l'eau</i>	$M(OH)_3$ , <i>M</i> : <i>Al - Tl</i> : insoluble; $TlOH$ : soluble
	$Sn(OH)_2$ , $Pb(OH)_2$ : insoluble
	$Sb(OH)_3 \rightleftharpoons 3H^+ + SbO_3^{3-}$ ( <i>antimoniate</i> )
	$Bi(OH)_3$ : insoluble
<i>Réaction avec les acides forts</i>	<i>Al - Tl</i> : $M(OH)_3 \rightarrow [M(H_2O)_5OH]^{2+}$ ( <i>Al - In</i> ), $Tl^{3+}_{aq}$ $TlOH \rightarrow Tl^+_{aq}$
	<i>Sn, Pb</i> : $M(OH)_2 \rightarrow [M(H_2O)_3OH]^+$ , sels des ions $M^{2+}$
	<i>Sb, Bi</i> : $M(OH)_3 + \text{acides concentrés} \rightarrow \text{sels des ions } M^{3+}$ $+ \text{acides dilués} \rightarrow \text{ions } MO^+$
<i>Réaction avec les bases fortes</i>	<i>Al - In</i> : $M(OH)_3 \rightarrow [M(OH)_4]^-$ , $MO_2^-$ ( <i>aluminate</i> etc.) $TlOH$ , $Tl(OH)_3$ : non affectés
	<i>Sn, Pb</i> : $M(OH)_2 \rightarrow [M(OH)_4]^{2-}$ ( $MO_2^{2-}$ ) ( <i>stannite</i> etc.)
	$Sb(OH)_3 \rightarrow MO_3^{3-}$ ( <i>antimoniate</i> ) $Bi(OH)_3 + OH^-$ : non affecté $+ OH^- + \text{agent oxydant} \rightarrow BiO_3^-$ ( <i>bismuthite</i> )

Comme le schéma VI.22 le relève, seulement TlOH, Tl(OH)<sub>3</sub> et Bi(OH)<sub>3</sub> sont basiques, les autres sont tous amphotères. L'évolution de la basicité des hydroxydes est celles des oxydes:

- Al(OH)<sub>3</sub> est amphotère, Tl(OH)<sub>3</sub> est basique. Al(OH)<sub>3</sub> est insoluble en excès de NH<sub>4</sub>OH et, en temps, il forme une espèce insoluble en acides ou solutions alcalines.
- TlOH (similaire à KOH) est une base plus forte que Tl(OH)<sub>3</sub>.

## Hydrures

### Schéma VI.23. Hydrures des métaux du bloc p

Propriétés	Catégories
<i>Structure, liaisons, couleurs</i>	<p>Al - Tl: (MH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>: polymères solides (covalents), blancs</p> <p>Sn, Pb: MH<sub>4</sub> (<i>stannane, plumbane</i>): gazes incolores, covalents, molécules tétraédriques</p> <p>Sb, Bi: MH<sub>3</sub> (<i>stibine, bismuthine</i>): gazes incolores, moléculaires (molécules pyramidales)</p>
<i>Préparation</i>	<p>Al, Tl: <math>xMCl_3 + 3xLiH \rightarrow 3xLiCl + (AlH_3)_x</math></p> <p>Sn, Pb: MH<sub>4</sub>: alliages Mg-Sn ou Mn-Pb + HCl</p> <p>Sb, Bi: MH<sub>3</sub>: Réduction des composés des ions M<sup>3+</sup> avec hydrogène à l'état naissant</p>
<i>Stabilité thermique</i>	<p>Al - Tl: (MH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>: non-volatils, se décomposent en éléments au chauffage doux</p> <p>Sn, Pb: MH<sub>4</sub>: sont décomposés en éléments à environ 0°C; la stabilité diminue dans le groupe.</p> <p>Sb, Bi: MH<sub>3</sub>: se décomposent lentement à la température ambiante, formant des miroirs métalliques.</p>
<i>Propriétés chimiques</i>	<p>Al - Tl: (MH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub> + M et / ou M(OH)<sub>3</sub></p> <p>Sn, Pb: MH<sub>4</sub>: ne sont pas affectés par l'eau, les acides dilués ou les bases diluées.</p> <p>Sb, Bi: MH<sub>3</sub>: agents réducteurs</p>

## Halogénures des métaux du bloc p

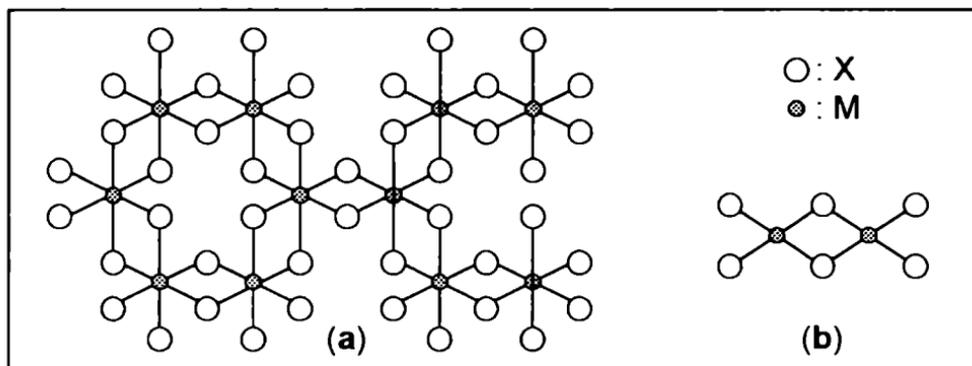
### Catégories et structure

#### Schéma VI.24. Halogénures anhydres des métaux du bloc p

Groupe	Catégories / structures	
13	<b>MX</b>	M: <b>In</b> (X: Cl - I), <b>Tl</b> (X: F - I): ioniques, réseaux du type <i>NaCl</i> (TlF) ou <i>CsCl</i> (TlCl, TlBr) <sup>(1)</sup>
	<b>"MX<sub>2</sub>"</b>	M: <b>Ga, In</b> ; X: Cl - I: ioniques, $M^+[M^{III}X_4]^-$
	<b>MX<sub>3</sub></b>	M: <b>Al - Tl</b> , X: F - I <ul style="list-style-type: none"> <li>• MF<sub>3</sub>: ioniques <sup>(2)</sup></li> <li>• MCl<sub>3</sub>, Al, In, Tl: réseaux en couches <sup>(3)</sup></li> <li>• GaCl<sub>3</sub>, MBr<sub>3</sub>, MI<sub>3</sub> (Al-In) réseaux moléculaires, contenant dimères M<sub>2</sub>X<sub>6</sub> ou monomères MX<sub>3</sub> <sup>(4)</sup></li> <li>• TlI<sub>3</sub>: poly-iodure, <math>Tl^+I_3^-</math></li> </ul>
14	<b>MX<sub>2</sub></b>	<b>Sn, Pb</b> , X: F - I; ioniques ou ioniques-covalents: <ul style="list-style-type: none"> <li>• MF<sub>2</sub>, MCl<sub>2</sub>: chaînes infinies <sup>(5)</sup></li> <li>• MBr<sub>2</sub>, MI<sub>2</sub>: structures en couches</li> </ul> <b>PbX<sub>2</sub></b> : plus ioniques que SnX <sub>2</sub> respectifs À l'état gazeux, tous sont moléculaires (angulaires)
	<b>MX<sub>4</sub></b>	<b>SnX<sub>4</sub></b> (F - I), <b>PbF<sub>4</sub></b> , <b>PbCl<sub>4</sub></b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• MF<sub>4</sub>: solides, prédominant ioniques <sup>(6)</sup></li> <li>• Le reste: covalents, molécules tétraédriques (MCl<sub>4</sub>: liquides huileux, SnBr<sub>4</sub>, SnI<sub>4</sub>: solides)</li> </ul>
15	<b>MX<sub>3</sub></b>	<b>Sb, Bi</b> (F - I) <ul style="list-style-type: none"> <li>• BiF<sub>3</sub>: ioniques <sup>(7)</sup></li> <li>• Le reste: ioniques-covalents, avec structures en couches; à l'état gazeux: molécules pyramidales</li> </ul>
	<b>MX<sub>5</sub></b>	<b>MF<sub>5</sub></b> , <b>SbCl<sub>5</sub></b> : covalents, moléculaires (trigonal bi-pyramidales)

• Exceptant TlX, les autres halogénures MX<sup>(1)</sup> du groupe 13 sont très instables et existent seulement à l'état gazeux.

- Dans les tri-fluorures  $\text{MF}_3$  du groupe 13 <sup>(2)</sup>, les ions  $\text{F}^-$  ont un arrangement *ccp*, avec les ions  $\text{M}^{3+}$  dans tous les sites *O* et *T*.
- Dans les réseaux 2D des tri-halogénures du groupe 13 <sup>(3)</sup>, les atomes d'halogène jouent le rôle de ponts (figure VI.12.a).
- Dans les molécules dimères  $\text{M}_2\text{X}_6$  <sup>(4)</sup>, quatre atomes d'halogène forment le voisinage tétraédrique de chaque atome métallique (figure VI.12.b).



*Figure VI.12.*

Structures en couches des halogénures  $\text{MX}_3$  des métaux du groupe 13 et molécules  $\text{M}_2\text{X}_6$

- L'état solide de  $\text{SnF}_2$  et  $\text{SnCl}_2$  <sup>(5)</sup> correspond à des chaînes infinies  $\text{X} - \text{Sn} - \text{X}$ , faiblement interconnectés; ainsi, chaque atome métallique a un environnement octaédrique déformé d'anions  $\text{X}^-$ .
- $\text{PbF}_2$  est connu sous deux formes; l'une, stable à température élevée, a le réseau de  $\text{CaF}_2$ ; dans le réseau de la forme stable à température ordinaire et du  $\text{PbCl}_2$ , les ions  $\text{Pb}^{2+}$  sont entourés par neuf anions halogénure.
- $\text{PbI}_2$  a le réseau en couches de  $\text{CdI}_2$  (arrangement *hcp* des ions I, les métaux occupant des sites *O* en plans alternantes).
- $\text{SnF}_4$  et  $\text{PbF}_4$  <sup>(6)</sup> ont des réseaux en couches, chaque atome métallique étant entouré d'un octaèdre d'halogènes.
- Dans le réseau de  $\text{BiF}_3$  <sup>(7)</sup> les cations  $\text{Bi}^{3+}$  ont l'arrangement *ccp*.

La majorité de ces halogénures forme des **hydrates**, par exemple:



### Préparation

Les *hydrates* sont obtenus par cristallisation des solutions aqueuses contenant les ions respectifs. La déshydratation des hydrates ne conduit nécessairement aux *halogénures anhydres* correspondants.

#### Schéma VI.25.

Préparation des halogénures des métaux *p* (T\*: chauffage)

<b>Groupe 13</b>	
$\text{MX}_3(\text{anh}): \text{AlX}_3, \text{GaX}_3, \text{InX}_3, \text{TlF}_3:$ $\text{M} + \text{X}_2(\text{g, l}) \text{ ou } \text{HX}(\text{anhydre}) \text{ (T*)}$ $\text{M}_2\text{O}_3 + \text{X}_2(\text{g, l}) \text{ ou } \text{HX}(\text{anh}), \text{ (T*)}$ $\text{TlCl}_3: \text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{ déshydratation}$ $\text{TlI}_3: \text{Tl}^{3+}(\text{aq}) + \text{KI}$ $\text{TlI} + \text{I}_2(\text{solution alcoolique})$	$\text{MX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{M} + \text{HX}(\text{aq}), \text{ cristallisation}$ $\text{M}^{3+}(\text{aq}) + \text{HX}(\text{aq}), \text{ cristallisation}$ $\text{TlBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}: \text{TlBr}(\text{aq}) + \text{Br}_2$
$\text{M}_2\text{X}_6$ (Ga, In): produits secondaires des réactions: $\text{M} + \text{X}_2(\text{g, l})$ (à température normale ou élevée), distillation	
$\text{MX}$ (Ga, In): $\text{MX}_3 + \text{M}$ $\text{MX}$ (Tl): $\text{Tl}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq}), \text{ précipitation}$	
<b>Groupe 14:</b>	
$\text{SnX}_2 \text{ anhydre}: \text{Sn} + \text{HX}(\text{g or anhydre})$ $\text{PbX}_2 \text{ anhydre}: \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{X}^-$	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}: \text{Sn} + \text{HCl}(\text{concentré})$
$\text{SnCl}_4: \text{Sn} + \text{Cl}_2(\text{g})$ $\text{PbCl}_4: \text{PbO}_2 + \text{HCl}(\text{froid, concentré})$	
<b>Groupe 15:</b>	
$\text{MX}_3: \text{M} \text{ (ou } \text{M}_2\text{O}_3) + \text{HX}(\text{concentré ou anhydre})$ $\text{MX}_5: \text{MX}_3 + \text{X}_2$	

## Propriétés

Les plus importantes des propriétés des halogénures des métaux du bloc *p* peuvent être résumées comme ce suit:

### Groupe 13:

- **MF<sub>3</sub>**:
  - Peu solubles en eau, les tri-fluorures sont chimiquement inertes en eau froide et ont une hydrolyse partielle en vapeurs d'eau.
  - Les sels anhydres sont hydratés en air humide.
  - Les points de fusion sont élevés, GaF<sub>3</sub> sublime.
- **MX<sub>3</sub> (Cl - I)**:
  - À l'état anhydre sont déliquescents et fument à l'air humide, en raison de l'hydrolyse.
  - Sont très solubles en eau, avec hydrolyse acide violente:
 
$$M^{3+}_{aq} + H_2O \rightleftharpoons [M(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$
  - Les points de fusion rangent au-dessous de 200<sup>0</sup>C; l'état fondu contient des molécules dimères, à vaporisation les dimères se décomposent en monomères MX<sub>3</sub>.
- **M<sub>2</sub>X<sub>6</sub>**: (Ga, In): Sont solubles en eau, partiellement hydrolysés.
- **MX** (Ga, In): Instables; en air en eau subissent disproportionation en M et M<sup>3+</sup>.
- **MX (Tl)**: Sont stables en air, insolubles en eau, points de fusion au-dessus de 300<sup>0</sup>C.

### Groupe 14:

- **SnX<sub>2</sub>**: Stables en air; solubles en eau, hydrolysés en excès d'eau:
 
$$Sn^{2+}_{aq} + H_2O \rightarrow Sn(OH)X + X^- + H_3O^+$$

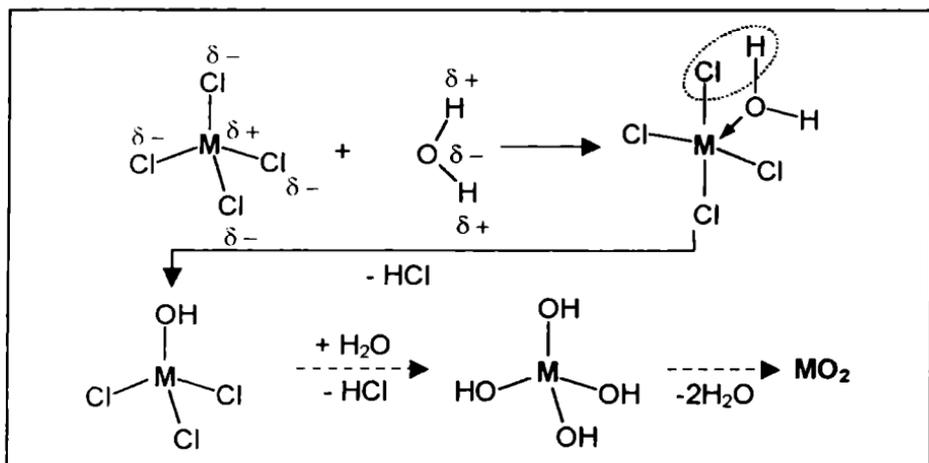
SnCl<sub>2</sub> est un agent réducteur: en solution, il réduit Au<sup>3+</sup> à Au, Ag<sup>+</sup> à Ag, Hg<sup>2+</sup> premièrement à Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, ensuite à Hg, Fe<sup>3+</sup> à Fe<sup>2+</sup>.
- **PbX<sub>2</sub>**: Sont stables en air, peu solubles en eau froide, moins hydrolysés que les halogénures SnX<sub>2</sub> correspondants, ne sont pas réducteurs.
 

SnCl<sub>2</sub> et PbCl<sub>2</sub> sont solubles en HCl concentré, avec formation d'espèces H<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub>, par exemple:



Les sels contenant les ions  $[\text{SnCl}_4]^{2-}$  ou  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$  sont nommés *chlorostannites*, respectivement *chloroplumbites*.

- $\text{MF}_4$ : Sont solides, avec points de fusion relativement élevés, ( $\text{SnF}_4$ ,  $705^\circ\text{C}$ , sublime,  $\text{PbF}_4$ ,  $600^\circ\text{C}$ ), peu solubles en eau.
- $\text{MX}_4$  (Cl - I): Sont des liquides huileux ou solides volatils (points de fusion:  $\text{SnCl}_4$ :  $-36^\circ\text{C}$ ,  $\text{PbCl}_4$ :  $-15^\circ\text{C}$ ,  $\text{SnBr}_4$ :  $33^\circ\text{C}$ ,  $\text{SnI}_4$ :  $144^\circ\text{C}$ ).
- $\text{PbCl}_4$  est décomposé lentement même à température ordinaire et rapidement au chauffage, la réaction illustrant la stabilité comparativement plus élevée du Pb(II):
 
$$\text{PbCl}_4 \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2$$
- Les deux tétra-chlorures fument à l'air humide (libérant HCl), comme conséquence de la facilité d'être hydrolysés par augmentation du nombre de coordination de l'atome métallique (expansion de l'octet, avec implication des orbitales du type *d* dans les liaisons avec molécules d'eau additionnelles):



*Figure VI.13.* Hydrolyse des tétra-chlorures  $\text{SnCl}_4$  et  $\text{PbCl}_4$

La réaction est incomplète et elle est réversible dans le cas de  $\text{SnCl}_4$ .

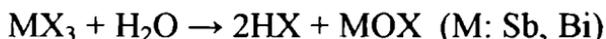
- $\text{SnCl}_4$  mélangé avec des traces d'eau donne une solution dont la cristallisation produit des cristaux blancs de l'hydrate  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (nommé *beurre d'étain*), contenant l'ion complexe  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ .
- Les deux chlorures réagissent avec l'acide chlorhydrique:



Les sels les plus communs correspondant à ces acides sont des sels d'ammonium,  $(\text{NH}_4)_2[\text{MCl}_6]$ .

### Groupe 15:

- $\text{MX}_3$ :
- Les tri-halogénures, dans leurs ensemble, sont hydrolysés en eau, formant des oxo-halogénures, avec une facilité décroissant d'antimoine à bismuth et croissant de fluorures à iodures:



Les réactions ci-dessus sont réversibles et (à l'exception de  $\text{BiF}_3$ ) peuvent continuer jusqu'à la formation des oxydes  $\text{M}_2\text{O}_3$  insolubles.

- Exceptant  $\text{BiF}_3$ , les tri-halogénures des métaux du groupe 15 ont des températures de fusion basses (par exemple,  $\text{BiF}_3$ :  $1273^\circ\text{C}$ ,  $\text{BiCl}_3$ :  $232^\circ\text{C}$ ,  $\text{SbCl}_3$ :  $73^\circ\text{C}$ ).
- Exceptant  $\text{BiF}_3$  et  $\text{SbF}_3$ , à l'état fondu ils sont des faibles conducteurs électriques.
- $\text{MX}_5$ :
- Tous les halogénures  $\text{MX}_5$  existants hydrolysent facilement; les halogénures d'antimoine déposent, par hydrolyse, l'oxyde  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  hydraté:



- Les fluorures sont raisonnablement stables au chauffage, mais  $\text{SbCl}_5$  est décomposé à environ  $140^\circ\text{C}$ :

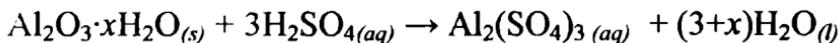


## Oxo-sels

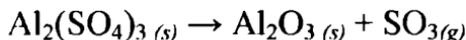
Certains représentants de cette catégorie sont les suivants:

### Groupe 13:

- Le *sulfate d'aluminium*,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , peut être obtenu par le traitement de bauxite avec acide sulfurique:



La solution résultée dépose des cristaux de sulfate hydraté,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Le sel anhydre est obtenu par chauffage doux de l'hydrate; le chauffage fort provoque la décomposition, suivant la manière commune aux sulfates:

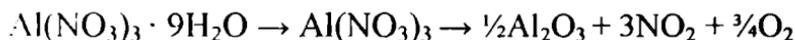


$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  est le sel d'aluminium le plus utilisé du point de vue pratique. Par exemple, en ajoutant ce sel aux eaux usées, un agent basique (tel que le carbonate de sodium, déjà présent dans l'eau, ou ajouté) précipite l'hydroxyde d'aluminium gélatineux; celui-ci agit comme une éponge pour les impuretés colloïdales, y compris les bactéries, et peut être filtré:

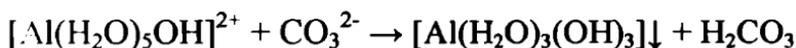


L'évaporation des solutions contenant des quantités équimoléculaires de sulfates d'aluminium et d'un alcalin conduit à la cristallisation des sels doubles dits *aluns*,  $(\text{M}'_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ .

- Le *nitrate d'aluminium*,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , est préparé par la dissolution de l'hydroxyde d'aluminium en acide nitrique; le sel cristallisé de cette solution est l'hydrate  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , qui, au chauffage, se décompose:



- L'obtention des sels des acides faibles tels que *carbonates*, *sulfures*, *cyanures* n'est pas possible en solution aqueuse, étant donné que les anions respectifs ont une hydrolyse basique et leur présence dans les solutions contenant les ions  $\text{Al}^{3+}$  conduit à la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium; par exemple:



### Groupe 14:

Notons que les seuls oxo-sels du groupe qui présentent un intérêt pratiques sont ceux du plomb. Les oxo-sels du plomb (II) sont très similaires avec les sels du baryum (les tailles des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  sont très similaires). Ces sels, exceptant le nitrate et l'acétate, sont généralement insolubles ou peu solubles en eau.

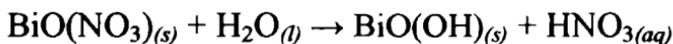
- *Le sulfate de plomb,  $\text{PbSO}_4$* , pratiquement insoluble en eau, est obtenu par précipitation; il est soluble en acide sulfurique concentré et en solutions concentrées alcalines et d'acétate d'ammonium; il est thermiquement stable jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ .
- *Le nitrate de plomb,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$*  est préparé (suivant la méthode générale pour les nitrates) par l'action de l'acide nitrique dilué sur le plomb, son monoxyde ou son carbonate. Il est anhydre et forme des cristaux incolores, très solubles en eau, la solution n'étant pas hydrolysée. Il décompose thermiquement en  $\text{PbO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_2$ .
- *Le nitrate stanneux,  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$*  peut être isolé aussi sous forme cristalline mais il est très instable.
- *Le carbonate normal de plomb,  $\text{PbCO}_3$*  est un précipité blanc résulté en ajoutant une solution de bicarbonate de sodium à une solution froide contenant des ions  $\text{Pb}^{2+}$  (usuellement une solution de nitrate de plomb). Le carbonate de plomb est extrêmement peu soluble en eau, mais il est très soluble dans les acides formant des sels solubles du plomb (acide nitrique, acide acétique), en solutions concentrées alcalines ou d'acétate d'ammonium. Il se décompose à température relativement basse (environ  $300^\circ\text{C}$ ), formant  $\text{PbO}$  et  $\text{CO}_2$ .
- En remplaçant, dans le processus d'obtention du carbonate normal de plomb (décrit ci-dessus), le bicarbonate de sodium avec le carbonate, le précipité (blanc) formé est le *carbonate basique de plomb,  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCO}_3$* , connu sous le nom commercial de *plomb blanc*, utilisé comme pigment.

- *Le chromate de plomb*,  $\text{PbCrO}_4$ , précipité jaune, est le moins soluble en eau de tous les sels du plomb, mais soluble en acide nitrique dilué et solutions alcalines, formant chromate et plumbite,  $\text{PbO}_2^-$ ).
- *L'acétate de plomb (II)*,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , obtenu par la dissolution de l'oxyde  $\text{PbO}$  dans un excès d'acide acétique, est soluble en eau, à froid, et encore plus soluble à chaud. En solution aqueuse il est très faiblement ionisé, en raison de sa nature prédominant covalente. En raison de son goût (sucré) il est nommé "sucre de plomb", mais il est très toxique.
- *L'acétate de plomb (IV)*  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ , est un composé blanc, covalent, oxydant, soluble en acide acétique très chaud.

### Groupe 15:

- *Les sulfates d'antimoine et de bismuth*,  $(\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3)$ , obtenus par l'action de l'acide sulfurique chaud sur les oxydes respectifs, sont des solides blancs déliquescents, hydrolysés par l'eau, thermiquement instables, subissant une décomposition rapide en  $\text{M}_2\text{O}_3$  et  $\text{SO}_3$ .
- *Le nitrate de bismuth*,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , est cristallin, incolore, thermiquement instable (décompose  $74^\circ\text{C}$ ) et hydrolysant en eau avec formation de cations bismuthyl:
 
$$74^\circ\text{C}: \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{BiO}(\text{NO}_3) \text{ (nitrate de bismuthyl)}$$

$$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{NO}_3^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{BiO}^+ \text{ (bismuthyl)}$$
- *Le nitrate de bismuthyl*,  $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ , est une poudre blanche, hydrolysant même en air humide, avec formation d'hydroxyde de bismuthyl et acide nitrique:



- *Le carbonate basique de bismuth*,  $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{Bi}(\text{OH})_3$ , est un solide blanc, insoluble en eau, soluble en acides avec formation des sels correspondants du  $\text{Bi}(\text{III})$  et  $\text{CO}_2$ ; il est rapidement décomposé au chauffage à  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ .

## Composés complexes des métaux du bloc *p*

Les métaux du bloc *p* ont une tendance plus marquée que les métaux du type *s* pour la formation des combinaisons complexes. Ces complexes, tétraédriques ou octaédriques (nombres de coordination 4, respectivement 6), appartiennent aux catégories suivantes:

- **Halogénures complexes** (tous les métaux *p*), tels que:
  - $[\text{AlF}_6]^{3-}$  (fluoroaluminate)
  - $[\text{SnCl}_4]^{2-}$  (chlorostannite),  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  (chlorostannate)
  - $[\text{PbCl}_4]^{2-}$  (chloroplumbite),  $[\text{PbCl}_6]^{2-}$  (chloroplumbate)
  - $[\text{BiCl}_4]^-$  (chlorobismuthite),  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$  (bromoplumbite)
  - $[\text{SbCl}_6]^{3-}$  (chloroantimonite),  $[\text{SbCl}_6]^-$  (chloroantimonate)
- **Hydroxo complexes** (tous les métaux *p*, exceptant thallium et bismuth):
  - Groupe 13:  $[\text{M}(\text{OH})_4]^-$ : aluminates, gallates, indates
  - Groupe 14:  $[\text{M}(\text{OH})_4]^{2-}$ : stannites, plumbites;  
 $[\text{M}(\text{OH})_6]^{2-}$ : stannates, plumbates
  - Groupe 15:  $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$ : antimoniate,  $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ : antimonate
- Aluminium forme aussi des **complexes chélates** avec les donneurs d'électrons forts, tels que l'acétylène acétone, *acac*) ou l'acide oxalique (*ox*):

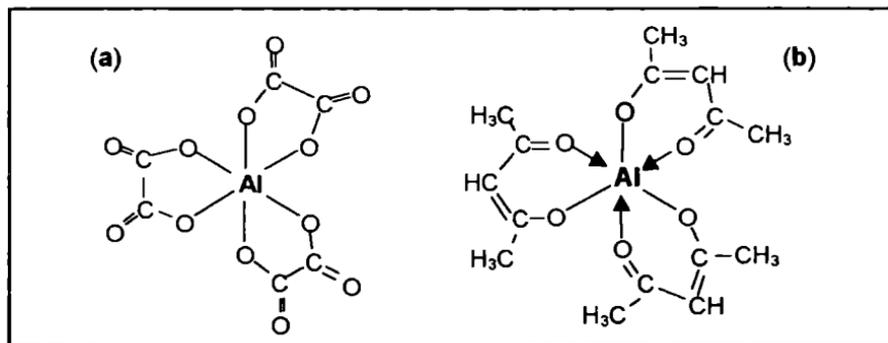


Figure VI.14.

Exemples de chélates d'aluminium: a):  $[\text{Al}(\text{ox})_3]^{3-}$  b):  $[\text{Al}(\text{acac})_3]^{3-}$

## Utilisation des composés des métaux du bloc *p*

### Schéma VI.26.

Utilisations pratiques les plus communes des composés des métaux du bloc *p*

Composé	Utilisation
$\text{LiAlH}_4$	Agent réducteur fort et sélectif
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Support en catalyse, agent de déshydratation (grande surface lorsque finement divisé)
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Mordant, matière primaire pour l'obtention des sels d'aluminium
$\text{AlCl}_3$	Industrie pétrolière, catalyseur
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Astringent, industrie du papier, traitement des eaux
$\text{SnF}_2$	Pâte dentifrice
$\text{SnCl}_2$	Agent réducteur
$\text{SnO}_2$	Pigment, émaux
$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Pigment blanc
$\text{PbSO}_4$	Industrie verrière
$\text{PbO}$	Industrie verrière céramique, pigment
$\text{Pb}_3\text{O}_4$ (minium)	Pigment, protection anti-corrosive
$\text{PbO}_2$	Batteries, agent oxydant
$\text{PbCrO}_4$	Pigment jaune
$\text{SbCl}_5$	Agent chlorurant dans la chimie organique
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	Émaux jaunes
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	Médecine (choléra et dysenterie)

*En conclusion:*

- Les métaux du bloc  $p$  (structure électronique [gaz rare]  $ns^2 np^x$ ,  $x = 1 - 3$ ), *exceptant aluminium*, sont des *métaux post-transitionnels*; les tailles atomiques et ioniques sont les plus petites et les énergies d'ionisation sont les plus élevées dans les périodes correspondantes. L'évolution de ces paramètres atomiques est irrégulière, mais, en somme, le *caractère métallique* augmente dans les groupes et diminue entre les groupes 13 et 15.
- *Les réseaux* des métaux du bloc  $p$  son *peu compacts*. Comme ensemble, les métaux du bloc  $p$  sont *mous, denses et facilement fusibles*; *aluminium* est léger, plastique, et bon conducteur électrique et thermique.
- Les métaux du bloc  $p$  présentent *deux états d'oxydation*,  $x+$  et  $(x+2)+$ . *La stabilité* de l'état d'oxydation supérieur,  $(x+2)+$ , *diminue dans chacun des groupes* ( $\downarrow$ ).
- Collectivement, les métaux  $p$  sont *les moins réactifs des métaux*. *Exceptant aluminium*, ils ont un *caractère métallique faible*.
- *La réactivité* des métaux du bloc  $p$  suit les suivantes tendances majeures:
  - Dans le groupe 13, les réactions avec les agents communs découlent similairement pour aluminium, gallium et indium (avec vigueur diminuée dans le groupe) et différemment pour thallium (le seul qui n'est pas protégé d'un film d'oxyde et est le plus stable à l'état  $+I$ ).
  - Dans chacun des groupes 14 et 15, les métaux présentent, par rapport aux agents communs, une réactivité similaire, parfois plus grande pour la 6<sup>ème</sup> période.
- En raison des *rapports charge / rayon élevés*, les ions des métaux  $p$  subissent *hydrolyse acide* en solution aqueuse.

- Les particularités des composés simples des métaux du bloc *p* sont les suivantes:
  - Tendance marquée vers covalence, notamment (mais pas seulement) dans les états d'oxydation élevés des métaux;
  - Nature prédominant amphotère des oxydes et hydroxydes;
  - Hydrolyse acide des ions et sels en solution aqueuse.
- Les *oxydes* des métaux *p* sont pratiquement insolubles en eau; l'évolution de leur basicité est celle du caractère ionique (augmentation dans les groupes et avec la diminution de l'état d'oxydation du métal, diminution dans les périodes);  $Tl_2O$ ,  $Tl_2O_3$  et  $Bi_2O_3$  sont les seuls oxydes basiques,  $Sb_2O_5$  et  $Bi_2O_5$  sont des oxydes acides, les autres sont amphotères. C'est valable aussi pour les hydroxydes correspondants.
- Exceptant certains fluorures (ioniques), les *halogénures* des métaux du bloc *p* sont généralement ioniques-covalents ou covalents, avec des structures d'état solide en couches, en chaînes ou moléculaires et avec hydrolyse acide.
- *Aluminium* et *béryllium* ont une *similarité diagonale*:
  - Les rapports charge / rayon des ions, les électronégativités et les potentiels d'électrode sont très proches.
  - Les deux sont dissolus en milieu basique, avec formation d'oxo anions et dégagement d'hydrogène.
  - Les deux forment des hydrures polymères et des carbures ioniques (dont l'hydrolyse produit du méthane).
  - Les deux forment des films oxydiques protecteurs à température ambiante; leurs oxydes sont réfractaires, insolubles en eau et, comme les hydroxydes, amphotères.
  - Les chlorures sont des solides blancs, facilement fusibles, déliquescents, fumant à l'air humide et hydrolysent en eau.
  - Les deux forment des composés complexes le plus facilement dans leurs groupes.

## VII.

MÉTAUX DU BLOC *d* ET LEURS  
COMPOSÉS

Le bloc d'éléments du type *d* est situé au centre du tableau périodiques (groupes 3 - 12). La structure électronique de ces éléments correspond au remplissage progressif des orbitales de valence du type *d*. Les éléments du bloc *d* sont tous des métaux, répartis en trois séries, **3*d***, **4*d*** et **5*d***, correspondant aux orbitales de valence du type *d* concernées par le remplissage.

Les métaux ayant, à l'état élémentaire ou dans l'un de leurs états ioniques, des niveaux énergétiques de valence du type *d* incomplètement remplis, sont conventionnellement considérés des **métaux de transition**.

Le comportement chimique particulier des métaux du bloc *d* et de leurs ions est largement la conséquence de l'effet d'écran faible des électrons occupant les orbitales de valence du type *d* et de la disponibilité de ces électrons pour les interactions chimiques.

Exceptant les groupes situés aux extrémités du bloc (3 et 12), les métaux du type *d* présentent des similarités remarquables ou, au moins, une évolution graduelle. Entre les limites de cette tendance majeure, les métaux du bloc *d* présentent aussi certaines différences significatives.

Par opposition aux blocs représentatif, où les similarités étaient particulièrement marquées dans les groupes, dans le bloc *d*, ces similarités verticales, bien définies dans certaines régions, sont généralement moins marquées que les similarités horizontales.

## PARTICULARITÉS DES MÉTAUX

## Relations avec les autres métaux et au sein du bloc

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Période 1																			
2																			
3																			
4				Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn						
5				Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd						
6				La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
7																			

Figure VII.1. Les métaux du bloc *d*

Chaque série de métaux (*3d*, *4d*, *5d*) correspond au remplissage graduel des orbitales *d* correspondantes. Les métaux des séries *3d* et *4d* ont comme voisins à gauche des métaux du type *s*. Dans la sixième rangée, entre le bloc *s* et la série *5d* intervient la série *4f* (les quatorze éléments suivant après lanthane, avec la configuration idéalisée  $4f^{1-14}5d^16s^2$ ). Les trois séries du type *d* ont, à leur droite, des métaux du bloc *p*.

**La configuration électronique** de la couche de valence des métaux du bloc *d* est présentée dans le schéma VII.1. Les tendances majeures sont les suivantes:

- Les atomes des métaux *d* (exceptant palladium,  $4d^{10}5s^05p^0$ ) ont un ou deux électrons dans l'orbitale périphérique *ns*.
- Exceptant les éléments situés vers le fin des séries, chaque atome a aussi un niveau de valence  $(n-1)d$  incomplètement occupé. Les éléments du groupe 12, finissant les séries, ont une configuration  $(n-1)d^{10}ns^2$ .

Schéma VII.1.

Configuration électronique de la couche de valence des métaux du bloc d

Groupe	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Structure idéalisee	$(n-1)d^1 ns^2$	$(n-1)d^2 ns^2$	$(n-1)d^3 ns^2$	$(n-1)d^4 ns^2$	$(n-1)d^5 ns^2$	$(n-1)d^6 ns^2$	$(n-1)d^7 ns^2$	$(n-1)d^8 ns^2$	$(n-1)d^9 ns^2$	$(n-1)d^{10} ns^2$
<b>3d</b>	<b>Sc</b> Scandium $3d^1 4s^2$	<b>Ti</b> Titane $3d^2 4s^2$	<b>V</b> Vanadium $3d^3 4s^2$	<b>Cr</b> Chrome $3d^5 4s^1$	<b>Mn</b> Manganèse $3d^5 4s^2$	<b>Fe</b> Fer $3d^6 4s^2$	<b>Co</b> Cobalt $3d^7 4s^2$	<b>Ni</b> Nickel $3d^8 4s^2$	<b>Cu</b> Cuivre $3d^{10} 4s^1$	<b>Zn</b> Zinc $3d^{10} 4s^2$
<b>4d</b>	<b>Y</b> Yttrium $4d^1 5s^2$	<b>Zr</b> Zirconium $4d^2 5s^2$	<b>Nb</b> Niobium $4d^3 5s^2$	<b>Mo</b> Molybdène $4d^5 5s^1$	<b>Tc</b> Technétium $4d^5 5s^2$	<b>Ru</b> Ruthénium $4d^7 5s^1$	<b>Rh</b> Rhénium $4d^8 5s^1$	<b>Pd</b> Palladium $4d^{10} 5s^0$	<b>Ag</b> Argent $4d^{10} 5s^1$	<b>Cd</b> Cadmium $4d^{10} 5s^2$
<b>5d</b>	<b>La</b> Lanthane $5d^1 6s^2$	<b>Hf</b> Hafnium $4f^4 5d^2 6s^2$	<b>Ta</b> Tantale $4f^4 5d^3 6s^2$	<b>W</b> Tungstène $4f^4 5d^4 6s^2$	<b>Re</b> Rhénium $4f^4 5d^5 6s^2$	<b>Os</b> Osmium $4f^4 5d^6 6s^2$	<b>Ir</b> Iridium $4f^4 5d^7 6s^2$	<b>Pt</b> Platine $4f^4 5d^9 6s^1$	<b>Au</b> Or $4f^4 5d^{10} 6s^1$	<b>Hg</b> Mercure $4f^4 5d^{10} 6s^2$

*Du point de vue énergétique*, la particularité majeure de la structure électronique des métaux du type *d* est la suivante:

En raison des effets d'écran, l'écart énergétique des niveaux de valence  $(n-1)d$  et  $ns$  est relativement faible et les électrons occupant les orbitales  $(n-1)d$  sont disponibles pour les liaisons.

*Les relations à l'intérieur du bloc et avec les métaux des autres groupes* peuvent être résumées comme ce suit:

- Les métaux des groupes 4 - 10, dont le niveau de valence contient des orbitales du type *d* incomplètement remplies, sont des *métaux de transition typiques*. La disponibilité des électrons de valence des orbitales  $(n-1)d$  est à l'origine de la majorité de leurs propriétés spécifiques et de celles de leurs ions et composés.
- Les métaux du groupe 11, en dépit de leur couche  $(n-1)d$  complètement remplie à l'état élémentaire  $\{(n-1)d^{10}ns^1\}$ , ont aussi un comportement typique de métaux de transition, en raison de l'implication des électrons  $(n-1)d$  dans des liaisons et d'occupation incomplète de ces orbitales dans les uns de leurs états ioniques.
- Les métaux du groupe 12  $\{(n-1)d^{10}ns^2\}$  ont les orbitales  $(n-1)d$  complètement remplies en tout état, et ces électrons ne sont pas impliqués en liaisons. Par suite, ces métaux ne sont pas des métaux de transition typiques, leur comportement chimique étant plus proche de celui des métaux du deuxième groupe (bloc *s*).
- Les métaux du groupe 3, en dépit de leur couche  $(n-1)d$  incomplètement occupée à l'état élémentaire  $\{(n-1)d^1ns^2\}$ , n'ont pas un comportement typique pour les métaux de transition, étant donné que, dans leurs composés, ils sont présents comme des ions  $M^{3+}$ , où les électrons de valence sont absents; par suite, le comportement chimique de ces métaux est plus proche de ceux des lanthanides ou des métaux du bloc *s*.
- *Lanthane*, le premier élément de la série *5d* selon sa structure électronique ( $[Xe]5d^16s^2$ ), est aussi non typique pour les métaux de transition, étant chimiquement plus proche de la série *4f*.

• Les abordassions globalisatrices des propriétés des métaux du bloc *d* et de leurs composés sont plus difficiles que dans le cas des blocs représentatifs. Certaines *tendances majeures* des évolutions de ces propriétés sont, toutefois, détectables:

- Les métaux des groupes 3 - 7 et 11, 12 présentent des similarités verticales plus marquées que celles horizontales.
- Les similarités horizontales sont beaucoup plus importantes parmi les métaux des groupes 8, 9, 10 (considérés, justement en ces raisons, dans la numération ancienne, comme appartenant tous, au groupe, VIII A). Les similarités chimiques sont encore plus marquées dans des séries de trois éléments, respectivement *la triade du fer* (*Fe, Co, Ni*), *les métaux platiniques légers* (*Ru, Rh, Pd*) et *les métaux platiniques lourds* (*Os, Ir, Pt*).
- Les ressemblances entre les métaux du bloc *d* et ceux correspondant aux groupes représentatifs (suivant le critère de l'équivalence des nombres d'électrons de valence) sont plus marquées pour les métaux de transition non-typiques et entre les éléments correspondants appartenant à la quatrième rangée, dans leurs états d'oxydation les plus élevés. En avançant vers le centre du bloc, ces ressemblances presque disparaissent au groupe 8.

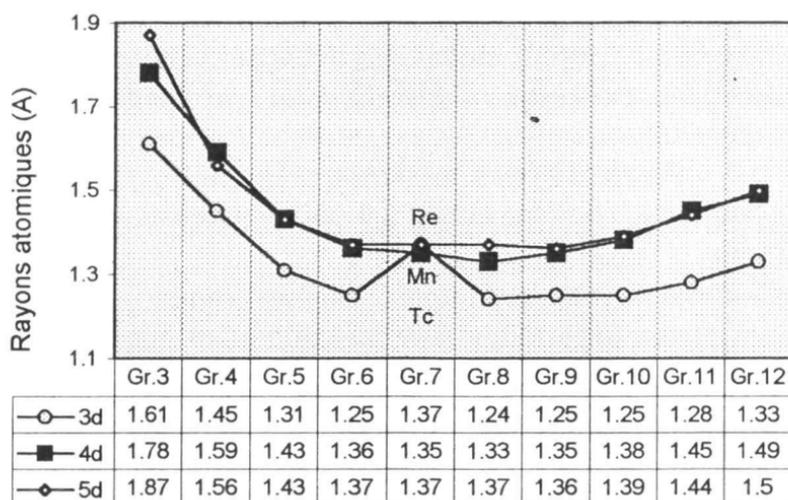
### **Paramètres atomiques; magnitudes, tendances et conséquences**

Les intervalles des rayons atomiques, rayons ioniques, énergies d'ionisation et électronégativités sont sensiblement moins larges dans le cas des métaux de type *d* que pour les métaux représentatifs.

#### **Rayons atomiques**

- La comparaison *horizontale* relève une diminution graduelle et irrégulière des tailles atomiques au long de chaque série (voir tableau VII.1, figure VII.2) justifiée comme ce suit:
- Au long d'une série, *la charge nucléaire efficace augmente*, imprimant une *tendance décroissante* aux rayons atomiques.

- *L'augmentation, dans le même sens, du nombre d'électrons de valence, augmente l'intensité des répulsions inter-électroniques, ce qui imprime aux rayons atomiques une tendance croissante.*
- *L'effet de la charge nucléaire croissante, traduit par une diminution des rayons atomiques, est plus fort dans la première partie des séries, où l'occupation des orbitales principalement responsables,  $(n-1)d$ , est faible ou modérée; dans ces séquences de chacune des séries, les rayons atomiques diminuent d'un atome à l'autre.*
- *Au four et à mesure que les niveaux  $(n-1)d$  ont tendance à s'occuper, les effets de répulsion balancent l'effet de la charge nucléaire et les rayons atomiques des métaux appartenant aux séries particulières des groupes 8 - 10 sont très similaires.*
- *Vers les fins des séries, en raison de l'occupation complète ou presque des orbitales  $(n-1)d$ , les effets de répulsion excèdent l'effet de l'augmentation de la charge nucléaire efficace, ainsi que les rayons atomiques augmentent faiblement.*



*Tableau VII.1, Figure VII.2.*

### Rayons atomiques des métaux du bloc d

- *Verticalement*, les rayons augmentent de la série 3d à 4d et, comme résultat de la contraction des lanthanides, les rayons des métaux 4d et 5d du même groupe, sont *très similaires*.

## Rayons ioniques

- *Évolution horizontale*: La tendance majeure, pour des ions de même charge dans une série donnée, est décroissante (figure VII.3), mais la variation à l'intérieur d'une série est plutôt mineure; par suite, les composés correspondants sont souvent iso-structuraux.

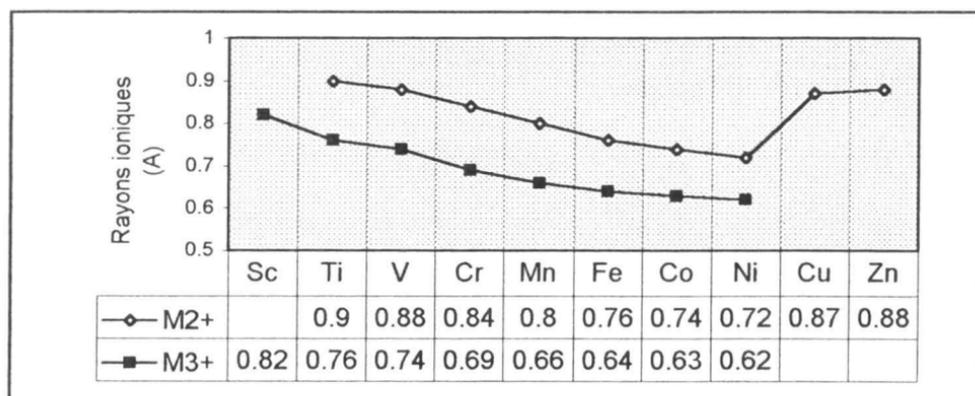


Tableau VII.2, Figure VII.3.

