

Chimie systématique des Éléments de transition

I_ Groupe 3 (Sc, Y, La, Ac)

A. Généralités

1) Étymologie

On appelle ces éléments les "terres rares" car ils sont ... Rares. Leur nom est dérivé de :

- ➔ **Scandium** comme Scandinavie, là où on l'a découvert.
- ➔ **Yttrium** d'après la ville Suédoise d'Ytterby
- ➔ **Lanthane** du Grec $\lambda\alpha\nu\tau\alpha\nu\epsilon\iota$ qui veut dire "être caché". Élément que l'on a découvert plus tard dans un minerai de nitrate de cérium.
- ➔ **Actinium** du Grec $\alpha\kappa\tau\iota\nu\omicron\sigma$ qui signifie "rayonnement", cet élément étant radioactif.

2) État naturel

Le Scandium est rare. On le trouve très diffus (à 6 ppm) dans quelques 800 minerais différents. L'Yttrium est un peu plus abondant (70 ppm) mais aussi très dispersé. On le trouve dans les silicates. Le Lanthane est rare (5 à 18 ppm), mais moins dispersé. On le trouve dans des minerais de monazite. L'Actinium peut être trouvé dans le minerai de pechblende UO_2 .

3) Préparation

Il est nécessaire de séparer le Lanthane des autres lanthanides, par cristallisations fractionnées et précipitations fractionnées. Cette technique est maintenant perfectionnée grâce à la technique d'échanges d'ions sur colonnes chromatographiques.

On électrolyse le trichlorure de Scandium $ScCl_3$ pour obtenir du Scandium pur. La production mondiale de Scandium est très faible ; on produit 50 kg de Scandium par an, son prix étant supérieur à celui de l'or. On réduit YF_3 et LaF_3 par Ca.

B. Propriétés physiques

Les variations des différentes caractéristiques physiques sont classiques pour ces éléments.

La conductivité de ces métaux est très faible, en effet leurs orbitales d sont peu remplies, la liaison métallique est donc plutôt faible. La température de fusion diminue très fortement entre Y et La. Le Lanthane possède des orbitales f remplies qui fragilisent la liaison métallique en écrantant le seul électron (déjà faiblement lié) de l'orbitale d.

Ces métaux sont mous, blancs et brillants.

Élément	Sc	Y	La
Z	21	39	57
r _{atomique} (pm)	144	162	169
r _{ionique de M³⁺} (pm)	81	93	115
Électronégativité	1,3	1,3	1,1
T _{fusion} (°C)	1538	1509	920
Conductivité	2,4	3,08	2,76
Densité (g.cm ⁻³)	2,989	4,472	6,17
Structure cristalline	Hexagonale compacte	Hexagonale compacte	HC à T _{ambiante} CFC à T > 350°C CC à 868°C < T < 920°C

C. Propriétés chimiques

1) Oxydation

Ces métaux ont une électronégativité assez faible. Ils sont réducteurs, particulièrement à l'état divisé. La réactivité augmente du Scandium au Lanthane, le Lanthane s'oxyde donc très rapidement. Ils ternissent tous à l'eau, le Scandium étant bien passivé par Sc₂O₃.



2) Composés métalliques

Les ions Sc³⁺ et Y³⁺ sont solubles et légèrement acides, tandis que le Lanthane est trop réactif pour exister sous forme ionique dans l'eau. Les trichlorures de ces métaux sont solubles dans l'eau. Les sulfates sont assez insolubles, voire complètement insoluble pour le Lanthane.

Sc(OH)₃ est une base faible, Y(OH)₃ est une base assez forte et La(OH)₃ est une base très forte. En effet, plus la taille du cation augmente, plus son acidité diminue (la charge étant moins concentrée). La base conjuguée est donc plus forte.

D. Composés importants

Tous les halogénures de degré d'oxydation +III existent (de la forme MX₃). Ils ont tous des températures de fusion élevées et des structures tridimensionnelles, donc plutôt à caractère ionique.

Les oxydes stables de ces métaux sont de la forme M₂O₃. Les sulfures stables sont eux M₂S₃.

E. Applications

Ces métaux ne sont évidemment pas utilisés en construction car ils sont trop rares et trop réactifs.

1) Scandium

ScI₃ est utilisé dans les lampes à vapeur de mercure, qui donnent une lumière dont le spectre est comparable à la lumière Solaire.

Le Scandium possède un point de fusion beaucoup plus élevé que l'Aluminium et il est presque aussi léger. Il est étudié pour de possibles applications aérospatiales.

2) Yttrium

On utilise de l'Yttrium pour produire la lumière rouge des écrans à tubes cathodiques. C'est le composé phosphorescent YVO_4 , accompagné de Eu^{3+} , qui donne cette couleur.

Les **grenats** contenant de l'Yttrium et un autre métal possèdent des propriétés intéressantes. Les **YAG** (Yttrium Aluminium Garnet) sont utilisés comme cristaux d'amplification de laser. Les **YIG** (Yttrium Iron Garnet) eux amplifient les micro-ondes et les ondes radios, ils sont donc utilisés dans les fours et les radars.



Le trioxyde d'Yttrium Y_2O_3 est un matériau réfractaire, c'est-à-dire qu'il est difficile à chauffer ou à refroidir, et il conduit mal la chaleur. C'est donc un bon isolant thermique.

On utilise aussi ce métal comme élément d'alliage, dans des superalliages de Nickel pour *augmenter l'adhérence de la couche de passivation*, ou dans des superalliages d'Aluminium et de magnésium pour *augmenter la tenue métallique*.

Enfin $YBa_2Cu_3O_7$ est un supraconducteur important, de température critique élevée (90K).

3) Lanthane

Le Lanthane constitue 20 % du **mischmetal**, une substance **pyrophorique** qui constitue les pierres à briquet. La mousse de $LaNi_5$ pourrait servir de stockage d'hydrogène, s'il n'était pas aussi cher, car il absorbe 400 fois son volume en H_2 ... On utilise aussi du Lanthane comme catalyseur dans les moteurs à essences ou dans les verres optiques pour augmenter l'indice de réfraction.

On s'en sert aussi dans les alliages magnétiques supraconducteurs, comme composant des phosphores des tubes cathodiques, comme dopant dans les cristaux lasers et comme composé fluorescent pour les marguages anti-fraude.

II_ Groupe 4 (Ti, Zr, Hf, Rf)

A. Généralités

Ces éléments se rapprochent des métaux de transition typiques, avec une chimie complexe à cause de leurs nombreux degrés d'oxydation. Le Zirconium et l'Hafnium ont des propriétés très voisines, le Titane a des propriétés particulières (et très utiles).

1) Étymologie

Leur nom est dérivé de :

- ➔ **Titane** en rapport avec les Titans, car c'est un métal très solide
- ➔ **Zirconium** du perse *zargin* qui signifie "jaune", qui est la couleur de son principal minerai, le zircon.
- ➔ **Hafnium** vient du nom Latin *Hafnia* du port de Copenhague
- ➔ **Rutherfordium** en l'honneur du physicien Rutherford qui étudiait la radioactivité (cet élément est radioactif)

2) État naturel

Le Titane est très abondant (environ 6320 ppm), il constitue le 2^o métal Terrestre le plus abondant. On l'extrait principalement des minerais d'ilménite, d'arizonite (oxydes de fer et de titane), de pérovskite (oxyde de calcium et de titane) ou de rutil, anatase et brookite (oxydes de titane).

Le Zirconium est assez abondant (130 ppm). On l'extrait de zircon et de baddeleyite. L'Hafnium est rare. Il existe en tant qu'impuretés dans les minerais de zirconium.

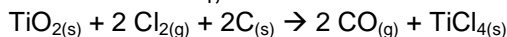
3) Préparation

On utilise la méthode de Kroll pour isoler le Titane.

On procède comme suit :

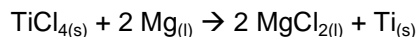
→ Obtention de TiO₂, la méthode dépend du minerai d'origine

→ Conversion en tétrachlorure TiCl₄, c'est la **réaction de carbochloration** :



→ Réduction de TiCl₄ par le Magnésium à 1000°C sous Argon, c'est la

réaction de Kroll :



→ On obtient une "éponge" de Titane

On applique la même méthode pour isoler le Zirconium et l'Hafnium. Le plus difficile est de séparer ces deux constituants de propriétés similaires. On les extrait grâce à des solvants organiques ou par cristallisation fractionnée.

B. Propriétés physiques

1) À l'échelle atomique

Les rayons atomiques du Zirconium et de l'Hafnium sont très proches, ce qui est à l'origine de leur propriétés similaires. En effet, les orbitales f de l'Hafnium remplies rapprochent les orbitales du noyau.

Leur température de fusion est élevée, leurs orbitales d leur permettent de former des liaisons métalliques. Elles ne sont néanmoins pas assez remplies pour permettre une bonne conductivité, d'où leur faible conductivité. On observe que ces trois éléments possèdent deux variétés cristallines allotropiques en fonction de la température.

Élément	Ti	Zr	Hf
Z	22	40	72
r _{atomique} (pm)	147	160	158
r _{ionique de M⁴⁺} (pm)	68	80	81
Électronégativité	1,5	1,4	1,3
T _{fusion} (°C)	1668	1852	2222
Conductivité	3,9	3,9	5,0
Densité (g.cm ⁻³)	4,51	6,49	13,1
Structure cristalline	HC à T < 882°C CC à T > 882°C	HC à T < 865°C CC à T > 865°C	HC à T < 1700°C CC à T > 1700°C

2) Propriétés des métaux purs

Le Titane est plus léger et fond moins facilement que le Fer, mais il est aussi plus cher. Il présente des propriétés mécaniques excellentes, mais qui dépendent beaucoup de sa pureté. On le travaille facilement à froid.

Le Zirconium et l'Hafnium ont des propriétés opposées par rapport à la capture de neutrons : l'Hafnium capture facilement et efficacement les neutrons, tandis que le Zirconium les capture difficilement.

La pureté du métal est donc très importante si on veut l'utiliser dans des applications nucléaires, ces métaux étant difficiles à séparer et possédant des propriétés inverses.

C. Propriétés chimiques

1) Propriétés des métaux

Ces métaux sont réducteurs. Le Zirconium et l'Hafnium ne forment presque que Zr^{4+} et Hf^{4+} , alors que l'on peut former T^{2+} , Ti^{3+} et Ti^{4+} . Les propriétés chimiques du Zirconium et de l'Hafnium sont très proches, là encore à cause de leur taille voisine.

► Titane

À température ambiante, le Titane est peu réactif grâce à la **couche de passivation** TiO_2 , sauf si le métal est sous forme de poudre.

