République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Faculté de Médecine – ANNABA

Département de Pharmacie

Laboratoire de Chimie Minérale

Pr : A.MERAH

LES METAUX DE TRANSITIONS

PLAN

I- Introduction :

II- Propriétés physico-chimiques :

II-1 Propriété catalytique :

II-2. La valence variable :

II- 3. Aptitude à la formation de complexes :

II -4 La couleur des dérivés des éléments de transition :

II- 5. Propriétés magnétiques :

III- Eléments de la première série de transition

III -1 Le scandium :

III-2 : Le titane :

III-2-1 : Dérivés du titane :

III-2-2 L'étage d'oxydation +4 :

III-2-3 Dioxyde de titane :

III-2.4 : L'étage d'oxydation +3 :

IV . Le vanadium et ses dérivés :

IV-1. Etage d'oxydation +5 :

IV-2. Réactions caractéristiques :

V : Chrome et ses dérivés :

V-1 : Etat naturel et préparation :

V-2 : Etage d'oxydation +6 :

V-3 :L'oxyde de chrome CrO_3 :

V-4 : Chromates et bichromates :

V-5 : L'étage d'oxydation +3:

V-6 : Caractérisation des dérivés du chrome :

METAUX DE TRANSITION

I- ***Introduction :*** Les éléments ou métaux de transition forment le bloc d du tableau de Mendeleïev, leurs configuration électronique est caractéristique : ils possèdent en général deux électrons s dans la couche externe et un nombre croissant d'électrons dans une sous-couche d.

En passant d'un métal de transition à un autre, ce n'est pas la couche externe mais une couche interne qui se modifie, les différences entre les propriétés d'un élément et celles de ses voisins sont moins prononcées que dans les principaux groupes.

Le terme d'élément de transition est réservé aux éléments dont les atomes possèdent une sous-couche d incomplète occupée par des électrons. Cependant, en chimie on convient d'inclure le cuivre et le zinc dans la première série d'éléments de transition, l'argent et le cadmium dans la seconde et l'or et le mercure dans la troisième ; leurs propriétés chimiques et en particulier celles de leurs ions, sont en effet caractéristiques des métaux de transition.

groupe	élément	Configuration
IIIb	Sc	[Ar] $3d^1$ $4s^2$
IVb	Titane	[Ar] $3d^2$ $4s^2$
Vb	Vanadium	[Ar] $3d^3$ $4s^2$
VIb	Chrome	[Ar] $3d^5$ $4s^1$
VIIb	Manganèse	[Ar] $3d^5$ $4s^2$
VIIIb	Fer	[Ar] $3d^6$ $4s^2$
	Cobalt	[Ar] $3d^7$ $4s^2$
	Nikel	[Ar] $3d^8$ $4s^2$
Ib	Cuivre	[Ar] $3d1^0$ $4s^1$
IIb	Zinc	[Ar] $3d^{10}$ $4s^2$

II- Propriétés physico-chimiques :

Les éléments de transitions sont des métaux : leurs dureté, température de fusion et d'ébullition sont élevées[ses propriétés sont dues à l'existence de force intenses entre les atomes dans le réseau métallique], elles sont beaucoup plus importantes que celles qui s'exercent entre les atomes des éléments des blocs s et p. En effet ces forces interatomiques intenses doivent être mise en relation avec la présence d'un grand nombre d'électrons de valence (électrons s et d) qui participent à la formation de la liaison métallique, ainsi, par exemple, le fer, avec 8 électrons de valence, donne une liaison métallique beaucoup plus stable que le sodium qui n'en possède qu'un.

Elément	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Densité	3,2	4,5	6,0	7,1	7,4	7,9	8,7	8,9	8,9	7,1
T°f(°K)	1673	1950	2190	2176	1517	1812	1768	1728	1356	693
T°éb(°K)	2750	3550	3650	2915	2314	3160	3150	3110	2855	1181

II-1 Propriété catalytique :

Les métaux de transition forment entre eux de nombreux alliages. Ils adsorbent également différentes substances ; lorsque l'adsorption s'accompagne d'une réaction chimique des atomes métalliques en surface avec l'espèce adsorbée, on l'appelle la chimisorption. Elle provoque souvent une activation de l'espèce adsorbée qui explique l'utilisation des métaux de transition comme catalyseur :

le fer est utilisé pour activer l'azote dans la synthèse de l'ammoniac en adsorbant à sa surface l'hydrogène.

