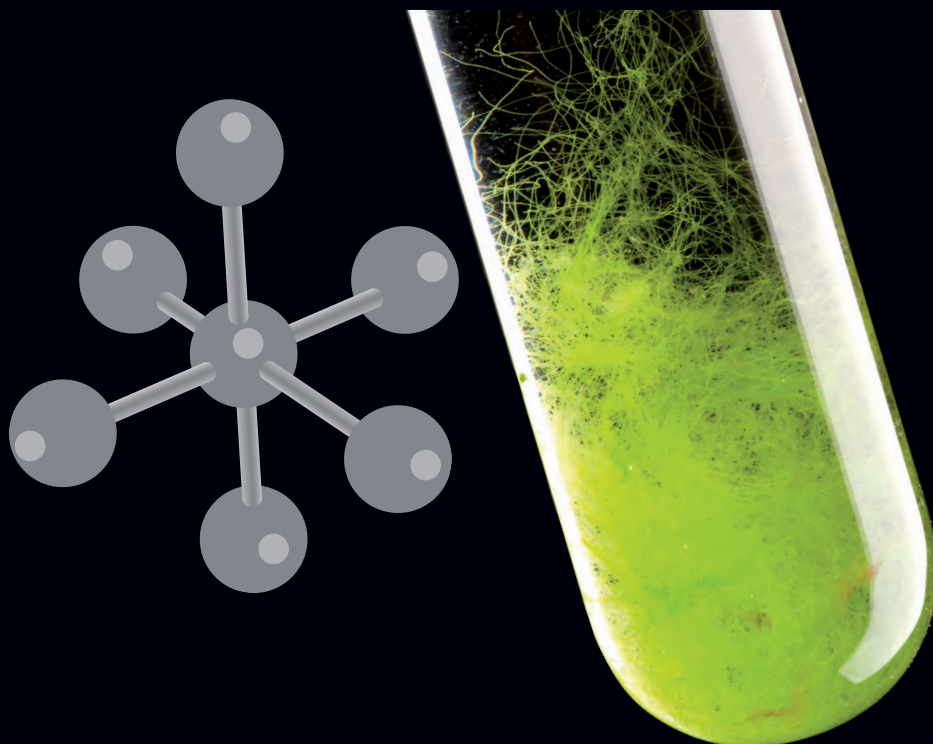


Housecroft | Sharpe

Chimie inorganique



Chimie inorganique

Chez le même éditeur

ATKINS & JONES, Principes de chimie

ATKINS & DE PAULA, Chimie Physique, 3^e éd.

CHEYMOL & HOFF, La microchimie

CLAYDEN, GREEVES, WARREN, WOTHERS, Chimie organique

KETTLE, Physico-Chimie inorganique

McQUARRIE & ROCK, Chimie générale

RABASSO, Chimie organique. Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques

RABASSO, Chimie organique. Hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique, 2^e éd.

SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, Identification spectrométrique de composés organiques, 2^e éd.

Housecroft | Sharpe

Chimie inorganique

Traduction de la 3^e édition anglaise par André Pousse

Ouvrage original

© Pearson Education Ltd 2001, 2005, 2008.

This translation of *Inorganic Chemistry*, third edition is published by arrangement with Pearson Education Limited.

Pour toute information sur notre fonds et les nouveautés dans votre domaine de spécialisation, consultez notre site web: **www.deboeck.com**

© Groupe De Boeck s.a., 2010
Éditions De Boeck Université
Rue des Minimes, 39 B-1000 Bruxelles

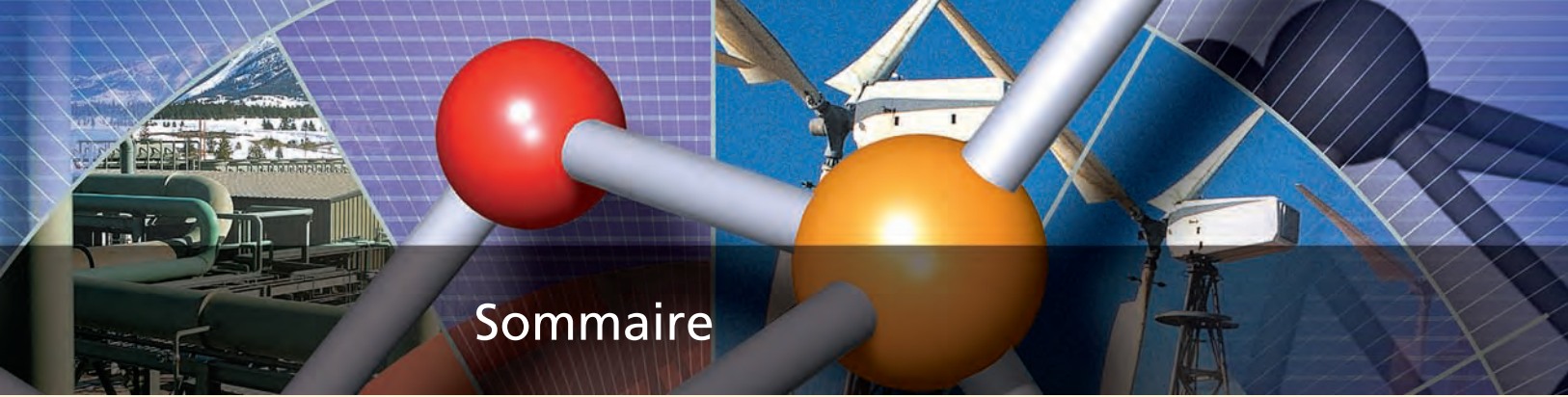
Tous droits réservés pour tous pays.

Il est interdit, sauf accord préalable et écrit de l'éditeur, de reproduire (notamment par photocopie) partiellement ou totalement le présent ouvrage, de le stocker dans une banque de données ou de le communiquer au public, sous quelque forme et de quelque manière que ce soit.

Imprimé en *Italie*

Dépôt légal:
Bibliothèque Nationale, Paris: août 2010
Bibliothèque royale de Belgique, Bruxelles: 2010/0074/327

ISBN 978-2-8041-6218-4



Sommaire

Avant-propos	xxxv
Remerciements	xxxvii
1 Concepts fondamentaux : les atomes	1
2 Concepts fondamentaux : les molécules	30
3 Propriétés nucléaires	58
4 Une introduction à la symétrie moléculaire	88
5 Les liaisons des molécules polyatomiques	115
6 Structures et énergétique des solides métalliques et ioniques	148
7 Acides, bases et ions en solution aqueuse	181
8 Réduction et oxydation	212
9 Milieux non-aqueux	236
10 L'hydrogène	261
11 Groupe 1 : les métaux alcalins	284
12 Les métaux du groupe 2	305
13 Les éléments du groupe 13	325
14 Les éléments du groupe 14	376
15 Les éléments du groupe 15	433
16 Les éléments du groupe 16	490
17 Les éléments du groupe 17	532
18 Les éléments du groupe 18	561
19 Composés organométalliques des éléments des blocs <i>s</i> et <i>p</i>	574

20	Chimie des métaux du bloc <i>d</i> : considérations générales	611
21	Chimie des métaux du bloc <i>d</i> : complexes de coordination	637
22	Chimie des métaux du bloc <i>d</i> : les métaux de la première rangée	686
23	Chimie des métaux du bloc <i>d</i> : les métaux de la deuxième et de la troisième rangée	744
24	Composés organométalliques des éléments du bloc <i>d</i>	806
25	Métaux du bloc <i>f</i> : lanthanoïdes et actinoïdes	854
26	Complexes des métaux du bloc <i>d</i> : mécanismes de réaction	880
27	Catalyse et procédés industriels	905
28	Quelques aspects de la chimie du solide	938
29	Les oligo-éléments métalliques de la vie	962
	Appendices	999
	Réponses aux problèmes non-descriptifs	1024
	Index	1042

Table des matières

Avant-propos
Remerciements

xxxv
xxxvii

1 Concepts fondamentaux : les atomes

1

1.1 Introduction

1

La chimie inorganique n'est pas un domaine isolé de la chimie
Les buts des chapitres 1 et 2

1
1

1.2 Particules fondamentales de l'atome

1

1.3 Numéro atomique, nombre de masse et isotopes

2

Nucléides, numéro atomique et nombre de masse
Masse atomique relative
Isotopes

2
2
2

1.4 Les succès de la première théorie quantique

3

Quelques succès importants de la théorie quantique classique
Théorie de Bohr du spectre atomique de l'hydrogène

4
5

1.5 Une introduction à la mécanique ondulatoire

6

La nature ondulatoire des électrons
Le principe d'incertitude
L'équation d'onde de Schrödinger

6
6
6

1.6 Orbitales atomiques

9

Les nombres quantiques n , l et m_l
La partie radiale de la fonction d'onde, $R(r)$
La fonction de distribution radiale, $4\pi r^2 R(r)^2$
La partie angulaire de la fonction d'onde, $A(\theta, \varphi)$
Énergies des orbitales des espèces hydrogénoïdes
Taille des orbitales
Le nombre quantique de spin et le nombre quantique magnétique de spin
L'état fondamental de l'atome d'hydrogène

9
11
12
13
15
15
15
17

1.7 Atomes polyélectroniques

17

L'atome d'hélium : deux électrons
Configurations électroniques de l'état fondamental : données expérimentales
Pénétration et blindage

17
18
18

1.8 Le tableau périodique

20

1.9	Le principe de construction	22
	Configurations électroniques de l'état fondamental	22
	Électrons de valence et électrons de cœur	23
	Diagrammes représentant les configurations électroniques	23
1.10	Énergies d'ionisation et affinités électroniques	24
	Énergies d'ionisation	24
	Affinités électroniques	26
2	Concepts fondamentaux : les molécules	30
2.1	Modèles de liaison : introduction	30
	Un survol historique	30
	Structures de Lewis	30
2.2	Molécules diatomiques homonucléaires : théorie de la liaison de valence (LV)	31
	Utilisations du terme <i>homonucléaire</i>	31
	Longueur de liaison covalente, rayon covalent et rayon de van der Waals	31
	La liaison dans H ₂ selon le modèle de la liaison de valence (LV)	32
	Le modèle de la liaison de valence (LV) appliqué à F ₂ , O ₂ et N ₂	33
2.3	Molécules diatomiques homonucléaires : la théorie des orbitales moléculaires (OM)	33
	Une vue d'ensemble du modèle OM	33
	La théorie des orbitales moléculaires appliquée à la liaison de H ₂	33
	La liaison dans He ₂ , Li ₂ et Be ₂	36
	La liaison dans F ₂ et O ₂	36
	Que se passe-t-il si la distance <i>s-p</i> est petite ?	38
2.4	La règle de l'octet et les espèces isoélectroniques	40
	La règle de l'octet : éléments de la première rangée du bloc <i>p</i>	40
	Espèces isoélectroniques	41
	La règle de l'octet : éléments lourds du bloc <i>p</i>	41
2.5	Valeurs des électronégativités	42
	Valeurs de l'électronégativité selon Pauling, χ^p	42
	Électronégativités de Mulliken, χ^M	44
	Électronégativités d'Allred-Rochow, χ^{AR}	44
	Électronégativité : remarques finales	44
2.6	Moments dipolaires	44
	Molécules diatomiques polaires	44
	Moments dipolaires moléculaires	45
2.7	Théorie des OM : molécules diatomiques hétéronucléaires	46
	Quelles sont les interactions orbitales à prendre en considération ?	46
	Fluorure d'hydrogène	47
	Monoxyde de carbone	48
	Modèle VSEPR	48
	Structures dérivées de la bipyramide triangulaire	53
	Limites du modèle VSEPR	53
2.8	Forme moléculaire : stéréoisomérisation	54
	Espèces carrées planes	54
	Espèces octaédriques	54
	Espèces en bipyramide triangulaire	55

Coordinences élevées	55
Doubles liaisons	55

3 Propriétés nucléaires 58

3.1	Introduction	58
3.2	Énergie de liaison nucléaire	58
	Défaut de masse et énergie de liaison	58
	L'énergie de liaison moyenne par nucléon	59
3.3	Radioactivité	60
	Émissions nucléaires	60
	Transformations nucléaires	60
	La cinétique de la désintégration radioactive	61
	Unités de radioactivité	62
3.4	Isotopes artificiels	62
	Bombardement de noyaux par des particules α et des neutrons de haute énergie	62
	Bombardement des noyaux par des neutrons « lents »	63
3.5	Fission nucléaire	63
	La fission de l'uranium-235	63
	La production d'énergie par fission nucléaire	64
	Retraitement nucléaire	64
3.6	Synthèses des éléments transuraniens	64
3.7	La séparation des isotopes radioactifs	67
	Séparation chimique	67
	L'effet Szilard-Chalmers	67
	Fusion nucléaire	67
3.8	Applications des isotopes	69
	Spectroscopie infrarouge (IR)	69
3.9	Effets cinétiques isotopiques	70
	Datation au radiocarbone	70
	Applications analytiques	71
3.10	Sources de ^2H et de ^{13}C	72
	Deutérium : séparation électrolytique des isotopes	72
	Carbone-13 : enrichissement chimique	72
3.11	La spectroscopie de RMN multinucléaire en chimie inorganique	72
	Quels sont les noyaux utilisables pour les études spectroscopiques par RMN ?	72
	Domaines des déplacements chimiques	73
	Couplage spin-spin	73
	Espèces stéréochimiquement non rigides	78
	Processus d'échange en solution	79
3.12	Spectroscopie Mössbauer en chimie inorganique	82
	La technique de la spectroscopie Mössbauer	82
	Que peut nous dire le déplacement isomérique ?	82

4	Une introduction à la symétrie moléculaire	88
4.1	Introduction	88
4.2	Opérations de symétrie et éléments de symétrie	88
	Rotation autour d'un axe de symétrie d'ordre n	89
	Réflexion par rapport à un plan de symétrie (miroir)	89
	Réflexion par rapport à un centre de symétrie (centre d'inversion)	91
	Rotation autour d'un axe suivie d'une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à cet axe	91
	Opérateur identité	91
4.3	Opérations successives	93
4.4	Groupes ponctuels	94
	Groupe ponctuel C_1	94
	Groupe ponctuel $C_{\infty v}$	94
	Groupe ponctuel $D_{\infty h}$	95
	Groupes ponctuels T_d , O_h ou I_h	95
	Détermination du groupe ponctuel d'une molécule ou d'un ion moléculaire	95
4.5	Tableaux de caractères : une introduction	98
4.6	Pourquoi avons-nous besoin de reconnaître les éléments de symétrie ?	99
4.7	Spectroscopie vibrationnelle	100
	Quel est le nombre de modes de vibration d'une espèce moléculaire donnée ?	100
	Règles de sélection d'un mode de vibration actif en infrarouge ou en Raman	101
	Molécules triatomiques linéaires ($D_{\infty h}$ ou $C_{\infty v}$) et coudées (C_{2v})	101
	Molécules coudées XY_2 : utilisation du tableau de caractères C_{2v}	103
	Molécules XY_3 de symétrie D_{3h}	104
	Molécules XY_3 de symétrie C_{3v}	106
	Molécules XY_4 de symétrie T_d ou D_{4h}	107
	Molécules XY_6 de symétrie O_h	108
	Complexes des métaux carbonyle, $M(CO)_n$	108
	Complexes des métaux carbonyle $M(CO)_{6-n}X_n$	109
	Observation des absorptions en spectroscopie IR : problèmes pratiques	110
4.8	Molécules chirales	110
5	Les liaisons des molécules polyatomiques	115
5.1	Introduction	115
5.2	Théorie de la liaison de valence : hybridation des orbitales atomiques	115
	Qu'est-ce que l'hybridation des orbitales ?	115
	Hybridation sp : un schéma pour les espèces linéaires	116
	Hybridation sp^2 : un schéma pour les espèces triangulaires	117
	Hybridation sp^3 : un schéma pour les espèces tétraédriques et les espèces voisines	118
	Autres schémas d'hybridation	119
5.3	Théorie de la liaison de valence : liaisons multiples dans les molécules polyatomiques	120
	C_2H_4	120
	HCN	120
	BF_3	121

5.4	Théorie des orbitales moléculaires : l'approche par le groupe des ligands et les applications aux molécules triatomiques	122
	Diagrammes d'orbitales moléculaires : des espèces diatomiques aux espèces polyatomiques	122
	Approche par les OM des liaisons de XH_2 linéaire : examen de l'adéquation des symétries	122
	Approche par les OM de XH_2 linéaire : à partir de la symétrie moléculaire	124
	Une molécule triatomique coudée : H_2O	124
5.5	Théorie des orbitales moléculaires appliquée aux molécules polyatomiques BH_3, NH_3 et CH_4	127
	BH_3	127
	NH_3	128
	CH_4	130
	Comparaison des modèles de liaison LV et OM	131
5.6	Théorie des orbitales moléculaires : l'analyse des liaisons devient vite compliquée	133
5.7	Théorie des orbitales moléculaires : apprendre à utiliser objectivement la théorie	135
	Liaisons π de CO_2	135
	$[\text{NO}_3]^-$	137
	SF_6	138
	Interactions à trois centres et deux électrons	141
	Un problème plus difficile : B_2H_6	141
6 Structures et énergétique des solides métalliques et ioniques 148		
6.1	Introduction	148
6.2	L'empilement des sphères	148
	Empilements compacts cubique et hexagonal	148
	La maille élémentaire : arrangements compacts hexagonal et cubique	149
	Trous interstitiels : empilements compacts hexagonal et cubique	150
	Empilements non-compacts : arrangements cubique simple et cubique centré	151
6.3	Application du modèle de l'empilement des sphères aux structures des corps simples	151
	Les corps simples du groupe 18 à l'état solide	152
	H_2 et F_2 à l'état solide	152
	Les métaux à l'état solide	152
6.4	Le polymorphisme des métaux	153
	Le polymorphisme : changements de phase à l'état solide	153
	Diagrammes de phases	154
6.5	Rayons métalliques	154
6.6	Points de fusion et enthalpies standard d'atomisation des métaux	155
6.7	Alliages et composés intermétalliques	155
	Alliages par substitution	155
	Alliages interstitiels	155
	Composés intermétalliques	158
6.8	Liaison dans les métaux et les semi-conducteurs	158
	Conductivité et résistivité électriques	158
	Théorie des bandes des métaux et des isolants	158

	Le niveau de Fermi	160
	Théorie des bandes des semi-conducteurs	161
6.9	Semi-conducteurs	161
	Semi-conducteurs intrinsèques	161
	Semi-conducteurs extrinsèques (de type n et de type p)	161
6.10	Tailles des ions	162
	Rayons ioniques	163
	Évolutions périodiques des rayons ioniques	163
6.11	Réseaux ioniques	164
	La structure de sel gemme (NaCl)	165
	La structure de type chlorure de césium (CsCl)	167
	La structure de type fluorine (CaF ₂)	168
	La structure de type antifuorine	168
	La structure de type blende de zinc (ZnS) : un réseau de type diamant	169
	La structure de type β -cristobalite (SiO ₂)	169
	La structure de type wurtzite (ZnS)	169
	La structure de type rutile (TiO ₂)	169
	CdI ₂ et CdCl ₂ : structures en couches	170
	La structure de type pérovskite (CaTiO ₃) : un oxyde double	170
6.12	Structures cristallines des semi-conducteurs	171
6.13	Énergie réticulaire : estimations à partir d'un modèle électrostatique	171
	Attraction coulombienne dans une paire d'ions isolée	171
	Interactions coulombiennes dans un réseau ionique	172
	Forces de Born	172
	L'équation de Born-Landé	173
	Constantes de Madelung	173
	Améliorations de l'équation de Born-Landé	173
	Vue d'ensemble	174
6.14	Énergie réticulaire : le cycle de Born-Haber	174
6.15	Énergie réticulaire : valeurs « calculées » ou valeurs « expérimentales » ?	175
6.16	Applications des énergies réticulaires	175
	Estimation des affinités électroniques	176
	Affinités des fluorures	176
	Estimation des enthalpies standard de formation et de dismutation	176
	L'équation de Kapustinskii	177
6.17	Défauts des réseaux à l'état solide : une introduction	177
	Défaut de Schottky	177
	Défaut de Frenkel	177
	Observation expérimentale des défauts de Schottky et de Frenkel	178
7	Acides, bases et ions en solution aqueuse	181
7.1	Introduction	181
7.2	Propriétés de l'eau	181
	Structure et liaison hydrogène	181
	L'auto-ionisation de l'eau	183
	L'eau comme acide ou base de Brønsted	183

7.3	Définitions et unités en solution aqueuse	184
	Molarité et molalité	184
	État standard	184
	Activité	184
7.4	Quelques acides et bases de Brønsted	185
	Acides carboxyliques : exemples de mono-, di- et polyacides	185
	Acides inorganiques	186
	Bases inorganiques : hydroxydes	186
	Bases inorganiques : bases azotées	187
7.5	Énergétique de la dissociation des acides en solution aqueuse	187
	Halogénures d'hydrogène	187
	H ₂ S, H ₂ Se et H ₂ Te	190
7.6	Évolutions dans une série d'oxacides EO_n(OH)_m	190
7.7	Cations hydratés : formation et propriétés acides	191
	L'eau comme base de Lewis	191
	Les cations aqua comme acides de Brønsted	191
7.8	Oxydes et hydroxydes amphotères	193
	Comportement amphotère	193
	Évolutions périodiques des propriétés amphotères	193
7.9	Solubilités des sels ioniques	193
	Solubilité et solutions saturées	193
	Sels peu solubles et produits de solubilité	194
	Énergétique de la dissolution d'un sel ionique : $\Delta_{\text{sol}}G^\circ$	195
	Énergétique de la dissolution d'un sel ionique : hydratation des ions	196
	Solubilités : quelques remarques pour conclure	197
7.10	Effet d'ion commun	197
7.11	Complexes de coordination : une présentation	198
	Définitions et terminologie	198
	Étude de la formation des complexes de coordination	199
7.12	Constantes de stabilité des complexes de coordination	201
	Détermination des constantes de stabilité	202
	Évolutions des constantes de stabilité successives	202
	Considérations thermodynamiques sur la formation des complexes : une introduction	202
7.13	Facteurs affectant la stabilité des complexes qui ne contiennent que des ligands monodentates	206
	Taille et charge de l'ion	206
	Centres métalliques et ligands durs et mous	206

8 Réduction et oxydation

212

8.1	Introduction	212
	Oxydation et réduction	212
	États d'oxydation	212
	Nomenclature de Stock	213

8.2	Potentiels de réduction standard E°, et relations entre E°, ΔG° et K	213
	Demi-piles et cellules galvaniques	213
	Définition et utilisation des potentiels standard de réduction E°	215
	Relation entre les potentiels de réduction et les particularités de la pile	217
8.3	Influence de la formation de complexes ou de la précipitation sur les potentiels de réduction de M^{2+}/M	221
	Demi-piles contenant des halogénures d'argent	221
	Modification des stabilités relatives des différents états d'oxydation d'un métal	222
8.4	Réactions de dismutation	225
	Dismutation	225
	Espèces stabilisantes vis-à-vis de la dismutation	225
8.5	Diagrammes de potentiel	226
8.6	Diagrammes de Frost-Ebsworth	227
	Les diagrammes de Frost-Ebsworth et leurs relations avec les diagrammes de potentiel	227
	Interprétation des diagrammes de Frost-Ebsworth	228
8.7	Relations entre les potentiels de réduction standard et quelques autres grandeurs	230
	Facteurs influençant les valeurs des potentiels standard de réduction	230
	Valeurs de $\Delta_f G^\circ$ pour les ions aqueux	231
8.8	Applications des réactions rédox à l'extraction des éléments de leurs minerais	232
	Diagrammes d'Ellingham	232
9	Milieux non-aqueux	236
9.1	Introduction	236
9.2	Permittivité relative	237
9.3	Énergétique du transfert d'un sel ionique de l'eau vers un solvant organique	238
9.4	Comportement acide-base dans les solvants non-aqueux	239
	Force des acides et des bases	239
	Effets nivelants et différenciants	239
	Les « acides » dans les solvants acides	239
	Acides et bases : une définition axée sur le solvant	239
9.5	Solvants non-aqueux auto-ionisés ou non-ionisés	240
9.6	L'ammoniac liquide	240
	Propriétés physiques	240
	Auto-ionisation	241
	Réactions dans NH_3 liquide	241
	Solutions de métaux du bloc s dans NH_3 liquide	242
	Réactions rédox dans NH_3 liquide	243
9.7	Le fluorure d'hydrogène liquide	244
	Propriétés physiques	244

	Comportement acide-base dans HF liquide	244
	L'électrolyse dans HF liquide	245
9.8	Acide sulfurique et acide fluorosulfonique	245
	Propriétés physiques de l'acide sulfurique	245
	Comportement acide-base dans H ₂ SO ₄ liquide	246
	Propriétés physiques de l'acide chlorosulfonique	246
9.9	Superacides	247
9.10	Trifluorure de brome	248
	Propriétés physiques	248
	Comportement des fluorures salins et moléculaires	248
	Réactions dans BrF ₃	248
9.11	Tétraoxyde de diazote	249
	Propriétés physiques	249
	Réactions dans N ₂ O ₄	249
9.12	Liquides ioniques	251
	Systèmes de solvants en sels fondus	251
	Liquides ioniques à température ambiante	251
	Réactions dans les milieux sels fondus / liquides ioniques et applications	254
9.13	Fluides supercritiques	255
	Les propriétés des fluides supercritiques et leurs usages comme solvants	255
	Les fluides supercritiques comme milieux pour la chimie inorganique	257
10	L'hydrogène	261
10.1	L'hydrogène : l'atome le plus simple	261
10.2	Les ions H⁺ et H⁻	261
	L'ion hydrogène (le proton)	261
	L'ion hydrure	262
10.3	Isotopes de l'hydrogène	262
	Protium et deutérium	262
	Composés deutérés	263
	Tritium	263
10.4	Dihydrogène	263
	État naturel	263
	Propriétés physiques	263
	Synthèse et utilisations	265
	Réactivité	268
10.5	Liaisons E–H polaires et apolaires	269
10.6	Liaison hydrogène	270
	La liaison hydrogène	270
	Évolution des points d'ébullition, des points de fusion et des enthalpies de vaporisation des hydrures du bloc p	273
	Spectroscopie infrarouge	273
	Structures à l'état solide	273
	La liaison hydrogène dans les systèmes biologiques	276

10.7	Hydrures binaires : classification et propriétés générales	278
	Classification	278
	Hydrures métalliques	278
	Hydrures salins	279
	Hydrures moléculaires et complexes dérivés	279
	Hydrures covalents ayant des structures étendues	281
11	Groupe 1 : les métaux alcalins	284
11.1	Introduction	284
11.2	État naturel, extraction et utilisations	284
	État naturel	284
	Extraction	284
	Utilisations principales des métaux alcalins et de leurs composés	285
11.3	Propriétés physiques	286
	Propriétés générales	286
	Spectres atomiques et tests de flamme	287
	Isotopes radioactifs	289
	Noyaux actifs en RMN	289
11.4	Les métaux	289
	Aspect	289
	Réactivité	289
11.5	Halogénures	292
11.6	Oxydes et hydroxydes	293
	Oxydes, peroxydes, superoxydes, sous-oxydes et ozonides	293
	Hydroxydes	294
11.7	Sels des oxacides : carbonates et hydrogénocarbonates	294
11.8	Chimie en solution aqueuse incluant les complexes macrocycliques	296
	Ions hydratés	296
	Ions complexes	297
11.9	Chimie de coordination non-aqueuse	301
12	Les métaux du groupe 2	305
12.1	Introduction	305
12.2	État naturel, extraction et utilisations	305
	État naturel	305
	Extraction	306
	Utilisations principales des métaux du groupe 2 et de leurs composés	307
12.3	Propriétés physiques	308
	Propriétés générales	308
	Tests de flamme	309
	Isotopes radioactifs	309