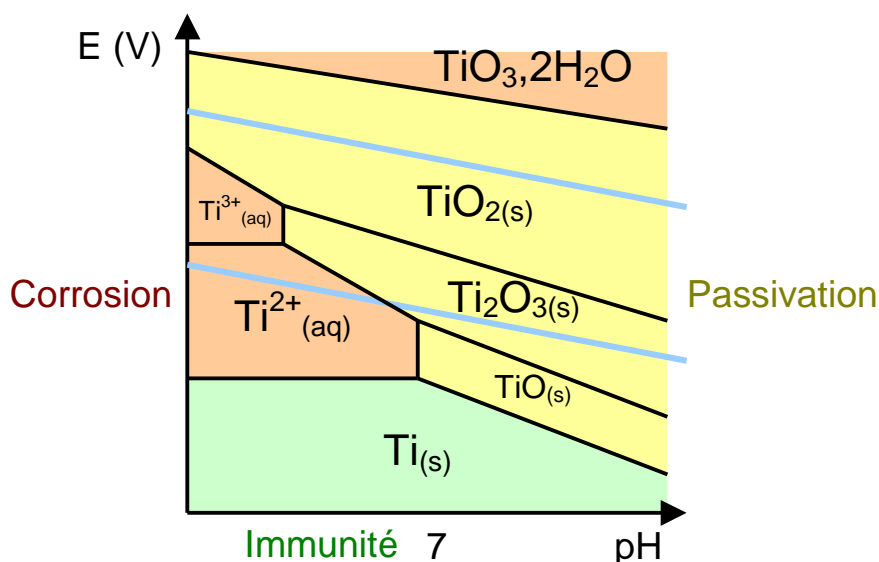
À chaud il peut réagir avec beaucoup d'éléments (dihalogènes, Bore, Carbone, Silicium, Soufre ...), et forme des éléments très stables TiB , TiB_2 , TiC , parfois réfractaires et très durs comme TiC .

Le Titane ne s'oxyde pas en milieu basique, à chaud et à froid, il est rapidement passivé par TiO_2 . À chaud, il est sensible aux acides minéraux. Il est difficilement corrodé par la soude, des sels ou des engrais. Il résiste aussi très bien, à basse température, aux milieux marin, atmosphérique ou des milieux très oxydants.

► Zirconium et Hafnium

Ces matériaux sont pyrophoriques à l'état divisé. Ils sont très réactifs à chaud, avec une grande affinité pour les non-métaux. Pourtant à température ambiante, ils sont très passifs. Ils résistent même aux corrosions très dures, mieux que le Titane..

2) Diagramme de Pourbaix du Titane



D. Composés importants

1) Halogénures

Pour Zr et Hf, seulement quelques halogénures existent. Ti peut quant à lui former tous les halogénures de degrés +II, +III et +IV. $TiCl_4$ est le plus important car on l'utilise dans la méthode Kroll de synthèse du Titane.

TiF_4 a une structure plutôt ionique (donc tridimensionnelle) car le fluorure est un atome très électronégatif. Sa température de fusion est ainsi élevée.

TiI_4 , $TiBr_4$, et surtout $TiCl_4$ ont une structure plutôt covalente, c'est-à-dire qu'ils forment une structure lamellaire voire restent à l'état moléculaire comme $TiCl_4$. Ils ont donc une température de fusion assez basse, $TiCl_4$ étant liquide à température ambiante.

2) Oxydes

Zr et Hf ne peuvent former que ZrO_2 et HfO_2 , car ils ne peuvent avoir qu'un degré d'oxydation +IV. Ti peut, grâce à ses degrés d'oxydation +II, +III et +IV, former les oxydes TiO , Ti_2O_3 et TiO_2 .

L'oxyde TiO possède une structure ionique NaCl déformée, avec des sites inoccupés. Cette non-stœchiométrie est responsable de son aspect noir.

L'oxyde TiO_2 existe sous trois structures ioniques différentes : anatase, brookite et rutile. Cette dernière est la plus importante. Cet oxyde est inerte en solution à haute température.

Il réagit à chaud avec des oxydes basiques (Na_2O , CaO , ...) pour former des **titanates**. La structure d'un titanate dépend du rapport des rayons ioniques.

→ Si le cation ajouté a une taille proche de celle de l'ion Titane, la structure du titanate est de type **ilménite**. Ce sont souvent d'autres métaux de transition, tels que le Fer, le Cobalt, le Nickel ...

→ Si le cation est beaucoup plus petit que l'ion Titane, la structure du titanate est de type **pérovskite**. Ce sont souvent des alcalino-terreux, comme le Calcium ou le Strontium. Les pérovskites ont des propriétés **ferroélectriques**. Cette structure est de type ReO_3 , avec le nouveau cation au centre de la maille.

E. Applications

1) Métaux

Le Zirconium et l'Hafnium sont utilisés dans l'industrie nucléaire. Des barres d'Hafnium peuvent être intercalées entre le combustible pour stopper la réaction, au cas où elle s'emballerait. Sa pureté est très importante.

Le Titane, grâce à sa faible densité et sa température de fusion élevée, permet d'alléger des structures qui requièrent légèreté, solidité, résistance et une mise en forme facile. On l'utilise donc naturellement dans les domaines aéronautiques et spatial.

Le Titane permet aussi de créer des alliages à mémoire de forme, comme $TiNi$. Ces alliages adoptent une forme précise lorsqu'on les chauffe ou qu'on les refroidit.

On l'utilise aussi pour son excellente résistance à la corrosion dans les milieux marins tels que dans les usines de dessalement ou pour la coque des sous-marins. On l'utilise aussi en chimie, dans les cuves contenant des milieux fortement corrosifs, tels que du sel fondu.

Le Titane est **biocompatible**, c'est-à-dire qu'il résiste aux milieux corrosifs du corps, tout en restant chimiquement inerte. On l'utilise pour fabriquer des prothèses.

2) Composés du Titane

Le *dioxyde de titane* TiO_2 est un excellent pigment blanc. Il constitue ainsi le pigment blanc de nombreuses peintures, papiers et plastiques. Il remplace avantageusement le "blanc de Plomb" qui est lui toxique.

Il absorbe fortement les rayons ultraviolets, mais plus la forme anatase que la forme rutile. On utilise donc l'une ou l'autre forme selon que l'on applique la peinture à l'extérieur ou à l'intérieur.

Le *tétrachlorure de Titane* $TiCl_4$ servait de fumigène toxique pendant la seconde guerre mondiale. Y en a vraiment qui ont rien d'autre à foutre ! Il réagit spontanément à l'air libre en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux.

Le *nitride de Titane* NTi est un matériau dur, de couleur identique à celle de l'or. On l'utilise comme revêtement de bijoux et d'outils coupants.

F. Recyclage

Le recyclage est économiquement intéressant. Le métal recyclé est moins cher à produire que le métal extrait de matières premières. Un bon recyclage requiert un tri des matières, un conditionnement et une réintroduction dans la chaîne de fabrication.

Le Titane recyclé provient principalement de l'usine même qui le met en forme. Les chutes massives, telles que des bouts de barres ou de tôles, sont faciles à recycler telles quelles, puisqu'on connaît exactement leur composition.

Les copeaux résultant des opérations de parachèvement du produit, sont plus durs à recycler car ils contiennent souvent des bris d'outils en Tungstène, insolubles dans le Titane. Il convient de séparer en priorité les copeaux avant de les recycler.

Le recyclage du Zirconium et de l'Hafnium demande beaucoup moins d'énergie que pour le fabriquer à partir de matières premières (on dit *de première fusion*). On recycle ainsi entre 30 et 45 % de déchets parfaitement identifiés et contrôlés.

Cependant, dans le cas de l'industrie nucléaire, le métal en contact avec l'Uranium peut être radioactif. On ne peut alors pas recycler les barres de contrôle des centrales nucléaires.

III_ Groupe 5 (V, Nb, Ta)

A. Généralités

1) Étymologie

Leur nom est dérivé de :

- ➔ **Vanadium** du nom de la déesse Scandinave de la beauté *Vanadis*
- ➔ **Niobium** (autrefois Columbium Cb, car découvert dans la colombite, poil à ...) vient de *Niobé* la fille de Tantale dans le mythologie grecque
- ➔ **Tantale** vient du nom du roi de Phrygie *Tantale*

2) État naturel

Le Vanadium est assez répandu (110 ppm), c'est le 5^e métal le plus abondant sur Terre, mais il est très dispersé ; on le trouve dans plus de 60 minerais (de Fer, de Cuivre, d'Uranium, dans le pétrole, etc ...).

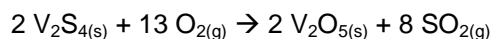
Le Niobium est peu abondant (17 ppm). On le trouve souvent associé au Tantale dans les minerais de tantalite, de colombite ou de pyrochlore.

Le Tantale est assez rare (1,8 ppm). On l'extrait principalement des scories de mines d'étain.

3) Préparation

Le Vanadium s'obtient, à partir de minerais de patronite V_2S_4 par plusieurs étapes :

→ **Grillage**



→ Fusion alcaline oxydante puis réaction avec NH_3 , on obtient VCl_3

→ On réduit puis on purifie le Vanadium

Le Tantale est difficile à séparer du Niobium. On réduit le fluorotantalate par **sodiothermie**.

Le Niobium métallique a peu d'application, cependant son alliage avec le Fer est très utilisé. On utilise parfois directement le produit non purifié. Sinon on peut réduire $NbCl_5$ par la méthode Kroll.

B. Propriétés physiques

Ces métaux présentent une **faible conductivité**. Là encore, leurs orbitales d ne sont pas encore assez remplies. Ils présentent des **températures de fusion élevées**, le Vanadium ayant la plus haute de la première série.

Ce sont des métaux mous et brillants.

Élément	Ti	Zr	Hf
Z	23	41	73
r_{atomique} (pm)	134	146	146
$r_{\text{ionique de } M^{5+}}$ (pm)	59	70	73
Électronégativité	1,6	1,6	1,5
T_{fusion} (°C)	1900	2415	2996
Conductivité	6,49	13,0	13,14
Densité ($g \cdot cm^{-3}$)	6,1	9,4	16,6
Structure cristalline	CC	CC	CC

Le Vanadium possède des propriétés mécaniques équivalentes à un acier doux, c'est un métal mou. On l'utilise peu car il est très réactif à chaud, et quelques impuretés suffisent à le rendre fragile.

Le Niobium est un des métaux les plus réfractaires. Il possède de bonnes propriétés mécaniques, mais il s'oxyde. Ce métal est remarquablement supraconducteur. Il possède la température critique la plus élevée parmi les métaux de transition (9,2 K).

Le Tantale a de très bonnes propriétés mécaniques. Il est très réfractaire et très dense.

C. Propriétés chimiques

1) Métaux

Ces métaux sont bien passivés. Ils ne s'oxydent pas à température ambiante. Ils peuvent atteindre un degré d'oxydation +V.

► Vanadium

Il résiste bien à la corrosion à froid. Il est inattaquable par l'eau et les bases et il résiste bien aux acides minéraux. Cependant il est fortement attaqué par les acides oxydants. À chaud, il s'oxyde très rapidement, pour former V_2O_5 , VCl_4 ou VN .

Le vanadium fixe facilement H_2 .