II-2. La valence variable :

Les métaux de transition possèdent des valences variables. L'état d'oxydation le plus fréquent est +2, il correspond à la perte des deux électrons 4s de la couche externe.

En passant du Scandium au Manganèse, l'état d'oxydation le plus élevé (3, 4, 5, 6,7) correspond à la cession, totale ou partielle, des électrons s et d.

L'état d'oxydation zéro s'observe dans certains complexes ou les atomes métalliques sont unis par lien de coordination avec des ligands moléculaires ; par exemple : $Ni(CO)_4$.

II- 3. Aptitude à la formation de complexes :

Les métaux de transition et leurs ions forment de nombreux complexes de coordination ; cette propriété importante doit être mise en relation avec la présence d'orbitale d partiellement occupées qui permettent aux atomes et ions d'agir comme accepteur de liens de coordination ; la faible taille des ions des métaux de transition, favorise la formation de ces complexes.

Exemple :

$[Fe(CN)_6]^{3-}$: ion ferricyanure

$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$: ion nickel hexamine

$Fe(CO)_5$: fer pentacarbonyl

Propriétés des complexes :

Les propriétes chimiques des complexes de coordination sont très différentes de celui de leurs constituants.

Le cobalt (III) est un oxydant très puissant cependant, il ne peut pas exister en solution aqueuse car il oxyde celle-ci en libérant de l'oxygène, en présence d'ammoniac, il forme l'ion complexe $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, stable en solution aqueuse et ses propriétés oxydantes sont plus faibles que celle de l'ion Co(III).

- L'ion ferrocyanure $[Fe(CN)_6]^{4-}$, ne possède aucune des propriétés caractéristiques du métal ni du ligand : ainsi, en présence de H_2S, il ne se forme pas de précipité FeS que donne normalement les sels ferreux ; en présence d'acide fort dilué, il n'y a pas de libération de HCN comme c'est le cas lorsqu'on engage des cyanures normaux . les propriétés oxydantes de l'ion complexe sont aussi totalement différentes de celle de l'ion Fe(II).Ces observations indiquent que l'ion ferrocyanure est un complexe très stable.

II -4 La couleur des dérivés des éléments de transition :

De nombreux dérivés des métaux de transition et en particulier les complexes sont colorés. Cette coloration résulte de l'absorption de lumière visible. L'absorption d'énergie lumineuse est associée à une transition d'un niveau d'énergie à un niveau supérieur.

II- 5. Propriétés magnétiques :

Plusieurs ions de métaux de transition sont paramagnétiques ; ce paramagnétisme résulte de la présence de un ou plusieurs électrons d non appariés

III- Eléments de la première série de transition

III -1 Le scandium :

La chimie du scandium est comparable à celle de l'aluminium, il ne se présent qu'à l'étage d'oxydation +3 ; l'ion Sc^{3+} formé par perte des électrons 3d et 4s a la configuration d'un gaz rare. L'oxyde, Sc_2O_3 est amphotère.

III-2 Le titane :

Le titane est très répandu dans la nature, principalement sous forme de dioxyde. Il est caractérisé par sa résistance mécanique élevée, associée à une faible densité, et par une très bonne résistance à la corrosion. Ces propriétés sont à la base de son utilisation en aéronautique et dans l'industrie chimique.

III-2-1 : Dérivés du titane :

III-2-2 L'étage d'oxydation +4 :

Dans ces composés, le titane engage ses 4 électrons de valence, ils présentent des analogies avec les dérivés des éléments du groupe IV (Si, Ge, Sn, Pb)

III-2-3 Dioxyde de titane :

Le dioxyde de titane a une très faible réactivité, il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant le sulfate de titanyle ($TiO.SO_4$) et dans les hydroxydes alcalins fondus en donnant des titanates (K_2TiO_3, par exemple).

Il se comporte donc comme un oxyde amphotère. Le dioxyde de titane est un pigment blanc très important : il a comme avantage son inertie chimique, sa non toxicité et sa grande opacité.

III-2.4 : L'étage d'oxydation +3 :

Les dérivés du titane +3 sont paramagnétiques car le titane y conserve un électron 3d.

L'ion Ti^{3+} existe en milieu acide, ces solutions sont violettes ; cet ion a des propriétés réductrices ; il est utilisé en chimie organique pour réduire les dérivés nitrés en amines.

Réaction caractéristique : les solutions de titane $^{4+}$ donnent avec l'eau oxygénée une coloration jaune-orangée ; elle résulte probablement de la formation d'un complexe peroxo.

IV . Le vanadium et ses dérivés :

Le vanadium est métal gris argenté utilisé principalement sous forme d'un alliage.