12.4	Les métaux	309
	Aspect	309
	Réactivité	309
12.5	Halogénures	311
	Halogénures de béryllium	311
	Halogénures de Mg, Ca, Sr et Ba	312
12.6	Oxydes et hydroxydes	314
	Oxydes et peroxydes	314
	Hydroxydes	317
12.7	Sels des oxacides	317
12.8	Ions complexes en solution aqueuse	318
	Espèces aqua du béryllium	318
	Espèces aqua de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+}	318
	Complexes avec des ligands autres que l'eau	320
12.9	Complexes ayant des ligands amido ou alcoxy	320
12.10	Relations diagonales entre Li et Mg, et entre Be et Al	321
	Lithium et magnésium	322
	Béryllium et aluminium	322
13	Les éléments du groupe 13	325
13.1	Introduction	325
13.2	État naturel, extraction et utilisations	325
	État naturel	325
	Extraction	325
	Utilisations principales des éléments du groupe 13 et de leurs composés	327
13.3	Propriétés physiques	329
	Configurations électroniques et états d'oxydation	329
	Noyaux actifs en RMN	331
13.4	Les corps simples	331
	Aspect	331
	Structures des corps simples	332
	Réactivité	333
13.5	Hydrures simples	334
	Hydrures neutres	334
	Les ions $[\text{MH}_4]^-$	339
13.6	Halogénures et halogénures complexes	340
	Halogénures de bore : BX_3 et B_2X_4	340
	Halogénures de Al(III), Ga(III), In(III) et Tl(III) et leurs complexes	343
	Halogénures à faible état d'oxydation de Al, Ga, In et Tl	345
13.7	Oxydes, oxacides, oxoanions et hydroxydes	347
	Oxydes, oxacides et oxoanions du bore	347
	Oxydes, oxacides, oxoanions et hydroxydes d'aluminium	349
	Oxydes de Ga, In et Tl	352

13.8	Composés contenant de l'azote	352
	Nitrides	352
	Nitrides de bore ternaires	354
	Espèces moléculaires contenant des liaisons B–N ou B–P	354
	Espèces moléculaires contenant des liaisons azote-métal du groupe 13	357
13.9	De l'aluminium au thallium : sels des oxacides, chimie en solution aqueuse et complexes	357
	Sulfate d'aluminium et aluns	357
	Ions aqua	358
	Réactions rédox en solution aqueuse	358
	Complexes de coordination des ions M^{3+}	359
13.10	Borures métalliques	360
13.11	Clusters borane et carborane déficients en électrons : une introduction	362
14	Les éléments du groupe 14	376
14.1	Introduction	376
14.2	État naturel, extraction et utilisations	376
	État naturel	376
	Extraction et fabrication	377
	Utilisations	377
14.3	Propriétés physiques	380
	Énergies d'ionisation et formation des cations	380
	Quelques considérations sur l'énergie et la liaison	381
	Noyaux actifs en RMN	384
	Spectroscopie Mössbauer	384
14.4	Allotropes du carbone	384
	Graphite et diamant : structure et propriétés	384
	Graphite : composés d'intercalation	386
	Fullerènes : synthèse et structure	387
	Fullerènes : réactivité	387
	Nanotubes de carbone	394
14.5	Propriétés structurales et chimiques du silicium, du germanium, de l'étain et du plomb	394
	Structures	394
	Propriétés chimiques	394
14.6	Hydrures	395
	Hydrures binaires	396
	Halohydrures de silicium et de germanium	398
14.7	Carbures, siliciures, germaniures, stannures et plombures	399
	Carbures	399
	Siliciures	400
	Ions de Zintl contenant Si, Ge, Sn et Pb	400
14.8	Halogénures et halogénures complexes	403
	Halogénures de carbone	403
	Halogénures de silicium	405
	Halogénures de germanium, d'étain et de plomb	405

14.9	Oxydes, oxacides et hydroxydes	409
	Oxydes et oxacides de carbone	409
	Silice, silicates et aluminosilicates	413
	Oxydes, hydroxydes et oxacides de germanium, d'étain et de plomb	419
14.10	Siloxanes et polysiloxanes (silicones)	422
14.11	Sulfures	423
14.12	Cyanogène, nitrure de silicium et nitrure d'étain	426
	Le cyanogène et ses dérivés	426
	Nitrure de silicium	428
	Nitrure d'étain(IV)	428
14.13	Chimie en solution aqueuse et sels des oxacides de germanium, d'étain et de plomb	428
15	Les éléments du groupe 15	433
15.1	Introduction	433
15.2	État naturel, extraction et utilisations	435
	État naturel	435
	Extraction	435
	Utilisations	436
15.3	Propriétés physiques	437
	Examen des liaisons	439
	Noyaux actifs en RMN	441
	Isotopes radioactifs	441
15.4	Les corps simples	441
	Azote	441
	Phosphore	441
	Arsenic, antimoine et bismuth	443
15.5	Hydrures	443
	Trihydrures, EH_3 (E = N, P, As, Sb et Bi)	443
	Hydrures E_2H_4 (E = N, P, As)	447
	Chloramine et hydroxylamine	448
	Azoture d'hydrogène et autres azotures	449
15.6	Nitrures, phosphures, arséniures, antimoniures et bismuthures	451
	Nitrures	451
	Phosphures	451
	Arséniures, antimoniures et bismuthures	453
15.7	Halogénures, oxyhalogénures et halogénures complexes	455
	Halogénures d'azote	455
	Oxyfluorures et oxychlorures d'azote	457
	Halogénures de phosphore	457
	Trichlorure de phosphoryle POCl_3	460
	Halogénures d'arsenic et d'antimoine	460
	Halogénures de bismuth	462

15.8	Oxydes d'azote	463
	Monoxyde de diazote, N_2O	463
	Monoxyde d'azote, NO	464
	Trioxyde de diazote	467
	Tétroxyde de diazote, N_2O_4 et dioxyde d'azote NO_2	467
	Pentaoxyde de diazote, N_2O_5	468
15.9	Oxacides d'azote	468
	Isomères de $H_2N_2O_2$	468
	Acide nitreux, HNO_2	468
	Acide nitrique, HNO_3 , et dérivés	469
15.10	Oxydes de phosphore, d'arsenic, d'antimoine et de bismuth	472
	Oxydes de phosphore	473
	Oxydes d'arsenic, d'antimoine et de bismuth	474
15.11	Oxacides de phosphore	474
	Acide phosphinique H_3PO_2	474
	Acide phosphonique, H_3PO_3	476
	Acide hypodiphosphorique, $H_4P_2O_6$	476
	Acide phosphorique, H_3PO_4 , et dérivés	476
	Anions phosphate chiraux	480
15.12	Oxacides d'arsenic, d'antimoine et de bismuth	480
15.13	Phosphazènes	481
15.14	Sulfures et séléniures	484
	Sulfures et séléniures de phosphore	484
	Sulfures d'arsenic, d'antimoine et de bismuth	485
15.15	Chimie en solution aqueuse et complexes	485
16	Les éléments du groupe 16	490
16.1	Introduction	490
16.2	État naturel, extraction et utilisations	490
	État naturel	490
	Extraction	491
	Utilisations	492
16.3	Propriétés physiques et considérations sur les liaisons	492
	Noyaux actifs en RMN et marqueurs isotopiques	495
16.4	Les corps simples	495
	Dioxygène	495
	Ozone	496
	Allotropes du soufre	498
	Réactivité du soufre	499
	Sélénium et tellure	500
16.5	Hydrures	501
	Eau, H_2O	501
	Peroxyde d'hydrogène	501

	Hydrures H_2E ($E = S, Se, Te$)	504
	Polysulfanes	505
16.6	Sulfures, polysulfures, polysélénures et polytellures métalliques	505
	Sulfures	505
	Polysulfures	505
	Polysélénures et polytellures	507
16.7	Halogénures, oxyhalogénures et halogénures complexes	508
	Fluorures d'oxygène	508
	Fluorures et oxyfluorures de soufre	509
	Chlorures et oxychlorures de soufre	511
	Halogénures de sélénium et de tellure	512
16.8	Oxydes	515
	Oxydes de soufre	515
	Oxydes de sélénium et de tellure	518
16.9	Oxacides et leurs sels	520
	Acide dithioneux, $H_2S_2O_4$	520
	Acides sulfureux et disulfureux, H_2SO_3 et $H_2S_2O_5$	520
	Acide dithionique, $H_2S_2O_6$	522
	Acide sulfurique, H_2SO_4	522
	Acides fluoro- et chlorosulfoniques, HSO_3F et HSO_3Cl	524
	Polyoxacides ayant des unités S–O–S	524
	Acides peroxy sulfuriques, $H_2S_2O_8$ et H_2SO_5	524
	Acide thiosulfurique, $H_2S_2O_3$, et polythionates	525
	Oxacides du sélénium et du tellure	525
16.10	Composés du soufre et du sélénium avec l'azote	526
	Composés soufre-azote	526
	Tétranitrure de tétrasélénium	528
16.11	Chimie en solution aqueuse du soufre, du sélénium et du tellure	528
17	Les éléments du groupe 17	532
17.1	Introduction	532
	Fluor, chlore, brome et iode	532
	Astate	533
17.2	État naturel, extraction et utilisations	533
	État naturel	533
	Extraction	533
	Utilisations	534
17.3	Propriétés physiques et considérations sur les liaisons	537
	Noyaux actifs en RMN et isotopes comme marqueurs	538
17.4	Les corps simples	540
	Dichlore, dibrome et diiode	540
	Complexes de transfert de charge	541
	Clathrates	542
17.5	Halogénures d'hydrogène	543

17.6	Halogénures métalliques : structures et énergétique	544
17.7	Composés interhalogènes et ions polyhalogénés	545
	Composés interhalogènes	545
	Liaisons des ions $[XY_2]^-$	549
	Cations polyhalogènes	549
	Anions polyhalogénures	550
17.8	Oxydes et oxyfluorures du chlore, du brome et de l'iode	550
	Oxydes	550
	Oxyfluorures	552
17.9	Les oxacides et leurs sels	553
	Acide hypofluoreux	553
	Oxacides du chlore, du brome et de l'iode	553
17.10	Chimie en solution aqueuse	556
18	Les éléments du groupe 18	561
18.1	Introduction	561
18.2	État naturel, extraction et utilisations	562
	État naturel	562
	Extraction	562
	Utilisations	562
18.3	Propriétés physiques	564
	Noyaux actifs en RMN	565
18.4	Composés du xénon	565
	Fluorures	565
	Chlorures	568
	Oxydes	569
	Oxyfluorures	569
	Autres composés du xénon	569
18.5	Composés de l'argon, du krypton et du radon	572
19	Composés organométalliques des éléments des blocs <i>s</i> et <i>p</i>	574
19.1	Introduction	574
19.2	Groupe 1 : organométalliques des métaux alcalins	575
19.3	Organométalliques du groupe 2	578
	Béryllium	578
	Magnésium	579
	Calcium, strontium et baryum	581
19.4	Groupe 13	582
	Bore	582

	Aluminium	583
	Gallium, indium et thallium	586
19.5	Groupe 14	590
	Silicium	591
	Germanium	593
	Étain	595
	Plomb	598
	Cycles C ₅ parallèles et inclinés dans les métallocènes du groupe 14	601
19.6	Groupe 15	602
	Aspects de la liaison et formation de la liaison E=E	602
	Arsenic, antimoine et bismuth	602
19.7	Groupe 16	605
	Sélénium et tellure	605
20	Chimie des métaux du bloc d : considérations générales	611
20.1	Vue d'ensemble du sujet	611
20.2	Configurations électroniques à l'état fondamental	611
	Métaux du bloc d et éléments de transition	611
	Configurations électroniques	612
20.3	Propriétés physiques	612
20.4	La réactivité des métaux	614
20.5	Propriétés caractéristiques : perspective générale	614
	Couleur	614
	Paramagnétisme	615
	Formation des complexes	615
	États d'oxydation variables	618
	Principe d'électronneutralité	619
20.6	Coordinences et géométries	619
	Le modèle de Kepert	620
	Coordinences à l'état solide	621
	Coordenance 2	621
	Coordenance 3	622
	Coordenance 4	622
	Coordenance 5	623
	Coordenance 6	623
	Coordenance 7	625
	Coordenance 8	626
	Coordenance 9	626
	Coordenance 10 et au-dessus	627
20.7	Isomérisation des complexes des métaux du bloc d	627
	Isomérisation structurale : isomérisation d'ionisation	627
	Isomérisation structurale : isomérisation d'hydratation	628
	Isomérisation structurale : isomérisation de coordination	628
	Isomérisation structurale : isomérisation d'enchaînement	628
	Stéréoisomérisation : diastéréoisomères	629
	Stéréoisomérisation : énantiomères	629

21	Chimie des métaux du bloc <i>d</i> : complexes de coordination	637
21.1	Introduction	637
	États haut spin et bas spin	637
21.2	Les liaisons dans les complexes des métaux du bloc <i>d</i> : théorie de la liaison de valence	638
	Schémas d'hybridation	638
	Les limites de la théorie de la liaison de valence (LV)	638
21.3	Théorie du champ cristallin	640
	Le champ cristallin octaédrique	640
	Énergie de stabilisation du champ cristallin : complexes octaédriques à haut et à bas spin	642
	Déformations de Jahn-Teller	644
	Le champ cristallin tétraédrique	645
	Le champ cristallin carré plan	646
	Autres champs cristallins	647
	Théorie du champ cristallin : utilisations et limites	647
21.4	Théorie des orbitales moléculaires : complexes octaédriques	648
	Complexes sans liaison π métal-ligand	648
	Complexes ayant des liaisons π métal-ligand	649
21.5	Théorie du champ des ligands	654
21.6	Description des électrons dans les systèmes polyélectroniques	654
	Les nombres quantiques L et M_L pour les espèces polyélectroniques	654
	Nombres quantiques : S et M_S pour les espèces polyélectroniques	655
	Micro-états et termes symboliques	655
	Les nombres quantiques J et M_J	656
	État fondamental des éléments avec $Z = 1$ à 10	657
	La configuration d^2	659
21.7	Spectres électroniques	660
	Propriétés spectrales	660
	Absorptions de transfert de charge	661
	Règles de sélection	662
	Spectres électroniques des complexes octaédriques et tétraédriques	663
	Interprétation des spectres électroniques : utilisation des paramètres de Racah	666
	Interprétation des spectres électroniques : diagrammes de Tanabe-Sugano	668
21.8	Preuves de l'existence de liaisons métal-ligand covalentes	669
	L'effet néphélauxétique	669
	Spectroscopie de RPE	670
21.9	Propriétés magnétiques	670
	Susceptibilité magnétique et formule du spin seul	670
	Moment magnétique orbital et moment magnétique de spin	672
	L'influence de la température sur μ_{eff}	674
	Croisement de spin	675
	Ferromagnétisme, antiferromagnétisme et ferrimagnétisme	676
21.10	Aspects thermodynamiques : énergies de stabilisation du champ des ligands (ESCL)	678
	Évolutions des ESCL	678
	Énergies réticulaires et énergies d'hydratation des ions M^{n+}	678
	Coordination octaédrique ou tétraédrique : spinelles	678

21.11	Aspects thermodynamiques : la série d'Irving-Williams	680
21.12	Aspects thermodynamiques : états d'oxydation en solution aqueuse	680
22	Chimie des métaux du bloc d : les métaux de la première rangée	686
22.1	Introduction	686
22.2	État naturel, extraction et utilisations	686
22.3	Propriétés physiques : une vue d'ensemble	690
22.4	Groupe 3 : scandium	690
	Le métal	690
	Scandium(III)	690
22.5	Groupe 4 : titane	691
	Le métal	691
	Titane(IV)	692
	Titane(III)	694
	États d'oxydation inférieurs	695
22.6	Groupe 5 : vanadium	695
	Le métal	695
	Vanadium(V)	695
	Vanadium(IV)	696
	Vanadium(III)	698
	Vanadium(II)	699
22.7	Groupe 6 : chrome	699
	Le métal	699
	Chrome(VI)	699
	Chrome(V) et chrome(IV)	701
	Chrome(III)	703
	Chrome(II)	704
	Liaisons multiples chrome-chrome	705
22.8	Groupe 7 : manganèse	707
	Le métal	707
	Manganèse(VII)	707
	Manganèse(VI)	709
	Manganèse(V)	709
	Manganèse(IV)	710
	Manganèse(III)	711
	Manganèse(II)	712
	Manganèse(I)	714
22.9	Groupe 8 : fer	714
	Le métal	714
	Fer(VI), fer(V) et fer(IV)	714
	Fer(III)	716
	Fer(II)	720
	Le fer dans les états d'oxydation inférieurs	722
22.10	Groupe 9 : cobalt	722
	Le métal	722
	Cobalt(IV)	722

	Cobalt(III)	722
	Cobalt(II)	725
22.11	Groupe 10 : nickel	729
	Le métal	729
	Nickel(IV) et nickel(III)	729
	Nickel(II)	730
	Nickel(I)	732
22.12	Groupe 11 : cuivre	732
	Le métal	732
	Cuivre(IV) et cuivre(III)	733
	Cuivre(II)	734
	Cuivre(I)	737
22.13	Groupe 12 : zinc	739
	Le métal	739
	Zinc(II)	739
	Zinc(I)	740
23	Chimie des métaux du bloc <i>d</i> : les métaux de la deuxième et de la troisième rangée	744
23.1	Introduction	744
23.2	État naturel, extraction et utilisations	744
23.3	Propriétés physiques	749
	Effets de la contraction des lanthanoïdes	749
	Coordinences	751
	Métaux actifs en RMN	751
23.4	Groupe 3 : yttrium	751
	Le métal	751
	Yttrium(III)	751
23.5	Groupe 4 : zirconium et hafnium	752
	Les métaux	752
	Zirconium(IV) et hafnium(IV)	752
	États d'oxydation inférieurs du zirconium et du hafnium	753
	Clusters de zirconium	754
23.6	Groupe 5 : niobium et tantale	754
	Les métaux	754
	Niobium(V) et tantale(V)	755
	Niobium(IV) et tantale(IV)	756
	Halogénures des états d'oxydation inférieurs	757
23.7	Groupe 6 : molybdène et tungstène	759
	Les métaux	759
	Molybdène(VI) et tungstène(VI)	759
	Molybdène(V) et tungstène(V)	763
	Molybdène(IV) et tungstène(IV)	764
	Molybdène(III) et tungstène(III)	765
	Molybdène(II) et tungstène(II)	766

23.8	Groupe 7 : technétium et rhénium	769
	Les métaux	769
	États d'oxydation supérieurs du technétium et du rhénium : M(VII), M(VI) et M(V)	769
	Technétium(IV) et rhénium(IV)	771
	Technétium(III) et rhénium(III)	772
	Technétium(I) et rhénium(I)	773
23.9	Groupe 8 : ruthénium et osmium	774
	Les métaux	774
	États d'oxydation supérieurs du ruthénium et de l'osmium : M(VIII), M-VII et M(VI)	774
	Ruthénium(V), (IV) et osmium(V), (IV)	776
	Ruthénium(III) et osmium(III)	779
	Ruthénium(II) et osmium(II)	780
	Complexes du ruthénium à valence mixte	782
23.10	Groupe 9 : rhodium et iridium	783
	Les métaux	783
	États d'oxydation supérieurs du rhodium et de l'iridium : M(VI) et M(V)	783
	Rhodium(IV) et iridium(IV)	784
	Rhodium(III) et iridium(III)	784
	Rhodium(II) et iridium(II)	786
	Rhodium(I) et iridium(I)	787
23.11	Groupe 10 : palladium et platine	788
	Les métaux	788
	Les états d'oxydation supérieurs : M(VI) et M(V)	788
	Palladium(IV) et platine(IV)	788
	Complexes du palladium(III), du platine(III) et de valence mixte	789
	Palladium(II) et platine(II)	790
	Platine(–II)	793
23.12	Groupe 11 : argent et or	794
	Les métaux	794
	Or(V) et argent(V)	795
	Or(III) et argent(III)	795
	Or(II) et argent(II)	796
	Or(I) et argent(I)	797
	Or(–1) et argent(–1)	799
23.13	Groupe 12 : cadmium et mercure	800
	Les métaux	800
	Cadmium(II)	800
	Mercure(II)	801
	Mercure(I)	802

24 Composés organométalliques des éléments du bloc *d* 806

24.1	Introduction	806
	Haptacité d'un ligand	806
24.2	Types courants de ligands : liaisons et spectroscopie	806
	Liaisons σ des ligands alkyle, aryle et apparentés	806
	Ligands carbonyle	807
	Ligands hydruure	808
	Phosphine et ligands apparentés	809
	Ligands organiques à liaison π	811

	Monoxyde d'azote	813
	Diazote	814
	Dihydrogène	814
24.3	La règle des 18 électrons	815
24.4	Métaux carbonyle : synthèse, propriétés physiques et structure	816
	Synthèse et propriétés physiques	817
	Structures	819
24.5	Le principe isolobal et l'application des règles de Wade	821
24.6	Décompte total des électrons de valence dans les clusters organométalliques du bloc <i>d</i>	824
	Structures à cage unique	824
	Cages condensées	826
	Limites des schémas de décompte total des électrons de valence	826
24.7	Types de réactions organométalliques	827
	Substitution des ligands CO	827
	Addition oxydante	828
	Migrations d'alkyle et d'hydrogène	828
	Élimination de l'hydrogène en β	829
	Suppression de l'hydrogène en α	830
	Résumé	830
24.8	Métaux carbonyle : quelques réactions	831
24.9	Hydrures et halogénures des métaux carbonyle	832
24.10	Complexes alkyle, aryle alcène et alcyne	833
	Ligands alkyle et aryle liés par liaison σ	833
	Ligands alcène	834
	Ligands alcyne	836
24.11	Complexes allyle et buta-1,3-diène	837
	Ligands allyle et apparentés	837
	Buta-1,3-diène et ligands apparentés	839
24.12	Complexes carbène et carbyne	839
24.13	Complexes contenant des ligands η^5-cyclopentadiényle	841
	Ferrocène et autres métallocènes	841
	$(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ et ses dérivés	843
24.14	Complexes contenant des ligands η^6 et η^7	846
	Ligands η^6 -arène	846
	Cycloheptatriène et ligands dérivés	847
24.15	Complexes contenant le ligand η^4-cyclobutadiène	849
25	Métaux du bloc <i>f</i> : lanthanoïdes et actinoïdes	854
25.1	Introduction	854
25.2	Orbitales <i>f</i> et états d'oxydation	855

25.3	Taille des atomes et des ions	856
	La contraction lanthanoïde	856
	Coordinences	856
25.4	Propriétés spectroscopiques et magnétiques	858
	Spectres électroniques et moments magnétiques : lanthanoïdes	858
	Luminescence des complexes lanthanoïdes	860
	Spectres électroniques et moments magnétiques : actinoïdes	860
25.5	Sources des lanthanoïdes et des actinoïdes	860
	État naturel et séparation des lanthanoïdes	860
	Les actinoïdes	861
25.6	Lanthanoïdes	862
25.7	Composés inorganiques et complexes de coordination des lanthanoïdes	863
	Halogénures	863
	Hydroxydes et oxydes	864
	Complexes de Ln(III)	865
25.8	Complexes organométalliques des lanthanoïdes	866
	Complexes à liaisons σ	866
	Complexes cyclopentadiényle	867
	Dérivés bis(arène)	870
	Complexes contenant le ligand η^8 -cyclooctatétrène	871
25.9	Les actinoïdes	871
25.10	Composés inorganiques et complexes de coordination du thorium, de l'uranium et du plutonium	872
	Thorium	872
	Uranium	872
	Plutonium	874
25.11	Complexes organométalliques du thorium et de l'uranium	875
	Complexes à liaisons σ	875
	Dérivés cyclopentadiényle	876
	Complexes contenant le ligand η^8 -cyclooctatétrène	877
26	Complexes des métaux du bloc <i>d</i> : mécanismes de réaction	880
26.1	Introduction	880
26.2	Substitution des ligands : quelques points généraux	880
	Complexes cinétiquement inertes ou labiles	880
	Les équations stoechiométriques ne disent rien sur le mécanisme	881
	Types de mécanismes de substitution	882
	Paramètres d'activation	882
26.3	Substitution dans les complexes carrés plans	883
	Équations de vitesse, mécanisme et effet <i>trans</i>	883
	Nucléophilie du ligand	886
26.4	Substitution et racémisation dans les complexes octaédriques	888
	Échange d'eau	888

Le mécanisme de Eigen-Wilkins	889
Stéréochimie de la substitution	891
Hydrolyse catalysée par les bases	893
Isomérisation et racémisation des complexes octaédriques	893

26.5 Processus de transfert électronique 995

Mécanisme de sphère interne	895
Mécanisme de sphère externe	897

27 Catalyse et procédés industriels 905

27.1 Introduction et définitions 905

27.2 Catalyse : concepts préliminaires 905

Profils énergétiques d'une réaction : catalysée ou non-catalysée	905
Cycles catalytiques	906
Choix du catalyseur	908

27.3 Catalyse homogène : métathèse des alcènes (oléfines) et des alcynes 908

27.4 Réduction par catalyse homogène de N_2 en NH_3 911

27.5 Catalyse homogène : applications industrielles 912

Hydrogénation des alcènes	912
Synthèse Monsanto de l'acide acétique	915
Procédé Tennessee-Eastman pour l'anhydride acétique	917
Hydroformylation (Procédé Oxo)	917
Oligomérisation des alcènes	919

27.6 Développement des catalyseurs homogènes 919

Catalyseurs supportés par des polymères	920
Catalyseurs biphasiques	920
Clusters organométalliques du bloc <i>d</i> comme catalyseurs homogènes	922

27.7 Catalyse hétérogène : surfaces et interactions avec les adsorbats 923

27.8 Catalyse hétérogène : applications industrielles 925

Polymérisation des alcènes : catalyse Ziegler-Natta et métallocènes catalyseurs	925
Croissance de la chaîne carbonée dans la réaction de Fischer-Tropsch	927
Procédé Haber	928
Production de SO_3 par le procédé de contact	929
Pots catalytiques	929
Les zéolithes comme catalyseurs de transformations organiques : les utilisations de ZSM-5	930

27.9 Catalyse hétérogène : clusters organométalliques modèles 931

28 Quelques aspects de la chimie du solide 938

28.1 Introduction 938

28.2 Défauts des réseaux solides 938

Types de défauts : composés stoechiométriques et composés non-stoechiométriques	938
---	-----

	Centres colorés (centres F)	939
	Effets thermodynamiques des défauts des cristaux	940
28.3	Conductivité électrique dans les solides ioniques	940
	Conducteurs à ion sodium et à ion lithium	940
	Oxydes des métaux(II) du bloc <i>d</i>	942
28.4	Supraconductivité	943
	Supraconducteurs : premiers exemples et théorie de base	943
	Supraconducteurs de haute température	944
	Phases de Chevrel	945
	Propriétés supraconductrices de MgB ₂	946
	Applications des supraconducteurs	946
28.5	Céramiques : pigments	947
	Pigments blancs (opacifiants)	947
	Ajouter de la couleur	947
28.6	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	947
	Silicium de haute pureté pour les semi-conducteurs	948
	Nitrure de bore α	949
	Nitrure et carbure de silicium	949
	Semi-conducteurs III–V	949
	Dépôt de métal	951
	Enduits céramiques	951
	Pérovskites et cuprates supraconducteurs	952
28.7	Fibres inorganiques	953
	Fibres de bore	953
	Fibres de carbone	954
	Fibres de carbure de silicium	955
	Fibres d'alumine	956
28.8	Nanotubes de carbone	957
29	Les oligo-éléments métalliques de la vie	962
29.1	Introduction	962
	Aminoacides, peptides et protéines ; un peu de terminologie	962
29.2	Stockage et transport des métaux : Fe, Cu, Zn et V	963
	Stockage et transport du fer	966
	Métallothionéines : transport de certains métaux toxiques	969
29.3	Le traitement de O₂	971
	Hémoglobine et myoglobine	971
	Hémocyanine	973
	Hémérythrine	976
	Cytochromes P-450	977
29.4	Processus rédox biologiques	978
	Protéines bleues à cuivre	978
	La chaîne mitochondriale de transfert électronique	979
	Protéines fer-soufre	981
	Cytochromes	986

29.5	L'ion Zn^{2+} : l'acide de Lewis de la nature	989
	Anhydrase carbonique II	989
	Carboxypeptidase A	991
	Carboxypeptidase G2	991
	Remplacement de l'ion zinc par l'ion cobalt	994

