

**CHIMIE DESCRIPTIVE DES
ELEMENTS DE TRANSITION.**

Pr. A. ZAHOUANE

I- Rappels concernant la classification périodique des éléments.

II- Propriétés générales des éléments de transition.

III- Différents groupes des éléments de transition.

III-1- Groupe du Scandium.

III-2- Groupe du Titane.

III-3- Groupe du Vanadium.

III-4- Groupe du Chrome.

III-5- Groupe du Manganèse.

III-6- Groupe du Fe, Co, Ni (1^{ère} Triade).

III-7- Groupe du Platine (2^{ème} et 3^{ème} Triades).

III-8- Groupe du Cuivre.

III-9- Groupe du Zinc.

III-10- Groupe des Lanthanides.

III-11- Groupe des Actinides.

Pr. A. ZAHOUANE

I- Rappels concernant la classification périodique des éléments.

- Toute **matière** est constituée de molécules,
- Elles mêmes considérées comme des associations d'**atomes**.
- L'atome est constitué d'un **noyau** chargé positivement autour duquel gravitent des **électrons** chargés négativement.

I-1- Orbitales atomiques.

- L'application des lois de la **mécanique classique** à l'atome s'est avérée dès le départ incorrecte.
- Il a fallu les modifier en conséquence, créant ainsi une nouvelle discipline, la **mécanique quantique**.
- Le système (noyau-électrons) est décrit par 3 notions : \hat{H} , ψ_n et E_n reliées entre elles par l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$$

- ① \hat{H} : opérateur de Hamilton qui est une fonction de toutes les coordonnées des particules.
 - ② ψ_n : fonction d'onde dont le carré représente la probabilité de trouver une particule en un endroit donné de l'espace.
 - ③ E_n : énergie du système, indépendante des coordonnées.
- Pour les **hydrogéoïdes**: H, H₂⁺, He⁺, la résolution de cette équation conduit à des fonctions d'onde :

$$\psi_{n,l,m_l,m_s} = N R_{n,l}(r) \Phi_{l,m_l}(\Phi,\theta) S(m_s)$$

nb quantique principal n	nb quantique angulaire $0 \leq l \leq n-1$	Nb quantique magnétique $-l \leq m_l \leq l$.	orbitale
1	0	0	1s
2	0	0	2s
	1	-1,0,1	2p
3	0	0	3s
	1	-1,0,1	3p
	2	-2,-1,0,1,2	3d

I-2-Configuration électronique d'un élément:

- Le remplissage des niveaux d'énergie d'un élément à l'état fondamental suit la règle de **Klechkowski**:

I-3-Classification périodique des éléments:

- **Antiquité**: Fer, Soufre, Cuivre, Argent, etc...

- **Alchimistes**: 18 corps simples,
- Fin du **19^{ème} siècle**: nombreux éléments nouveaux sont découverts.
- **Aujourd'hui**: environ 118 éléments connus.

analogie des propriétés
de certains éléments

↓ conduit à

les classer dans
une même famille

- En **1817**: Döbereiner a constaté l'existence de « triades » d'éléments semblables tel que: Cl, Br et I.
 - En **1850**: 20 triades sont répertoriées.
 - En **1869**: Mendeleïev disposa dans un tableau à **16** colonnes, les **66** éléments connus par poids atomiques croissants.
 - Entre **1875** et **1886**: Découverte du Ga, Sc, Ge. Confirmation des idées de Mendeleïev.
 - **1895**: La découverte de gaz rares avec Ramsay
 - **1922**: Niels Bohr donna l'interprétation du tableau périodique d'après **la structure électronique**.
 - Chaque rangée ou **période** comporte les éléments ayant le même nombre quantique n. Il y a **7** périodes.
 - Chaque colonne ou **groupe** comporte les éléments ayant le même nombre d'électrons de valence. Il y a **18** groupes.
 - Le tableau périodique se compose de plusieurs **blocs** (tab.1)
- ① **Bloc s**: IA (alcalins) et IIA (alcalino-terreux).
 - ② **Bloc p**: du groupe IIIA au groupe VIIA et le groupe G.R. (gaz rares).
 - ③ **Bloc d**: Eléments de **transition directs**.
 - ④ **Bloc f**: Eléments de **transition internes** Ln (**lanthanides**) et An (**actinides**).