Le vanadium, de configuration électronique $3d^3 4s^2$, peut se trouver aux étages d'oxydation +5, +4, +3 et +2.

IV-1. Etage d'oxydation +5 :

Le dérivé le plus important est le pentoxyde de vanadium, V_2O_5 ; c'est un solide rouge-brun. Il trouve son utilisation en tant que catalyseur dans les réactions d'oxydation ; ainsi, l'oxydation de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique se fait industriellement en présence de ce catalyseur.

Le pentoxyde de vanadium est un oxyde acide ; il se dissout dans les alcalis en donnant des vanadates : K_3VO_4 par exemple. A l'étage d'oxydation +5, le vanadium est un oxydant énergique.

IV-2. Réactions caractéristiques :

En présence d'eau oxygénée, les vanadates donnent une coloration rouge suite à la formation d'un complexe péroxo.

La réduction du vanadium+5 en vanadium +2 par l'hydrogène naissant (Zn + H^+) passe par des intermédiaires de coloration caractéristique : V^{4+} : bleu ; V^{+3} : vert ; V^{+2} : violet.

V : Chrome et ses dérivés :

V-1 : Etat naturel et préparation :

Le chrome se trouve dans la nature principalement sous forme de chromite, oxyde mixte de Fe(II) et Cr(III) ; sa présence à l'état de trace dans certain minéraux leur confère des couleurs caractéristiques ; dans le béryl, il produit la couleur verte de l'émeraude ; l'oxyde d'aluminium ; il fournit la couleur rouge du rubis.

Le métal pur peut être préparé par réduction de Cr_2O_3 par l'aluminium (voir aluminothermie) ou réduction électrolytique.

Le chrome intervient dans la préparation de l'acier inoxydable qui en contient 12 à 15%.

Dérivés du chrome :

La configuration électronique du chrome ($3d^5\ 4s^1$ au lieu de $3d^4\ 4s^2$) illustre la plus grande stabilité obtenue en occupant, dans ce cas par un électron, toutes les orbitales d et s. Les six électrons de valence sont impliqués dans les dérivés du Cr(VI).

V-2 : Etage d'oxydation +6 :

Les dérivés les plus importants à cet étage sont l'oxyde (CrO_3), les chromates CrO_4^{2-} et les bichromates $Cr_2O_7^{2-}$).

V-3 :L'oxyde de chrome CrO_3 :

Il est obtenu sous forme d'aiguilles rouge foncé en traitant une solution saturée de chromate alcalin par l'acide sulfurique concentré. C'est un oxydant très fort capable d'oxyder de nombreuses substances organiques ; il est en fait l'espèce active du mélange sulfochromique utilisé pour le nettoyage de la verrerie de laboratoire.

L’oxyde de chrome (VI) est un oxyde acide ; dans l’eau, il fournit l’acide chromique (H_2CrO_4) ; cet acide n’a jamais été isolé ; c’est un acide fort qui se dissocie en ion hydrogénochromate qui, lui-même, se convertit en ion bichromate :

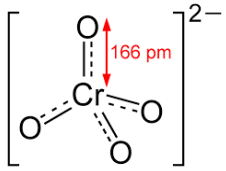
CrO_3 H_2CrO_4 $HCrO_4^-$ $Cr_2O_7^{2-}$

V-4 : Chromates et bichromates :

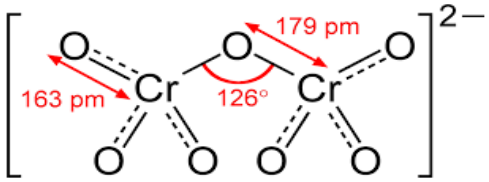
L’ion chromate en solution est jaune tandis que l’ion bichromates est rouge-orangé ; dans ces deux ions, l’étage d’oxydation du chrome est +6 ; l’équilibre entre ces ions est influencé par le pH :

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}$$

L’application du principe de Lechatelier montre que la formation de l’ion bichromate est favorisée en milieu acide et celle de l’ion chromate en milieu neutre ou basique. La structure géométrique des ions chromates et bichromates est :