Appendices 999

1	Lettres grecques et leur prononciation	1000
2	Abréviations et symboles des grandeurs et des unités	1001
3	Quelques tableaux de caractères	1005
4	Le spectre électromagnétique	1009
5	Isotopes naturels et abondances	1011
6	Rayons de van der Waals, métalliques, covalents et ioniques	1013
7	Électronégativités de Pauling (χ^{P}) de quelques éléments du tableau périodique	1015
8	Configurations électroniques de l'état fondamental des éléments et énergies d'ionisation	1016
9	Affinités électroniques	1019
10	Enthalpies standard d'atomisation ($\Delta_{\text{a}}H^{\circ}$) des éléments à 298 K	1020
11	Quelques potentiels de réduction standard (298 K)	1021

Réponses aux problèmes non-descriptifs 1024

Index 1042

Aides pédagogiques

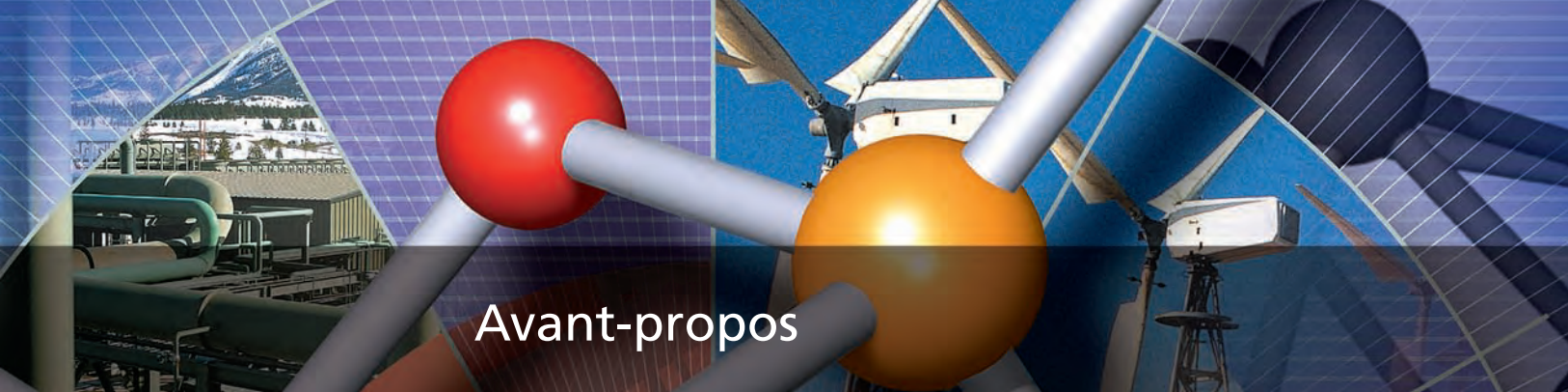
Allez voir <http://housecroft.deboeck.com> pour découvrir une documentation de valeur en ligne

Site web d'aide aux étudiants

- Des questions à choix multiple pour vous aider à tester vos connaissances
- Des structures tridimensionnelles orientables, prises dans le livre et signalées par le pictogramme 
- Un tableau périodique interactif

Ce site fournit également les services suivants

- Un outil de recherche pour localiser des entrées particulières dans le contenu
- Un courriel et des outils d'évaluation pour envoyer aux instructeurs les résultats des questionnaires
- Une assistance pour faciliter l'utilisation et le dépannage de ce site web
- Un site compagnon est destiné aux professeurs, pour y avoir accès il vous suffit d'en faire la demande via notre adresse : info@universite.deboeck.com



Avant-propos

La troisième édition de *Chimie Inorganique* n'est pas radicalement différente de la deuxième édition et notre principal objectif consiste à donner les bases des théories et des principes physiques inorganiques, suivies de la chimie descriptive des éléments, et en terminant par un certain nombre de sujets plus spécialisés. Avec l'évolution actuelle vers le développement de la science des matériaux ou des sciences de la vie, il est tentant d'ajouter des chapitres supplémentaires sur, par exemple, les nanosciences et la chimie de l'environnement. Étant donné qu'un grand nombre d'excellents ouvrages dédiés à ces sujets sont maintenant disponibles, nous pensons qu'il est plus utile de dédier les pages de *Chimie Inorganique* à la chimie inorganique fondamentale, les liens avec la science des matériaux, les sciences de la vie, les applications quotidiennes et l'industrie étant réalisés par des discussions dans des encadrés comportant les références-clés de la littérature. En passant de la deuxième à la troisième édition du livre, ces discussions ont été améliorées visuellement par l'introduction de photographies. Un renforcement de l'étude des techniques expérimentales constitue un changement significatif par rapport aux précédentes éditions de *Chimie Inorganique*. Outre une description détaillée de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), des méthodes comme la diffraction des rayons X, la diffraction des électrons, la spectroscopie Raman et la spectroscopie photoélectroniques ont été traitées dans les encadrés de la deuxième édition. Dans cette édition, on a développé ces études et on a ajouté d'autres techniques (p. ex. les méthodes informatiques, la voltampérométrie cyclique, la RPE (résonance paramagnétique électronique), la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), la microscopie électronique en transmission).

Les caractéristiques pédagogiques de la deuxième édition de *Chimie Inorganique* ont contribué à rendre ce livre populaire parmi les professeurs et les étudiants. En réponse à leurs remarques, nous avons augmenté le nombre d'exercices autodidactiques, en les utilisant pour resserrer les liens entre la chimie descriptive et la théorie. Ces changements ont été bien acceptés et en conséquence, nous avons développé encore plus l'étude de la spectroscopie vibrationnelle pour y inclure l'utilisation des tableaux de caractères pour déterminer les symboles de symétrie des modes de vibration, et en déduire les modes actifs en IR et/ou en Raman. Nous avons également considérablement modifié l'étude des termes symboliques et des micro-états dans l'introduction à la spectroscopie électronique des complexes des métaux du bloc d.

Au cours de l'écriture des trois éditions de *Chimie Inorganique*, l'IUPAC a présenté une vaste gamme de recommandations dans une série de rapports. L'un des changements provient des recommandations de 2001 de l'IUPAC sur l'écriture des déplacements chimiques en spectroscopie de RMN. la recommandation d'écrire par exemple δ 6,0 ppm inverse la recommandation précédente (1972) de reporter la valeur sous la forme δ 6,0. La nouvelle édition de *Chimie Inorganique* intègre la recommandation de 2001. Une révision essentielle de la nomenclature en chimie inorganique a été publiée dans les recommandations 2005 de l'IUPAC, et nous sommes reconnaissants au Professeur Neil Connelley d'avoir répondu à un grand nombre de nos questions. Après les avoir soigneusement examinés, nous avons décidé d'adopter certains changements, mais pas tous. Les termes les plus obsolètes (par exemple tétrahydroborate, maintenant tétrahydroborate en accord avec tétrahydroaluminat) ont été éliminés de ce livre, et l'encadré 7.2 donne des exemples de *nomenclature additive*. Nous prendrons en compte d'autres changements de nomenclature dans les futures éditions de *Chimie Inorganique*. À intervalles réguliers, l'IUPAC met à jour les masses atomiques, et la troisième édition de notre texte est en accord avec le dernier rapport (M.E. Wieser (2006) *Pure Appl. Chem.*, vol. 78, p. 2 051).

Comme dans les éditions précédentes de *Chimie Inorganique*, les structures moléculaires 3D ont été dessinées en utilisant les coordonnées atomiques de Cambridge Crystallographic Data Base et mises en oeuvre par l'ETH de Zürich, ou de la Protein Data Bank (<http://www.rscb.org/pdb>).

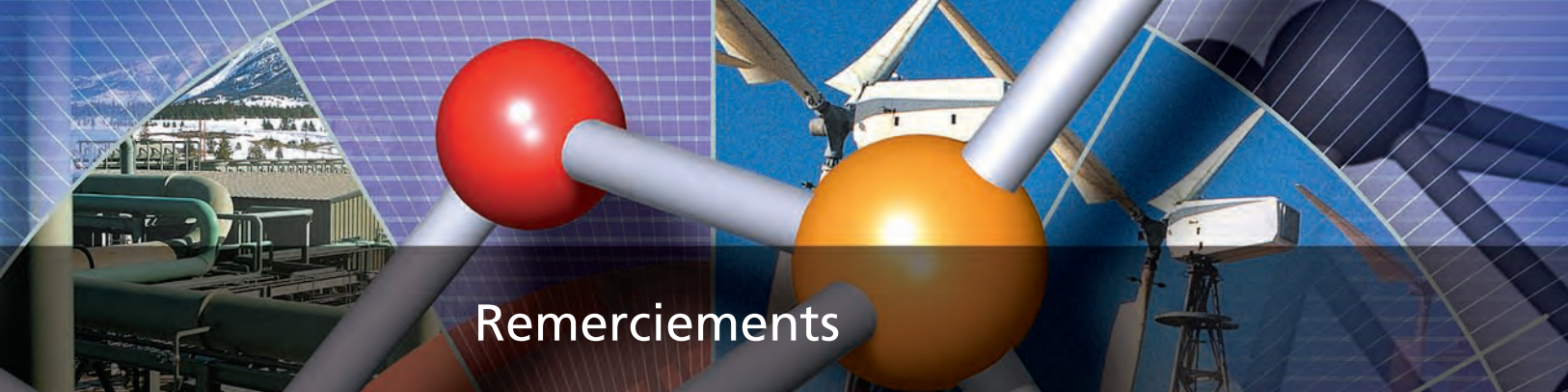
Le site web qui accompagne l'édition anglaise contient des sites pour les étudiants et pour les enseignants ; on peut y accéder par <http://housecroft.deboeck.com>.

Outre la commission de relecture établie par l'éditeur, nous sommes très reconnaissants aux nombreux collègues qui ont porté à notre attention leurs idées, leurs commentaires et leurs critiques. En plus de ceux que nous avons remerciés dans les préfaces de la première et de la deuxième édition, nous englobons dans nos remerciements les Professeurs, Duncan Bruce, Wayne Gladfelter, Henry Rzepa, Helmut Sigel, Tim Hughbanks et Gregory Robinson, et le Dr Owen Curnow, le Dr Clive Oppenheimer et le Professeur Gilbert Gordon pour leur réponse positive à nos demandes de tirages à part de leurs travaux, et nous remercions le Professeur Gary Long pour nous avoir fourni des figures pour illustrer la spectroscopie Mössbauer et le Professeur Derek Corbridge pour une copie de *Phosphorus World*. Un grand nombre de collègues ont donné de leur temps pour lire des parties du texte ou pour discuter de l'approche pédagogique de divers sujets. Nous devons des remerciements particuliers aux Professeurs John P. Maier, Greg Jackson, Silvio Decurtins et au Dr Cornelia Palivan. La production de *Chimie Inorganique* n'aurait pas été possible sans le travail dévoué de l'équipe de Pearson Education. Pour la troisième édition, nos remerciements particuliers vont à Kevin Ancient, Melanie Beard, Pauline Gillett, Kay Holman, Martin Klopstock, Simon Lake, Mary Lince, Paul Nash, Julian Pertridge, Darren Prentice et Ros Woodward.

L'une d'entre nous a passé beaucoup de temps à discuter avec son mari, Edwin Constable. Ses contributions critiques, en particulier pour les termes symboliques et les façons d'enseigner les micro-états, sont très précieuses. Enfin, ce livre est dédié à Philby. Après seize années de contributions aux livres de chimie, il a laissé sa soeur, Isis, superviser l'achèvement de ce projet. Elle est restée et a dormi à côté de l'ordinateur pendant toute l'écriture, apportant à l'occasion son aide à la façon d'un chat lorsqu'elle sentait que c'était nécessaire.

Catherine E. Housecroft (Bâle)
Alan G. Sharpe (Cambridge)
Mars 2007

Dans les structures tridimensionnelles, sauf indication contraire, le code de couleurs ci-dessous est utilisé : C, gris ; H, blanc ; O, rouge ; N, bleu ; F et Cl, vert ; S, jaune ; P, orange ; B, bleu.



Remerciements

Nous remercions les titulaires des droits d'auteur ci-dessous pour leur permission de reproduire du matériel protégé :

Figure 21.24 de *Introduction to Ligand Fields*, New York : Interscience, (Figfgis, B.N. 1966)

Photographies: Figure 1.2, Dept of Physics, Imperial College/Science Photo Library ; encadrés 3.1, 13.5 et 23.7 David Parker/Science Photo Library ; encadrés 3.2 et 25.1 Lawrence Livermore Laboratory/Science Photo Library ; encadré 3.3 GJLP/Science Photo Library ; encadré 4.1 U.S. Dept of Energy/Science Photo Library ; encadré 5.1 Tom Pantages ; encadrés 5.3 et 22.9, © the Nobel Foundation ; encadré 6.1 Heini Schneebeli/Science Photo Library ; encadré 6.2 © Ted Soqui/Corbis ; encadré 6.3 Maximilian Stock Ltd/Science Photo Library ; encadrés 6.5 et 14.15 C.E. Housecroft ; encadré 8.2 Emma L. Dunphy ; encadrés 5.4 et 11.1 Getty ; encadré 9.2 NASA/Science Photo Library ; encadré 10.1 Marl Garlick/Science Photo Library ; encadré 10.2 Martin Bond/Science Photo Library ; encadré 11.2 National Institute of Standards and Technology (NIST) ; encadrés 11;3 et 14.6 E.C. Constable ; encadré 11.4 James Holmes, Hays Chemicals/Science Photo Library ; encadré 12.2 ©Anthony Vizard ; Eye Ubiquitous/CORBIS ; encadré 12.5 © Vincon/Klein/plainpicture/Corbis ; encadré 12.6 © PHOTOTAKE INC./Alamy ; encadré 13.7 NASA Headquarters – Greatest Images of NASA (NASA-HQ-GRIN) ; encadré 13.8 de X. Wang *et al.*(2003) Synthesis of high quality inorganic fullerene-like BN hollow spheres *via* a simple chemical route, *Chem. Commun.*, p. 2688. Reproduit avec la permission de the Royal Society of Chemistry ; encadré 14.3 © Roger Ressmeyer/CORBIS ; encadrés 14.4 et 16.3 Photolibrary ; encadré 14.8 NASA ; encadré 14;10 Pascal Geotgheluck//Science Photo Library ; encadré 14.11 Scimat//Science Photo Library ; encadré 14.12 © Jason Hawkes/CORBIS ; encadré 14.14 © nancy Kaszerman/ZUMMA/Corbis ; encadré 15.3 © Grant Heilman/Alamy ; encadrés 15.7 et 23.2 © Reuters/CORBIS ; encadré 15.8 Charles D. Winters//Science Photo Library ; encadré 16.4 © SCPhotos/Alamy ; encadré 16.5 © Paul Almasy/CORBIS ; encadré 16.5 USGS/Cascades Volcano Observatory/ Michael P. Doukas ; encadrés 17.2 et 23.3 Scott Camazine/Science Photo Library ; encadré 17.3 © Ricki Rosen/CORBIS SABA ; encadré 18.1 Philippe plailly/Eurelios/Science Photo Library ; encadré 18.2 claus lunau/Bonnier Publications/Science Photo Library ; encadré 19.3 © Stock Connection/Alamy ; encadré 22.2 Chris Shinn c/o Mira ; encadré 22.4 Hank Morgan/Science Photo Library ; encadré 22.5 Pearson Education/PH College ; encadré 22.7 © Ralph White/CORBIS ; encadré 22.8 © Micro Discovery/Corbis ; encadré 22.10 Dorling Kindersley Media Library © Judith Miller/Dorling Kindersley/Sloan's ; encadré 23.1 © DOCUMENT GENERAL MOTORS/REUTER R/CORBIS SYGMA DETROIT ; encadré 23.11 Eye of Science/Science Photo Library ; encadré 24.5 Hattie Young/Science Photo Library ; figure 28.20 Rosenfeld Images Ltd/Science Photo Library ; figure 28.24 Delft University of Technology/Science Photo Library ; encadré 29.1 © Herbert Zettl/zefa/Corbis ; encadré 29.2 Sinclair Stammers/Science Photo Library.

Dans quelques cas, nous avons été incapables de retrouver les propriétaires du droit d'auteur et nous apprécierions toute information qui nous permettrait de le faire.

Chapitre 1

Concepts fondamentaux : les atomes

SUJETS ABORDÉS

- Particules fondamentales
- Numéro atomique, nombre de masse et isotopes
- Vue d'ensemble de la théorie quantique
- Orbitales de l'atome d'hydrogène et nombres quantiques
- L'atome polyélectronique, le principe de construction et les configurations électroniques
- Le tableau périodique
- Énergies d'ionisation et affinités électroniques

1.1 Introduction

La chimie inorganique n'est pas un domaine isolé de la chimie

Si on considère que la chimie organique est la « chimie du carbone », la chimie inorganique est alors la chimie de tous les éléments autres que le carbone. C'est vrai en général, mais il y a évidemment des recouvrements entre ces domaines de la chimie. Un exemple d'actualité est la chimie des *fullerènes* ([paragraphe 14.4](#)) comme le C_{60} ([figure 14.5](#)) et le C_{70} ; c'était l'objet du prix Nobel 1996 attribué aux professeurs Sir Harry Kroto, Richard Smalley et Robert Curl. Pour comprendre ces molécules et des espèces voisines appelées *nanotubes* ([paragraphe 28.8](#)), des chimistes organiciens, des chimistes inorganiciens et des physico-chimistes ainsi que des physiciens et des spécialistes des matériaux doivent les étudier.

La chimie inorganique n'est pas simplement l'étude des éléments et de leurs composés ; c'est aussi l'étude de principes physiques. Par exemple, pour comprendre pourquoi certains composés sont solubles dans un solvant donné et pourquoi d'autres ne le sont pas, nous appliquons les lois de la thermodynamique. Si nous désirons proposer les détails d'un mécanisme réactionnel, nous devons connaître la cinétique de la réaction. Le recouvrement entre la chimie physique et la chimie inorganique est également important pour l'étude des structures moléculaires. À l'état solide, les méthodes de diffraction des rayons X sont utilisées couramment pour obtenir des représentations de la disposition des atomes d'une molécule ou d'un ion moléculaire. Pour interpréter le comportement des molécules en solution, nous utilisons des techniques physiques comme la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) ; l'équivalence ou la non-équivalence de noyaux particuliers à l'échelle de temps de la spectroscopie indique si une

molécule est statique ou si elle subit un processus dynamique ([paragraphe 3.11](#)). Dans cet ouvrage, nous décrivons les résultats de ces expériences, mais nous n'étudierons pas, en général, les théories sous-jacentes. Plusieurs ouvrages qui traitent des détails expérimentaux de ces techniques sont listés à la fin des chapitres 1 à 3.

Les buts des chapitres 1 et 2

Dans les chapitres 1 et 2, nous exposons brièvement quelques concepts importants pour la compréhension de la chimie inorganique. Nous avons supposé que le lecteur est familiarisé dans une certaine mesure avec la plupart de ces concepts et nous voulons lui donner un point de référence pour des révisions.

1.2 Particules fondamentales de l'atome

L'atome est la plus petite quantité d'un élément capable d'exister, seule ou en combinaison chimique avec d'autres atomes du même élément ou d'autres éléments. Les particules fondamentales qui constituent l'atome sont le *proton*, l'*électron* et le *neutron*.

Le neutron et le proton ont à peu près la même masse et, comparée à celle-ci, la masse de l'électron est négligeable (tableau 1.1). La charge du proton est positive et de même grandeur que celle de l'électron chargé négativement, mais de signe opposé ; le neutron n'est pas chargé. L'atome de tout élément contient des nombres égaux de protons et d'électrons, et l'atome est donc neutre. Le *noyau* de l'atome est constitué de protons et (sauf dans le cas du *protium*, [paragraphe 10.3](#)) de neutrons, et est chargé positivement ; le noyau du protium est constitué d'un seul proton. Les électrons occupent une région de l'espace autour du noyau. Presque toute la masse de l'atome est concentrée dans le noyau, mais le volume

Tableau 1.1 Propriétés du proton, de l'électron et du neutron

	Proton	Électron	Neutron
Charge/C	$+1,602 \times 10^{-19}$	$-1,602 \times 10^{-19}$	0
Nombre de charge (charge relative)	1	-1	0
Masse au repos/kg	$1,673 \times 10^{-27}$	$9,109 \times 10^{-31}$	$1,673 \times 10^{-27}$
Masse relative	1 837	1	1 839

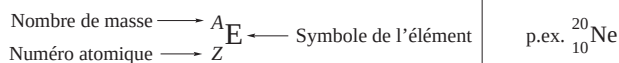
du noyau n'est qu'une minuscule fraction de celui de l'atome ; le rayon du noyau est d'environ 10^{-15} m alors que l'atome lui-même est environ 10^5 plus grand. La densité du noyau est donc énorme, plus de 10^{12} fois celle du plomb métallique.

Bien que les chimistes aient tendance à considérer que l'électron, le neutron et le proton sont les particules fondamentales (ou élémentaires) de l'atome, les physiciens des particules ne seraient pas d'accord, car leurs recherches montrent la présence de particules encore plus petites.

1.3 Numéro atomique, nombre de masse et isotopes

Nucléides, numéro atomique et nombre de masse

Un nucléide est un type particulier d'atome et possède un *numéro atomique* caractéristique, Z , qui est égal au nombre de protons du noyau ; comme l'atome est électriquement neutre, Z est aussi égal au nombre d'électrons. Le *nombre de masse* A d'un nucléide est le nombre de protons et de neutrons du noyau. Un raccourci pour montrer le numéro atomique et le nombre de masse d'un nucléide avec son symbole E consiste à écrire :



Numéro atomique = Z = nombre de protons du noyau = nombre d'électrons

Nombre de masse = A = nombre de protons + nombre de neutrons

Nombre de neutrons = $A - Z$

Masse atomique relative

Comme la masse des électrons est minuscule, la masse d'un atome dépend principalement du nombre de protons et de neutrons du noyau. Comme le montre le tableau 1.1, la masse d'un atome est un très petit nombre, non entier, et on adopte par commodité un système de *masses atomiques relatives*. Nous définissons l'unité de masse atomique comme $1/12$ de la masse d'un atome de ${}^{12}_6\text{C}$, soit $1,660 \times 10^{-27}$ kg. Les *masses atomiques relatives* (A_r) sont donc

toutes établies par rapport à ${}^{12}_6\text{C} = 12,0000$. On peut considérer que les masses du proton et du neutron sont ≈ 1 u où u est l'*unité de masse atomique* ($1 \text{ u} \approx 1,660 \times 10^{-27}$ kg).

Isotopes

Les nucléides d'un même élément possèdent le même nombre de protons et d'électrons mais peuvent avoir des nombres de masse différents ; le nombre de protons et d'électrons définit l'élément, mais le nombre de neutrons peut varier. On appelle isotopes ([appendice 5](#)) les nucléides d'un élément donné qui diffèrent par le nombre de neutrons et par conséquent par leur nombre de masse. Les isotopes de certains éléments sont naturels alors que d'autres peuvent être produits artificiellement.

Des éléments qui ont un seul nucléide à l'état naturel sont *monotopiques*, comme le phosphore, ${}^{31}_{15}\text{P}$, et le fluor, ${}^{19}_9\text{F}$. Les éléments qui sont constitués d'un mélange d'isotopes comprennent C (${}^{12}_6\text{C}$ et ${}^{13}_6\text{C}$) et O (${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{O}$ et ${}^{18}_8\text{O}$). Comme le numéro atomique est constant pour un même élément, on ne distingue souvent les isotopes qu'en notant leur masse atomique, p.ex. ${}^{12}\text{C}$ et ${}^{13}\text{C}$.

Exemple résolu 1.1 Masse atomique relative

Calculez la valeur de A_r pour le chlore naturel si la répartition des isotopes est 75,77 % de ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ et 24,23 % de ${}^{37}_{17}\text{Cl}$. Les masses précises de ${}^{35}\text{Cl}$ et de ${}^{37}\text{Cl}$ sont 34,97 et 36,97.

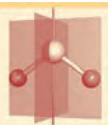
La masse atomique relative du chlore est la moyenne pondérée des nombres de masse des deux isotopes :

Masse atomique relative,

$$A_r = \left(\frac{75,77}{100} \times 34,97 \right) + \left(\frac{24,23}{100} \times 36,97 \right) = 35,45$$

Exercices autodidactiques

- Si $A_r = 35,45$ pour Cl, quel est le rapport ${}^{35}\text{Cl}/{}^{37}\text{Cl}$ dans un échantillon d'atomes de chlore contenant du Cl naturel ?
[Rép. 3,17/1]
- Calculez la valeur de A_r pour le Cu naturel si la répartition des isotopes est 69,2 % de ${}^{63}\text{Cu}$ et 30,8 % de ${}^{65}\text{Cu}$; les masses précises sont 62,93 et 64,93.
[Rép. 63,5]



CONTEXTE CHIMIQUE ET THÉORIQUE

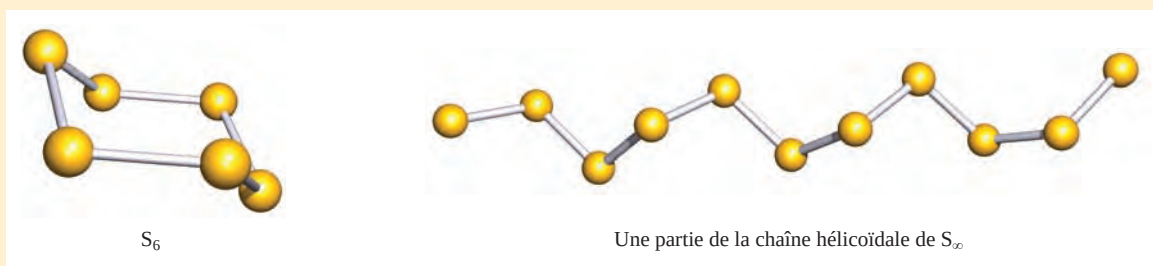
Encadré 1.1 Isotopes et allotropes

Ne confondez pas isotope et allotrope ! Le soufre présente à la fois des isotopes et des variétés allotropiques ou allotropes. Les isotopes du soufre (avec les pourcentages des abondances naturelles) sont ^{32}S (95,02 %), ^{33}S (0,75 %), ^{34}S (4,21 %) et ^{36}S (0,02 %).

Les variétés allotropiques d'un corps simple sont des variétés structurales différentes de ce corps simple. Les variétés allotropiques

du soufre comprennent des structures cycliques, p.ex. S_6 (voir ci-dessous) et S_8 (**figure 1.1c**), et des chaînes S_x de différentes longueurs (polycatenasoufre).

D'autres exemples d'isotopes et de variétés allotropiques apparaîtront à travers cet ouvrage.



3. Pourquoi est-il correct dans la question 2 d'écrire ^{63}Cu plutôt que $^{63}_{29}\text{Cu}$?

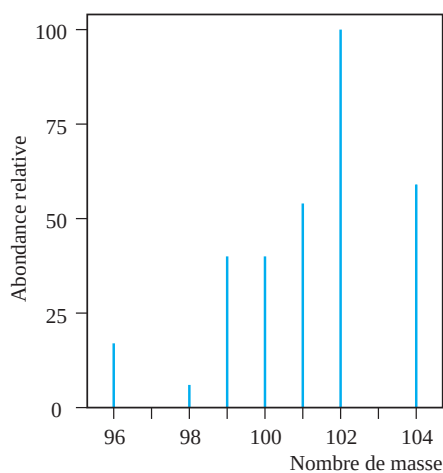
4. Calculez A_r pour le Mg naturel si la répartition des isotopes est 78,99 % de ^{24}Mg , 10,00 % de ^{25}Mg et 11,01 % de ^{26}Mg ; les masses précises sont 23,99, 24,99 et 25,98. [Rép. 24,31]

Les isotopes d'un élément ont le même numéro atomique Z mais des masses atomiques différentes.

