

# Composés des métaux de transition

## I\_ Les oxydes

### A. Cristallochimie et propriétés

#### 1) Monoxydes MO

Les monoxydes des métaux de transition de la première série adoptent une structure-type NaCl, sauf pour CrO (qui n'existe pas), CuO et ZnO.

On remarque que ces oxydes sont presque toujours non-stœchiométriques, c'est-à-dire qu'ils présentent un excès en métal ou en oxygène. On étudie cette non-stœchiométrie car ces "défauts" modifieraient leurs propriétés conductrices.

Les monoxydes de la première série sont presque tous semi-conducteurs, et quelques uns sont conducteurs, contrairement aux monoxydes des métaux classiques.

#### 2) Oxydes de métal M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les principaux composés de la première série sont *Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Ces composés acquièrent une structure-type corindon.

Ces matériaux peuvent être métalliques/semi-conducteurs (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou isolants (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). À part l'oxyde de Titanium, ces matériaux présentent aussi une mise en ordre antiferromagnétique.

#### 3) Autres oxydes

Les *dioxydes MO<sub>2</sub> de la première série* présentent une structure-type rutile. Dans le cas des *cations relativement gros*, comme ZrO<sub>2</sub>, c'est la structure-type fluorine qui est adoptée. Les *trioxydes MO<sub>3</sub>* ont pour leur part une structure-type ReO<sub>3</sub>.

Il existe encore beaucoup d'autres structures pour les autres oxydes : structure spinelle pour *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*, structure pérovskite, etc ...

### B. Caractère acide et solubilité

Les propriétés acido-basiques des oxydes sont dues au mélange du caractère basique de O<sup>2-</sup> et au caractère acide du cation métallique. Celui-ci peut aller de pas acide à fortement acide.

Le diagramme illustre la classification des oxydes métalliques en fonction de leur caractère acido-basique et de leur solubilité. Les éléments sont classés en fonction de leur numéro atomique (Z) et de leur position dans le tableau périodique.

Oxydes acides solubles																																											
1	2																	10	18	36	54	86																					
3	4																	13	14	15	16	17	18	35	36	53	54	81	82	83	84	85	86										
11	12																	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	51	52	53	54	81	82	83	84	85	86
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	51	52	53	54	81	82	83	84	85	86																
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	81	82	83	84	85	86																				
55	56		72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																										
87	88		104	105	106	107	108	109	110	111	112																																

— Oxydes basiques insolubles —>

Oxydes acides solubles pour une oxydation élevée ← Oxydes acides insolubles —

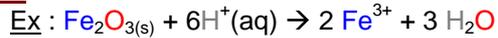
### 1) Oxydes basiques

Beaucoup d'oxydes métalliques sont basiques. Leur solubilité dépend du caractère acide du cation métallique correspondant :

- ➔ Lorsque le cation est *pas ou peu acide*, l'oxyde est **soluble**. La dissolution du composé dans l'eau donne des hydroxydes de métal, et un pH élevé.



- ➔ Lorsque le cation est *faiblement ou modérément acide*, l'oxyde est **insoluble** (pas de changement de pH). Ils peuvent neutraliser des acides forts.



### 2) Oxydes acides

Lorsque le cation métallique est fortement acide, son acidité peut prévaloir sur celle de l'oxygène.

- ➔ Les oxydes acides **solubles** donnent des oxoacides fortement ou modérément acides.



- ➔ Les oxydes acides **insolubles** forment la plupart des oxydes métalliques.

### 3) Oxydes amphotères

L'acidité d'un cation dépend fortement de sa charge, qui dépend elle-même de son degré d'oxydation. Ainsi plus le degré d'oxydation d'un cation métallique est élevé, plus l'oxyde est acide. Ainsi pour le chrome, *CrO(+II) est basique*, *Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(+III) est amphotère* et *CrO<sub>3</sub>(+VI) est acide*.

## II\_ Les halogénures

### A. Nombre d'oxydation

L'état d'oxydation d'un élément est limité par sa facilité à oxyder l'anion. Le fluor est l'halogène le plus électronégatif et le plus petit, c'est donc le plus facile à oxyder. Ainsi les métaux acquièrent leur nombre d'oxydation le plus élevé avec les fluorures.