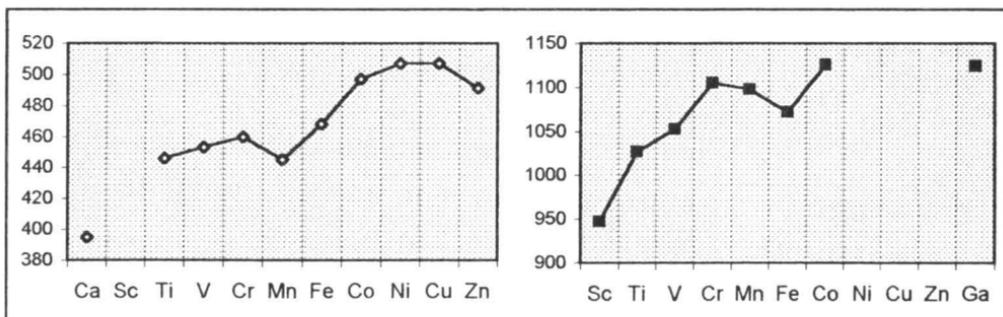
Rayons des ions  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$  des métaux de la série 3d (en composés solides, nombre de coordination des ions égal à 6)

- *L'évolution verticale* des rayons des ions correspondants suivent généralement les évolutions des rayons atomiques respectifs.

### Remarques:

- Les rayons ioniques sont sous l'influence des nombres de coordination des ions dans les réseaux des composés.
- Les rayons des ions  $M^{2+}$  des métaux 3d, évalués dans les oxydes MO, sont légèrement inférieurs au rayon des cations  $Ca^{2+}$  (0,99Å dans l'oxyde CaO). Par conséquent:

- Les oxydes **MO** des métaux *3d* ont une basicité similaire ou, éventuellement légèrement plus faible que celle de CaO.
  - Les enthalpies d'hydratation des ions  $M^{2+}$  des métaux *3d* (voir figure VII.4) sont similaires ou légèrement plus élevées que l'enthalpie d'hydratation des ions  $Ca^{2+}$  (395 kcal/mole).
- Les rayons des ions  $M^{3+}$  des métaux *3d* sont légèrement plus courtes que le rayon de l'ion  $Ga^{3+}$  (0,62Å). Par conséquent:
- Les oxydes  $M_2O_3$  des métaux *3d* ont une basicité similaire ou, éventuellement légèrement plus marquée que celle de  $Ga_2O_3$ .
  - Les enthalpies d'hydratation des ions  $M^{3+}$  des métaux *3d* (voir figure VII.4) sont similaires ou légèrement moins élevées que l'enthalpie d'hydratation des ions  $Ga^{3+}$  (1124 kcal/mole).



*Figure VII.4.*

Enthalpies d'hydratation (kcal/mole) des ions  $M^{2+}$  ( $\diamond$ ),  $M^{3+}$  ( $\blacksquare$ ) des métaux *3d* et de leurs voisins de la quatrième rangée

## Énergies d'ionisation

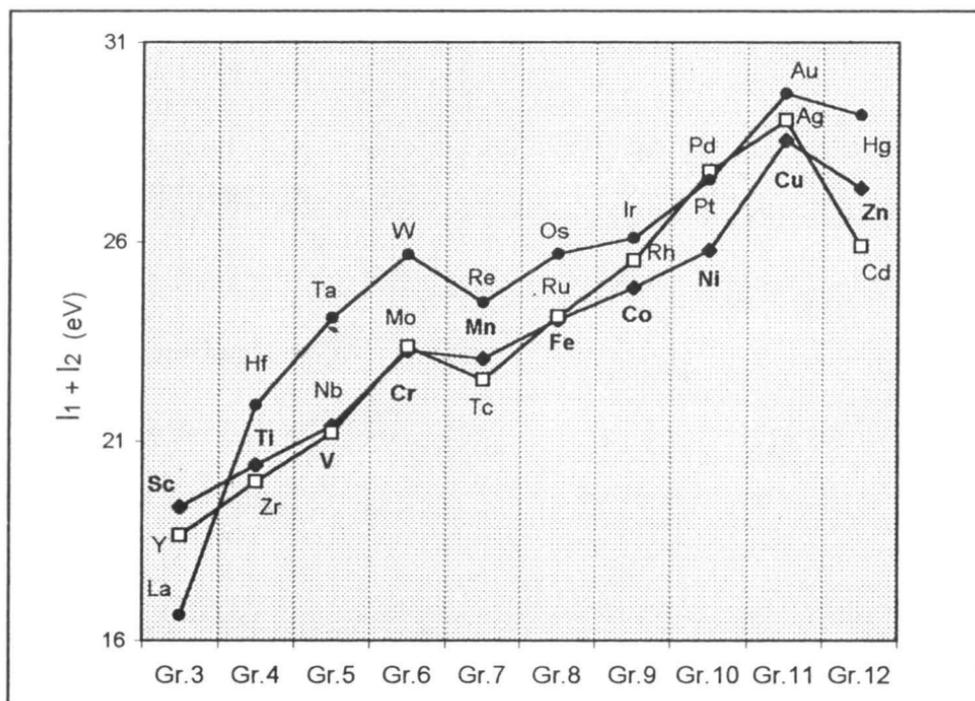
- *Évolution horizontale:*
- Les tendances de la *première énergie d'ionisation* ( $I_1$ ) reflètent les tendances des rayons atomiques (généralement augmentation dans les séries, avec différences mineures entre les métaux voisins).
- Les tendances sont similaires pour la *deuxième énergie d'ionisation* ( $I_2$ ), avec certaines exceptions notables.

Ainsi, dans la série 3d, le *chrome* et le *cuivre* ont des valeurs  $I_2$  significativement plus élevées que leurs voisins, en raison de la destruction, par la perte d'un deuxième électron, d'une configuration électronique stable  $d^5$  (Cr), respectivement  $d^{10}$  (Cu).

### • Évolution verticale

Dans un groupe, les valeurs des énergies d'ionisation équivalentes suivent les évolutions illustrées dans la figure VII.5

- Entre les séries 3d et 4d: évolutions généralement opposées aux évolutions des tailles.
- Entre les séries 4d et 5d généralement augmentation (tailles similaires mais charge nucléaire efficace plus grande pour 5d).



*Figure VII.5.*

Sommes de la première et de la deuxième énergie d'ionisation ( $I_1 + I_2$ ) des métaux du bloc d (◆: 3d, □: 4d, ●: 5d)

## Rapports charges / rayon ioniques

Ces rapports ont généralement des valeurs élevées, même dans les cas des ions  $M^{2+}$ , et ils sont encore plus grands pour les ions  $M^{3+}$ .

Par suite, le caractère ionique des composés (généralement plus faible que pour les métaux *s*) est notamment présent pour les états d'oxydation inférieurs des métaux. En effet, une large catégorie de composés des métaux de la série *3d* est prédominant ionique ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) mais pour la majorité des composés binaires de  $Cr^{III}$  et  $Fe^{III}$  les liaisons sont essentiellement covalentes.

Toutefois, les rapports charge / rayon élevés déterminent des enthalpies de solvation très favorables des ions, rendus ainsi stables, parfois hydrolysés, en solutions aqueuses.

## Électronégativités

Dans l'échelle de Pauling, l'électronégativité des métaux du bloc *d* range entre 1,1 (*La*) et 2,4 (*Au*), pour la majorité des métaux étant situé dans l'intervalle 1,6 - 2,2 (tableau VII.3). Les valeurs les plus élevées sont situées vers la droite du bloc, étant spécifiques aux atomes de petite taille, plus difficilement à ioniser.

*Tableau VII.3.*

Électronégativités des métaux *d* (échelle de Pauling)

Séries	Groupes / Électronégativités (échelle de Pauling)									
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>3d</i>	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6
<i>4d</i>	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7
<i>5d</i>	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9

*En somme:*

- Les paramètres atomiques rangent collectivement les métaux du bloc *d* dans la catégorie des éléments avec un caractère métallique bien défini, décroissant généralement vers la droite du bloc et dans les groupes.
- En tendance générale, il y a une similarité plus marquée entre les éléments *4d* et *5d* qu'entre les éléments *3d* et *4d*. Cette relation est moins apparente vers le fin des séries et, en fait, cadmium ressemble de plus à zinc qu'à mercure.
- Les ressemblances horizontales sont généralement plus significatives, étant dominantes aux centres des séries.

## Propriétés physiques (macroscopiques)

Les facteurs décidant la magnitude de ces propriétés dans le bloc *d* présentent les particularités suivantes:

- Tailles atomiques: relativement petites et voisines dans les séries, augmentant entre les séries *3d* et *4d* et comparables pour les éléments *4d* et *5d* du même groupe;
- Masse atomique: augmentation verticale importante et horizontale faible;
- Nombre d'électrons de valence (*s* et *d*) impliqués effectivement dans les liaisons métalliques: valeur maximale dans le sixième groupe;
- Écart énergétique des sous couches de valence  $\{ns, (n-1)d\}$ : diminue dans les groupes et dans les séries;
- Réseaux: généralement compacts (voir schéma VII.2):
  - À 298K, la majorité des métaux *d* (exceptant les groupes 5 et 6, Mn, Fe et Hg) ont des réseaux compacts du type *ccp* et *hcp*. Manganèse a un réseau non usuel, cubique.
  - Les réseaux moins compacts *bcc* sont généralement propres aux métaux des groupes 5 et 6, où le nombre d'électrons de valence effectivement impliqués dans la liaison métallique est maximal.

<u>Sc</u>	<u>Ti</u>	V	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	Ni	Cu	Zn
<u>Y</u>	<u>Zr</u>	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
<u>La</u>	<u>Hf</u>	Ta	<u>W</u>	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

□ : *bcc*; ▨ : *ccp*; ◻ : *hcp*; ▤ : autres; M : métaux polymorphes

### *Schéma VII.2.*

#### Réseaux (stables à 273K) des métaux du bloc *d*

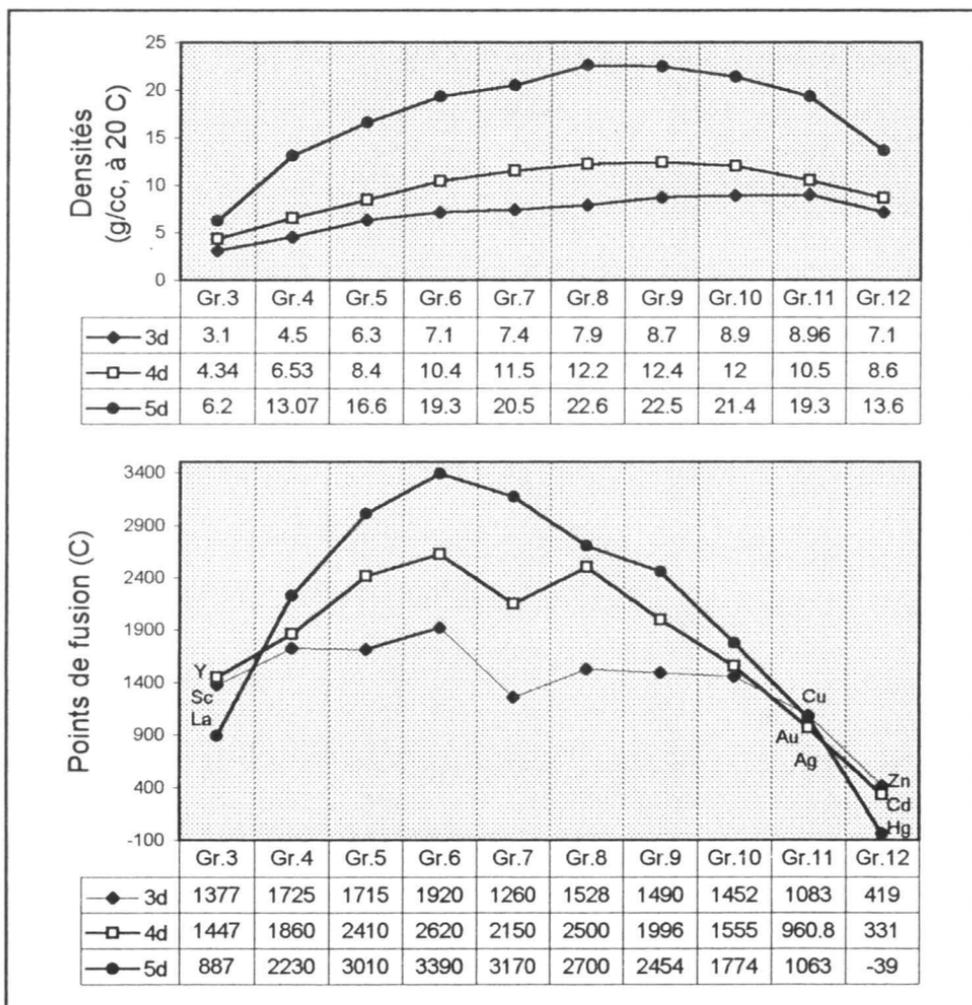
• Comme conséquence des particularités ci-dessus, les métaux du bloc *d* ont généralement les **propriétés physiques des métaux typiques**:

- Les plus nombreux sont *durs*, le plus dur étant *vanadium*.
- Exceptant le groupe 3, les métaux du bloc *d* sont *parmi les éléments les plus denses*.
- Ils ont des *points de fusion et d'ébullition très élevés*.
- Généralement, les métaux *d* sont bons *conducteurs électriques*.
- Exceptant certains métaux de la catégorie non-typique, ils sont *paramagnétiques*; *fer, cobalt et nickel* sont *ferromagnétiques*.
- Rappelons que les métaux ayant des réseaux *ccp* sont généralement plus malléables et ductiles que ceux avec des réseaux *hcp* ou *bcc*. Ainsi, Cu, Ag et Au sont mous, malléables et ductiles, pendant que Cr et V sont beaucoup plus durs et cassants.

#### • Densités et points de fusion

Ces propriétés (tableaux VII.4, 5) ont des *valeurs maximales* vers les centres des séries *4d* et *5d*: points de fusion - dans le groupe 6, densités - dans les groupes 8 - 10, déplacées vers la droite en raison de l'importance plus marquée des tailles petites et des masses élevées dans la magnitude des densités.

- Des ordres inversés des magnitudes de ces propriétés ( $5d > 4d > 3d$ ) sont observés seulement pour les températures de fusion des métaux de transition non-typiques, vers les extrémités du bloc  $d$ .
- Notons aussi les points de fusion relativement basses des métaux du groupe 12 et le comportement exceptionnel du mercure, liquide en conditions normales.



*Tableaux VII.4, VII.5, Figures VII.6, VII.7*

Densités et points de fusion des métaux du bloc  $d$

• **L'enthalpie standard d'atomisation (sublimation),  $\Delta_{\text{atom}}H^0$**  (à 298K) reflète la force des liaisons métalliques à l'état solide, et représente un indice de l'aptitude des métaux pour la formation des liaisons métal-métal dans leurs composés ou espèces aqueuses.

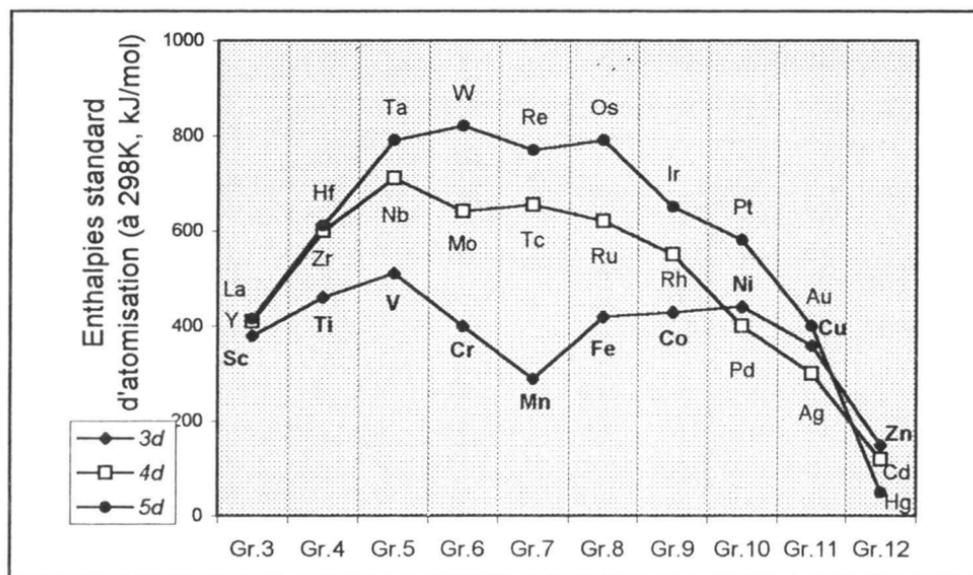


Figure VII.8.

Enthalpies standard d'atomisation (à 298K) des métaux du bloc d

#### Remarques:

- Comme tendance d'ensemble, l'enthalpie d'atomisation des métaux d est significativement plus grande que celle des métaux représentatifs (s et notamment p).
- L'évolution verticale des enthalpies d'atomisation suit l'ordre  $5d > 4d > 3d$ , ce qui correspond à un meilleur recouvrement des orbitales atomiques de valence du type d à l'augmentation de leur nombre quantique principal ( $5d-5d > 4d-4d > 3d-3d$ ).
- Dans les séries 4d et 5d, les valeurs les plus élevées rangent au milieu du bloc, indiquant que les liaisons métal-métal engagées par les métaux des groupes centraux sont les plus fortes.

## Propriétés chimiques fondamentales; réactivité

### États d'oxydation

Résumons les aspects discutés dans le Chapitre III et ajoutons d'autres particularités significatives concernant le nombre et la stabilité des états d'oxydation des métaux du bloc *d*:

- En raison de la disponibilité chimique des électrons de valence du type *d*, les métaux de transition présentent un *nombre variable de degrés d'oxydation* (voir schéma VII.3 ).
- Le nombre des états d'oxydation augmente généralement avec l'augmentation du nombre d'électrons de valence jusqu'aux groupes situés au centre du bloc *d*. Dans la série *3d*, le nombre maximal de degrés d'oxydation bien définis est présenté par le *chrome* et le *manganèse*.
- Dans les groupes 3 -7 le degré d'oxydation maximal est égal au nombre total d'électrons de valence  $\{(n-1)d \text{ et } ns\}$  des atomes.
- Après le groupe de manganèse, la corrélation entre le degré d'oxydation le plus élevé et la configuration électronique des métaux n'est plus possible; le degré d'oxydation maximal connu, +VIII, est présenté par ruthénium et osmium (groupe 8).
- Le plus fréquemment, *le degré d'oxydation le plus stable* qu'un métal présente, n'est pas prédictible sur la base de sa configuration électronique. Certaines *tendances majeures* sont les suivantes:
  - Pour tous les métaux des groupes 3 et 4, le degré d'oxydation maximal est le plus stable (étant unique dans le groupe 3).
  - Pour tous les métaux du groupe 5, les états d'oxydation +V et +IV sont les plus communs et stables.
  - Après le groupe 5, les métaux *3d* ne sont pas stables dans les états d'oxydation maximaux des groupes respectifs (dont la stabilité augmente dans l'ordre  $3d < 4d < 5d$ ).
  - À partir du groupe 7, l'état d'oxydation +II est très commun.

Schéma VII.3.États d'oxydation des métaux du type *d*

(première ligne: tous; deuxième ligne: les plus communs; soulignés: les plus stables)

Séries	Groupe											
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
<i>3d</i>	III	II - IV	II - V III, IV, V	I - VI III, VI	II - VII II, IV, VII	II - VI	II - V II, III	II - IV II	I - III II	II		
<i>4d</i>	III	II - IV	II - V III, V, <u>V</u>	II - VI VI	II - VII IV, VII	II - VIII II, III, IV	I - VI III	II - IV II	I - III I	II		
<i>5d</i>	III	III - IV	II - V V	II - VI VI	II - VII IV, VII	II - VIII IV, VI, VIII	I - VI III, IV	II - VI II, IV	I - III III	I, II II		

Rappelons que concept de "*stabilité*" des états d'oxydation est utilisé notamment dans son acception thermodynamique; par exemple:

- La stabilité des ions  $\text{Ni}^{2+}$  en solution aqueuse signifie que les ions sont difficilement réduits ou oxydés (comme indiqué par les potentiels des couples *ox/red* correspondants).

- On affirme que  $\text{Mn}^{2+}$  est moins stable que  $\text{Ni}^{2+}$  en solution aqueuse en raison de l'oxydation plus facile de  $\text{Mn}^{2+}$  à  $\text{Mn}^{3+}$ .

- La diminution de la stabilité de l'état d'oxydation +II dans les groupes est illustrée, par exemple, dans le groupe 7, par le fait que Tc(II) et Re(II) n'ont pas une chimie en solution aqueuse, étant présents seulement dans un nombre réduit de complexes; par différence, les espèces du Mn(II) sont bien connues en solution aqueuse et dans des composés binaires à l'état solide.

- L'instabilité des états d'oxydation élevés Cr(+VI), Mn (+VII) et Fe (+VI) signifie que les ions correspondants,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{FeO}_4^{2-}$  sont des oxydants forts. Par comparaison, les oxydes et les oxo-anions correspondants des métaux situés dans les séries *4d* et *5d* des groupes respectifs sont des oxydants faibles ou sont même redox stables.

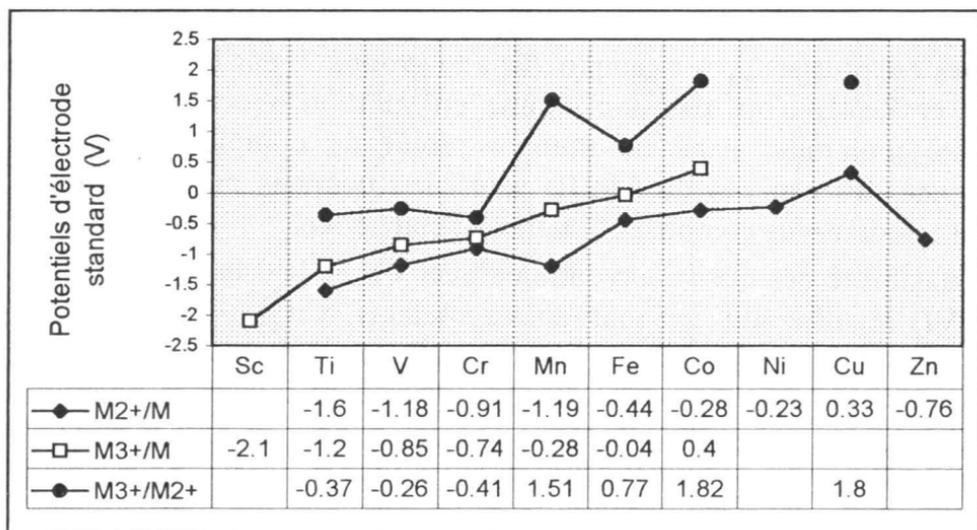
Dans leurs états d'oxydation les plus élevés, les métaux du type *d* ont comme partenaires des éléments très électronégatifs, difficilement oxydables, le plus fréquemment fluor ou oxygène. Certains exemples d'espèces communes, correspondant aux états d'oxydation les plus élevés des métaux du centre du bloc *d* sont  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_3\text{F}$  et  $\text{ReOF}_5$ . Observons que l'oxygène, pouvant réaliser des liaisons multiples, est particulièrement efficace dans la stabilisation des états d'oxydation élevés des métaux du bloc *d*.

Des états d'oxydation très basses, +I, 0 ou même *négatifs* peuvent être stabilisés généralement en absence de l'air ou / et avec des agents complexants forts. Des exceptions notables sont  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  et, éventuellement,  $\text{Au}^+$  (beaucoup plus instable que  $\text{Ag}^+$ ).

## Potentiels électrochimiques

Similairement aux effets endothermiques à l'ionisation des atomes gazeux (énergies ionisation), l'effet endothermique à l'extraction d'électrons en solution aqueuse (associé aux potentiels électrochimiques des métaux) augmente au long de chaque série.

• L'évolution des potentiels électrochimiques des couples *ox/red* dans la *série 3d* est illustrée dans le tableau VII.6.



*Tableau VII.6, Figure VII.9.*

Potentiels d'électrode standard ( $\varepsilon^0_A$ ) des métaux de la série 3d

L'examen des potentiels d'électrode standard  $\varepsilon^0_A$  présentés dans le tableau VII.6 relève les tendances suivantes:

- À l'exception de cuivre, tous les métaux de la série 3d devront s'oxyder en solutions aqueuses fortement acides.
- Bien que les métaux 3d (exceptant le cuivre) sont des réducteurs remarquables, ils sont pourtant plus faibles que les métaux du bloc s (dont les potentiels  $\varepsilon^0_A$  sont généralement plus négatifs que -2) ou (exceptant scandium) qu'aluminium ( $\varepsilon^0_A$ : -1,66V).

Les tendances ci-dessus sont la conséquence des facteurs thermodynamiques en compétition à la formation des ions hydratés correspondants à partir de l'état métallique (*enthalpies de sublimation, d'ionisation et d'hydratation*). Rappelons que les enthalpies de sublimation (atomisation) des métaux du bloc *d* sont généralement significativement plus grandes que celles des métaux représentatifs.

- Cuivre est le réducteur le plus faible de la série en raison de la valeur comparativement élevée de l'énergie d'ionisation secondaire.

- Le potentiel du couple  $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$  est plus négatif que ceux des couples correspondants voisins, en raison de la stabilité intrinsèque de la structure électronique des ions  $\text{Mn}^{2+}$ .

- Des raisons similaires (stabilité de la structure électronique  $d^{10}$  des ions  $\text{Zn}^{2+}$ ) justifient le caractère réducteur comparativement fort du couple  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ .

- Le potentiel exceptionnellement négatif (pour le bloc *d*) du couple  $\text{Sc}^{3+} / \text{Sc}$  est justifié par la grande stabilité de la configuration électronique des ions  $\text{Sc}^{3+}$  ([Ar]) et par l'énergie d'ionisation comparativement basse, largement compensée par l'enthalpie d'hydratation.

- Les ions  $\text{Mn}^{3+}$  sont des oxydants significativement plus forts (moins stables) que les ions  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\epsilon^0_{\text{A}}[\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}]$ : Mn: 1,51V; Fe: 0,77V); cette différence n'est pas due à la différence des tailles ioniques ( $\text{Mn}^{3+}$ : 0,66Å,  $\text{Fe}^{3+}$ : 0,64Å), mais aux effets stabilisants / déstabilisants des configurations des ions  $\text{M}^{3+}$ ,  $\text{M}^{2+}$  respectifs:

- $\text{Mn}^{3+}$ :  $3d^4$  (moins stable),  $\text{Mn}^{2+}$ :  $3d^5$  (plus stable)

- $\text{Fe}^{3+}$ :  $3d^5$  (plus stable),  $\text{Fe}^{2+}$ :  $3d^6$  (moins stable)

- L'évolution des potentiels électrochimiques des couples *ox/red* correspondants dans les *séries 4d* et *5d* est similaire (lorsque les espèces respectives existent) à l'évolution dans la série *3d*.

- Les *évolutions verticales* (où la comparaison est justifiée) correspondent à la diminution du caractère réducteur.

Observons que, exceptant les groupes 3 - 5, les métaux des séries *4d* et *5d* ont des potentiels  $\varepsilon^0_A$  positifs ou faiblement négatifs. De plus, les métaux *4d* et *5d* des groupes 4 - 9 ne forment pas, en solutions aqueuses, des espèces ioniques stables.

Une comparaison verticale (pour les espèces la permettant) des potentiels électrochimiques est présentée dans le tableau VII.7:

*Tableau VII.7.*

Tendance verticale des potentiels d'électrode  $\varepsilon^0_A$  dans le bloc *d*

Couples <i>ox / red</i> $\varepsilon^0_A$ (V)	$M^{2+} / M$	$Ni^{2+} / Ni$	-0,24	$Zn^{2+} / Zn$	-0,76
		$Pd^{2+} / Pd$	0,92	$Cd^{2+} / Cd$	-0,40
		$Pt^{2+} / Pt$	1,2	$Hg^{2+} / Hg$	0,85
	$M^{3+} / M$	$Cr^{3+} / Cr$	-0,74	$Co^{3+} / Co$	0,40
		$Mo^{3+} / Mo$	-0,20	$Rh^{3+} / Rh$	0,78
		$W^{3+} / W$	-0,11	$Ir^{3+} / Ir$	1,15

**En somme**, les valeurs des potentiels  $\varepsilon^0_A$  relèvent l'hétérogénéité du bloc *d* du sur le plan du caractère réducteur des métaux: certains (Au et Pt) sont les moins réducteurs de l'entière catégorie des métaux, pendant que d'autres (Sc, Ti, V, Cr) rangent dans la catégorie des réducteurs forts. Certaines *tendances majeures* peuvent être résumées comme ce suit:

- Les métaux situés vers la gauche des séries *d* sont des réducteurs raisonnablement forts.
- Les métaux situés vers la droite des séries *d* sont des réducteurs très faibles, certains d'eux étant en fait *nobles*.
- Les métaux de la série *3d* sont plus réducteurs que les autres.

Observons aussi que les métaux formant des hydroxydes insolubles ou des hydroxydes complexes solubles deviennent des réducteurs plus forts en solutions fortement basiques.

## Aqua-cations des métaux du bloc d

Pour des raisons liées à la stabilité des états d'oxydation et aux potentiels électrochimiques, c'est notamment dans le cas de la série 3d que l'oxydation des métaux en solution aqueuse peut conduire à des ions  $M^{n+}$  (simplement hydratés ou hydrolysés, sous réserve de l'effet des autres ions donneurs d'électrons présents en solution, tels que l'anion chlorure).

Les mêmes raisons justifient les différences notables entre les séries 3d, respectivement 4d, 5d, sur le plan de la structure des espèces ioniques aqueuses obtenues par autre voies que l'oxydation des métaux.

### • Série 3d

Le comportement en solution aqueuse des cations 3d a été discuté dans le chapitre V. Rappelons les tendances les plus significatives:

- Exceptant *scandium*, tous les métaux forment des cations  $M^{2+}$  hydratés ( $[M(H_2O)_6]^{2+}$  ou  $[M(H_2O)_4]^{2+}$ ), rapidement oxydés en  $M^{3+}$  pour titane, vanadium et chrome et moins dans le cas du fer.
- Des cations  $M^{3+}$  hydratés raisonnablement stables peuvent être obtenus par l'oxydation des métaux en solution aqueuse de scandium jusqu'à fer inclusivement.

En raison d'une charge nucléaire effective augmentée, la tendance d'évolution majeure des ions  $M^{3+}$  hydratés est l'hydrolyse acide, plus ou moins avancée; suivant le cas, l'hydrolyse conduit à des espèces cationiques - *mono-nucléaires* ( $[M(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ ), *bi-nucléaires* ( $[(H_2O)_4M(\mu-OH)_2M(H_2O)_4]^{4+}$ ) ou *poly-nucléaires*, par l'intermédiaire des *ponts d'hydroxyle ou d'oxygène*, et, finalement, à des *oxydes hydratés* ( $FeO(OH)$ ) ou *oxo-cations* ( $CrO^+$ , *chromyle*).

Exceptant *scandium* (simplement hydraté en raison d'un effet polarisant relativement faible) les ions  $[M(H_2O)_6]^{3+}$  peuvent être stabilisés seulement en solutions fortement acides. Titane et vanadium subissent oxydation.

- Dans l'état d'oxydation +IV, seulement *vanadium* forme (par réduction) une espèce cationique stable en solution aqueuse, l'oxocation  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , désigné usuellement  $\text{VO}^{2+}$  (*vanadyl*).
- Dans des solutions aqueuses fortement acides, vanadium peut présenter aussi une espèce cationique correspondant au degré d'oxydation +V, l'oxocation  $\text{VO}_2^+$  (*pervanadyl*).

### • Séries *4d* et *5d*

Les espèces aqueuses correspondant aux degrés d'oxydation +II et +III de ces métaux sont beaucoup plus rares que dans la série *3d* et résultent, le plus fréquemment, par réduction. En échange, les aquocations correspondant aux états d'oxydation supérieurs à +III sont plus fréquents que dans la série *3d*.

Les mécanismes de stabilisation de ces espèces impliquent la condensation par ponts d'hydroxyle ou d'oxygène et, de plus, la formation des liaisons directes métal-métal, simples ou multiples (voir figure V.2). Rappelons que les enthalpies d'atomisation, représentant un indice de la force des liaisons métal-métal, sont les plus élevées aux centres des séries *4d* et *5d*.

Dans ce qui suit, est présenté un court inventaire des espèces cationiques aqueuses des métaux *4d* et *5d*, suivant leur appartenance à des groupes:

#### Groupe 3:

Les métaux forment exclusivement des ions  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ . Les cations d'yttrium peuvent être plus richement hydratés, respectivement  $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  et  $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ .

#### Groupe 4:

Zirconium et hafnium sont stables en solution aqueuse seulement dans leur état d'oxydation +IV, correspondant à des espèces polymères complexes, dépendant de la nature du contre-ion. De toute façon, la présence des oxocations du type "*zirconyl*"  $\text{ZrO}^{2+}$ , similaires au *vanadyl*, est catégoriquement excluse.

### Groupe 5:

La chimie en solution aqueuse de niobium et tantale est dominée par l'état d'oxydation +V, correspondant à des oxo anions, mono-nucléaires ou condensés. Les espèces correspondant aux degrés d'oxydation inférieurs ont une nucléarité très élevée.

### Groupe 6:

Rappelons que molybdène et tungstène sont moins stables dans leurs états d'oxydation inférieurs. En solution aqueuse, ces états d'oxydation peuvent résulter seulement par réduction drastique, en milieu fortement acide. Les espèces correspondantes (figure VII.10) sont généralement poly-nucléaires, fréquemment avec des liaisons métal-métal. La nature des aqua-espèces correspondant aux degrés d'oxydation plus élevés dépend de l'acidité du milieu, respectivement *oxo cations hydratés* en milieu fortement acide (figure VII.10) et *oxo anions*, mono-nucléaires ou condensés en milieu basique, neutre ou faiblement acide.

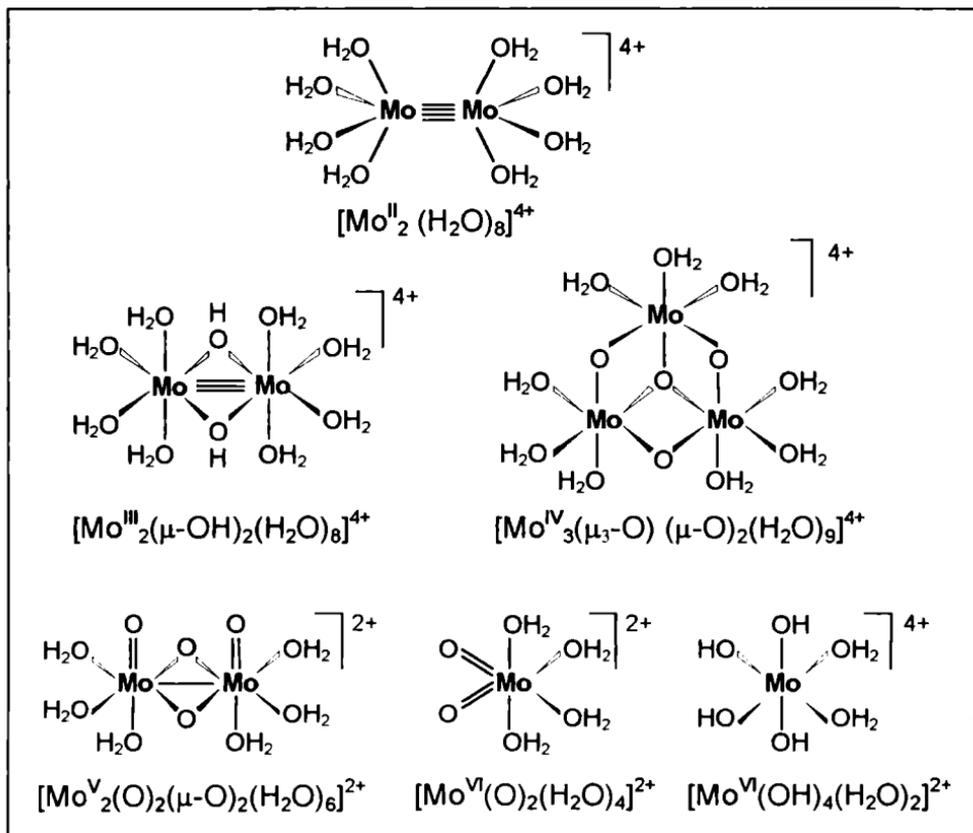
- L'espèce aqueuse représentative pour Mo(II) est le cation bi-nucléaire  $[\text{Mo}_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ , formé en absence de l'air, contenant une liaison Mo-Mo quadruple.

- L'hexaaqua ion jaune  $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , très instable à l'air, est rendu stable en l'alun  $\text{CsMo}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Une espèce aqueuse plus stable de Mo(III),  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  (bleu-verdâtre), est obtenue par la réduction en eau du molybdate de sodium avec l'amalgame de zinc; c'est un dimère désigné formellement  $\{\text{Mo}_2\}^{6+}$ , avec des ponts hydroxyle et une liaison triple  $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ .

- L'espèce aqueuse du molybdène (IV), stable en milieu acide, est  $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (rouge). Désigné formellement  $\{\text{Mo}_3\}^{12+}$ , cet oxo cation est stabilisé par un pont triple d'oxygène ( $\mu_3\text{-O}$ ) et deux ponts d'oxygène doubles ( $\mu\text{-O}$ ), ainsi que sa représentation plus correcte soit  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ .

- L'espèce aqueuse cationique  $[\text{Mo}^{\text{V}}_2(\text{O})_2(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , obtenue en milieu acide, est diamagnétique, avec une liaison Mo-Mo.

• Dans son état d'oxydation +VI, molybdène forme des espèces aqueuses cationiques ( $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  et  $[\text{Mo}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ) seulement en milieu fortement acide. Les aqua-ions du molybdène (VI) sont notamment des oxo-anions (discutés dans une section ultérieure, s'occupant des oxydes).



*Figure VII.10.* Aqua-cations du molybdène

*Tungstène* forme des aqua-cations similaires.

### Groupe 7:

Les états d'oxydation les plus stables de *technétium* et *rhénium* sont IV et VII, formant, en solution aqueuse, des oxo-anions. Des oxo-cations du type  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$  ne sont pas connus.

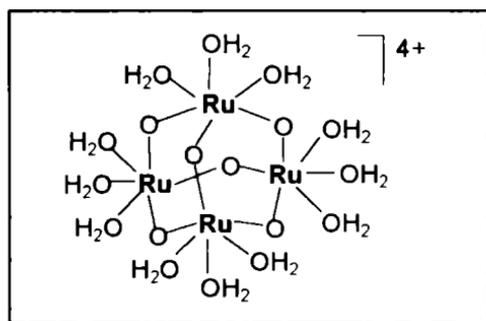
Groupe 8:

• Des aqua ions du type  $[M(H_2O)_6]^{n+}$  sont connus pour  $Ru^{2+}$  et  $Ru^{3+}$ ; pour  $Os(II)$  et  $Os(III)$  l'existence des espèces de ce type n'a pas été prouvée.

• L'aqua ion  $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$  est produit par réduction, en solution aqueuse, de l'oxyde  $RuO_4$  avec du plomb.

• Oxydation des ions (avec l'oxygène de l'air ou dissolu en eau) conduit aux ions  $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ , avec hydrolyse acide ( $pK_a$ : 2,4 par comparaison à 2,0 pour  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ), générant des espèces  $[Ru(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ .

•  $Ru(IV)$  forme (par oxydation électrochimique des ions  $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ ) l'aqua cation  $[Ru_4O_6(H_2O)_{12}]^{4+}$ , avec une structure du type *adamantine* (figure VII.11).



*Figure VII.11.*  
Structure de type  
adamantine de  
 $[Ru_4O_6(H_2O)_{12}]^{4+}$

Groupe 9:

Les états d'oxydation dominants dans la chimie de *rhodium* et *iridium* sont **Rh(III)**, **Ir(III)** et **Ir(IV)**.

• Les ions  $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ , stables en solution aqueuse en présence d'acide perchlorique, hydrolysent autrement à  $[Rh(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ .  $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$  est plus sensible à l'air. La réduction des ions  $[M(H_2O)_6]^{3+}$  ne conduit pas aux ions correspondants  $[M(H_2O)_6]^{2+}$ .

• Par déplacement des molécules d'eau des ions  $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$  avec chlore, résulte une série d'ions  $[Rh^{III}Cl_n(H_2O)_{6-n}]^{(3-n)+}$ ,  $n = 0 - 6$ ; par réduction des ions  $[Rh^{III}Cl(H_2O)_5]^{2+}$  avec  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  s'obtiennent des espèces diamagnétiques  $[Rh^{II}_2(H_2O)_{10}]^{4+}$  ( $[Rh_2]^{4+}_{aq}$ ).

- Sont connus aussi certains membres de la série des *chloro - aqua - ions complexes*  $[\text{Ir}^{\text{IV}} \text{Cl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(4-n)+}$ .
- Les ions  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ( $\text{M}^{\text{III}}$ : Rh, Ir) sont stabilisés seulement en aluns,  $\text{CsM}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

### Groupe 10:

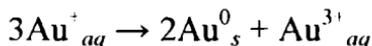
- Les ions  $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  sont obtenus en solutions aqueuses fortement acides (à la dissolution de l'oxyde PdO en acide perchlorique).
- Les ions  $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  résultent de la réaction de  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  avec le perchlorate d'argent (I).

Les ions  $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  et  $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  n'ont pas été stabilisés en sels hydratés.

### Groupe 11:

Les états d'oxydation stables d'*argent* et d'*or* sont **Ag(I)** et **Au(III)**.

- Au(I) subit disproportion en solution aqueuse:



- Ag(I) forme un aqua-ion, mais les molécules d'eau sont rapidement déplacées par d'autres ligands.
- Notons que des cations  $\text{M}^+_{aq}$  d'argent ou d'or ne sont pas connus dans des sels hydratés.
- $\text{Au}^{3+}$  ne forme pas des aqua-cations; en présence d'anions chlorure, il forme l'anion complexe  $[\text{AuCl}_4]^-$ .

### Groupe 12:

• Similairement au zinc, le degré d'oxydation unique de *cadmium* est **+II**; les cations  $\text{Cd}^{2+}$  ne sont jamais simplement hydratés ( $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ), leur hydrolyse à  $[\text{Cd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  étant très rapide; en solutions concentrées, des espèces bi-nucléaires  $[\text{Cd}_2(\text{OH})]^{3+}_{aq}$  sont aussi présentes.

• *Mercur*e présente les degrés d'oxydation **II** et **I**; la dissolution des sels solubles de mercure (II) produit des ions simplement hydratés; les composés du mercure (I) sont du type  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

## Réactivité des métaux du bloc *d*

### ***Tendances majeures***

- *Collectivement*, les métaux du bloc *d* sont moins réactifs que les métaux du bloc *s* et plus réactifs que les métaux du bloc *p*.
- L'évolution verticale de la réactivité est opposée dans le bloc *d*, par comparaison aux blocs représentatifs: les plus réactifs sont les métaux de la série *3d*.
- Même des métaux de potentiel électrochimique négatif élevé de la série *3d*, (donc réactifs du point de vue thermodynamique), sont rendus inactifs en raison des films protecteurs d'oxydes inertes.
- D'autres métaux *d*, notamment appartenant aux séries *4d* et *5d*, sont thermodynamiquement inhérents (en raison de leurs potentiels électrochimiques positifs ou faiblement négatifs); les réactions les impliquant réclament des conditions très énergiques.
- *L'évaluation théorique de la réactivité* des métaux concerne non seulement leur réactivité intrinsèque mais également l'identification et l'appréciation de la *stabilité des composés* qu'ils forment (en solution aqueuse ou en atmosphère ordinaire):
  - Les stabilités relatives des différents états d'oxydation par rapport aux réactions d'oxydation, de réduction ou de disproportion sont décidées, en première approximation, par les *potentiels électrochimiques* des couples *ox/red* respectifs.
  - Les facteurs contribuant à la stabilisation d'un état d'oxydation particulier d'un métal (résulté de la réaction du métal avec un agent chimique quelconque) incluent nécessairement les effets des *rapports charge / rayon* des ions métalliques sur tous les effets enthalpiques associés à la formation des composés.
  - L'état d'oxydation particulier du métal dans le composé formé, dépend de la nature de l'agent chimique avec lequel le métal réagit; c'est particulièrement évident dans les réactions des métaux *d* avec les halogènes.

• L'évolution des réactions chimiques des métaux est décidée aussi par le *milieu de réaction*:

- Les états d'oxydation des métaux susceptibles à se stabiliser suite d'une réaction chimique se passant *en solution aqueuse* sont limités par la nature du solvant, susceptible, à son tour de réduction ou d'oxydation.
- Similairement, la réaction avec l'oxygène de l'air est susceptible d'inhiber la stabilisation de certains états d'oxydation au cours des réactions se passant *en atmosphère ordinaire*.

En somme, la chimie des métaux du bloc *d* est significativement plus large que celle délimitée par la formation de leurs composés stables en air ou en solution aqueuse.

Comme c'était le cas pour les autres propriétés des métaux du bloc *d*, les généralisations possibles à l'égard de leur réactivité chimique sont significativement plus arbitraires que dans le cas des métaux représentatifs.

Une tentative de systématiser les réactions avec les agents chimiques des métaux du bloc *d* avec les agents chimiques les plus communs est proposée dans ce qui suit:

### **Comportement en air et eau**

L'inertie apparente (se traduisant en vitesses de réaction très faibles) induite aux métaux thermodynamiquement réactifs par les films d'oxydes inertes les couvrant, est manifeste notamment dans les réactions avec l'air et l'eau des métaux *3d* ayant des potentiels d'électrode standard négatifs élevés. Par exemple:

- Scandium, titane, vanadium et chrome, ayant, tous, des potentiels d'électrode voisins à  $-1V$ , sont résistants en *air sec* à *température ordinaire*. Par conséquent, chrome, en dépit de son potentiel d'électrode standard ( $\varepsilon^0_{\Lambda}[\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}]$ :  $-0,74V$ ), peut être utilisé dans le plaquage anti-corrosif des autres métaux (chromage) en raison de son film protecteur d'oxyde inerte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

• Pour des raisons similaires, parmi les métaux *3d* mentionnés ci-dessus, seulement *scandium* et manganèse sont oxydés lentement en *eau*, à  $\text{Sc}^{3+}$ , respectivement  $\text{Mn}^{2+}$ , avec dégagement d'hydrogène. *Zinc*, au chauffage fort, réduit la vapeur, générant  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{H}_2$ .