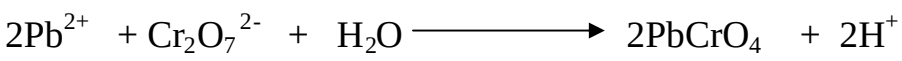
Chomate



bichromate

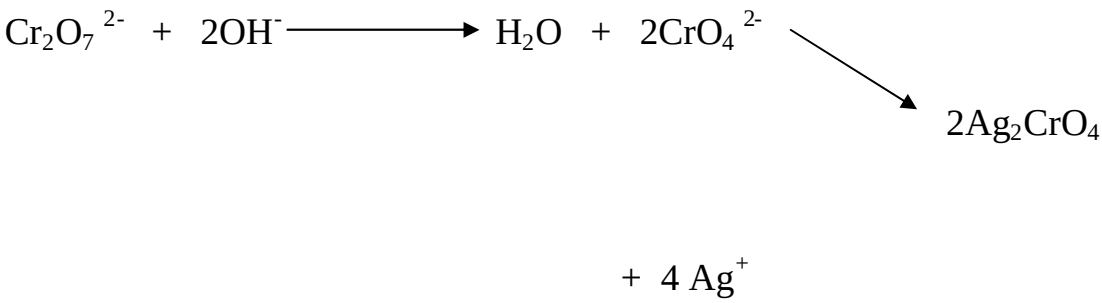
Les réactions les plus importantes du système chromate /bichromate sont les réactions de précipitation des chromates et les réactions d'oxydation par les bichromates.

Lorsque le chromate produit est très peu soluble, la précipitation a lieu même si on engage comme réactif l'ion bichromate ; la précipitation s'accompagne alors d'une acidification de la solution :



$$2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \longrightarrow 2PbCrO_4 + 2H^+$$

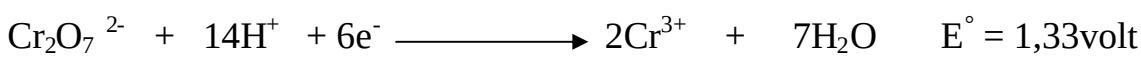
Si le chromate produit est plus soluble, il est nécessaire d'opérer en milieu neutre ou basique pour augmenter la concentration en ions chromate et favoriser ainsi la précipitation :



$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \longrightarrow H_2O + 2CrO_4^{2-} \searrow 2Ag_2CrO_4$$

$$+ 4\,Ag^+$$

L'ion bichromate en milieu acide est un oxydant fort usuel :

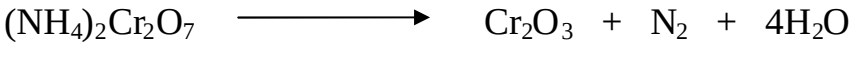


$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^\circ = 1{,}33\text{volt}$$

V-5 : L'étage d'oxydation +3:

Oxyde de chrome (III):

Le Cr_2O_3 est obtenu soit par calcination de l'hydroxyde, soit par décomposition du bichromate d'ammonium :



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

C’est un solide vert, insoluble dans l’eau, c’est un oxyde amphotère mais, comme Al_2O_3, il ne réagit que difficilement avec les acides, en donnant des sels de chrome (III), et avec les bases, en donnant des chromites.

V-6 : Caractérisation des dérivés du chrome :

Tout dérivé du chrome se transforme en chromate jaune par fusion avec du nitrate et du carbonate de potassium ; le nitrate fondu, à haute température, est un oxydant très fort.

Les chromates et bichromates peuvent être reconnus par les tests suivants :

- L’addition de nitrate de plomb(II) à une solution acétique contenant le système chromate-bichromate provoque la précipitation d’un solide jaune : $PbCrO_4$;
- Sous l’action d’un réducteur approprié, la solution prend la coloration verte de l’ion Cr(III)

VI- Manganèse et dérivés :

VI-1 : Etat naturel et préparation :

Dans la nature, le Manganèse se trouve principalement sous forme de pyrolusite MnO_2. Le Manganèse peut être préparé soit :

- Par électrolyse du sulfate de Manganèse en solution aqueuse, soit

- par réduction du Mn_3O_4 par l'aluminium (aluminothermie).

VI- 2 : Dérivés du Manganèse :

L'état d'oxydation du Manganèse dans ses dérivés varie de +7 à 0 ; à l'étage d'oxydation +7, les sept électrons de valence ($3d^5\ 4s^2$) sont impliqués. Les dérivés les plus stables sont ceux de Mn(II) ; dans ce cas, l'atome a cédé les deux électrons 4s et l'ion résultant possède une sous couche d remplie à moitié ; cette configuration est stable.

L'état d'oxydation +7 :

Deux composés son t à considérer :

- l'anhydride permanganique : Mn_2O_7.