► Niobium et Tantale

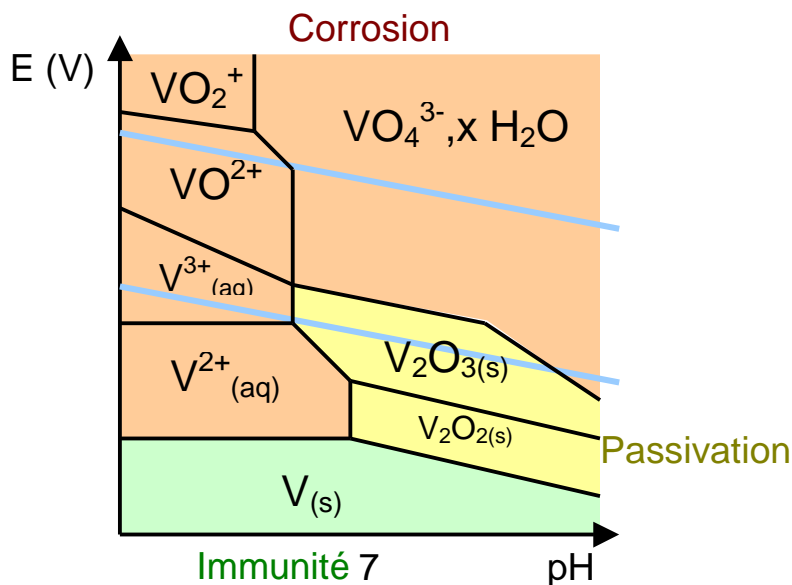
Le Niobium et le Tantale sont bien passivés à température ambiante par Nb_2O_5 et Ta_2O_5 . Ces métaux résistent très bien aux acides (même à l'eau régale), particulièrement le Tantale. Ils résistent assez bien aux solutions basiques froides, mais sont sensibles aux bases fondues.

À chaud, ils s'oxydent très rapidement, car l'oxyde constituant la couche de passivation devient plus volumineux, et il se détache du métal. Ces métaux brûlent dans le dichlore et s'unissent au Soufre.

Petite histoire : L'eau régale ou "eau royale" est un mélange d'acide chlorhydrique (minéral) et d'acide nitrique (oxydant). C'est une des rares solutions qui permet de dissoudre l'or, bien que pris séparément, les deux acides ne peuvent pas le dissoudre.

Pendant la seconde guerre mondiale, **Niels Bohr** ne voulait pas que les Allemands mettent la main sur sa médaille Nobel en or. Il l'a donc dissoute dans de l'eau régale. Les Allemands n'ont alors pas trouvé la médaille, bien cachée tout près d'eux dans une bouteille. À la fin de la guerre, Bohr a récupéré l'or et l'organisme Nobel a restauré sa médaille à partir de l'or d'origine.

2) Diagramme de Pourbaix du Vanadium



D. Composés importants

1) Halogénures

Le seul halogénure de degré d'oxydation +V est VF_5 . C'est un liquide visqueux, sa température de fusion est $19,5^\circ C$. Cependant tous les halogénures de degrés +II, +III et +IV existent.

2) Oxydes

L'oxyde V_2O_5 de degré +V est le plus important. Sa structure est plutôt covalente, il forme des feuilletés. C'est un oxyde stable dans l'atmosphère. On le réduit en VO_2 grâce à SO_2 et en V_2O_3 par H_2 .

C'est un catalyseur important. On s'en sert pour la synthèse de l'acide sulfurique, l'oxydation des alcools et l'hydrogénation des alcènes.

L'oxyde VO_2 a une couleur gris-bleu, et présente une structure-type rutile. C'est un oxyde amphotère. Il entre dans la composition de spinelles mixtes.

L'oxyde V_2O_3 a une couleur noire car il est non-stœchiométrique. Sa structure est de type corindon. C'est aussi un oxyde amphotère.

L'oxyde VO a une couleur noire, il est lui aussi non-stœchiométrique. Sa structure est plutôt ionique, de type NaCl. Cet oxyde est basique.

E. Applications

1) Vanadium

Le Vanadium sert d'élément d'alliage dans les aciers, pour un meilleur fluage et une meilleure résistance à la corrosion. On se sert de l'oxyde V_2O_5 pour catalyser la formation d'acide sulfurique.

2) Niobium

Grâce à ses bonnes propriétés mécaniques et étant très réfractaire, on trouve le Niobium dans de nombreux aciers appelés **ferroniobiums**, en proportions variables :

- _ aciers microalliés (0,05 % Nb)
- _ aciers inoxydables ferritiques (<1 % Nb) pour l'industrie automobile
- _ superalliages (>1 % Nb) pour les industries nucléaire et aéronautique.

Le carbure de Niobium NbC est, comme presque tous les carbures, présent dans les outils de coupe.

On peut noter que beaucoup d'alliages de Niobium avec d'autres métaux de transition (ex : NbZr, NbTi, NbSn, etc) sont **supraconducteurs**. C'est ainsi le principal élément des aimants supraconducteurs dans les accélérateurs de particule et pour les techniques d'IRM et de RMN.

3) Tantale

Le Tantale est un élément d'alliage utilisé pour sa résistance à la corrosion et aux hautes températures (il est très réfractaire).

Cet élément a une excellente biocompatibilité. On l'utilise en chirurgie.

Le carbure de Tantale TaC permet d'améliorer la résistance à la température des outils de coupe.

L'oxyde Ta_2O_5 possède des propriétés diélectriques remarquables. Les condensateurs à oxyde de tantale sont les plus performants.

F. Recyclage

Le Niobium est très dispersé dans les aciers, on ne le récupère pas. Cependant on peut récupérer 12 % de Niobium dans les alliages et superalliages.

Dans les condensateurs à oxyde de Tantale, celui-ci est très dispersé, on ne le récupère pas. Sous forme métallique, on ne recycle que les déchets d'usinage. Par contre on recycle beaucoup le carbure de Tantale.

IV_ Groupe 6 (Cr, Mo, W)

A. Généralités

1) Étymologie

Leur nom est dérivé de :

- ➔ **Chrome** du Grec *χρoμα*, qui signifie "couleur", en effet ses composés sont très colorés
- ➔ **Molybdène** du Grec *μoλιβδος* qui signifie "plomb", car il était souvent confondu avec ce métal
- ➔ **Tungstène** du Suédois *tung* qui veut dire "lourd" et *sten* qui veut dire "pierre" car ce matériau est très dense

2) État naturel

Le Chrome est assez abondant (150 ppm). On l'extrait principalement de chromite.

Le Molybdène est lui assez rare (1,1 ppm). On l'extrait de molybdénite et de powellite.

Le Tungstène est aussi rare (1,5ppm), il provient principalement de wolframite et de scheelite.

3) Isolement

Actuellement, on synthétise le Chrome avec 3 méthodes différentes :

- _ Par électrolyse du ferrochrome (ou chromite), on obtient Cr^{3+}
- _ Par électrolyse de l'acide chromique, on obtient Cr^{6+}
- _ Par **aluminothermie** de Cr_2O_3

Cette réaction dégage une chaleur impressionnante et fait de jolies explosions ! ©



B. Propriétés physiques

On remarque que ces éléments possèdent une **irrégularité de remplissage**, afin de remplir à moitié les orbitales d, sauf le Tungstène, à cause d'effets d'écran dus aux orbitales f.

Ces métaux commencent à présenter une **conductivité moyenne**, au fur-et-à mesure que les orbitales d deviennent remplies, à **l'exception du Chrome** qui, à cause de la stabilisation de ses orbitales à moitié remplies, partage difficilement ses électrons. Ils présentent des **températures de fusion très élevées**, le Tungstène étant le record.

Élément	Cr	Mo	W
Z	24	42	74
r_{atomique} (pm)	127	139	139
$r_{\text{ionique de M}^{6+}}$ (pm)	52	62	68
Électronégativité	1,6	1,8	1,7
T_{fusion} (°C)	1875	2610	3410
Conductivité	12,7	30,8	29,4
Densité ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	7,19	10,2	19,3
Structure cristalline	CC	CC	CC

Le Chrome est un métal brillant et dur. Sa résistance et sa conductivité électrique en fait un très bon élément d'alliage.

Le Molybdène et le Tungstène ont des propriétés similaires puisqu'ils ont des rayons atomiques proches. Ce sont des métaux blanc argent. Ils sont très réfractaires. Ils sont très durs et résistants, même à chaud. Le Tungstène est un métal très dense.

C. Propriétés chimiques

1) Propriétés des métaux

► Chrome métallique

À température ambiante, il résiste à pratiquement toutes les attaques, grâce à sa couche de passivation Cr_2O_3 , qui lui laisse son aspect brillant. Il devient réactif à haute température.

Il possède une excellente résistance à la corrosion grâce à sa couche de passivation. On le retrouve dans beaucoup d'alliages inoxydables. Il est passivé dans des acides oxydants et dans l'eau régale. Par contre, des acides minéraux comme les acides chlorhydrique et sulfurique l'attaquent lentement.

À chaud, il forme de nombreux composés semi-métalliques avec des non-métaux tels que S, Se, N, P, Si, B et C. Il forme aussi de nombreux alliages avec des métaux de transition comme Mn, Fe, Co, Ni ; mais il s'allie aussi avec des métaux vrais comme Al, U etc ...

► Molybdène et Tungstène métalliques

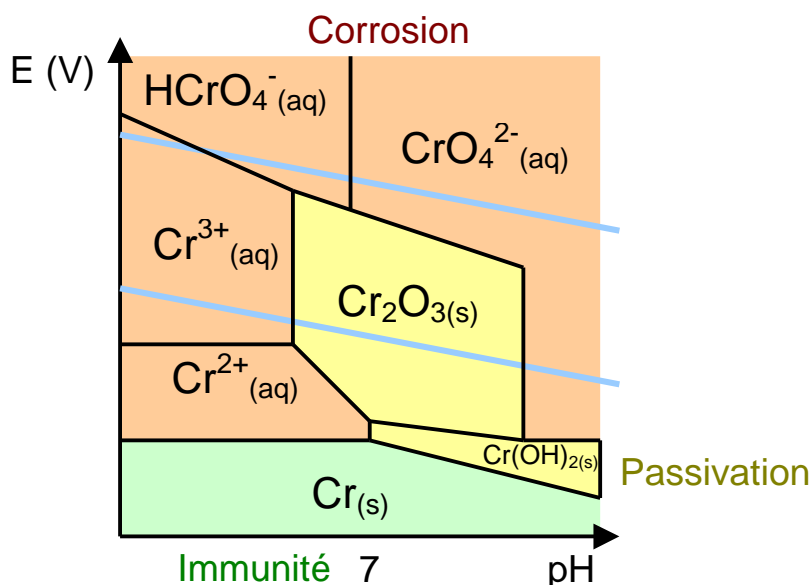
Ces métaux ont peu ou pas d'application car à chaud, il ne résiste pas du tout à l'oxydation. Les oxydes formés sont volatils (MoO_3 et WO_3). On ne peut les utiliser qu'à froid ou sous atmosphère inerte.

2) Chimie en solution aqueuse du Chrome

► Degrés d'oxydation

Degré d'oxydation	Particularités
+VI	<u>Très oxydant</u>
+V	Rare, pas de chimie en solution aqueuse
+IV	Peu important
+III	<u>Le plus stable, chimie importante</u>
+II	<u>Réducteur</u> , dérivés instables à l'air

► Diagramme de Pourbaix



D. Composés importants

1) Halogénures

► Degrés d'oxydation +VI et +V

Uniquement les fluorures CrF_6 et CrF_5 existent. Ces composés sont très instables, ils se décomposent spontanément en oxydes de degrés d'oxydation plus faibles.