Les réactions thermodynamiquement permises, rendues inactives par les films protecteurs d'oxyde inerte, sont accélérées à l'état de poudre du métal et à température élevée. Par exemple:

- En telles conditions, *titane*, *chrome* et *manganèse* brûlent en air, formant des oxydes ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ).
- *Titane* et *chrome*, inertes en eau froide, sont attaqués en vapeurs, formant les oxydes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et l'hydrogène.
- *Fer*, stable normalement à l'air sec (en dépit de son potentiel négatif), s'enflamme spontanément lorsqu'il est finement divisé (*fer pyrophorique*).

## Réactions avec les acides

L'évolution des réactions des métaux *d* avec les acides est aussi sous l'influence de l'existence et de la nature chimique des films protecteurs. Suivant l'évolution de ces réactions, respectivement l'effet spécifique des différents types particuliers d'acides minéraux, les métaux du bloc *d* sont répartis entre cinq catégories :

- ❶. Métaux attaqués par les acides minéraux en toutes conditions:  
Groupe 3 (Sc, Y), Mn

Les réactions correspondantes sont:

Gr. 3:	$\text{M}_s + \text{H}^+_{aq} \text{ (toutes conditions)} \rightarrow \text{M}^{3+}_{aq} + \text{H}_2 g$	
Mn:	+ HCl (toutes conditions) + $\text{H}_2\text{SO}_4$ (dilué) ou $\text{HNO}_3$ (dilué)	$\rightarrow \text{Mn}^{2+}_{aq} + \text{H}_2 g$
	+ $\text{H}_2\text{SO}_4$ (concentré, à chaud)	$\rightarrow \text{Mn}^{2+}_{aq} + \text{H}_2 g + \text{SO}_2 g$
	+ $\text{HNO}_3$ (concentré)	$\rightarrow \text{Mn}^{2+}_{aq} + \text{H}_2 g + \text{NO}_2 g$

②. Métaux attaqués par les acides dilués, non-oxydants et rendus passifs par les acides oxydants concentrés:

**Cr, Fe, Co, Ni**

Observons que tous ces métaux ont des potentiels d'électrode standard négatifs; les réactions correspondantes sont:

Cr:	+ HCl (toutes conditions) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (dilué, T normale)	→ Cr <sup>2+</sup> <sub>aq</sub> + H <sub>2</sub>
	+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (concentré, à chaud)	→ Cr <sup>3+</sup> <sub>aq</sub> + H <sub>2</sub> (+ SO <sub>2</sub> )
	+ HNO <sub>3</sub> (toutes conditions)	→ passivé
Fe:	+ HCl (toutes conditions) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (dilué, T normale)	→ Fe <sup>2+</sup> <sub>aq</sub> + H <sub>2</sub>
	+ HNO <sub>3</sub> (dilué, à chaud) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (concentré, à chaud)	→ Fe <sup>3+</sup> <sub>aq</sub> + H <sub>2</sub> (+ NO <sub>2</sub> ou SO <sub>2</sub> )
	+ HNO <sub>3</sub> (concentré)	→ passivé
Co:	+ HCl (toutes conditions) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (toutes conditions) + HNO <sub>3</sub> (dilué)	→ Co <sup>2+</sup> <sub>aq</sub> + H <sub>2</sub>
	+ HNO <sub>3</sub> (concentré)	→ passivé
Ni:	+ HCl (toutes conditions) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (toutes conditions) + HNO <sub>3</sub> (dilué)	→ Ni <sup>2+</sup> <sub>aq</sub> + H <sub>2</sub>
	+ HNO <sub>3</sub> (concentré)	→ passivé

Remarques:

- Cr<sup>2+</sup><sub>aq</sub> (bleu), formé seulement en absence de l'air, est rapidement oxydé à Cr<sup>3+</sup><sub>aq</sub>. Cr<sup>3+</sup><sub>aq</sub> (violet) et Fe<sup>3+</sup><sub>aq</sub> (incolore) sont hydrolysés rapidement aux hydroxy-aqua ions Cr<sup>3+</sup> (vert) Fe<sup>3+</sup> (jaune - brun).
- La passivation sous l'action de l'acide nitrique est le résultat de la formation des films d'oxydes (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO). Le film de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est dissolu lentement à chaud.

③. Métaux inertes à température ordinaire par rapport aux acides dilués non-oxydants, mais attaqués à chaud par les acides fortement oxydants:

**Ti, V, Mo, W, Tc, Re, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg**

Réactions:

<b>Ti:</b>	+ HCl concentré, à chaud	$\rightarrow \text{Ti}^{3+}_{aq}$ (violet, instable)
	+ HNO <sub>3</sub> concentré, à chaud	$\rightarrow \text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
<b>V:</b>	+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> concentrés	$\rightarrow \text{VO}_2^+_{aq}$ (pervanadyl) + H <sub>2</sub>
<b>Mo, W:</b>	+ HNO <sub>3</sub> concentré, à chaud	$\rightarrow [\text{M}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$
<b>Tc, Re:</b>	+ HNO <sub>3</sub> concentré, à chaud	$\rightarrow \text{HMO}_4$
	+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
<b>Pd:</b>	+ HNO <sub>3</sub> concentré, à chaud	$\rightarrow \text{Pd}^{2+}_{aq} + \text{NO}_2$ (NO)
<b>Cu:</b>	+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> concentrés	$\rightarrow \text{M}^{2+}_{aq} + \text{SO}_2$ ou NO <sub>2</sub> (NO)
<b>Ag:</b>	+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> concentrés	$\rightarrow \text{Ag}^+_{aq} + \text{SO}_2$ ou NO <sub>2</sub> (NO)
<b>Zn, Cd:</b>	+ HCl dilué, chaud, ou concentré	$\rightarrow \text{M}^{2+}_{aq}$ ou $[\text{MCl}_4]^{2-} + \text{H}_2$
	+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> dilués	$\rightarrow \text{M}^{2+}_{aq} + \text{H}_2$
<b>Hg:</b>	+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> dilués	$\rightarrow \text{Hg}_2^{2+}_{aq} + \text{SO}_2$ ou NO <sub>2</sub> (NO)
	+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> concentrés	$\rightarrow \text{Hg}^{2+}_{aq} + \text{SO}_2$ ou NO <sub>2</sub> (NO)

Observons que les métaux de cette catégorie sont inertes dans les conditions mentionnées pour deux types de raisons:

- Des potentiels d'électrode  $\varepsilon^0_A$  positifs ou avec des valeurs négatives très basses (métaux 4d et 5d des groupes 6 - 11 et Hg).
- Formation des films d'oxydes insolubles à température ordinaire dans les acides respectifs, protégeant les métaux avec potentiels  $\varepsilon^0_A$  négatifs élevés (Ti, V, Zn, Cd).

**④. Métaux attaqués seulement par des acides complexants ou par des mélanges d'acides complexants et oxydants:  
Zr, Hf, Nb, Ta, Rh, Ir, Pt, Au**

Ces métaux rangent en plusieurs catégories:

- *Zirconium* et *hafnium* ont des potentiels d'électrode ( $M^{IV} / M$ ) considérablement négatifs, mais ils sont protégés d'oxydes inertes ( $MO_2$ ).
- *Niobium* et *tantale* ont des potentiels d'électrode négatifs, mais proches de zéro, et, de plus, sont protégés de films très résistants d'oxyde  $M_2O_5$ .
- *Rhodium*, *iridium*, *platine* et *argent* sont des métaux nobles, avec des potentiels d'électrode positifs.

Les réactions de ces métaux avec les acides ou les mélanges d'acides les attaquant sont:

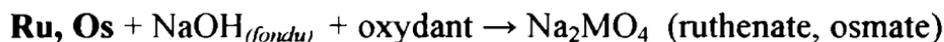
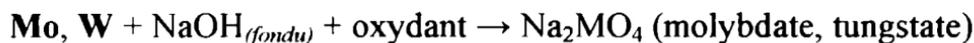
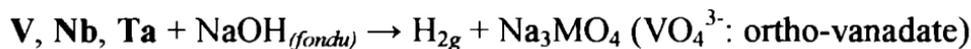
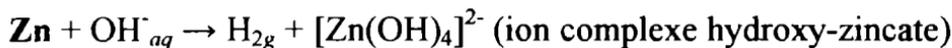
<b>Zr, Hf:</b>	+ HF (concentré)	$\rightarrow [MF_6]^{2-} + H_2$
<b>Nb, Ta:</b>	+ HF (concentré)	$\rightarrow [MF_6], [MF_7]^{2-}, [TaF_8]^{3-} + H_2$
<b>Rh, Ir:</b>	+ <i>aqua regia</i>	$\rightarrow [MCl_6]^{3-} + NO$
<b>Pt:</b>	+ <i>aqua regia</i>	$\rightarrow H_2[PtCl_6] + NO$
<b>Au:</b>	+ <i>aqua regia</i>	$\rightarrow H[AuCl_4] + NO$

- L'acide fluorhydrique est un agent complexant; les métaux qu'il attaque ont des potentiels d'électrode négatifs des couples impliquant leurs états d'oxydation positif les plus stables; ces derniers sont des acides durs, stabilisés par les bases dures  $F^-$ .
- *Aqua regia* (eau royale) est un mélange d'acide nitrique (agent oxydant) et acide chlorhydrique (agent complexant).
- *Rhodium* et *iridium*, à l'état compact, sont résistants à l'attaque de l'eau royale; ils sont attaqués (oxydés) seulement à l'état de poudre ou d'éponge, rhodium plus facilement qu'iridium.

**⑤. Métaux résistants à l'attaque de tous les acides ou mélanges d'acides minéraux, en toutes conditions:**  
**Ru, Os**

### Réactions avec les bases fortes

Certains des métaux *d* relativement réactifs sont oxydés en solutions alcalines; certains des métaux *d* les plus inertes en milieu acide sont oxydés en hydroxydes alcalins fondus. Par exemple:



### Réactions avec les non-métaux

- En conditions adéquates, tous les métaux *d* (exceptant l'or) se combinent avec **oxygène**, **fluor** et **chlore** (voir schéma VII.4).

- La réaction avec *oxygène* se produit au chauffage, avec la formation de l'oxyde le plus stable du métal.

- Avec *fluor*, les réactions sont rapides au chauffage, résultant le fluorure dans l'état d'oxydation le plus stable du métal.

- Les réactions avec *chlore*, assez rapides, donnent des chlorures dans des degrés d'oxydation relativement élevés des métaux.

- Les réactions avec les **autres halogènes** sont moins rapides et conduisent à des halogénures où les états d'oxydation des métaux sont plus basses. Par exemple, les halogénures de vanadium et rhénium résultés par réactions directes sont:



Schéma VII. 4.

Produits des réactions directes des métaux du bloc d avec oxygène, fluor et chlore

Agent	Gr. 3	Gr. 4	Gr. 5	Gr. 6	Gr. 7	Gr. 8	Gr. 9	Gr. 10	Gr. 11	Gr. 12
O <sub>2</sub>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	NiO	CuO Cu <sub>2</sub> O	ZnO
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	RuO <sub>2</sub>	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PdO	Ag <sub>2</sub> O	CdO
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	OsO <sub>4</sub>	IrO <sub>2</sub>	PtO	-	HgO
F <sub>2</sub>	ScF <sub>3</sub>	TiF <sub>4</sub>	VF <sub>5</sub>	CrF <sub>3</sub>	MnF <sub>3</sub>	FeF <sub>3</sub>	CoF <sub>2</sub> CoF <sub>3</sub>	NiF <sub>2</sub>	CuF <sub>2</sub>	ZnF <sub>2</sub>
	YF <sub>3</sub>	ZrF <sub>4</sub>	NbF <sub>5</sub>	MoF <sub>6</sub>	TcF <sub>4</sub>	RuF <sub>5</sub>	RhF <sub>5</sub>	PdF <sub>3</sub>	AgF	CdF <sub>2</sub>
	LaF <sub>3</sub>	HfF <sub>4</sub>	TaF <sub>5</sub>	WF <sub>6</sub>	ReF <sub>6</sub>	OsF <sub>6</sub>	IrF <sub>6</sub>	PtF <sub>4</sub>	AuF <sub>3</sub>	HgF <sub>2</sub>
Cl <sub>2</sub>	ScCl <sub>3</sub>	TiCl <sub>4</sub>	VCl <sub>4</sub>	CrCl <sub>3</sub>	MnCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub> FeCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>
	YCl <sub>3</sub>	ZrCl <sub>4</sub>	NbCl <sub>5</sub>	MoCl <sub>5</sub>	TcCl <sub>3</sub>	RuCl <sub>3</sub>	RhCl <sub>3</sub>	PdCl <sub>2</sub>	AgCl	CdCl <sub>2</sub>
	LaCl <sub>3</sub>	HfCl <sub>4</sub>	TaCl <sub>5</sub>	WCl <sub>6</sub>	ReCl <sub>5</sub>	OsCl <sub>4</sub>	IrCl <sub>3</sub>	PtCl <sub>2</sub>	AuCl <sub>3</sub>	HgCl <sub>2</sub>

- Les métaux de transition, dans leur majorité, absorbent **hydrogène**, à température élevée.

Les *hydrures* ainsi résultés sont interstitiels, souvent non-stœchiométriques, par exemple:

- $\text{MX}_{<3}$  (Sc, Y, La)
- $\text{MX}_{1,6-1,8}$  (Zr, Hf)
- $\text{MH}_{<1}$  (V, Nb, Ta, les compositions les plus riches en hydrogène étant  $\text{VH}_{0,71}$ ,  $\text{NbH}_{0,86}$ ,  $\text{TaH}_{0,76}$ )
- Cobalt et nickel, à l'état de poudre, absorbent des volumes d'hydrogène variant avec la température (Ni: 50 -150 volumes, Co: 17 volumes).
- Palladium forme une hydrure non-stœchiométriques  $\text{PdH}_{0,8}$ .

Les hydrures interstitiels des métaux situés dans la partie gauche du bloc (par exemple  $\text{TiH}_2$ ) sont assez stables; les autres perdent l'hydrogène au refroidissement (par exemple  $\text{NiH}_n$ ).

- Un grand nombre de métaux *d* réagissent à température avec le **carbone**, formant des *carbures*, des types structuraux suivants:

- Carbures *stœchiométriques*, formés de certains métaux *3d* de petite taille, par exemple  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ; leurs structures peuvent être visualisées telles des longues chaînes d'atomes de carbone incorporés dans le réseau métallique extrêmement déformé. Ces carbures sont attaqués par l'eau et les acides dilués, produisant une variété d'hydrocarbures.

- Carbures *interstitiels*, avec des compositions variant entre les limites  $\text{MC}$  -  $\text{M}_2\text{C}$ , formés généralement par les métaux plus volumineux (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W); les atomes de carbone, occupant des sites vacantes dans les réseaux métalliques, provoquent une distorsion réticulaire mineure. Ces carbures ne sont pas attaqués par l'eau ou par les acides dilués et sont caractérisés par points de fusion très élevés (3000 - 3500<sup>0</sup>C), éclat métallique, conductivité électrique et dureté élevées.

- Avec le **soufre**, les métaux situés dans la partie gauche du bloc *d* ne réagissent pas. Les autres réagissent au chauffage, formant des *sulfures* binaires ayant les suivants types structuraux:
  - Blende: ZnS, CdS, HgS
  - Wurtzite: ZnS, CdS, MnS
  - Pyrites: FeS<sub>2</sub>
  - Réseau du NiAs: FeS (non-stœchiométrique), CoS, NiS
  - Cu<sub>2</sub>S (non-stœchiométrique), Ag<sub>2</sub>S
  - Structures en couches avec les réseaux de CdI<sub>2</sub>: PtS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>
- Plusieurs métaux du bloc *d* réagissent au chauffage avec l'**azote**, formant des *nitrures interstitiels*, tels que:
  - TiN, ZrN, HfN,
  - VN, NbN, TaN
  - CrN, Mo<sub>2</sub>N, W<sub>3</sub>N<sub>2</sub>
  - Mn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>
  - Fe<sub>4</sub>N

### ***Formation des composés de coordination (complexes)***

L'immense majorité des composés complexes ont des centres métalliques du type *d*, en raison des rapports charge / rayon élevés des ions *d* (favorisant l'attraction forte des ligands et de leur structure électronique, avec des orbitales vacantes d'énergie adéquate pour accueillir les paires d'électrons des ligands).

### ***Propriétés catalytiques***

Les processus catalytiques impliquent l'intervention du catalyseur dans des redistributions électroniques au cours des réactions se passant à sa surface. Le grand nombre d'électrons de valence et la disponibilité chimique des orbitales *d* (favorisant la redistribution électronique à la surface des métaux (tels platine, nickel, palladium, fer, chrome, manganèse etc.) sont à l'origine des propriétés catalytiques de ces métaux.

## Abondance, extraction et préparation des métaux du bloc *d*

• Le bloc *d* est très hétérogène du point de vue de l'abondance des métaux dans la croûte terrestre. Rappelons que, généralement, les plus abondants sont les métaux ayant un nombre atomique paire.

• *Titane, manganèse et zirconium* sont les métaux *d* les plus abondants.

• Les métaux *d* les plus rares dans la croûte terrestre sont *rhénium* ( $7 \times 10^{-4}$  ppm), *rhodium* ( $1 \times 10^{-4}$  ppm), *osmium* et *iridium*.

• Les **minerais** des métaux réducteurs sont, le plus fréquemment, oxydes, sulfures et oxo-sels. Les métaux nobles se trouvent dans la croûte terrestre à l'état élémentaire ou dans des combinaisons avec tellure ou arsène. Technétium est un élément synthétique.

• Les **méthodes** les plus utilisées pour d'extraction des métaux *d* de leurs minerais sont la réduction thermique des oxydes ou des sulfures des métaux réducteurs, la réduction chimique des solutions aqueuses des composés solubles des métaux nobles, respectivement la décomposition thermique de certains composés.

• La **séparation** de certains métaux très similaires du point de vue de leurs propriétés physiques et chimiques et formant des gisements communs (en raison de leurs tailles atomiques très voisines) représente un problème pratique particulièrement difficile. C'est notamment le cas des paires *zirconium - hafnium* et *niobium - tantale*; les mêmes difficultés surviennent dans la séparation des métaux du troisième groupe des lanthanides; ces métaux, en raison de leurs gisements communs et de leurs propriétés très similaires, sont souvent désignés, ensemble, avec le nom de "terres rares".

Le méthodes de séparation impliquent, en principal, l'échange ionique, la formation sélective de complexes et des processus de solubilisation / cristallisation fractionnés.

Les minerais des métaux du bloc *d* les plus importants et les méthodes d'extraction les plus utilisées sont résumées dans le schéma VII.5:

*Schéma VII.5.*

Minerais et méthodes d'extraction des métaux du bloc *d*

Métal	Minerais (Ⓜ), extraction (ⓔ)
Gr.3	<p>Ⓜ: "Terres rares" (communs avec les lanthanides)</p> <p>ⓔ: Réduction thermique des oxydes</p> <p><u>Séparation</u>: par échange ionique, cristallisation fractionnée</p>
Ti	<p>Ⓜ: <math>\text{TiO}_2</math> (<i>rutile, brookite, anatase</i>), <math>\text{FeTiO}_3</math> (<i>ilménite</i>)</p> <p>ⓔ: <math>\text{FeTiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4</math> concentré, ensuite <math>+ \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2</math></p> <p><math>\text{TiO}_2 + \text{C} + \text{Cl}_2</math> (800°C) <math>\rightarrow \text{TiCl}_4</math></p> <p><math>\text{TiCl}_4 + \text{Mg}</math> ou <math>\text{Na}</math> (atmosphère inerte) <math>\rightarrow \text{Ti}</math> (éponge)</p> <p><u>Purification</u>: conversion en et décomposition de l'iodure <math>\text{TiI}_4</math></p>
Zr, Hf	<p>Ⓜ: <math>\text{ZrSiO}_4</math> (<i>zircon</i>), <math>\text{ZrSiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}</math> (<i>alvite</i>), <math>\text{ZrO}_2</math> (<i>baddeleyite</i>), contenant, tous, environ 2% hafnium</p> <p>ⓔ: Réduction des oxydes (avec Ca) ou des chlorures (avec Mg)</p> <p><u>Séparation Zr - Hf</u>: formation de complexes</p>
V	<p>Ⓜ: <math>\text{V}_2\text{S}_3</math> (<i>patronite</i>)</p> <p>ⓔ: <math>\text{V}_2\text{S}_3</math> (grillage) <math>\rightarrow \text{V}_2\text{O}_5</math></p> <p><math>\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al} \rightarrow \text{V}</math>; <math>\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Fe} \rightarrow</math> <i>ferrovanadium</i></p>
Nb, Ta	<p>Ⓜ: Oxydes (communs) de composition variable, <i>niobite</i> (<math>\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3</math>, Nb&gt;Ta), <i>tantalite</i> (<math>\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3</math>, Ta&gt;Nb)</p> <p>ⓔ: Réduction thermique</p> <p><u>Séparation Nb - Ta</u>: extraction avec solvants</p>

<b>Cr</b>	<p>Ⓜ: Chromites, <math>\text{FeCr}_2\text{O}_4</math></p> <p>Ⓔ: Réduction thermique avec aluminium</p>
<b>Mo</b>	<p>Ⓜ: <math>\text{MoS}_2</math> (<i>molybdénite</i>)</p> <p>Ⓔ: <math>\text{MoS}_2</math> (grillage en air) <math>\rightarrow</math> <math>\text{MoO}_3</math>  <math>\text{MoO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Mo}</math></p>
<b>W</b>	<p>Ⓜ: <math>(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4</math> (<i>wolframite</i>) et <math>\text{CaWO}_4</math> (<i>scheelite</i>)</p> <p>Ⓔ: Grillage à <math>\text{WO}_3</math>, ensuite réduction avec <math>\text{H}_2</math></p>
<b>Mn</b>	<p>Ⓜ: <math>\text{MnO}_2</math> (<i>pyrolusite</i>), <math>\text{Mn}_2\text{O}_3</math> (<i>braunite</i>), <math>\text{Mn}_3\text{O}_4</math> (<i>hausmanite</i>)</p> <p>Ⓔ: Réduction avec Al, purification par distillation</p>
<b>Tc</b>	Élément artificiel, produit de fission de l'uranium $^{235}\text{U}$
<b>Re</b>	<p>Oxydation avec hypochlorite de la poussière produite au grillage de molybdénite <math>\rightarrow</math> <math>\text{ReO}_4^-</math> (perrhenate)</p> <p><math>\text{ReO}_4^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{Re}</math></p>
<b>Fe</b>	<p>Ⓜ: <math>\text{FeO}</math> (<i>hématite</i>), <math>\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}</math> (<i>limonite</i>), <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math> (<i>magnétise</i>),  <math>\text{FeCO}_3</math> (<i>sidérite</i>), <math>\text{FeS}_2</math> (<i>pyrite</i>)</p> <p>Ⓔ: Réduction des oxydes avec du coke (en fourneaux)  <math>\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2\text{FeO} + \text{CO}_2</math>; <math>\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2</math></p>
<b>Co</b>	<p>Ⓜ: <math>\text{CoAs}_2</math> (<i>smaltite</i>), <math>\text{CoAsS}</math></p> <p>Ⓔ: Grillage des minerais en air <math>\rightarrow</math> <math>\text{CoO}</math> et arséniates  <math>\text{CoO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co}</math></p>
<b>Ni</b>	<p>Ⓜ: Silicates de nickel et magnésium</p> <p>Ⓔ: Silicates (grillage avec soufre) <math>\rightarrow</math> <math>\text{NiS}</math> (grillage en air) <math>\rightarrow</math>  <math>\text{NiO}</math> (+ C, température élevée) <math>\rightarrow</math> Ni</p> <p><u>Purification</u>: <math>\text{Ni} + \text{CO} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4</math> (température élevée) <math>\rightarrow</math> Ni</p>

<b>Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt</b>	<p>Ⓜ: Minerais communs tels que <i>osmiridium</i> (un alliage natif contenant environ 14-40% Os et 50-80% Ir)</p> <p>Ⓔ: Réduction en solution et formation de complexes</p>
<b>Cu</b>	<p>Ⓜ: Minerais natifs, <math>\text{Cu}_2\text{S}</math> (<i>chalcolite</i>), <math>\text{CuFeS}_2</math> (<i>chalcopyrite</i>), <math>\text{CuCO}_3</math> (<i>malachite</i>, <i>azurite</i>)</p> <p>E: <math>\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cu}</math> (impure), électrolyse</p>
<b>Ag, Au</b>	<p>Ⓜ: Minerais natifs, <math>\text{Ag}_2\text{S}</math> (<i>argenite</i>), traces dans les minerais des autres métaux</p> <p>Ⓔ: Formation des cyan - complexes</p> $\text{Ag}_2\text{S} + 4\text{CN}^- \rightarrow 2[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $2[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{Zn} \rightarrow 4\text{CN}^- + \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$ $4\text{Au} + 8\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 4\text{OH}^-$ $2[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{Zn} \rightarrow 4\text{CN}^- + \text{Zn}^{2+} + 2\text{Au}$
<b>Zn</b>	<p>Ⓜ: <math>\text{ZnS}</math> (<i>blende</i>), <math>\text{ZnCO}_3</math> (<i>calamine</i>)</p> <p>Ⓔ: Chauffage des minerais avec coke, condensation des vapeurs de zinc et purification par électrolyse</p>
<b>Cd</b>	<p>Ⓜ: <math>\text{CdS}</math> (<i>greenockite</i>), traces dans les minerais du zinc</p> <p>Ⓔ: Produit secondaire de la manufacture du zinc, séparé par distillation (plus volatile que le zinc) À partir de <math>\text{CdS}</math>: la méthode utilisée pour zinc</p>
<b>Hg</b>	<p>Ⓜ: <math>\text{HgS}</math> (<i>cinabre</i>), <math>\text{HgCl}_2</math> (<i>calomel</i>)</p> <p>Ⓔ: <math>\text{HgS} + \text{O}_2</math> (air, <math>600^\circ\text{C}</math>) <math>\rightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2</math></p>

### Utilisations pratiques des métaux du bloc d

Certaines des plus communes de ces utilisations sont résumées dans le schéma VII.6.

*Schéma VII.6.*

## Les plus communes des utilisations des métaux du bloc d

Métal	Utilisations pratiques
Scandium	Agent réducteur
Yttrium	Filtres pour micro-ondes, pierres semi-précieuses
Titane	Industrie aérospatiale (combinaison unique léger - dur - résistant à la corrosion)
Zirconium, hafnium	Pierres semi-précieuses, systèmes catalytiques, alliages, protection anti-corrosion dans les réacteurs nucléaires
Vanadium	Alliages du type acier tel que <i>ferrovanadium</i> (dur)
Niobium	Aciers (intensivement utilisés dans les structures des programmes spatiaux)
Tantale	Instruments chirurgicaux, prothèses
Chrome	Alliages du type acier, protection anti-corrosion ( <i>chromage</i> ), alliage avec résistance électrique très élevée ( <i>nichrome</i> )
Tungstène	Filaments électriques, alliages
Manganèse	Aciers: Mn, Al, Cu: alliage ferromagnétique léger; Mn, Cu, Ni: alliage pour les résistances standard
Technétium	Le plus important élément de visualisation dans la médecine (radioactive, l'isotope metastable $^{99}\text{Tc}$ est un $\gamma$ -émetteur avec $t_{1/2}$ de 6,02 h), supraconducteurs (technétium est supraconducteur au dessous de 11K)
Rhénium	Alliages Re-W (thermocouples), catalyseurs, filaments pour les équipements photographiques, spectromètres de masse
Fer	Aciers C (0,1 - 1,5%), Fe-Mn, Fe-Cr, Fe-W, Fe-V

Ruthénium	Alliages Ru-Pt, Ru-Pd, catalyseurs
Osmium	Applications limitées; seulement allié
Cobalt	Alliages
Rhodium	Alliages très durs avec Pt et Pd, utilisés en thermocouples, électrodes et creusets de laboratoire; catalyseurs
Iridium	Alliages durs avec platine et osmium
Nickel	Alliages de monnaie (l'argent usuel contient environ 15% Ni);catalyseur d'hydrogénation, <i>nichrome</i>
Palladium	Catalyseur de laboratoire et industriel, de première importance dans les convertisseurs utilisés dans la protection de l'environnement, purification industrielle de l'hydrogène
Platine	Câblage électrique, électrodes, bijouterie, thermocouples, catalyseur (pour transformations chimiques et convertisseurs catalytiques des véhicules), médecine (spectroscopie RMN)
Cuivre	Câblage électrique, métal de monnaie, catalyseur (particulièrement dans la chimie organique)
Argent	Métal de monnaie, câblage électrique (conducteur meilleur que le cuivre), alliages abrasives, photographie, circuits d'imprimerie
Or	Métal de monnaie, bijouterie, électronique
Zinc	Galvanisation, alliages (Zn-Cu-Sn: <i>bronze</i> )
Cadmium	Plaquage électrochimique, alliages fusibles, réacteurs nucléaires (absorbe neutrons), photocellules
Mercure	Industrie électrique (électrodes), thermomètres, catalyseur (manufacture de l'acide acétique)

## COMPOSÉS DES MÉTAUX DU BLOC *d*

(tendances d'ensemble et quelques catégories de composés)

- Les métaux *d* forment une large variété de composés dits "simples" (oxydes, hydroxydes, hydrures, halogénures, oxo-halogénures, sulfures, nitrures, carbures, oxo-sels) et une variété encore plus large de composés *complexes*.
- Les composés des métaux *4d* et *5d* d'un groupe donné ont des particularités similaires, généralement différentes de celles des composés des métaux *3d*. Au long d'une série (notamment dans la série *3d*), les propriétés d'une catégorie donnée de composés présente une évolution graduelle.
- Les métaux de transition typiques (groupes 4 - 11) forment en solution aqueuse un nombre de cations colorés, dont les composés solides sont aussi colorés.
- Les cations hydratés des métaux de transition subissent, en différents degrés, hydrolyse acide.
- Les liaisons dans les composés dits "simples" sont très diverses, d'essentiellement ioniques à essentiellement covalentes, incluant des structures polymères, ioniques - covalentes ou de type cage et des composés interstitiels. Le degré de covalence des composés augmente avec l'augmentation du degré d'oxydation des métaux.
- Les structures d'un nombre significatif de composés, notamment des métaux des séries *4d* et *5d*, impliquent des liaisons directes métal - métal.
- Plusieurs composés binaires sont non-stœchiométriques.
- Plusieurs sont paramagnétiques.
- Certains métaux de transition, dans des état d'oxydation élevés, forment des polyanions.

Ces tendances seront discutées dans les séquences suivantes, destinées à certaines catégories extrêmement communes de composés des métaux *d* (oxydes binaires, oxydes mixtes, peroxy-composés, hydroxydes, halogénures et oxo-halogénures). La manière de systématisation des particularités spécifiques de ces composés se propose à surprendre les distinctions verticales (entre la première série de transition et les séries *4d*, *5d*) autant que les évolutions horizontales, au long de chacune des séries.

## OXYDES BINAIRES ET OXO-ANIONS

### Particularités d'ensemble

- Les oxydes se trouvant dans les minerais ou ceux obtenus par réaction directe (étant, des fois des oxydes mixtes) correspondent généralement aux états d'oxydation les plus stables des métaux. L'oxydation ou la réduction de ces oxydes peut produire les autres.
- Comme mentionné, l'oxygène stabilise les états d'oxydation élevés des métaux; le degré d'oxydation le plus élevé par rapport à l'oxygène correspond, dans la série *3d*, à manganèse (VII); la valeur maximale, VIII, est atteinte par les métaux *4d* et *5d* du groupe 8 (ruthénium et osmium).
- Les oxydes contenant le métal dans l'un de ses états d'oxydation inférieurs sont colorés, prédominant ioniques et basiques, souvent paramagnétiques.
- Les oxydes correspondant aux degrés d'oxydation plus élevés des métaux *d* ont des structures d'état solide moins régulières ou même moléculaires et des propriétés amphotères ou même acides.
- La non-stœchiométrie est extrêmement présente dans la catégorie des oxydes binaires des métaux du bloc *d*.
- Certains des oxydes présentent des formes hydratées.

Les oxydes binaires (anhydres) des métaux *d* le plus complètement caractérisés sont présentés dans le schéma VII.7.

Schéma VII.7.

## Oxydes binaires des métaux du bloc d

(\*: naturels; marqués: résultats par réaction directe)

Etat ox.	Groupe									
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I										Cu <sub>2</sub> O*
II		TiO	VO	CrO	MnO	FeO*	CoO	NiO*	CuO*	ZnO
III	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *				Cu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
IV		TiO <sub>2</sub> *	VO <sub>2</sub>	CrO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub> *					
V			V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		MnO <sub>3</sub>					
VI				CrO <sub>3</sub>						
VII					Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>					
I										Ag <sub>2</sub> O
II			NbO						PdO	CdO
III	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
IV		ZrO <sub>2</sub> *	NbO <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub>	TcO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>	RhO <sub>2</sub>			
V			Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							
VI				MoO <sub>3</sub>	TcO <sub>3</sub>					
VII					Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>					
VIII						RuO <sub>4</sub>				
I										Au <sub>2</sub> O Hg <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
II			TaO						PtO	HgO
III	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Ir <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
IV		HfO <sub>2</sub>	TaO <sub>2</sub>	WO <sub>2</sub>	ReO <sub>2</sub>	OsO <sub>2</sub>	IrO <sub>2</sub>	PtO <sub>2</sub>		
V			Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							
VI				WO <sub>3</sub> *	ReO <sub>3</sub>					
VII					Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>					
VIII						OsO <sub>4</sub>				

## Préparation des oxydes

Les méthodes d'obtention des différents oxydes qu'un métal du bloc *d* peut former sont décidées notamment par la stabilité de l'état d'oxydation correspondant du métal. Généralement:

• Les oxydes correspondant aux degrés d'oxydation les plus stables sont les plus fréquents dans les minerais oxydiques. Ils peuvent aussi être obtenus par voies synthétiques, telles que:

- Réaction entre l'oxygène et le métal
- Décomposition thermique d'autres composés (*hydroxydes, carbonates, oxalates, nitrates, sels d'ammonium*)
- Grillage des sulfures
- Hydrolyse des sels en eau bouillante
- Ébullition ou fusion des sels en mélanges alcalins

• Les oxydes correspondant aux degrés d'oxydation inférieurs des métaux (par rapport aux degrés d'oxydation les plus stables) sont obtenus par des méthodes essentiellement réductives, ayant, comme point de départ, l'oxyde le plus stable ou des sels correspondants; les réducteurs les plus communs sont l'hydrogène, le carbone, le métal même ou un de ses composés dans un état d'oxydation bas.

• Les oxydes correspondant aux degrés d'oxydation supérieurs (par rapport au degré le plus stable) sont généralement synthétisés par méthodes d'oxydation, l'agent oxydant étant souvent l'oxygène en excès, à haute température. Les anhydrides acides résultent par acidification des solutions aqueuses concentrées de leurs sels.

Un résumé des méthodes les plus communes est le suivant:

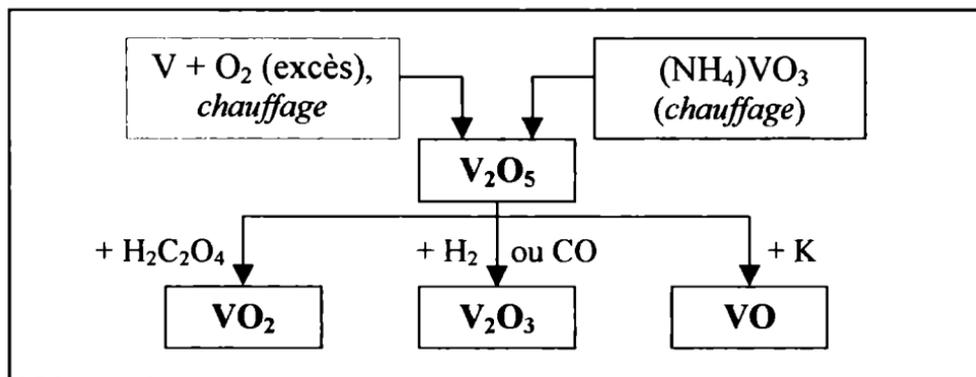
**Groupe 3:**  $M_2O_3$  (Sc, Y, La):  $2M + 3/2O_2 \rightarrow M_2O_3$

**Groupe 4** ( $TiO_2$  et  $ZrO_2$ : existent naturellement en minerais):

- $MO_2$  (Ti, Zr, Hf):  $M + 2O_2 \rightarrow MO_2$
- $Ti_2O_3$ :  $2TiO_2 + C \rightarrow Ti_2O_3 + CO$
- $TiO$ :  $TiO_2 + Ti \rightarrow TiO$

**Groupe 5:**

- Schéma VII.8 résume l'obtention des oxydes du vanadium:



*Schéma VII.8.* Préparation des oxydes du vanadium

- $M_2O_5$  (Nb, Ta):  $M + O_2$  (excès), *chauffage*
- $MO_2$  (Nb, Ta):  $M + O_2$  (volume limité), *chauffage*
- $MO$  (Nb, Ta):  $M$  (Nb, Ta) +  $\rightarrow M_2O_5 + H_2$  (sous argon)

**Groupe 6:**

- Oxydes du chrome (voir schéma VII.9)

<b>CrO<sub>3</sub></b>	<b>CrO<sub>2</sub></b>	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CrO</b>
↑	↑	↑	↑
$Cr_2O_7^{2-} (aq) +$ $2H^+ \downarrow (H_2SO_4 conc.)$ $2CrO_3 + H_2O$	$CrO_{3(s)} + C$ ↓ $CrO_2 + CO_2$	$2Cr + 3/2O_2$ ou $(NH_4)_2Cr_2O_7(s)$ , <i>chauffage</i>	$CrHg$ (amalgame) + $HNO_3$

*Schéma VII.9.* Préparation des oxydes du chrome

- $MO_3$  (Mo, W):  $M + O_2$  (excès), *chauffage*
- $MO_2$  (Mo, W):  $MO_3 + 2H_2 \rightarrow MO_2 + 2H_2O$
- $Mo_2O_3$ :  $2MoO_3 + 3H_2$ , *chauffage fort*  $\rightarrow M_2O_3 + 3H_2O$

Groupe 7:

- Pour les oxydes du **manganèse** voir le schéma VII.10:

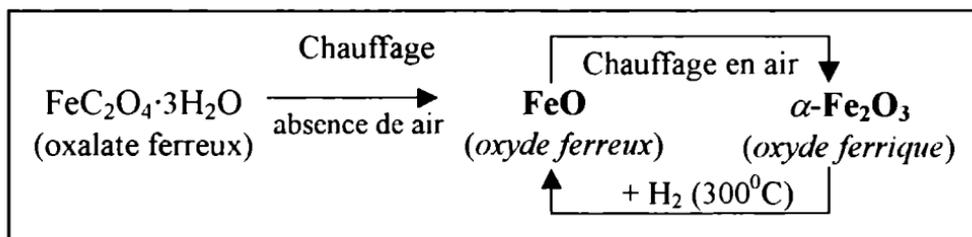
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:</b>	KMnO <sub>4(s)</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4 (concentré.)</sub> , <i>refroidissement</i>
<b>MnO<sub>3</sub>:</b>	MnO <sub>4<sup>-</sup>(aq)</sub> + 2H <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4conc.</sub> ), <i>chauffage</i>
<b>MnO<sub>2</sub>:</b>	Naturel ( <i>pyrolusite</i> ) ou synthétique: MnO <sub>4<sup>-</sup>(aq)</sub> + 2OH <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub> + <i>agent réducteur</i>
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO:</b>	MnO <sub>2</sub> $\xrightarrow{530^{\circ}\text{C}}$ Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\xrightarrow{T > 1000^{\circ}\text{C}}$ MnO

Schéma VII.10. Obtention des oxydes du manganèse

- **M<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** (Tc, Re): M + O<sub>2</sub> (excès), *chauffage doux* → M<sub>2</sub>O<sub>7</sub>
- **MO<sub>3</sub>** (Tc, Re): M + O<sub>2</sub> (volume contrôlé), *T modérée* → MO<sub>3</sub>  
ReO<sub>3</sub>: 3Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + Re → 7ReO<sub>3</sub>  
3Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → 8ReO<sub>3</sub>
- **MO<sub>2</sub>** (Tc, Re): 2Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 3Re → 7ReO<sub>2</sub>  
Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *chauffage sous vide* → 2TcO<sub>2</sub> + 3/2O<sub>2</sub>
- **Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**: 2ReCl<sub>3(aq)</sub> + KOH → Re<sub>2</sub>O<sub>3 (pp)</sub> + 6(KCl)<sub>(aq)</sub> + 2H<sub>2</sub>O

Groupes 8, 9, 10:

- Oxydé par chauffage en air ou en vapeurs, le **fer** forme l'oxyde mixte **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** (Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>O<sub>4</sub>), le même que le *magnétite* naturel. Les oxydes binaires sont obtenus comme dans le schéma VII.11:

Schéma VII.11. Obtention des oxydes ferreux et ferrique

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  existe aussi à l'état naturel ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , *hématite* et  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , *limonite*); la déshydratation de limonite produit une deuxième forme cristalline de l'oxyde ferrique anhydre,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

- **CoO, NiO**: *chauffage des métaux en air*
- **RuO<sub>2</sub>**:  $\text{Ru} + \text{O}_2$  (*chauffage*)
- **RuO<sub>4</sub>**:  $\text{RuO}_4^-{}_{(aq)} + \text{MnO}_4^-{}_{(aq)} + \text{H}^+{}_{(aq)} \rightarrow \text{RuO}_4 + \text{Mn}^{2+}{}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$
- **OsO<sub>4</sub>**:  $\text{Os} + \text{O}_2$  (*chauffage modéré*)
- **OsO<sub>2</sub>**:  $\text{OsO}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{OsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- **Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, IrO<sub>2</sub>, PdO, PtO<sub>2</sub>**:

Méthodes générales: - combustion des métaux en air  
- déshydratation des hydrates respectifs

Méthodes spécifiques:

- **Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**:  $\text{Rh}^{3+}{}_{aq} + \text{OH}^-{}_{aq} \rightarrow \text{Rh}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  *chauffage*  $\rightarrow \text{Rh}_2\text{O}_3$
- **PtO<sub>2</sub>**:  $[\text{PtCl}_6]^{2-} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{PtO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , *chauffage*  $\rightarrow \text{PtO}_2$
- **RhO<sub>2</sub>**:  $\text{Rh}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{RhO}_2$

### Groupe 11:

- **Cu<sub>2</sub>O**: combustion du métal en air ou oxygène
- **Cu<sub>2</sub>O** (existe naturellement, *cuprite*); méthodes de synthèse:  
 $\text{CuO} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$   
 $2\text{Cu}^{2+}{}_{(aq)} + \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{NH}_3$
- **Cu<sub>3</sub>O**:  $6\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- + 3\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2\text{Cu}_3\text{O} + 6\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
- **Ag<sub>2</sub>O, Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**:  
 $2\text{AgNO}_3 + 2\text{KOH}_{(aq \text{ ou fondu})} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{K}^+ + 2\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$   
 $2\text{AuCl}_3 + 6\text{KOH}_{(aq \text{ ou fondu})} \rightarrow \text{Au}_2\text{O}_3 + 6\text{K}^+ + 6\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$

### Groupe 12:

- **ZnO, CdO**: combustion des métaux en air
- **HgO**:  $\text{HgCl}_2 + 2\text{KOH}_{(aq \text{ ou fondu})} \rightarrow \text{HgO} + 2\text{K}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- **Hg<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**:  $\text{HgO} + 2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2\text{O}_2$

## Catégories, propriétés et oxo anions correspondants

Oxydes $M_2O$ ; $M$ :	<p><i>Cu</i> (rougeâtre)</p> <p><i>Ag</i> (brun foncé)</p> <p><i>Au</i> (violet)</p>	<i>Hg</i> (olive)
--------------------------	--	-------------------

## Particularités de l'état solide:

➤  $Cu_2O$  et  $Ag_2O$  cristallisent avec le réseau du *cuprite* (figure VII.12); les nombres de coordination ( $M:O = 2:4$ ) indiquent la nature prédominant covalente des interactions chimiques.  $Au_2O$  et  $Hg_2O$  sont des poudres amorphes.

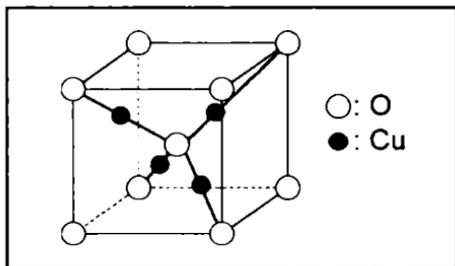


Figure VII.12

Unité structurale dans le réseau de cuprite ( $Cu_2O$ )

➤  $Cu_2O$  est le seul oxyde  $M_2O$  thermiquement *stable* (fond sans décomposition à  $1235^{\circ}C$ ); les autres, instables ou *photo-sensibles*, subissent décomposition en éléments ou disproportion:

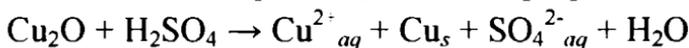


## Propriétés acido-basiques:

Tous sont *basiques*, insolubles en eau, solubles en acides minéraux.

- $Cu_2O$  et  $Ag_2O$  sont relativement solubles en ammoniacque, acide chlorhydrique et solutions de cyanures alcalines, formant des ions complexes incolores ( $[M(NH_3)_2]^+$ ,  $[MCl_2]$ ,  $[M(CN)_2]^-$ ).

- Traité avec acide sulfurique,  $Cu_2O$  subit disproportion:



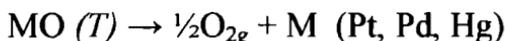
Oxydes MO; M:	<i>Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn,</i> <i>Nb,</i> <i>Ta,</i>	<i>Pd,</i> <i>Pt,</i>	<i>Cd,</i> <i>Hg</i>
------------------	---	--------------------------	-------------------------

### Particularités de l'état solide:

- Tous sont des solides cristallins avec des réseaux des types:
  - **NaCl (6:6)**: M: Ti, V, Nb, Ta, Mn, Fe, Co, Ni, Cd
  - **ZnS (4:4)**: CrO (*wurtzite*), ZnO (*blende*)
  - **Tétragonale (4:4, voisinage plan-carré des centres métalliques et tétraédrique pour l'oxygène)**: CuO, PdO, PtO (ayant, tous, une deuxième forme, monoclinique)
  - **HgO** est dimorphe, les deux formes ayant des structures *en chaînes*, l'une (jaune) en *zigzag*, l'autre (rouge) en hélice.
- Plusieurs sont *non-stœchiométriques*, par exemple:  
 $TiO_{0,75}$  -  $TiO_{1,27}$ ,  $VO_{0,75}$  -  $VO_{1,20}$ ;  $Fe_{<1}O$ ,  $Co_{<1}O$ ,  $Ni_{<1}O$ ;  $Zn_{>1}O$
- Leurs *couleurs* sont très variées:
  - ZnO est thermochrome (blanc à température ordinaire, jaune à chauffage, en raison de sa *non-stœchiométrie*).
  - HgO présente deux formes, jaune et rouge.
  - MnO, CoO, NiO (*stœchiométrique*) sont verts, la couleur de FeO et NiO (*non-stœchiométrique*) est vert très foncé.
  - Les oxydes MO de Ti, Cd, V, Nb, Ta, Cr, Pd, Pt, Cu sont bruns foncés ou noirs.
- *Propriétés magnétiques et électriques*
  - MnO, NiO et FeO ( $T < 19^{\circ}C$ ) sont *paramagnétiques*.
  - TiO, CuO, NiO et FeO ( $T > 19^{\circ}C$ ) sont *antiferromagnétiques*.
  - ZnO et HgO sont *diamagnétiques*.
  - FeO, CoO et NiO (*non-stœchiométrique*) sont semi-conducteurs du type *p* (en raison des vacances cationiques). ZnO est un semi-conducteur du type *n*.