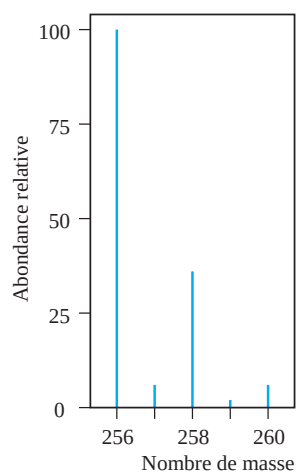
1.4 Les succès de la première théorie quantique

On peut séparer les isotopes par *spectrométrie de masse* et la figure 1.1a donne la répartition isotopique du Ru naturel. Comparez ce diagramme (dans lequel l'isotope le plus abondant est mis à 100) avec les valeurs notées dans l'**appendice 5**. La figure 1.1b présente un spectre de masse de S_8 moléculaire dont la structure est représentée par la figure 1.1c ; on observe cinq pics dus aux combinaisons des isotopes du soufre. (Voir le **problème 1.5** à la fin de ce chapitre.)

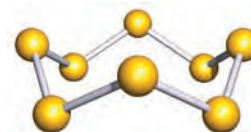
Nous avons vu dans le paragraphe 1.2 que les électrons d'un atome occupent la région de l'espace autour du noyau. À cause de l'importance des électrons pour la détermination des propriétés des atomes, des ions et des molécules, telles que les liaisons entre eux ou à l'intérieur de ceux-ci, nous devons comprendre la structure électronique de chaque espèce. Aucune étude adéquate de la structure électronique n'est possible sans faire référence à la *théorie quantique* et à la *mécanique ondulatoire*. Dans ce paragraphe et dans les quelques paragraphes suivants, nous passons en revue certains



(a)



(b)



(c)



Fig. 1.1 Traces en spectrométrie de masse de (a) Ru atomique et (b) S_8 moléculaire ; le rapport masse/charge est m/z et dans ces traces, $z = 1$. (c) Structure moléculaire de S_8 .

des principaux concepts. Le traitement est essentiellement qualitatif, et pour une étude plus détaillée et un traitement plus rigoureux des relations mathématiques, il faudrait consulter les références à la fin du chapitre 1.

Le développement de la théorie quantique s'est fait en deux étapes. Dans les théories les plus anciennes (1900-1925), l'électron était traité comme une particule et les réussites les plus importantes pour la chimie inorganique ont été l'interprétation des spectres atomiques et l'attribution des configurations électroniques. Dans les modèles plus récents, l'électron est traité comme une onde (d'où le nom de *mécanique ondulatoire*) et les principaux succès pour la chimie sont l'élucidation des bases de la stéréochimie et les méthodes de calcul des propriétés des molécules (exactes *seulement* pour les espèces mettant en jeu des atomes légers).

Puisque tous les résultats obtenus en utilisant l'ancienne théorie quantique peuvent aussi être obtenus par la mécanique ondulatoire, il peut sembler inutile de se référer à la première ; de fait, les descriptions évoluées de chimie théorique le font rarement. Toutefois, la plupart des chimistes trouvent souvent plus facile et plus commode de considérer l'électron comme une particule plutôt que comme une onde.

Quelques succès importants de la théorie quantique classique

On peut trouver ailleurs les discussions historiques sur les développements de la théorie quantique, et nous ne nous concentrerons que sur certains points de la théorie quantique classique (dans laquelle l'électron est considéré comme une particule).

Aux basses températures, le rayonnement émis par un corps chaud est principalement de faible énergie et se produit dans l'infrarouge, mais à mesure que la température augmente le rayonnement devient successivement rouge sombre, rouge clair et blanc. Les

tentatives d'explication de cette observation ont échoué jusqu'à ce que, en 1901, Planck suggère que l'énergie ne pouvait être émise ou absorbée qu'en quanta dont la grandeur ΔE est reliée à la fréquence ν du rayonnement par l'équation 1.1. La constante de proportionnalité est h , la constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s).

$$\Delta E = h\nu \quad \text{Unités : } E \text{ en J ; } \nu \text{ en s}^{-1} \text{ ou Hz} \quad (1.1)$$

$$c = \lambda\nu \quad \text{Unités : } \lambda \text{ en m ; } \nu \text{ en s}^{-1} \text{ ou Hz} \quad (1.2)$$

Le hertz, Hz, est l'unité SI de fréquence.

Puisque la fréquence du rayonnement est reliée à la longueur d'onde λ par l'équation 1.2 où c est la vitesse de la lumière dans le vide ($c = 2,998 \times 10^8$ m.s⁻¹), on peut récrire l'équation 1.1 sous la forme de l'équation 1.3 et relier l'énergie du rayonnement à sa longueur d'onde.

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.3)$$

Sur la base de cette relation, Planck a déduit une relation intensité/longueur d'onde/température qui était en bon accord avec les données expérimentales. Cette relation n'est pas simple et nous ne la reproduisons pas ici.

L'une des applications les plus importantes de la première théorie quantique fut l'interprétation du spectre atomique de l'hydrogène à partir du modèle de l'atome de Bohr-Rutherford. Lorsqu'on fait passer une décharge électrique à travers un échantillon de dihydrogène, les molécules H₂ se dissocient en atomes, et l'électron d'un atome H *excité* particulier peut être *promu* vers l'un des nombreux niveaux de haute énergie. Ces états sont transitoires et l'électron retombe à un état de plus basse énergie en émettant de l'énergie. En conséquence, on observe des *raies spectrales* dans le spectre d'émission de l'hydrogène ; le spectre (dont une partie est représentée par la figure 1.2) est constitué de groupes de raies discrètes correspondant aux transitions électroniques, chacune ayant

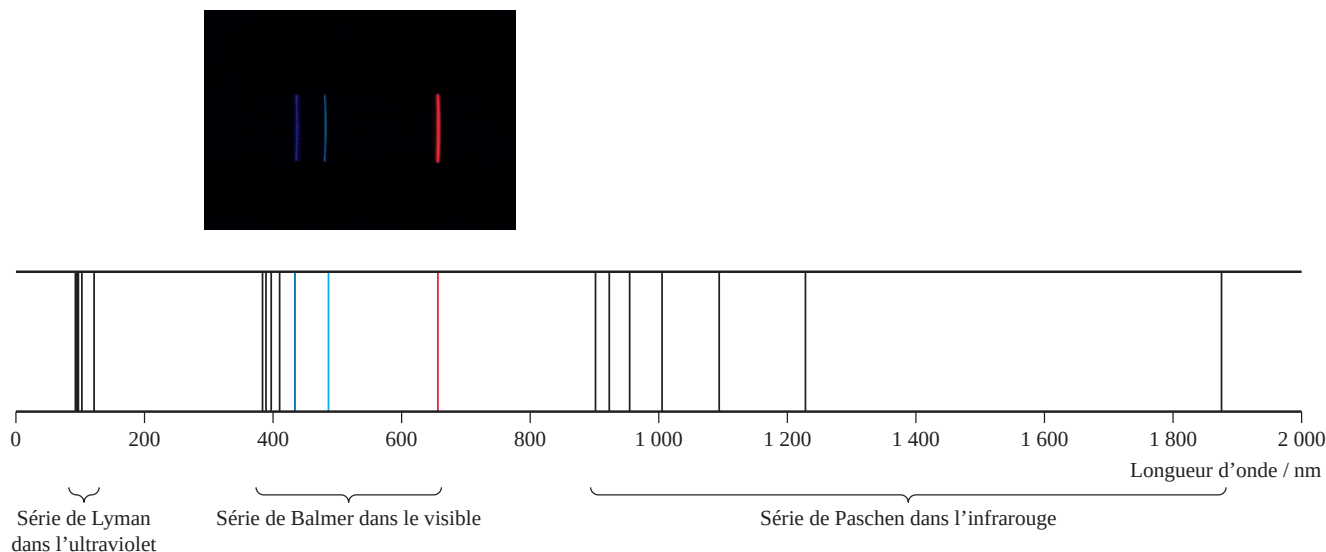


Fig. 1.2 Schéma d'une partie du spectre d'émission de l'hydrogène montrant les séries de raies d'émission de Lyman, Balmer et Paschen. La photographie montre les raies prédominantes dans la partie visible du spectre de l'hydrogène, qui apparaissent à 656,3 nm (rouge), 486,1 nm (cyan) et 434,0 nm (bleu). Les autres raies, plus faibles, ne sont pas visibles sur cette photographie.

Photo : Dept of Physics, Imperial College/Science Photo Library

une *énergie discrète*. Déjà en 1885, Balmer avait remarqué que les longueurs d'onde des raies spectrales observées dans la région visible du spectre atomique de l'hydrogène obéissaient à l'équation 1.4 où R est la constante de Rydberg pour l'hydrogène, $\bar{\nu}$ le nombre d'onde en cm^{-1} et n un entier 3, 4, 5... Cette série de raies spectrales est appelée *série de Balmer*.

Nombre d'onde = inverse de la longueur d'onde ; une unité commode (unité non SI) est l'inverse du centimètre, le cm^{-1} .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.4)$$

$$R = \text{constante de Rydberg pour l'hydrogène} \\ = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} = 1,097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

D'autres séries de raies spectrales se trouvent dans l'ultraviolet (série de Lyman) et dans l'infrarouge (séries de Paschen, de Brackett et de Pfund). Toutes les raies de toutes les séries obéissent à l'expression générale donnée par l'équation 1.5 où $n' > n$. Pour la série de Lyman, $n = 1$, pour la série de Balmer, $n = 2$, et pour les séries de Paschen, de Brackett et de Pfund, $n = 3, 4$ et 5 respectivement. La figure 1.3 représente quelques-unes des transitions permises des séries de Lyman et de Balmer du spectre d'émission de H atomique. Notez l'utilisation du terme *permises* ; les transitions

doivent obéir aux *règles de sélection*, sur lesquelles nous revenons au [paragraphe 21.7](#).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (1.5)$$

Théorie de Bohr du spectre atomique de l'hydrogène

En 1913, Niels Bohr a combiné des éléments de la théorie quantique avec la physique classique pour étudier l'atome d'hydrogène. Il a énoncé deux postulats sur l'électron dans l'atome :

- Il existe des *états stationnaires* dans lesquels l'énergie de l'électron est constante ; ces états sont caractérisés par des *orbites circulaires* autour du noyau dans lesquelles l'électron a un moment angulaire mvr donné par l'équation 1.6. Le nombre entier n est le nombre quantique principal

$$mvr = n \left(\frac{h}{2\pi} \right) \quad (1.6)$$

avec m = masse de l'électron ; v = vitesse de l'électron ; r = rayon de l'orbite ; h = constante de Planck ; $h/2\pi$ peut être s'écrire $\hbar$.

- L'énergie n'est absorbée ou émise que lorsqu'un électron passe d'un état stationnaire à un autre et la variation d'énergie est donnée par l'équation 1.7 où n_1 et n_2 sont les nombres

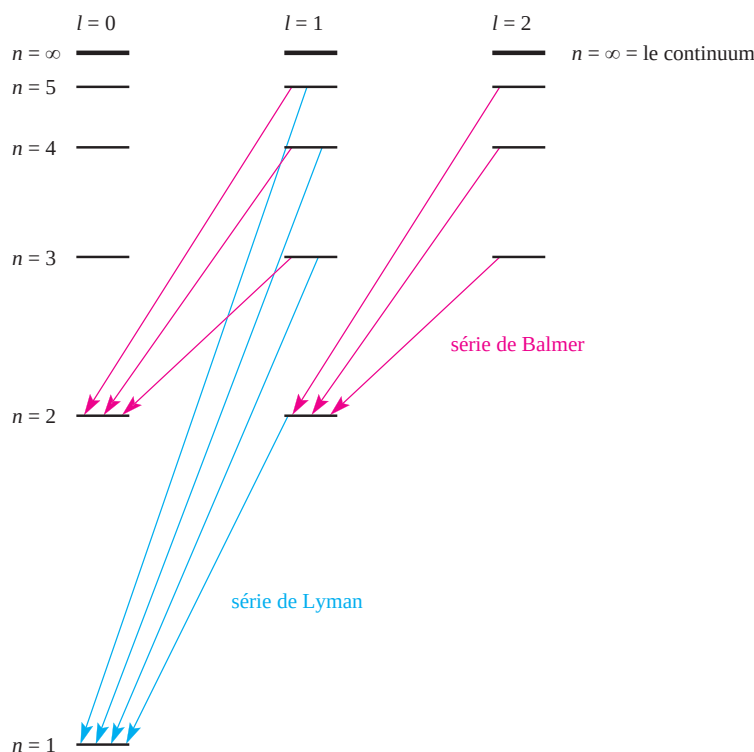


Fig. 1.3 Quelques-unes des transitions qui constituent les séries de Lyman et de Balmer du spectre d'émission de l'hydrogène atomique.

quantiques principaux relatifs aux niveaux d'énergie E_{n_1} et E_{n_2} respectivement.

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = h\nu \quad (1.7)$$

Si nous appliquons le modèle de Bohr à l'atome H, le rayon de chaque orbite permise peut être déterminé par l'équation 1.8. Cette expression provient de la force centrifuge qui s'exerce sur l'électron lorsqu'il se déplace sur son orbite circulaire ; pour que l'orbite se maintienne, il faut que la force centrifuge soit égale à la force d'attraction entre l'électron chargé négativement et le noyau chargé positivement.

$$r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{\pi m_e e^2} \quad (1.8)$$

où ε_0 = permittivité du vide

$$= 8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$$

h = constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34}$ J.s

$n = 1, 2, 3...$ décrit une orbite donnée

m_e = masse au repos de l'électron = $9,109 \times 10^{-31}$ kg

e = charge de l'électron (charge élémentaire)

$$= 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

En introduisant $n = 1$ dans l'équation 1.8, on obtient pour la première orbite de l'atome H un rayon de $5,293 \times 10^{-11}$ m, soit 52,93 pm. On appelle cette valeur *rayon de Bohr* de l'atome H et on lui donne le symbole a_0 .

L'augmentation du nombre quantique principal de $n = 1$ à $n = \infty$ a une signification particulière. Elle correspond à l'ionisation de l'atome (équation 1.9) et on peut déterminer l'énergie d'ionisation, EI , en combinant les équations 1.5 et 1.7 comme le montre l'équation 1.10. Les valeurs des EI sont données *par mole d'atomes*.

Une mole de substance contient le nombre d'Avogadro, L , de particules :
 $L = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$



$$\begin{aligned} EI = E_\infty - E_1 &= \frac{hc}{\lambda} = hcR \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) \\ &= 2,179 \times 10^{-18} \text{ J} \\ &= 2,179 \times 10^{-18} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ J.mol}^{-1} \\ &= 1,312 \times 10^6 \text{ J.mol}^{-1} \\ &= 1\,312 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned} \quad (1.10)$$

Bien que l'unité SI d'énergie soit le joule, les énergies d'ionisation sont souvent exprimées en électron-volts (eV) ($1 \text{ eV} = 96,4853 \approx 96,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$). On peut donc noter que l'énergie d'ionisation de l'hydrogène est de 13,60 eV.

Si impressionnant que fût le succès du modèle de Bohr appliqué à l'atome H, d'importantes modifications étaient nécessaires pour traiter les espèces contenant plus d'un électron. Nous n'irons pas plus loin sur ce sujet.

1.5 Une introduction à la mécanique ondulatoire

La nature ondulatoire des électrons

La théorie quantique du rayonnement présentée par Max Planck et Albert Einstein implique une théorie corpusculaire de la lumière, en plus de la théorie ondulatoire de la lumière justifiée par les phénomènes de diffraction et d'interférence. En 1924, Louis de Broglie affirma que si la lumière était constituée de particules tout en présentant des propriétés ondulatoires, il devait en être de même pour les électrons et pour les autres particules. On appelle ce phénomène la *dualité onde-particule*. La relation de de Broglie (équation 1.11) combine les concepts de la mécanique classique avec l'idée des propriétés ondulatoires en montrant qu'une particule dont la quantité de mouvement est mv (m = masse et v = vitesse de la particule) possède une onde associée de longueur d'onde λ .

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{où } h \text{ est la constante de Planck} \quad (1.11)$$

Une observation physique importante, qui est une conséquence de la relation de de Broglie, est que des électrons accélérés à une vitesse de $6 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ (par une différence de potentiel de 100 V) possèdent une longueur d'onde associée de $\approx 120 \text{ pm}$, et que ces électrons sont diffractés lorsqu'ils traversent un cristal. Ce phénomène est à la base des techniques de diffraction des électrons utilisées pour déterminer la structure des composés chimiques ([encadré 1.2](#)).

Le principe d'incertitude

Si l'électron a des propriétés ondulatoires, une conséquence importante et gênante apparaît : il devient impossible de connaître exactement à la fois la quantité de mouvement et la position de l'électron *au même instant*. C'est ce qu'affirme le *principe d'incertitude* de Heisenberg. Afin de contourner ce problème, plutôt que d'essayer de définir exactement sa position et sa quantité de mouvement, nous définissons la *probabilité de présence* de l'électron dans un volume donné. La probabilité de présence d'un électron en un point donné de l'espace est déterminée par la fonction ψ^2 , où ψ est une fonction mathématique qui décrit le comportement de l'onde électronique ; ψ est la *fonction d'onde*.

La probabilité de présence d'un électron en un point donné de l'espace est déterminée par la fonction ψ^2 où ψ est la *fonction d'onde*.

L'équation d'onde de Schrödinger

On obtient des informations sur la fonction d'onde à partir de l'équation d'onde de Schrödinger, qui peut être établie et résolue exactement ou de façon approchée. L'équation de Schrödinger ne

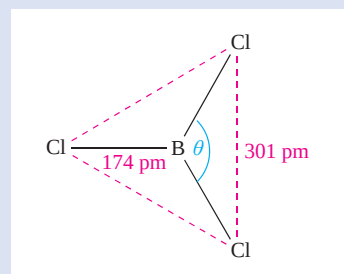


TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Encadré 1.2 Détermination de structure : diffraction des électrons

La diffraction des électrons par les molécules illustre le fait que les électrons se comportent à la fois comme des particules et comme des ondes. Des électrons qu'on a accélérés par une différence de potentiel de 50 kV ont une longueur d'onde de 5,5 pm et un faisceau d'électrons monochromatique (ayant une seule longueur d'onde) convient pour la diffraction par des molécules en phase gazeuse. L'appareil de diffraction des électrons (maintenu sous vide poussé) est disposé de façon à ce que le faisceau électronique interagisse avec un courant gazeux sortant d'une buse. Les champs électriques des noyaux de l'échantillon sont responsables de l'essentiel de la diffraction électronique observée.

Les études de diffraction électronique d'échantillons en phase gazeuse s'occupent de molécules qui sont constamment en mouvement, dans des orientations aléatoires et très distantes les unes des autres. Les données de diffraction fournissent donc principalement des informations sur les paramètres des liaisons *intramolécules* (contrairement aux résultats de la diffraction des rayons X, **encadré 6.5**). Les données initiales relient l'angle de dispersion du faisceau d'électrons à l'intensité. Après avoir fait les corrections pour la *dispersion atomique*, on obtient des données de *dispersion moléculaire*, et on peut, à partir de ces données (par une transformation de Fourier), obtenir les distances interatomiques de tous les couples d'atomes (liés et non liés) de la molécule gazeuse. La conversion de ces distances en une structure tridimensionnelle n'est pas simple, surtout pour les grosses molécules. Pour un exemple simple, considérons les données de diffraction électronique de BCl_3 en phase gazeuse. Les résultats donnent pour les longueurs des liaisons $\text{B}-\text{Cl} = 174 \text{ pm}$ (toutes les liaisons de même longueur) et pour les distances entre les Cl non liés $\text{Cl}-\text{Cl} = 301 \text{ pm}$ (trois distances égales).



On peut montrer par trigonométrie que chaque angle de liaison $\text{Cl}-\text{B}-\text{Cl}$, θ , est égal à 120° et que BCl_3 est donc une molécule plane.

La diffraction des électrons ne se limite pas à l'étude des gaz. Les électrons de faible énergie (10-200 eV) sont diffractés par la surface d'un solide et la figure de diffraction obtenue ainsi donne des informations sur la disposition des atomes à la surface de l'échantillon solide. On appelle cette technique *diffraction des électrons de basse énergie* (LEED = low energy electron diffraction).

Pour en savoir plus

- E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin et S. Cradock (1991) *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2^e éd., CRC Press, Boca Raton, FL – Un chapitre sur les méthodes de diffraction comprend la diffraction des électrons par les gaz et les liquides.
- C. Hammond (2001) *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 2^e édition, Oxford University Press, Oxford. Le chapitre 11 traite de la diffraction des électrons et de ses applications.

peut être *résolue exactement* que pour une espèce contenant un noyau et un seul électron (p.ex. ^1H , $^4\text{He}^+$), c'est-à-dire un système *hydrogénoïde*.

Un ion ou un atome hydrogénoïde contient un noyau et un seul électron.

On peut représenter de plusieurs façons l'équation d'onde de Schrödinger et nous examinons dans l'**encadré 1.3** son application au mouvement d'une particule dans une boîte unidimensionnelle ; l'équation 1.12 donne la forme de l'équation d'onde de Schrödinger qui convient pour un déplacement dans la direction x .

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \quad (1.12)$$

où m = masse

E = énergie totale

V = énergie potentielle de la particule

En réalité, les électrons de déplacent évidemment dans un espace tridimensionnel et l'équation 1.13 donne une forme appropriée de l'équation d'onde de Schrödinger.

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \quad (1.13)$$

Nous ne occuperons pas de la résolution de cette équation, bien qu'il soit utile de noter qu'il est avantageux de travailler en coordonnées polaires sphériques (figure 1.4). Si nous examinons les résultats obtenus à partir de l'équation d'onde de Schrödinger, nous parlons de *la partie radiale et de la partie angulaire de la fonction d'onde*, et cela est représenté par l'équation 1.14 où $R(r)$ et $A(\theta, \varphi)$ sont respectivement les fonctions d'onde radiale et angulaire.*

$$\psi_{\text{cartésien}}(x, y, z) \equiv \psi_{\text{radial}}(r)\psi_{\text{angulaire}}(\theta, \varphi) = R(r)A(\theta, \varphi) \quad (1.14)$$

* La composante radiale de l'équation 1.14 dépend des nombres quantiques n et l , alors que la composante angulaire dépend de l et de m_l , et il faudrait écrire les composantes $R_{n,l}(r)$ et $A_{l,m_l}(\theta, \varphi)$.



CONTEXTE CHIMIQUE ET THÉORIQUE

Encadré 1.3 La particule dans une boîte

L'étude qui suit illustre ce qu'on appelle *la particule dans une boîte unidimensionnelle* et illustre la quantification provenant de l'équation d'onde de Schrödinger.

L'équation d'onde de Schrödinger pour le mouvement d'une particule dans une boîte unidimensionnelle est donnée par :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

où m est la masse, E l'énergie totale et V l'énergie potentielle de la particule. L'obtention de cette équation est envisagée dans l'ensemble d'exercices à la fin de l'encadré 1.3. Pour un système donné où V et m sont connus, nous pouvons utiliser l'équation de Schrödinger pour obtenir les valeurs de E (les *énergies permises de la particule*) et de ψ (la *fonction d'onde*). La fonction d'onde elle-même n'a pas de signification physique, mais ψ^2 est une probabilité (voir le texte principal) et pour que ce soit le cas, ψ doit avoir certaines propriétés :

- ψ doit être finie pour toutes les valeurs de x ;
- ψ ne peut avoir qu'une seule valeur pour chaque valeur de x ;
- ψ et $\frac{d\psi}{dx}$ doivent varier de façon continue lorsque x varie.

Considérons maintenant une particule qui subit un mouvement ondulatoire harmonique simple dans une seule dimension, c'est-à-dire que nous pouvons fixer l'axe x comme direction de la propagation de l'onde (le choix de x est arbitraire). Ajoutons comme contrainte au mouvement que la particule ne peut pas aller au-delà des parois verticales d'une boîte de largeur a . Comme aucune force ne s'exerce sur la particule à l'intérieur de la boîte, l'énergie potentielle V est nulle ; si nous prenons $V = 0$, nous imposons à x des limites telles que $0 \leq x \leq a$, ce qui signifie que la particule ne peut pas sortir de la boîte. La seule restriction que nous imposons à l'énergie totale E est d'être positive et de ne pouvoir être infinie. Il existe une restriction supplémentaire que nous nous contenterons d'indiquer : la condition aux limites pour la particule dans la boîte indique que ψ doit être nul pour $x = 0$ et $x = a$.

Récrivons alors l'équation de Schrödinger dans le cas particulier de la particule dans une boîte unidimensionnelle où $V = 0$:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2mE}{h^2}\psi$$

qu'on peut écrire plus simplement :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi \quad \text{où} \quad k^2 = \frac{8\pi^2mE}{h^2}$$

La solution à cette équation générale bien connue est :

$$\psi = A \sin kx + B \cos kx$$

où A et B sont des constantes d'intégration. Si $x = 0$, $\sin kx = 0$ et $\cos kx = 1$; d'où $\psi = B$ pour $x = 0$. Mais la condition aux limites ci-dessus indique que $\psi = 0$ lorsque $x = 0$, et ceci n'est vrai que si $B = 0$. De même, d'après la condition aux limites, nous voyons que $\psi = 0$ si $x = a$, et nous pouvons récrire l'équation ci-dessus sous la forme :

$$\psi = A \sin ka = 0$$

Puisque la probabilité ψ^2 que la particule se trouve entre $x = 0$ et $x = a$ ne peut pas être nulle (la particule doit se trouver quelque part à l'intérieur de la boîte), A ne peut pas être nul et la dernière équation n'est valable que si :

$$ka = n\pi$$

où $n = 1, 2, 3, \dots$; n ne peut pas être nul car cela rendrait nulle la probabilité ψ^2 , ce qui signifierait que la particule n'est plus dans la boîte. En combinant les deux dernières équations, on obtient :

$$\psi = A \sin \frac{n\pi x}{a}$$

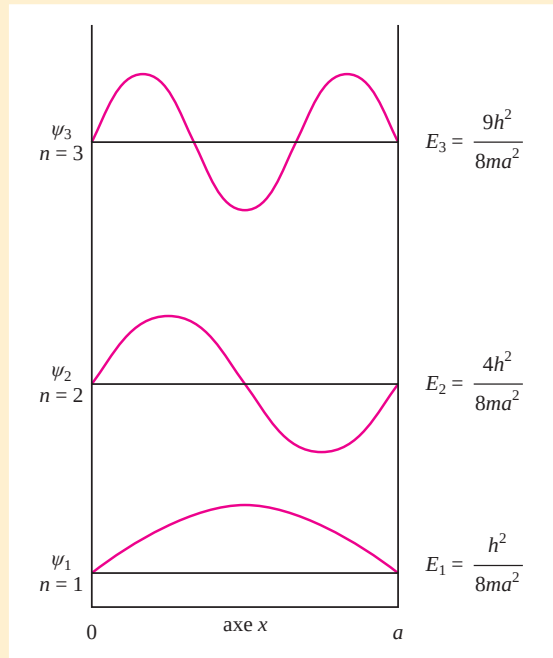
et d'après ce qu'on a vu précédemment :

$$E = \frac{k^2 h^2}{8\pi^2 m} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

où $n = 1, 2, 3, \dots$; n est le nombre quantique qui détermine l'énergie d'une particule de masse m confinée dans une boîte unidimensionnelle de largeur a . Ainsi, les limites imposées à la valeur de ψ ont conduit à des niveaux d'énergie quantifiés dont l'espacement est déterminé par m et a .

Le mouvement résultant de la particule est décrit par une série d'ondes stationnaires sinusoïdales dont trois sont représentées ci-dessous. La fonction d'onde ψ_2 pour longueur d'onde a alors que les longueurs d'onde de ψ_1 et ψ_3 sont respectivement $\frac{a}{2}$ et $\frac{3a}{2}$.

Chacune des ondes du schéma a une amplitude nulle à l'origine (au point $a = 0$) ; les points pour lesquels $\psi = 0$ sont appelés *nœuds*. Pour une particule donnée de masse m , les distances entre les niveaux d'énergie varient avec n^2 , ce qui signifie que les espacements ne sont pas égaux.



Exercices autodidactiques

Considérez une particule qui subit un mouvement ondulatoire harmonique simple dans une seule dimension, la propagation de l'onde se faisant selon l'axe x . L'équation générale de l'onde est :

$$\psi = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda}$$

où A est l'amplitude de l'onde.