Il est obtenu en ajoutant du $KMnO_4$ à de l'acide sulfurique concentré ; ce dernier agit par son action déshydratante ; le Mn_2O_7 apparait sous forme d'un liquide rouge foncé. Il explose facilement ; en effet, sa décomposition en MnO_2 et oxygène est exothermique.

Le Mn_2O_7 est un oxydant très énergique.

- L'ion permanganate : MnO_4^- : le permanganate de potassium peut être préparé de diverses manières :

- oxydation électrochimique du manganèse, dans une solution de K_2CO_3 ; le métal est l'anode de la céllule d'électrolyse ;

- oxydation de Mn(II) par le persulfate, $S_2O_8^{2-}$

- fusion oxydante du système MnO_2- KOH ; l'espèce oxydante est lsoit l'oxygène de l'air soit le KNO_3 .

L e $KMnO_4$ est un solide violet, assez soluble dans l'eau (6,4 g /l). Il se décompose à haute température en libérant de l'oxygène/

$$2KMnO_4 \longrightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Le pouvoir oxydant du $KMnO_4$ est suffisant pour oxyder l'eau ; cependant, les solutions aqueuse de $KMnO_4$ sont relativement stable ; il faut en conclure que l'oxydation de l'eau par le $KMnO_4$ est une réaction lente ; la réaction s'écrit :

$$4MnO_4^- + 4H^+ \longrightarrow 4MnO_2 + 2H_2O + 3O_2$$

Cette réaction est accélérée par sla lumière. L'ion permanganate est un des

Oxydants le plus utilisé.. En milieu fortement acide, il se transforme en Mn(II) ; l'équation partielle à considérer est :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E°_{RED} = 1{,}51 \text{ Volt}$$

L'ion permanganate permet l'oxydation d'un grand nombre de réducteur: Fe(II), Sn(II), H_2O_2, HNO_2, $H_2C_2O_4$.

Pour acidifier les solutions de ces réactions, l'acide le plus approprié est l'acide sulfurique ; en effet, l'acide chlorhydrique est lui-même oxydé en chlore par cet oxydant ; quant à l'acide nitrique, il a des propriétés oxydantes qui viennent interférer avec celles du MnO_4^-.

En milieu faiblement acide et en milieu basique, les oxydations par le MnO_4^- conduisent à la formation de MnO2 : en milieu basique l'équation partielle s'écrit :

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \longrightarrow MnO_2 + 4OH^- \qquad E^\circ_{RED} = 0{,}59\text{Volt}$$

En chimie organique, le MnO_4^- est utilise par exemple pour oxyder les alcohols en aldéhydes.

En milieu fortement basique, le MnO_4^- est instable et se décompose en manganate, MnO_4^{2-}, plus stable dans ces conditions :

$$4MnO_4^- + 4OH^- \longrightarrow 4MnO_4^{2-} + 2H_2O + O_2$$

- l'état d'oxydation (+2) :

Cet état d'oxydation est le plus stable. Cette stabilité doit être mise en relation avec la configuration électronique de l'ion Mn(II) : $3d^5\ 4s°$; chacune des orbitales d est occupée par un électron et toute modification de cette configuration est défavorisée. L'ion Mn(II) ne présente pas les réactions caractéristiques des autres ions des métaux de transition.

L'oxyde manganeux, MnO , s'obtient par décomposition thermique du carbonate qui peut lui –même être préparé par précipitation :

$$Mn^{++} + CO_3^{2-} \longrightarrow MnCO_3 \longrightarrow MnO + CO_2$$

C'est un oxyde basique. L'hydroxyde manganeux, s'obtient sous forme d'un précipité blanc gélatineux par addition d'une base à une solution de Mn(II), laissé en milieu basique, il s'oxyde rapidement à l'air en donnant le Mn_2O_3 , brun. Le $Mn(OH)_2$ est un oxyde basique, il ne se dissout pas dans les bases ; il se dissout dans les acides en donnant des solutions de Mn^{++}.

Réactions caractéristiques :

1) L a fusion d’un dérivé du manganèse avec le carbonate de sodium et du nitrate de potassium comme oxydant donne un manganate vert.
2) L’ion MnO_4^- est reconnaissable à sa couleur violette, on peut décolorer ses solutions par addition d’acide sulfurique et d’eau oxygénée qui agit comme réducteur.
3) La présence de Mn^{++} peut être mise en évidence en introduisant un oxydant fort qui le convertit en permanganate ; par ailleurs, en présence de H_2S, il se forme, en milieu neutre ou basique, un précipité rose de MnS ; il se redissout en milieu acide.