► Degré d'oxydation +IV

Le fluorure CrF_4 et chlorure CrCl_4 sont relativement stables. Le bromure CrBr_4 et iodure CrI_4 ne s'obtiennent qu'à l'état vapeur, sous forte pression de dichlore ou dibrome.

► Degrés d'oxydation +III et +II

Les trihalogénures et dihalogénures sont tous solides à température ambiante, ils ont une température de fusion élevée. On les synthétise facilement à partir des corps simples. Les trihalogénures possèdent une structure lamellaire. Ils sont insolubles dans l'eau.

Les dihalogénures présentent tous une structure fortement ionique. En effet le Chrome est moins polarisable car ses orbitales d à moitié remplies sont proches du noyau. Ils ont donc tous des températures de fusion élevées.

Ils sont très solubles dans l'eau et ils s'oxydent rapidement à l'air.

2) Oxydes

Le monoxyde de Chrome CrO n'existe pas.

L'oxyde CrO_3 a une ^{belle} couleur orange. Il est solide à température ambiante, mais fond vers 200°C . Il possède une structure-type ReO_3 .

L'oxyde CrO_2 est un oxyde peu stable qui se décompose autour de 375°C . Il possède une structure-type rutil. Il possède des propriétés magnétiques particulières, qui font qu'on l'utilise dans les bandes magnétiques.

L'oxyde Cr_2O_3 est l'oxyde le plus stable et le plus important. Il forme la couche de passivation et laisse au Chrome son aspect brillant. C'est un oxyde vert de structure-type corindon.

E. Applications

1) Chrome

On l'utilise peu directement sous forme métallique car il est très difficile à travailler en raison de sa dureté.

C'est par contre un très bon élément d'addition. On le retrouve dans divers alliages :

- _ Aciers inoxydables (18% Cr et 10 % Ni)
- _ **Chromel** (80% Ni et 20% Cr) dans les thermocouples Tout va bien ! Nickel Chrome !!!
- _ Superalliages pour l'aéronautique, l'industrie chimie et le nucléaire
- _ Des alliages à base Nickel, appelés **nichromes**, pour mieux résister à la corrosion et être plus réfractaire

On utilise aussi des revêtements de Chrome afin d'utiliser la couche de passivation Cr_2O_3 pour à la fois protéger le matériau et le rendre brillant.

On utilise aussi ses oxydes, particulièrement $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

→ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ est utilisé en tant que colorant textile et pour protéger le bois.

→ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ est utilisé dans la photographie, pour colorer des céramiques et en

pyrotechnie. Booom !!! ☺

→ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ entre dans la fabrication des bandes magnétiques des cassettes audio et vidéo. Il sert aussi d'agent oxydant en chimie organique.

2) Molybdène

Le Molybdène est un élément d'alliage dans certains aciers spéciaux. Il sert aussi de catalyseur dans le raffinage des hydrocarbures.

On l'utilise dans l'élaboration de certains métaux comme le Cuivre ou le Magnésium, car il ne forme pas d'alliage avec ceux-ci.

MoS_2 est utilisé comme lubrifiant, à cause de sa structure lamellaire.

3) Tungstène

Depuis 1908, on l'utilise dans les lampes à filaments. C'est le métal le plus adapté car il possède la température de fusion la plus élevée.

Le carbure de Tungstène WC est très dur et très stable. Il est utilisé dans les outils de coupe et de forage.

F. Recyclage

Le traitement de la molybdénite requiert le traitement des rejets en SO_2 . Pour le Tungstène, 1/3 de la production provient de Tungstène recyclé. Ce métal lourd est toxique.

V_ Groupe 7 (Mn, Tc, Re)

A. Généralités

1) Étymologie

Leur nom est dérivé de :

- ➔ **Manganèse** du Latin *magnesia nigri*, qui est la magnésie noire, un minerais de Magnésium
- ➔ **Technétium** du Grec *τεχνηθος* qui signifie "artificiel", c'est le premier élément fabriqué artificiellement
- ➔ **Rhénium** du Latin *Rhenus* qui veut dire le Rhin, en hommage aux chercheurs Allemands qui l'ont extrait

2) État naturel

Le Manganèse est assez abondant (100 ppm). C'est le troisième métal de transition le plus abondant de la croûte Terrestre. On le trouve dans de nombreux minerais dont la pyrolusite mais le gisement le plus important se trouve au fond de la mer, dans de petits squelettes animaux.

Le Technétium n'existe pas à l'état naturel. Pendant longtemps on ne l'avait pas observé, et la case du tableau périodique était vide jusqu'à ce qu'on l'observe pour la première fois dans un accélérateur de particules. Aujourd'hui, il est produit en continu dans les réacteurs nucléaires.

Le Rhénium est l'élément le plus rare sur Terre. C'est le dernier élément que l'on a pu isolé. On le trouve très dispersé.

3) Isolement

► Manganèse

Le Manganèse métallique peut être obtenu par aluminothermie de ses oxydes ou par électrolyse de son sulfate.

Cependant on utilise souvent ce métal dans des alliages de Fer et de Carbone, appelés **ferromanganèses**. On préfère donc produire directement l'alliage à partir des oxydes de Fer et de Manganèse, le Carbone provenant de la coke.

Plus de 90 % du Manganèse est produit sous forme de ferromanganèse. Le ferromanganèse carburé est l'alliage le plus fabriqué.

La métallurgie du ferromanganèse ressemble à celle de la fonte ; on l'effectue dans un **haut fourneau** ou dans un four à arc électrique.

► Rhénium

Le Rhénium est extrait à partir des solutions de lavage des gaz de grillage de la molybdénite. On sépare ensuite le Molybdène et le Rhénium en solution par résine échangeuse d'ions, par solvatation ou par précipitation.

B. Propriétés physiques

Ces éléments présentent des couches d et s de valence à moitié remplies. Ce phénomène est stabilisant. Ainsi les atomes partagent plus difficilement leurs électrons au sein du métal, expliquant leur faible conductivité.

De plus, les orbitales se rapprochent anormalement du noyau, leur rayon atomique est donc plus faible. Le Technétium est un élément radioactif de faible demi-vie, qui se décompose par **conversion interne**.

Élément	Mn	Tc	Re
Z	25	43	75
r _{atomique} (pm)	126	136	137
r _{ionique} (pm)	80 (M ²⁺)		63 (M ⁴⁺)
Électronégativité	1,5	1,9	1,9
T _{fusion} (°C)	1245	2200	3180
Conductivité	8,7		8,3
Densité (g.cm ⁻³)	7,43	11,5	21
Structure cristalline	4 structures	HC	HC

Le Manganèse possédant des liaisons métalliques assez faibles, sa température de fusion est assez basse. En fonction de la température, le Manganèse possède une forme cristalline différente.

Le Manganèse a de mauvaises propriétés mécaniques ; il est dur et cassant. C'est pourquoi on l'utilise plutôt comme élément d'alliage

Le Rhénium présente lui une température de fusion élevée, il est très réfractaire grâce aux orbitales f jouant un rôle dans la liaison métallique.

C. Propriétés chimiques

1) Propriétés des métaux

► Manganèse

Le Manganèse métallique est réducteur. Il est lentement attaqué par l'eau, et rapidement par l'oxygène. Il est très réactif à haute température.

En tant qu'élément d'alliage dans un acier, c'est un bon désoxydant et désulfurant. De plus il permet d'augmenter la dureté des aciers.

► Technétium et Rhénium

Leurs propriétés chimiques sont proches, à cause de leur rayon atomique proche. Ils ont les mêmes valences prédominantes qui sont +IV et +VII.

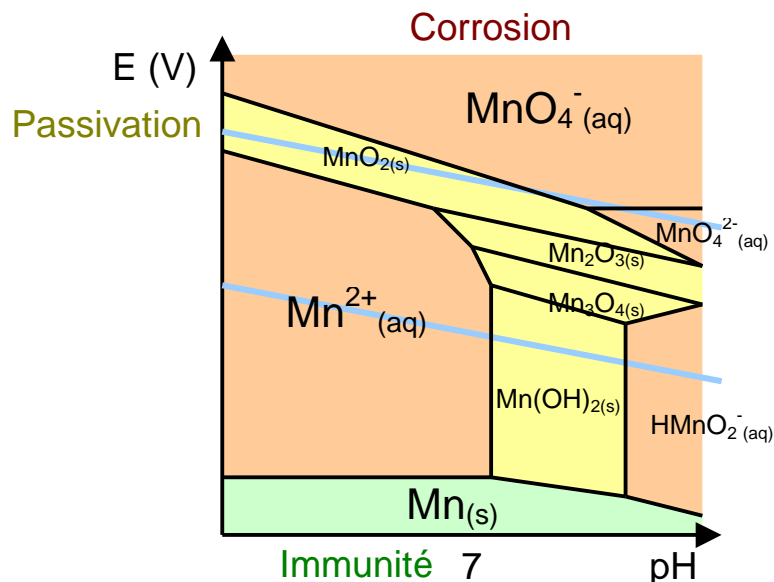
2) Chimie en solution du Manganèse

► Degrés d'oxydation

Le Manganèse possède une chimie très riche, avec un grand nombre de degrés d'oxydation possibles.

Degré d'oxydation	Particularités
+VII	<u>L'espèce la plus courante</u> est MnO_4^-
+VI	Plutôt en milieu basique, avec MnO_4^{2-}
+V	Rare
+IV	Chimie limitée à MnO_2 , MnF_4 et $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$
+III	Seulement en <u>milieu très acide</u> , peu de chimie en solution aqueuse
+II	Degré <u>stable en milieu acide et basique</u>

► Diagramme de Pourbaix



Ainsi on observe que Mn^{2+} est un composé très important en chimie aqueuse, tandis que Mn^{3+} n'existe pas. On observe aussi que Mn^0 est un réducteur fort et MnO_4^- est un oxydant fort.

MnO_4^- peut être conservé en solution aqueuse. Pourtant le diagramme nous dit qu'il devrait oxyder l'eau. En fait cette réaction est cinétiquement très lente. C'est pourquoi cette espèce est très utilisée en chimie aqueuse.

D. Composés importants

1) Halogénures

► Degrés d'oxydation +VII, +VI et + V

À ces degrés d'oxydation, le Manganèse ne forme pas d'halogénures. L'ion Mn étant très petit, il se lie difficilement aux halogènes.

Quelques composés du Rhénium existent à ces degrés d'oxydation : les fluorures et l'hexachlorure de Rhénium.

► Degrés d'oxydation +IV et +III

Le seul tetrahalogénure est MnF_4 . Il se décompose lentement en MnF_3 . Cette espèce formée est stable ; elle a une couleur pourpre.

$MnCl_3$ existe aussi, mais il se décompose à partir de $-10^\circ C$...

► Degré d'oxydation +II

C'est le degré le plus important du Manganèse, ainsi tous les halogénures existent. Ils sont tous solides à température ambiante et possèdent une couleur rose.

Ils possèdent tous une structure lamellaire (caractère iono-covalent), sauf MnF_2 qui possède une structure tridimensionnelle (caractère ionique).