1. Si $\psi = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda}$, trouvez $\frac{d\psi}{dx}$ et montrez alors que

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi$$

2. Si la particule dans la boîte a pour masse m et se déplace avec une vitesse v , quelle est l'énergie cinétique EC ? À l'aide de l'équation de de Broglie (1.11), écrivez l'expression de EC en fonction de m , h et λ .
3. L'équation que vous avez établie dans la partie (2) ne s'applique qu'à une particule qui se déplace dans un espace où l'énergie potentielle V est constante et où on peut considérer que la particule ne possède que de l'énergie cinétique EC . Si l'énergie potentielle de la particule varie, l'énergie totale est $E = EC + V$. En utilisant cette information et vos réponses aux parties (1) et (2), établissez l'équation de Schrödinger (donnée p. 8) pour une particule dans une boîte unidimensionnelle.

Après avoir résolu l'équation d'onde, quels sont les résultats ?

- La fonction d'onde ψ est une solution de l'équation de Schrödinger et décrit le comportement d'un électron dans une région de l'espace appelée *orbitale atomique*.
- Nous pouvons trouver les valeurs de l'énergie associées à des fonctions d'onde particulières ;
- La quantification des niveaux d'énergie découle tout naturellement de l'équation de Schrödinger (**encadré 1.3**).

Une fonction d'onde ψ est une fonction mathématique qui contient des informations détaillées sur le comportement d'un électron. Une fonction d'onde atomique ψ est constituée d'une composante radiale $R(r)$ et d'une composante angulaire $A(\theta, \varphi)$. On appelle orbitale atomique la région de l'espace définie par la fonction d'onde.

1.6 Orbitales atomiques

Les nombres quantiques n , l et m_l

On décrit habituellement une orbitale par trois *nombres quantiques* entiers. Nous avons déjà rencontré le *nombre quantique principal*, n , dans le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène. Le nombre quantique principal est un entier positif dont les valeurs sont définies par $1 \leq n \leq \infty$; on obtient les valeurs permises en résolvant la partie radiale de la fonction d'onde.

Deux autres nombres quantiques, l et m_l , apparaissent lorsqu'on résout la partie angulaire de la fonction d'onde. Le nombre quantique l est appelé *nombre quantique azimutal* et ses valeurs permises sont 0, 1, 2...($n - 1$). La valeur de l détermine la forme de l'orbitale

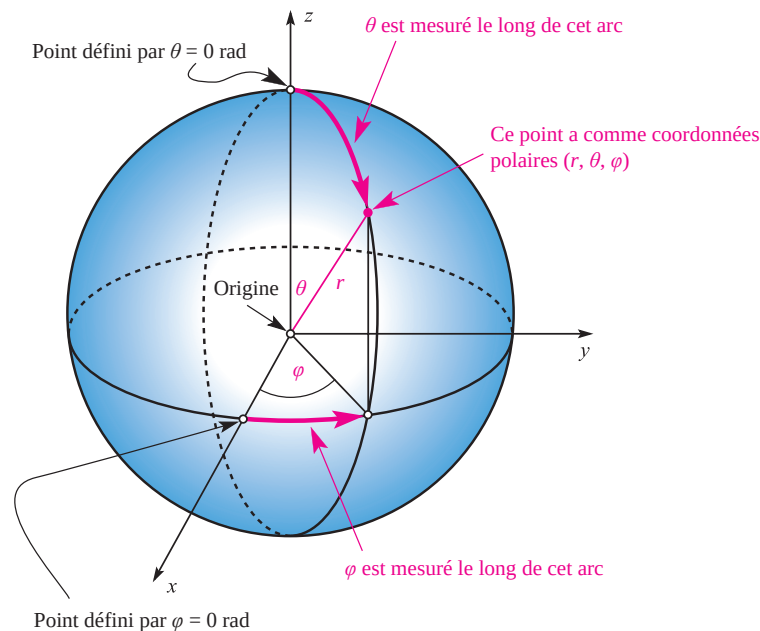


Fig. 1.4 Définition des coordonnées polaires (r, θ, φ) d'un point, représenté ici en rose ; r est la coordonnée radiale et θ et φ sont les coordonnées angulaires. θ et φ sont mesurés en radians (rad). Les axes cartésiens $(x, y$ et $z)$ sont également représentés.

atomique et le *moment angulaire orbital* de l'électron. La valeur du nombre quantique magnétique, m_l , donne des informations sur l'orientation de l'orbitale dans l'espace et prend les valeurs entières de $-l$ à $+l$.

Chaque orbitale atomique est entièrement définie par un ensemble de trois nombres quantiques, n , l et m_l .

Exemple résolu 1.2 Nombres quantiques : orbitales atomiques

Sachant que le nombre quantique principal n est 2, écrivez les valeurs permises de l et de m_l et déterminez le nombre d'orbitales atomiques pour $n = 3$.

Pour une valeur donnée de n les valeurs permises de l sont 0, 1, 2...($n - 1$), et celles de m_l sont $-l...0...+l$.

Pour $n = 2$, les valeurs permises de l sont 0 et 1.

Pour $l = 0$, la valeur permise est $m_l = 0$.

Pour $l = 1$, les valeurs permises sont $m_l = -1, 0, +1$.

Chaque ensemble de trois nombres quantiques définit une orbitale atomique précise et par conséquent, pour $n = 2$, il y a quatre orbitales atomiques définies par les ensembles de nombres quantiques :

$$n = 2, \quad l = 0, \quad m_l = 0$$

$$n = 2, \quad l = 1, \quad m_l = -1$$

$$n = 2, \quad l = 1, \quad m_l = 0$$

$$n = 2, \quad l = 1, \quad m_l = +1$$

Exercices autodidactiques

1. Si les valeurs de m_l sont $-1, 0, +1$, écrivez la valeur correspondante de l . [Rép. $l = 1$]
2. Si les valeurs de l sont 0, 1, 2 et 3, quelle est la valeur correspondante de n ? [Rép. $n = 4$]
3. Pour $n = 1$, quelles sont les valeurs permises de l et de m_l ? [Rép. $l = 0$; $m_l = 0$]
4. Complétez ces ensembles de nombres quantiques : (a) $n = 4, l = 0, m_l = \dots$; (b) $n = 3, l = 1, m_l = \dots$ [Rép. (a) 0 ; (b) $-1, 0, +1$]

Les différences entre les types d'orbitales atomiques proviennent de leurs formes et de leurs symétries. Les quatre types d'orbitales atomiques les plus courants sont les orbitales s , p , d et f , et les valeurs correspondantes de l sont respectivement 0, 1, 2 et 3. Chaque orbitale atomique est notée par les valeurs de n et de l , et nous parlons alors d'orbitales $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f$, etc.

Pour une orbitale s , $l = 0$. Pour une orbitale p , $l = 1$.
Pour une orbitale d , $l = 2$. Pour une orbitale f , $l = 3$.

Exemple résolu 1.3 Nombres quantiques : les types d'orbitales

En utilisant les règles qui régissent les valeurs des nombres quantiques n et l , écrivez les types possibles d'orbitales atomiques pour $n = 1, 2$ et 3.

Les valeurs permises de l sont les nombres entiers entre 0 et $(n - 1)$.

Pour $n = 1$, $l = 0$.

La seule orbitale atomique pour $n = 1$ est l'orbitale $1s$.

Pour $n = 2$, $l = 0$ ou 1.

Les orbitales atomiques permises pour $n = 2$ sont les orbitales $2s$ et $2p$.

Pour $n = 3$, $l = 0, 1$ ou 2.

Les orbitales permises pour $n = 3$ sont les orbitales $3s, 3p$ et $3d$.

Exercices autodidactiques

1. Écrivez les types possibles d'orbitales atomiques pour $n = 4$. [Rép. $4s, 4p, 4d, 4f$]
2. Quelle est l'orbitale atomique pour laquelle $n = 4$ et $l = 2$? [Rép. $4d$]
3. Donnez les trois nombres quantiques qui décrivent une orbitale atomique $2s$. [Rép. $n = 2, l = 0, m_l = 0$]
4. Quel nombre quantique différencie les orbitales atomiques $3s$ et $5s$? [Rép. n]

Les orbitales dégénérées possèdent la même énergie.

Considérons maintenant la conséquence du nombre quantique m_l sur ces types d'orbitales. Pour une orbitale s , $l = 0$ et m_l ne peut être égal qu'à 0. Cela signifie que pour toute valeur de n , il n'y a qu'une seule orbitale s ; on dit qu'elle est simplement dégénérée. Pour une orbitale p , $l = 1$ et m_l peut prendre trois valeurs : $-1, 0, +1$. Cela signifie qu'il y a trois orbitales p pour une valeur donnée de n lorsque $n \geq 2$; l'ensemble des orbitales p est dit triplement dégénéré, ou trois fois dégénéré. Pour une orbitale d , $l = 2$ et il y a cinq valeurs possibles de m_l : $-2, -1, 0, +1, +2$, ce qui signifie que pour une valeur donnée de n ($n \geq 3$) il existe cinq orbitales d ; on dit que l'ensemble est cinq fois dégénéré. Comme exercice, vous devriez montrer qu'il y a sept orbitales f formant un ensemble dégénéré pour une valeur donnée de n ($n \geq 4$).

Pour une valeur donnée de n ($n \geq 1$), il y a une seule orbitale atomique s .
Pour une valeur donnée de n ($n \geq 2$), il y a trois orbitales atomiques p .
Pour une valeur donnée de n ($n \geq 3$), il y a cinq orbitales atomiques d .
Pour une valeur donnée de n ($n \geq 4$), il y a sept orbitales atomiques f .

Tableau 1.2 Les solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène qui définissent les orbitales atomiques 1s, 2s et 2p. Pour ces formes de solutions, la distance r par rapport au noyau est mesurée en unités atomiques.

Orbitale atomique	n	l	m_l	Partie radiale de la fonction d'onde, $R(r)^*$	Partie angulaire de la fonction d'onde, $A(\theta, \varphi)$
1s	1	0	0	$2e^{-r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2s	2	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(2-r)e^{-r/2}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
$2p_x$	2	1	+1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}(\sin \theta \cos \varphi)}{2\sqrt{\pi}}$
$2p_y$	2	1	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}(\cos \theta)}{2\sqrt{\pi}}$
$2p_z$	2	1	-1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}(\sin \theta \sin \varphi)}{2\sqrt{\pi}}$

* Pour l'orbitale atomique 1s, la formule de $R(r)$ est en fait $2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-Zr/a_0}$, mais pour l'atome d'hydrogène, $Z = 1$ et $a_0 = 1$ unité atomique. Les autres fonctions sont simplifiées de la même façon.

La partie radiale de la fonction d'onde, $R(r)$

Les formes mathématiques de certaines fonctions d'onde de l'atome H sont données dans le tableau 1.2. La figure 1.5 montre des graphes de la partie radiale de la fonction d'onde, $R(r)$, en fonction de la distance r du noyau pour les orbitales atomiques 1s et 2s de l'atome d'hydrogène, et la figure 1.6 représente les graphes de $R(r)$ en fonction de r pour les orbitales atomiques 2p, 3p, 4p et 3d ; le noyau est à $r = 0$.

Dans le tableau 1.2, nous voyons que les parties radiales des fonctions d'onde diminuent exponentiellement lorsque r augmente, mais que cette diminution est plus lente pour $n = 2$ que pour $n = 1$. Cela signifie que la probabilité de trouver l'électron loin du noyau augmente lorsque n augmente. Ce schéma est valable pour les valeurs plus élevées de n . On peut voir clairement cette diminution

exponentielle sur la figure 1.5a. On peut noter plusieurs points à partir des graphes des fonctions d'onde radiales des figures 1.5 et 1.6 :

- les orbitales atomiques s ont une valeur finie de $R(r)$ sur le noyau ;
- pour toutes les orbitales autres que s, $R(r) = 0$ sur le noyau ;
- pour l'orbitale 1s, $R(r)$ est toujours positive; pour la première orbitale des autres types (2p, 3d, 4f), $R(r)$ est positive partout, sauf à l'origine ;
- pour le deuxième orbitale d'un type donné (2s, 3p, 4d, 5f), $R(r)$ peut être positive ou négative, mais la fonction d'onde ne présente qu'un seul changement de signe ; le point pour lequel $R(r) = 0$ (origine non comprise) est appelé nœud radial ;
- pour la troisième orbitale d'un type donné (3s, 4p, 5d, 6f), $R(r)$ présente deux changements de signe : elle possède deux nœuds radiaux.

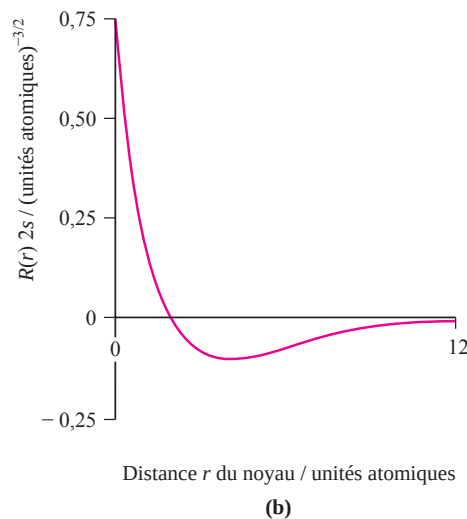
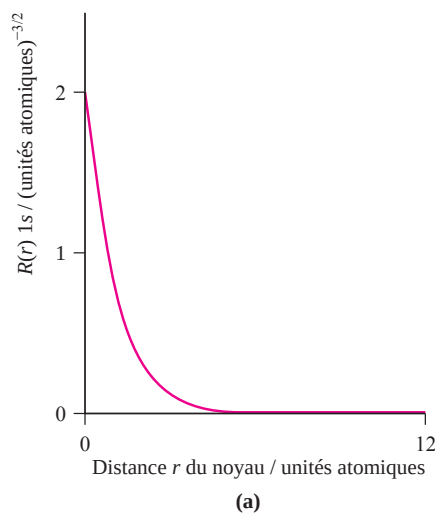


Fig. 1.5 Graphes de la partie radiale de la fonction d'onde, $R(r)$, en fonction de la distance r du noyau pour (a) l'orbitale atomique 1s et (b) l'orbitale atomique 2s de l'atome d'hydrogène ; le noyau est à $r = 0$. Les échelles verticales sont différentes pour les deux graphes, mais les échelles horizontales sont les mêmes.

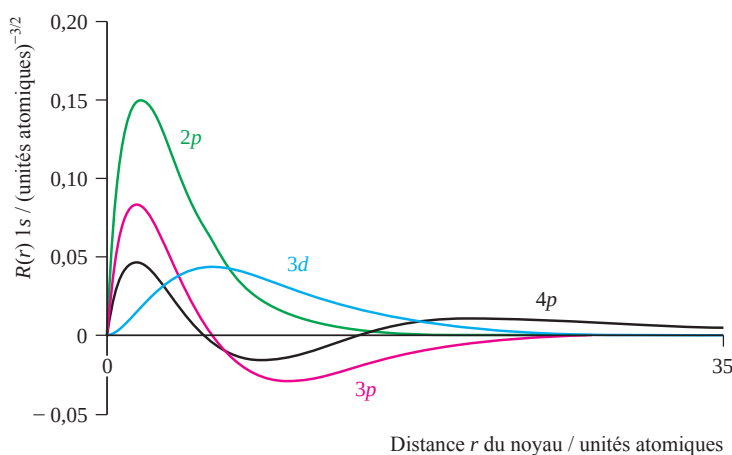


Fig. 1.6 Graphes des parties radiales de la fonction d'onde $R(r)$ en fonction de r des orbitales atomiques $2p$, $3p$, $4p$ et $3d$; le noyau est à $r = 0$.

Les orbitales ns ont $(n - 1)$ nœuds radiaux.
 Les orbitales np ont $(n - 2)$ nœuds radiaux.
 Les orbitales nd ont $(n - 3)$ nœuds radiaux.
 Les orbitales nf ont $(n - 4)$ nœuds radiaux.

La fonction de distribution radiale, $4\pi r^2 R(r)^2$

Voyons maintenant comment nous pourrions représenter les orbitales atomiques dans l'espace tridimensionnel. Nous avons dit précédemment que description habituelle d'un électron dans un atome est la *probabilité de présence de l'électron* dans un volume d'espace donné. La fonction ψ^2 (encadré 1.4) est proportionnelle à la *densité de probabilité* de l'électron en un point de l'espace. En examinant les valeurs de ψ^2 sur des points autour du noyau, nous pouvons définir une *surface limite* qui renferme le volume dans lequel l'électron va passer, disons, 95 % de son temps. Cela nous donne en fait une représentation physique de l'orbitale atomique, puisqu'on peut décrire ψ^2 en fonction des composantes radiales et angulaires, $R(r)^2$ et $A(\theta, \varphi)^2$.

Considérons d'abord les composantes radiales. Il est utile de représenter la densité de probabilité en construisant un graphe d'une *fonction de répartition radiale* (équation 1.15), ce qui nous permet de prévoir la région de l'espace dans laquelle on peut trouver l'électron.

$$\text{Fonction de répartition radiale} = 4\pi r^2 R(r)^2 \quad (1.15)$$

Les fonctions de répartition radiale des orbitales $1s$, $2s$ et $3s$ de l'hydrogène sont représentées par la figure 1.7, et la figure 1.8 montre celles des orbitales $3s$, $3p$ et $3d$. Chaque fonction est nulle sur le noyau, à cause du terme r^2 et du fait que $r = 0$ sur le noyau. Puisque la fonction dépend de $R(r)^2$, elle est toujours positive, contrairement à $R(r)$ dont les graphes sont représentés par les figures 1.5 et 1.6. Chaque graphe de $4\pi r^2 R(r)^2$ présente au moins un maximum de la fonction, qui correspond à une distance du noyau où la probabilité de présence de l'électron est la plus élevée. Les points pour lesquels $4\pi r^2 R(r)^2 = 0$ (en ignorant $r = 0$) correspondent à des nœuds radiaux où $R(r) = 0$.



CONTEXTE CHIMIQUE ET THÉORIQUE

Encadré 1.4 Notation et normalisation de ψ^2

Bien que nous utilisions ψ^2 dans le texte, on devrait écrire plus exactement $\psi\psi^*$ où ψ^* est le conjugué complexe de ψ . Dans la direction x , la probabilité de présence de l'électron entre les limites x et $(x + dx)$ est proportionnelle à $\psi(x)\psi^*(x) dx$. Dans l'espace tridimensionnel, cela s'exprime par $\psi\psi^* d\tau$ où nous considérons la probabilité de présence de l'électron dans un élément de volume $d\tau$. Pour la partie radiale de la fonction d'onde, la fonction est $R(r)R^*(r)$.

Au cours de toutes nos manipulations mathématiques, nous devons nous assurer que l'électron est *quelque part* (qu'il n'a pas disparu !) et il faut pour cela *normaliser* à l'unité la fonction d'onde.

Cela signifie que la probabilité de présence de l'électron quelque part dans l'espace est prise égale à 1. Mathématiquement, la normalisation est représentée ainsi :

$$\int \psi^2 d\tau = 1 \quad \text{ou plus correctement} \quad \int \psi\psi^* d\tau = 1$$

ce qui exprime effectivement que l'intégrale ($\int$) est prise sur tout l'espace ($d\tau$) et que l'intégrale totale de ψ^2 (ou de $\psi\psi^*$) doit être l'unité.

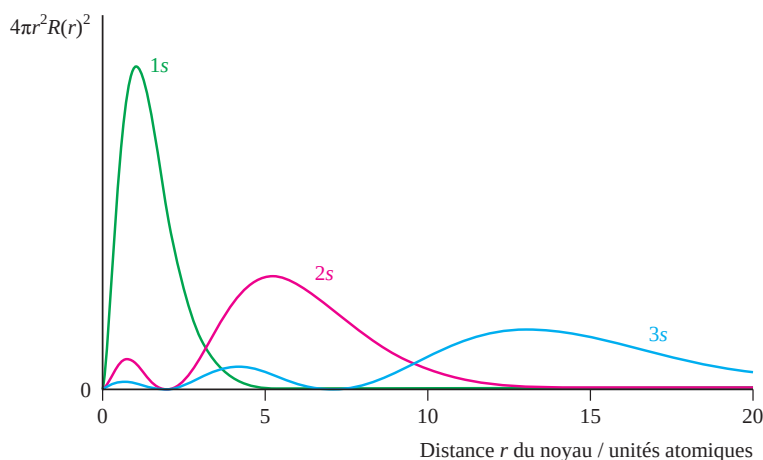


Fig. 1.7 Fonctions de distribution radiales, $4\pi r^2 R(r)^2$, des orbitales atomiques 1s, 2s et 3s de l'atome d'hydrogène.

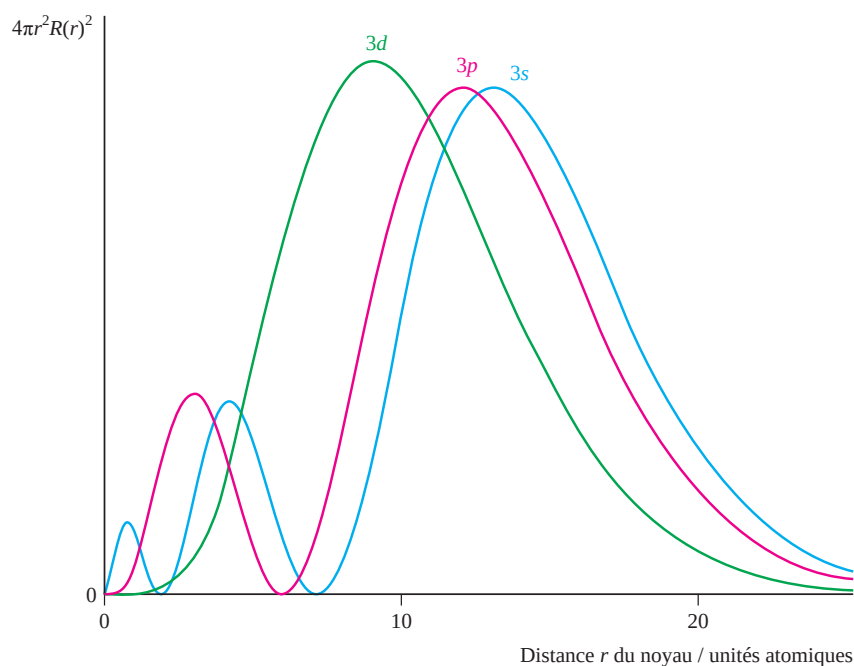


Fig. 1.8 Fonctions de distribution radiale, $4\pi r^2 R(r)^2$, des orbitales atomiques 3s, 3p, et 3d de l'atome d'hydrogène.

La partie angulaire de la fonction d'onde, $A(\theta, \varphi)$

Considérons maintenant les parties angulaires des fonctions d'onde, $A(\theta, \varphi)$, pour les différents types d'orbitales atomiques. Elles sont indépendantes du nombre quantique principal comme le montre le tableau 1.2 pour $n = 1$ et 2. En outre, pour les orbitales s, $A(\theta, \varphi)$ est indépendante des angles θ et φ et a une valeur constante. Ainsi, une orbitale s a une symétrie sphérique autour du noyau. Nous avons noté précédemment qu'un ensemble d'orbitales p est triplement dégénéré ; par convention, on désigne les trois orbitales qui constituent l'ensemble dégénéré par p_x , p_y et p_z . Sur le tableau 1.2, nous voyons que la partie angulaire de la fonction

d'onde p_z est indépendante de φ ; on peut représenter l'orbitale par deux sphères (tangentes à l'origine)* dont les centres se trouvent sur l'axe z. Pour les orbitales p_x et p_y , $A(\theta, \varphi)$ dépend à la fois de θ et de φ ; ces orbitales sont semblables à p_z , mais elles sont orientées selon les axes x et y.

Même si nous ne devons pas oublier que l'origine des fonctions d'onde est mathématique, la plupart des chimistes les trouvent difficiles à visualiser et préfèrent des représentations graphiques des orbitales. La figure 1.9 présente les surfaces limites de l'orbitale s et des trois orbitales p. Les différentes couleurs des lobes

* Pour insister sur le fait que φ est une fonction continue, nous avons étendu jusqu'au noyau les surfaces limites dans les représentations des orbitales, mais ce n'est pas absolument exact pour les orbitales p si nous prenons en compte $\approx 95\%$ de la charge électronique.

Chapitre 22

Chimie des métaux du bloc d : les métaux de la première rangée

SUJETS ABORDÉS

- État naturel, extraction et utilisations
- Propriétés physiques
- Série spectrochimique
- Chimie inorganique

	1–2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13–18
Bloc s												
		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
		La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
Bloc p												

22.1 Introduction

Il vaut mieux examiner la chimie des métaux de la première rangée du bloc *d* séparément de celle des métaux de la deuxième et de la troisième rangée pour plusieurs raisons, dont celles-ci :

- la chimie du premier membre d'une triade est distincte de celle des deux métaux plus lourds, p. ex. Zr et Hf ont des chimies similaires, mais celle de Ti est différente ;
- les spectres électroniques et les propriétés magnétiques de nombreux complexes des métaux de la première rangée peuvent souvent être expliqués à l'aide de la théorie du champ cristallin ou du champ des ligands, mais les effets du couplage spin-orbite sont plus importants pour les métaux plus lourds ([paragraphes 21.8 et 21.9](#)) ;
- les complexes des ions des métaux lourds présentent une plus large gamme de coordinences que ceux de leurs congénères de la première rangée ;
- l'évolution des états d'oxydation ([tableau 20.3](#)) n'est pas régulière pour tous les membres d'une triade, p. ex. bien que l'état d'oxydation maximum de Cr, Mo et W soit +6, sa stabilité est plus grande pour Mo et W que pour Cr ;
- la liaison métal-métal est plus importante pour les métaux lourds que pour ceux de la première rangée.

Ce chapitre met l'accent sur la chimie inorganique et la chimie de coordination ; les complexes organométalliques sont étudiés au [chapitre 24](#).

22.2 État naturel, extraction et utilisations

La figure 22.1 montre les abondances relatives des métaux de la première rangée du bloc *d* dans la croûte terrestre. Le **scandium** apparaît comme un constituant rare de toute une gamme de minéraux. Sa source principale est la thortveitite ($\text{Sc, Y})_2\text{Si}_2\text{O}_3$ (un minéral rare découvert en Scandinavie et au Japon), et on peut aussi l'extraire des résidus du traitement de l'uranium. Les usages du scandium sont limités ; c'est un composant des lampes à forte intensité.

Le minerai principal du **titane** est l'ilménite (FeTiO_3), et on le trouve aussi dans trois formes de TiO_2 (l'*anatase*, le *rutile* et la *brookite*) et dans la *pérovskite* (CaTiO_3 , [figure 6.23](#)). Les structures de l'anatase, du rutile et de la brookite sont différentes : alors que la structure du rutile ([figure 6.21](#)) est basée sur un arrangement hc d'ions O^{2-} dont la moitié des trous octaédriques est occupée par des centres Ti(IV), celles de l'anatase et de la brookite contiennent un arrangement cfc d'ions O^{2-} . Le titane est présent dans les météorites et les échantillons de roches de la mission lunaire *Apollo 17* contiennent $\approx 12\%$ de Ti. La production de Ti implique la conversion du rutile ou de l'ilménite en TiCl_4 (par chauffage dans un courant de Cl_2 à 1 200 K en présence de coke) suivie d'une réduction par Mg. On purifie aussi l'oxyde de titane(IV) en passant par TiCl_4 dans le « procédé au chlorure » ([encadré 22.3](#)). Le titane métallique résiste à la corrosion à température ambiante, et il est léger et résistant, ce qui en fait un composant intéressant des alliages, p. ex. pour la construction des avions. Les aimants supraconducteurs (utilisés par exemple dans les appareils d'IRM, [encadré 3.6](#)) contiennent des conducteurs multi-noyaux NbTi.