➤ *Stabilité à l'air et thermique:*

- NiO, ZnO, CoO et TiO sont thermiquement *stables*, avec des points de fusion élevés (supérieurs à 1700°C).
- PdO, PtO, HgO décomposent au-dessous de 750°C.
- TiO et CrO, très sensibles à l'air, sont oxydés en TiO<sub>2</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. VO s'enflamme et subit dismutation. FeO est oxydé à Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Propriétés acido-basiques:**

Les oxydes MO sont généralement *basiques*, insolubles en eau mais solubles en acides dilués, formant des ions hydratés M<sup>2+</sup>. PdO est soluble seulement en acides concentrés.

- CdO est amphotère, *prédominant basique*, ZnO est *amphotère* (forme des cations Zn<sup>2+</sup><sub>aq</sub> en acides forts et l'hydroxyde complexe soluble [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, respectivement des *oxo-anions zincate*, ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup>, en solutions alcalines).

Oxydes M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; M:	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe,	Cu,
	Y, Mo, Rh,	
	La, Re, Ir, Au	

**Particularités de l'état solide:**

➤ *Les structures d'état solide* sont des types suivants:

- α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corindon, 6:4): oxydes M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de Ti, V, Cr, Fe, Rh
- A- ou B-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6:4): oxydes du groupe 3 et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déformés ou poudres: M: Mo, Re, Ir, Cu, Au

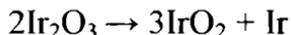
➤ Certains oxydes M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont *non-stoechiométriques*, par exemple V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, déficitaire en oxygène.

➤ Leurs *couleurs* varient de blanc à noir:

- Blancs ou incolores: les oxydes du groupe 3;
  - Bruns ou rougeâtres:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ ;
  - Verts:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  (vert foncé);
  - Bleu foncé:  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ , ou violet:  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ;
  - Bruns ou noirs:  $\text{Au}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_3$ .
- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont *paramagnétiques*; au-dessous de  $33^\circ\text{C}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est *ferromagnétique*.

➤ *Stabilité en air et thermique:*

- Les oxydes  $\text{M}_2\text{O}_3$  de Sc, Y, La, Ti, V, Cr, Mn, Fe et Rh sont stables, avec points de fusion dépassant  $1000^\circ\text{C}$  (même  $2000^\circ\text{C}$  dans le cas des oxydes de Y, La, Ti et Cr);  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  est oxydant.
- Les oxydes  $\text{M}_2\text{O}_3$  du groupe 11 sont décomposés (avec libération d'oxygène) à températures relativement basses et  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  subit disproportion à  $400^\circ\text{C}$ :



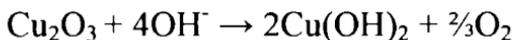
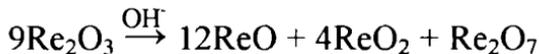
- La fusion des oxydes  $\text{M}_2\text{O}_3$  avec des oxydes du type **MO** produit des oxydes mixtes du type spinelle,  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ , par exemple  $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ ,  $\text{M}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ ,  $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu).

### Propriétés acido-basiques:

Aucun des oxydes  $\text{M}_2\text{O}_3$  n'est soluble en eau.

- Les oxydes  $\text{M}_2\text{O}_3$  de Sc, Y, La, Ti, V, Mo, Mn, Rh, Ir sont *essentiellement basiques*:
  - $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  sont facilement solubles, même à froid, en acides dilués, formant des ions  $\text{M}^{3+}_{\text{aq}}$ .
  - $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  sont solubles en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  seulement, avec difficulté croissante ( $\text{Mo}_2\text{O}_3$  en absence de l'air,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  avec disproportion en  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{MnO}_2$ ).
- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}_2\text{O}_3$  sont *amphotères*:
  - En solution acide ils forment des ions  $\text{M}^{3+}$  avec hydrolyse acide, exceptant  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ , qui est réduit à  $\text{Cu}^{2+}$ .

• En solutions alcalines ou en hydroxydes fondus,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  forment hydroxy-complexes,  $[\text{M}(\text{OH})_6]^{3-}$ , ou *oxo-anions*,  $\text{MO}_2^-$  (*chromite, ferrite*),  $\text{Au}_2\text{O}_3$  forme l'ion complexe  $[\text{Au}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_3$  subit disproportion,  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  est réduit:



Oxydes $\text{MO}_2$ ; M:	<i>Ti</i> ,	<i>V</i> ,	<i>Cr</i> ,	<i>Mn</i> ,			
	<i>Zr</i> ,	<i>Nb</i> ,	<i>Mo</i> ,	<i>Tc</i> ,	<i>Ru</i> ,	<i>Rh</i> ,	<i>Pd</i>
	<i>Hf</i> ,	<i>Ta</i> ,	<i>W</i> ,	<i>Re</i> ,	<i>Os</i> ,	<i>Ir</i> ,	<i>Pt</i>

### Particularités de l'état solide:

➤ Les *types structuraux* majeurs sont :

•  $\text{TiO}_2$  (*rutile, 6:3*): tous, exceptant  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{PtO}_2$

•  $\text{CaF}_2$  (*fluorine, 8:4*):  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{PtO}_2$

Les réseaux des oxydes  $\text{MO}_2$  de Nb, Mo, W, Tc, Ru sont déformés;  $\text{MnO}_2$  et  $\text{PtO}_2$  sont *polymorphes*.

➤  $\text{NbO}_2$  et  $\text{MnO}_2$  sont *non-stœchiométriques*, ayant, par suite, des propriétés de *semi-conducteurs*.

➤ La *couleur* est, dans cette catégorie aussi, très variée:

• Blanc ou incolores:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$

• Violet ( $\text{MoO}_2$ )

• Bleu foncé ( $\text{VO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ )

• Brun verdâtre ( $\text{WO}_2$ )

• Brun rougeâtre ( $\text{OsO}_2$ ,  $\text{PdO}_2$ )

• Brun ( $\text{TaO}_2$ ), brun foncé ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TcO}_2$ ,  $\text{ReO}_2$ )

• Noir ( $\text{NbO}_2$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{RhO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{PtO}_2$ )

➤  $\text{PdO}_2$  et  $\text{PtO}_2$  présentent aussi les *formes hydratés*  $\text{PdO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Pd, Pt).

► *Stabilité thermique:*

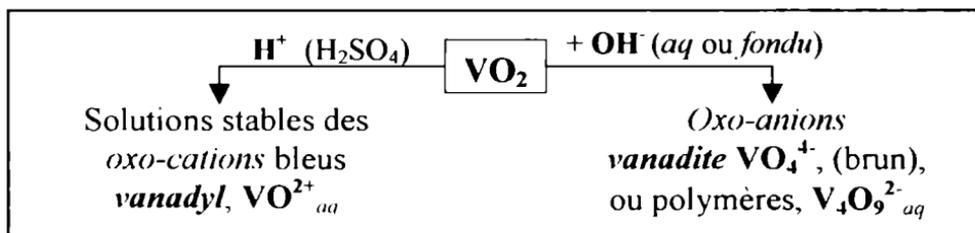
- $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{VO}_2$  et  $\text{WO}_2$  ont des points de fusion dépassant  $1500^\circ\text{C}$ ; à l'autre extrémité sont situés  $\text{CrO}_2$  et  $\text{MnO}_2$  fondant à des températures inférieures à  $550^\circ\text{C}$ .
- $\text{MoO}_2$  sublime sous vacuum à environ  $1100^\circ\text{C}$ .
- $\text{RuO}_2$  et  $\text{OsO}_2$  sont décomposés,  $\text{OsO}_2$  étant le moins stable.

► *Propriétés magnétiques:*  $\text{CrO}_2$ : ferromagnétique,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  et  $\text{ReO}_2$ : paramagnétiques,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{HfO}_2$ : diamagnétiques.

**Propriétés acido-basiques:**

Aucun n'est soluble en eau, tous sont *virtuellement amphotères*, variant entre *prédominant basiques* (groupe 4) et *faiblement acides*, *faiblement basiques* ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ReO}_2$ ).

Le comportement *amphotère le plus net* est manifesté par  $\text{VO}_2$  (le seul oxyde formant, en milieu acide, un *oxo-cation stable*):



*Schéma VII.12.* Comportement acido-basique du  $\text{VO}_2$

L'évolution des autres oxydes  $\text{MO}_2$  est moins nette:

►  **$\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$**  (où les métaux sont à leur *état le plus stable*) sont *prédominant basiques* (notamment  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{HfO}_2$ ):

- Sont solubles en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré, mais des oxo-cations discrets " $\text{MO}^{2+}$ " n'ont été *jamais isolés*: l'hydrolyse des solutions de  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{HfO}_2$  (contenant des espèces polymères par ponts OH) produit des oxydes hydratés inertes  $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; le sulfate de "titanyl",  $\text{H}_2\text{TiO}_2(\text{SO}_4)$ , isolé de la solution acide de  $\text{TiO}_2$ , est un *polymère en chaînes d'atomes alternants de titane et d'oxygène*.

Ces oxydes sont aussi solubles en acide fluorhydrique, formant des ions complexes  $[MF_6]^{2-}$ .

- Affectés seulement par les hydroxydes fondus, produisent (à évaporation) plutôt oxydes mixtes que sels des oxoanions  $MO_3^{2-}$ .

- ReO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, OsO<sub>2</sub>, RhO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, PdO<sub>2</sub>, PtO<sub>2</sub>, (où l'état d'oxydation des métaux est stable ou raisonnablement stable): à l'exception de ReO<sub>2</sub> (le moins basique) et des hydrates de PdO<sub>2</sub> et PtO<sub>2</sub>, sont les plus inertes:

- Sont dissolus, avec facilité variable, en acide chlorhydrique, formant des halogénures complexes  $[MCl_6]^{2-}$ . RuO<sub>2</sub> ne produit pas, par acidification, l'oxocation hydraté  $[Ru_4O_6(H_2O)_{12}]^{4+}$  (résulté seulement à partir de  $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ , par oxydation électrochimique, voir figure VII.11).

- Seulement ReO<sub>2</sub> (le moins basique) et les hydrates de PdO<sub>2</sub> et PtO<sub>2</sub> sont dissolus en hydroxydes fondus, formant, respectivement l'oxoanion *rhenite* ( $ReO_3^{2-}$ ) ou hydroxy-complexes, anions  $[M(OH)_6]^{2-}$  (Pd, Pt).

- CrO<sub>2</sub> et MnO<sub>2</sub> (oxydants, acides et bases faibles):

- Sont dissolus, au chauffage, par HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; la dissolution découle avec réduction des métaux (à Cr<sup>3+</sup> et Mn<sup>2+</sup>), avec libération de chlore (en HCl) ou d'oxygène (en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

- MnO<sub>2</sub> (moins basique) produit, en milieu fondu, l'oxoanion *manganite* ( $MnO_3^{2-}$ ) instable. En solutions alcalines concentrées, subit disproportion, donnant une coloration bleue, due à des quantités équivalentes de cations Mn(III) et oxo anions Mn(V),  $MnO_4^{3-}$ . CrO<sub>2</sub>, en milieu fondu, est réduit à CrO<sub>2</sub><sup>-</sup> (*chromite*).

- MoO<sub>2</sub> et WO<sub>2</sub> (réducteurs, faiblement acides, faiblement basiques):

- Réagissent seulement en HNO<sub>3</sub>, avec *oxydation* à  $MO_3 \cdot H_2O$  (où les métaux sont au degré d'oxydation le plus stable).

- En milieu alcalin fondu sont *oxydés* aux *oxo anions* correspondants  $MO_4^{2-}$  (*molybdate*, *tungstate*).

Oxydes $M_2O_5$ ; <i>M</i> :	<i>V</i> (orange) <i>Nb</i> (blanc) <i>Ta</i> (jaune pale)
---------------------------------	--

### Particularités de l'état solide:

- Tous sont des *solides covalents* avec des *réseaux en couches*:
  - Dans le réseau de  $V_2O_5$ , les atomes de vanadium ont un entourage octaédrique déformé (rhombique), avec une distance V- O (entre les couches successives) plus longue.
  - $Nb_2O_5$  et  $Ta_2O_5$  sont dimorphes.
- Tous sont thermiquement stables, se décomposant au-dessus de  $1200^\circ C$ ; les points de fusion augmentent de  $V_2O_5$  à  $Ta_2O_5$ .
- $V_2O_5$  est un catalyseur remarquable dans des processus d'oxydation (par exemple de  $SO_2$  à  $SO_3$ ), en raison de sa *disproportion* intervenant au-dessus de  $1240^\circ C$ :



### Propriétés acido-basiques:

- $V_2O_5$  est amphotère, le caractère acide étant le plus marqué (voir le schéma VII.13):
  - En raison de son caractère acide plus marqué,  $V_2O_5$  est dissolu facilement en solutions aqueuses alcalines ou en hydroxydes alcalins fondus, produisant l'oxoanion ortho-vanadate,  $VO_4^{3-}$ , stable seulement en milieu extrêmement basique ( $pH > 13$ ); en solutions moins basiques, se forment des oxoanions condensés (*isopoly-vanadates*), de dimensions pH - dépendantes.
  - En raison de son caractère basique faible,  $V_2O_5$  réagit, à chaud, avec  $H_2SO_4$  concentré (à  $pH < 3$ ), produisant l'oxyde hydraté  $HVO_3$  (précipité rougeâtre); une acidification encore plus forte provoque la dissolution de l'oxyde hydraté, avec formation de l'oxocation pervanadyl,  $VO_2^+$  (jaune pale).

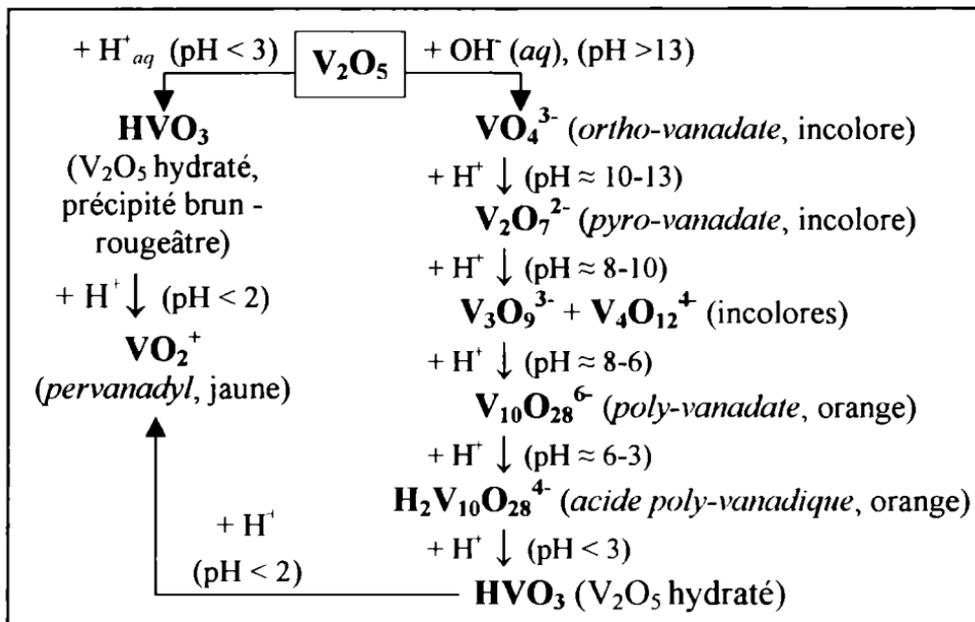
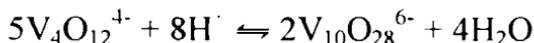
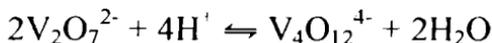
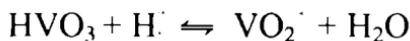
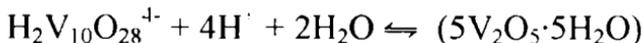


Schéma VII.13. Propriétés acido-basiques de l'oxyde  $\text{V}_2\text{O}_5$ ;  
espèces ioniques en solutions aqueuses

• La polymérisation graduelle se produit avec élimination de molécules d'eau et intensification progressive de couleur:



• La formation de l'oxyde hydraté de l'ion pervanadyl implique, comme intermédiaires, des acides *poly-vanadiques*:



Dans les structures des polyanions, des octaèdres  $\text{VO}_6$  partagent un sommet (dans le dimère  $\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ou des arêtes (dans les polymères). Leurs sels (avec des alcalins ou d'ammonium) sont aussi connus.

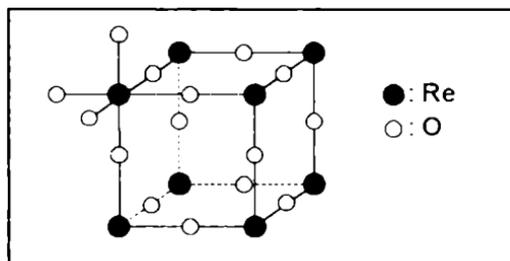
Les anions vanadate sont des *oxydants modérés*.

►  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , en qualité d'oxydes *acides*, réagissent avec les hydroxydes (en solution aqueuse ou à l'état fondu), produisant des *oxoanions*  $\text{MO}_4^{3-}$  (*niobate*, *tantalate*), stables du point de vue redox et avec une tendance plus faible pour des condensations étendues; les espèces polymères qu'ils forment sont notamment dimères,  $[\text{M}_2\text{O}_7]^{2-}$  et oxoanions  $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ , stables en solutions aqueuses ou en composés solides, en addition aux sels des oxo anions monomères, anhydres ou hydratés ( $\text{M}^{\text{I}}_3\text{NbO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}^{\text{I}}_3\text{TaO}_4$ ).

Oxydes $\text{MO}_3$ ; $M$ :	<i>Cr</i> (rouge brillant)	<i>Mn</i> (rouge)
	<i>Mo</i> (blanc)	<i>Tc</i> (violet)
	<i>W</i> (jaune)	<i>Re</i> (rouge brillant)

### Particularités de l'état solide:

- Le réseau de  $\text{ReO}_3$  est tridimensionnel régulier, formé d'octaèdres  $\text{ReO}_6$  partageant tous les sommets (figure VII.13).
- La structure de  $\text{WO}_3$  est une version déformée du réseau de  $\text{ReO}_3$  (réseau tridimensionnel d'octaèdres  $\text{WO}_6$  déformés).
- $\text{MoO}_3$  est dimorphe; la forme la plus régulière présente une *structure en couches*, formée d'octaèdres  $\text{MoO}_6$  partageant, chacun, *deux arêtes et un sommet*.



*Figure VII.13*  
Structure de  $\text{ReO}_3$

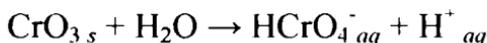
- $\text{CrO}_3$  a une structure en chaînes infinies, formés des *tétraèdres*  $\text{CrO}_4$ , par l'intermédiaire des sommets communs.
- $\text{MnO}_3$  et  $\text{TcO}_3$  sont amorphes;  $\text{TcO}_3$  est *non-stœchiométrique*.

► *Stabilité thermique:*

- MoO<sub>3</sub> et WO<sub>3</sub>, les seuls stables, subliment à température élevée.
- MoO<sub>3</sub>, blanc à température normale, devient jaune au chauffage.
- CrO<sub>3</sub> est décomposé à 500<sup>0</sup>C (en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), MnO<sub>3</sub> est décomposé à 50<sup>0</sup>C (en MnO<sub>2</sub>), les deux avec libération d'oxygène.
- ReO<sub>3</sub> est oxydé en Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> au dessus de 110<sup>0</sup>C. TcO<sub>3</sub> est encore moins stable, volatile.

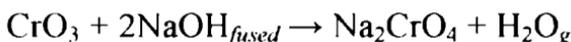
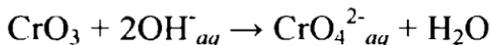
**Propriétés acido-basiques:**

- CrO<sub>3</sub> est une oxyde acide, très soluble en eau (*déliquescent*), l'anhydride de l'acide *chromique*, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, existant seulement à l'état ionisé, en solutions aqueuses, très oxydantes:

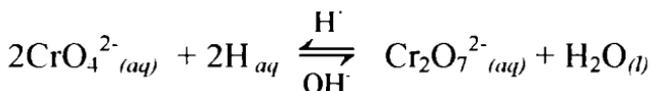
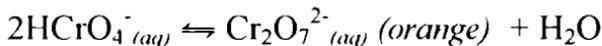
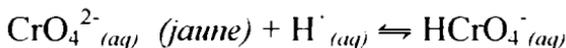


L'unique *hydrate* de CrO<sub>3</sub> est 2CrO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, où les atomes d'hydrogène sont intégralement liés dans les molécules d'eau.

- CrO<sub>3</sub> est aussi très soluble en solutions alcalines et réagit avec les hydroxydes alcalins fondus, produisant *chromates*, M<sup>1</sup><sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.



- L'*oxoanion chromate*, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, tétraédrique, est stable en solution aqueuse seulement à des valeurs très basiques du pH; l'acidification des solutions conduit à condensation, avec formation des oxoanions *bichromate*, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>:



L'anion Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> correspond à deux tétraèdres CrO<sub>4</sub> ayant un sommet commun. CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> sont des *oxydants forts* (réduits à Cr<sup>3+</sup>).

L'acidification très forte des solutions des chromates produit oxo anions *tri-chromate* ( $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ , brun-rougeâtre) ou *tétra-chromate* ( $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ , rouge foncé), correspondant à des arrangements pseudo-linéaires de tétraèdres  $\text{CrO}_4$  avec des sommets communs.

- $\text{MoO}_3$  est aussi *acide*, mais plus faible que  $\text{CrO}_3$ . Il est significativement moins soluble en eau que  $\text{CrO}_3$ , mais facilement soluble en solutions alcalines, produisant oxoanions tétraédriques *molybdate*,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; ces anions résultent aussi de la réaction de l'oxyde avec les hydroxydes fondus. Les anions  $\text{MoO}_4^{2-}$  sont significativement *moins oxydants* que les anions chromate.

- $\text{WO}_3$  est *amphotère* (acide fort et base faible). Il est très peu soluble en eau ou acides; sa dissolution en solutions aqueuses ou hydroxydes fondus produit les oxoanions tétraédriques *non-oxydants tungstate*,  $\text{WO}_4^{2-}$ .

Entre les limites des différences ci-dessus mentionnées,  $\text{MoO}_3$  et  $\text{WO}_3$  sont similaires sous plusieurs aspects. À l'origine de ces similarités sont les unités structurales identiques (octaèdres  $\text{MO}_6$ ), autant que les structures électroniques similaires des états +VI, leurs rayons atomiques très voisines et le fait que l'état d'oxydation est le plus stable pour les deux métaux. Les similarités les plus importantes entre les deux oxydes sont les suivantes:

> Les deux forment, par cristallisation des solutions aqueuses acides des leurs sels (molybdates ou tungstates), deux catégories d'*hydrates* (dépendant des conditions de pH et de température):

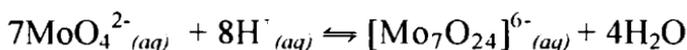
- *Monohydrates* insolubles ( $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , blanc et  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , orange) séparent des solutions très acides à températures élevées.

- Des solutions moins acides, à température ambiante, cristallisent *dihydrates*:  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (blanc, soluble) et  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ayant deux formes, une, bleue pale, soluble en eau, la deuxième jaune pale, moins soluble.

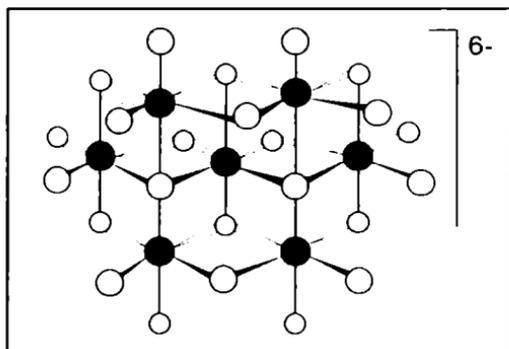
Ces oxydes hydratés ne sont pas des acides, étant donné que les atomes d'hydrogène sont liés en molécules d'eau.

➤ Les deux oxo anions  $\text{MO}_4^{2-}$  correspondant aux oxydes  $\text{MoO}_3$  et  $\text{WO}_3$  ont une aptitude marquée pour la *polycondensation*; les deux forment des oxoanions largement polymérisés, dont les structures sont construites d'octaèdres  $\text{MO}_6$ , tels que  $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ ,  $[\text{M}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ ,  $[\text{M}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ ,  $[\text{M}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$  etc.

• L'évolution du processus de polycondensation est largement pH-dépendante. Par exemple, la solution aqueuse de molybdate (pH  $\approx$  5) contient le polyanion  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  (figure VII.14); toute espèce de nucléarité plus basse est absente.



La condensation implique le changement de la géométrie d'environnement des atomes métalliques (de *tétraèdre*, dans les oxo anions monomères  $\text{MoO}_4^{2-}$ , à *octaèdre*, dans l'espèce condensée), possible par un partage des atomes d'oxygène entre plusieurs unités octaédriques  $\text{MoO}_6$ . Ainsi, dans la structure de l'ion  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ , seulement 12 atomes d'oxygène sont terminaux (non-partagés); les autres 12 forment des ponts:  $8\mu_2$ - (communs à deux octaèdres  $\text{MoO}_6$ ,  $2\mu_3$ - (entre trois octaèdres) et  $2\mu_4$ - (entre quatre octaèdres).



*Figure VII.14*

Structure de l'anion  
 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$

- : atomes de molybdène
- : atomes d'oxygène

L'évolution de la condensation des molybdates et des tungstates n'est pas nécessairement la même. Dans une solution de tungstate, à pH non-modifié, s'établit un équilibre entre les ions  $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  (l'espèce de nucléarité la plus basse, analogue à  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ ) et des espèces  $\text{W}_{10}$ ,  $\text{W}_{11}$ ,  $\text{W}_{12}$ .

Remarques:

• Les oxoanions poly-condensés conservent généralement l'environnement des atomes métalliques dans les oxydes solides correspondants. Dans les oxydes  $\text{MO}_3$  et dans les polyanions, le voisinage de molybdène et de tungstène est octaédrique; la condensation des oxoanions tétraédriques  $\text{MO}_4^{2-}$  implique donc l'augmentation du nombre de coordination des métaux de 4 à 6.

• La polycondensation en solution aqueuse des unités monomères hypothétiques  $\text{MO}_6^{6-}$ , correspondant à l'environnement octaédrique des centres métalliques, est la conséquence de plusieurs effets favorables: la diminution des charges négatives excessivement grandes des unités discrètes et l'augmentation de l'entropie du système, par élimination des molécules d'eau.

• Par comparaison, la tendance significativement moins marquée des anions chromate de former des agrégats poly-condensés et les différences structurales entre les poly-chromates (chaînes de tétraèdres) et les polyanions de Mo(VI) et W(VI) - agrégats tridimensionnels d'octaèdres - semble liée à la taille significativement plus petite des centres Cr(VI), inhibant l'augmentation du nombre de coordination de 4 à 6.

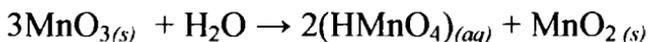
• L'acidification des solutions contenant mélanges de molybdates (ou tungstates) avec d'autres oxo anions, tels que phosphates ou silicates, produit des *hétéro-polyanions* ou des *hétéro-polyacides*.

Une catégorie typique est représentée par les anions du type *Keggin*,  $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$ , où **M** est Mo ou W, **X** est un *hétéro-atome*, usuellement du bloc *p* (B, Si, Ge, As, P, S), et *n* est le degré d'oxydation maximal de l'hétéro atome. Au centre de l'agrégat d'octaèdres  $\text{MO}_6$  est délimitée une cage tétraédrique, occupée par l'hétéro atome,  $[\{\text{XO}_4\}\text{M}_{12}\text{O}_{36}]^{n-}$ .

Des synthèses typiques sont exemplifiées ci-dessous:



- **MnO<sub>3</sub>** est un oxyde *acide, déliquescent*.
  - Très soluble en eau, il peut être considéré l'anhydride de l'acide non-isolé H<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, bien qu'à la dissolution en eau il subit disproportion:



- La dissolution produit l'oxoanion *manganate*, **MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**, stable seulement en solutions extrêmement basiques. En solutions moins basiques, neutres ou acides, il subit une disproportion rapide:



- L'oxoanion manganate (VI) est plus stable lorsqu'il est obtenu en milieu d'hydroxydes alcalins fondus, par dissolution de MnO<sub>3</sub>, ou par oxydation de MnO<sub>2</sub>; pourtant, les seuls manganates solides obtenus en conditions de parfaite pureté sont Na<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> et K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>.

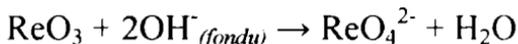
- **TcO<sub>3</sub>** est instable.

- **ReO<sub>3</sub>** est un oxyde plutôt inerte, *essentiellement amphotère* (faiblement acide et faiblement basique):

- Insoluble en eau, il réagit avec difficulté avec l'acide chlorhydrique et avec les solutions alcalines.

- Avec l'acide nitrique concentré il est oxydé à *acide perrhénique* (HRe<sup>VII</sup>O<sub>4</sub>); en solutions alcalines concentrées, il subit disproportion en Re(VII) et Re(IV).

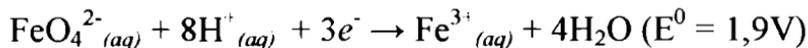
- Les oxo anions *rhenate* (VI), (**ReO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**) sont produits seulement en milieu alcalin fondu:



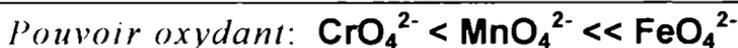
- Un oxyde "FeO<sub>3</sub>" n'a pas été obtenu, mais on connaît l'oxoanion correspondant, **FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** (*ferrate*, rouge).

Les anions ferrate sont obtenus à l'oxydation de  $\text{Fe}^{3+}$  en milieu fortement alcalins (oxydation avec chlore en solution d'hydroxyde de sodium ou à fusion alcaline avec oxydants adéquats).

Les anions ferrate, avec stabilité modérée même en milieu très alcalins, sont des oxydants forts:



Observons que, au long de la série 3d, le pouvoir oxydant des oxoanions  $\text{MO}_4^{2-}$  augmente:



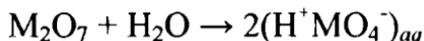
<p>Oxydes <math>\text{M}_2\text{O}_7</math>; <i>M</i>:</p>	<p><i>Mn</i> (huile foncé, point de fusion: <math>-20^0\text{C}</math>) <i>Tc</i> (solide blanc) <i>Re</i> (cristaux hexagonaux, jaunes-pale )</p>
--	--

### Particularités de l'état solide:

- $\text{Mn}_2\text{O}_7$  est *particulièrement instable*: il se décompose au-dessus de  $0^0\text{C}$  (formant  $\text{MnO}_2$  et  $\text{O}_2$ ) et il explose à  $70^0\text{C}$ .
- $\text{Tc}_2\text{O}_7$  et  $\text{Re}_2\text{O}_7$  correspondent à l'état d'oxydation le plus stable des métaux.
  - Pourtant, les deux ont des températures de fusion très basses ( $\text{Tc}_2\text{O}_7$ :  $120^0\text{C}$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ :  $220^0\text{C}$ ), sont déliquescents et instables en air.
  - $\text{Tc}_2\text{O}_7$  est faiblement paramagnétique à toute température, conducteur électrique à l'état solide et isolant à l'état fondu.
  - $\text{Re}_2\text{O}_7$  a le comportement exactement opposé (diamagnétique, conducteur électrique seulement à l'état fondu) suggérant que les deux oxydes ne sont pas iso-structuraux.
  - À l'état gazeux, les deux contiennent des molécules tétraédriques.

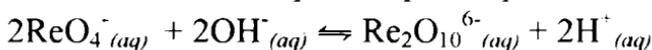
**Propriétés acido-basiques:** Tous sont des oxydes *acides*.

➤ Tous sont solubles en eau, formant les solutions des acides correspondants:



- Le seul acide anhydre isolé est  $HTcO_4$  (cristaux rouges, séparés des solutions aqueuses incolores de l'oxyde).
  - La solution  $(H^+ReO_4^-)_{aq}$ , incolore lorsque diluée, devient verte par évaporation et dépose ensuite un solide jaune verdâtre, de composition indéfinie (probablement l'oxyde hydraté); au chauffage, ce solide produit l'oxyde  $Re_2O_7$ .
  - La solution  $(H^+MnO_4^-)_{aq}$  peut être concentrée jusqu'à maximum 20%; la tentative de la concentrer de plus produit la décomposition à  $MnO_2$ .
- Les solutions aqueuses de tous les oxydes  $M_2O_7$  contiennent les oxo anions iso-structuraux tétraédriques  $MO_4^-$ :  **$MnO_4^-$** , *permanganate*, violet, les ions incolores *pertechnate* ( $TcO_4^-$ ) et *perrhenate* ( $ReO_4^-$ ).
- Les réactions des oxydes  $M_2O_7$  avec les hydroxydes forts produisent aussi des oxoanions.

- Manganèse et technétium produisent exclusivement des oxo anions monomères  $MO_4^-$ .
- Rhénium forme, en addition au perrhenate "normal",  **$ReO_4^-$** , incolore, un *mezzo- perrhenate* dimère, jaune,  $[ReO_4(OH)_2]^{3-}$ , désigné usuellement  **$Re_2O_{10}^{6-}$**  (ou  **$ReO_5^{3-}$** ). Les solutions acides, neutres ou faiblement basiques contiennent exclusivement le perrhenate normal; en solutions très basiques ou en milieu alcalin fondu, le perrhenate dimère est dominant; en solutions acides, les deux espèces établissent un équilibre pH- dépendant:



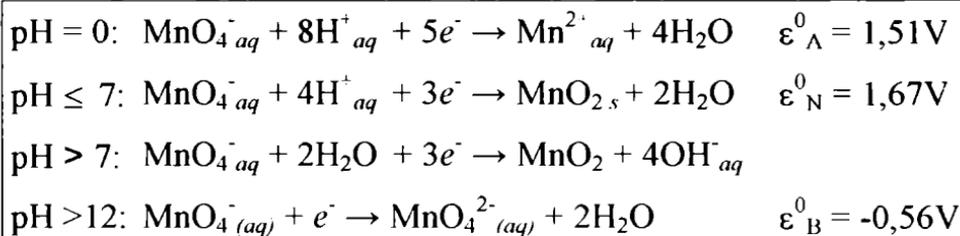
➤ Le caractère oxydant des ions  $MO_4^-$  suit l'ordre décroissant:



• L'ion *permanganate* est un oxydant très fort (pourtant, moins oxydant que l'anion ferrate); l'évolution du permanganate dans les réactions d'oxydoréduction est largement sous l'influence du pH du milieu (voir schéma VII.14):

Schéma VII.14.

Propriétés oxydantes de l'ion permanganate



• L'anion *pertechnate* est significativement moins oxydant; toutefois, il oxyde l'acide chlorhydrique concentré en  $\text{Cl}_2$ .

• L'anion *perrhenate* est encore moins oxydant: en solutions alcalines il est stable, en solutions acides il est suffisamment fort pour oxyder l'acide bromhydrique à brome:



**Oxydes**  
**MO<sub>4</sub>; M:**

**Ru** (cristallin, rhombique, jaune doré)

**Os** (cristallin, monoclinique, jaune pale)

Observons que la chimie des éléments ruthénium et osmium est très différente de celle du premier élément du groupe, le fer (dont l'état d'oxydation maximal est VI, en  $\text{FeO}_4^{2-}$ , extrêmement oxydant).

**RuO<sub>4</sub>** et **OsO<sub>4</sub>** sont *toxiques* et *volatils*, OsO<sub>4</sub> est plus stable que RuO<sub>4</sub>, thermiquement (points de fusion 41<sup>0</sup>C versus 25,5) et aussi par rapport à la réduction.

Les deux sont des oxydes acides:

- **RuO<sub>4</sub>** (tétra-oxyde de ruthénium):

- En solutions de basicité modérée, RuO<sub>4</sub> est réduit en oxo anions *ruthenate* (VII), **RuO<sub>4</sub><sup>-</sup>**.

- En solutions fortement alcalines, la réduction avance, résultant oxo anions *ruthenate* (VI), **RuO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**. La concentration des ions RuO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans le système dépend directement du pH.



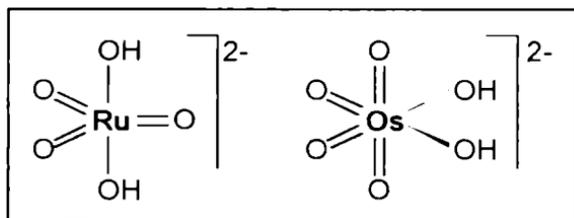
- L'acidification de ces solutions a comme résultat la disproportionation des ions rhenate:



- Les ions RuO<sub>4</sub><sup>-</sup> et RuO<sub>4</sub><sup>2-</sup> peuvent être stabilisés en solutions aqueuses de pH adéquat; de plus, la stabilisation des ions RuO<sub>4</sub><sup>2-</sup> réclame un milieu non-réducteur.

- RuO<sub>4</sub><sup>-</sup> et RuO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont des agents oxydants forts.

- Sont connus des *sels* de l'anion RuO<sub>4</sub><sup>-</sup> (tel que K[RuO<sub>4</sub>]), où l'oxoanion a une structure tétraédrique comprimée. L'hydrate du sel similaire de l'anion RuO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est, en réalité K<sub>2</sub>[RuO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>], voir figure VII.15.



*Figure VII.15.*

Oxo-hydroxy anions  
de Ru(VI) et Os(VIII):  
[RuO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>  
[OsO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>

- **OsO<sub>4</sub>** (tétra oxyde d'osmium, nommé aussi acide osmique):

- Est soluble, sans réduction, en solutions aqueuses alcalines, formant oxo dihydroxy anions *cis*-[OsO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (figure VII.15), présents aussi dans des sels, tel que Na<sub>2</sub>[OsO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O].

- La *réduction* des ions [OsO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (possible en solution KOH / éthanol) produit *trans*-[OsO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

## OXYDES MIXTES DES MÉTAUX DU BLOC *d*

Résumons les particularités structurales des catégories les plus importantes de cette catégorie d'espèces oxydiques des métaux *d*:

### Oxydes avec valence mixte

Dans les structures de ces oxydes, le même métal est présent en deux états d'oxydation différents:

- **Oxyde mixte d'argent**

L'oxyde désigné "AgO", est, en réalité,  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ ; dans le réseau, les nombres de coordination des centres métalliques  $\text{Ag}^{\text{III}}$  (4, plan-carré) et  $\text{Ag}^{\text{I}}$  (2, linéaire), indiquent la nature covalente de l'oxyde.

- **Oxydes bleus de molybdène et tungstène**

La réduction des suspensions acides des molybdates et tungstates, ou des oxydes ( $\text{MO}_3$ ) correspondants avec  $\text{SO}_2$  ou  $\text{SnCl}_2$  produit des espèces oxydiques solides bleus, ayant une composition variable, dans l'intervalle  $\text{MO}_{2.5}$  -  $\text{MO}_3$ , contenant les métaux dans les états d'oxydation V et VI.

- **Oxydes  $\text{M}_3\text{O}_4$  (*M*: Fe, Mn, Co)**

Rappelons que l'oxydation en air de fer, cobalt et nickel produit des oxydes  $\text{M}_3\text{O}_4$ . Ces oxydes appartiennent à une catégorie large d'oxydes mixtes, dit *spinelles*, correspondant à deux types structuraux: *spinelles normaux* et *spinelles inverses*:

➤ Le prototype structural des *spinelles normaux* ( $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ ) est  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , correspondant à un arrangement *cubique compact* des anions  $\text{O}^{2-}$ , avec les cations  $\text{M}^{2+}$  (plus volumineux) dans les sites tétraédriques et les cations  $\text{M}^{3+}$  dans les sites octaédriques. C'est le cas des oxydes  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

➤ Dans la structure des *spinelles inverses*, la moitié des ions  $\text{M}^{3+}$  occupe les sites tétraédriques; la deuxième moitié et les ions  $\text{M}^{2+}$  occupent les sites octaédriques; c'est le cas de l'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

## Oxydes mixtes des métaux différents

### Oxydes du type $ABO_4$ (spinelles)

Le partenaire d'un métal du bloc *d* dans les oxydes de ce type peut être un métal représentatif ou du type *d* également:

- > Oxydes du type spinelle normale ( $M^{II}M^{III}_2O_4$ ):  $M^{II}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd;  $M^{III}$ : Cr, Mn, Fe; par exemple  $Cu^{II}Cr^{III}_2O_4$ ,  $Ni^{II}Cr^{III}_2O_4$ ,  $Co^{II}Mn^{III}_2O_4$  etc.
- > Oxydes du type spinelle inverse, repartis entre deux catégories:
  - $M^{III}M^{II}M^{III}O_4$ , par exemple  $Fe^{III}Cu^{II}Fe^{III}O_4$ ,  $AlNi^{II}AlO_4$  etc.
  - $M^{II}M^{IV}M^{II}O_4$ :  $ZnTi^{IV}ZnO_4$ ,  $Fe^{II}Ti^{IV}Fe^{II}O_4$ ,  $Co^{II}Ti^{IV}Co^{II}O_4$  etc.

### Oxydes du type $ABO_3$

Ces oxydes forment deux catégories structurales, correspondant, les deux, à la composition  $M^{II}M^{IV}O_3$ :

- > La catégorie ayant comme prototype l'ilmenite,  $FeTiO_3$ , correspond aux oxydes  $ABO_3$  formés d'ions  $M^{II}$ ,  $M^{IV}$  de tailles similaires: les anions  $O^{2-}$  ont un arrangement *hexagonal compact*, avec les sites octaédriques  $\frac{2}{3}$  occupés:  $\frac{1}{3}$  avec des ions  $M^{II}$  et  $\frac{1}{3}$  avec des ions  $M^{IV}$ . Dans des titanates similaires,  $M^{II}$  peut être Mg, Mn, Co, Ni, Zn ou Cd.
- > La structure de  $CaTiO_3$  (perovskite) est adoptée lorsque les ions  $M^{II}$  sont significativement plus volumineux que  $M^{IV}$  ( $M^{II}$ : Ca, Sr, Ba, Pb;  $M^{IV}$ : Ti, Zr, Hf); l'arrangement des ions  $O^{2-}$  est *cubique compact*; les ions  $M^{II}$ ,  $M^{IV}$  sont distribués, d'une manière ordonnée, dans les sites octaédriques (figure VII.16).

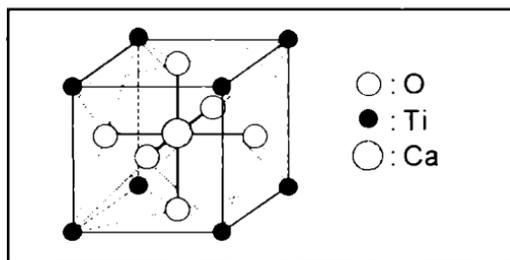


Figure VII.16  
Structure de perovskite  
( $CaTiO_3$ )

## Bronzes

Les oxydes supérieurs de vanadium, niobium, molybdène et tungstène forment, avec les métaux du bloc *s*, des oxydes mixtes nommés (en raison de leurs inertie chimique et de leur aspect) *bronzes*. Ces oxydes mixtes sont des conducteurs électriques remarquables, non-stœchiométriques; par exemple:

- Bronzes de tungstène et molybdène,  $M^I_{<1}MO_3$ , M: Mo, W, tels que  $Na_{0,3}WO_3$ ,  $Na_{0,9}WO_3$ ,  $Na_{0,3}MoO_3$ ; leurs réseaux sont du type perovskite, avec une occupation déficitaire des sites octaédriques (les sites vacantes correspondant aux ions  $Na^+$  manquants).
- Bronzes de vanadium, dont les plus étudiés appartiennent à la catégorie des systèmes ternaires  $V_2O_5M^I_2OV_2O_4$ , de composition  $M^I_xV^{IV}_xV^{V}_{2-x}O_5$ , où  $M^I$ : métal alcalin,  $0 < x \leq 1$ .
- Bronzes de niobium,  $M^{II}_xNbO_3$ ,  $M^{II}$ : Sr, Ba,  $0,70 < x < 0,95$ .

## PEROXO-COMPOSÉS DES MÉTAUX DU BLOC d

Sous l'action du peroxyde d'hydrogène, les solutions aqueuses de certains oxo-sels, notamment des métaux des groupes 4 - 6, forment des peroxy-anions ou peroxy-sels colorés (ayant souvent des applications analytiques). Certaines des catégories les plus importantes sont présentées dans ce qui suit.

### Peroxy-composés des métaux du 4-ème groupe

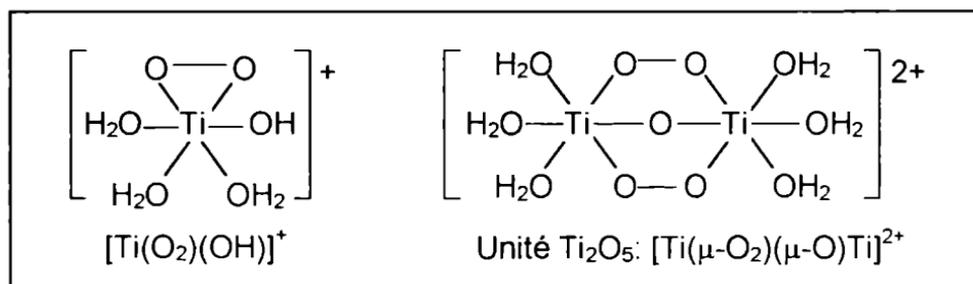
#### • Peroxy-composés du titane

➤ L'addition de  $H_2O_2$  concentré à une solution *fortement acide* d'une espèce du titane IV (incolore) produit une coloration *rouge*; au-dessous de pH 1, l'espèce colorée supposée est l'ion  $Ti(O_2)(OH)^+$ , mononucléaire. Dans l'intervalle de pH 1 - 3, les monomères subissent condensation, formant des espèces ioniques oranges bi-nucléaires,  $Ti_2O_5^{2+}$  ( $[Ti_2(O_2)_2O(H_2O)_6]^{2+}$ , figure VII.17).