2) Oxydes

L'oxyde Mn_2O_7 est l'anhydride de l'acide fort $HMnO_4$. C'est un liquide explosif. Muhahahahaha !! Petit bonus pour le fun : http://webtv.unine.ch/Chimie/GSF/Chimie_generale1/Bonbon_Fulminant_low.wmv

L'oxyde MnO_2 possède plusieurs formes cristallines dont deux sont importantes. Le β - MnO_2 ou **pyrolusite** est l'oxyde naturel, qui a une structure-type rutile. Le γ - MnO_2 est préparé par oxydation de Mn^{2+} à basse température. Sa structure est désordonnée. C'est la seule forme utile pour les piles salines.

Ces oxydes sont non-stœchiométriques. Ils ne sont pas solubles dans l'eau.

Mn_2O_3 s'obtient par décomposition thermique de MnO_2 à $800^\circ C$. La forme cristalline γ - Mn_2O_3 est un spinelle déficitaire.

On peut obtenir l'oxyde Mn_3O_4 à partir de tous les autres oxydes, par décomposition à $1000^\circ C$.

L'oxyde MnO est le plus important. Il possède une structure-type NaCl (structure ionique). C'est un oxyde vert lorsqu'il est stœchiométrique. On l'obtient par dissociation thermique de tous les autres oxydes. Il possède des propriétés magnétiques.

On retrouve cet oxyde dans la fabrication des aciers car il est insoluble dans le Fer liquide. On peut ainsi désoxyder le Fer : $FeO + Mn \rightarrow MnO + Fe$.

E. Applications

1) Rhénium

On utilise le Rhénium dans la joaillerie, associé au Platine. On l'utilise aussi pour fabriquer des thermocouples de Platine et de Rhénium, pour les hautes températures. Le Rhénium peut aussi servir de catalyseur dans l'industrie pétrolière.

C'est un élément d'alliage des superalliages, grâce à sa grande résistance aux températures élevées et à la corrosion.

2) Technétium

Le Technétium est utilisé comme radio-isotope en médecine. En effet il a une faible durée de vie, et il se désintègre par conversion interne. Il n'y a donc pas d'émission de rayon β^- , ce radio-isotope est ainsi très peu dangereux.

3) Manganèse

► Métal

Le Manganèse est un élément d'alliage important. On l'utilise dans les aciers pour ses propriétés désoxydantes et désulfurantes.

Il sert à former le **Manganin** (84 % de Cu, 12 % de Mn et 4 % de Ni) qui est un métal possédant une résistivité électrique fortement dépendante de la pression, pour fabriquer des jauges de pression, et fortement indépendante de la température.

Cette dernière propriété est très importante en électronique, pour obtenir des résistances de précision quelle que soit la température.

► Composés

Le Manganèse est un oligo-élément important pour les organismes vivants. Il intervient sous forme de complexes +II et +IV dans des processus enzymatiques.

Le sel KMnO_4 est un oxydant puissant, stable en milieu aqueux. On l'utilise en pharmacie et dans de nombreux autres domaines. Ou quand on s'ennuie ...

MnO_2 peut être utilisé dans des piles salines (ou **pile Leclanché**), ancêtres des piles alcalines. On obtenait ainsi une fem de 1,5 V. Deux réactions s'effectuent dans ce type de pile :

_ Oxydation anodique : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$

_ Réduction cathodique : $2 \text{MnO}_2 + 2 e^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{MnO}(\text{OH}) + 2 \text{OH}^-$

F. Environnement

► Pourquoi rapporter les piles usagées ?

Les matières premières peuvent être en partie récupérées dans les piles usagées. De plus, certains matériaux lourds et des solutions acides sont dangereux pour la santé et sont polluants. Il est donc important de recycler les piles.

► Métallurgie de la molybdénite

Le plus gros inconvénient de sa métallurgie est le rejet de SO_2 lors de son grillage. On réduit alors au maximum ce rejet en intervenant tout au long du processus et en utilisant des techniques permettant de diminuer le volume rejeté.

VI Groupes 8, 9 et 10 (Fe, Ru, Os ; Co, Rh, Ir ; Ni, Pd, Pt)



A. Généralités

1) Étymologie

Leur nom est dérivé de :

- ➔ **Fer** du Latin *ferrum*, d'origine Arabe
- ➔ **Ruthénium** du Latin *Ruthenia* qui veut dire Russie, car c'est là qu'on a découvert ce métal
- ➔ **Osmium** du Grec *οσμε* qui signifie "odeur", la dissolution du platine dans l'eau régale donne lieu à un dégagement d'oxyde d'Osmium à odeur très forte

- ➔ **Cobalt** de l'Allemand *kobold*, le nom d'un lutin malfaisant habitant les mines
- ➔ **Rhodium** du Grec *ροδορι* qui signifie "rose", la couleur des sels de cet élément
- ➔ **Iridium** du Grec *Υρις* qui veut dire Iris, une messagère ailée portant un arc-en-ciel en écharpe dans la mythologie Grecque, rappelant les couleurs irisées des sels de cet élément.

- ➔ **Nickel** de l'Allemand *kupfernickel* qui veut dire "cuivre diabolique", car son minerai ressemble à un minerai de Cuivre
- ➔ **Palladium** du Grec *Παλλας* qui veut dire Pallas, le surnom d'Athéna
- ➔ **Platine** de l'Espagnol *platina* qui signifie "petit argent", cet élément ressemble à l'argent et il était déjà considéré comme un métal précieux

2) État naturel

On trouve le platine presque toujours associé aux **platinoïdes** : le Ruthénium, le Rhodium, le Palladium, l'Osmium et l'Iridium. Comme ils possèdent des propriétés physiques et chimiques proches, ils sont traités ensemble.

Le Fer est très abondant (62 000 ppm) sur Terre. C'est le quatrième élément le plus abondant, et le plus abondant des métaux de transition. Le noyau de la planète contiendrait beaucoup de Fer. Mercure serait constituée de 75 % de Fer.

Le Fer est le métal de transition le plus utilisé. Il forme 90 % de la masse de tous les alliages métalliques.

Les principaux minerais sont l'**hématite** (Fe_2O_3), la **magnétite** (Fe_3O_4) et la **wustite** (FeO). La **pyrite** (FeS_2) est très abondante, mais peu utilisée car elle est très difficile à désulfurer.



Le Cobalt est peu abondant (30 ppm). Il est très dispersé, dans plus de 200 minerais. C'est souvent un sous-produit de la métallurgie du Plomb, du Cuivre ou du Nickel.

Le Nickel est moyennement abondant (180 ppm), on le trouve dans la garniériste ou la limonite nickélique.

3) Triade du Fer

Les métaux Fer, Cobalt, Nickel sont semblables entre eux. On les appelle la **triade du Fer**. Ils s'allient avec le Titane, Vanadium, Chrome et Manganèse. Ils sont tous **ferromagnétiques**.

Leur chimie diffère des autres métaux de transition. Leur degré d'oxydation le plus stable est +II, alors que jusqu'au Chrome c'était +III.

Le Fer

A. Propriétés physiques

Le Fer ne présente pas d'irrégularités au niveau du remplissage électronique. On commence à remplir les couches d, qui deviennent de plus en plus des couches de cœur, expliquant pourquoi les degrés d'oxydation diminuent.

Élément	Fe
Z	26
r _{atomique} (pm)	126
r _{ionique} (pm)	76 (M ²⁺) 64 (M ³⁺)
Électronégativité	1,8
T _{fusion} (°C)	1536
Conductivité	16,2
Densité (g.cm ⁻³)	7,86
Structure cristalline	α -Fe CC (T<906°C) β -Fe CFC (906°C<T<1401°C) γ -Fe CC (T>1401°C)

Les propriétés mécaniques du Fer dépendent de sa pureté. À l'état pur, c'est un métal mou, oxydable, très rarement utilisé. Par contre il peut former de très nombreux alliages avec d'autres éléments présents en faible quantité, pour former des aciers et des fontes par exemple.

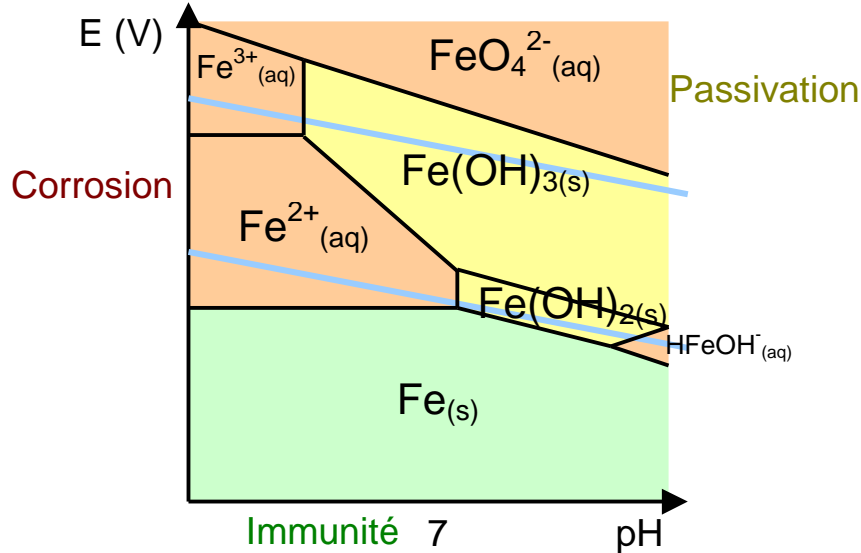
B. Propriétés chimiques

1) Propriétés du métal

Le Fer est pyrophorique à l'état divisé. À l'état massif, il est moins réactif, mais il se corrodé lentement à l'air, on dit qu'il **rouille**. C'est un des problèmes majeurs du Fer. On peut le protéger par une couche de résine ou de peinture, grâce à des inhibiteurs ou en l'alliant avec des métaux passivants tels que le Nickel ou le Chrome.

Le Fer est oxydé en **ion ferreux** (Fe²⁺) par des acides minéraux dilués comme l'acide chlorhydrique et sulfurique. Il est oxydé en **ion ferrique** (Fe³⁺) par des acides oxydants dilués comme l'acide nitrique, mais il se passive dans des acides oxydants concentrés.

2) Diagramme de Pourbaix



C. Composés importants

► Sels

On trouve l'ion ferrique Fe^{3+} associé à des anions qui ne le réduisent pas comme des nitrates et des sulfates.

L'ion ferreux Fe^{2+} est retrouvé dans des sulfates, des perchlorates ou dans le **sel de Mohr**.

► Sulfures

Le sulfure de Fer le plus important est la **pyrite** FeS_2 , qui présente une structure semblable à $NaCl$.

► Halogénures

Tous les halogénures de Fer sont ioniques. On trouve des trihalogénures seulement avec le Fluor et le Chlore. Ces composés se décomposent à chaud. $FeCl_3$ possède une structure en feuillets.

Tous les dihalogénures de Fer existent.

► Oxydes

L'**hématite** $\alpha-Fe_2O_3$ existe à l'état naturel. Elle possède une structure-type corindon. C'est un oxyde acide, faiblement ferromagnétique.

$\gamma-Fe_2O_3$ n'existe pas dans la nature. On l'obtient par oxydation de Fe_3O_4 à basse température. Il possède une structure spinelle. C'est un composé ferromagnétique fort, comme la magnétite.

La **magnétite** Fe_3O_4 est un oxyde noir (non-stœchiométrique), de structure spinelle inverse. Ce composé est ferromagnétique.