Le **vanadium** se trouve dans plusieurs minéraux dont la *vanadinite* ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$), la *carnotite* ($\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), la *roscoelite* (un mica contenant du vanadium) et la *patronite*, un polysulfure (VS_4). On le trouve aussi dans la phosphorite ([paragraphe 15.2](#)) et dans certains pétroles bruts. Il n'est pas extrait directement, et l'extraction du vanadium est associée à celle d'autres métaux. Le grillage des minerais avec Na_2CO_3 donne NaVO_3 soluble dans l'eau, et on peut précipiter de ces solutions le sel peu soluble $[\text{NH}_4][\text{VO}_3]$. Ce dernier est chauffé pour donner V_2O_5 dont la réduction

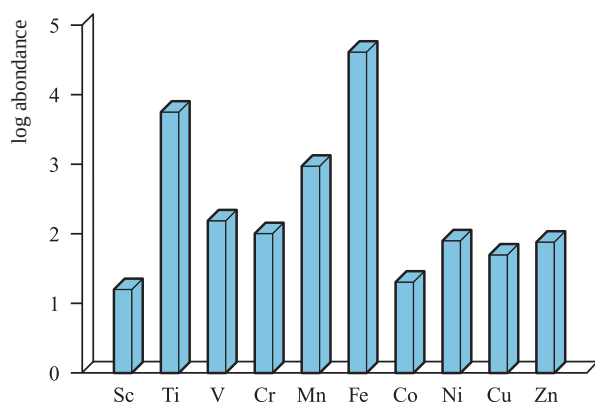
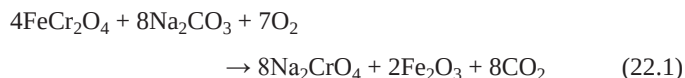


Fig. 22.1 Abondances relatives des métaux de la première rangée du bloc d dans la croûte terrestre. Les données sont mesurées sur une échelle logarithmique. Les unités d'abondance sont des parties par million (ppm).

par Ca donne V. La sidérurgie consomme environ 85 % de la production mondiale de V et le ferrovanadium (utilisé pour renforcer les aciers) est fabriqué en réduisant un mélange de V_2O_3 et de Fe_2O_3 par Al ; on utilise les alliages acier-vanadium pour les ressorts et pour les outils de coupe à grande vitesse. On utilise l'oxyde de vanadium(V) comme catalyseur pour l'oxydation de SO_2 en SO_3 (paragraphe 27.7) et celle du naphthalène en acide phthalique.

Le minerai principal du **chrome** est la *chromite* ($FeCrO_4$) qui a une structure de spinelle normal (encadré 13.6 et paragraphe 21.10). La réduction de la chromite par le carbone donne le *ferrochrome* pour la sidérurgie ; les aciers inoxydables contiennent Cr pour accroître leur résistance à la corrosion (encadré 6.2). Pour produire Cr métallique, on fond la chromite avec Na_2CO_3 en présence d'air (équation 22.1) pour donner Na_2CrO_4 soluble dans

l'eau et Fe_2O_3 insoluble. L'extraction par l'eau suivie d'une acidification par H_2SO_4 donne une solution d'où on peut faire cristalliser $Na_2Cr_2O_7$. Les équations 22.2 et 22.3 montrent les étapes finales de la production.



À cause de sa résistance à la corrosion, Cr est largement utilisé comme couche protectrice (*chromage*) ; on dépose le métal en électrolysant $Cr_2(SO_4)_3$ aqueux, obtenu par dissolution de Cr_2O_3 dans H_2SO_4 . Après la sidérurgie, le consommateur le plus important de Cr ($\approx 25\%$) est l'industrie chimique ; les applications comprennent des pigments (p. ex. le jaune de chrome), des agents de tannage, des mordants, des catalyseurs et des oxydants. La chromite est utilisée comme matériau réfractaire (paragraphe 12.6), p. ex. pour les briques réfractaires et les revêtements intérieurs des fours. Les composés du chrome sont toxiques, les chromates sont corrosifs pour la peau.

Plusieurs oxydes de **manganèse** existent à l'état naturel, le plus important étant la pyrolusite ($\beta\text{-MnO}_2$). L'Afrique du Sud et l'Ukraine contiennent respectivement 80 % et 10 % des réserves mondiales du minerai. On fait actuellement peu de recyclage du manganèse. Des nodules de manganèse contenant jusqu'à 24 % du métal ont été découverts sur le fond de l'océan. C'est la sidérurgie qui utilise le plus le métal. On mélange la pyrolusite avec Fe_2O_3 et le mélange est réduit par le coke pour donner le *ferromanganèse* ($\approx 80\%$ de Mn). Presque tous les aciers contiennent un peu de Mn ; ceux qui ont une teneur élevée en Mn (jusqu'à 12 %) possèdent



RESSOURCES ET ENVIRONNEMENT

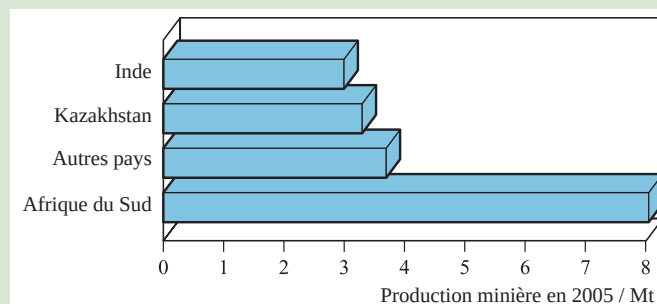
Encadré 22.1 Chrome : ressources et recyclage

Environ 95 % des réserves mondiales de minerai de chrome se trouvent en Afrique du Sud et au Kazakhstan. Le diagramme de barres illustre la prédominance de l'Afrique du Sud pour la production mondiale de chromite.

Les nations industrielles d'Europe et d'Amérique du Nord dépendent de l'étranger pour la fourniture du minerai de chrome, les USA consommant $\approx 14\%$ de la production mondiale. Parce que le chrome est un métal essentiel pour l'économie, les réserves gouvernementales constituent une stratégie importante pour assurer les approvisionnements pendant les périodes d'activité militaire. Le minerai de chrome est transformé en ferro-alliages de chrome (pour l'acier inoxydable et pour d'autres alliages), en matériaux réfractaires contenant de la chromite et en produits chimiques contenant du chrome. Les utilisations commerciales de ces derniers sont les pigments, le tannage du cuir et la conservation du bois.

Le recyclage des déchets d'acier inoxydable comme source de Cr est une source secondaire importante. En 2004, l'approvisionnement des USA en chrome était constitué de 53 % des réserves

gouvernementales et industrielles, de 31 % d'importations et de 16 % de matériau recyclé.



[Données : US Geological Survey.]

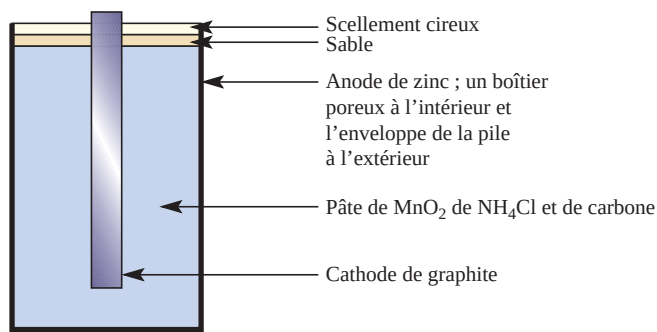


Fig. 22.2 Représentation schématique de la pile sèche (version « acide »).

une très haute résistance aux chocs et à l'usure et conviennent aux machines à broyer, à meuler et à creuser. Le manganèse métallique est produit par électrolyse de solutions de MnSO_4 . On utilise l'oxyde de manganèse(V) dans les piles. La figure 22.2 montre la pile Leclanché (la pile « acide ») ; dans la version « alcaline » à longue durée de vie, NH_4Cl est remplacé par NaOH ou KOH . Le fort pouvoir oxydant de KMnO_4 en fait un produit chimique important (encadré 22.5). Le manganèse est un oligo-élément essentiel pour les plantes, et on ajoute de petites quantités de MnSO_4 aux engrais.

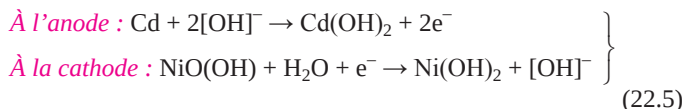
Le **fer** est le plus important de tous les métaux et il est le quatrième par ordre d'abondance dans la croûte terrestre. On pense que le noyau de la terre est constitué principalement de fer, qui est par ailleurs le constituant principal des météorites métalliques. Les minerais principaux sont l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la magnétite (Fe_3O_4), la sidérite (FeCO_3), la goéthite ($\alpha\text{-Fe}(\text{O})\text{OH}$) et la lépidocrocite ($\gamma\text{-Fe}(\text{O})\text{OH}$). Alors que les pyrites de fer (FeS_2) et la chalcoppyrite (CuFeS_2) sont courantes, leurs teneurs élevées en soufre les rendent impropres à la production de Fe. Fe pur (préparé par réduction des oxydes avec H_2) est réactif et se corrompt rapidement ; le fer finement divisé est pyrophorique. Bien que le fer pur n'ait pas d'importance commerciale, la production de l'acier se fait à une échelle gigantesque (paragraphe 6.7, encadrés 6.1, 6.2 et 8.4). On utilise l'oxyde de fer(III) α comme agent de polissage et de meulage et pour la formation de ferrites (paragraphe 22.9). Les oxydes de fer sont d'importants pigments commerciaux : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (rouge), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (brun-rouge), Fe_3O_4 (noir) et $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ (jaune). Le fer a une immense importance biologique (chapitre 29), et est présent, par exemple, dans l'hémoglobine et dans la myoglobine (des transporteurs de O_2), les ferrédoxines et les cytochromes (processus rédox), la ferritine (stockage du fer), les phosphatases acides (hydrolyse des phosphates), les superoxyde dismutases (dismutation de O_2) et la nitrogénase (fixation de l'azote). Une carence en fer dans l'organisme provoque l'anémie (encadré 22.8), et un excès provoque l'hémochromatose.

Le **cobalt** se trouve sous forme d'un certain nombre de sulfures et d'arséniures minéraux dont la cobaltite (CoAsS) et la skutterudite ($(\text{Co},\text{Ni})\text{As}_3$ qui contient des unités As_4 planes). La production du métal dépend du fait qu'on le trouve souvent dans les minerais d'autres métaux (p. ex. Ni, Cu et Ag) et les processus finaux comportent la réduction de Co_3O_4 par Al ou C suivie d'un raffinage par électrolyse. Co pur est cassant, mais il est industriellement important dans les aciers spéciaux, en alliage avec Al, Fe et Ni (l'*Alnico* est un groupe d'alliages sans carbone) dans les aimants permanents

et sous la forme d'alliages non-ferreux durs, solides et résistants à la corrosion (p. ex. avec Cr et W) qui sont importants dans la fabrication des moteurs à réaction et dans les composants aérospatiaux. Les composés du cobalt sont largement utilisés comme pigments (les teintes bleues de la porcelaine, des émaux et des verres (encadré 22.10), comme catalyseurs et comme additifs des aliments pour les animaux. La vitamine B_{12} est un complexe du cobalt, et une série d'enzymes nécessitent des coenzymes B_{12} . L'isotope artificiel ^{60}Co est utilisé comme marqueur (encadré 3.3). Comme le cobalt, le **nickel** se trouve sous forme de sulfures et d'arséniures minéraux, p. ex. la *pentlandite*, $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$. Le grillage de ces minerais dans l'air donne l'oxyde de nickel qui est ensuite réduit en métal par le carbone. Le métal est raffiné par électrolyse ou par transformation en $\text{Ni}(\text{CO})_4$ suivie d'une décomposition thermique (équation 22.4). C'est le *procédé Mond*, qui est fondé sur le fait que Ni forme un dérivé carbonyle plus facilement que tout autre métal.



On utilise abondamment le nickel dans les alliages, notamment dans l'acier inoxydable, dans d'autres alliages résistants à la corrosion comme le monel (68 % de Ni et 32 % de Cu), et dans les métaux monétaires. La galvanoplastie du Ni forme une couche protectrice sur d'autres métaux. Le nickel est largement utilisé dans les piles ; récemment, on a mis au point des accumulateurs nickel-hydrure métallique « propres » (encadré 10.5) qui surpassent en performance les accumulateurs Ni-Cd (équation 22.5) comme sources rechargeables d'énergie pour les appareils portables.



Le nickel est un catalyseur important, p. ex. pour l'hydrogénation des composés organiques insaturés et pour la réaction de déplacement du gaz à l'eau (paragraphe 10.4). Le *nickel Raney* est préparé en traitant un alliage NiAl par NaOH, et c'est un matériau spongieux (pyrophorique quand il est sec) qui est un catalyseur très actif. Le recyclage du nickel devient de plus en plus important et sa source majeure est l'acier inoxydable austénitique (encadré 6.2). Aux USA, environ 40 % du nickel est recyclé.

Le **cuivre** est, de très loin, le moins réactif des métaux de la première rangée ; il se trouve à l'état natif dans de petits dépôts dans divers pays. Le minerai principal est la *chalcoppyrite* (CuFeS_2) ; les autres minerais sont la *chalcantite* ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), l'*atacamite* ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), la *cuprite* (Cu_2O) et la *malachite* ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$). La malachite polie est très utilisée dans la décoration. La production traditionnelle de Cu comporte le grillage de la chalcoppyrite avec un apport d'air limité pour donner Cu_2S et FeO ; ce dernier est éliminé en le combinant avec la silice, ce qui donne un laitier, et Cu_2S est transformé en Cu par la réaction 22.26. Toutefois, dans les deux dernières décennies, on a introduit des méthodes qui évitent les émissions de SO_2 (encadré 22.2).



On effectue la purification électrolytique de Cu en construisant une pile avec Cu impur à l'anode, Cu pur à la cathode et CuSO_4 comme



RESSOURCES ET ENVIRONNEMENT

Encadré 22.2 Cuivre : ressources et recyclage

Les ressources de cuivre à la surface de la terre ont été réévaluées récemment. On pense qu'environ 550 millions de tonnes sont présentes dans les minéraux du substrat rocheux et dans les nodules océaniques. Le principal minerai de cuivre pour l'extraction traditionnelle est la chalcopryrite (CuFeS_2). Le processus d'extraction conventionnel comporte une fusion et produit de grandes quantités de SO_2 (encadré 16.5). On peut empêcher la libération de SO_2 dans l'atmosphère par la production d'acide sulfurique comme produit secondaire (figure 16.2). Dans les années 1980, on a introduit une nouvelle méthode d'extraction du cuivre qui utilise H_2SO_4 provenant du procédé de fusion pour extraire Cu des minerais de cuivre autres que ceux utilisés dans l'extraction traditionnelle, p. ex. l'azurite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) et la malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$). Le cuivre est extrait sous forme de CuSO_4 aqueux. Celui-ci est mélangé avec un solvant organique capable d'extraire les ions Cu^{2+} en échangeant ceux-ci avec des ions H^+ , ce qui donne H_2SO_4 qui est recyclé dans l'étape de lessivage de l'opération. Le passage de la phase aqueuse à la phase organique sépare les ions Cu^{2+} des impuretés. On ajoute alors de l'acide, ce qui fait passer à nouveau Cu^{2+} dans la phase aqueuse qui est électrolysée pour donner le cuivre métallique. Le procédé global est appelé extraction par solvant/extraction électrolytique (SX/EW = « solvent-extraction/electrowinning ») et fonctionne à température ambiante. C'est un procédé hydrométallurgique bon pour l'environnement, mais comme il repose sur H_2SO_4 , il est couramment couplé au traitement conventionnel par fusion des minerais sulfurés. En Amérique du Sud, $\approx 40\%$ du Cu est extrait actuellement (2006) par le procédé SX/EW. Dans les régions où les minerais sulfurés sont prédominants, le cuivre est lessivé à l'aide de bactéries. Une bactérie naturelle appelée *Acidithiobacillus thiooxidans* oxyde l'ion sulfure en ion sulfate, et ce procédé de biolessivage fonctionne maintenant en parallèle avec SX/EW, pour une fraction importante, comme substitut des opérations de traitement par fusion conventionnelles.

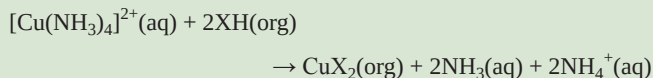
Parmi les métaux, la consommation du cuivre n'est dépassée que par celles de l'acier et de Al. La récupération de Cu des déchets métalliques est une partie essentielle des industries fondées sur le cuivre, p. ex. en 2005 aux USA, le métal recyclé constituait $\approx 30\%$ de l'approvisionnement en Cu. La production minière mondiale était en 2005 de 14,9 Mt, dont 35,7 % provenait du Chili et 7,8 % des USA (les principaux producteurs mondiaux). Le recyclage du



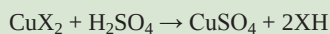
La première étape du procédé SX/EW : une zone de lessivage dans une mine de cuivre en Arizona aux USA.

Chris Shinn / Mira.com

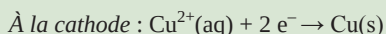
métal est important pour des raisons environnementales : le déversement des déchets provoque la pollution, p. ex. des approvisionnements d'eau. Dans l'industrie électronique, on utilise des solutions de $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ en présence de O_2 pour graver Cu dans les circuits imprimés. Les déchets de Cu^{2+} résultants sont soumis à un procédé analogue à SX/EW décrit précédemment. Les déchets sont traités d'abord par un solvant organique XH qui est un composé du type $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{NOH})\text{R}''$, dont la base conjuguée peut se comporter comme un ligand :



où aq et org représentent respectivement la phase aqueuse et la phase organique. On traite ensuite par H_2SO_4 :



puis Cu est récupéré par des méthodes électrolytiques :



électrolyte. Au cours de l'électrolyse, Cu est transféré de l'anode à la cathode, ce qui donne un métal de haute pureté (p. ex. utilisable pour les fils électriques, l'utilisation la plus importante) et un dépôt sous l'anode dont on peut extraire Ag et Au métalliques. Le recyclage du cuivre est important (encadré 22.2). Comme il résiste à la corrosion, Cu est très demandé pour les conduites d'eau et de vapeur, et il est très utilisé pour l'extérieur des bâtiments, p. ex. les toitures, où une exposition longue donne une patine verte de sulfate basique ou de carbonate de cuivre. Les alliages de Cu comme le laiton (Cu/Zn) (paragraphe 6.7), le bronze (Cu/Sn), le maillechort (Cu/Zn/Ni) et le métal monétaire (Cu/Ni) sont commercialement

importants. Le sulfate de cuivre(II) est largement utilisé comme fongicide. Le cuivre a un rôle biochimique essentiel, p. ex. dans la cytochrome oxydase (impliquée dans la réduction de O_2 en H_2O) et dans l'hémocyanine (une protéine à cuivre qui transporte O_2 chez les arthropodes). Les composés de cuivre ont de nombreux usages catalytiques, et les applications analytiques comprennent le test du biuret et l'utilisation de la liqueur de Fehling (paragraphe 22.12).

Les principaux minerais du **zinc** sont la *sphalérite* (blende de zinc, ZnS, figure 6.18), la *calamine* (hémimorphite, $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et la *smithsonite* (ZnCO_3). L'extraction à partir de ZnS comporte le grillage dans l'air pour donner ZnO suivi d'une réduction par le

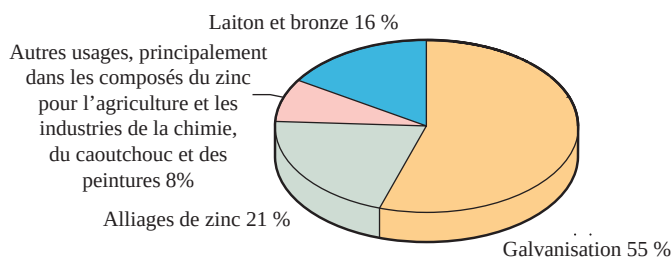
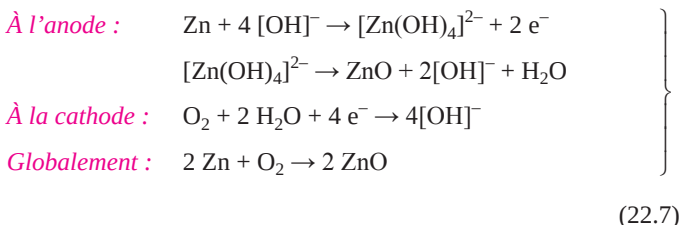


Fig. 22.3 Utilisations du zinc aux USA en 2005 [Données : US Geological Survey].

carbone. Le zinc est plus volatil ($E_b = 1\,180\text{ K}$) que la plupart des métaux et peut être séparé par refroidissement rapide (pour empêcher la réaction inverse) et purifié par distillation ou par électrolyse. Le recyclage du zinc est devenu plus important et constitue une source secondaire du métal. La figure 22.3 résume les usages principaux de Zn. On l'utilise pour galvaniser l'acier (**paragraphe 6.7** et **encadré 8.4**), et les alliages de Zn sont commercialement importants, p. ex. le laiton (Cu/Zn) et le maillechort (Cu/Zn/Ni). Les piles sèches utilisent le zinc comme anode (figure 22.2). Un développement récent est la batterie zinc-air pour les véhicules électriques. La réaction de pile est donnée dans le schéma 22.7, et les batteries épuisées peuvent être régénérées dans des centres de recyclage spécialisés.*



L'oxyde de zinc est utilisé comme stabilisant de polymère et comme émoulinant dans les pommades au zinc, et pour la production de Zn_2SiO_4 utilisé pour les luminophores des écrans de télévision. On l'utilise surtout dans l'industrie du caoutchouc, où il abaisse la température de la vulcanisation et permet de rendre celle-ci plus rapide (**paragraphe 16.4**). On utilise ZnO et ZnS comme pigments blancs, bien que TiO_2 leur soit supérieur pour la plupart des usages (**encadré 22.3** et **paragraphe 28.5**).

22.3 Propriétés physiques : une vue d'ensemble

Un grand nombre de données physiques sur les métaux de la première rangée ont été étudiées précédemment dans ce livre. Des données supplémentaires sont classées ainsi :

- types de structures métalliques (**tableau 6.2**) ;
- valeurs du rayon ionique, r_{ion} , qui dépend de la charge, de la géométrie et du fait que l'ion est à bas spin ou à haut spin (**appendice 6**) ;

* Pour d'autres détails, voir : J. Goldstein, I. Brown et B. Koretz (1999) *Journal of Power Source*, vol. 80, p. 171 – « New developments in the Electric Fuel Ltd. zinc/air system »

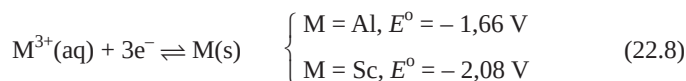
- potentiels de réduction standard, $E^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M})$ et $E^\circ(\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+})$ (**tableaux 20.1** et **21.15** et **appendice 11**).

Pour les données spectroscopiques (p. ex. Δ_{oct} et la constante de couplage spin-orbite) et les moments magnétiques, il faut consulter les paragraphes correspondants du **chapitre 21**.

22.4 Groupe 3 : scandium

Le métal

Dans sa chimie, Sc présente une plus grande similitude avec Al qu'avec les métaux plus lourds du groupe 3 ; les valeurs de E° sont données dans l'équation 22.8 pour une comparaison.



Le scandium métallique se dissout dans les acides et dans les alcalis et se combine aux halogènes ; il réagit avec N_2 à haute température pour donner ScN qui est hydrolysé par l'eau. Le scandium présente normalement un seul état d'oxydation stable dans ses composés, Sc(III). Cependant, les réactions de ScCl_3 avec Sc à haute température donne un certain nombre de sous-halogénures (p. ex. $\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}$ et $[\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}]^{3-}$) qui possèdent des structures étendues à l'état solide. Par exemple, $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}$ se présente sous forme d'un empilement compact de clusters $[\text{Sc}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$ avec des centres Sc(III) qui occupent les cavités octaédriques créées par les atomes Cl liés à des clusters voisins.

Scandium(III)

La combinaison directe des corps simples donne ScF_3 anhydre (solide blanc insoluble dans l'eau), ScCl_3 et ScBr_3 (solides blancs solubles), et ScI_3 (solide jaune sensible à l'humidité). Le fluorure cristallise avec la structure de ReO_3 (figure 22.4) dans laquelle chaque centre Sc est dans un environnement octaédrique ; comparez ce réseau à celui de la pérovskite (**figure 6.23**). Dans ScCl_3 , ScBr_3 et ScI_3 les atomes Sc occupent des sites octaédriques d'un arrangement hc des atomes d'halogène (c.-à-d. une structure de type BI_3). Par réaction avec MF (M = Na, K, Rb, NH_4), ScF_3 forme des complexes solubles dans l'eau $\text{M}_3[\text{ScF}_6]$ qui contiennent l'ion octaédrique $[\text{ScF}_6]^{3-}$.

L'addition d'alcali aqueux aux solutions de sels de Sc(III) précipite $\text{ScO}(\text{OH})$ qui est isostructural de $\text{AlO}(\text{OH})$. En présence d'un excès de $[\text{OH}]^-$, $\text{ScO}(\text{OH})$ se redissout sous forme de $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$. La déshydratation de $\text{ScO}(\text{OH})$ donne Sc_2O_3 .

La chimie de coordination de Sc(III) est beaucoup plus réduite que celle des autres ions métalliques de la première rangée du bloc d et elle se limite en général aux donneurs durs comme N et O. La coordinence 6 est favorisée, p. ex. $[\text{ScF}_6]^{3-}$, $[\text{Sc}(\text{bpy})_3]^{3+}$, *mer*- $[\text{ScCl}_3(\text{OH}_2)_3]$, *mer*- $[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$ et $[\text{Sc}(\text{acac})_3]$. Parmi les complexes ayant des coordinences plus élevées, on trouve $[\text{ScF}_7]^{4-}$ (bipyramide pentagonale),

Tableau 22.1 Quelques propriétés physiques des métaux de la première rangée du bloc d.

Propriété	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Numéro atomique Z	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Aspect physique du métal pur	Mou ; blanc-argent ; ternit à l'air	Dur ; couleur argent brillant	Mou ; ductile ; blanc brillant	Dur ; blanc-bleu	Dur ; bleu-argent brillant	Assez mou ; malléable ; blanc brillant	Dur ; cassant ; blanc-bleu brillant	Dur, malléable et ductile ; gris-blanc	Malléable et ductile ; rougeâtre	Cassant à 298 K ; malléable 373-423 K ; blanc-bleu brillant
Point de fusion / K	1 814	1 941	2 183	2 180	1 519	1 811	1 768	1 728	1 358	693
Point d'ébullition/K	3 104	3 560	3 650	2 945	2 235	3 023	3 143	3 005	2 840	1 180
Configuration électronique de l'état fondamental (cœur = [Ar]) :										
Atome	4s ² 3d ¹	4s ² 3d ²	4s ² 3d ³	4s ¹ 3d ⁵	4s ² 3d ⁵	4s ² 3d ⁶	4s ² 3d ⁷	4s ² 3d ⁸	4s ¹ 3d ¹⁰	4s ² 3d ¹⁰
M ⁺	4s ¹ 3d ¹	4s ² 3d ¹	3d ⁴	3d ⁵	4s ¹ 3d ⁵	4s ¹ 3d ⁶	3d ⁸	3d ⁹	3d ¹⁰	4s ¹ 3d ¹⁰
M ²⁺	3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ⁹	3d ¹⁰
M ³⁺	[Ar]	3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ⁹
Enthalpie d'atomisation, Δ _a H°(298 K) / kJ.mol ⁻¹	378	470	514	397	283	418	428	430	338	130
Énergie de première ionisation, EI ₁ / kJ.mol ⁻¹	633,1	658,8	650,9	652,9	717,3	762,5	760,4	737,1	745,5	906,4
Énergie de deuxième ionisation, EI ₂ / kJ.mol ⁻¹	1 235	1 310	1 414	1 591	1 509	1 562	1 648	1 753	1 958	1 733
Énergie de troisième ionisation, EI ₃ / kJ.mol ⁻¹	2 389	2 653	2 828	2 987	3 248	2 957	3 232	3 395	3 555	3 833
Rayon métallique, r _{métal} / pm*	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137
Résistivité électrique (ρ) × 10 ⁸ / Ω.m (à 273 K)**	56***	39	18,1	11,8	143	8,6	5,6	6,2	1,5	5,5

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----

* Rayon métallique pour l'atome dodécacoordiné.
** Voir l'équation 6.3 pour la relation entre la résistivité électrique et la résistance.
*** À 290-300 K.