Le degré maximal d'oxydation pour les *fluorures* est **+VII**. C'est le cas des composés d'éléments lourds du bloc d tels que TcF<sub>7</sub>, ReF<sub>7</sub> ou OsF<sub>7</sub>. Pour les *chlorures*, le degré maximal d'oxydation est **+VI**. On n'obtient ce résultat qu'avec des éléments d et f comme ReCl<sub>6</sub>, WCl<sub>6</sub>, etc ... On ne connaît qu'un seul hexabromure, c'est WBr<sub>6</sub>. Le degré maximal d'oxydation des *iodures* est **+V** : NbI<sub>5</sub>, TaI<sub>5</sub> ...

### B. Cristallochimie

Pour les *mono, bi ou trifluorures*, la structure ionique de ces halogénures est similaires à celle des oxydes de même stœchiométrie, et de même rapport des rayons ioniques. Dans le cas des *di ou trichlorures, bromures et iodures*, on observe une structure non ionique en feuillets.

Ex : les difluorures de la première série sont tous de structure rutile, tandis que les autres dihalogénures sont en feuillets (sauf CrCl<sub>2</sub>)

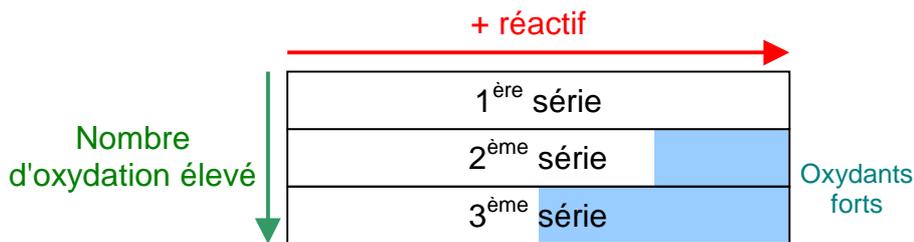
On observe une grande variété de structures pour les halogénures :

Nombre d'halogénures (degré d'oxydation)	Structure
Heptahalogénures (+VII)	Bipyramide pentagonale
Hexahalogénures (+VI)	Octaédrique
Pentahalogénures (+V)	5 types pour les fluorures 2 pour les autres halogénures
Tétrahalogénures (+IV)	Environ 35 structures différentes
Trihalogénures (+III)	Structure ionique pour les fluorure Structure en feuillets pour les autres halogénures
Mono et Dihalogénures (+II)	Structure ionique (Rutile) lorsque la différence d'électronégativité est importante Structure en feuillets sinon (CdCl <sub>2</sub> ou CdI <sub>2</sub> )

### C. Stabilité et réactivité

Les halogénures de métal dont le nombre d'oxydation est élevé sont plus stables dans la 3<sup>ème</sup> série, moins dans la 2<sup>ème</sup> et encore moins dans la 1<sup>ère</sup>. Dans une même série, la stabilité de l'halogénure diminue au fur-et-à mesure que le nombre de masse augmente, particulièrement dans le cas des métaux lourds.

*Plus l'halogénure a un nombre d'oxydation élevé et plus il est instable, plus son caractère oxydant est important.* On obtient ainsi des oxydants très forts tels que PtF<sub>6</sub>.



## III Les sulfures

### A. Cristallochimie

La structure des sulfures (voire des sélénures, tellures et arsénures) ressemble à celle des halogénures, sauf les fluorures plutôt qu'à celle des oxydes. La structure tend donc vers une structure en feuillets.

Les ions sulfures sont de meilleurs réducteurs que les oxydes, le soufre est effectivement moins électronégatif que l'oxygène. Les sulfures tendent donc plutôt vers la covalence.

#### 1) Monosulfures

Les monosulfures les plus courants sont de la première série. Ils adoptent une structure NiAs, plus adaptée à la covalence que la structure ionique NaCl des oxydes.