➤ À l'augmentation de la basicité, la couleur de la solution tourne jaune, en raison de la déprotonation de l'eau de coordination des peroxy-ions  $[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

➤ Dans des solutions faiblement basique, les produits de déprotonation subissent condensation, produisant un peroxy-oxyde hydraté,  $\text{TiO}(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_x$  ( $x$  compris entre 1 et 2).

La couleur des peroxy-composés ci-dessus est la conséquence du transfert électronique entre les ions  $\text{O}_2^{2-}$  et  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ .



*Figure VII.17.* Peroxo-ions du titane (IV)

- **Zirconium** (IV) et **hafnium** (IV) forment, en solutions faiblement acides ou neutres, des composés insolubles, incolores,  $\text{H}_4\text{MO}_5$  respectivement  $\text{M}(\text{O}-\text{OH})(\text{OH})_3$ .

## Peroxo-composés des métaux du 5-ème groupe

- *Peroxo-composés du vanadium*

L'addition de peroxyde d'hydrogène à une solution de vanadate produit plusieurs catégories d'espèces peroxydiques, dépendant de la concentration relative vanadate /  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de l'acidité de la solution et de la température.

Rappelons que même la nature des espèces oxydiques est sous l'influence de l'acidité du milieu. Les transformations entre les espèces oxo - peroxy dans des différents domaines de pH des solutions sont illustrées dans le schéma VII.15:

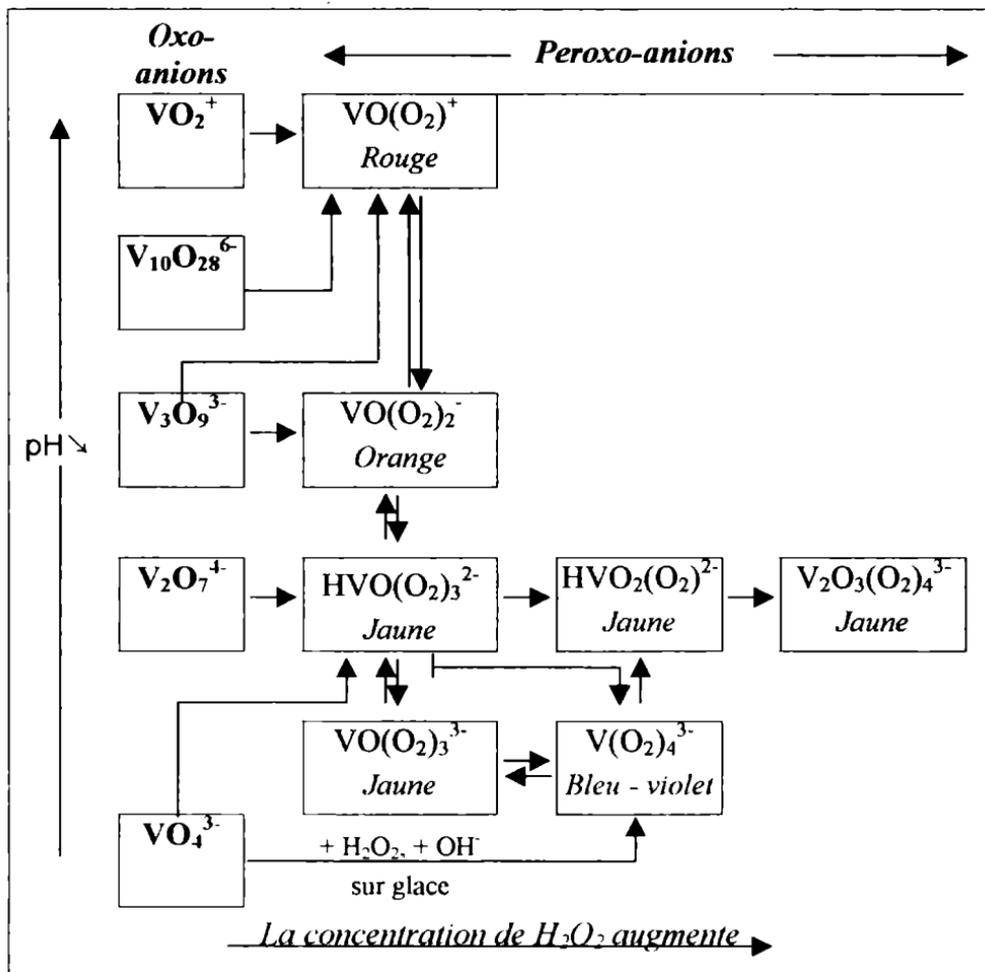
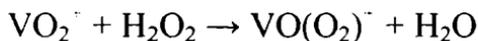


Schéma VII.15.

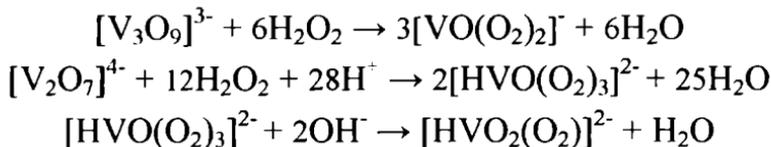
Équilibres entre les ions oxo - peroxy du vanadium en solutions aqueuses (dépendance du pH et de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Remarques:

► En solutions fortement acides est produit le peroxy cation *rouge* VO(O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>:



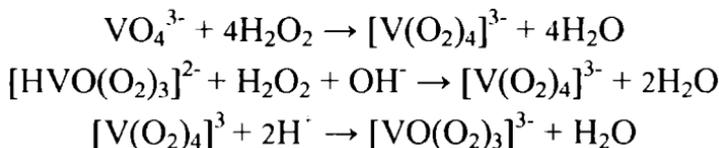
➤ Dans l'intervalle de pH acide modéré - basique modéré, sont produits des peroxy-anions *jaunes* ou *orange*s:



Dans un excès d'oxo anions vanadate, interviennent des processus de condensation, conduisant à des peroxy-anions dimères:



➤ En solutions fortement basiques est produit le peroxy-anion *bleu-violet*  $\text{V}(\text{O}_2)_4^{3-}$ ; instable, étant décomposé rapidement à une faible acidification de la solution en  $[\text{VO}(\text{O}_2)_3]^{3-}$  (*jaune*):



### • Peroxy-anions de niobium et tantale

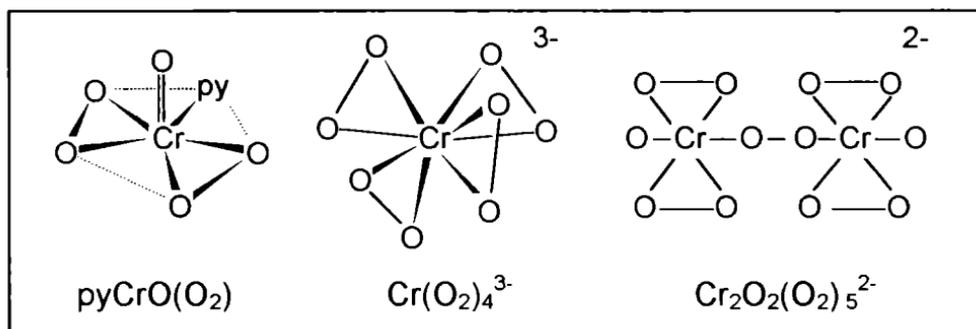
Les plus importants, produits à partir des solutions alcalines des niobates (ou tantalates) sont des espèces  $[\text{M}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ , iso-structurales avec les peroxy-anions similaires de vanadium (V) et chrome (V).

## Peroxy-composés des métaux du 6-ème groupe

### • Peroxy-composés du chrome

Les espèces aqueuses sont plutôt instables, subissant une décomposition rapide, avec libération d'oxygène.

➤ L'addition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à une solution acide de bichromate produit une coloration *bleue*, correspondant à un composé instable  $\text{Cr}(\text{O})(\text{O}_2)_2$ ; stabilisé en solution par des solvants donneurs d'électrons (éther), ce composé peut être isolé à l'état solide avec pyridine comme composé d'addition,  $\text{py}:\rightarrow\text{Cr}(\text{O})(\text{O}_2)_2$ , diamagnétique, géométrie pyramide pentagonale (figure VII.18).



*Figure VII.18.* Peroxo-composés du chrome

➤ À partir d'une solution alcaline de chromate, en excès de peroxyde d'hydrogène, la couleur tourne de jaune à *brun - rougeâtre*; à 0 °C séparent lentement des cristaux de même couleur; le *paramagnétisme* de ces cristaux (correspondant à un électron célibataire / atome de chrome), indique l'état d'oxydation +V du chrome, respectivement une formule générale  $\text{M}_3\text{Cr}^{\text{V}}\text{O}_8$ . Les anions  $[\text{Cr}^{\text{V}}(\text{O}_2^{2-})_4]^{3-}$  ont une géométrie dodécaédrique (voir figure VII.18).

➤ Des espèces bi-nucléaires du type  $\text{M}_2\text{Cr}^{\text{VI}}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_5$  peuvent étre isolées, en sels des alcalins, avec éther, à partir des solutions fortement alcalines des chromates respectifs.

### *Peroxo-composés de molybdène et tungstène*

*Molybdène* et *tungstène* forment des peroxo-composés (anions et sels correspondants) à leur état d'oxydation +VI:

➤ La réaction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec les oxydes hydratés  $\text{MO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  produit des *mono-peroxo* composés, jaunes,  $\text{H}_2\text{MO}_3(\text{O}_2)$ .

➤ À 0 °C, à partir des solutions aqueuses fortement basiques des molybdates ou tungstates, en excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , on obtient des tétra-peroxo composés  $[\text{M}(\text{O}_2)_4]^{2-}$  (oranges).

➤ En solutions faiblement alcalines, en concentrations plus faibles de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tungstène forme l'espèce bi-nucléaire  $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]^{2-}$ .

## HYDROXYDES ET OXO-HYDROXYDES DES MÉTAUX DU BLOC *d*

### Particularités d'ensemble

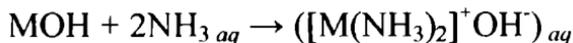
- > Les métaux du bloc *d* forment un nombre relativement bas d'hydroxydes vrais, seulement dans leurs état d'oxydation inférieurs; les espèces correspondant aux états d'oxydations plus élevés sont oxo-hydroxydes ou oxydes hydratés.
- > Des fois, la déshydratation des hydroxydes produit des oxo-hydroxydes.
- > Les hydroxydes vrais, correspondant aux degrés d'oxydation inférieurs des métaux, sont, le plus fréquemment, basiques; les états d'oxydation intermédiaires des métaux sont associés aux hydroxydes ou oxo-hydroxydes généralement amphotères; les oxydes hydratés formés dans les états d'oxydation élevés des métaux sont amphotères ou même acides.
- > Les hydroxydes inférieurs ont souvent des structures en couches; certains d'eux sont polymères, amorphes, ou même gélatineux. Certains sont polymorphes.
- > Les méthodes d'obtention usuelles sont:
  - Réactions, en solutions aqueuses, des hydroxydes alcalins ou d'ammonium avec les sels des métaux *d* correspondants
  - Hydrolyse des hydrures, phosphures, sulfures, carbures des métaux *d* respectifs.

### Catégories, propriétés

<b>Hydroxydes MOH</b>	<b>CuOH (jaune)</b>  <b>AgOH (blanc)</b>
---------------------------	--

Les deux résultent par précipitation des ions  $M_{aq}^+$  respectifs en solutions d'hydroxyde alcalin.

Les deux sont instables, pratiquement insolubles en eau, solubles en ammoniaque aqueux (formant des amines complexes incolores):



> À l'ébullition, la suspension de CuOH produit le précipité rouge d'oxyde Cu<sub>2</sub>O:



Hydroxydes <b>M(OH)<sub>2</sub></b>	<i>Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn,</i>
<i>M:</i>	<i>Ru, Pd, Cd,</i>
	<i>Pt, Hg</i>

### Propriétés de l'état solide:

> *Structure:* Fraîchement préparés, tous sont des précipités gélatineux; après séchage, ils forment des cristaux ou des poudres amorphes.

- Les hydroxydes M(OH)<sub>2</sub> de Mn, Fe, Co, Ni et Cd ont des réseaux hexagonaux en couches (du type CdI<sub>2</sub>).
- Co(OH)<sub>2</sub> est dimorphe: la structure de α-Co(OH)<sub>2</sub> est formée de plans parallèles inégalement distancés, β-Co(OH)<sub>2</sub> a le réseau du CdI<sub>2</sub>.
- Zn(OH)<sub>2</sub> a un réseau rhombique.
- Les autres sont des poudres.

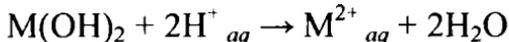
> Leurs *couleurs* sont très variées:

- Blancs: hydroxydes M(OH)<sub>2</sub> de Zn, Cd, Hg (cendré), Mn
- Jaune: Cr(OH)<sub>2</sub>, verdâtre: Fe(OH)<sub>2</sub>, vert: Ni(OH)<sub>2</sub>
- Bleus: α-Co(OH)<sub>2</sub> et Cu(OH)<sub>2</sub>
- Rose: β-Co(OH)<sub>2</sub>
- Brun-rougeâtre: Pd(OH)<sub>2</sub>, bruns: V(OH)<sub>2</sub> et Ru(OH)<sub>2</sub>
- Noirs: Ti(OH)<sub>2</sub> et Pt(OH)<sub>2</sub>

> *Stabilité:* les hydroxydes M(OH)<sub>2</sub> de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ru sont rapidement oxydés à l'air; Hg(OH)<sub>2</sub> se décompose en air en HgO; les autres sont stables à l'air.

### Propriétés acido-basiques:

- Les hydroxydes  $M(OH)_2$  de Ti, V, Cr, Ni, Pd, Pt, Hg sont basiques, solubles seulement en acides:

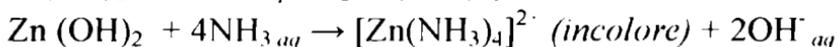
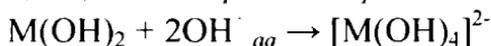
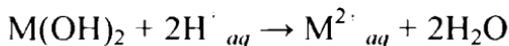


Observons que les hydroxydes instables de Ti, V, Cr, Ru et les hydroxydes moins stables de Mn et Fe sont rapidement oxydés en solution aqueuse aux hydroxydes M(III) ou aux oxo-hydroxydes correspondants;  $Hg(OH)_2$  forme rapidement l'oxyde.

- $Ni(OH)_2$  et  $Cd(OH)_2$  sont aussi basiques, mais ils sont solubles également en excès d'ammoniaque aqueux:



- Les hydroxydes  $M(OH)_2$  de Mn, Fe, Co, Cu et Zn sont amphotères, le caractère basique étant plus marqué; tous sont solubles en acides et solutions basiques, formant des tétrahydroxo complexes  $M(OH)_4]^{2-}$ .  $Cu(OH)_2$  et  $Zn(OH)_2$  sont solubles également en excès d'ammoniaque aqueux:

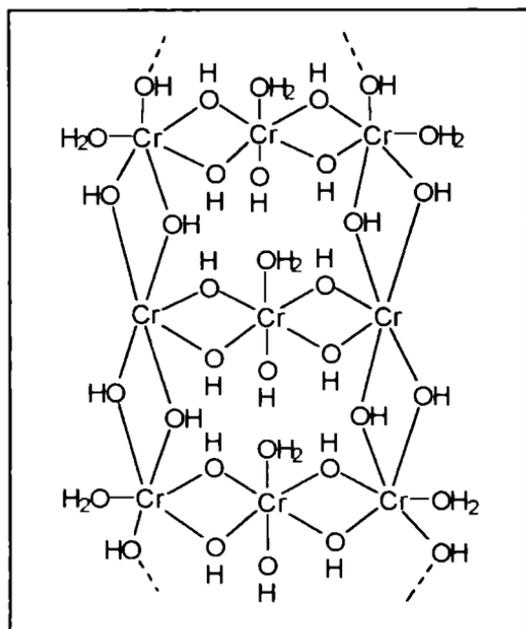


État d'oxydation +III; M:	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni,
	Y, Mo, Rh, Pd,
	La, Ir, Au

### Catégories:

- Les métaux du 3-ème groupe sont les seuls formant des hydroxydes  $M(OH)_3$  vrais, cristallins, (blancs), stables, basiques. La basicité augmente dans le groupe, la basicité de  $Sc(OH)_3$  étant située entre celles de  $Ca(OH)_2$  et de  $Ga(OH)_3$ .

- **Titane** et **vanadium** forment aussi des hydroxydes vrais,  $M(OH)_3$  (Ti(OH)<sub>3</sub>: violet foncé, V(OH)<sub>3</sub>: vert) mais moins stables, facilement oxydés.
- **Chrome (III)** forme une espèce (bleu-verte), hydratée, hautement polymérisée, de composition variable; une structure suggérée est présentée dans la figure VII.19:



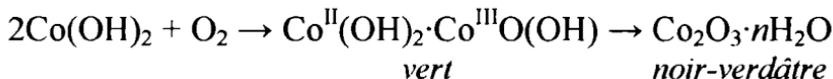
*Figure VII.19.*  
Structure suggérée de  
l'hydroxyde de chrome (III)

Théoriquement, "l'hydroxyde de chrome (III)" correspond à la formule  $[Cr(OH)_3(H_2O)_3]$ , mais une partie de l'eau de coordination est perdue par exposition à l'air, ce qui fait la composition variable.

- Les centres Cr(III) ont un voisinage octaédrique, formé de six atomes d'oxygène.
- Chaque groupe hydroxyle agit comme pont entre deux centres Cr(III); ces ponts forment, éventuellement, des paires.
- Les "hydroxydes" de **manganèse**, **cobalt**, **fer** et **or** sont, en fait, des oxo-hydroxydes, **MO(OH)** (bruns: MnO(OH) et CoO(OH), bruns rougeâtres: FeO(OH) et AuO(OH)).

• Les "*hydroxydes*" de **Mo, Co, Rh, Ir, Ni** et **Pd** dans leur état d'oxydation +III sont, en réalité, des oxydes hydratés,  $M_2O_3 \cdot nH_2O$ . Par exemple:

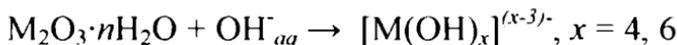
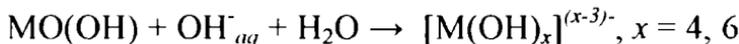
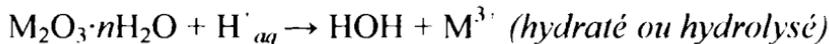
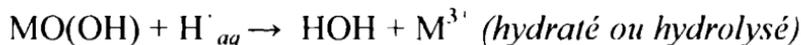
• L'oxydation de l'hydroxyde  $Co(OH)_2$  en oxygène ou air produit premièrement un intermédiaire vert, ensuite un précipité noir-verdâtre:



• Au traitement de l'hydroxyde  $Ni(OH)_2$ , en solution alcaline, avec un oxydant modéré (brome, par exemple) s'obtient un composé solide, de composition proche à  $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ .

• Les "*hydroxydes*" de **rhodium** (III) et **iridium** (III) sont des oxydes hydratés  $Rh_2O_3 \cdot 3H_2O$  (jaune),  $Ir_2O_3 \cdot 3H_2O$  (olive).

Les oxo-hydroxydes **MO(OH)** (M: Cr, Mn, Fe, Au) et les oxydes hydratés  $M_2O_3 \cdot nH_2O$  (M: Mo, Co, Rh, Ir, Ni, Pd) sont amphotères:



États d'oxydation des métaux: **+IV ou plus**:

Les états d'oxydation supérieurs à +III ne correspondent jamais à des hydroxydes vrais; les espèces associées appartiennent aux catégories suivantes:

• **Oxo-hydroxydes** (par exemple  $V^{IV}O(OH)_2$  et  $Mo^V O(OH)_3$ )

• **Oxydes hydratés** avec un caractère amphotère, prédominant basique, tels que:

•  $MO_2 \cdot xH_2O$  (M: Ti, Zr, Hf, Mn, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt)

•  $M_2O_5 \cdot xH_2O$  (M: Nb, Ta) etc.

# HALOGÉNURES ET OXO- HALOGÉNURES

## Particularités d'ensemble

> Tous les métaux du bloc *d* forment plusieurs halogénures binaires stœchiométriques,  $\text{MX}_n$ , où  $n$  est l'état d'oxydation du métal; pour la catégorie entière des halogénures des métaux du bloc *d*,  $n$  range dans l'intervalle 1 - 8 (voir schémas VII.16 - VII.19); certains des halogénures binaires sont non- stœchiométriques.

> Les halogénures binaires correspondant aux degrés d'oxydation inférieurs (I et II) des métaux *d* sont fréquemment ioniques, avec des réseaux tridimensionnels réguliers, et intensément colorés.

> En tendance générale, le caractère ionique des halogénures s'affaiblit dans l'ordre fluorure > chlorure > bromure > iodure (pour le même état d'oxydation d'un métal donné), respectivement avec l'élévation de l'état d'oxydation du métal.

- Généralement, les halogénures des métaux *3d* peuvent être considérés raisonnablement ioniques jusqu'à la catégorie  $\text{MF}_3$ . Dans les séries *4d* et *5d*, les halogénures ont un caractère covalent marqué même dans les états d'oxydation les plus basses des métaux; dans le cas des métaux situés au centre du bloc particulièrement, les halogénures inférieurs ont des structures polymères, réalisées par ponts d'halogène et liaisons métal-métal.

- Les halogénures correspondant aux états d'oxydation plus élevés des métaux *d* sont ioniques-covalents, (avec structures en couches ou en chaînes) ou même covalents (moléculaires) - solides, liquides ou même gazeux en conditions normales.

> Certaines des halogénures binaires, en excès d'halogène, forment des halogénures complexes, anioniques.

> Des états d'oxydation élevés des métaux, instables dans certains halogénures binaires, sont stabilisés dans les oxo-halogénures correspondants.

*Schéma VII.16. Fluorures des métaux du bloc d*

État ox.	Groupe									
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I									CuF AgF AuF	Hg <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
II		TiF <sub>2</sub>	VF <sub>2</sub>	CrF <sub>2</sub>	MnF <sub>2</sub>	FeF <sub>2</sub>	CoF <sub>2</sub>	NiF <sub>2</sub>	CuF <sub>2</sub> PdF <sub>2</sub>	ZnF <sub>2</sub> CdF <sub>2</sub> HgF <sub>2</sub>
III	ScF <sub>3</sub> YF <sub>3</sub> LaF <sub>3</sub>	TiF <sub>3</sub> ZrF <sub>3</sub>	VF <sub>3</sub> NbF <sub>3</sub> TaF <sub>3</sub>	CrF <sub>3</sub> MoF <sub>3</sub>	MnF <sub>3</sub>	FeF <sub>3</sub> RuF <sub>3</sub>	CoF <sub>3</sub> RhF <sub>3</sub> IrF <sub>3</sub>	PdF <sub>3</sub> PtF <sub>3</sub>	AuF <sub>3</sub>	
IV		TiF <sub>4</sub> ZrF <sub>4</sub> HfF <sub>4</sub>	VF <sub>4</sub>	CrF <sub>4</sub> WF <sub>4</sub>	MnF <sub>4</sub> ReF <sub>4</sub>	RuF <sub>4</sub> OsF <sub>4</sub>	RhF <sub>4</sub> IrF <sub>4</sub>	PdF <sub>4</sub> PtF <sub>4</sub>		
V			VF <sub>5</sub> NbF <sub>5</sub> TaF <sub>5</sub>	CrF <sub>5</sub> MoF <sub>5</sub> WF <sub>5</sub>	TcF <sub>5</sub> ReF <sub>5</sub>	RuF <sub>5</sub> OsF <sub>5</sub>	RhF <sub>5</sub> IrF <sub>5</sub>	PtF <sub>5</sub>		
VI				MoF <sub>6</sub> WF <sub>6</sub>	TcF <sub>6</sub> ReF <sub>6</sub>	RuF <sub>6</sub> OsF <sub>6</sub>	RhF <sub>6</sub> IrF <sub>6</sub>	PtF <sub>6</sub>		
VII					ReF <sub>7</sub>	OsF <sub>7</sub>				
VIII						OsF <sub>7</sub>				

Aux espèces présentées dans le schéma VII.17 s'ajoutent les catégories supplémentaires suivantes:

- Fluorures non-stœchiométriques (par exemple  $\text{NbF}_{2,5}$ )
- Fluorures complexes, tels que  $[\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$ ,  $[\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{2-}$ ,  $[\text{M}^{\text{V}}\text{F}_6]^-$  etc.
- Oxo-fluorures, tels que  $\text{TcO}_3\text{F}$ ,  $\text{OsO}_3\text{F}_2$  etc.

*Schéma VII.17. Chlorures des métaux du bloc *d**

État ox.	Groupe									
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I									CuCl AgCl AuCl	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
II		TiCl <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	VCl <sub>2</sub>	CrCl <sub>2</sub> MoCl <sub>2</sub> WCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	RuCl <sub>2</sub> OsCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub> CoCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub> CdCl <sub>2</sub> HgCl <sub>2</sub>
III	ScCl <sub>3</sub> YCl <sub>3</sub> LaCl <sub>3</sub>	TiCl <sub>3</sub> ZrCl <sub>3</sub>	VCl <sub>3</sub> NbCl <sub>3</sub> TaCl <sub>3</sub>	CrCl <sub>3</sub> MoCl <sub>3</sub>	MnCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub> RuCl <sub>3</sub> OsCl <sub>3</sub>	CoCl <sub>3</sub> RhCl <sub>3</sub> IrCl <sub>3</sub>	PtCl <sub>3</sub>	AuCl <sub>3</sub>	
IV		TiCl <sub>4</sub> ZrCl <sub>4</sub> HfCl <sub>4</sub>	VCl <sub>4</sub> NbCl <sub>4</sub> TaCl <sub>4</sub>	MoCl <sub>4</sub> WCl <sub>4</sub>	MnCl <sub>4</sub>	TcCl <sub>4</sub> ReCl <sub>4</sub>	RuCl <sub>4</sub> OsCl <sub>4</sub>	IrCl <sub>4</sub>	PtCl <sub>4</sub>	
V			NbCl <sub>5</sub> TaCl <sub>5</sub>	MoCl <sub>5</sub> WCl <sub>5</sub>	ReCl <sub>5</sub>					
VI				MoCl <sub>6</sub> WCl <sub>6</sub>	TcCl <sub>6</sub> ReCl <sub>6</sub>					

## Catégories supplémentaires:

- Chlorures non-stœchiométriques (par exemple  $MCl_{3+x}$ )
- Chlorures complexes, par exemple  $[MnCl_6]^{2-}$
- Oxo-chlorures, tels que  $VOCl_3$ ,  $CrOCl_3$ ,  $CrO_2Cl_2$ ,  $Mo_2Cl_2$ ,  $MnO_3Cl$ ,  $TcO_3Cl$ ,  $ReO_3Cl$ ,  $OsOCl_4$  etc.

*Schéma VII.18.* Bromures des métaux du bloc *d*

État ox.	Groupe										
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
I										CuBr AgBr AuBr	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
II		TiBr <sub>2</sub> ZrBr <sub>2</sub>	VBr <sub>2</sub> NbBr <sub>2</sub>	CrBr <sub>2</sub> MoBr <sub>2</sub> WBr <sub>2</sub>	MnBr <sub>2</sub>	FeBr <sub>2</sub>	CoBr <sub>2</sub>	NiBr <sub>2</sub>	PdBr <sub>2</sub> PtBr <sub>2</sub>	CuBr <sub>2</sub>	ZnBr <sub>2</sub> CdBr <sub>2</sub> HgBr <sub>2</sub>
III	ScBr <sub>3</sub> YBr <sub>3</sub> LaBr <sub>3</sub>	TiBr <sub>3</sub> ZrBr <sub>3</sub>	VBr <sub>3</sub> NbBr <sub>3</sub> TaBr <sub>3</sub>	CrBr <sub>3</sub> MoBr <sub>3</sub>		ReBr <sub>3</sub>	FeBr <sub>3</sub> RuBr <sub>3</sub>	RhBr <sub>3</sub> IrBr <sub>3</sub>		AuBr <sub>3</sub>	
IV		TiBr <sub>4</sub> ZrBr <sub>4</sub> HfBr <sub>4</sub>	VBr <sub>4</sub> NbBr <sub>4</sub> TaBr <sub>4</sub>	MoBr <sub>4</sub>		ReBr <sub>4</sub>	OsBr <sub>4</sub>	IrBr <sub>4</sub>	PtBr <sub>4</sub>		
V			NbBr <sub>5</sub> TaBr <sub>5</sub>	WBr <sub>5</sub>	ReBr <sub>5</sub>						
VI				WBr <sub>6</sub>							

Des bromures non-stœchiométriques (par exemple  $MBr_{3\pm x}$ , M: Nb, Ta), complexes (tels que  $Rh^{III}Br_6^{3-}$  ou  $Ir^{IV}Br_6^{2-}$ ) des oxo-bromures, stabilisant des degrés d'oxydation des métaux inaccessibles dans les bromures binaires (tels que  $V^V OBr_3$ ,  $Mo^V OBr_3$ ,  $Mo^{VI} O_2 Br_2$ ) viennent de compléter le tableau ci-dessus.

*Schéma VII.19. Iodures des métaux du bloc *d**

État ox.	Groupe									
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I									CuI AgI AuI	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>
II		TiI <sub>2</sub> ZrI <sub>2</sub>	VI <sub>2</sub> NbI <sub>2</sub>	CrI <sub>2</sub> MoI <sub>2</sub>	MnI <sub>2</sub> ReI <sub>2</sub>	FeI <sub>2</sub> OsI <sub>2</sub>	CoI <sub>2</sub>	NiI <sub>2</sub> PdI <sub>2</sub> PtI <sub>2</sub>		ZnI <sub>2</sub> CdI <sub>2</sub> HgI <sub>2</sub>
III	ScI <sub>3</sub> YI <sub>3</sub> LaI <sub>3</sub>	TiI <sub>3</sub> ZrI <sub>3</sub> HfI <sub>3</sub>	VI <sub>3</sub> NbI <sub>3</sub>	CrI <sub>3</sub> MoI <sub>3</sub> WI <sub>3</sub>	ReI <sub>3</sub>	RuI <sub>3</sub>	RhI <sub>3</sub> IrI <sub>3</sub>		AuI <sub>3</sub>	
IV		TiI <sub>4</sub> ZrI <sub>4</sub> HfI <sub>4</sub>	NbI <sub>4</sub> TaI <sub>4</sub>	WI <sub>4</sub>	ReI <sub>4</sub>		IrI <sub>4</sub>	PtI <sub>4</sub>		
V			NbI <sub>5</sub> TaI <sub>5</sub>							

Les catégories supplémentaires mentionnées dans le cas des autres halogénures sont présentes dans le cas des iodures aussi, avec l'observation que les iodures complexes sont beaucoup plus rares.

## Catégories, propriétés

### Halogénures $M^I X$ ( $M_2 X_2$ ) et dérivés

Les halogénures correspondant à l'état d'oxydation **+I** des métaux sont présentés dans le schéma VII.20.

#### Schéma VII.20.

Halogénures des métaux *d* à l'état d'oxydation **+I**

Catégories	Structure à l'état solide (coordination)
$CuX$ (X: F - I)	Cubique (blende, 4:4)
$AgF$ , $AgCl$ , $AgBr$ , $\alpha$ - $AgI$	Cubique ( $NaCl$ , 6:6)
$\beta$ - $AgI$	Hexagonale (wurtzite, 4:4)
$AuX$ (X: Cl - I)	Poudres
$Hg_2F_2$	Cubique
$Hg_2X_2$ (X: Cl, Br, I)	Tétragone

#### *Propriétés:*

- Halogénures de  $Cu^I$

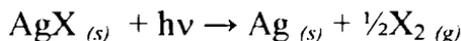
- Tous sont solides à température ordinaire. Exceptant le fluorure (rouge), les autres mono-halogénures du cuivre forment des cristaux blancs.

- À l'état gazeux, tous forment des dimères.

- Tous sont presque insolubles en eau, solubles en acides, ammoniacal aqueux, solutions aqueuses des sels d'ammonium et solutions aqueuses de cyanures alcalines, formant des complexes solubles linéaires, tels que  $[Cu(NH_3)_2]^+$  et  $[CuX_2]^-$  (X: ions halogénure ou cyanure).

- Halogénures de Ag<sup>I</sup>

- Exceptant AgCl (solide blanc) les autres sont des solides jaunes.
- AgF est facilement soluble en eau et déliquescent.
- Le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent (I) sont insolubles en eau et peu solubles en acides minéraux, solubles en ammoniacque aqueux (formant des complexes linéaires [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) et en solutions aqueuses d'halogénures ou cyanures alcalines, avec formation d'espèces [AgX<sub>2</sub>]<sup>-</sup> et, respectivement, [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.
- Ces composés sont photo-sensibles (propriété appliquée dans la technique photographique):



- Halogénures de Au<sup>I</sup>

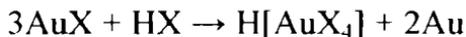
- Tous sont des poudres jaunes, pratiquement insolubles en eau.
- En eau, alcool et éther, ils subissent disproportion:



- Au chauffage à 100 - 212<sup>0</sup>C ils sont décomposés en éléments:



- Ils sont solubles en hydracides et en solutions aqueuses des halogénures alcalines, subissant simultanément disproportion:



- Halogénures de Hg<sup>I</sup> (Hg<sub>2</sub>X<sub>2</sub>)

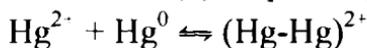
- Ces composés sont des solides jaunes (X; F, I) ou blancs (X: Cl, Br), contenant des espèces [Hg<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, où deux atomes de mercure (I) sont liés par une liaison covalente.

- Le fluorure est ionique. Les réseaux de chlorure, bromure et iodure contiennent des molécules linéaires X-Hg-Hg-X interconnectées; chaque atome de mercure a un environnement octaédrique déformé (les atomes d'halogène supplémentaires provenant des molécules Hg<sub>2</sub>X<sub>2</sub> voisines).

- Sous l'action de la lumière et / ou au chauffage, les halogénures de mercure (I) subissent disproportion:



- Le fluorure est le seul qui fond (à 570°C), les autres subliment: à 140°C (Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub>), 345°C (Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>) et 400°C (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).
- Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub> est soluble en eau froide, la dissolution se produisant avec décomposition à Hg<sub>2</sub>O.
- Les autres halogénures sont peu solubles en eau, alcool et éther.
- La stabilisation des espèces formées en solution aqueuse est possible en présence de mercure (0), à pH ≈ 2,5:



### Halogénures M<sup>n</sup>X<sub>2</sub> et dérivés

Les halogénures du type MX<sub>2</sub> sont beaucoup plus nombreux, étant représentés pour la majorité des métaux des groupes 4 - 12.

#### Généralement:

- Par comparaison avec les halogénures des métaux 3d, les halogénures MX<sub>2</sub> des métaux des séries 4d, 5d sont significativement différents.
- Le fluorure MF<sub>2</sub> d'un métal particulier diffère généralement des autres halogénures MX<sub>2</sub>.
- Les fluorures MF<sub>2</sub> des métaux 4d, 5d sont plutôt rares.
- Les fluorures existants sont généralement ioniques, avec des réseaux des types CaF<sub>2</sub>, (8:4) ou TiO<sub>2</sub> (6:3).
- Les halogénures MX<sub>2</sub> (Cl, Br, I) des métaux 3d avec des réseaux tridimensionnels réguliers (ioniques) sont peu nombreux; les réseaux de la majorité de ces composés sont en couches, des types CdI<sub>2</sub> ou CdCl<sub>2</sub> (nombres de coordination 6:3).
- Les halogénures MX<sub>2</sub> des métaux 4d, 5d (exceptant quelques fluorures) ont des structures en couches, en chaînes ou du type cluster.

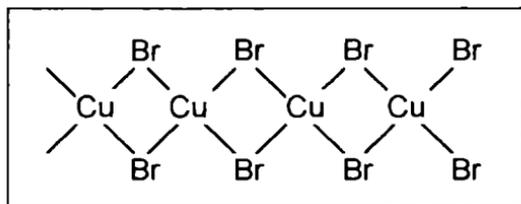
Halogénures  $\text{MX}_2$  des métaux de la série 3d*Schéma VII.21.* Halogénures  $\text{MX}_2$  des métaux de la série 3d

$\text{MX}_2$	Réseau, couleur	$T_F^*$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\text{MX}_2$	Réseau, couleur	$T_F^*$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>TiF<sub>2</sub></b>	Poudre, noir	1277	<b>TiBr<sub>2</sub></b>	Poudre, noir	627
<b>VF<sub>2</sub></b>	TiO <sub>2</sub> , violet	1127	<b>VBr<sub>2</sub></b>	Hexagonal, jaune	827
<b>CrF<sub>2</sub></b>	TiO <sub>2</sub> , vert	1102	<b>CrBr<sub>2</sub></b>	Hexagonal, blanc	842
<b>MnF<sub>2</sub></b>	TiO <sub>2</sub> , rouge	856	<b>MnBr<sub>2</sub></b>	CdI <sub>2</sub> , rose	698
<b>FeF<sub>2</sub></b>	TiO <sub>2</sub> , blanc	1000	<b>FeBr<sub>2</sub></b>	CdI <sub>2</sub> , jaune	670
<b>CoF<sub>2</sub></b>	TiO <sub>2</sub> , rose foncé		<b>CoBr<sub>2</sub></b>	CdI <sub>2</sub> , vert	
<b>NiF<sub>2</sub></b>	TiO <sub>2</sub> , vert		<b>NiBr<sub>2</sub></b>	CdCl <sub>2</sub> , jaune	1001
<b>CuF<sub>2</sub></b>	CaF <sub>2</sub> , bleu		<b>CuBr<sub>2</sub></b>	Chaînes**, noir	498
<b>ZnF<sub>2</sub></b>	TiO <sub>2</sub> *, incolore	872	<b>ZnBr<sub>2</sub></b>	CdCl <sub>2</sub> , blanc	394
<b>TiCl<sub>2</sub></b>	CdI <sub>2</sub> , brun foncé	677	<b>TiI<sub>2</sub></b>	Lamellaire, noir	627
<b>VCl<sub>2</sub></b>	CdI <sub>2</sub> , vert	1000	<b>VI<sub>2</sub></b>	Hexagonal, violet	770 <sup>s</sup>
<b>CrCl<sub>2</sub></b>	CdCl <sub>2</sub> , blanc	824	<b>CrI<sub>2</sub></b>	Aciculaire, jaune	793
<b>MnCl<sub>2</sub></b>	CdCl <sub>2</sub> , rose	650	<b>MnI<sub>2</sub></b>	CdCl <sub>2</sub> , rose	
<b>FeCl<sub>2</sub></b>	CdCl <sub>2</sub> , blanc	670	<b>FeI<sub>2</sub></b>	CdI <sub>2</sub> , jaune	592
<b>CoCl<sub>2</sub></b>	CdCl <sub>2</sub> , bleu	1049	<b>CoI<sub>2</sub></b>	CdI <sub>2</sub> , jaune	
<b>NiCl<sub>2</sub></b>	CdCl <sub>2</sub> , jaune	1001	<b>NiI<sub>2</sub></b>	CdCl <sub>2</sub> , noir	797
<b>CuCl<sub>2</sub></b>	Monoclinique, brun	498	-		
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	CdCl <sub>2</sub> , blanc	262	<b>ZnI<sub>2</sub></b>	CdI <sub>2</sub> , blanc	446

\*: Température de fusion

\*\*: Polymorphe, les autres structures: monoclinique et triclinique

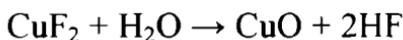
\*\*\*: Voir figure VII.20



*Figure VII.20.*  
Structure en chaînes  
de  $\text{CuBr}_2$

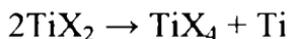
### Propriétés:

- Les fluorures sont thermiquement stables, avec des points de fusion élevés, presque insolubles en eau; certains subissent hydrolyse avec transformation, au chauffage, en oxo-fluorures ( $\text{MnF}_2 \rightarrow \text{MnOF}$ ) ou oxydes ( $\text{CuF}_2 \rightarrow \text{CuO}$ ):



- $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  et  $\text{Vl}_2$  subliment;  $\text{FeBr}_2$ ,  $\text{CoBr}_2$ ,  $\text{MnI}_2$  et  $\text{CoI}_2$ , moins stables thermiquement, se décomposent.

- Au chauffage, les halogénures de titane (II) subissent disproportion:



- Les halogénures  $\text{TiX}_2$  et  $\text{VX}_2$  sont redox instables (réducteurs); sont oxydés en air et en eau:



- Les halogénures supérieurs (chlorures, bromures, iodures) des métaux 3d sont plus solubles en eau ou alcool que les fluorures correspondants.

- Les chlorures ( $\text{MCl}_2$ ) de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, les bromures ( $\text{MBr}_2$ ) de Mn, Ni, Cu, Zn et les iodures ( $\text{MI}_2$ ) de Ti, Mn et Zn sont *déliquescents*;  $\text{CuCl}_2$  et  $\text{CrI}_2$  sont *hygroscopiques*.

- Les halogénures des métaux situés vers le fin de la série 3d subissent, en temps, une hydrolyse acide, suivie éventuellement d'oxydation; ainsi, les solutions aqueuses des halogénures de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Co}^{\text{II}}$  déposent en temps des oxydes hydratés  $\text{M}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})$ .

- Des solutions aqueuses contenant les ions  $\text{M}^{2+}$  et halogénure cristallise un variété d'**hydrates** (voir schéma VII.21):

Schéma VII.21.

## Hydrates de certains halogénures 3d

Hydrate $\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$n$	Hydrate $\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$n$
$\text{MnF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4	$\text{NiF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4, 3, 2
$\text{MnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	6, 4, 2	$\text{NiCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	6, 4, 2
$\text{MnBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	6, 4, 2	$\text{NiBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	6, 4
$\text{MnI}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	8, 6, 4, 2, 1	$\text{NiI}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	6, 4
$\text{FeF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	8, 4	$\text{CuF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2
$\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	6, 4, 2, 1	$\text{CuCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4, 3, 2, 1
$\text{FeBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	9, 6, 4, 2	$\text{CuBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2
$\text{FeI}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	9, 6, 4, 2		
$\text{CoF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4, 3, 2	$\text{ZnF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4
$\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	6, 4, 2, 1	$\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4, 3
$\text{CoBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	6, 4, 2, 1	$\text{ZnBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3, 2
$\text{CoI}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	9, 6, 4, 2	$\text{ZnI}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4, 2

Certains de ces hydrates doivent être formulés comme composés complexes, par exemple  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{X}_2$  ou  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_2$ .

- Certains des halogénures  $\text{MX}_2$  des métaux 3d, forment, en ammoniacque aqueux, des amines complexes ou des aqua-amines complexes, telles que  $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$  (Fe, Co, Ni, Zn),  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$  (Cu, Zn),  $[\text{M}(\text{NH}_3)_2]\text{X}_2$  (Zn),  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_2$  (Fe, Co, Ni) etc.

- Avec les hydracides correspondants, certains des halogénures  $\text{MX}_2$  des métaux 3d forment des halogénures complexes (par exemple  $[\text{FeCl}_6]^{4-}$ ,  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{NiX}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  etc).

Halogénures  $\text{MX}_2$  des métaux des séries *4d*, *5d*Schéma VII.22.Halogénures  $\text{MX}_2$  (stœchiométriques ou non) des métaux *4d*, *5d*

Gr. 4	Gr. 5	Gr. 6	Gr. 7	Gr. 8	Gr. 9	Gr. 10	Gr. 11	Gr. 12
$\text{ZrX}_2$ (Cl - I)	$\text{NbX}_2$ (Br, I)	$\text{MoX}_2$ (Cl - I)		$\text{RuCl}_2$		$\text{PdX}_2$ (F - I)	$\text{AgF}_2$	$\text{CdX}_2$ (F - I)
	$\text{NbF}_{2.5}$ $\text{NbCl}_{2.33}$							
		$\text{WX}_2$ (Cl - I)	$\text{ReF}_2$ $\text{ReI}_2$	$\text{OsX}_2$ (Cl - I)		$\text{PtX}_2$ (Cl - I)		$\text{HgX}_2$ (F - I)
$\text{HfCl}_{2.5}$	$\text{TaX}_{2.33}$ (Br - I) $\text{TaX}_{2.5}$ (Cl - I)							

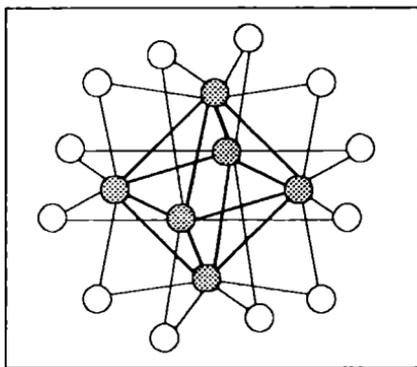
**Structures:**

- Hf, Ta, Tc ne forment aucun halogénure  $\text{MX}_2$  stœchiométrique; Tantale forme des halogénures non-stœchiométriques  $\text{TaX}_{2.5}$  (X: Cl, Br, I), avec des structures du type *cluster*.
- Les rares fluorures  $\text{MF}_2$  des métaux *4d*, *5d* cristallisent généralement avec les réseaux du rutile ( $\text{ReF}_2$ ,  $\text{PdF}_2$ ) ou de fluorite ( $\text{CdF}_2$ ,  $\text{HgF}_2$ ). Niobium forme un fluorure non-stœchiométrique,  $\text{NbF}_{2.5}$ , avec une structure du type *cluster*.
- Les halogénures stœchiométriques  $\text{MX}_2$  (X: Cl, Br, I) ont fréquemment des *structures en couches*. Par exemple:
  - $\text{CdCl}_2$  et  $\text{CdI}_2$  représentent des prototypes pour les réseaux en couches;  $\text{CdBr}_2$  cristallise avec le réseau du  $\text{CdCl}_2$ .
  - $\text{HgCl}_2$  est *moléculaire*,  $\text{HgBr}_2$  a un réseau du type  $\text{CdCl}_2$  déformé; dans le réseau (*en couches*) de  $\text{HgI}_2$ , chaque atome de mercure est entouré de quatre atomes d'iode.

• Un nombre important d'halogénures stœchiométriques  $\text{MX}_2$  (X: Cl, Br, I) et tous les halogénures non-stœchiométriques adoptent des structures du type *cluster*:

► Les halogénures non-stœchiométriques  $\text{MX}_{2,33}$  et  $\text{MX}_{2,5}$  de **niobium** et **tantale** sont mieux représentés comme  $\text{M}_6\text{X}_{14}$ , respectivement  $\text{M}_6\text{X}_{15}$ ; leurs structures 3D (étendues) contiennent des ions octaédriques  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$  (figure VII.21).