[ScCl₂(15-couronne-5)]⁺ (figure 20.8d), [Sc(NO₃)₅]²⁻ (voir la fin du paragraphe 9.11) et [Sc(OH₂)₉]³⁺ (prisme triangulaire tricoiffé). Les ligands amido volumineux stabilisent les petites coordinences, p. ex. [Sc{N(SiMe₃)₂}]₃.

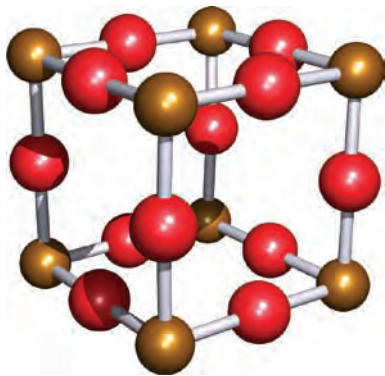


Fig. 22.4 Maille élémentaire de ReO₃, une structure prototype ; les atomes Re sont en brun et les atomes O en rouge. Ce type de structure est adopté par ScF₃ et par FeF₃.

22.5 Groupe 4 : titane

Le métal

Le titane ne réagit pas avec les alcalis (froids ou chauds) et ne se dissout pas dans les acides minéraux à température ambiante. Il est attaqué par HCl chaud en formant Ti(III) et H₂, et HNO₃ chaud oxyde le métal en TiO₂ hydraté. Le fil de titane se dissout dans HF aqueux avec un dégagement vigoureux de H₂ et la formation de solutions vert-jaune contenant Ti(IV) et Ti(II) (équation 22.9).



Le titane réagit avec la plupart des non-métaux à haute température ; avec C, O₂, N₂ et les halogènes X₂, il forme respectivement TiC, TiO₂ (figure 6.21), TiN (paragraphe 15.6) et TiX₄. Avec H₂, il forme « TiH₂ », mais celui-ci a un vaste domaine non-stoechiométrique, p. ex. TiH_{1,7} (paragraphe 10.7). Les hydrides, le carbure (paragraphe 14.7), le nitrure et les borures (paragraphe 13.10) binaires sont tous des matériaux réfractaires inertes à haut point de fusion.



APPLICATIONS DANS L'INDUSTRIE ET AU LABORATOIRE

Encadré 22.3 Demande commerciale pour TiO_2

Le dioxyde de titane a de grandes applications industrielles comme pigment blanc brillant et ses applications comme pigment aux USA en 2004 sont représentées dans le diagramme ci-dessous. Cette application commerciale provient du fait que les fines particules diffractent très fortement la lumière incidente ; même les cristaux de TiO_2 possèdent une indice de réfraction très élevé ($\mu = 2,6$ pour le rutile, 2,55 pour l'anatase). Historiquement, on a utilisé des composés de Pb(II) comme pigments dans les peintures, mais les dangers sanitaires qui lui sont associés rendent le plomb indésirable ; les risques de TiO_2 sont négligeables. On utilise deux méthodes de fabrication :

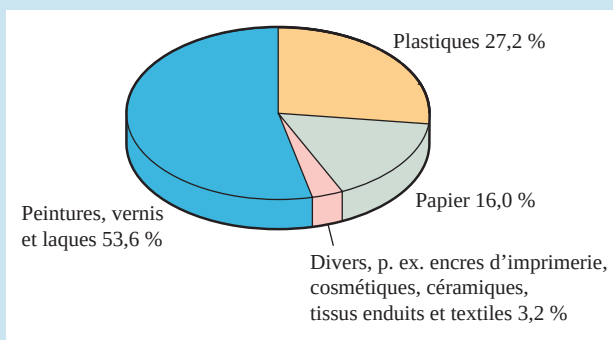
- le *procédé au sulfate* produit TiO_2 sous forme de rutile et d'anatase ;
- le *procédé au chlorure* produit du rutile.

La matière première du procédé au sulfate est l'ilménite, FeTiO_3 ; le traitement par H_2SO_4 à 420-470 K donne $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ et TiOSO_4 . $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ est réduit et séparé sous forme de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par un processus de cristallisation. L'hydrolyse de TiOSO_4 donne TiO_2 hydraté qui est ensuite déshydraté pour donner TiO_2 . Celui-ci est sous forme d'*anatase* jusqu'à ce qu'on l'ensemence avec des cristaux de *rutile* dans les étapes finales de la production. Le minerai rutile se trouve naturellement dans, par exemple, les veines d'apatite en Norvège, et constitue la matière première du procédé au chlorure. TiO_2 est d'abord transformé en TiCl_4 par un traitement avec Cl_2 et C à 1 200 K. L'oxydation par O_2 à $\approx 1\,500$ K donne du rutile pur.

À l'origine, le procédé au sulfate était le plus important dans l'industrie, mais depuis le début des années 1990 le procédé au chlorure a été favorisé, aussi bien pour des raisons financières que pour des raisons environnementales. Les deux procédés sont utilisés actuellement.

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur et un excellent photocatalyseur pour la photominéralisation de l'eau, c.-à-d. la dégradation des polluants dans l'eau catalysée par TiO_2 en présence d'un rayonnement UV. Les polluants qui peuvent être détruits avec succès comprennent une vaste gamme d'hydrocarbures et de composés

organiques halogénés aussi bien que certains herbicides, pesticides et colorants. Les propriétés semi-conductrices de TiO_2 ont aussi conduit à son utilisation comme détecteur de gaz pour la détection de Me_3N émis par les poissons en décomposition. On trouve d'autres utilisations de TiO_2 dans les cosmétiques et les céramiques, et dans les anodes de divers processus électrolytiques. TiO_2 est utilisé comme filtre UV dans les crèmes solaires et pour cet usage, le contrôle de la taille des particules est important car on obtient la diffraction optimale de la lumière lorsque le diamètre des particules de TiO_2 est 180-220 nm.



[Données : US Geological Survey.]

Pour en savoir plus

- X. Chen et S.S. Man (2006) *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 6, p. 906 – « Synthesis of titanium dioxide (TiO_2) nanomaterials ».
- U. Diebold (2003) *Surface Science Reports*, vol. 48, p. 53 – « The surface science of titanium dioxide ».
- A. Mills, R.H. Davies et D. Worsley (1993) *Chemical Society Reviews*, vol. 22, p. 417 – « Water purification by semiconductor photocatalysis ».

Voir aussi le **paragraphe 28.6**.

Dans ses composés, Ti présente les états d'oxydation + 4 (de loin le plus stable), + 3, + 2 et, rarement, 0.

Titane(IV)

On peut préparer les halogénures de titane(IV) à partir des corps simples. Industriellement, TiCl_4 est préparé en faisant réagir TiO_2 avec Cl_2 en présence de carbone, et on utilise aussi cette réaction pour la purification de TiO_2 dans le « procédé au chlorure » (encadré 22.3). Le fluorure de titane(IV) est un solide blanc hygroscopique qui donne HF par hydrolyse. La vapeur contient des molécules tétraédriques de TiF_4 . TiF_4 solide est constitué d'unités Ti_3F_{15} dans lesquelles les atomes Ti sont dans un environnement octaédrique ;

les octaèdres qui partagent un sommet (figure 22.5) sont ensuite reliés par les atomes F_a (représentés dans la figure 22.5a) pour engendrer des colonnes isolées dans un dispositif infini. TiCl_4 et TiBr_4 s'hydrolysent plus facilement que TiF_4 . À 298 K, TiCl_4 est un liquide incolore (F = 249 K, Éb = 409 K) et TiBr_4 est un solide jaune. Le tétraiodure est un solide hygroscopique brun-rouge qui se sublime sous vide à 473 K en une vapeur rouge. Des molécules tétraédriques sont présentes dans la phase solide et dans la phase vapeur de TiCl_4 , de TiBr_4 et de TiI_4 . Chaque tétrahalogénure se comporte comme un acide de Lewis ; TiCl_4 est le plus important, utilisé avec AlCl_3 , des catalyseurs Ziegler-Natta pour la polymérisation des alcènes (**paragraphe 27.8**) et il catalyse plusieurs autres réactions organiques. On constate l'acidité de Lewis dans la formation des complexes. Il se combine aux amines et aux

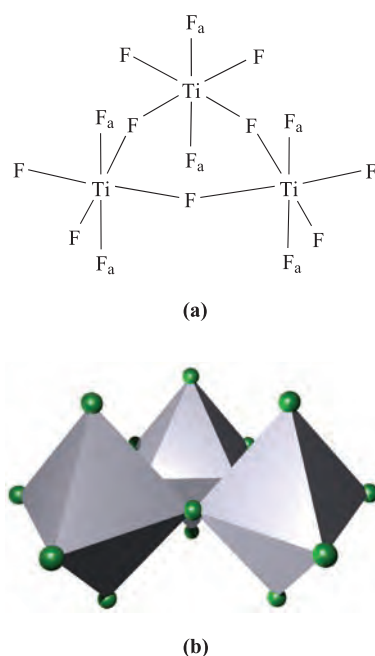
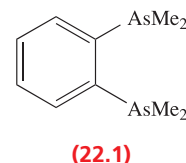
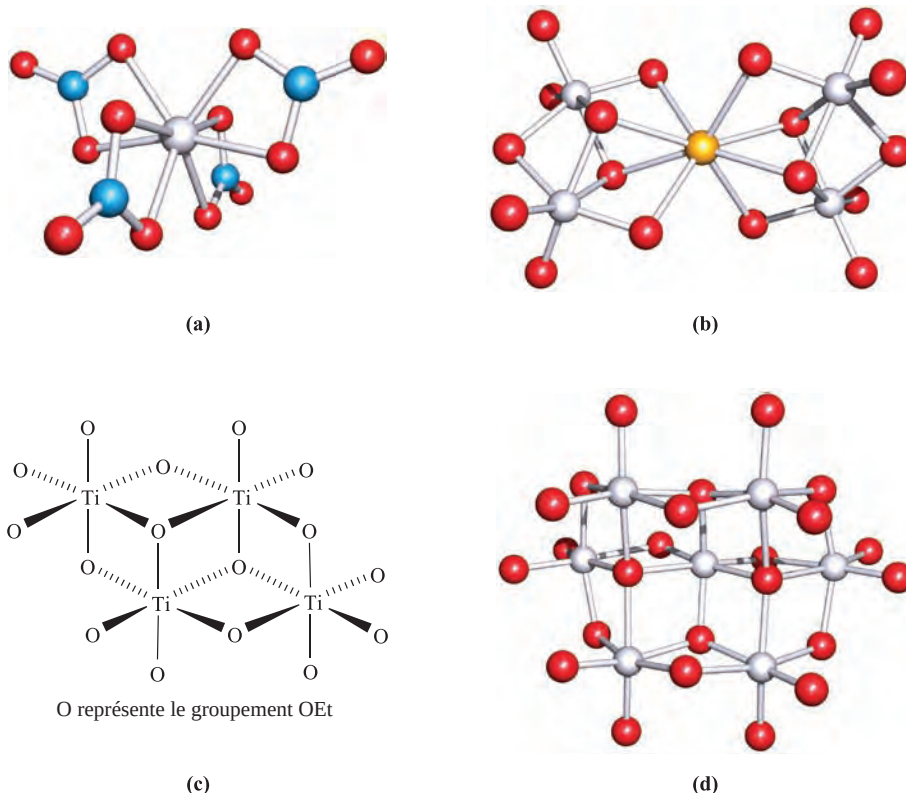


Fig. 22.5 La structure de TiF_4 à l'état solide est constituée d'empilements en colonnes d'octaèdres partageant des sommets. Les éléments de construction sont les unités Ti_3F_{15} représentées ici (a) par un schéma et (b) par des polyèdres ; les atomes F sont en vert. [Données : H. Bialowons *et al.* (1995) *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 621, p. 1227.]

phosphines tertiaires pour donner des complexes octaédriques comme $[\text{TiCl}_4(\text{NMe}_3)_2]$ et $[\text{TiCl}_4(\text{PEt}_3)_2]$. Il vaut mieux préparer les sels qui contiennent $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ en solution dans le chlorure de thionyle puisqu'ils sont hydrolysés par l'eau ; les sels de $[\text{TiF}_6]^{2-}$ peuvent être préparés dans l'eau. Avec la diarsine **22.1** (dont la préparation est donnée dans le schéma 19.89), il se forme le complexe $[\text{TiCl}_4(\text{22.1})_2]$. La réaction de N_2O_5 avec TiCl_4 donne $[\text{Ti}(\text{NO}_3)_4]$ dans lequel le centre Ti(IV) est dans un environnement dodécaédrique (figure 22.6a).



Nous décrivons l'importance commerciale de TiO_2 dans l'encadré 22.3, et la structure de sa forme rutile a été montrée dans la figure 6.21. Bien qu'on puisse le formuler $\text{Ti}^{4+}(\text{O}^{2-})_2$, la valeur très élevée des quatre premières énergies d'ionisation du métal ($8\,797\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) rend douteuse la validité du modèle ionique. TiO_2 anhydre est difficile à dissoudre dans les acides, mais la forme hydratée (précipitée par addition de base aux solutions des sels de Ti(IV)) se dissout dans HF, HCl et H_2SO_4 en donnant respectivement des complexes fluoro, chloro et sulfato. Il n'existe pas d'ion aqua simple de Ti^{4+} . La réaction de TiO_2 avec CaO à $1\,620\text{ K}$ donne

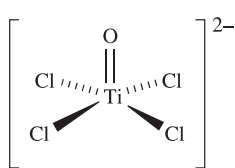


O représente le groupement OEt

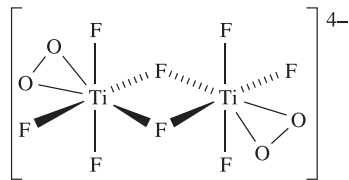


Fig. 22.6 (a) Structure de $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ (diffraction des rayons X) montrant l'environnement dodécaédrique de l'atome Ti ; comparez avec la figure 20.9 [C.D. Garner *et al.* (1966) *J. Chem. Soc., A*, p. 1496] ; (b) structure de $[\text{Ca}\{\text{Ti}_2(\text{OEt})_9\}_2]$ (diffraction des rayons X) ; les groupements Et ont été omis [E.P. Turevskaya *et al.* (1994) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 2303] ; (c) structure tétramère de $[\text{Ti}(\text{OEt})_4]$, c.-à-d. $[\text{Ti}_4(\text{OEt})_{16}]$ où les groupements éthyle ont été omis par souci de clarté ; (d) structure de $[\text{Ti}_7(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{OEt})_{20}]$ (diffraction des rayons X) ; les groupements Et ont été omis [R. Schmid *et al.* (1991) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1999]. Code des couleurs : Ti, gris pâle ; O, rouge ; N, bleu ; Ca, jaune.

le titanate CaTiO_3 ; d'autres membres de ce groupe comprennent BaTiO_3 et FeTiO_3 (ilménite). Les titanates $\text{M}^{\text{II}}\text{TiO}_3$ sont des oxydes mixtes et ne contiennent pas d'ions $[\text{TiO}_3]^{2-}$. Le type de structure dépend de la taille de M^{2+} ; si elle est grande (p. ex. $\text{M} = \text{Ca}$), un réseau pérovskite est favorisé (figure 6.23), mais si M^{2+} a une taille voisine de celle de Ti(IV) , une structure de corindon (paragraphe 13.7), où M(II) et Ti(IV) remplacent deux centres Al(III) , est préférée, p. ex. l'ilménite. Au-dessus de 393 K, BaTiO_3 a la structure de la pérovskite, mais aux températures inférieures il se transforme en trois phases successives qui sont toutes ferroélectriques, ce qui signifie que chaque phase a un moment dipolaire même en l'absence d'un champ magnétique extérieur. Cela vient du fait que le petit centre Ti(IV) a tendance à s'écarter du centre du trou octaédrique O_6 (figure 6.23). L'application d'un champ électrique tire tous ces ions du même côté des trous, ce qui provoque une forte augmentation de la permittivité spécifique ; ainsi, on utilise les titanates de baryum comme condensateurs. L'application d'une pression sur un côté d'un cristal de BaTiO_3 provoque la migration des ions Ti^{4+} , ce qui engendre un courant électrique (l'effet piézoélectrique, paragraphe 14.9), et cette propriété permet d'utiliser BaTiO_3 dans les dispositifs électroniques comme les microphones. L'intérêt pour les phases pérovskite comme BaTiO_3 et CaTiO_3 a conduit à des recherches sur des matériaux à l'état solide comme $[\text{M}\{\text{Ti}_2(\text{OEt})_9\}_2]$ ($\text{M} = \text{Ba}$ ou Ca) (figure 22.6b) provenant de réactions des alcoolates de Ti(IV) avec Ba ou Ca . Les alcoolates de titane sont largement utilisés pour les tissus imperméables et pour les peintures résistant à la chaleur. On utilise des films minces de TiO_2 dans les condensateurs, et on peut les déposer à l'aide d'alcoolates de Ti(IV) comme $[\text{Ti}(\text{OEt})_4]$. L'éthanolate est préparé à partir de TiCl_4 et de $\text{Na}[\text{OEt}]$ (ou à partir de TiCl_4 , de NH_3 et de EtOH) et a une structure tétramère (figure 22.6) dans laquelle chaque Ti est dans un environnement octaédrique. Des structures plus grandes qui conservent des « éléments de construction » TiO_6 peuvent être assemblées. Par exemple, la réaction de $[\text{Ti}(\text{OEt})_4]$ avec EtOH anhydre à 373 K donne $[\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}]$, alors que le produit est $[\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}]$ (figure 22.6d) si CuCO_3 basique est présent. On observe des structures similaires pour les vanadates (paragraphe 22.6), les molybdates et les tungstates (paragraphe 23.7).



(22.2)



(22.3)

La réaction de TiO_2 avec TiCl_4 à 1 320 K dans un lit fluidisé donne $[\text{Cl}_3\text{Ti}(\mu\text{-O})\text{TiCl}_3]$ qui réagit avec $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ pour donner $[\text{Et}_4\text{N}][\text{TiOCl}_4]$. L'ion $[\text{TiOCl}_4]^{2-}$ (22.2) a une structure de pyramide à base carrée avec le ligand oxo en position apicale. On connaît un certain nombre de complexes peroxy de Ti(IV) qui comprennent les produits des réactions entre TiO_2 dans HF à 40 % et H_2O_2 à 30 % ; à pH 9, le produit est $[\text{TiF}_2(\eta^2\text{-O}_2)_2]^{2-}$ alors qu'à pH 6, il se forme $[\text{TiF}_5(\eta^2\text{-O}_2)]^{3-}$. L'espèce dinucléaire $[\text{Ti}_2\text{F}_6(\mu\text{-F})_2(\eta^2\text{-O}_2)_2]^{4-}$ (22.3) est préparée en traitant $[\text{TiF}_6]^{2-}$ par H_2O_2 à 6 % à pH 5.

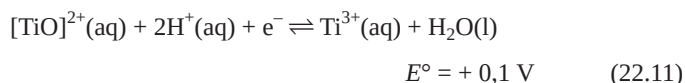
Titane(III)

On prépare le fluorure de titane(III) en faisant passer H_2 et HF sur Ti ou sur son hydrure à 970 K ; c'est un solide bleu ($F = 1\,473\text{ K}$) avec une structure reliée à celle de ReO_3 (figure 22.4). Le trichlorure existe sous quatre formes (α , β , γ et δ). La forme α (un solide violet) est préparée par réduction de TiCl_4 au-dessus de 770 K et a une structure en couches avec les atomes Ti dans un environnement octaédrique. La forme β brune est préparée par chauffage de TiCl_4 avec des trialkylaluminiums ; elle est fibreuse et contient des octaèdres TiCl_6 qui ont une face en commun. Le trichlorure est disponible dans le commerce ; on l'utilise comme catalyseur pour la polymérisation des alcènes (paragraphe 27.7) et c'est un réducteur puissant. Dans l'air, TiCl_3 s'oxyde facilement et il se dismute au-dessus de 750 K (équation 22.10).



On prépare le tribromure de titane en chauffant TiBr_4 avec Al , ou par la réaction de BBr_3 avec TiCl_3 ; c'est un solide gris ayant une structure en couches analogue à celle de $\alpha\text{-TiCl}_3$. La réduction de TiI_4 par Al donne TiI_3 violet. TiBr_3 et TiI_3 se dismutent tous deux lorsqu'on les chauffe > 600 K. Le moment magnétique de TiF_3 ($1,75\,\mu_B$ à 300 K) correspond à un seul électron célibataire par centre métallique. Toutefois, les données magnétiques pour TiCl_3 , TiBr_3 et TiI_3 indiquent des interactions Ti-Ti importantes à l'état solide ; pour TiCl_3 , le moment magnétique à 300 K est $1,31\,\mu_B$ et TiBr_3 n'est que faiblement paramagnétique.

Lorsqu'on réduit des solutions aqueuses de Ti(IV) par Zn , on obtient l'ion aqua violet $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ (équation 7.35 et figure 21.4). C'est un réducteur puissant (équation 22.1) et il faut protéger les solutions aqueuses de Ti(III) de l'oxydation par l'air.



En solution alcaline (en partie à cause de l'implication de H^+ dans l'équilibre rédox 22.11 et en partie à cause de la faible solubilité du produit), les composés de Ti(III) libèrent H_2 de H_2O et sont oxydés en TiO_2 . En l'absence d'air, l'alcali précipite Ti_2O_3 hydraté des solutions de TiCl_3 . La dissolution de cet oxyde dans les acides donne des sels qui contiennent $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, p. ex. $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ et $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ce dernier étant isomorphe avec d'autres aluns (paragraphe 13.9).

On prépare l'oxyde de titane(III) en réduisant TiO_2 avec Ti à haute température. C'est un solide insoluble violet-noir avec une structure de corindon (paragraphe 13.7) qui présente une transition du semi-conducteur au métal par chauffage au-dessus de 470 K ou par dopage avec, par exemple, V(III) . Les usages de Ti_2O_3 comprennent les condensateurs en films minces.

Les complexes de Ti(III) ont en général des structures octaédriques, p. ex. $[\text{TiF}_6]^{3-}$, $[\text{TiCl}_6]^{3-}$, $[\text{Ti}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\text{trans-}[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$, $\text{trans-}[\text{TiCl}_4(\text{py})_2]$, $\text{mer-}[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$, $\text{mer-}[\text{TiCl}_3(\text{py})_3]$ et $[\text{Ti}\{(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO-O}\}_6]^{3+}$, et des moments magnétiques proches des valeurs du spin seul. Les exemples de complexes heptacoordinés comprennent $[\text{Ti}(\text{EDTA})(\text{OH}_2)]^-$ et $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_3(\text{ox})_2]^-$.

États d'oxydation inférieurs

On peut préparer le chlorure, le bromure et l'iodure de titane(II) par dismutation thermique de TiX_3 (équation 22.10) ou par la réaction 22.12. Ce sont des solides rouges ou noirs qui adoptent la structure de CdI_2 (figure 6.22).



Avec l'eau, TiCl_2 , TiBr_2 et TiI_2 réagissent violemment en libérant H_2 à mesure que Ti(II) s'oxyde. Cependant, l'équation 22.9 montre que l'ion Ti^{2+} peut se former en solution aqueuse dans des conditions appropriées. Ti ou TiCl_3 dissous dans HF aqueux donne un mélange de $[\text{TiF}_6]^{2-}$ et de $[\text{Ti(OH}_2)_6]^{2+}$. On peut précipiter le premier sous forme de $\text{Ba[TiF}_6]$ ou de $\text{Ca[TiF}_6]$ et l'ion restant $[\text{Ti(OH}_2)_6]^{2+}$ (d^2) présente un spectre d'absorption électronique avec deux bandes à 430 et 650 nm, qui est semblable à celui de l'ion isoélectronique $[\text{V(OH}_2)_6]^{3+}$.

L'oxyde de titane(II) est fabriqué en chauffant TiO_2 et Ti sous vide. C'est un solide noir et un conducteur métallique qui adopte une structure de type NaCl avec un sixième des sites anioniques et cationiques inoccupés. L'oxyde est un composé *non-stoechiométrique* dont la composition est typiquement dans le domaine $\text{TiO}_{0,82}\text{--TiO}_{1,23}$. TiO est utilisé commercialement dans les systèmes électrochromes (encadré 23.4). Les propriétés conductrices des oxydes des métaux(II) de la première rangée sont comparées au paragraphe 28.3.

La réduction de TiCl_3 avec Na/Hg , ou de TiCl_4 avec Li dans le THF et la 2,2'-bipyridine donne $[\text{Ti(bpy)}_3]$ violet. Formellement, celui-ci contient Ti(0) , mais les résultats des calculs d'OM et les études spectroscopiques indiquent que la délocalisation des électrons se fait de telle sorte qu'on peut considérer que le complexe est $[\text{Ti}^{3+}(\text{bpy})_3]$; voyez aussi la fin du paragraphe 20.5 et l'étude des complexes contenant le ligand 20.12 au paragraphe 20.7.

Exercices autodidactiques

1. La structure de TiO_2 (rutil) est une « structure-prototype ». Qu'est-ce que cela signifie ? Quels sont les environnements de coordination des centres Ti et O ? Donnez deux autres exemples de composés qui adoptent la même structure que TiO_2 .
[Rép. Voir la figure 6.21 et la discussion]
2. Le $\text{p}K_a$ de $[\text{Ti(OH}_2)_6]^{3+}$ est 3,9. À quel équilibre se rapporte cette valeur ? Comment la force acide de $[\text{Ti(OH}_2)_6]^{3+}$ aqueux peut-elle se comparer à celles de MeCO_2H , $[\text{Al(OH}_2)_6]^{3+}$, HNO_2 et HNO_3 ?
[Rép. Voir les équations 7.38 et 7.9, 7.14, 7.15 et 7.36]
3. Quelle est la configuration électronique de l'ion Ti^{3+} ? Expliquez pourquoi le spectre électronique de $[\text{Ti(OH}_2)_6]^{3+}$ présente une absorption avec un épaulement plutôt qu'une simple absorption ?
[Rép. Voir le paragraphe 21.7, après l'exemple résolu 21.3]
4. Le spectre d'absorption électronique de $[\text{Ti(OH}_2)_6]^{2+}$ est constitué de deux bandes attribuées aux transitions « $d-d$ ». Cela est-il en accord avec ce que prédit le diagramme d'Orgel de la figure 21.20 ? Commentez votre réponse.

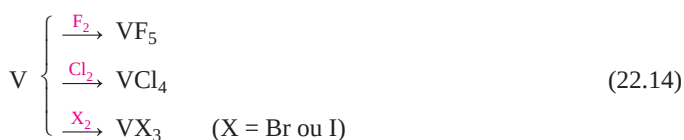
22.6 Groupe 5 : vanadium

Le métal

Sous plusieurs aspects, V métallique est semblable à Ti . Le vanadium est un réducteur puissant (équation 22.13), mais il est passivé par une couche d'oxyde.



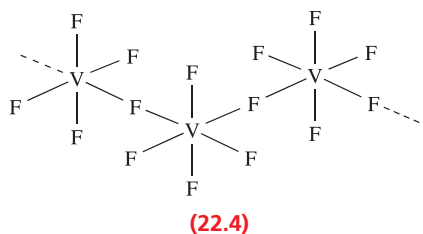
Le métal est insoluble dans les acides non-oxydants (sauf HF) et les alcalis, mais il est attaqué par HNO_3 , par l'eau régale et par les solutions de peroxydisulfate. Par chauffage, V réagit avec les halogènes (équation 22.14) et il se combine à O_2 pour donner V_2O_5 , et à B , C et N_2 pour donner des matériaux à l'état solide (paragraphe 13.10, 14.7 et 15.6).



Les états d'oxydation normaux du vanadium sont +5, +4, +3 et +2 ; on trouve 0 dans certains composés ayant des ligands accepteurs π , p. ex. V(CO)_6 (chapitre 24).

Vanadium(V)

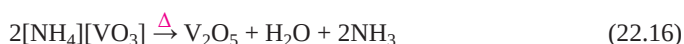
Le seul halogénure binaire du vanadium(V) est VF_5 (équation 22.14). C'est un solide blanc volatil qui s'hydrolyse facilement et qui est un agent fluorant puissant. En phase gazeuse, VF_5 est sous la forme de molécules en bipyramide triangulaire, mais le solide a une structure polymérique (22.4). Les sels $\text{K[VF}_6]$ et $[\text{XeF}_{11}][\text{VF}_6]$ sont préparés en faisant réagir VF_5 avec KF ou XeF_6 (à 250 K) respectivement.