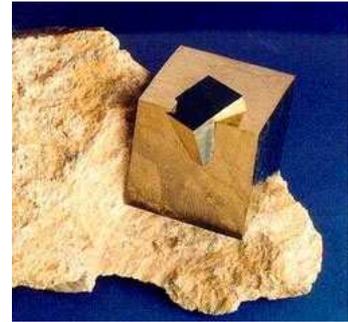
Monosulfures

Ti	V		Mn	Fe	Co	Ni
Zr	Nb					

Structure NaCl (plutôt ionique)  
Structure NiAs (plutôt covalente)

## 2) Disulfures

Il ont soit une structure en feuillets de type  $CdI_2$ , soit une structure **pyrite**. La structure pyrite est une structure  $NaCl$ , entre l'ion métallique  $M^{2+}$  et l'ion disulfure  $S_2^{2-}$ .



**Cristal de Pyrite**  
(j'ai un cube de pyrite à la maison ^\_^)

### Disulfures

Ti			Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Zr	Nb	Mo		Ru	Rh		
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	

Structure en feuillets

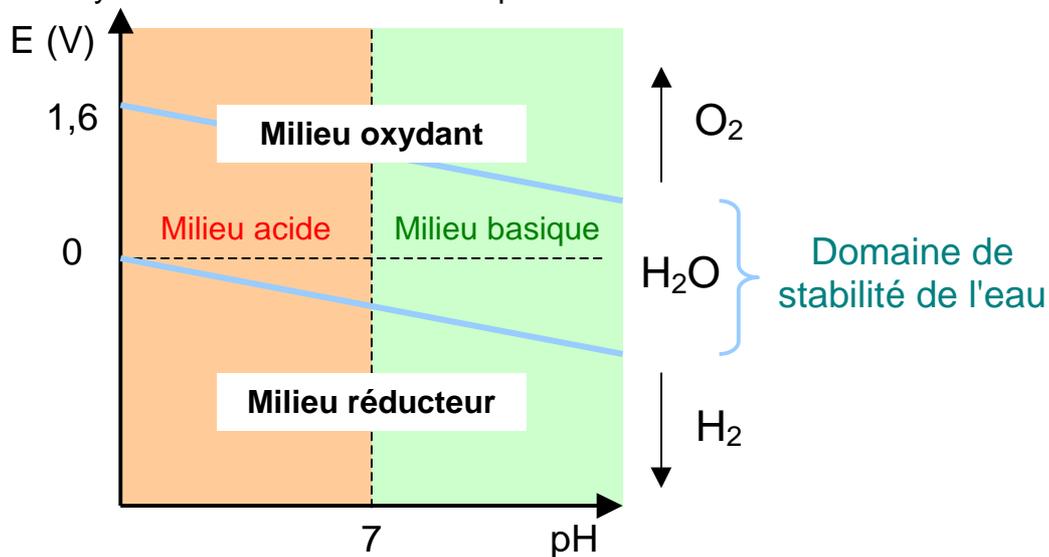
Structure pyrite

## 3) Trisulfures

Les composés tels que  $MoS_3$  et  $WS_3$  sont facilement préparés par précipitation, mais difficilement sous forme cristalline. Les autres trisulfures ont une structure en feuillets.

## IV\_ Diagrammes de Pourbaix

Un diagramme de Pourbaix donne l'état d'un élément ( tel qu'un métal ) en fonction les conditions de pH et d'oxydation/réduction du milieu. On dessine alors le potentiel d'oxydoréduction en fonction du pH :



On connaîtra ainsi l'état de l'élément en fonction des conditions. Pour un métal, trois états sont importants à considérer :

- ➔ L'état d'**immunité** : le métal est dans sa forme métallique pure
- ➔ L'état de **passivation** : une couche de l'oxyde de métal le recouvre, protégeant ( passivant ) le métal sous-jacent
- ➔ L'état de **corrosion** : le métal acquiert un nombre d'oxydation élevé, c'est-à-dire qu'il est sous forme ionique ou qu'il est totalement sous forme d'oxyde, voire parfois hydraté

Ex : Diagramme de Pourbaix du fer