*Figure VII.21.*  
Unités  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$  dans les  
halogénures de  $\text{Nb}^{\text{II}}$  et  $\text{Ta}^{\text{II}}$   
(●: M; ○: Br, I)

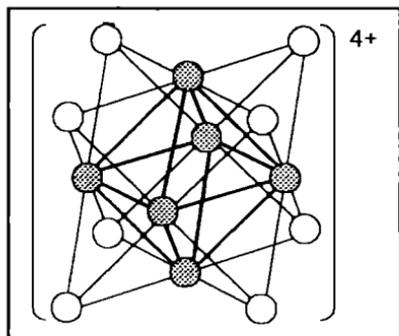


Chaque unité  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$  possède 40 électrons de valence [(5·6 (des atomes métalliques) + 12·1 (des halogènes) - 2 (la charge)]; douze paires (24 électrons) sont impliquées dans les liaisons **M-X** localisées, laissant 16 électrons pour des liaisons **M-M**, réparties au long des douze arêtes de l'octaèdre, conduisant ainsi à un ordre de liaison de  $\frac{2}{3}$  (8/12) pour chaque liaison M-M.

Les unités  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$  sont assemblées dans le réseau 3D par les anions halogénure restants, fonctionnant comme ponts; par suite:

- Les halogénures  $\text{M}_6\text{X}_{14}$  peuvent être formulés  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]\text{X}_{4,2}$ , chaque cluster  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$  étant associé à quatre ponts  $\text{X}^-$ .
  - Les halogénures  $\text{M}_6\text{X}_{15}$  ( $\text{MX}_{2,5}$ ) correspondent à une distribution  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]\text{X}_{6,2}$ , un cluster  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$  est connecté dans le réseau par six ponts  $\text{X}^-$ .
- Les halogénures non-stœchiométriques  $\text{NbCl}_{2,33}$  ( $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ ) ont des structures *en couches* (2D); à l'intérieur d'une couche, les unités  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}$  sont interconnectées par  $4\text{X}^-$  (restants) / unité.

► Les halogénures stœchiométriques de **molybdène** et **tungstène** sont, en fait, des hexamères,  $M_6X_{12}$  (X: Cl, Br, I), construits d'unités  $[M_6X_8]^{4+}$  (voir figure VII.22).



*Figure VII.22.*

Unités  $[M_6X_8]^{4+}$  dans les halogénures  $MX_2$  ( $M_6X_{12}$ ) de Mo et W

(●: M; ○: Cl, Br, I)

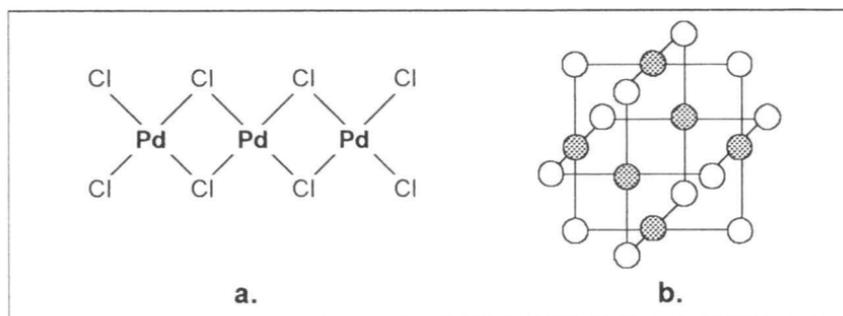
Ces halogénures sont *diamagnétiques*, indiquant l'implication des liaisons métal-métal dans l'assemblage des octaèdres  $M_6X_8$ .

Les 40 électrons de valence  $[6 \cdot 6 (M) + 8 \cdot 1 (X) - 4 (\text{charge})]$  sont répartis entre huit liaisons M-X localisées (16 électrons) et les douze liaisons M-M ( $40 - 16 = 24$  électrons, 12 liaisons); par suite, les douze liaisons M-M (orientées au long des arêtes de l'octaèdre), ayant, chacune, un ordre de liaison  $24/12 = 2$ , peuvent être considérées des liaisons  $\sigma$ .

La formule d'ensemble de ces halogénures,  $[M_6X_8]X_2X_{4,2}$ , met en évidence la manière de connexion des unités  $[M_6X_8]^{4+}$  dans la structure: 4 atomes d'halogène / unité ( $X_{4,2}$ ) font la connexion entre deux unités  $[M_6X_8]^{4+}$  et 2 atomes d'halogène / unité ( $X_2$ ) sont terminaux (pas partagés avec d'autres unités  $[M_6X_8]^{4+}$ ).

- Certains halogénures de **palladium** et de **platine** ont aussi des structures polymères;  $PdCl_2$  est dimorphe;  $\alpha$ - $PdCl_2$  a une structure en chaînes,  $\beta$ - $PdCl_2$  (similairement à  $PtCl_2$ ) est un hexamère,  $M_6Cl_{12}$ , avec structure du type *cage* (figure VII.23).

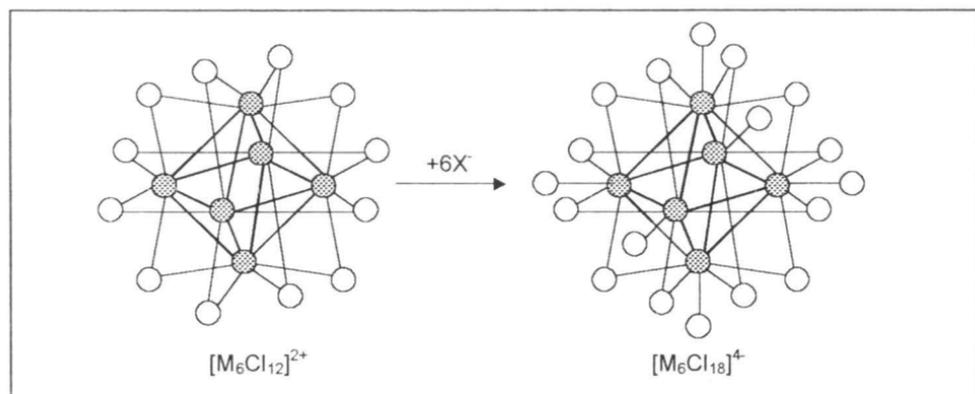
Remarquons que, exceptant  $PdF_2$ , dans les structures des halogénures  $MX_2$ ,  $Pd^{II}$  et  $Pt^{II}$  présentent une coordination plane-carrée, réalisée par polymérisation.



*Figure VII.23.* a:  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub>; b: [M<sub>6</sub>X<sub>12</sub>]; ●: M (Pd, Pt); ○: Cl

### Propriétés:

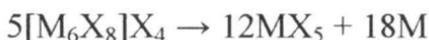
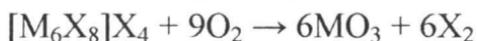
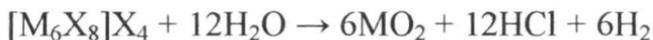
- Les halogénures stœchiométriques **MX<sub>2</sub>** des métaux appartenant aux groupes **4, 5, 7, 8** sont, en général, peu stables thermiquement, peu solubles en eau et réducteurs.
- Les clusters M<sub>6</sub>X<sub>14</sub> et M<sub>6</sub>X<sub>15</sub> de **niobium** et **tantale** ont des solubilités en eau différentes (Ta<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub> est soluble à froid, Nb<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub> à chaud), sont généralement solubles en acides dilués, formant des unités cluster discrètes, telle que [M<sub>6</sub>X<sub>18</sub>]<sup>4+</sup> (figure VII.24); les mêmes espèces sont produites à la réaction avec KCl.



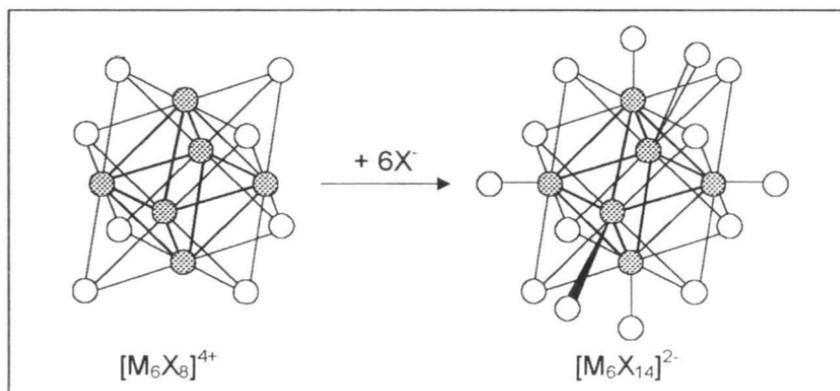
*Figure VII.24.*

Formation des clusters anioniques [M<sub>6</sub>X<sub>18</sub>]<sup>4+</sup> (Nb, Ta)

• Les halogénures  $\text{Mo}_6\text{X}_{12}$  et  $\text{W}_6\text{X}_{12}$  sont aussi peu solubles en eau à température ambiante; au chauffage, ils *réduisent* l'eau; ils sont solubles, sans réduction, en solutions alcalines. À l'air, ils sont oxydés en oxydes  $\text{MO}_3$  et halogènes; au chauffage, ils subissent disproportion:



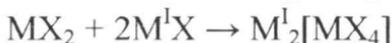
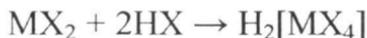
En présence d'halogénures  $\text{X}^-$  ou hydracides  $\text{HX}$  dilués, ces halogénures produisent des espèces anioniques diamagnétiques  $[\text{M}_6\text{X}_{14}]^{2-}$  (figure VII.25), présentes en plusieurs sels.



*Figure VII.25.*

Formation des clusters anioniques  $[\text{M}_6\text{X}_{14}]^{2-}$  (Mo, W)

► Les halogénures  $\text{MX}_2$  de **Ru**, **Os**, **Pd**, **Pt** (X: Cl - I) sont insolubles en eau (exceptant  $\text{PdCl}_2$ ) et thermiquement instables, se décomposant en éléments; ils sont solubles en hydracides, solutions d'halogénures alcalins et d'ammonium, formant des complexes:



► Les halogénures  $\text{MX}_2$  de **Cd** et **Hg**, en circonstances similaires, forment aussi des espèces complexes, telles que:

- $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$ ,
- $\text{M}^I[\text{HgX}_3]$ ,  $\text{M}^I[\text{CdX}_3]$ ,
- $\text{M}^I_2[\text{CdX}_4]$ ,  $\text{M}^I_2[\text{HgX}_4]$ ,  $\text{M}^I_2[\text{CdX}_4]$  etc.

### Halogénures $\text{M}^{III}\text{X}_3$ et dérivés

#### Schéma VII.23.

Halogénures  $\text{MX}_3$  des métaux du bloc d

Gr. 3	Gr. 4	Gr. 5	Gr. 6	Gr. 7	Gr. 8	Gr. 9	Gr. 10	Gr. 11
<b>ScX<sub>3</sub></b> (F - I)	<b>TiX<sub>3</sub></b> (F - I)	<b>VX<sub>3</sub></b> (F - I)	<b>CrX<sub>3</sub></b> (F - I)	<b>MnX<sub>3</sub></b> (F, Cl)	<b>FeX<sub>3</sub></b> (F - I)	<b>CoX<sub>3</sub></b> (F, Cl)		
<b>Y X<sub>3</sub></b> (F - I)	<b>ZrX<sub>3</sub></b> (F - I)	<b>NbF<sub>3</sub></b>  <b>NbX<sub>3+x</sub></b> (Cl, Br)	<b>MoX<sub>3</sub></b> (F - Br)		<b>RuX<sub>3</sub></b> (F - I)	<b>RhX<sub>3</sub></b> (F - I)	<b>PdF<sub>3</sub></b>	
<b>La X<sub>3</sub></b> (F - I)	<b>HfX<sub>3+x</sub></b>	<b>TaX<sub>3+x</sub></b> (Cl, Br)		<b>ReF<sub>3</sub></b>  <b>(ReX<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (Cl - I)	<b>OsCl<sub>3</sub></b>	<b>IrX<sub>3</sub></b> (F - I)	<b>PtX<sub>3</sub></b> (F, Cl)	<b>AuX<sub>3</sub></b> (F - I)

#### Remarques:

► Les métaux formant tous les halogénures  $\text{MX}_3$  (X: F, Cl, Br, I) sont **Sc, Y, La, Ti, Zr, V, Cr, Fe, Ru, Rh, Ir** et **Au**.

► **Hf, Ta, W, Tc, Ni, Cu, Ag** ne forment pas du tout des halogénures  $\text{MX}_3$ ; *hafnium* et *tantale* forment des halogénures non-stœchiométriques  $\text{MX}_{3+x}$ ; tungstène forme seulement un fluorure complexe  $\text{WF}_4^-$  et des clusters anioniques du type  $[\text{W}_2\text{X}_9]^{2-}$ .

### Structures:

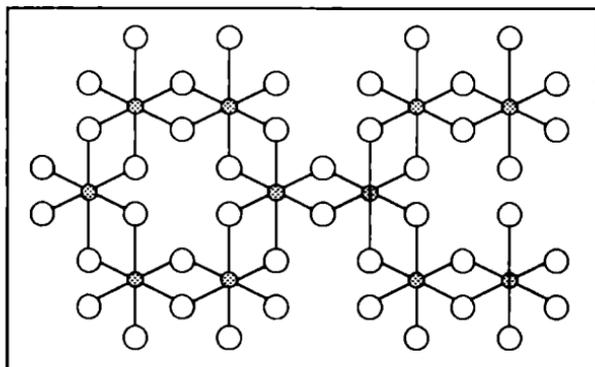
**Fluorures:** Les réseaux 3D réguliers compacts purs (*ccp* ou *hcp*) sont moins présents, même pour les fluorures. Ainsi:

- **ScF<sub>3</sub>, NbF<sub>3</sub>, TaF<sub>3</sub> et MoF<sub>3</sub>** ont le réseau *cubique* du ReO<sub>3</sub>.
- **PdF<sub>3</sub>, RhF<sub>3</sub> et IrF<sub>3</sub>** sont les seuls halogénures MX<sub>3</sub> avec des réseaux *hexagonaux compacts*.
- Les réseaux de la majorité des fluorures MF<sub>3</sub> (M: **Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ru, Co**) ont comme unité structurale des octaèdres MF<sub>6</sub>, assemblés (par tous les sommets) dans un arrangement *intermédiaire*, entre hexagonal compact et cubique compact.
- Dans les réseaux de LaF<sub>3</sub> et YF<sub>3</sub>, le *nombre de coordination* des centres métalliques est *supérieur à six*.

### Chlorures, bromures, iodures

- Les halogénures stœchiométriques MX<sub>3</sub> ont des réseaux en couches, en chaînes ou même moléculaires. Par exemple:
  - **ScCl<sub>3</sub>, α-TiCl<sub>3</sub>, VCl<sub>3</sub>, CrBr<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> et FeBr<sub>3</sub>** ont des réseaux en couches, des types CrCl<sub>3</sub> (cubique) ou BiI<sub>3</sub> (hexagonal); dans les deux types réticulaires, la géométrie d'environnement des centres métalliques est octaédrique déformée.

Le réseau en couches de **CrCl<sub>3</sub>** est similaire au réseau de CdCl<sub>2</sub>, (arrangement cubique compact des anions chlorure, 1/3 des sites octaédriques étant occupés par le chrome, voir figure VII.26).



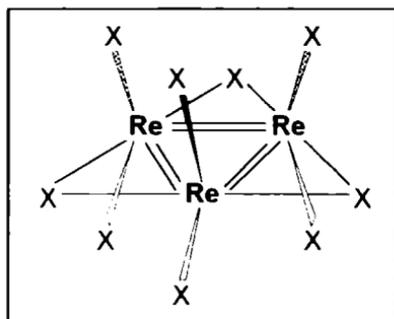
*Figure VII.26.*  
Structure  
(en couches) de  
CrCl<sub>3</sub>  
(●: Cr; ○: Cl)

- $\beta\text{-TiCl}_3$  a une structure en chaînes (1D), formée d'octaèdres  $\text{TiCl}_6$  connectés par sommets communs.
- Les halogénures  $\text{ReX}_3$  (X: Cl, Br, I) sont des clusters trimères  $\text{Re}_3\text{X}_9$  (figure VII.27).

Les six atomes terminaux d'halogène sont situés au-dessus et au-dessous du plan délimité par les trois atomes  $\text{Re}^{\text{III}}$  et les trois atomes d'halogène en pont; la distance Re-Re (248 pm) correspond à une liaison double; étant donnée la stabilité de ces trimères, conservés dans les dérivés qu'ils forment, ils sont usuellement désignés  $\{\text{Re}_3\}^{9+}$ .

*Figure VII.27*

Halogénures trimères  $\text{ReX}_3$   
(X: Cl, Br, I)



L'assemblage des trimères  $\text{Re}_3\text{X}_9$  à l'état solide est réalisé par des ponts d'halogène:  $\frac{2}{3}$  des halogènes terminaux d'une unité  $\{\text{Re}_3\}^{9+}$  sont impliqués dans des interactions faibles avec des atomes de rhenium appartenant à des molécules adjacentes (ponts  $\text{Re}(\mu\text{-Cl})_2\text{Re}'$ , Re et Re' appartenant à des unités différentes); ainsi, chaque atome Re est associé avec cinq atomes Cl.

Technétium ne forme pas des analogues  $\text{Tc}_3\text{X}_9$ .

- Les halogénures non-stœchiométriques  $\text{MX}_{3,x}$  de **niobium** et de **tantale** (X: Cl, Br) rangent dans l'intervalle de compositions  $\text{MX}_{3,67} - \text{MX}_{3,13}$ ; la phase généralement stable est  $\text{MX}_{2,67}$  ( $\text{M}_3\text{X}_8$ ), avec une structure 2D (du type  $\text{CdI}_2$ ,  $\frac{3}{4}$  des positions des atomes de cadmium étant occupées par des unités  $\text{M}_3$ ).
- Les halogénures  $\text{AuX}_3$  (X: Cl, Br, I) et  $\text{CoCl}_3$  sont moléculaires, les unités structurales étant des dimères  $\text{Au}_2\text{X}_6$ .

**Propriétés:**

➤ Les fluorures, généralement insolubles en eau, ont des points de fusion élevés; leur stabilité est liée à la stabilité de l'état d'oxydation +III du métal respectif.

➤ Les halogénures  $\text{MX}_3$  des métaux du 4-ème groupe sont thermiquement instables: à des températures en général inférieures à  $500^\circ\text{C}$ , ils subissent sublimation ou /et disproportion:



➤  $\text{MnCl}_3$  et  $\text{CoCl}_3$ , très instables, sont décomposés (en  $\text{MCl}_2$ ) à des températures négatives ( $\text{MnCl}_3$ :  $-40^\circ\text{C}$ ,  $\text{CoCl}_3$ :  $-60^\circ\text{C}$ ).

➤ La vaporisation de certaines halogénures  $\text{MX}_3$  (par exemple  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AuX}_3$ ) produit des espèces dimères,  $\text{M}_2\text{X}_6$ .

➤ Les unités du type *cluster* sont généralement très stables; les trimères  $\text{Re}_3\text{X}_9$  (Cl, Br) sont conservés même à l'état gazeux.

➤ Les propriétés magnétiques des composés du type *cluster* sont sous l'influence de l'existence des liaisons métal-métal.

Par exemple, en raison de l'implication de tous les électrons de valence dans des liaisons métal-métal, les halogénures  $\text{M}_6\text{X}_{14}$  de niobium et tantale sont diamagnétiques. Leurs halogénures  $\text{M}_6\text{X}_{15}$  sont paramagnétiques, correspondant à un électron célibataire / atome métallique; les liens M-M, bien que présentes, n'impliquent pas intégralement les électrons de valence des métaux.

➤ Plusieurs halogénures stœchiométriques  $\text{MX}_3$  (X: Cl - I) sont solubles en eau; certains sont hygroscopiques ( $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{ScBr}_3$ ) ou déliquescents ( $\text{YBr}_3$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{VX}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$  et  $\text{RuCl}_3$ ).

➤ Plusieurs halogénures  $\text{MX}_3$  forment des *hydrates*, par exemple:

- $\text{TiX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (X: Cl, Br, I);
- $\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{VX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (X: Cl, Br, I);
- $\text{CrX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (X: F, Cl, Br);
- $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (9, 6, 5, 4, 3),  $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (12, 7, 5, 4),  $\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  etc.

Certains de ces hydrates présentent d'*isomérisation d'hydratation*:

- $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :
  - $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ : violet
  - $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : vert
  - $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : vert foncé
- $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :
  - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ : violet, cristaux monocliniques
  - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : poudre déliquescente verte-pale
  - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : poudre déliquescente verte-foncée

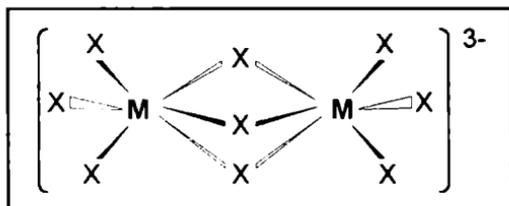
➤ Par différence aux fluorures correspondants, les autres halogénures  $\text{MX}_3$  (exceptant ceux du 3-ème groupe) subissent généralement une *hydrolyse acide* marquée.

### Halogénures complexes des centres métalliques $\text{M}^{\text{III}}$

• La solubilisation des halogénures  $\text{MX}_3$  dans les hydracides correspondants conduit souvent à la formation des halogénures complexes monomères; par exemple:

- $[\text{TiF}_5]^{2-}$ ,  $[\text{TiF}_6]^{3-}$ ;
- $[\text{FeX}_4]$ ,  $[\text{FeX}_6]^{3-}$ , X: F, Cl, Br;
- $[\text{RuX}_4]$ ,  $[\text{RuX}_5]^{2-}$ ,  $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{OsCl}_6]^{3-}$ ;
- $[\text{RhCl}_5]^{2-}$ ,  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ ;
- $[\text{PtCl}_4]$ ,  $[\text{PdCl}_5]^{2-}$  etc.

• *Tungstène* (III) forme exclusivement des halogénures complexes, anioniques,  $[\text{WF}_4]$  et  $[\text{W}_2\text{X}_9]^{3-}$  (X: Cl, Br); les espèces dimères sont formées par le molybdène aussi (figure VII.28).



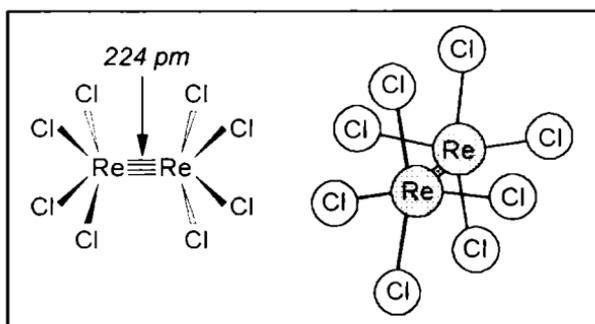
*Figure VII.28.*  
Halogénures complexes  
 $[\text{M}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  (M: Mo, W)

Les propriétés magnétiques des espèces  $[M_2X_9]^{3-}$  indiquent une interaction métal-métal significative.

➤ *Rhénium* (III) forme plusieurs halogénures anioniques polynucléaires, tels que  $[Re_2X_8]^{2-}$ ,  $[Re_3X_{12}]^{3-}$ ,  $[Re_2X_{11}]^{2-}$ ,  $[Re_2X_{10}]^-$ .

- La distance internucléaire et le diamagnétisme des sels (bleues)  $M^I_2Re_2Cl_8$  de l'anion  $[Re_2Cl_8]^{2-}$  (figure VII.29) indiquent une liaison Re-Re quadruple, forçant les deux unités  $ReCl_4$  à une configuration intercalée.

Figure VII.29  
Structure de l'anion  
 $[Re_2Cl_8]^{2-}$



- La disponibilité des atomes de rhénium des molécules trimères  $Re_3Cl_9$  pour l'interaction avec des donneurs d'électrons est à l'origine de l'obtention d'une série de dérivés, produits d'addition dans le plan des atomes de rhénium (figure VII.30).

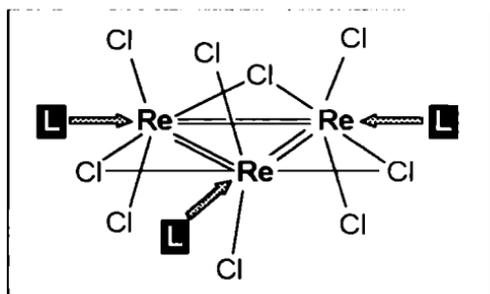


Figure VII.30.  
Addition des ligands  
dans le plan des  
molécules  $Re_3Cl_9$

Des exemples de ce type sont l'aqua complexe neutre  $[Re_3Cl_9(H_2O)_3]$  et les halogénures anioniques  $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ ,  $[Re_3Cl_{10}]^-$ .

## Halogénures $\text{MX}_4$ et dérivés

Les métaux de transition des groupes 4 - 10 forment des halogénures du type  $\text{MX}_4$  (schéma VII.24) et un nombre significatif d'oxo halogénures et de halogénures complexes.

### Halogénures $\text{MX}_4$

*Schéma VII.24.* Halogénures  $\text{MX}_4$  des métaux du bloc d

Gr. 4	Gr. 5	Gr. 6	Gr. 7	Gr. 8	Gr. 9	Gr. 10
$\text{TiX}_4$ (F - I)	$\text{VX}_4$ (F - Br)	$\text{CrF}_4$	$\text{MnX}_4$ (F, Cl)			
$\text{ZrX}_4$ (F - I)	$\text{NbX}_4$ (Cl - I)	$\text{MoX}_4$ (Cl, Br)	$\text{TcCl}_4$	$\text{RuX}_4$ (F, Cl)	$\text{RhF}_4$	$\text{PdF}_4$
$\text{HfX}_4$ (F - I)	$\text{TaX}_4$ (Cl - I)	$\text{WX}_4$ (F, Cl, I)	$\text{ReF}_4$ $\text{Re}_3\text{X}_{12}$ (Cl - I)	$\text{OsX}_4$ (F - Br)	$\text{IrX}_4$ (F - I)	$\text{PtX}_4$ (F - I)

#### Remarques:

- Les métaux formant l'entière catégorie d'halogénures  $\text{MX}_4$  (X: F, Cl, Br, I) sont ceux du 4-ème groupe, **iridium** et **platine**.
- Les tendances des autres métaux des groupes 5 - 10 sont:

#### *Métaux 3d:*

- **Fe**, **Co** et **Ni** ne forment pas tous les halogénures;
- **Cr** forme seulement un fluorure  $\text{CrF}_4$ , très instable;
- **Mn** et **V** ne forment pas des iodures  $\text{MI}_4$ , **Mn** ne forme ni le bromure.

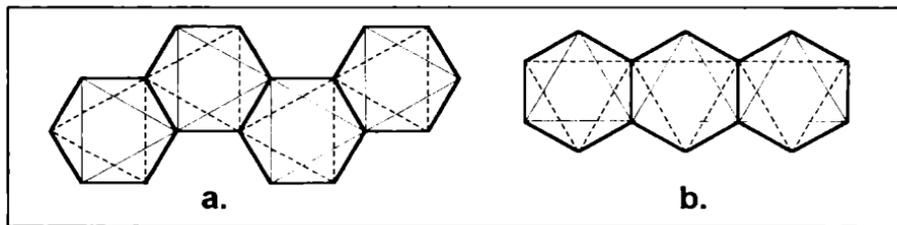
#### *Métaux 4d, 5d:*

- **Tc**, **Rh** et **Pd** forment, chacun, un seul type d'halogénure  $\text{MX}_4$ : **TcCl<sub>4</sub>**, **RhF<sub>4</sub>**, **PfF<sub>4</sub>**.
- Les fluorures  $\text{MF}_4$  sont moins représentés dans les groupes 5 - 7: **Nb**, **Ta**, **Mo** et **Tc** ne forment pas des fluorures  $\text{MF}_4$ .

- Exceptant **Pt** et **Ir**, les métaux *4d* et *5d* des groupes 7 - 10 ne forment pas des iodures  $\text{MI}_4$ .
- Les halogénures lourds (Cl - I) de  $\text{Re}^{\text{IV}}$  sont des composés *tri-nucléaires*,  $(\text{ReX}_4)_3$ .

### Structure des halogénures $\text{MX}_4$

- Halogénures  $\text{MX}_4$  des métaux du 4-ème groupe:
  - Dans les réseaux de  $\text{TiF}_4$  et  $\text{ZrCl}_4$ , le voisinage des centres métalliques est octaédrique; dans le réseau de  $\text{ZrCl}_4$  les octaèdres  $\text{MX}_6$  partageant des arêtes communes forment des chaînes en zigzag (figure VII.31).
  - Dans les réseaux de  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{HfF}_4$  les centres métalliques ont le nombre de coordination 8 (géométrie anti-prisme carrée).
  - Les autres halogénures  $\text{MX}_4$  ont des structures en chaînes ou moléculaires (tétraédriques). Par exemple,  $\text{TiCl}_4$  est tétraédrique, liquide en conditions normales.



*Figure VII.31.*

Assemblage en chaînes (**a**: zigzag, **b**: linéaires) d'octaèdres  $\text{MX}_6$  partageant une arête / octaèdre

- Halogénures  $\text{MX}_4$  des métaux du 5-ème groupe:
  - En conditions normales,  $\text{VF}_4$  est solide, avec un réseau hexagonal,  $\text{VCl}_4$  est liquide et  $\text{CrCl}_4$  est gazeux.
  - $\text{NbF}_4$  est un solide paramagnétique dont la structure, avec symétrie tétragonale (figure VII.32), ne contient pas des liaisons Nb-Nb.

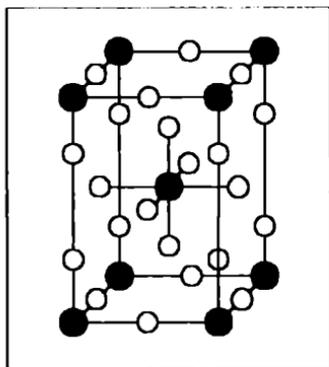


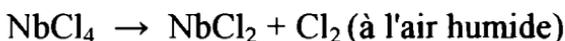
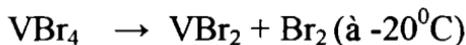
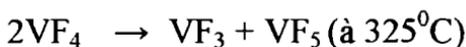
Figure VII.32.  
Structure de  $\text{NbF}_4$   
(Nb: ●; F: ○)

Comme illustré dans la figure VII.32, la structure de  $\text{NbF}_4$  est une combinaison entre un arrangement tétragonal centré d'atomes de niobium et un arrangement à faces centrées d'atomes de fluor, où chaque atome de niobium a un voisinage octaédrique.

- Les structures d'état solide des chlorures, bromures et iodures de **niobium** et **tantale** sont formées de chaînes infinies d'octaèdres  $\text{NbX}_6$  avec des arêtes communes (figure VII.31.b). Le diamagnétisme des composés indique l'existence des interactions M-M faibles. L'état gazeux est formé de molécules tétraédriques.
- $\text{MoCl}_4$ , diamagnétique à basse température, est iso-structural avec  $\text{NbCl}_4$  et  $\text{TaCl}_4$  (chaînes d'octaèdres  $\text{MCl}_6$  avec des arêtes communes).
- Halogénures  $\text{MX}_4$  des métaux du 6-ème groupe:
  - Les halogénures  $\text{MX}_4$  de **manganèse** (X: F, Cl) ont des stabilités thermiques faibles. Le fluorure existe seulement en solution.
  - **Technétium**, à l'état d'oxydation IV forme seulement le chlorure,  $\text{TcCl}_4$ , polymère avec des atomes Cl en pont et les centres  $\text{Tc}^{\text{IV}}$  dans un environnement octaédrique.
  - $\text{ReCl}_4$  est dimorphe:  $\alpha\text{-ReCl}_4$  est un trimère ( $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}$ ), avec une structure similaire à  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$ ;  $\beta\text{-ReCl}_4$  est formé de chaînes en zigzag d'octaèdres  $\text{ReCl}_6$  ayant des faces communes, avec des interactions Re-Re fortes.

### Propriétés des halogénures $MX_4$

• Les halogénures  $MX_4$  les plus *stables thermiquement* sont ceux des métaux du 4-ème groupe, de osmium, iridium et platine, exceptant  $IrF_4$ . Les halogénures des autres métaux subissent décomposition ou disproportion avant la fusion; par exemple:



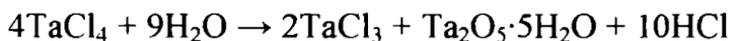
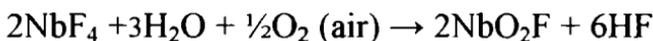
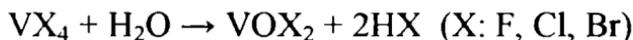
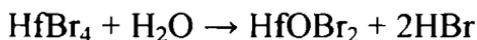
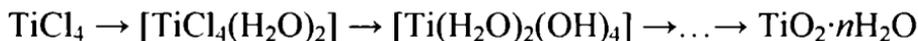
• Les halogénures  $MX_4$  sont fréquemment *hygroscopiques* (par exemple  $ZrBr_4$ ,  $VF_4$ ,  $WF_4$ ,  $ReI_4$ ,  $TcCl_4$ ,  $RuCl_4$ ,  $IrCl_4$ ,  $IrBr_4$ ,  $PtCl_4$ ) ou *déliquescents* ( $TiBr_4$ ,  $CrF_4$ ,  $MoCl_4$ ,  $MoBr_4$ ,  $WCl_4$ ,  $PtF_4$ ,  $IrBr_4$ ).

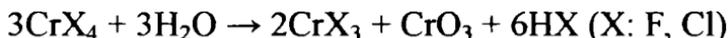
• Les *hydrates* des halogénures  $MX_4$  sont peu nombreux, par exemple  $TiF_4 \cdot 2H_2O$ ,  $ZrF_4 \cdot H_2O$ ,  $MF_4 \cdot 3H_2O$  (Zr, Hf).

•  $ZrF_4 \cdot 3H_2O$  est bi-nucléaire, avec deux atomes de fluor en pont,  $[(H_2O)_3F_3Zr(\mu-F)_2ZrF_3(H_2O)_3]$ ; le voisinage des atomes de zirconium est dodécaédrique (nombre de coordination 8).

•  $HfF_4 \cdot 3H_2O$  a une structure en chaînes, formée (par atomes de fluor en pont) d'anti-prismes  $[HfF_8]$ .

• Les halogénures  $MX_4$  sont plus affectés par l'hydrolyse que les halogénures inférieurs; par exemple:





## Oxo-halogénures ( $\text{MOX}_2$ )

On a justement observé que l'hydrolyse des certains halogénures  $\text{MX}_4$  produit des oxo-halogénures  $\text{MOX}_2$ ; ces composés peuvent résulter au cours des autres processus, tels que:

- dissolution des halogénures  $\text{MX}_4$  en acides  $\text{HX}$  concentrés;
- dissolution des oxydes hydratés  $\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  en acides  $\text{HX}$ ;
- réduction des oxo-halogénures  $\text{MOX}_3$  correspondants.

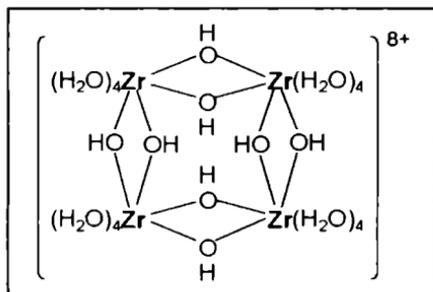
Des métaux formant cette catégorie d'halogénures sont les suivants:

- **Zirconium et hafnium:**  $\text{MOX}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (X: Cl, Br)

Toujours hydratés, ces oxo-halogénures sont tétramères cycliques  $[\text{M}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_4\text{X}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , avec deux ponts OH / atome Zr, dans une un environnement d'anti-prisme carrée (figure VII.33).

*Figure VII.33.*

Structure de l'ion tétramère  
 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$



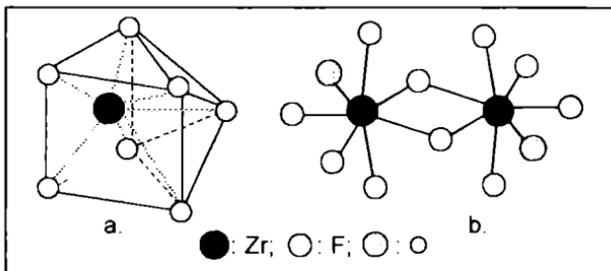
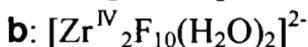
- Métaux du 5-ème groupe:  $\text{VOX}_2$  (F - Br);  $\text{NbOX}_2$  (Cl - I);  $\text{TaOCl}_2$ 
  - Les composés  $\text{VOX}_2$  sont probablement *monomères*, avec des liaisons V-O covalentes.
  - $\text{NbOCl}_2$  et  $\text{TaOCl}_2$ , diamagnétiques, ont des structures *en couches*, formées d'octaèdres  $\text{MO}_2\text{Cl}_4$  avec des arêtes communes (ponts d'atomes Cl situés dans le plan équatorial des octaèdres) et des interactions M-M.  $\text{NbOBr}_2$  a une structure similaire.
- **Tungstène** forme des oxo-halogénures du type  $\text{WOX}_2$  (F - Br).

## Halogénures complexes

Schéma VII.25.Catégories d'halogénures complexes des métaux *d* à l'état +IV

Catégories	Exemples
$[MX_6]^{2-}$	<p><b>X:</b> F, <b>M:</b> Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mo, W, Mn, Re, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt</p> <p><b>X:</b> Cl, <b>M:</b> Ti, Zr, Hf, V, Mo, Mn, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt</p> <p><b>X:</b> Br, <b>M:</b> Ti, Zr, Hf, Re, Ru, Os</p> <p><b>X:</b> Br, <b>M:</b> Re</p>
$[MF_7]^{3-}$	<b>M:</b> Zr, Hf
$[MX_5(OH)]^{2-}$	$[ReX_5(OH)]^{2-}$ ( <b>X:</b> Cl - I), $[MCl_5(OH)]^{2-}$ ( <b>M:</b> Ru, Os)
$[MX_5(H_2O)]$	$[IrCl_5(H_2O)]$

- Dans la majorité de ces composés les centres métalliques  $M^{IV}$  ont un environnement octaédrique, plus ou moins déformé.
- Dans certains composés de zirconium (IV) et hafnium (IV) le nombre de coordination des métaux est 7, par exemple:
  - $[ZrF_7]^{3-}$ ,  $[HfF_7]^{3-}$  (géométrie *prisme trigonale mono capée* du voisinage des atomes métalliques, figure VII.34.a);
  - $[Zr_2F_{10}(H_2O)_2]^{2-}$  et  $([Zr_2F_8(\mu-F)_2(H_2O)_2]^{2-}$  (figure VII.34.b): voisinage bi-pyramide pentagonale de chaque centre  $Zr^{IV}$ .

Figure VII.34.

## Halogénures $\text{MX}_5$ et dérivés

### Halogénures $\text{MX}_5$

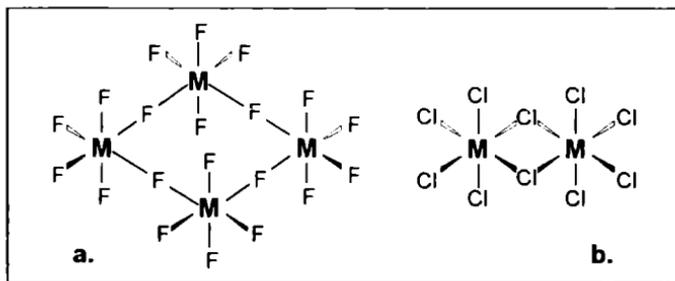
Les halogénures  $\text{MX}_5$  sont, dans leur majorité, des fluorures; niobium et tantale sont les seuls métaux du bloc *d* formant l'entière catégorie (X: F, Cl, Br, I), voir schéma VII.26.

*Schéma VII.26.* Halogénures  $\text{MX}_5$  des métaux du bloc *d*

Groupe 5	Groupe 6	Groupe 7	Groupe 8	Groupe 9	Groupe 10
$\text{VF}_5$	$\text{CrF}_5$				
$\text{NbX}_5$ (F - I)	$\text{MoX}_5$ (F, Cl)	$\text{TcF}_5$	$\text{RuF}_5$	$\text{RhF}_5$	
$\text{TaX}_5$ (F - I)	$\text{WX}_5$ (F, Cl, Br)	$\text{ReX}_5$ (F, Cl, Br)	$\text{OsF}_5$	$\text{IrF}_5$	$\text{PtF}_5$

### Structure

• À l'état solide, exceptant les métaux *3d* et le technétium, les fluorures sont des *tétramères*, les atomes de fluor réalisant un voisinage octaédrique des centres métalliques (figure VII.35.a). Ainsi,  $\text{VF}_5$  est formé de chaînes infinies d'unités  $\text{VF}_4\text{F}_{2/2}$ , presque octaédriques.



*Figure VII.35.*

Fluorures  $\text{MF}_5$  tétramères et chlorures  $\text{MCl}_3$  dimères

- Les autres halogénures  $\text{MX}_5$  sont souvent *dimères*, l'environnement des centres métalliques étant toujours octaédrique (figure VII.35.b).
- L'état gazeux est moléculaire (*bi-pyramide trigonale*)

### Propriétés des halogénures $\text{MX}_5$

- Dans leur majorité, ils sont solides à température ordinaire,  $\text{VF}_5$  est liquide (température de fusion:  $19,5^\circ\text{C}$ ).
- Dans leurs majorité, ils sont *hygroscopiques* ( $\text{MF}_5$ : M: Nb, Ta;  $\text{MCl}_5$ : M: Ta;  $\text{MBr}_5$ : M: Nb, Ta, W) ou *déliquescents* ( $\text{MCl}_5$ : M: Nb, Mo, W).
- Les halogénures  $\text{MX}_5$  sont fortement *hydrolysés*, produisant oxydes, oxo-halogénures ou même acides:
  - $\text{VF}_5, \text{TaX}_5, \text{NbX}_5$ :  $\text{MX}_5 + 5/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}_2\text{O}_5 + 5\text{HX}$
  - $\text{CrF}_5, \text{MoX}_5, \text{WX}_5$ :  $\text{MX}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MOX}_3 + 2\text{HX}$
  - $\text{ReX}_5$ :  $\text{MX}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HMO}_4 + 2\text{MO}_2 + 15\text{HX}$
- Leur stabilité thermique et à l'air humide est généralement faible; par exemple:
  - $\text{MoX}_5, \text{WX}_5$ :
    - à l'air humide:  $\rightarrow \text{MOX}_4$
    - au chauffage:  $\rightarrow \text{MX}_3 + \text{X}_2$
  - $\text{ReX}_5$ :
    - au chauffage:  $\rightarrow \text{ReX}_4 + \text{ReX}_7$
  - $\text{PtF}_5$ :
    - au chauffage:  $\rightarrow \text{PtF}_4 + \text{PtF}_7$

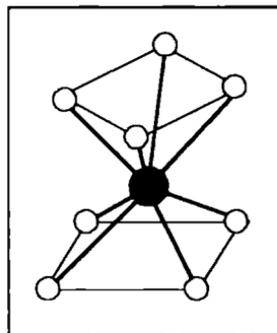
### Halogénures complexes

Les réactions des halogénures  $\text{MX}_5$  avec des halogénures alcalins aqueuses produisent des *halogénures complexes*  $[\text{MX}_n]^{(n-5)-}$ ; les nombres de coordination (n) et les géométries associées sont:

- 6 (*octaèdre*);
- 7 (*prisme trigonale mono-capée*, figure VII.34.a);
- 8 (*anti-prisme carrée*, figure VII.36):

Schéma VII.27.Halogénures complexes  
des métaux  $M^V$ 

Catégories	Exemples (M):
$[MF_8]^{3-}$	Ta, W
$[MF_7]^{2-}$	Nb, Ta,
$[MF_6]^-$	V, Nb, Ta, Mo, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt
$[MCl_6]^-$	Nb, Ta, W
$[MBr_6]^-$	Ta, W

Figure VII.36Structure de  $[TaF_8]^{3-}$   
(● : Ta; ○ : F)**Oxo-halogénures**

Les oxo-halogénures correspondant au degré d'oxydation +V des métaux du bloc *d* sont présentés dans le schéma VII.28.