I										Bloc p																											
Bloc s																																					
															G.R.																						
I_A										III_A		IV_A		V_A		VI_A		VII_A		2He																	
1H		Bloc d								5B		6C		7N		8O		9F		10Ne																	
3Li		4Be		III_B		IV_B		V_B		VI_B		VII_B		VIII		I_B		II_B		13Al		14Si		15P		16S		17Cl		18Ar							
11Na		12Mg		21Sc		22Ti		23V		24Cr		25Mn		26Fe		27Co		28Ni		29Cu		30Zn		31Ga		32Ge		33As		34Se		35Br		36Kr			
19K		20Ca		39Y		40Zr		41Nb		42Mo		43Tc		44Ru		45Rh		46Pd		47Ag		48Cd		49In		50Sn		51Sb		52Te		53I		54Xe			
37Rb		38Sr		57La		72Hf		73Ta		74W		75Re		76Os		77Ir		78Pt		79Au		80Hg		81Tl		82Pb		83Bi		84Po		85At		86Rn			
55Cs		56Ba		87Fr		88Ra		89Ac		90Th		91Pa		92U		93Np		94Pu		95Am		96Cm		97Bk		98Cf		99Es		100Fm		101Md		102No		103Lr	
87Fr		88Ra		89Ac		90Th		91Pa		92U		93Np		94Pu		95Am		96Cm		97Bk		98Cf		99Es		100Fm		101Md		102No		103Lr					
Bloc f																																					
Lanthanides				58Ce		59Pr		60Nd		61Pm		62Sm		63Eu		64Gd		65Tb		66Dy		67Ho		68Er		69Tm		70Yb		71Lu							
Actinides				90Th		91Pa		92U		93Np		94Pu		95Am		96Cm		97Bk		98Cf		99Es		100Fm		101Md		102No		103Lr							

Tableau 1 : Classification périodique des éléments.

► Un élément de **transition** est un atome qui possède une sous-couche d ou f incomplète, dans l'un de ses états d'oxydation usuels.

Exemple : Cu: {[Ar]3d¹⁰4s¹} est un élément de transition puisque le cation cuivrique Cu²⁺ possède la configuration: {[Ar]3d⁹}.

II- Propriétés générales des éléments de transition.

Ils sont des métaux:

①

- **vrais**, presque tous, **c.c.** ou **c.f.c.** ou **h.c.**

②

- **durs**.

③

- **résistants** sur le plan mécanique.

④

- bons **conducteurs** électrique et thermique.

⑤

- **paramagnétiques** (presque tous, présence d'e⁻ célibataires).

⑥

- possédant une T°_{fusion} **élevée**, des volumes atomiques **faibles**, les densités sont alors **élevées**.

- ⑦ - avec des **potentiels d'ionisation** situés entre ceux correspondant aux blocs s et p.
- ⑧ - ayant des **valences variables** (plusieurs d.o. stables, exemple : Fe³⁺ et Fe²⁺, Cu²⁺ et Cu⁺).
- ⑨ - qui donnent des composés **colorés**, (la transition énergétique se produit dans le **visible**).
- ⑩ - possédant de **petits** cations très **chargés** avec des orbitales **vides** capables de recevoir des doublets libres fournis par des **ligands**. Cette association conduit à la formation de **complexes**.

III- Différents groupes des éléments de transition :

III-1-Groupe du Scandium (III_B):

- ▶ Sc: **Scandium** (1879, Nilson) découvert en Scandinavie.
- ▶ Y: **Yttrium** (1828, Wohler) d'après la ville Suédoise d'Ytterby.
- ▶ La: **Lanthane** (1839, Mosander) du Grec qui veut dire "être caché".

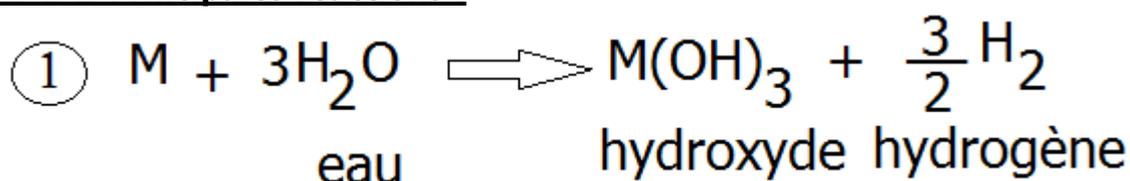
III-1-1-Propriétés générales (Tab.2):