La **wustite** FeO est un oxyde noir (non-stœchiométrique), de structure-type NaCl. Cet oxyde est basique, et antiferromagnétique.

On remarque que la structure **spinelle** est souvent associée à des composés possédant des propriétés magnétiques particulières.

D. Métallurgie

On appelle aussi la métallurgie du Fer, la **sidérurgie**.

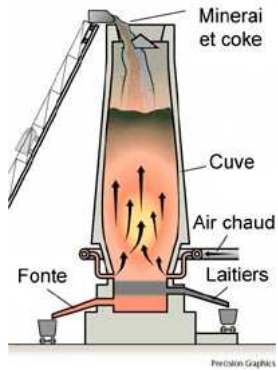
1) Four à arc électrique

À partir de pièces métalliques ou de ferraille triée et préparée, on prépare de l'acier liquide dans un **four à arc électrique**, qui permet de les fondre. On sélectionne la matière première à enfourner



en fonction de la qualité de l'acier que l'on veut préparer, notamment du point de vue des impuretés qu'elles pourraient contenir.

Les ferrailles proviennent d'emballages, de machines démontées ou de chutes récupérées dans des usines de sidérurgie. Elles doivent contenir au moins 92 % de Fer.



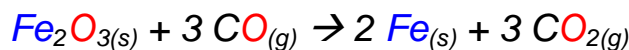
2) Haut fourneau

À partir de minerais de Fer, notamment l'hématite Fe_2O_3 , on fabrique de la fonte dans des **hauts fourneaux**. Le Carbone provient de la **coke**. À l'intérieur de la cuve, les oxydes de Fer sont réduits par un agent réducteur, le monoxyde de Carbone. Attention à ne pas prendre de la Diet Coke ...

L'agent réducteur provient de la coke, présente en excès. Elle consomme la totalité de l'oxygène disponible, ainsi que le dioxyde de Carbone produit par la réduction. Il s'obtient par la **réaction de Boudouart**



Ces réactions sont fortement endothermiques, la chaleur du haut fourneau n'a pas besoin d'être entretenue (on doit même le refroidir). Ainsi on réduit le minerai de Fer en Fer métallique :



Le métal récupéré est sous forme de **fonte**, c'est-à-dire qu'il contient du Carbone à 4%. Elle est recouverte par les **laitiers**, qui absorbent la **gangue** (partie non voulue du minerai, principalement de la silice et de l'alumine) et purifient légèrement la fonte sous-jacente. On utilise ces laitiers dans la construction.

On peut ensuite élaborer la fonte en **acier**, c'est-à-dire changer sa composition, pour en faire un alliage contenant 1 à 2 % de Carbone avec d'autres métaux alliés.



Fonte

E. Applications

Les fontes et les aciers constituent les métaux les plus utilisés pour à peu près toutes les utilisations.

1) Fonte et aciers

Les fontes sont des alliages de Fer contenant au moins 1,7 % de Carbone. Lorsque le Carbone constitue 4,3 % de l'alliage, on obtient une fonte dont le point de fusion est assez bas (400°C) . Cela permet de mouler plus facilement des pièces compliquées.

Ainsi en fonction de la teneur en Carbone et d'autres constituants, on produit différentes fontes :

- ➔ **Fonte blanche** : à base de carbure de Fer, obtenue par refroidissement rapide, elle présente une bonne résistance à l'usure et à l'abrasion.
- ➔ **Fonte grise ou fonte à graphite lamellaire** : à base de carbone sous forme de lamelles de graphite obtenue par refroidissement lent, ce sont d'excellents amortisseurs des vibrations mécaniques et sonores
- ➔ **Fonte malléable** : fonte blanche ayant subi un long traitement à chaud. Elle résiste plus à la traction.

10 000 tonnes d'acier



- ➔ **Fonte à graphite sphéroïdal** : on ajoute du magnésium pour convertir la structure du graphite, qui augmente la cohésion pour une excellente résistance à la traction

2) Aciers

Il existe des aciers à teneur très faible en Carbone, appelés **aciers doux**. Ces aciers sont assez mous et sont faciles à souder. Cependant, la majorité des aciers contiennent plus de Carbone et sont presque toujours alliés.

Le plus fréquemment, on *ajoute du Nickel ou du Chrome*, pour respectivement augmenter sa ductilité et augmenter sa résistance à la corrosion. D'autres métaux de transition peuvent être alliés, et quelques fois d'autres éléments pour des applications particulières.

Les **aciers inoxydables** contiennent *au moins 10,5 % de Chrome*. Leur résistance à l'oxydation est due à la formation d'une couche invisible et adhérente d'oxyde riche en Chrome.

3) Biochimie

Dans les systèmes biologiques, le Fer joue un rôle vital. Chez les végétaux, il intervient dans les complexes Fer - Soufre des chaînes de transport des électrons, permettant de créer de l'énergie biologique (ATP) à partir d'énergie Solaire (photons).

Chez les animaux, il permet de lier l'oxygène dans les hèmes des hémoglobines, pour fournir là encore de l'énergie.

Le Cobalt

A. Propriétés physiques

Le Cobalt ne présente pas d'irrégularités au niveau du remplissage électronique. Les couches d deviennent de plus en plus des couches de cœur, les degrés d'oxydation diminuent, alors que la conductivité augmente.

Élément	Co
Z	27
r _{atomique} (pm)	125
r _{ionique} (pm)	63 (M ²⁺)
Électronégativité	1,8
T _{fusion} (°C)	1495
Conductivité	26
Densité (g.cm ⁻³)	8,9
Structure cristalline	α-Co HC (T<497°C) β-Co CFC (497°C<T<1495°C)

Cet élément a une température de fusion proche de celle du Fer. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du Fer, mais le Cobalt est plus dur et plus conducteur.

B. Propriétés chimiques

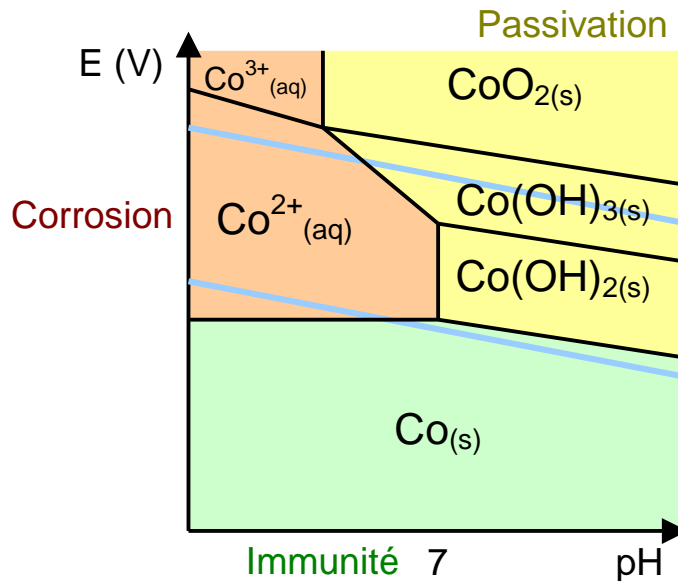
1) Métal

Le Cobalt est un peu moins réactif que le Fer. Il est passivé à l'air libre, cependant, il s'oxyde à chaud.

Il est lentement corrodé par des acides minéraux et oxydants. Cependant il est passivé par les acides oxydants concentrés. Il présente donc une meilleure résistance à la corrosion que le Fer, mais moins que le Nickel. Il résiste bien aux milieux basiques.

On peut facilement le carburer, avec C_{graphite} , CO ou encore CH_4 , on l'utilisera donc dans des outils de coupe bon marché.

2) Diagramme de Pourbaix



C. Composés importants

► Halogénures

Le seul trihalogénure de Cobalt est CoF_3 , mais il est peu stable et se décompose à $300^\circ C$ en CoF_2 . On l'obtient par réaction directe entre les corps simples.

Tous les dihalogénures de Cobalt existent. On les obtient par réaction directe avec les corps simples, sauf le difluorure qui s'obtient à partir du trifluorure. Ce dernier a une structure-type rutile.

► Oxydes

Co_2O_3 ne peut pas être obtenu sous une forme bien définie, contrairement au Fer.

Co_3O_4 est un oxyde à valence mixte (degrés +II et +III). Il possède une structure spinelle directe. C'est un composé paramagnétique.

CoO est l'oxyde le plus stable des oxydes de Cobalt. Il a une couleur noire (non-stœchiométrique, et sa structure est de structure-type NaCl. Il est antiferromagnétique.

Cet oxyde est souvent mélangé à d'autres oxydes pour obtenir des pigments, utilisés dans la peinture ou les céramiques.

On remarque que les oxydes de Cobalt ont souvent des propriétés magnétiques, on trouve donc des applications dans ce domaine.

E. Applications

Ce métal a d'excellentes propriétés catalytiques dans la synthèse des hydrocarbures, c'est une des principales applications de ce métal.

On l'utilise comme élément d'alliage dans les aciers, car il permet de les rendre plus durs, et d'augmenter leurs propriétés réfractaires. On peut aussi former le **kovar**, un des rares alliages que l'on peut souder avec du verre.

On forme aussi des alliages très durs et très résistants à la corrosion, composés de Cobalt (pour la dureté), de Chrome (pour la passivation) et de Titane (pour le caractère réfractaire et les propriétés mécaniques).

Le Cobalt est aussi présent dans une large gamme d'alliages magnétiques, comme les aimants SmCo_5 et **AlNiCo**.

Le Nickel

A. Propriétés physiques

Le Nickel ne présente pas d'irrégularités au niveau du remplissage électronique.

Élément	Ni
Z	28
r_{atomique} (pm)	124
r_{ionique} (pm)	78 (M^{2+})
Électronégativité	1,8
T_{fusion} (°C)	1453
Conductivité	23,5
Densité (g.cm^{-3})	8,9
Structure cristalline	CFC

Le Nickel possède d'excellentes propriétés mécaniques : bonne plasticité, bonne résistance aux contraintes métalliques, mises en forme faciles ... C'est un métal ferromagnétique. Il a de bonnes propriétés conductrices.

C'est un très bon élément d'alliage, grâce aux excellentes propriétés qu'il apporte. De plus, sa seule forme cristalline est proche du γ -Fe et du β -Co, il s'allie facilement à ces métaux.

B. Propriétés chimiques

1) Métal

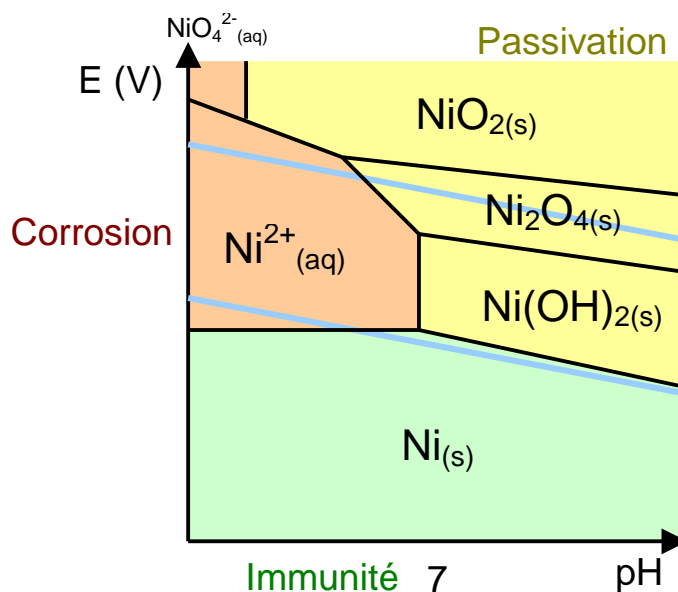
Le Nickel est beaucoup moins réactif que le Fer. Il est quasiment inactif à l'état massif. À chaud, il ternit à l'air, mais il s'oxyde difficilement. On retient que c'est un métal qui possède une **excellente résistance chimique**.