Schéma VII.28.Oxo-halogénures des métaux *d* dans l'état d'oxydation +V

Catégories	Exemples (M)			
$MOX_3$	$MOF_3$	$MOCl_3$	$MOBr_3$	$MOI_3$
	V, Ta, Mo, Tc, Re, Pt	V, Nb, Ta, Mo, Tc, Re	V, Nb, Ta, Mo	Nb
$MO_2X$	$MO_2F$	$MO_2Cl$	$MO_2Br$	$MO_2I$
	V, Nb, Ta	V, Nb, Ta	Nb, Ta	Nb, W

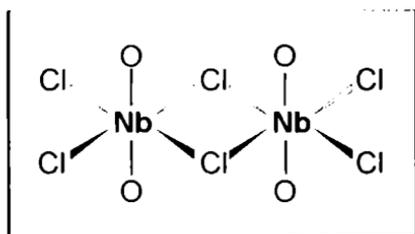
Les méthodes d'obtention de ces composés sont diverses; quelques exemples sont présentés dans ce qui suit:

- **VOF<sub>3</sub>**:  $2\text{VOCl}_3 + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{VOF}_3$
- **VO<sub>2</sub>F**:  $\text{VO}_2\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{F}_2 \rightarrow \text{VO}_2\text{F} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$
- **VOCl<sub>3</sub>**:  $\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{AlCl} \rightarrow 2\text{VOCl}_3 + 3\text{AlOCl}$   
 $\text{VCl}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  (chauffage lent)  $\rightarrow \text{VOCl}_3$
- **VO<sub>2</sub>Cl**:  $\text{VOCl}_3 + \text{Cl}_2\text{O} \rightarrow \text{VO}_2\text{Cl} + 2\text{Cl}_2$
- **VOBr<sub>3</sub>**:  $\text{V}_2\text{O}_5(s) + \text{C}(s) + 3\text{Br}_{2(g)} \rightarrow 2\text{VOBr}_3 + \text{CO}(g)$
- **NbO<sub>2</sub>F**:  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{HF} \rightarrow 2\text{NbO}_2\text{F} + \text{H}_2\text{O}$
- **NbOCl<sub>3</sub>**:  $3\text{NbCl}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow 5\text{NbOCl}_3$
- **NbO<sub>2</sub>Cl**:  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{HCl}(g) \rightarrow 2\text{NbO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}(g)$
- **NbOBr<sub>3</sub>**:  $\text{Nb}_2\text{O}_5(s) + \text{C}(s) + 3\text{Br}_{2(g)} \rightarrow 2\text{NbOBr}_3 + \text{CO}(g)$
- **NbO<sub>2</sub>Br**:  $2\text{NbOBr}_3(s)$  (chauffage)  $\rightarrow 2\text{NbO}_2\text{Br}(s) + \text{Br}_{2(g)}$
- **NbOI<sub>3</sub>**:  $6\text{Nb} + 15\text{I}_2 + 2\text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow 10\text{NbOI}_3$
- **NbO<sub>2</sub>I**:  $2\text{NbOI}_3(s)$  (chauffage)  $\rightarrow 2\text{NbO}_2\text{I}(s) + \text{I}_{2(g)}$
- **TaOF<sub>3</sub>**:  $2\text{TaF}_5 + \text{SiO}_2$  (chauffage)  $\rightarrow 2\text{TaOF}_3 + \text{SiF}_4$
- **TaO<sub>2</sub>F**:  $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 2\text{HF} \rightarrow 2\text{TaO}_2\text{F} + \text{H}_2\text{O}(g)$
- **TaO<sub>2</sub>Cl**:  $2\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{TaCl}_5 \rightarrow 5\text{TaO}_2\text{Cl}$
- **MoOF<sub>3</sub>**:  $\text{MoOF}_4 + \text{MoF}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MoOF}_3 + 2\text{HF}$
- **MoOCl<sub>3</sub>**:  $\text{MOCl}_4 + \frac{1}{3}\text{Al} \rightarrow \text{MOCl}_3 + \frac{1}{3}\text{AlCl}_3$   
 $\text{Mo}_2\text{O}_5 + 3\text{MoCl}_5 \rightarrow 5\text{MoOCl}_3$
- **MoOBr<sub>3</sub>**:  $\text{MoBr}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{MoOBr}_3 + 2\text{HBr}$
- **WOCl<sub>3</sub>**:  $\text{WOCl}_4 + \frac{1}{3}\text{Al} \rightarrow \text{WOCl}_3 + \frac{1}{3}\text{AlCl}_3$
- **WOB<sub>3</sub>**:  $\text{WBr}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WOB}_3 + 2\text{HBr}$
- **WO<sub>2</sub>I**:  $2\text{W} + 4\text{WO}_3 + 3\text{I}_2 \rightarrow 4\text{WO}_2\text{I}$

## Structures

Résumons les types structuraux des oxo-halogénures  $\text{MOX}_3$  et  $\text{MO}_2\text{X}$ , par l'intermédiaire des composés les plus représentatifs:

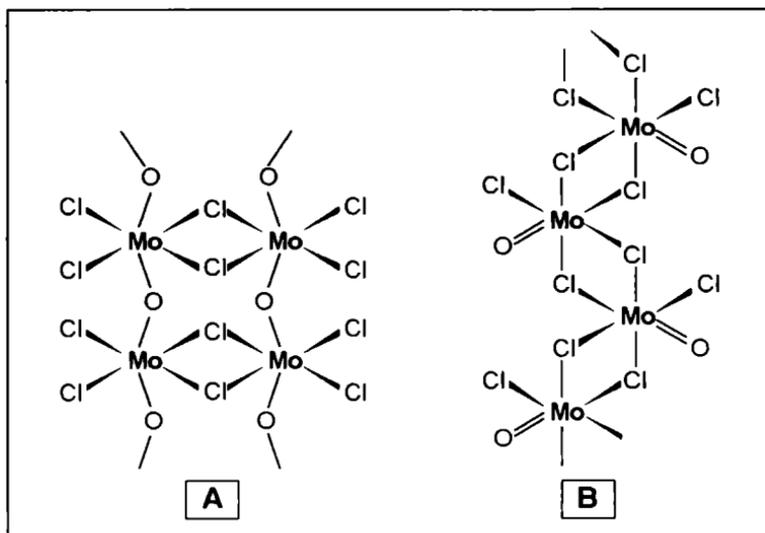
- > **VOF<sub>3</sub>**: des unités (F<sub>2/2</sub>F(O)VF<sub>2</sub>V(O)FF<sub>2/2</sub>) sont connectées par ponts de fluor *cis*-asymétriques dans un réseau en couches.
- > **VO<sub>2</sub>F**: les informations spectroscopiques, infirmant la présence des liens V-F, indiquent un assemblage d'ions VO<sup>2+</sup> et F<sup>-</sup>.
- > **VOCl<sub>3</sub>** est liquide à température ordinaire; à l'état gazeux (température d'ébullition, T<sub>E</sub>: 126,8<sup>0</sup>C) il est monomère, les atomes d'oxygène et de chlore délimitent un tétraèdre déformé, contenant une liaison V=O.
- > **VO<sub>2</sub>Cl** est solide, moléculaire, avec géométrie pyramidale; la liaison vanadium - oxygène a un caractère marqué de liaison double. À l'état solide, les molécules sont faiblement associées par ponts de chlore.
- > **VOBr<sub>3</sub>** est liquide, moléculaire (avec liaison V=O).
- > **NbO<sub>2</sub>F** et **TaO<sub>2</sub>F** ont des réseaux du type ReO<sub>3</sub>, déformés: le voisinage des atomes métalliques est octaédrique, mais les atomes de fluor et d'oxygène le formant ont une distribution désordonnée.
- > **NbOCl<sub>3</sub>** est monomère à l'état gazeux; à l'état solide est formé de chaînes infinies d'unités (NbOCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> groups (figure VII.37), unies par des liaisons Nb-O-Nb.



*Figure VII.37.*

Unités (NbOCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans le réseau de NbOCl<sub>3</sub>

- > **NbO<sub>2</sub>Cl** est amorphe.
- > **NbOBr<sub>3</sub>** et **NbOCl<sub>3</sub>** ne sont pas isomorphes, bien que des ponts -Nb-O-Nb-O- sont présents dans le réseau de NbOBr<sub>3</sub> aussi.
- > **TaOBr<sub>3</sub>** est isomorphe avec NbOBr<sub>3</sub>.
- > **MoOCl<sub>3</sub>** est dimorphe (figure VII.38): la forme, **A**, stable à températures basses, est isomorphe avec NbOCl<sub>3</sub>; la forme **B**, stable températures élevées, contient des liaisons Mo=O terminales.



*Figure VII.38.*

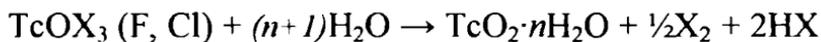
Structures des formes A- et B-MoOCl<sub>3</sub>

### Propriétés

• Ces composés sont très différents du point de vue de leur *stabilité thermique* et de leur *évolution à décomposition thermique*; des exemples sont donnés ci-dessous:

- $5\text{TaO}_2\text{Cl} \rightarrow 2\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{TaCl}_5$
- $2\text{MoO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{MoO}_2 + \text{MoO}_2\text{Cl}_2$
- $3\text{MoOCl}_3 \rightarrow \text{MoOCl}_4 + \text{MoO}_2\text{Cl}_2 + \text{MoCl}_3$
- $2\text{WOCl}_3 \rightarrow \text{WOCl}_4 + \text{WOCl}_2$
- $3\text{WOCl}_3 \rightarrow \text{WOCl}_4 + \text{WO}_2\text{Cl}_2 + \text{WCl}_3$
- $6\text{ReOCl}_3 \rightarrow 3\text{ReOCl}_4 + 2\text{ReCl}_3 + \text{ReO}_3$

• Les oxo-halogénures  $\text{MO}_2\text{X}$  et  $\text{MOX}_3$  sont généralement *hygroscopiques* et subissent d'*hydrolyse*; par exemple:



## Oxo-halogénures complexes (anioniques)

Des exemples de cette catégorie de composés correspondant au degré d'oxydation +V des métaux du bloc *d* est présenté ci-dessous:

- $[\text{NbOX}_5]^{2-}$  (X: F, Cl, Br)
- $[\text{TaOX}_5]^{2-}$  (X: F, Cl)
- $[\text{CrOF}_4]^-$ ,  $[\text{CrOF}_5]^{2-}$
- $[\text{MoOCl}_4]^-$ ,  $[\text{MoOX}_5]^{2-}$  (X: F, Cl, Br),  $[\text{MoOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$
- $[\text{WOX}_5]^{2-}$  (X: F, Cl, Br),  $[\text{WOX}_4]^-$  (X: Cl, Br)
- $[\text{MOCl}_4]^-$  (M: Re, Tc)

### Halogénures $\text{MX}_6$ et dérivés

## Halogénures $\text{MX}_6$

Les métaux du bloc *d* qui forment des hexa-halogénures sont **Mo**, **W**, **Tc**, **Re**, **Ru**, **Os**, **Ir** et **Pt**. Dans leur majorité, ces composés sont des hexa-fluorures (schéma VII.29).

*Schéma VII.29.* Halogénures  $\text{MX}_6$

Groupe 6	Groupe 7	Groupe 8	Groupe 9	Groupe 10
<b>MoF<sub>6</sub></b>	<b>TcX<sub>6</sub></b> (F, Cl)	<b>RuF<sub>6</sub></b>	<b>RhF<sub>6</sub></b>	
<b>WX<sub>6</sub></b> (F, Cl, Br)	<b>ReX<sub>6</sub></b> (F, Cl)	<b>OsF<sub>6</sub></b>	<b>IrF<sub>6</sub></b>	<b>PtF<sub>6</sub></b>
<b>WF<sub>5</sub>Cl</b>	<b>ReF<sub>5</sub>Cl</b>			

Certains de ces halogénures sont obtenus par réaction directe (parfois en absence d'oxygène).

Étant généralement des composés moléculaires (octaédriques), nombreux d'eux sont liquides ou même gazeux à température ordinaire (tableau VII.8).

Halogénure $MX_6$	$T_F$ (°C)	$T_E$ (°C)
$MoF_6$	17,5	36
$WF_6$	2,5	19,5
$WCl_6$	284	346,7
$WBr_6$	309	
$TcF_6$	33	
$ReF_6$	19	
$ReCl_6$	22	
$OsF_6$	38,1	47,5
$IrF_6$	44	
$PtF_6$	56,7	

*Tableau VII.8.*

Points de fusion ( $T_F$ ) et d'ébullition ( $T_E$ ) de certains halogénures  $MX_6$

- $WBr_6$  et  $IrF_6$  sont décomposés après la fusion.
- $TcCl_6$  est décomposé avant de fondre (en  $TcCl_4$  et  $Cl_2$ ).

La stabilité des hexa-fluorures des métaux suit l'ordre décroissant:  $W > Re > Os > Ir > Pt$ ;  $Ru > Rh$ . C'est aussi l'ordre croissant de leur caractère oxydant, dont la manifestation implique la dissociation en fluorures inférieurs ( $RuF_5$ ,  $RhF_5$ ,  $PtF_4$ ) et fluor.

Les halogénures  $MX_6$  sont tous réactifs et corrosifs; l'hydrolyse est une réaction générale, parfois violente, suivant des évolutions différentes; par exemple:



## Oxo-halogénures

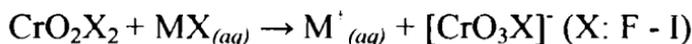
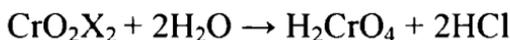
### Catégories

*Schéma VII.30.* Oxo-halogénures des métaux d à l'état +VI

Groupe 6	Groupe 7	Groupe 8	Groupe 10
<b>CrO<sub>2</sub>X<sub>2</sub></b> (F, Cl, Br)			
<b>MoO<sub>2</sub>X<sub>2</sub></b> (F, Cl, Br) <b>MoOX<sub>4</sub></b> (F, Cl)	<b>TcOF<sub>4</sub></b>	<b>RuOF<sub>4</sub></b>	
<b>WO<sub>2</sub>X<sub>2</sub></b> (F, Cl, Br, I) <b>WOX<sub>4</sub></b> (F, Cl)	<b>ReOX<sub>4</sub></b> (F, Cl, Br) <b>ReO<sub>2</sub>F<sub>2</sub></b>	<b>OsOX<sub>4</sub></b> (F, Cl)	<b>PtOF<sub>4</sub></b>

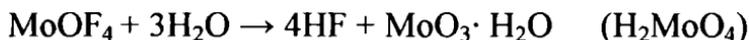
### Structure et propriétés

• Les oxo-halogénures du **chrome** (VI), **CrO<sub>2</sub>X<sub>2</sub>** (F, Cl), produits dans la réaction des hydracides HX anhydres avec l'oxyde CrO<sub>3</sub>, sont liquides, facilement hydrolysés, fortement oxydants. Avec des solutions aqueuses d'halogénures alcalins, ils produisent des oxo-halogénures complexes, anioniques.



• Dans une catégorie particulière d'halogénures, **MOX<sub>4</sub>**, respectivement **MO<sub>2</sub>X<sub>2</sub>**, formés par **molybdène** et **tungstène**, les composés correspondants du tungstène sont les plus stables. Parmi les deux catégories d'un métal particulier, les oxo-halogénures MOX<sub>4</sub> sont généralement plus volatils; les deux catégories subissent une hydrolyse acide.

• **MoOF<sub>4</sub>** est moléculaire, avec liaison terminale Mo=O. C'est un composé volatile (T<sub>E</sub>: 180<sup>0</sup>C), délitescent, hydrolysant à la dissolution en eau:



• **WOF<sub>4</sub>** fond à 110<sup>0</sup>C; à l'état gazeux est un tétramère avec liaison terminale W=O et ponts W-O-W. Son hydrolyse produit acide fluorhydrique.

• **MoOCl<sub>4</sub>** est moléculaire (pyramide carrée), volatile, étant décomposé (à 25<sup>0</sup>C) en MoOCl<sub>3</sub> et Cl<sub>2</sub>.

• **WOCl<sub>4</sub>** est solide, avec une structure en chaînes, les centres métalliques (dans un entourage octaédrique) étant unis par ponts d'oxygène; à l'état gazeux, il a une structure moléculaire. À l'hydrolyse, il produit H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (WO<sub>3</sub>· H<sub>2</sub>O).

• **MoO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>** est solide et monomère à l'état gazeux; à l'état solide, les molécules sont associées par l'intermédiaire des ponts du type Mo-O-Mo.

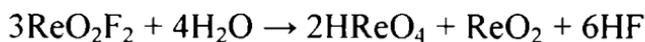
• **MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** est aussi monomère à l'état gazeux; les molécules ont une géométrie tétraédrique déformée (avec deux liaisons Mo=O).

• La catégorie d'oxo-halogénures **M<sup>VI</sup>OX<sub>4</sub>** est présente dans la chimie de **technétium** et de **rhénium** (le fluorure seulement dans le cas du technétium); rhénium forme aussi un oxo-fluorure **ReO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>**.

• Dans les oxo-chlorures [MCl<sub>4</sub>(O)] (M: Re, Tc), le nombre de coordination des centres métalliques est 5, dans une géométrie de pyramide carrée, l'oxygène occupant la position apicale. TcOF<sub>4</sub>, dimorphe, présente une deuxième forme, trimère, (TcOF<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. L'hydrolyse de ces composés découle avec disproportion, par exemple:



• ReO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> hydrolyse aussi avec disproportion:



## Halogénures et oxo-halogénures complexes

### *Schéma VII.31.*

(Oxo-)halogénures complexes des métaux *d* à l'état +VI

Groupe 6	Groupe 7	Groupe 8
$[\text{CrO}_3\text{X}]^-$ (F - 1)		
$[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$ $[\text{MoO}_3\text{F}_3]^{3-}$	$[\text{TcF}_8]^{2-}$ $[\text{TcF}_7]^-$	$[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$
$[\text{WF}_8]^{2-}$ $[\text{WO}_2\text{F}_3]^-$ $[\text{WO}_2\text{F}_4]^{2-}$	$[\text{ReF}_8]^{2-}$ $[\text{ReF}_7]^-$ $[\text{ReOX}_5]^-$	$[\text{OsOCl}_6]^{2-}$ $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$

### Halogénures $\text{MX}_7$ et dérivés

- Le seul halogénure du type  $\text{MX}_7$  connu est  $\text{ReF}_7$ , un composé solide, fondant à  $48,3^\circ\text{C}$ , thermiquement stable, hydrolysant en  $\text{HReO}_4$  et  $\text{HF}$ .
- **Rhénium** forme aussi une série d'oxo-halogénures neutres,  $\text{Re}^{\text{VII}}\text{OF}_5$ ,  $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_2\text{F}_3$ ,  $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_3\text{X}$  (X: F, Cl, Br) et anioniques (complexes),  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_2\text{F}_4]^-$  et  $[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_3\text{Cl}_3]^{2-}$ .
- **Osmium** et **platine** ne forment pas des halogénures  $\text{MX}_7$ ; ils forment des oxo-fluorures,  $\text{OsOF}_5$ , respectivement  $\text{PtOF}_5$ .

### Halogénures $\text{MX}_8$ et dérivés

- Le seul halogénure  $\text{MX}_8$  connu est  $\text{OsF}_8$  ( $T_F$ :  $34,7^\circ\text{C}$ ,  $T_E$ :  $47,3^\circ\text{C}$ ) corrosive, décomposé par l'eau en  $\text{OsO}_4$  et  $\text{HF}$ .
- Les oxo-halogénures, neutres ou anioniques, sont représentés par  $\text{OsO}_3\text{F}_2$ ,  $[\text{OsO}_3\text{F}_3]^-$  et  $[\text{OsO}_4\text{X}_2]^{2-}$ .

*En conclusion:*

- Les *trois séries* de métaux du bloc *d* correspondent à l'occupation progressive des orbitales *3d*, *4d* et *5d*.
- Les métaux du bloc *d*, comme ensemble, ont des tailles plus petites et des énergies d'ionisation et des électronégativités plus grandes que les métaux du bloc *s*. Les *paramètres atomiques* présentent une variation faible mais assez régulière au long des séries; les métaux *4d* et *5d* sont très similaires du point de vue des tailles et des propriétés concernant la perte d'électrons, notamment dans les catégories (Zr, Hf), (Nb, Ta), (Ru, Rh, Pd) et (Os, Ir, Pt).
- Les propriétés physiques des métaux *d*, comme ensemble, sont celles des métaux typiques: les meilleurs conducteurs, les moins fusibles, les plus durs de tous les métaux appartiennent au bloc *d*.
- Le *comportement chimique* des métaux du bloc *d* est la conséquence de la disponibilité des électrons de valence des orbitales *d* pour les interactions chimiques.
- Les métaux du bloc *d* présentent *plusieurs états d'oxydation*, le nombre maximal étant réalisé par les métaux des groupes 6 et 7. La tendance majeure dans les groupes est de stabilisation marquée des états d'oxydation élevés.
- Les potentiels d'électrode des métaux *d* relèvent leur diversité - de réducteurs forts (Sc, Ti, V, Cr) à métaux nobles (Au, Pt, Rh, Ir).
- *Les réactions* des métaux du bloc *d* sont souvent empêchées par les films protecteurs d'oxyde les couvrant et réclament des températures élevées.
- L'oxydation des métaux *3d* en solutions aqueuses produit des *aqua-cations*  $M^{n+}$  (espèces simplement hydratées ou hydrolysées, parfois polymères); les métaux *4d* et *5d* forment des aqua-cations (le plus fréquemment polynucléaires, souvent avec des liaisons M-M) notamment par réduction des états d'oxydation supérieurs.
- *L'extraction* des métaux de leurs minerais utilise une large gamme de méthodes, dépendant du caractère réducteur du métal.

- Les métaux du bloc *d* forment une large variété de composés tels qu'oxydes, hydroxydes, hydrures, halogénures, oxo-halogénures, sulfures, nitrures, carbures, oxo-sels et une variété encore plus large de composés complexes. Les états d'oxydation les plus élevés sont stabilisés en fluorures, oxydes et oxo-fluorures.
- À l'intérieur des catégories, les composés des métaux *4d* et *5d* du même groupe sont comparables et ils diffèrent généralement des composés correspondants des métaux *3d*.
- La nature des liaisons dans les composés simples est très diverse, d'essentiellement ionique à essentiellement covalente, incluant les structures ioniques-covalentes ou polymères; les hydrures, carbures et nitrures sont fréquemment interstitiels. Le type prédominant ionique est représenté notamment par les composés des métaux *3d* jusqu'au degré d'oxydation +III; la majorité des composés des métaux *4d* et *5d*, même aux états d'oxydation inférieurs, sont des espèces polymères, prédominant covalentes, parfois avec des liaisons métal-métal.
- Les oxydes correspondant aux degrés d'oxydation inférieurs sont généralement basiques et ioniques; les oxydes supérieurs sont covalents, acides ou amphotères.
- Les oxydes basiques ont généralement des correspondants dans les hydroxydes respectifs; les métaux du type *d* ne forment pas des vrais hydroxydes au-dessus de l'état d'oxydation +III; même à cet état, les vrais hydroxydes sont rares, les espèces associées étant des oxo-hydroxydes ou des oxydes hydratés.
- Tous les métaux *d* forment des *halogénures*  $\text{MX}_n$  ( $n = 1-8$ ,  $\text{OsF}_8$  étant le seul halogénure  $\text{MX}_8$ ), des *oxo-halogénures* et un nombre d'*halogénures complexes*. La nature chimique recouvre, dans ce cas aussi, le spectre entier; les halogénures inférieurs des métaux *4d*, *5d* situés au centre du bloc sont souvent des composés du type *cluster*.
- Les domaines *d'utilisation* des métaux *d* et de leurs composés sont très diverse; la catalyse est l'un des domaines d'importance pratique majeure.

## VIII.

MÉTAUX DU BLOC *f* ET LEURS  
COMPOSÉS

Les minerais *gadolinite* et *cerite*, découverts en Suède vers la fin du 18<sup>ème</sup> siècle, contenaient des oxydes des nouveaux éléments, considérés, à l'époque, des "terres rares"; le minéral *cerite* a été séparé premièrement en oxydes de lanthane, cérium, praséodyme et néodyme; une séparation plus avancée a mis ensuite en évidence la présence, dans ces minerais, de scandium, yttrium, lanthane et des quatorze *lanthanides*.

L'élément le plus lourd connu en 1940 était l'uranium ( $Z = 92$ ); dans les années suivantes, ont été synthétisés plusieurs éléments ayant des nombres atomiques supérieurs à 92; ces sont des métaux trans-uraniens, appartenant à la série des *actinides*, radioactifs, ayant, chacun, plusieurs isotopes.

## PARTICULARITÉS DES MÉTAUX

## Relations avec les autres métaux et au sein du bloc

Rappelons que l'occupation successive des orbitales du type *f* produit deux séries de métaux de transition profonde (contenant chacune, quatorze éléments): la série *4f* (*lanthanides*, suivant le lanthane,  $Z = 57 - 71$ , issue par l'occupation des orbitales *4f*) et la série *5f* (*actinides*, suivant l'actinium,  $Z = 90 - 103$ ), issue par l'occupation des orbitales *5f*). Les deux séries forment ensemble le bloc *f*, placé usuellement à la base du tableau périodique



## SÉRIE DES LANTHANIDES

### Particularités de la structure électronique

Les éléments de lanthane (La,  $Z = 57$ ,  $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$ ) à lutétium (Lu,  $Z = 71$ ,  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$ ), voir tableau VIII.1, sont désignés collectivement *lanthanides*, ou "*terres rares*"; Le nom "lanthanides" souligne la ressemblance chimique remarquable entre lanthane et les quatorze éléments le suivant; le nom "*terres rares*", à présent moins utilisé, est fondée sur l'isolation originale de ces éléments comme oxydes (nommés par les vieux Grecs "*terres*"); le fait que l'appellatif "*rare*" n'est pas correct est mis en évidence par l'abondance de ces éléments dans la croûte terrestre.

*Tableau VIII.1. Lanthanides*

Z	Élément	Symbol	Structure électronique
57	(Lanthane)	<b>La</b>	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$
58	Cérium	<b>Ce</b>	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$
59	Praséodyme	<b>Pr</b>	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$
60	Néodyme	<b>Nd</b>	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$
61	Prométhium	<b>Pm</b>	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$
62	Samarium	<b>Sm</b>	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$
63	Europium	<b>Eu</b>	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$
64	Gadolinium	<b>Gd</b>	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$
65	Terbium	<b>Tb</b>	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$
66	Dysprosium	<b>Dy</b>	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$
67	Holmium	<b>Ho</b>	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$
68	Erbium	<b>Er</b>	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$
69	Thulium	<b>Tm</b>	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$
70	Ytterbium	<b>Yb</b>	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$
71	Lutétium	<b>Lu</b>	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$

Remarques:

- La configuration électronique de *lanthane* ( $4f^0 5d^1 6s^2$ ) pourrait suggérer qu'il ne soit pas un métal de transition profonde; toutefois, son comportement chimique justifie son attachement à la série  $4f$ .

- La structure électronique des éléments suivant le lanthane peut être raisonnablement formulée  $4f^{l-1} 5d^1 6s^2$ . Pourtant, dans la série  $4f$ , en raison du faible effet d'écran des orbitales  $4f$ , traduit par un écart énergétique mineur des orbitales de valence, *l'ordre d'occupation électronique est plutôt irrégulier*.

- En réalité, les seuls lanthanides respectant l'algorithme rationnel d'occupation électronique ( $[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$ ) sont cérium, gadolinium et lutétium, comme conséquence de la stabilité inhérente d'une configuration  $4f^0$ ,  $4f^7$  ou  $4f^{14}$ . Pour les autres lanthanides, il est plus correct de considérer une structure électronique  $[Xe] 4f^{n-1} 6s^2$ , où  $(n + 1 + 2) = (Z - 54)$ .

- Les distributions proposées dans le tableau VIII.1 sont justifiées par les résultats des investigations spectrales (d'émission, d'absorption et de rayons X) et magnétiques.

- Évidemment, en raison de l'écart énergétique faible, la distribution des électrons entre les orbitales de valence  $4f$ ,  $5d$  et  $6s$  n'affecte pas le comportement chimique des différents lanthanides; rappelons (voir chapitre **M**) que les espèces communes de tous ces métaux sont les ions  $M^{3+}$ , de structure électronique  $[Xe] 4f^n$ , l'augmentation de la valeur de  $n$  étant, cette fois-ci, régulière, avec une unité, de  $Ln^{3+}$  ( $4f^0$ ) à  $Lu^{3+}$  ( $4f^{14}$ ).

- L'extension *spatiale* des orbitales  $4f$  est environ la moitié de celle des orbitales  $3d$  des métaux de la première série de transition; par conséquent, les orbitales  $4f$  des lanthanides ne participent pas aux liaisons, ainsi que le nombre des électrons les peuplant ne génère pas des dissimilitudes dans le comportement chimique général des membres de la série  $4f$ .

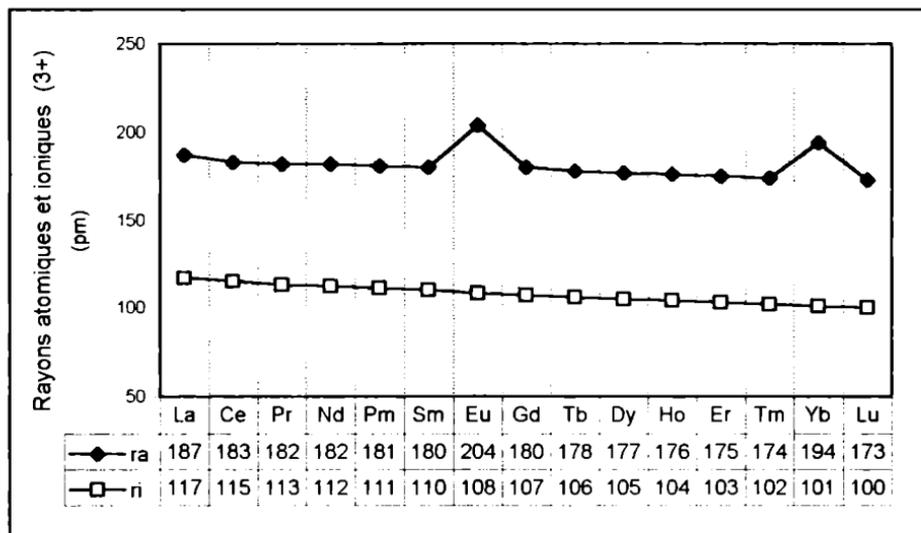
- Comme conséquences des tendances ci-dessus, la série  $4f$  est très homogène, étant similaire aux métaux du bloc *s*.

## Paramètres atomiques; tendances et conséquences

### Rayons atomiques

Les atomes des lanthanides sont, comparativement, volumineux. Bien que la diminution des tailles entre les éléments consécutifs est faible, l'effet d'ensemble pour la série entière est considérable (la *contraction des lanthanides*).

Les rayons atomiques (évalués comme rayons métalliques à l'état métallique solide) diminuent régulièrement au long de la série, exceptant l'augmentation importante pour Eu et Yb (tableau et figure VIII.2); ces valeurs des rayons, plus grandes que "normalement", sont mises en relation avec un nombre plus bas d'électrons de valence disponibles pour les liaisons métalliques, respectivement deux électrons ( $6s^2$ ) pour Eu et Yb, par comparaison à trois électrons ( $5d^1 6s^2$ ) pour les reste de la série (voir tableau VIII.1).



*Tableau VIII.2, Figure VIII.2*

Rayons atomiques et ioniques ( $M^{3+}$ ) des lanthanides

## Rayons ioniques

La diminution, au long de la série, des rayons des ions  $M^{3+}$  ( $[Xe]4f^n$ ) est régulière; l'ion  $La^{3+}$  est significativement plus volumineux que  $Lu^{3+}$  mais  $Ho^{3+}$  est légèrement plus large que  $Y^{3+}$ .

## Énergies d'ionisation

Leurs évolution suit la tendance inverse des rayons atomiques.

## Rapports charge / rayon des ions $M^{3+}$

Ces rapports ont des valeurs relativement basses, ainsi que les effets de polarisation des partenaires induits par les cations  $M^{3+}$  sont aussi moins importants. Les composés des lanthanides sont, par suite, essentiellement ioniques; la nature partiellement covalente devient plus marquée au long de la série, suivant la tendance croissante de ce rapport (diminution des tailles des ions de même charge). Toutefois, en raison de la valeur élevée de la charge ionique, l'effet d'hydratation des ions est significatif.

### • Électronégativités

Les électronégativités rangent dans l'intervalle 1 - 1,2 (valeurs comparables avec celles de magnésium et calcium).

### • Isotopes naturels

Les lanthanides ayant des nombres atomiques pairs sont présents dans la nature sous plusieurs isotopes (tableau VIII.3). Prométhium est un élément synthétique.

*Tableau VIII.3.*

Nombre d'isotopes naturels des lanthanides

Nombre atomique														
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	4	1	7	0	7	2	7	1	7	1	6	1	7	1
Nombre d'isotopes naturels														

## Propriétés physiques (macroscopiques)

Les lanthanides sont, généralement, *polymorphes*; par exemple, lanthane, cérium, praséodyme présentent, chacun, quatre structures différentes. Les types des réseaux stables à température ordinaire sont présentés dans le schéma VIII.1.

### Schéma VIII.1.

Réseaux (stables à températures ordinaires) des lanthanides

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<i>hh</i>	<i>hcp</i>	<i>hh</i>			<i>s</i>	<i>bcc</i>	<i>hcp</i>					<i>ccp</i>		

*bcc*: cubique centré; *hcp*: hexagonal compact; *ccp*: cubique compact

*hh*: hexagonal double; *s*: séquence des plans du type *ABABCBCA...*

Les lanthanides sont des métaux typiques, blancs-argentés.

- Leurs densités rangent dans l'intervalle  $6,5 \text{ g/c}^3$  (lanthane) -  $9,8 \text{ g/c}^3$  (lutétium); ces valeurs, modérées, sont comparables avec les densités des métaux de la série *3d*.
- Les températures de fusion sont aussi modérées, situées autour de  $1000^\circ\text{C}$ .

Horizontalement, ces paramètres généralement augmentent au long de la série, une avec des minimums pour *europium* et *ytterbium*, comme attendu (un nombre plus bas d'électrons dans les liens métalliques, tailles plus larges).

- Les lanthanides avec du moment magnétique atomique permanent sont paramagnétiques; *europium* et *gadolinium* sont, au-dessous de leurs températures critiques, ferromagnétiques. D'autres lanthanides, paramagnétiques au niveau atomique, sont, au-dessous de leurs températures critiques, méta magnétiques.

## Propriétés chimiques fondamentales; réactivité

### États d'oxydation

Rappelons (voir chapitre IV) que le degré d'oxydation **+III**, dans des composés prédominant ioniques, est caractéristique et presque exclusif pour l'entière série des lanthanides.

➤ Des états d'oxydation différents sont la conséquence de la stabilité intrinsèque des structures électroniques correspondant aux orbitales *4f* vacantes, mi- ou complètement occupées: (voir tableau VIII.1):

- $\text{Ce}^{4+}$  réalise une configuration de gaz a noble ( $[\text{Xe}]$ );
- $\text{Tb}^{4+}$  et  $\text{Eu}^{2+}$  ont la configuration de  $\text{Gd}^{3+}$  ( $[\text{Xe}]4f^7$ );
- $\text{Yb}^{2+}$  a, comme  $\text{Lu}^{3+}$ , la configuration  $[\text{Xe}]4f^{14}$ .

➤ D'autres lanthanides stabilisent des états d'oxydation différents à **+III** dans des composés solides (en raison des effets réticulaires favorables), ou (rarement) en solution aqueuse, comme conséquence de l'implication de l'eau dans des réactions redox:

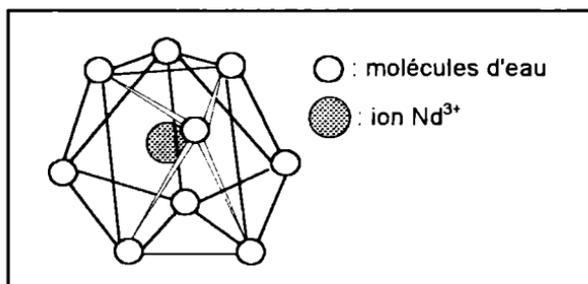
- *Praséodyme* stabilise son état **+IV** dans l'oxyde mixte  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et dans le fluorure  $\text{PrF}_4$ .
- Les solutions (rouges-sang) des ions  $\text{Sm}^{3+}$ , réduits par l'eau, produisent des sels de *samarium* **+II**.
- Bien que *thulium* forme, à l'état d'oxydation **+II**, des composés solides (tel que  $\text{TmI}_2$ ), l'ion  $\text{Tm}^{2+}$  est très instable en eau.
- Tous les lanthanides peuvent être stabilisés à l'état d'oxydation **+II** dans des réseaux-hôte de  $\text{CaF}_2$ .

### Potentiels électrochimiques

Les lanthanides sont des métaux très réducteurs, dépassant, de ce point de vue, les métaux de transition du type *d*: leurs potentiels d'électrode standard,  $\varepsilon^0_{\Lambda} (\text{M}^{3+}_{(aq)} / \text{M}_{(s)})$  rangent dans l'intervalle délimité par le lanthane (-2,5V) et le lutétium (-2,25V).

## Aqua-cations ( $M^{n+}_{aq}$ )

• En raison de leurs tailles ioniques assez grandes (conduisant à des rapports charge / rayon plutôt petits, traduits en pouvoirs polarisants plutôt mineurs), les cations des lanthanides sont *peu hydrolysés* en solution aqueuse; la même raison fait que la *première sphère d'hydratation* de ces ions puisse contenir *plus de six molécules d'eau*. C'est le cas, par exemple, des cations  $Nd^{3+}_{aq}$ , dont la première sphère d'hydratation contient neuf molécules d'eau, dans une géométrie de prisme trigonale tri-capée.



*Figure VIII.3*  
 Géométrie de l'ion  
 $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$

• Les ions des lanthanides ont, le plus fréquemment, des électrons célibataires; par suite, ces ions sont *paramagnétiques* et *colorés*:

- $La^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Yb^{2+}$  et  $Lu^{3+}$  sont les seuls ions diamagnétiques.
- Les seuls ions incolores sont  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  et  $Lu^{3+}$ . Observons que  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  et  $Yb^{3+}$  contiennent, tous, des électrons célibataires, mais ils absorbent pourtant des radiations électromagnétiques du domaine ultraviolet ou infrarouge, non-délectable par l'œil.
- Les cations des lanthanides, dans leur majorité, sont redox stables; les exceptions sont les suivantes:
  - Les ions  $Sm^{2+}_{(aq)}$  et  $Yb^{2+}_{(aq)}$  sont facilement oxydés ( $\epsilon^0 (M^{3+}/M^{2+})$ ): Sm: -1,57V; Yb: -1,04V).
  - $Ce^{4+}_{(aq)}$  et  $Pr^{4+}_{(aq)}$  sont facilement réduits, étant des oxydants forts,  $\epsilon^0 (M^{4+}/M^{3+})$ : Ce: +1,76V; Pr: +3,9V).

## Réactivité

En raison de leurs potentiels d'électrode très négatifs, les lanthanides sont des métaux très réactifs:

- Dans leurs majorité, ils ternissent rapidement en air en raison d'oxydation; gadolinium et lutétium sont plus stables.
- Tous brûlent en air, formant les oxydes  $M_2O_3$ , exceptant cérium, qui forme l'oxyde  $CeO_2$ .
- Tous réagissent avec l'eau à température ordinaire, libérant l'hydrogène.
- Au chauffage, ils réagissent directement avec *hydrogène, carbone, soufre, chlore* et *ammoniaque*, produisant des hydrures  $MH_3$ , des carbures  $MC_2$ , des sulfures  $M_2S_3$ , des chlorures  $MCl_3$  et des nitrures  $MN$ .
- Leur aptitude pour la formation des complexes est, en raison des tailles ioniques larges, moins marquée que celle des métaux *d*; notons pourtant leur affinité pour les ligands ayant des atomes donneurs d'oxygène et les nombres de coordination fréquemment supérieurs à six dans leurs complexes.

## Abondance, extraction, séparation et utilisations des lanthanides

- Les lanthanides (exceptant prométhium, synthétique) forment des **minerais** communs; leur **abondance** (% dans la croûte terrestre) varie entre  $4 \cdot 10^{-3}$  ( $_{58}Ce$ ) et  $2 \cdot 10^{-5}$  ( $_{69}Tm$ ), les lanthanides avec le nombre atomique pair étant, en général, plus abondants. Les minerais les plus importants sont un phosphate, *monazite* et certains sulfates, tel que *cérite*,  $H_3(Ca, Fe)Ce_3Si_3O_{13}$ .
- L'**extraction** des lanthanides implique le traitement des minerais avec acide sulfurique concentré, permettant ensuite l'extraction des sulfates solubles des lanthanides dans un excès d'eau.

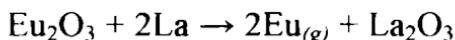
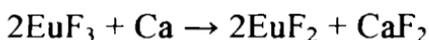
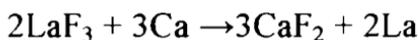
Notons aussi que les lanthanides sont parmi les produits de fission de l'uranium.

- La méthode classique de **séparation** des lanthanides implique la cristallisation fractionnée des solutions aqueuses de leurs sels, un procédé lent, ne permettant pas des rendements et des puretés satisfaisantes.

Les méthodes modernes sont basées sur des processus d'échange ou sur combinaisons de procédures d'extraction avec solvants et d'échange ionique. Comme suite, des quantités appréciables de lanthanides de pureté avancée deviennent accessibles à partir de quantités de minerais relativement réduites.

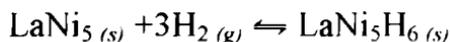
Les lanthanides sont obtenus aussi par méthodes de réduction:

- Samarium, europium et ytterbium sont obtenus par réduction de leurs bi-fluorures avec calcium, à 800 - 1000<sup>0</sup>C.
- Les mêmes métaux, plus volatils que le lanthane, peuvent être obtenus par réduction de leurs oxydes avec lanthane.
- Les fluorures anhydres des lanthanides comprises entre lanthane et gadolinium sont réduits en métaux avec des réducteurs très forts, tels que Ca, Mg, Li ou Na:



- L'un des premiers domaines d'**utilisation** des lanthanides a été l'obtention des alliages (La, Ce, Pr, Nd) avec le fer.

Un composé intermétallique lanthane - nickel est utilisé comme "réservoir" d'hydrogène, car il peut fixer, de manière réversible, des volumes importantes d'hydrogène:



Un alliage *samarium-cobalt* est un aimant permanent cinq fois plus fort que les aimants usuels.

Des mono-cristaux d'un composé intermétallique *gadolinium-gallium* sont utilisés dans les unités de mémoire des ordinateurs. Les lanthanides sont utilisés aussi comme réducteurs dans l'obtention des autres métaux à partir de leurs oxydes.

## Particularités des composés chimiques des lanthanides

### *Tendances d'ensemble*

- Les composés "simples" des lanthanides sont essentiellement ioniques, exceptant les hydrures, les carbures et les nitrures - interstitiels. Les liaisons sont aussi prédominant ioniques même dans les composés complexes des lanthanides, en raison de la non-implication des orbitales *4f* en liaisons.
- Les réseaux des composés des lanthanides sont souvent moins communs que les réseaux des composés des métaux transitionnels. En particulier, les nombres de coordination des ions lanthanide sont généralement plus grands (6, 7, 8, 9, 10, 12) et les géométries associées sont, évidemment, plus complexes. Par exemple:
  - Le nombre de coordination 6 (géométrie octaédrique) est plutôt rare, caractérisant certains composés des ions  $M^{2+}$  avec partenaires anioniques et les réseaux des chlorures  $MCl_3$  des ions les moins volumineux du fin de la série *4f* (Dy - Lu).
  - Les nombres de coordination les plus communs sont 7, 8 (par exemple dans l'oxyde  $CeO_2$ , avec le réseau de  $CaF_2$  et dans  $LaI_3$ ) et particulièrement, 9, caractérisant les réseaux complexes de l'hydroxyde  $La(OH)_3$ , du fluorure  $LaF_3$  et des chlorures  $MCl_3$  des lanthanides les plus volumineux, de la première partie de la série (La - Gd).
  - Le nombre de coordination 12 est fréquent dans les complexes.
- Les *couleurs* et les *propriétés magnétiques* des composés "simples" des lanthanides sont très similaires aux propriétés respectives des ions hydratés correspondants.

## Oxydes et hydroxydes

• Les *oxydes*  $M_2O_3$ , trouvés généralement à l'état naturel, sont produits aussi par chauffage des nitrates ou des carbonates. Ils sont solubles en eau; leurs solutions produisent, par cristallisation, des *hydroxydes*  $M(OH)_3$ .

Le chauffage de l'oxyde  $Pr_2O_3$  en oxygène, sous pression, produit un *oxyde mixte*,  $Pr_6O_{11}$  (où les états d'oxydation de *praséodyme* sont III et IV). Un oxyde de *terbium* (IV) est aussi connu. L'oxyde de *cérium* (IV) est un matériel polisseur dans l'industrie optique. Un *oxyde mixte* de *yttrium et europium*, de très haute pureté, phosphorescent, est essentiel dans la télévision.

• La basicité des hydroxydes s'affaiblit avec la diminution des tailles ioniques des lanthanides, de  $La(OH)_3$  à  $Lu(OH)_3$ .

## Halogénures

Tous les halogénures sont connus.

• Les *fluorures* sont anhydres, insolubles en eau et non-volatils; en cette raison les fluorures représentent la matière première préférée pour l'obtention des lanthanides par réduction thermique.

• Les *chlorures*, cristallisés usuellement avec six molécules d'eau, sont hygroscopiques; ceux des lanthanides lourds sont relativement volatils. Le chauffage des chlorures hydratés produit des *oxo-chlorures*  $MOCl$ . Les chlorures anhydres sont préparés par chauffage des oxydes respectifs avec chlorure d'ammonium.

## Oxo-sels

• Les carbonates  $M_2(CO_3)_3$  (insolubles) sont produits au passage du dioxyde de carbone dans la solution aqueuse de l'hydroxyde correspondant.

• Les nitrates sont des hydrates  $M(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , souvent déliquescents; les sulfates,  $M_2(SO_4)_3$  (et les nitrates également) forment, avec les alcalins, des sels doubles du type *alun*, tel que  $M_2(SO_4)_3 \cdot 3Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$ .

En somme, la chimie des lanthanides est très homogène, étant, le même temps, très différente de celle de l'ensemble des métaux de transition du type *d*; les similarités sont plus marquées avec la chimie des métaux alcalino-terreux.

## SÉRIE DES ACTINIDES

Les éléments ayant les nombres atomiques entre 89 (*actinium*) et 103 (*lawrencium*) sont désignés, collectivement, *actinides*, ou la deuxième série de transition profonde, *5f* (tableau VIII.4).