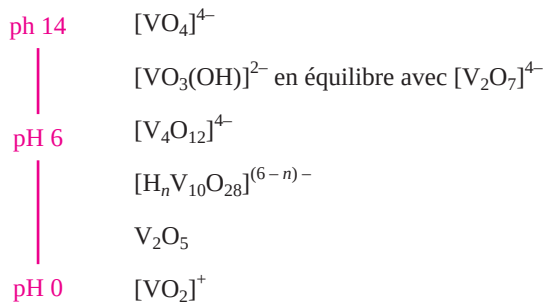
Les oxyhalogénures VOX_3 ($\text{X} = \text{F}$ ou Cl) sont préparés par halogénéation de V_2O_5 . la réaction de VOF_3 avec $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ donne VO_2F et le traitement de VOCl_3 avec Cl_2O donne VO_2Cl . Les oxyhalogénures sont hygroscopiques et s'hydrolysent facilement. VO_2F et VO_2Cl se décomposent par chauffage (équation 22.15).



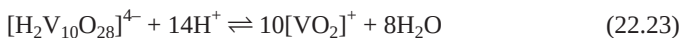
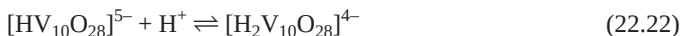
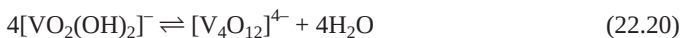
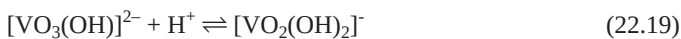
V_2O_5 pur est une poudre orange ou rouge selon son état de division, et il est fabriqué par chauffage de $[\text{NH}_4][\text{VO}_3]$ (équation 22.16).



L'oxyde de vanadium(V) est amphotère ; il est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout dans les alcalis pour donner une vaste gamme de vanadates, et dans les acides forts pour former des complexes de $[\text{VO}_2]^+$. Les espèces présentes dans les solutions contenant du vanadium(V) dépendent du pH :



On peut exprimer cette relation par une série d'équilibres comme les équations 22.17–22.23.

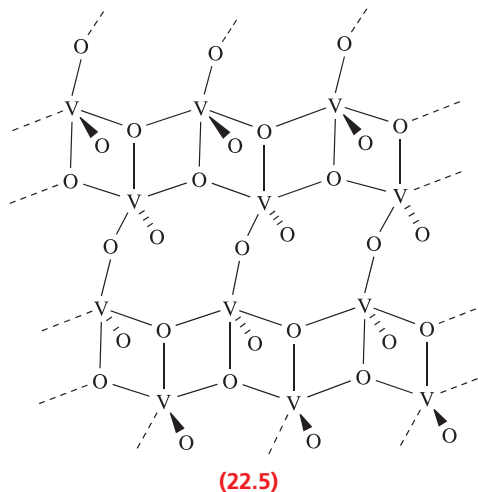


Les *isopolyanions* (*homopolyanions*) sont des oxoanions métalliques complexes (polyoxométallates) du type $[\text{M}_x\text{O}_y]^{n+}$, p. ex. $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ et $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$. Un *hétéropolyanion* contient un hétéroatome, p. ex. $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.

La formation de polyoxométallates est une caractéristique de V, Mo, W (paragraphe 23.7) et, dans une moindre mesure, de Nb, Ta et Cr. La caractérisation des espèces en solution est assistée par les spectroscopies de RMN- ^{17}O et de RMN- ^{51}V , et on connaît les structures à l'état solide de toute une gamme de sels. La chimie structurale de V_2O_5 et des vanadates est compliquée et nous n'en donnons ici qu'un bref aperçu. La structure de V_2O_5 est constituée de couches de pyramides à base approximativement carrée partageant des arêtes (22.5) ; chaque centre V est lié à un O à 159 pm (site apical, non partagé), un O à 178 pm (partagé avec un autre V) et deux O à 188 pm et un O à 202 pm (partagés avec deux autres atomes V). Les sels de $[\text{VO}_4]^{3-}$ (*orthovanadates*) contiennent des ions tétraédriques discrets, et ceux de $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$ (*pyrovanadates*) contiennent aussi des anions discrets (figure 22.7a) ; $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$ est isoélectronique et isostructural de $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$. L'ion $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ a une structure cyclique (figure 22.7b). Les sels anhydres de $[\text{VO}_3]^-$ (*métavanadates*) contiennent des chaînes infinies d'unités VO_4 partageant un

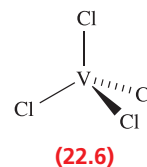
sommet (figures 22.7c et d). Cependant, ce type de structure n'est pas commun à tous les métavanadates, p. ex. dans $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, chaque V est lié à cinq atomes O dans une structure à double chaîne. L'anion $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ existe en solution (au pH approprié) et a été caractérisé à l'état solide dans, par exemple, $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{iPrNH}_3]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (figure 22.7e). Il est constitué de 10 unités octaédriques VO_6 avec deux atomes $\mu_6\text{-O}$, quatre $\mu_3\text{-O}$, 14 $\mu\text{-O}$ et huit O terminaux. Des sels cristallins de $[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$, de $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ et de $[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}$ ont également été isolés et les anions gardent la structure de la figure 22.7e. On connaît des exemples d'isopolyanions du vanadium avec des structures ouvertes (« en forme de coupe »), p. ex. $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$, et ceux-ci peuvent agir comme « hôtes » pour de petites molécules. Dans $[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{V}_{12}\text{O}_{32}] \cdot 4\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, une molécule MeCN se trouve en partie dans la cavité de l'anion, alors qu'un ion $[\text{NO}]^-$ est encapsulé dans $[\text{Et}_4\text{N}]_5[\text{NO}][\text{V}_{12}\text{O}_{12}]$.

La réduction de $[\text{VO}_2]^+$ jaune en solution acide donne successivement $[\text{VO}]^{2+}$ bleu, V^{3+} vert et V^{2+} violet. Le diagramme de potentiel de la figure 22.8 montre que tous les états d'oxydation en solution aqueuse sont stables vis-à-vis de la dismutation.



Vanadium(IV)

Le chlorure de vanadium qui contient le plus de chlore est VCl_4 (équation 22.14) ; c'est un liquide brun-rouge toxique ($F = 247\text{ K}$, $\text{Éb} = 421\text{ K}$) et les phases liquide et vapeur contiennent des molécules tétraédriques (22.6). Il s'hydrolyse facilement en VOCl_2 (voir ci-dessous) et à 298 K , il se décompose lentement (équation 22.24). La réaction de VCl_4 avec HF anhydre donne VF_4 vert citron (solide à 298 K) qui se forme aussi à côté de VF_5 lorsque V réagit avec F_2 . Par chauffage, VF_4 se dismute (équation 22.25), contrairement au comportement de VCl_4 (équation 22.24).



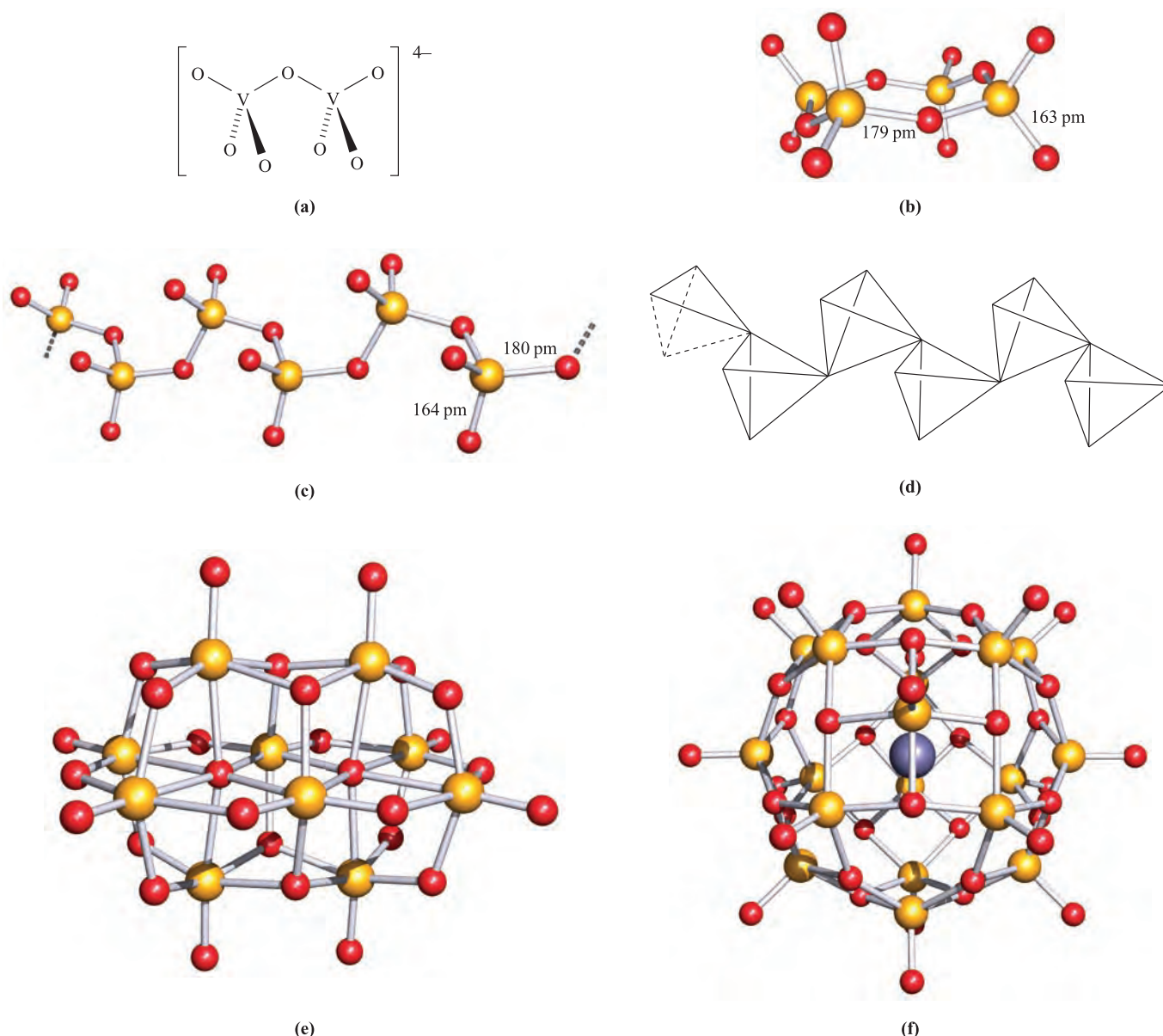
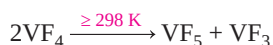
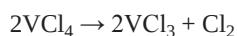


Fig. 22.7 (a) La structure de l'anion $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$ est constituée de deux unités tétraédriques partageant un atome d'oxygène commun ; (b) structure de $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ dans le sel $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]_2[\text{V}_4\text{O}_{12}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (diffraction des rayons X) [G.-Y. Yang *et al.* (1998) *Acta Crystallogr., Sect C*, vol. 54, p. 616] ; des chaînes infinies d'unités tétraédriques VO_4 partageant des sommets sont présentes dans les métavanadates anhydres ; on voit ici une partie d'une chaîne de $[\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3][\text{VO}_3]$ (détermination par diffraction des rayons X) [P. Roman *et al.* (1991) *Mater. Res. Bull.*, vol. 26, p. 19] ; (d) la structure de la chaîne du métavanadate représentée en (c) peut être représentée comme une chaîne de tétraèdres partageant des sommets, chaque tétraèdre représentant une unité VO_4 ; (e) structure de $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ dans le sel $[\text{PrNH}_3]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (diffraction des rayons X) [M.-T. Averbuch-Pouchot *et al.* (1994) *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, vol. 31, p. 351] ; (f) dans $[\text{Et}_4\text{N}]_5[\text{V}_{18}\text{O}_{42}]$ (diffraction des rayons X), l'ion $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}]^{4-}$ contient des unités VO_5 en pyramide à base carrée et la cage encapsule Γ^- . [A. Müller *et al.* (1997) *Inorg. Chem.*, vol. 36, p. 5239]. Code des couleurs : V, jaune ; O, rouge ; I, violet.

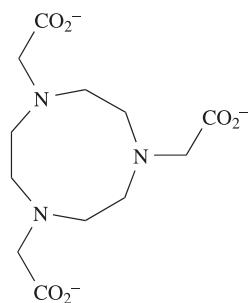


La structure de VF_4 solide est constitué d'unités VF_6 reliées par des ponts V-F-V pour donner des cycles tétramères (comme dans CrF_4 , structure 22.14) et ces motifs sont connectés par d'autres ponts fluor pour donner des couches. La réaction entre VF_4 et KF

dans HF anhydre donne $\text{K}_2[\text{VF}_6]^{2-}$ octaédrique. Le bromure de vanadium(IV) est connu, mais il se décompose à 250 K en VBr_3 et Br_2 .



Fig. 22.8 Diagramme de potentiel du vanadium à pH 0.



(22.76)

22.9 Utilisez les données de l'appendice 11 pour prédire qualitativement le résultat de l'expérience suivante à 298 K : on dissout Cr dans un excès de HClO_4 molaire et on agite la solution à l'air.

22.10 La figure 22.36 montre l'évolution de la concentration de $[\text{MnO}_4]^-$ avec le temps au cours d'une réaction avec des ions oxalate en milieu acide. (a) proposez une méthode de suivi de la réaction. (b) Expliquez la forme de la courbe.

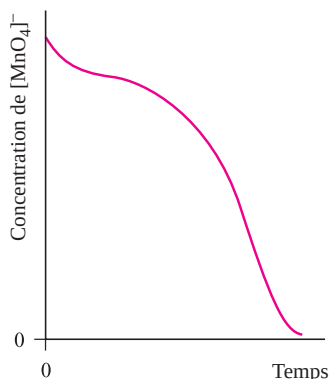


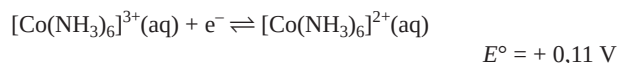
Fig. 22.36 Figure du problème 22.10.

22.11 Commentez le mode de liaison des ligands dans les complexes de Mn(II) listés à la fin du paragraphe 22.8, en attirant l'attention sur les limites conformationnelles.

22.12 (a) Comment feriez-vous la distinction entre les formules $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_2$ et $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_2$ pour la *chalcopyrite* ? (b) Comment montreriez-vous que Fe^{3+} est un cation dur ? (c) Comment montreriez-vous que le composé bleu qui précipite lorsqu'on réduit une solution de $[\text{MnO}_4]^-$ dans KOH aqueux concentré par $[\text{SCN}]^-$ contient Mn(V) ?

22.13 Donnez les équations des réactions suivantes : (a) Fe avec Cl_2 à chaud ; (b) Fe avec I_2 à chaud ; (c) FeSO_4 solide avec H_2SO_4 concentré ; (d) Fe^{3+} aqueux avec $[\text{SCN}]^-$; (e) Fe^{3+} aqueux avec $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$; (f) FeO avec H_2SO_4 dilué ; (g) FeSO_4 aqueux et NaOH.

22.14 Comment essaieriez-vous (a) d'estimer l'énergie de stabilisation du champ des ligands de FeF_2 , et (b) de déterminer la constante globale de stabilité de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en solution aqueuse sachant que la constante globale de formation de $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\}^{2+}$ est 10^5 et que :



22.15 Expliquez pourquoi Co_3O_4 a une structure de spinelle normal plutôt qu'une structure de spinelle inverse.

22.16 Donnez des explications pour les observations suivantes. (a) Le complexe $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2][\text{CoCl}_4]$ a un moment magnétique de $3,71 \mu_B$ à température ambiante. (b) Le moment magnétique à température ambiante de $[\text{CoI}_4]^{2-}$ (p. ex. $5,01 \mu_B$ pour le sel de $[\text{Et}_4\text{N}]^+$) est plus grand que celui des sels de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

22.17 (a) Si on ajoute $[\text{CN}]^-$ à des ions Ni^{2+} aqueux, il se forme un précipité vert ; si on ajoute un excès de KCN, le précipité se dissout pour donner une solution jaune et, aux concentrations élevées de $[\text{CN}]^-$, la solution devient rouge. Proposez une explication de ces observations. (b) Si on isole le composé jaune de la partie (a) et si on le fait réagir avec Na dans NH_3 liquide, on peut isoler un produit rouge diamagnétique sensible à l'air. Suggérez son identité.

22.18 Le traitement d'une solution aqueuse de NiCl_2 par $\text{H}_2\text{NCHPhCHPhNH}_2$ donne un complexe bleu ($\mu_{\text{eff}} = 3,30 \mu_B$) qui perd H_2O par chauffage en donnant un composé jaune diamagnétique. Proposez des explications de ces observations et commentez la possibilité d'isomérisation pour l'espèce jaune.

22.19 Donnez les équations de ces réactions : (a) NaOH aqueux avec CuSO_4 ; (b) CuO avec Cu dans HCl concentré à reflux ; (c) Cu avec HNO_3 concentré ; (d) addition de NH_3 aqueux à un précipité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$; (e) ZnSO_4 avec NaOH aqueux suivi de l'addition d'un excès de NaOH ; (f) ZnS avec HCl dilué.

22.20 (a) Comparez les structures à l'état solide de $[\text{M}(\text{Hdmg})_2]$ pour $\text{M} = \text{Ni}$ et Cu , et commentez le fait que $[\text{Cu}(\text{Hdmg})_2]$ est plus soluble dans l'eau que $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$. (b) Suggérez les propriétés structurales probables de $[\text{Pd}(\text{Hdmg})_2]$.

22.21 Le chlorure de cuivre(II) n'est pas entièrement réduit par SO_2 en solution dans HCl concentré. Proposez une explication de cette observation et indiquez comment vous essaieriez d'établir si votre explication est correcte.

22.22 Lorsque les ligands ne contrôlent pas stériquement la géométrie de coordination, les complexes tétracoordinés de (a) Pd(II), (b) Cu(I) et (c) Zn(II) préfèrent-ils être carrés plans ou tétraédriques ? Expliquez votre réponse. En l'absence de données cristallographiques, comment distingueriez-vous une structure carrée plane d'une structure tétraédrique pour un complexe de Ni(II) ?

22.23 Écrivez les formules de ces ions : (a) manganate(VII) ; (b) manganate(VI) ; (c) dichromate(VI) ; (d) vanadyle ; (e) vanadate (*ortho* et *méto*) ; (f) hexacyanoferrate(III). Donnez un autre nom pour le manganate (VII).

22.24 Donnez un bref exposé sur la variation des propriétés des oxydes binaires des métaux de la première rangée du bloc d lorsqu'on va de Sc à Zn.

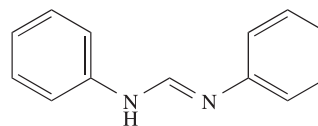
22.25 Donnez une vue d'ensemble de la formation des complexes halogénés du type $[\text{MX}_n]^{m-}$ par les ions des métaux de la

première rangée du bloc *d*, en notant en particulier si des ions discrets sont présents dans l'état solide.

- 22.26** Lorsqu'on traite l'oxalate de fer(II) (oxalate = ox^{2-}) par H_2O_2 , H_2O_2 et K_2Ox , on obtient un composé vert **X**. **X** réagit avec NaOH aqueux pour donner Fe_2O_3 hydraté, et est décomposé par la lumière avec formation d'oxalate de fer(II), de K_2Ox et de CO_2 . L'analyse de **X** montre qu'il contient 11,4 % de Fe et 53,7 % de ox^{2-} . Déduisez la formule de **X** et écrivez les équations de sa réaction avec l'alcali et de sa décomposition photochimique.
- 22.27** Le diméthylsulfoxyde (DMSO) réagit avec le perchlorate de cobalt(II) dans EtOH pour donner un composé rose **A** qui est un électrolyte 1:2 et qui a un moment magnétique de $4,9 \mu_B$. Le chlorure de cobalt(II) réagit aussi avec le DMSO, mais dans ce cas le produit bleu foncé **B** est un électrolyte 1:1, et son moment magnétique est de $4,6 \mu_B$ par centre Co. Proposez la formule et la structure de **A** et de **B**.
- 22.28** Lorsqu'on fait passer H_2S à travers une solution de sulfate de cuivre(II) acidifiée par H_2SO_4 , le sulfure de cuivre(II) précipite. Lorsqu'on chauffe H_2SO_4 concentré avec Cu métallique, le principal produit soufré est SO_2 , mais il se forme aussi un résidu de sulfure de cuivre(II). Expliquez ces réactions.

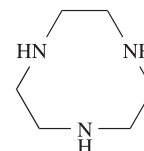
Problèmes généraux

- 22.29** (a) Écrivez une équation pour représenter la décharge d'une cellule électrolytique alcaline contenant une anode de Zn et une cathode de BaFeO_4 .
 (b) La première bande de transfert de charge de $[\text{MnO}_4]^-$ se trouve à $18\,320\text{ cm}^{-1}$, et celle de $[\text{MnO}_4]^{2-}$ à $22\,940\text{ cm}^{-1}$. Expliquez l'origine de ces absorptions et commentez l'évolution des énergies relatives lorsqu'on passe de $[\text{MnO}_4]^{2-}$ à $[\text{MnO}_4]^-$.
 (c) Expliquez pourquoi FeS_2 adopte la structure de NaCl plutôt qu'une structure où le rapport Fe:S est 1:2.
- 22.30** (a) La valeur de μ_{eff} de $[\text{CoF}_6]^{3-}$ est $5,63 \mu_B$. Expliquez pourquoi cette valeur n'est pas en accord avec la valeur de μ calculée par la formule du spin seul.
 (b) En utilisant une simple approche par les OM, expliquez pourquoi l'oxydation à un électron du ligand pontant de $[(\text{CN})_5\text{CoOOC}(\text{CN})_5]^{6-}$ conduit à un raccourcissement de la liaison O–O.
 (c) Parmi les sels de ces ions complexes, quels sont ceux qui sont susceptibles d'apparaître sous forme de racémiques : $[\text{Ni}(\text{acac})_3]^-$, $[\text{CoCl}_3(\text{NCMe})]^-$, $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$, $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$?
- 22.31** (a) Le spectre électronique de $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ ($\text{DMSO} = \text{Me}_2\text{SO}$) présente trois absorptions à $7\,728$, $12\,970$ et $24\,038\text{ cm}^{-1}$. Attribuez ces absorptions.
 (b) CuF_2 a une structure de rutile déformée (quatre $\text{Cu-F} = 193\text{ pm}$ et deux $\text{Cu-F} = 227\text{ pm}$ par centre Cu) ;
- $[\text{CuF}_6]^{2-}$ et $[\text{NiF}_6]^{2-}$ sont des ions octaédriques déformés. Expliquez l'origine de ces déformations.
- (c) La dissolution du vanadium métallique dans HBr aqueux donne un complexe « $\text{VBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ». La diffraction des rayons X révèle que le composé contient un cation complexe ayant un centre de symétrie. Proposez une formule pour le composé et une structure pour le cation.
- 22.32** Le complexe $[\text{V}_2\text{L}_4]$, où HL est la diphenylformamidine, est diamagnétique. Chaque ligand L^- se comporte comme un N,N' -donneur pontant tel que le complexe est structuralement similaire aux complexes du type $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CR}_4)]$.
 (a) Décrivez le schéma de liaison du cœur $[\text{V}_2]^{4+}$ et déduisez-en l'ordre formel de la liaison métal-métal de $[\text{V}_2\text{L}_4]$.
 (b) La réaction de $[\text{V}_2\text{L}_4]$ avec KC_8 dans le THF donne $\text{K}(\text{THF})_3[\text{V}_2\text{L}_4]$. Quel est le rôle de KC_8 dans cette réaction ?
 (c) Prévoyez-vous que la longueur de la liaison V–V augmente ou diminue en passant de $[\text{V}_2\text{L}_4]$ à $\text{K}(\text{THF})_3[\text{V}_2\text{L}_4]$? Expliquez votre réponse.



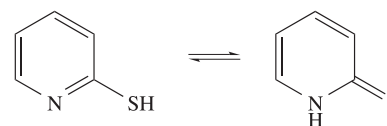
Diphenylformamidine (HL)

- 22.33** (a) Le ligand 1,4,7-triazacyclononane, L, forme les complexes de nickel $[\text{NiL}_2]_2[\text{S}_2\text{O}_6]_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{NiL}_2][\text{NO}_3]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les données de diffraction des rayons X révèlent que dans le cation de $[\text{NiL}_2][\text{NO}_3]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, les longueurs des liaisons Ni–N sont dans l'intervalle 209–212 pm, alors que dans $[\text{NiL}_2]_2[\text{S}_2\text{O}_6]_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, deux liaisons Ni–N (mutuellement *trans*) sont de 211 pm et les autres sont dans l'intervalle 196–199 pm. Expliquez ces données.



1,4,7-triazacyclononane

- (b) Expliquez pourquoi certains articles sur les propriétés de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à bas spin affirment que ses sels possèdent de très faibles moments magnétiques.
 (c) Le ligand HL peut être représenté ainsi :



Quel est le nom donné à ces formes de HL ? La base conjuguée de HL forme les complexes *mer*- $[\text{VL}_3]^-$ et $[\text{V}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$. Dessinez la structure de *mer*- $[\text{VL}_3]^-$ et les structures des isomères possibles de $[\text{V}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$.

Chimie inorganique

La nouvelle référence en chimie inorganique

Chimie inorganique de Housecroft & Sharpe s'est imposé comme le manuel de référence dans ce domaine et a été complètement mis à jour dans cette troisième édition. Conçu pour les étudiants, *Chimie inorganique* met l'accent sur l'enseignement des principes fondamentaux de la chimie inorganique d'une façon moderne et pertinente.

Chimie inorganique donne une présentation équilibrée des principes de base de la chimie physique inorganique et de la chimie descriptive des éléments. En utilisant des exemples résolus et des exercices auto-didactiques, *Chimie inorganique* renforce les liens entre ces deux thèmes. Il contient également des chapitres dévolus à des sujets particuliers, traitant de la cinétique et des mécanismes inorganiques, de la catalyse, de la chimie du solide et de la chimie bioinorganique.

Une présentation spectaculaire pour un meilleur apprentissage

Chimie inorganique a été conçu avec soin et contient des aides à l'enseignement pour améliorer l'apprentissage.

Un texte tout en couleurs et des illustrations tridimensionnelles donnent vie à la chimie inorganique. On a largement utilisé des encadrés sur des sujets particuliers pour relier la chimie à des problèmes de la vie quotidienne, à l'industrie chimique, à l'environnement et à sa législation, et aux ressources naturelles.

De nombreux outils pédagogiques

De nombreux exemples résolus conduisent pas à pas les étudiants à travers chaque calcul ou chaque exercice. Ils sont suivis d'exercices auto-didactiques voisins, avec leurs réponses pour améliorer la confiance en soi. Des problèmes de fin de chapitre (dont des problèmes "généraux") renforcent l'apprentissage et développent la connaissance du sujet et des compétences. Les définitions surlignées et les listes de vérification à la fin des chapitres sont d'excellentes aides à la révision tandis que les suggestions de la rubrique "Pour en savoir plus", depuis les articles thématiques jusqu'aux publications récentes, encouragent les étudiants à explorer les sujets de façon plus approfondie.

Traduction de la 3^e édition anglaise

André Pousse est Docteur ès-sciences Physiques, mention Chimie, Maître de Conférences à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg : enseignements théoriques et pratiques de Chimie Organique et de Chimie Générale en premier, deuxième et troisième cycle.

- Nouvelle référence en langue française
- Un traitement mis à jour des avancées récentes en chimie inorganique fondamentale.
- De nombreux exercices auto-didactiques
- De nouveaux encadrés sur *les techniques expérimentales*.
- Des encadrés sur les applications et les ressources, sur *l'environnement* et la *biologie*.
- Encadrés avec des photographies
- Des illustrations à visualiser en 3D sur le site : <http://housecroft.deboeck.com>

ISBN : 978-2-8041-6218-4



HOUSECROFT



de boeck

www.deboeck.com