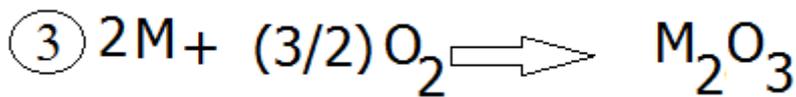
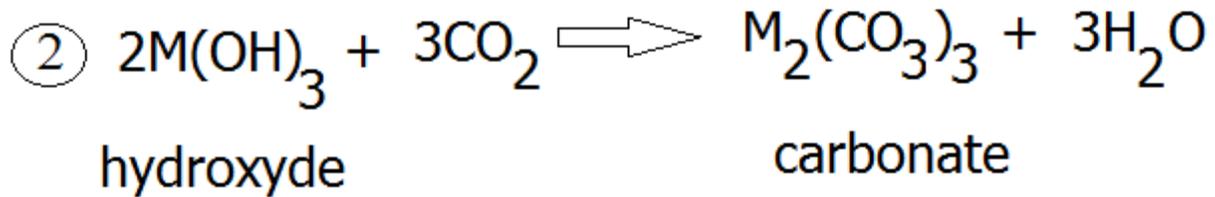
Elément	Scandium 21Sc	Yttrium 39Y	Lanthane 57La
Configuration électronique	[Ar]3d ¹ 4s ²	[Kr]4d ¹ 5s ²	[Xe]5d ¹ 6s ²
Etats d'oxydation	3	3	3
Rayon métallique (Å)	1,64	1,80	1,87
T ^o _{fusion} (°C)	1539	1509	920
1 ^{er} P.I. (ev)	6,56	6,4	5,59

Tableau 2 : Propriétés des atomes du groupe du Scandium.

- ①- Le Sc a deux formes allotropiques: c.f.c. et h.c.
- ②- Les métaux ont des T^o_{fusion} élevées.
- ③- Ils sont très électropositifs.
- ④- Leurs oxydes sont stables.
- ⑤- Les **M³⁺** donnent des composés **incolores**.
- ⑥- Sc³⁺ est le plus **petit** des **M³⁺**, il est le plus **complexant**.

III-1-2-Principales réactions :





III-1-3-Obtention des éléments :

► **Scandium:** par abondance, 23^{ème} élément dans le soleil mais seulement le 50^{ème} sur terre. Il est obtenu par électrolyse d'un mélange (**ScCl₃, KCl et LiCl**), sur une cathode de Zn; le Zn de l'alliage Zn-Sc ainsi formé est volatilisé à basse pression.

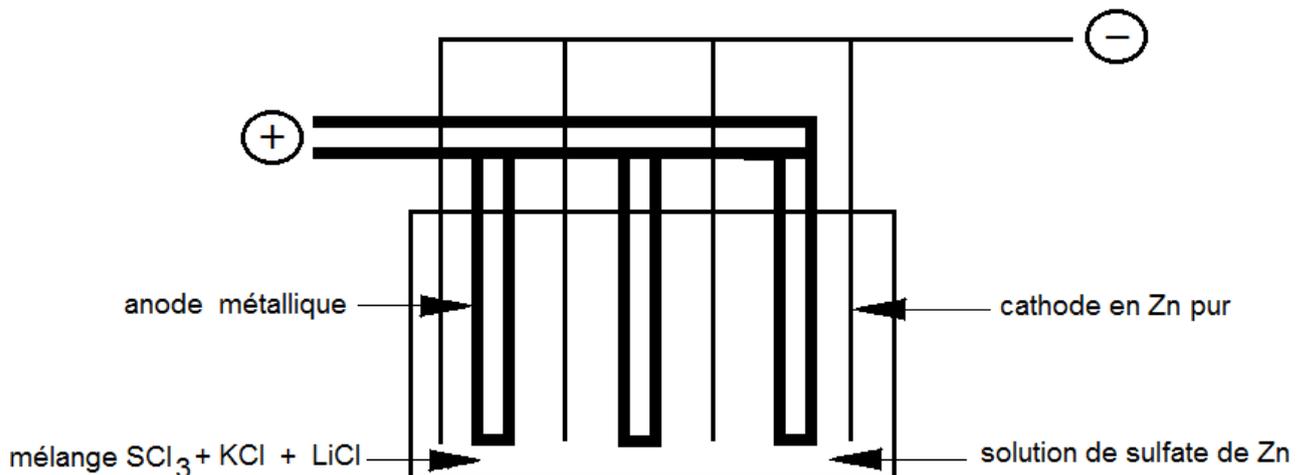


Figure 1: Obtention du Sc par électrolyse.