*Tableau VIII.4. Actinides*

Z	Elément	Symbole	Structure électronique: [Rn]...	
			Après Dawson	Après Seaborg
89	(Actinium)	<b>Ac</b>	$6d^1 7s^2$	$6d^1 7s^2$
90	Thorium	<b>Th</b>	$6d^2 7s^2$	$5f^1 6d^1 7s^2$
91	Protactinium	<b>Pa</b>	$6d^3 7s^2$	$5f^2 6d^1 7s^2$
92	Uranium	<b>U</b>	$6d^4 7s^2$	$5f^3 6d^1 7s^2$
93	Neptunium	<b>Np</b>	$5f^4 6d^1 7s^2$	$5f^4 6d^1 7s^2$
94	Plutonium	<b>Pu</b>	$5f^5 6d^1 7s^2$	$5f^5 6d^1 7s^2$
95	Américium	<b>Am</b>	$5f^7 7s^2$	$5f^7 7s^2$
96	Curium	<b>Cm</b>	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^7 6d^1 7s^2$
97	Berkélium	<b>Bk</b>	$5f^8 6d^1 7s^2$	$5f^8 6d^1 7s^2$
98	Californium	<b>Cf</b>	$5f^9 6d^1 7s^2$	$5f^9 6d^1 7s^2$
99	Einsteinium	<b>Es</b>	$5f^{10} 6d^1 7s^2$	$5f^{10} 6d^1 7s^2$
100	Fermium	<b>Fm</b>	$5f^{11} 6d^1 7s^2$	$5f^{11} 6d^1 7s^2$
101	Mendélévium	<b>Md</b>	$5f^{12} 6d^1 7s^2$	$5f^{12} 6d^1 7s^2$
102	Nobélium	<b>No</b>	$5f^{14} 7s^2$	$5f^{14} 7s^2$
103	Lawrencium	<b>Lr</b>	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	$5f^{14} 6d^1 7s^2$

## Particularités de la structure électronique

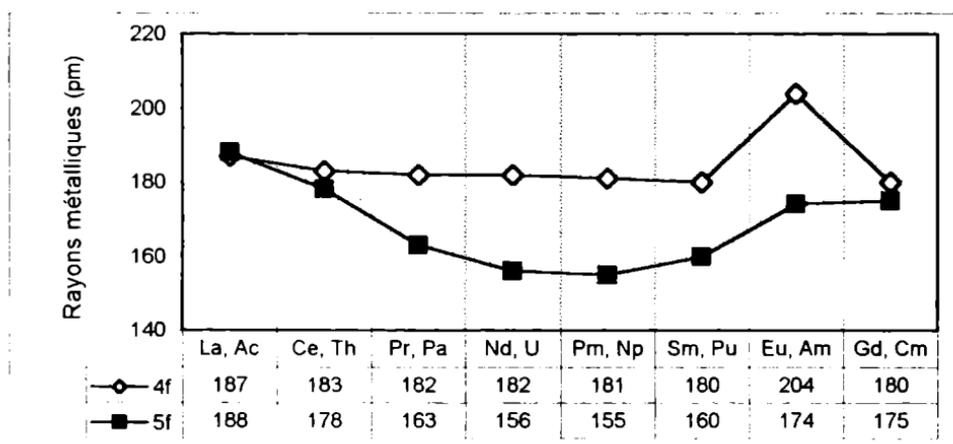
- La configuration électronique d'*actinium* ( $5f^0 6d^1 7s^2$ ) semble le placer plutôt (comme c'était le cas du lanthane) dans le bloc *d*; toutefois, ses propriétés justifient son attachement aux actinides.
- La structure électronique simplifiée des éléments entre actinium et lawrencium peut être considérée  $[Rn]\{5f, 6d, 7s\}^{n+3}$ .
- Le niveau énergétique  $5f$  interfère avec les niveaux "périphériques"  $6d$  et  $7s$  (de plus que le niveau  $4f$  des lanthanides) et il est moins concentré vers le noyau; par conséquent:
  - Pour les actinides de la première partie de la série, l'écart énergétique des orbitales  $5f, 6d, 7s$  est mineur; la distribution des  $(n+3)$  électrons de valence entre les orbitales  $5f, 6d, 7s$  est incertaine. Seulement l'occupation plus avancée des orbitales  $5f$  a comme conséquence leur attraction significative par le noyau, donc une séparation énergétique significative des orbitales  $5f - (6d, 7s)$ .
  - En ces raisons, pour les éléments de thorium ( $Z = 90$ ) à californium ( $Z = 98$ ) Seaborg et Dawson ont proposé deux configurations alternatives.
    - La configuration Dawson suppose que la série  $5f$  commence avec neptunium,  ${}_{93}\text{Np}$ , et contient les éléments transuraniens; les éléments de  ${}_{89}\text{Ac}$  à  ${}_{92}\text{U}$  sont considérés des métaux du type *d*.
    - Selon Seaborg, la deuxième série de transition profonde est formée de tous les éléments de  ${}_{90}\text{Th}$  à  ${}_{103}\text{Lr}$ , situés après actinium, ce qui justifie le nom de la série.
  - La gamme large des états d'oxydation des métaux ayant les nombres atomiques comprises entre 90 (Th) et 92 (U) fait difficile la décision concernant le choix du premier membre de la série  $5f$ ; pour des raisons de stabilité des certains états d'oxydation, on considère, usuellement, que la série commence avec thorium. Les résultats spectroscopiques indiquent, pourtant, qu'à l'état gazeux, les orbitales  $5f$  de thorium sont vacantes, par différence à uranium, ayant, à l'état gazeux, la structure non-équivoque  $[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$ .

## Paramètres atomiques; tendances et conséquences

L'incertitude concernant le premier membre de la série *5f* est alimentée par les tendances des rayons atomiques à l'état gazeux, des rayons métalliques, autant que des distances internucléaires dans les composés des ions  $M^{3+}$ :

### Rayons atomiques et métalliques

• Bien que les tailles atomiques sont généralement plus larges que celles des lanthanides correspondants, les rayons métalliques de thorium et des éléments immédiatement suivants semblent anormalement courts, considérablement inférieurs aux ceux des lanthanides correspondants (figure VIII.4).



*Figure VIII.4.*

### Rayons métalliques des premiers lanthanides et actinides

Cette observation expérimentale a été interprétée dans les termes d'une liaison métallique plus forte dans les réseaux des métaux incriminés, respectivement de la participation des électrons attribués aux orbitales *5f* dans les liaisons métalliques.

- La variation des rayons métalliques des éléments compris entre actinium et californium n'est pas du tout similaire à la variation des rayons métalliques des lanthanides correspondants:
  - Entre actinium et uranium les rayons métalliques diminuent brusquement.
  - Uranium et plutonium ont des rayons presque similaires.
  - Après plutonium les rayons augmentent fortement.

Cette évolution peut être interprétée comme ce suit:

- La diminution considérable des rayons des premiers éléments de la série, similaire à la celle observée dans les séries du type *d* et caractérisant généralement les séries où des orbitales de valence sont en train de s'occuper, peut suggérer que les orbitales *5f* et *6d* ne sont pas séparées de manière significative, ou, alternativement, que les électrons de valence attribués, théoriquement, aux orbitales *5f*, occupent des orbitales *6d*.
- Les rayons métalliques très voisins de uranium, neptunium et même de plutonium semblent indiquer que les atomes de ces métaux contribuent avec le même nombre d'électrons dans les liaisons métalliques.
- L'augmentation considérable des valeurs des rayons métalliques après plutonium suggère une modification de la distribution électronique entre les orbitales *5f* et *6d*, respectivement un déplacement des électrons des orbitales *6d* dans les orbitales *5f*.

L'effet de ce déplacement serait un nombre de plus en plus réduit d'électrons dans les orbitales "périphériques" *6d*, celles participant effectivement dans les liaisons métalliques et, par conséquent, des liaisons plus faibles, traduites en rayons métalliques plus longues.

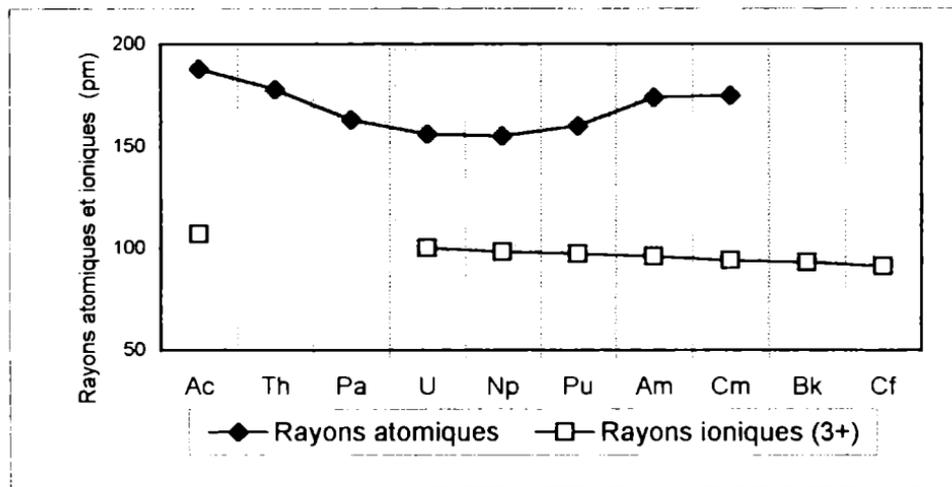
D'autre côté, un nombre croissant d'électrons dans les orbitales *5f* produit un effet d'écran amplifié de la charge nucléaire efficace, diminuant le pouvoir pénétrant des orbitales "périphériques" et empêchant, ainsi, la contraction atomique.

Le rayon métallique large d'américium semble à indiquer une contribution de seulement trois électrons / atome dans la liaison métallique; ainsi, *américium* semble le premier actinide similaire aux lanthanides.

- La comparaison *actinides - lanthanides* relève aussi que la différence (du point de vue des rayons métalliques) entre *europium* et *gadolinium* n'existe pas entre les actinides correspondants, *américium* et *curium*.

### Rayon ioniques

Les rayons des ions  $M^{3+}$  des actinides suivent la tendance "normale" dans une série, respectivement décroissante (figure VIII.5). La contraction des ions des actinides est la conséquence directe de l'augmentation de la charge nucléaire efficace.



*Figure VIII.5.*

Tendances des rayons ioniques (des ions  $M^{3+}$ ) des actinides par comparaison aux tendances des rayons atomiques respectifs

Les tendances des rayons atomiques et ioniques suggèrent que les *actinides* forment une *série moins homogène* que les lanthanides.

## Propriétés physiques (macroscopiques)

Les isotopes des actinides sont, tous, radioactifs, la radioactivité croissant avec le nombre atomique. Les isotopes  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  sont les seuls dont le temps de demi-vie est suffisamment long pour permettre leur étude sans précautions spéciales. Des informations concernant les propriétés physiques sont raisonnablement connues seulement pour thorium, uranium, neptunium et plutonium. Les actinides, dans leur majorité, sont aussi polymorphes.

Les propriétés connues peuvent être résumées comme ce suit:

- Les premiers actinides ont des réseaux beaucoup plus complexes que les lanthanides et, le même temps, singuliers; aucun autre métal ne cristallise avec les réseaux de  $\alpha\text{-Pa}$ ,  $\alpha\text{-U}$ ,  $\beta\text{-U}$ ,  $\alpha\text{-Np}$  et  $\alpha\text{-Pu}$ ; américium est le premier des actinides dont le réseau (hexagonal) est *similaire* aux réseaux du même type des lanthanides.
- Les températures de fusion connues des actinides sont modérées (par comparaison aux lanthanides), donc anormalement basses pour leur valence métallique.
- Les valeurs des densités sont plus élevées que celles des lanthanides, étant similaires aux celles des métaux de la série *4d*.

## Propriétés chimiques; aqua-ions et composés

Comme attendu, de ce point de vue aussi, la série est hétérogène.

### États d'oxydation

Par différence aux lanthanides, dans la série des actinides il n'y a plus un état d'oxydation caractéristique, bien que IV est assez commun. La gamme plus large des états d'oxydation des premiers actinides est la conséquence des tailles atomiques plus larges et de la séparation énergétique mineure des orbitales de valence (voir schéma VIII.2).

Schéma VIII.2.

États d'oxydation des actinides (en caractères fortes: les plus stables; entre des parenthèses: instables)

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
				(II)		(II)			(II)	(II)	(II)	(II)	(II)	
III	(III)	(III)	(III)	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III
	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	(IV)					
		V	V	V	V	V								
			VI	VI	VI	VI								
				(VII)										

• On a déjà mentionné que dans la première partie de la série *5f*, en opposition avec l'entière série *4f*, les électrons attribués aux orbitales *5f* sont disponibles pour des liaisons chimiques; par suite, les actinides entre *thorium* et *américium* stabilisent, dans leurs composés, des états d'oxydation élevés.

• Les espèces aqueuses communes pour l'état d'oxydation +VI sont des oxo-cations  $\text{MO}_2^{2+}$  colorés, linéaires, suggérant une hybridation linéaire *sf* des centres métalliques:

- $\text{UO}_2^{2+}$ : cation uranyle, jaune;
- $\text{NpO}_2^{2+}$ : cation neptunyle, rose;
- $\text{PuO}_2^{2+}$ : cation plutonyle, jaune;
- $\text{AmO}_2^{2+}$ : cation américyle, brun.

Les halogénures  $\text{UCl}_6$  et  $\text{PuF}_6$  sont formés de molécules octaédriques, suggérant une hybridation  $d^2sf^3$ .

• Dans la majorité de ses combinaisons, *thorium* présente l'état d'oxydation +IV; la majorité des actinides le suivant forme des dioxydes isomorphes avec  $\text{ThO}_2$ .  $\text{UCl}_4$  et  $\text{NpCl}_4$  ont des molécules tétraédriques, associables à une hybridation *sf*<sup>3</sup>.

- La stabilité des degrés d'oxydation +IV, +V, +VI diminue rapidement avec l'augmentation du nombre atomique des actinides et l'état +III devient de plus en plus important et stable: c'est l'un des états d'oxydation le plus fréquent dans les composés de plutonium et le plus stable dans les composés d'américium.

Les solutions des cations  $M^{3+}$  des actinides, préparées notamment par réduction des oxo-cations  $M^{VI}O_2^{2+}$  avec amalgame de zinc ou dioxyde de soufre, sont souvent colorées ( $U^{3+}$  rouge,  $Np^{3+}$  pourpre,  $Pu^{3+}$  bleu) et paramagnétiques.

*Américium*, le correspondant de l'*europium* de la série des lanthanides, présente, comme attendu, l'état d'oxydation +II; toutefois, les électrons  $5f$ , moins attirés par le noyau, sont enlevés plus facilement que les électrons  $4f$  et, par suite, l'état d'oxydation +II est moins important pour américium que +III.

- Des raisons similaires font que, dans l'entière série des actinides, par comparaison aux lanthanides, *les états d'oxydation supérieurs soient moins importants que ceux inférieurs*.

Par exemple, même *curium* donne des composés solides tels que  $CmO_2$  et  $CmF_4$ , pendant que gadolinium (le lanthanide correspondant à curium) forme des composés solides exclusivement dans l'état d'oxydation +III.

### **Potentiels électrochimiques, réactivité**

Les actinides dont la chimie est accessible à l'étude sont généralement des métaux réducteurs et réactifs; leur réactivité dépend de l'état physique (compact ou poudre), de la température et de l'humidité:

- En *atmosphère*, tous ces actinides produisent les oxydes  $MO_2$ :
- Bien que relativement stables à l'état compact, à l'état finement divisé thorium, uranium et plutonium sont pyrophoriques.
- Uranium est plus réactif que thorium; il est attaqué par l'oxygène atmosphérique même à l'état compact et à température ambiante, produisant un film d'oxyde  $U_3O_8$  ( $U^{IV}U^{VI}_2O_8$ ).

- Tous ces actinides réagissent avec les vapeurs d'eau, produisant oxydes et hydrogène.
  - Plutonium est facilement oxydé en présence de la vapeur (d'eau) même en atmosphère inerte.
  - Neptunium est plus résistant à oxydation que plutonium.
- Tous ces actinides réagissent aussi avec l'hydrogène (formant hydrures  $MH_2$  ou / et  $MH_3$ , souvent non-stœchiométriques), et aussi avec d'autres non-métaux, tels que *halogènes*, *soufre* et *carbone*.

Par exemple, uranium réagit avec tous les halogènes, produisant  $UF_4$ ,  $UCl_4$ ,  $UBr_3$  et  $UI_3$ , à des températures dépendant de l'halogène: à l'état de poudre, uranium réagit avec le fluor même à température ordinaire; à l'état compact, la réaction avec le fluor réclame un certain chauffage, pendant que les réactions avec les autres halogènes se passent à des températures élevées.

Comme mentionné, les actinides finissant la série ont un temps de demi-vie très court et leur radioactivité dépasse, en importance, leur chimie. De toute façon, l'étude de ces composés est extrêmement difficile; par exemple, l'étude en solution aqueuse est prohibitif; l'eau est rapidement décomposée en  $H_2$  et  $O_2$ .

## Abondance et extraction des actinides

Les premiers membres de la série sont trouvés dans la nature dans des minerais d'uranium et de thorium. Bien que ces minerais contiennent aussi de traces de neptunium et plutonium, ces actinides et ceux les suivant dans la série sont obtenus usuellement par réactions de transmutation nucléaire.

La séparation des actinides n'est pas compatible avec un traitement global; elle suppose des techniques diverses, adéquates aux particularités des actinides respectifs.

Les méthodes de séparation les plus utilisées peuvent être classifiées comme ce suit:

- Extraction de thorium et d'uranium de leurs minerais
- Séparation d'un mélange actinium - protactinium de l'uranium
- Séparation plutonium - neptunium
- Séparation des actinides lourds, trans-américium

*En conclusion:*

- La catégorie des **métaux de transition profonde** (le bloc f) est représentée par deux séries d'éléments correspondant à l'occupation successive des orbitales *4f* (*lanthanides*) et *5f* (*actinides*).
- En tendance majeure, dans les deux séries les tailles atomiques diminuent faiblement entre les éléments consécutifs, mais l'effet d'ensemble est une diminution considérable (la *contraction des lanthanides et des actinides*).
- Les *lanthanides* sont des métaux plus actifs que les métaux du bloc *d* (exceptant Sc, Y, La). Leur comportement chimique est très homogène et comparable avec celui du magnésium; les électrons *4f* ne participent pas dans des liaisons chimiques et la majorité de leurs composés contient des ions  $M^{3+}$ ; le caractère ionique des composés avec le même anion s'affaiblit avec l'augmentation du nombre atomique du lanthanide. Les lanthanides forment des minerais communs; la similarité de leurs propriétés rend leur séparation très laborieuse.
- Les *actinides* sont tous radioactifs et les éléments suivant le plutonium sont tous synthétiques (obtenus par réactions nucléaires). Les états d'oxydation des actinides sont plus diverses que ceux des lanthanides; les actinides sont des métaux très radioactifs.
- *Les composés* des lanthanides et des actinides sont souvent paramagnétiques et colorés.

## IX.

## ANNEXES

## ANNEXE I.

## STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES DES MÉTAUX

Métal	Symbole	Z	Structure électronique
Lithium	Li	3	[He] 2s <sup>1</sup>
Béryllium	Be	4	[He] 2s <sup>2</sup>
Sodium	Na	11	[Ne] 3s <sup>1</sup>
Magnésium	Mg	12	[Ne] 3s <sup>2</sup>
Aluminium	Al	13	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
Potassium	K	19	[Ar] 4s <sup>1</sup>
Calcium	Ca	20	[Ar] 4s <sup>2</sup>
Strontium	Sr	21	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>
Titane	Ti	22	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>
Vanadium	V	23	[Ar] 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>
Chrome	Cr	24	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Manganèse	Mn	25	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>
Fer	Fe	26	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
Cobalt	Co	27	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
Nickel	Ni	28	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Cuivre	Cu	29	[Ar] 3d <sup>9</sup> 4s <sup>1</sup>
Zinc	Zn	30	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
Gallium	Ga	31	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>
Rubidium	Rb	37	[Kr] 5s <sup>1</sup>

Strontium	Sr	38	[Kr] 5s <sup>2</sup>
Yttrium	Y	39	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>
Zirconium	Zr	40	[Kr] 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>
Niobium	Nb	41	[Kr] 4d <sup>3</sup> 5s <sup>2</sup>
Molybdène	Mo	42	[Kr] 4d <sup>4</sup> 5s <sup>2</sup>
Technétium	Tc	43	[Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>
Ruthénium	Ru	44	[Kr] 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>
Rhodium	Rh	45	[Kr] 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>
Palladium	Pd	46	[Kr] 4d <sup>10</sup>
Argent	Ag	47	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>
Cadmium	Cd	48	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
Indium	In	49	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>
Étain	Sn	50	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>
Antimoine	Sb	51	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>
Césium	Cs	55	[Xe] 6s <sup>1</sup>
Baryum	Ba	56	[Xe] 6s <sup>2</sup>
Lanthane	La	57	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Cérium	Ce	58	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Praséodyme	Pr	59	[Xe] 4f <sup>3</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>
Néodyme	Nd	60	[Xe] 4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>
Prométhium	Pm	61	[Xe] 4f <sup>5</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>
Samarium	Sm	62	[Xe] 4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>
Europium	Eu	63	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>
Gadolinium	Gd	64	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Terbium	Tb	65	[Xe] 4f <sup>9</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>
Dysprosium	Dy	66	[Xe] 4f <sup>10</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>
Holmium	Ho	67	[Xe] 4f <sup>11</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>
Erbium	Er	68	[Xe] 4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>

Thulium	Tm	69	[Xe] 4f <sup>13</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>
Ytterbium	Yb	70	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>
Lutétium	Lu	71	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Hafnium	Hf	72	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
Tantale	Ta	73	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
Tungstène	W	74	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Rhénium	Re	75	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
Osmium	Os	76	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Iridium	Ir	77	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
Platine	Pt	78	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
Or	Au	79	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
Mercure	Hg	80	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
Thallium	Tl	81	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>
Plomb	Pb	82	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Bismuth	Bi	83	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
Polonium	Po	84	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>
Francium	Fr	87	[Rn] 7s <sup>1</sup>
Radium	Ra	88	[Rn] 7s <sup>2</sup>
Actinium	Ac	89	[Rn] 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
Thorium	Th	90	[Rn] 5f <sup>0</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>
Protactinium	Pa	91	[Rn] 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
Uranium	U	92	[Rn] 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
Neptunium	Np	93	[Rn] 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
Plutonium	Pu	94	[Rn] 5f <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>
Américium	Am	95	[Rn] 5f <sup>7</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>
Curium	Cm	96	[Rn] 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
Berkélium	Bk	97	[Rn] 5f <sup>9</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>
Californium	Cf	98	[Rn] 5f <sup>10</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>

Einsteinium	Es	99	$[\text{Rn}] 5f^{11} 6d^0 7s^2$
Fermium	Fm	100	$[\text{Rn}] 5f^{12} 6d^0 7s^2$
Mendélévium	Md	101	$[\text{Rn}] 5f^{13} 6d^0 7s^2$
Nobélium	No	102	$[\text{Rn}] 5f^{14} 6d^0 7s^2$
Lawrencium	Lw	103	$[\text{Rn}] 5f^{14} 6d^1 7s^2$

## ANNEXE II.

POTENTIELS D'ÉLECTRODE STANDARD ( $\varepsilon^0$ , V)A. Solutions acides ( $\varepsilon^0_A$ )

Groupe 1 ( $M^+ \rightarrow M$ )	
Li	-3,040
Na	-2,717
K	-2,931
Rb	-2,925
Cs	-3,080

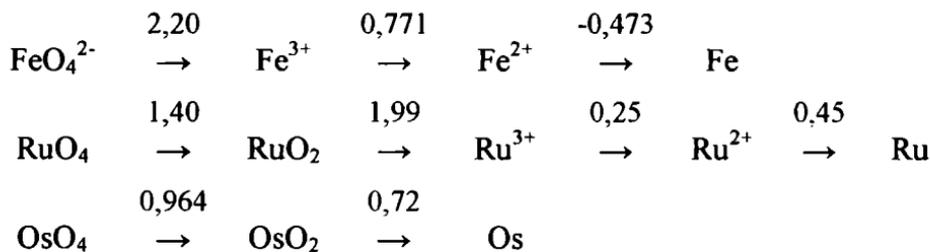
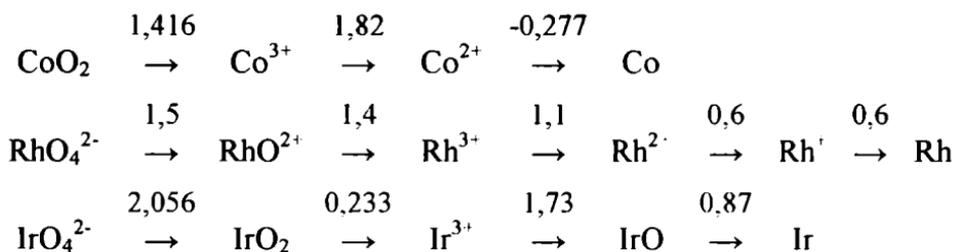
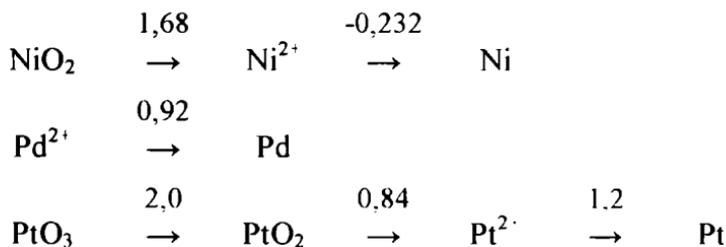
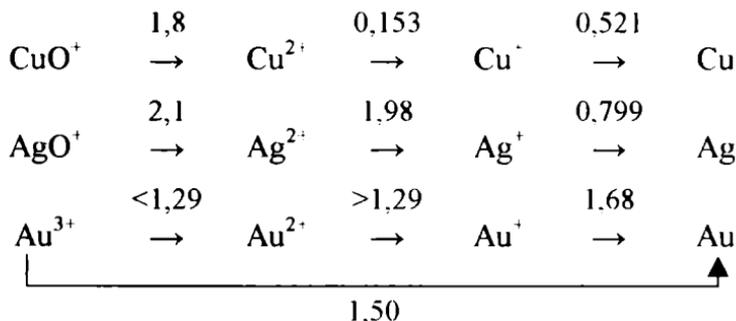
Groupe 2 ( $M^{2+} \rightarrow M$ )	
Be	-1,85
Mg	-2,377
Ca	-2,87
Sr	-2,89
Ba	-2,90
Ra	-2,92

Groupe 3 ( $M^{3+} \rightarrow M$ )	
Sc	-2,02
Y	-2,37
La	-2,36
Ac	-2,13

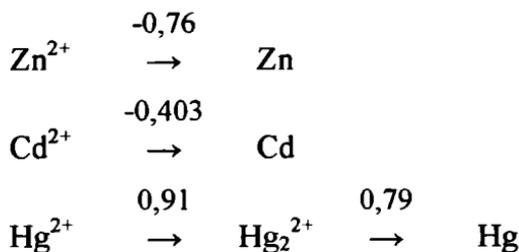
Groupe 4:

$\text{TiO}^{2+}$	0,10	$\rightarrow$	$\text{Ti}^{3+}$	-0,37	$\rightarrow$	$\text{Ti}^{2+}$	-1,63	$\rightarrow$	Ti
$\text{ZrO}_2$	-1,46	$\rightarrow$	Zr		$\rightarrow$	$\text{Zr}^{4+}$	-1,54	$\rightarrow$	Zr
$\text{HfO}_2$	-1,51	$\rightarrow$	Hf		$\rightarrow$	$\text{Hf}^{4+}$	-1,70	$\rightarrow$	Hf

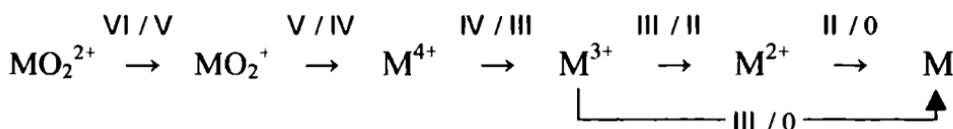


Groupe 8:Groupe 9:Groupe 10:Groupe 11:

1.50

**Groupe 12:**

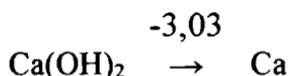
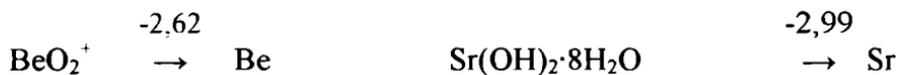
<b>Lanthanides (série 4f)</b>			
	$M^{IV} \rightarrow M^{III}$	$M^{III} \rightarrow M^{II}$	$M^{III} \rightarrow M^0$
La	-	-3,74	-2,36
Ce	1,76	-3,76	-2,34
Pr	3,9	-3,03	-2,35
Nd	4,9	-2,62	-2,32
Pm	5,4	-2,67	-2,29
Sm	5,2	-1,57	-2,30
Eu	6,2	-0,35	-1,99
Gd	7,4	-3,82	-2,29
Tb	3,1	-3,47	-2,30
Dy	4,5	-2,42	-2,29
Ho	5,7	-2,80	-2,33
Er	5,7	-2,96	-2,31
Tm	5,6	-2,27	-2,31
Yb	6,8	-1,04	-2,22
Lu	8,1	-	-2,30

**Actinides (série 5f):**

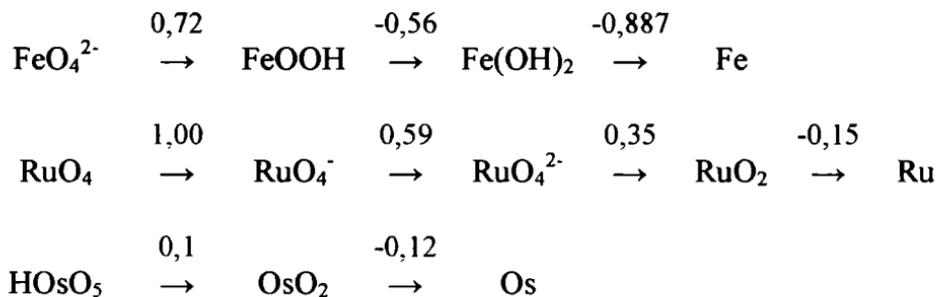
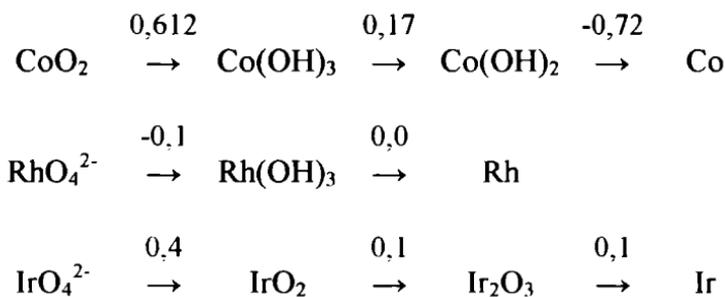
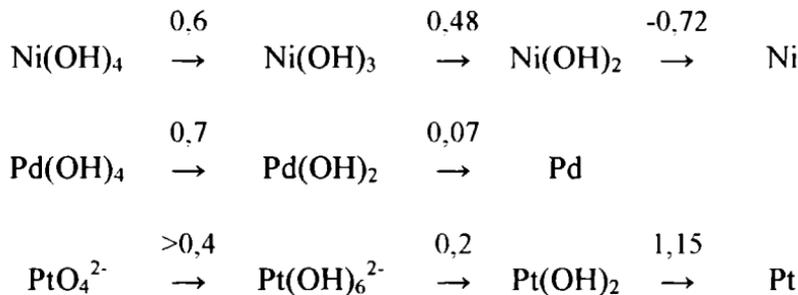
	V / III	VI / V	V / IV	IV / III	III / II	III / 0	II / 0
Ac					(-4,9)	-2,13	
Th					(-4,9)	-1,17	(0,7)
Pa	-1,0			-2,000	(-4,7)	-1,49	(0,1)
U		0,163	0,380	-0,520	(-4,7)	-1,66	(-0,1)
Np		1,236	0,740	0,155	(-4,7)	-1,79	(1,3)
Pu		1,013	1,170	0,982	(-3,5)	-2,00	(1,2)
Am		1,700	0,86	2,62	(-2,3)	-2,07	(2,0)
Cm		(2,0)	(2,7)	3,10	(-4,4)	-2,06	(-0,8)
Bk		(2,8)	(3,4)	1,64	(-2,8)	-1,96	(-1,6)
Cf		(3,9)	(0,9)	(3,2)	-1,6	-2,01	(-2,2)
Es		(1,8)	(2,1)	(4,5)	-1,2	-1,98	(-2,4)
Fm		(3,3)	(2,9)	(4,9)	(-1,1)	-1,95	(-2,4)
Md		(4,4)	(2,8)	(5,4)	-0,15	-1,66	-2,42
No		(4,4)	(2,9)	(6,5)	1,45	-1,18	-1,04
Lr		(4,8)	(3,5)	(7,9)	-	-2,06	

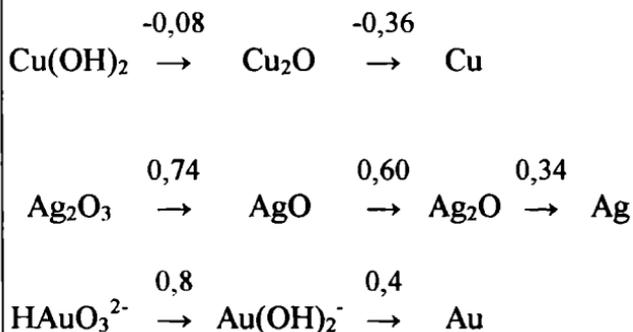
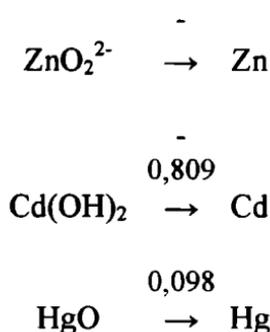
## B. Solutions basiques ( $\epsilon^0_B$ )

### Groupe 2:

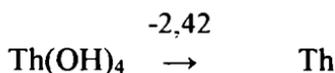




Groupe 8:Groupe 9:Groupe 10:

Groupe 11:Groupe 12:**Lanthanides:  $\text{M(OH)}_3 \rightarrow \text{M}$** 

La	-2,90	Sm	-2,83	Ho	-2,77
Ce	-2,87	Eu	-2,83	Er	-2,75
Pr	-2,85	Gd	-2,82	Tm	-2,74
Nd	-2,84	Tb	-2,79	Yb	-2,73
Pm	-2,84	Dy	-2,78	Lu	-2,72

**Actinides:**

	VII/VI	VI / V	V / IV	IV / III	III / 0
U		-0,69	-0,03	-2,78	
Np	0,538	0,38	-0,09	-1,88	
Pu	0,857	0,16	0,52	-1,04	
Am		1,1	0,7	-0,5	-2,71

## ANNEXE III.

LES STRUCTURES D'ÉTAT SOLIDE  
LES PLUS COMMUNES DES COMPOSÉS  
BINAIRES IONIQUES ET IONIQUES  
COVALENTS DES MÉTAUX

Catégorie	Type d'arrangement compact			Fraction des sites occupées		Nombres de coordination	
	<i>hcp</i>	<i>ccp</i>	<i>bcc</i>	<i>T</i>	<i>O</i>	$NC_M$	$NC_X$
$M_2X$		$Li_2O^*$		1	0	4	8
$MX$		$NaCl$		0	1	6	6
$MX$	$ZnS$ wurtzite	$ZnS$ blende		$\frac{1}{2}$	0	4	4
$MX$			$CsCl$	1	0	8	8
$MX_2$		$CaF_2$		1	0	8	4
$MX_2$	$TiO_2$			0	$\frac{1}{2}$	6	3
$MX_2$	$CdI_2$	$CdCl_2$		0	$\frac{1}{2}$	6	3
$M_2X_3$	$Al_2O_3$			0	$\frac{2}{3}$	6	4
$MX_3$	$ReO_3$			1	1	6	3
$MX_3$		$AlF_3$		1	1	6	3
$MX_3$			$BiF_3^*$	1	1	6	3

Remarques:

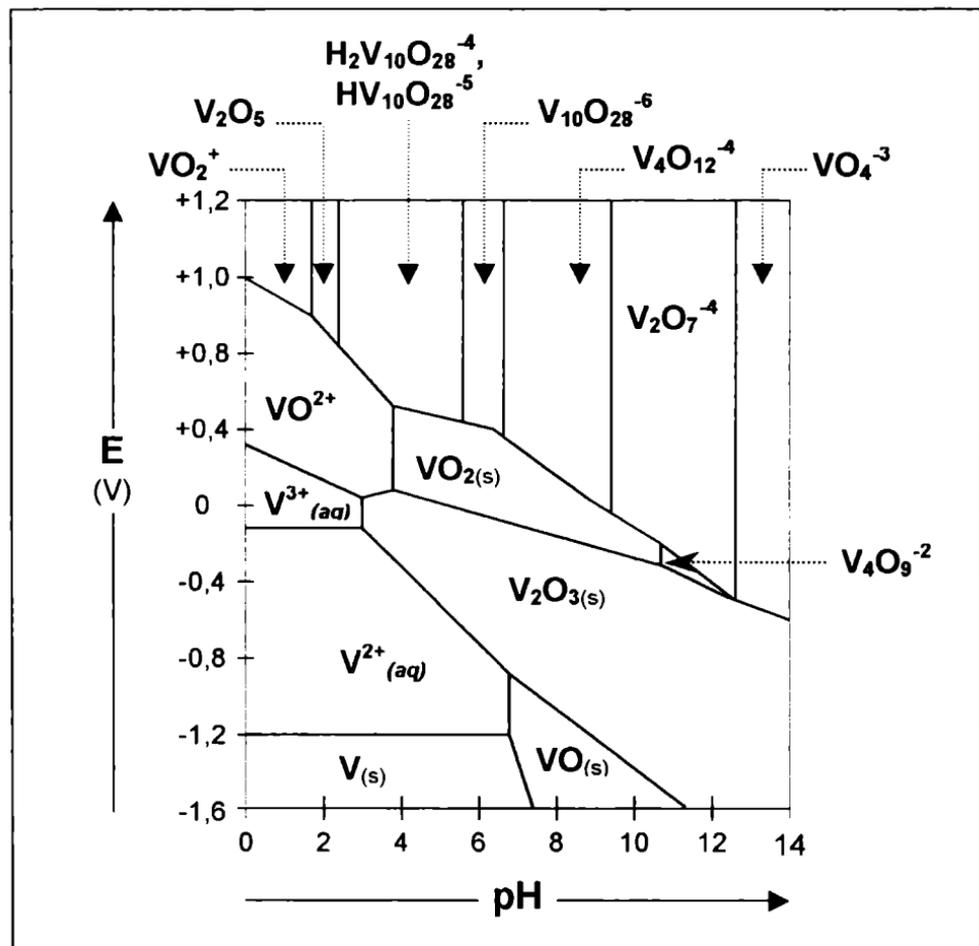
> Généralement, les ions avec arrangements compacts sont les anions et les cations occupent les sites vacantes; les exceptions \* sont des structures basées sur l'arrangement compacts des cations.

➤ Les structures des types  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{BiF}_3$  (polymérisées en couches) correspondent aux composés situés à la frontière ionique - covalent.

## ANNEXE IV.

### DIAGRAMMES E-pH DE CERTAINS MÉTAUX 3d

#### A. Diagramme E - pH simplifié de vanadium



Les couleurs des aqua-espèces mentionnées dans le diagramme:

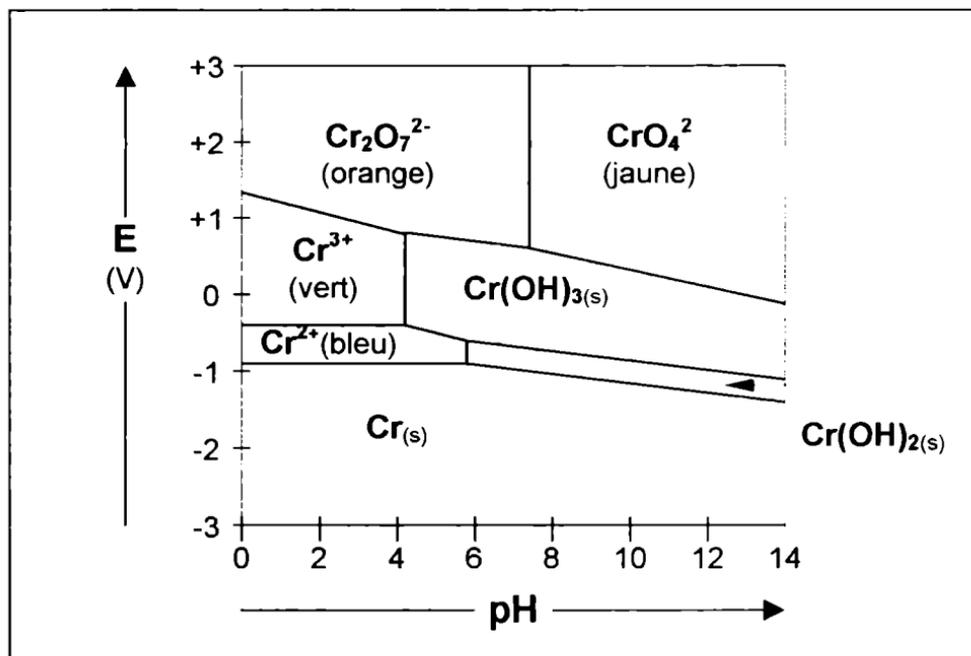
*Aqua-cations:*

- $V^{2+}_{aq}$ : violet
- $V^{3+}_{aq}$ : vert
- $VO^{2+}_{aq}$  (vanadyl): bleu
- $VO_2^+_{aq}$  (pervanadyl): jaune pale

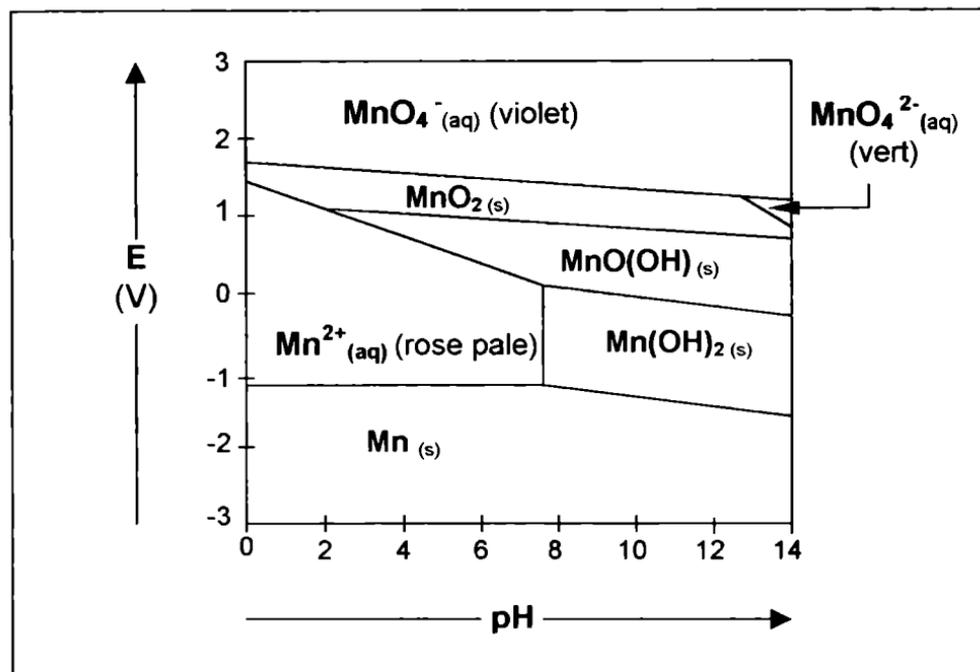
*Oxo-anions:*

- $V_4O_9^{2-}$  (vanadite): brun
- $VO_4^{3-}$  (ortho-vanadate): incolore
- $V_2O_7^{4-}$  (pyro-vanadate): incolore
- $V_4O_{12}^{4-}$  (meta-vanadate): incolore
- $V_{10}O_{28}^{6-}$  (poly-vanadate): orange
- $HV_{10}O_{28}^{5-}$ ,  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$  (acides poly-vanadiques): oranges

## B. Diagramme E - pH du chrome



## C. Diagramme E - pH simplifié du manganèse

Remarques:

Le diagramme ci-dessus, ignore des états d'oxydation (du manganèse) extrêmement instables en solution aqueuse, tels que:

- manganite,  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_4^{4-}$  ou  $\text{MnO}_3^{2-}$ , brun - jaune
- manganate (V) (ou hypo - manganate,  $\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$ , bleu

## X.

## BIBLIOGRAPHIE

1. P. Spacu, C. Gheorghiu, M. Stan, M. Brezeanu, *Tratat de chimie anorganica*, vol. III, Ed. Tehnica, Bucuresti, 1978
2. Gh. Marcu, *Chimia metalelor*, Ed. Didactica si Pedagogica, Bucuresti, 1979
3. M. Brezeanu, E. Cristurean, A. Antoniu, D. Marinescu, M. Andruh, *Chimia metalelor*, Ed. Academiei Române, București, 1990
4. Gh. Marcu, M. Brezeanu, C. Bejan, A. Batca, R. Catuneanu, *Chimie anorganica*, Ed. Didactica si Pedagogica, Bucuresti, 1981
5. M. J. Winter, *d-Block Chemistry*, Oxford Science Publications, Oxford University Press, 1999
6. F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry*, 3<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976
7. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Basic Inorganic Chemistry*, 5<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988
8. S. M. Owen, A. T. Brooker, *A Guide to Modern Inorganic Chemistry*, Longman Group UK Ltd, London, 1991
9. C. E. Housecroft, *The Heavier d-Block Metals; Aspects of Inorganic and Coordination Chemistry*, Oxford Science Publications, Oxford University Press, 1999

10. J. C. Bailar, Jr., T. Moeller, J. Kleinberg, C. O. Guss, M. Castellion, C. Metz, *Chemistry*, Second edition, Academic Press, 1984
11. C. Gh. Macarovici, *Chimie anorganica - Metale*, Ed. Didactica si Pedagogica, Bucuresti, 1980
12. D.Negoiu, M.Negoiu, *Structura combinațiilor anorganice*, Ed. Tehnică, București, 1987
13. B. Douglas, D. H. McDaniel, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983
14. R. Henderson, *The mechanism of reactions at transitional metal sites*, Oxford Science Publications, Oxford University Press, 1999
15. M. Gerloch, E. C. Constable, *Transition Metal Chemistry: The Valence Shell in d-Block Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, 1994
16. D. J. Marks, J. Donnelly, *Introduction to Physical Inorganic Chemistry*, Longman Group Ltd, London and New York, 1978
17. C. I, Lepădatu, M. Andruh, *Forma moleculelor anorganice. O introducere in stereochimia anorganică*, Ed. Academiei Române, București, 1998
18. H. H. Jaffé, M. Orchin, *Symmetry in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965
19. J. M. Hollas, *Symmetry in molecules*, Chapman and Hall Ltd, 1972
20. C. J. Ballhausen, H. B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, W. A. Benjamin Inc. 1964
21. F. Basolo, P.G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, New York, 1967

22. J. K. Burdett, *Molecular Shapes*, Wiley-Interscience, New York, 1980
23. D. M. Stebbens, *Energy Levels in Chemistry*, Macmillan Monographs in the Physical Sciences, 1972
24. T. M. Dunn, D. S. McClure, R. G. Pearson, *Some Aspects of Crystal Field Theory*, Harper & Row, New York, 1965
25. Gh. Marcu, *Chimia compușilor coordinativi*, Ed. Academiei Române, București, 1984
26. C. F. Bell, K. A. K. Lott, *Modern Approach to Inorganic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Edition, London Butterworths, 1982
27. C. T. Rawcliffe, D. H. Rawson, *Principles of Inorganic and Theoretical Chemistry*, Heinemann Educational Books LTD, London, 1979
28. D. Steele, *The Chemistry of the Metallic Elements*, Pergamon Press, 1986
29. C. F. Bell, *Syntheses and Physical Studies of Inorganic Compounds*, Pergamon Press, 1972
30. D., Becker, *Study Guide to Accompany Atkins General Chemistry*, Scientific American Books, 1989
31. S. Stikler, *Introduction to Chemical Principles*, Macmillan Publishing Company, 1986



LIBRARY  
UNIVERSITY OF BUCHAREST

ISBN 973-575-749-4

Lei 270000