Il résiste très bien à la corrosion dans les acides. Il est lentement attaqué par des acides oxydants, mais il est passivé dans un milieu acide concentré. Il présente une résistance remarquables aux bases fondues, on l'utilise naturellement dans des creusets chimiques.

C'est aussi un bon stockeur d'hydrogène.

On peut remarquer que le Nickel est très facilement déposé par dépôt électrolytique. En effet, il se dépose uniformément sur toutes les surfaces à recouvrir, quelque soit la complexité, et on peut choisir avec précision l'épaisseur de cette couche. Il est donc très utilisé pour les revêtements.

2) Diagramme de Pourbaix



C. Composés importants

► Halogénures

Aucun trihalogénure de Nickel n'existe.

Tous les dihalogénures de Nickel existent. On les obtient par réaction directe avec les corps simples. Ils se subliment tous sans fondre.

► Oxydes

NiO est un oxyde noir (non-stœchiométrique). Il possède une structure-type NaCl (ionique). On le réduit facilement en métal à basse température par catalyse. ne peut pas être obtenu sous une forme bien définie, contrairement au Fer. C'est un oxyde basique, antiferromagnétique. Il peut former des oxydes mixtes de structure spinelle comme $NiFe_2O_4$ et $NiAl_2O_4$.

E. Applications

Le Nickel métallique est utilisé dans les accumulateurs Nickel-Cadmium et Nickel-métal-hydrure. Il sert aussi de catalyseur dans certaines réactions organiques.

On l'utilise dans l'industrie chimique comme revêtement pour son excellente résistance aux produits chimiques, notamment dans la manipulation de bases fondues.

C'est très souvent un élément d'alliage présent dans les aciers. En fonction de la quantité de Nickel, l'alliage aura des propriétés différentes :

– **9 % de Ni** : aciers possédant de bonnes propriétés mécaniques, pour la construction

– **26 % de Ni** : aciers inoxydables

– **36 % de Ni** : **Invar**, métal de soudure verre-métal

- _ 78 % : **Permalloy**, métal de blindage magnétique (brouillage) pour protéger des circuits électroniques
- _ **Ni + Cr** : **aciers inoxydables alimentaires**

On produit aussi des alliages à base Nickel, très réfractaires (avec du Titane et du Chrome) ou des alliages Ni-Al pour l'aviation en raison de la légèreté.

- Avec le Cuivre, on fabrique de nombreuses solutions solides différentes :
- le **cupronickel**, présent dans les pièces Européennes
 - le **constantan**, qui possèdent une résistance indépendantes de la température, on l'utilise dans des thermocouples ou des circuits électroniques
 - le **monel**, qui possède une bonne résistance aux milieux corrosifs
 - le **mailechorts**, alliage de Cuivre, Nickel et Zinc

On peut aussi retenir que beaucoup de personnes sont allergiques au Nickel, sans pour autant qu'on en connaisse les raisons. Les immunoglobulines ont souvent tendance à se lier aux métaux dans le sang.

Voies d'applications : liaison de ce métal sur des cellules ou protéines à éliminer (tumeurs, problèmes physiologiques)

Les platinoïdes (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt)

A. Propriétés physiques

Ces éléments possèdent tous des irrégularités au niveau du remplissage électronique. On retient que le Rhodium et le Ruthénium possèdent un électron dans leur orbitale s tandis que l'Osmium et l'Iridium ont deux électrons dans leur orbitale s.

Le Palladium et le Platine possèdent leur couche d remplie et aucun électron dans la couche s. Ceci explique en partie pourquoi ils sont chimiquement très stables. Les couches d remplies sont stabilisantes, elles deviennent orbitales de cœur, tandis que la couche s ne peut partager aucun électron.

Élément	Ru	Rh	Pd
Z	44	45	46
Configuration électronique	[Kr]4d ⁷ 5s ¹	[Kr]4d ⁸ 5s ¹	[Kr]4d ¹⁰ 5s ⁰
r _{atomique} (pm)	134	134	137
r _{ionique} (pm)	65 (M ⁴⁺)	86 (M ²⁺)	50
Électronégativité	2,2	2,2	2,2
T _{fusion} (°C)	2500	1966	1552
Conductivité	16,2	35,7	15,1
Densité (g.cm ⁻³)	12,2	12,4	12
Structure cristalline	HC	CFC	CFC

Élément	Os	Ir	Pt
Z	76	77	78
Configuration électronique	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ⁰
r _{atomique} (pm)	135	136	138
r _{ionique} (pm)	67 (M ⁴⁺)	66 (M ⁴⁺)	52
Électronégativité	2,2	2,2	2,2
T _{fusion} (°C)	2700	2454	1769
Conductivité	17,9	30,7	15,4
Densité (g.cm ⁻³)	22,6	22,5	21,4
Structure cristalline	HC	CFC	CC

Les propriétés mécaniques sont très différentes entre ces métaux ; le Ruthénium, l'Iridium et l'Osmium sont durs, fragiles et réfractaires. On retient que l'Osmium est très réfractaire. Le Rhodium est lui dur et fragile. Le Palladium et le Platine son ductiles et encore réfractaires.

L'Iridium a la particularité d'être le métal le plus dur, le plus inaltérable et le plus rare de tous les métaux.

B. Propriétés chimiques

Ces métaux sont peu réactifs. On parle de **métaux nobles**.

1) Ruthénium et Osmium

Ces deux métaux sont peu affectés par les acides, même l'eau régale. On peut les brûler sous forme de poudre en présence de dioxygène pour former des oxydes de degré d'oxydation +VIII, très volatils et très toxiques.

2) Rhodium

Ce métal n'est pas attaqué par les acides, même l'eau régale. Il forme généralement des composés de degré d'oxydation +III.

3) Iridium

L'Iridium ne peut être attaqué que par le difluor et le dichlore à chaud. On peut former l'oxyde d'Iridium en le chauffant sous forme de poudre, mais celui-ci se dissocie spontanément pour reformer le métal.

4) Palladium

C'est un métal chimiquement inerte, même pour l'eau régale. Il a la particularité d'absorber en grandes quantités le dihydrogène. En augmentant la température on libère facilement le gaz.

5) Platine

La Platine peut être dissout dans l'eau régale, c'est donc le platinoïde le plus facile à séparer. Il peut former de nombreux composés de degré d'oxydation +II.

Ce métal présente des propriétés physico-chimiques très vastes, car il combine d'excellentes propriétés mécaniques, une excellente résistance chimique, un point de fusion élevé, une malléabilité élevée et une bonne activité catalytique.

Il résiste très bien aux chocs thermiques. Il résiste à l'oxydation, et à la corrosion à toutes températures.

C. Applications

Les platinoïdes servent en général d'éléments d'alliage pour le Platine.

▶ Ruthénium

On l'utilise en orfèvrerie, mais aussi comme durcisseur pour des contacts électriques soumis à des conditions sévères.

▶ Osmium

On l'utilise très peu tel quel. On l'allie plutôt avec le Platine pour faire des contacts électriques.

▶ Rhodium

On fabrique des revêtements à grand pouvoir réflecteur en Rhodium. On fait aussi des creusets d'alliage de Platine et de Rhodium, pour leur dureté, leur résistance chimique et leur point de fusion élevé. On en fait aussi des thermocouples, principalement à cause de leur point de fusion.

▶ Iridium

On l'allie au Platine pour faire des pointes de stylo ou des creusets spéciaux.

▶ Palladium

On l'allie avec l'Or pour le décolorer, chez les En culés et Bourges de dentistes entre autres. Il sert aussi de catalyseur dans l'industrie pétrolière.

▶ Platine

Le Platine possède lui beaucoup d'applications. Il sert de catalyseur à de nombreuses réactions. On en fait des alliages avec les platinoïdes pour leur dureté, leur résistance chimique et leur propriété réfractaire. On l'utilise aussi comme électrode pour les milieux fondus.

Aussi depuis plus de dix ans, on utilise spécifiquement le Palladium, le Platine et le Rhodium afin de catalyser la combustion complète des gaz d'échappement, pour transformer les molécules toxiques en molécules neutres.

On utilise largement les complexes de platine en cancérologie, en tant qu'**antinéoplasique**, c'est-à-dire qu'il tue les cellules cancéreuses.

VII_ Groupe 11 (Cu, Ag, Au)

A. Généralités

1) Étymologie

Leur nom est dérivé de :

- ➔ **Cuivre** du Latin *Cuprum*, qui signifie Chypre ou encore l'île aux Cyprès, parce que le minerai provenait de cette île. On utilisait abondamment ce métal entre -5000 et -2000 ans.
- ➔ **Argent** du Latin *argentum*, provenant du sanscrit *argunas* qui signifie "éclat" ; ce métal est connu depuis très longtemps
- ➔ **Or** du Latin *Aurum*, qui explique son symbole, il vient du sanscrit *hari* qui veut dire "jaune". Aurore était la déesse toujours amoureuse qui verse la rosée sur Terre.

2) État naturel

Le Cuivre est moyennement abondant (68 ppm). On le trouve parfois à l'état natif, mais il est souvent en minerais sulfuré (80%) et oxydé (15%).

L'Argent est un métal rare (0,1 ppm). On l'extrait principalement de l'argentite.

L'Or est très rare (0,005 ppm), deux fois plus que le Platine. On le trouve très diffus à l'état natif (sous forme de pépites).

3) Isolement

On remarque que ces métaux ont tous des minerais de Soufre, on les traite par grillage. L'Or est par contre à l'état natif, on n'effectue qu'un traitement physique pour le récupérer.

B. Propriétés physiques

Ces éléments présentent une anomalie du remplissage électronique. Leur couche d est remplie, et leur couche s contient un électron. Ils forment donc difficilement des liaisons, mais peuvent tout de même former une liaison métallique forte, expliquant leur conductivité très élevée, à la fois électrique et thermique.

Élément	Cu	Ag	Au
Z	29	47	79
r _{atomique} (pm)	128	144	144
r _{ionique} de M ⁶⁺ (pm)	69 (M ²⁺)	126 (M ⁺)	137 (M ⁺)
Électronégativité	1,9	1,9	1,9
T _{fusion} (°C)	1083	960	1063
Conductivité	96,3	100	68,2
Densité (g.cm ⁻³)	8,96	10,5	19,3
Structure cristalline	CFC	CFC	CFC

Les orbitales d remplies se comportent alors comme des orbitales de cœur diminuant la cohésion au sein du métal. Ils sont donc tous très ductiles et ont une température de fusion relativement basse. L'Or est le métal le plus ductile.

Le Cuivre et l'Argent sont diamagnétiques.