- **Yttrium:** est obtenu à partir de la **Xénotime YPO₄**.
- **Lanthane:** est obtenu à partir de la **Monazite** (phosphates de Th, Ce, Nd et La).
- **Actinium:** se trouve toujours associé à l'U et au Th. Il est depuis longtemps désintégré, ce qui explique sa rareté.

III-2- Groupe du Titane (IV_B):

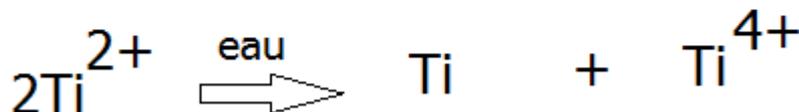
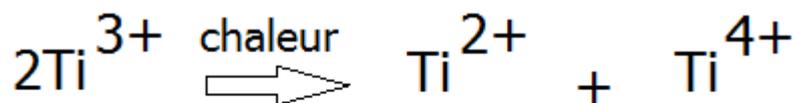
- Ti: **Titane** (1789, Gregor) du latin dieux géants.
- Zr: **Zirconium** (1746, Marggraf) du perse zargin qui signifie "jaune".
- Hf: **Hafnium** (1923, Coster et Hevesy) du Latin Hafnia du port de Copenhague.

III-2-1-Propriétés générales (Tab.3):

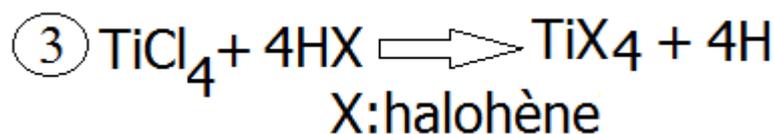
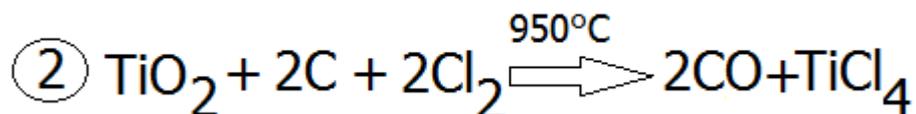
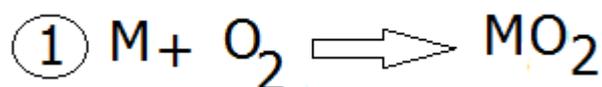
Elément	Titane 22Ti	Zirconium 40Zr	Hafnium 72Hf
Configuration électronique	[Ar]3d ² 4s ²	[Kr]4d ² 5s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
Etats d'oxydation	-1,0,2,3,4	0,2,3,4	3,4
Rayon métallique (Å°)	1,47	1,60	1,58
T° _{fusion} (°C)	1720	1860	2200
1 ^{er} P.I. (ev)	6,83	6,95	5,5

Tableau 3 : Propriétés des atomes du groupe du Titane.

- ①- Les métaux cristallisent dans un réseau h.c.
- ②- Leurs T°_{fusion} sont élevées.
- ③- Le Ti est léger, se dilate peu et possède une bonne résistance mécanique.
- ④- Ajouté à l'acier, en petites quantités, le Ti en améliore les propriétés (résistance à la corrosion).
- ⑤- Le d.o.+4 est stable, les d.o.+3 et +2 sont moins stables, tendent à se **dismuter**:



- ⑥- Ti³⁺ est **assez** stable pour exister en solution aqueuse (exemple [Ti(H₂O)₆]³⁺), le d.o.+2 existe dans TiX₂ (X : halogène) et TiO.

III-2-2-Principales réactions :

► Nb: **Niobium** (1801,Hatchett) du Niobé dans la mythologie grecque.

► Ta: **Tantale** (1808,Hatchett) du nom du roi de Phrygie Tantale.