L'Or et le Cuivre ne sont pas gris métalliques comme tous autres métaux, ils sont respectivement jaune et rouge métalliques. Leur masse électronique importante entraîne des **effets relativistes** ; les orbitales s subissent une contraction électronique, tandis que les orbitales d subissent une dilatation.

Dans la théorie des bandes, cela signifie que l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction



diminue (expliquant encore leur haute conductivité). L'Or peut alors absorber une lumière visible, le bleu, lui conférant en retour une couleur.

C. Propriétés chimiques

Ces métaux sont dits **nobles**, car ils sont très peu réactifs, ils partagent difficilement leurs électrons.

1) Propriétés des métaux

► Cuivre

Le Cuivre résiste à l'oxydation, même en présence d'eau, à température ambiante. Il se transforme en monoxyde de Cuivre à partir de 400°C.

En présence de dioxyde de carbone et d'eau, le Cuivre se recouvre de **vert-de-gris**, qui est un carbonate de Cuivre. Ce métal est sensible aux acides oxydants et minéraux.

Il forme alors Cu^{2+} , un de ses électrons d est toujours mobile. Cu^+ est instable, il se dismute spontanément. C'est un oxydant puissant.



► Argent

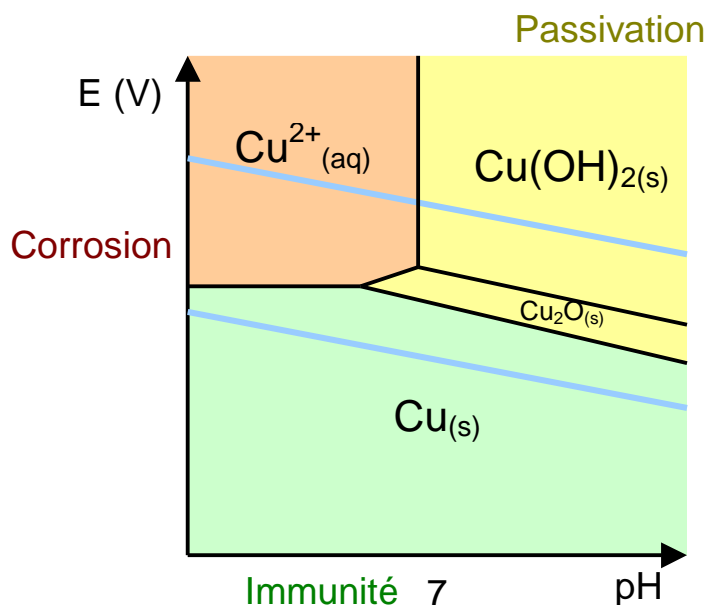
Il résiste moins à la corrosion que les autres métaux nobles. Il est très sensible au Soufre, et se transforme en Ag_2S . Il se dissout rapidement dans l'acide nitrique et sulfurique fumants.

► Or

Il ne réagit qu'avec le dichlore à chaud. Le seul acide qui le dissout est l'**eau régale**. Il forme un **amalgame** avec le Mercure, cela signifie qu'il peut former spontanément un alliage à température ambiante.

L'Or n'est pas du tout réducteur, contrairement au Césium. Ses électrons s sont beaucoup plus difficiles à arracher en raison de la contraction des Lanthanides.

2) Diagramme de Pourbaix du Cuivre



D. Composés importants

1) Halogénures

Tous les dihalogénures existent. CuF_2 présente une structure-type rutile. CuCl_2 et CuBr_2 ont une structure avec des plans carrés, qui sont en fait des octaèdres étirés.

Tous les monohalogénures existent. Ils ont une structure-type ZnS blende.

2) Oxydes

L'oxyde CuO de degré d'oxydation +II présente une structure NaCl très déformée, en raison de la géométrie octaédrique étirée.

L'oxyde Cu_2O de degrés d'oxydation +I est un oxyde rouge appelé **cuprite**. Cet oxyde est soluble dans le métal fondu, il pose donc des problèmes dans la métallurgie du Cuivre.

E. Applications

1) Cuivre

La principale application du Cuivre métallique est la conduction de l'électricité, car c'est un métal très conducteur et plutôt abondant.

On forme aussi des alliages de **bronze** Cu-Sn et des **laitons** Cu-Zn. Ces derniers sont des alliages résistants à la corrosion très malléables grâce au cuivre. On les utilise pour former des pièces à mouler moins chers.

Le Cuivre peut être piégé dans des **chélates**, des molécules agissant comme des boîtes pouvant retenir ou libérer un atome de métal. Ils sont très importants en biochimie.

2) Argent

Sous forme métallique, on ne l'utilise qu'en bijouterie.

L'ion argent est un révélateur des halogénures en chimie, il précipite pour former l'halogénure d'Argent. Pour la photographie argentique (pas numérique), un halogénure d'Argent ou le nitrate d'Argent sert de révélateur.

3) Or

L'Or sert très peu dans l'industrie, sauf pour améliorer la résistance à la corrosion dans des contacts électrique, alliés avec de l'Argent ou du Cuivre.

Sa principale application est en bijouterie. Et oui, tout ça à cause des femmes ! ;-)

VIII_ Groupe 12 (Zn, Cd, Hg)

A. Généralités

1) Étymologie

Leur nom est dérivé de :

- ➔ **Zinc** de l'Allemand *zink*, qui veut dire Étain car on le confond avec celui-ci
- ➔ **Cadmium** du Grec *καδμεία*, qui est le nom d'une mine de Zinc (Kadmos), on le trouve toujours dans des minerais de Zinc
- ➔ **Mercure** du Latin *Mercurus*, le dieu du commerce et des voyages. Son symbole provient du Latin *hydrargyrum* qui signifie Argent liquide.

2) État naturel

Le Zinc est assez abondant (200 ppm). On le trouve le plus souvent dans des minerais sulfurés, la **blende**. Il existe aussi des minerais de carbonates et d'oxydes de Cuivre.

Le Cadmium est un métal rare (0,1 ppm). Il accompagne presque toujours le Zinc. On l'extrait pendant le traitement métallurgique du Zinc.

Le Mercure est assez rare (0,07 ppm), mais il est peu dispersé et facilement exploitable. On l'extrait de son minerai sulfuré, et par simple grillage on l'obtient presque pur.

3) Isolement

La métallurgie du Zinc consiste à transformer le minerai (le plus souvent le sulfure) en oxyde de Zinc, ensuite réduit dans des hauts-fourneaux par le coke.

B. Propriétés physiques

Ces éléments possèdent leurs orbitales de valence complètement remplies. Les liaisons au sein du métal sont plutôt faibles car il n'y a pas d'orbitales moléculaires liantes vides. Ceci explique leur faible température de fusion.

Élément	Zn	Cd	Hg
Z	30	48	80
r _{atomique} (pm)	138	154	157
r _{ionique} de M ²⁺ (pm)	74	97	110
Électronégativité	1,6	1,7	1,9
T _{fusion} (°C)	419	321	-38,4
Conductivité	27,1	23,7	1,8
Densité (g.cm ⁻³)	7,14	8,65	13,6
Structure cristalline	HC	HC	Rhomboédrique

Le Zinc est un métal mou, qui possède une faible résistance à la traction. Il est diamagnétique.

Le Mercure est le seul élément autre que les gaz rares à donner une vapeur monoatomique. C'est un très mauvais conducteur électrique, en effet les liaisons au sein du métal sont faibles.

On remarque le mercure est liquide à température ambiante. On peut expliquer cette baisse importante de la température de fusion à cause des effets relativistes qui ont lieu dans cet élément lourd. Les énergies entre orbitales d et s deviennent trop éloignées pour permettre une hybridation. Cela explique aussi sa faible conductivité.

C. Propriétés chimiques

1) Propriétés des métaux

Ces métaux ne présentent pas de degré d'oxydation supérieur à +II.

► Zinc

Le Zinc est facilement terni à l'air, en formant une couche peu passivante de ZnO. Le Zinc réagit à chaud avec l'Oxygène, le Soufre et les halogènes. Il est dissout dans les acides et les bases. Le Zinc est réducteur.

► Cadmium

Le Cadmium a des propriétés proches du Zinc. Il résiste mieux à la corrosion atmosphérique. Il n'est pas dissout dans les bases.

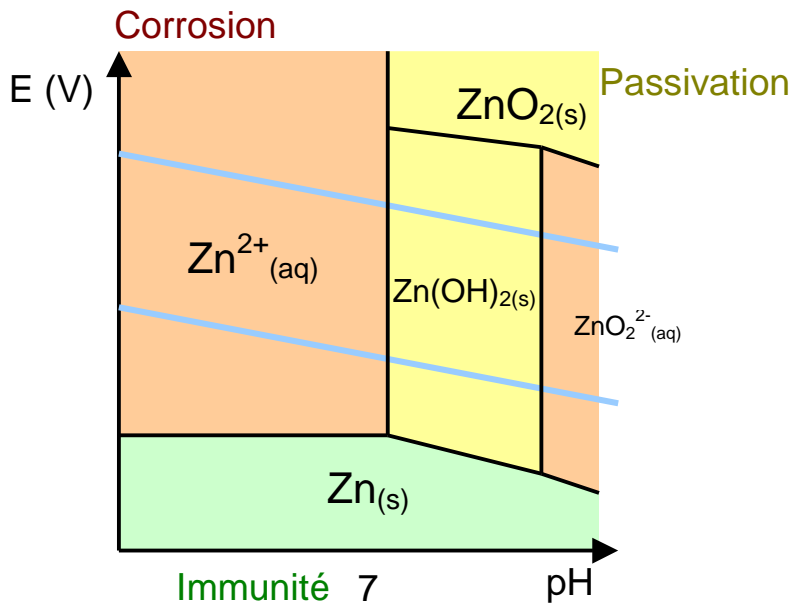
Le Cadmium est toxique.

► Mercure

C'est un métal noble, donc très peu réactif, sauf vis-à-vis des molécules organiques. Il est attaqué par des acides oxydants.

Le Mercure est très toxique.

2) Diagramme de Pourbaix du Zinc



D. Composés importants

1) Halogénures

Les dihalogénures de Zinc existent tous. ZnF_2 a une *structure-type rutile*, plutôt ionique. $ZnCl_2$ est très soluble et très **hygroscopique** (capture l'eau).

2) Oxydes

ZnO possède deux structures cristallines différentes en fonction de la température. Ce sont les structures-types ZnS , *blende à basse température* et *würtzite à haute température*.

E. Applications

► Zinc

On utilise le Zinc métallique principalement pour ses propriétés de métal malléable et peu cher :

- _ dans les tôles
- _ pour protéger les aciers, c'est la **galvanisation**
- _ pour former des **laitons** avec du Cuivre

Le Zinc en poudre a une action antirouille.

Beaucoup de sels de Zinc sont antiseptiques et déodorants.

▶ **Cadmium**

On l'utilise pour protéger certains aciers, car il résiste mieux à la corrosion que le Zinc, mais il est plus cher.

On l'utilise dans les piles Nickel-Cadmium.

▶ **Mercure**

Il forme des **amalgames** avec d'autres métaux. On l'utilise dans les **électrodes au calomel** en électrochimie.

Le Mercure était aussi utilisé pour mesurer la température et la pression.