III-3-1-Propriétés générales (Tab.4) :

Élément	Vanadium $_{23}\text{V}$	Niobium $_{41}\text{Nb}$	Tantale $_{73}\text{Ta}$
Configuration électronique	$[\text{Ar}]3d^34s^2$	$[\text{Kr}]4d^35s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^36s^2$
Etats d'oxydation	-1,0,1,2, 3,4,5	-1,2, 3,4,5	-1,2,3,4, 5
Rayon métallique (Å°)	1,34	1,46	1,46
T° fusion (°C)	1860	2410	2850
1 ^{er} P.I. (ev)	6,74	6,77	7,0

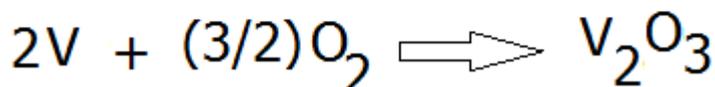
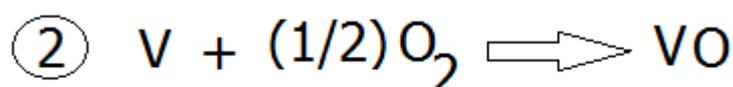
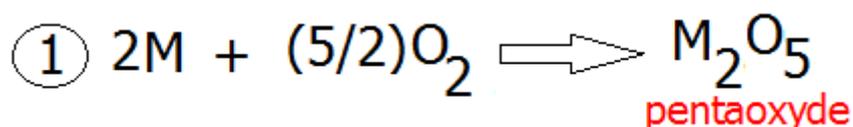
Tableau 4 : Propriétés des atomes du groupe du Vanadium.

- ①- Les métaux cristallisent dans un réseau c.c.
- ②- Ils ont des températures de fusion élevées.
- ③- $R_{\text{Nb}} = R_{\text{Ta}}$ (contraction lanthanidique) => ont des propriétés très semblables, => se trouvent ensemble => sont difficiles à séparer.
- ④- Le V possède des d.o. variables avec des colorations caractéristiques (tab.5).
- ⑤- Le d.o. +5 est observé dans les vanadates, les niobates et tantalates .
- ⑥- Le d.o.+4 se rencontre dans des composés tels que VCl_4 et VBr_4 ou vanadyles tels que VOCl_2 et VOSO_4 .
- ⑦- Le d.o.+3 est représenté par l'oxyde V_2O_3 , il est moins important pour Nb et Ta.

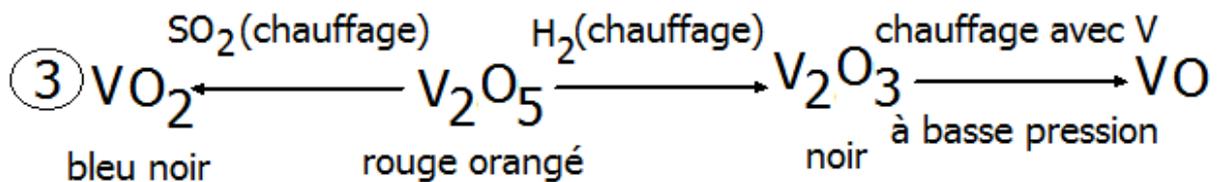
Degrés d'oxydation du V	+5	+4	+3	+2
Ions correspondants	VO_3^-	VO^{2+}	V^{3+}	V^{2+}
Agents réducteurs	Fe^{2+}	Sn^{2+} , Ti^{3+} , SO_2	Zn ou Cr^{2+}	
Couleur	incolore	bleu	vert	violet
Composés caractéristiques	NH_4VO_3	VOCl_2	$\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$	VSO_4

Tableau 5 : Composés du Vanadium en solution aqueuse.

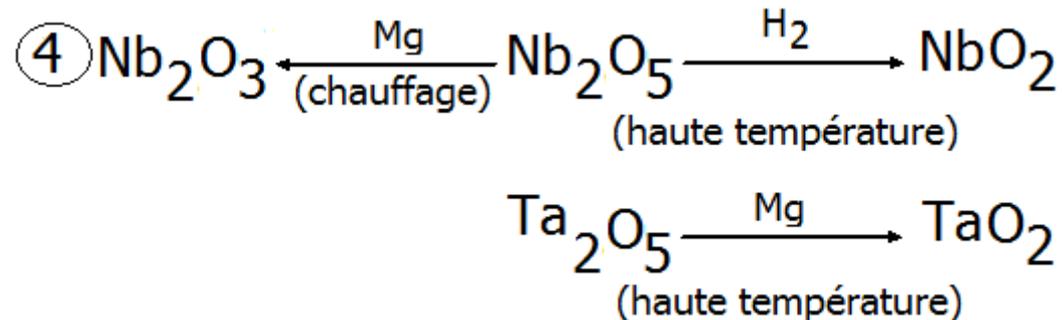
III-3-2-Principales réactions:



► Le **pentaoxyde** de vanadium donne par réduction les oxydes suivants:



► Les **pentaoxydes** de Niobium et de tantale sont plus difficiles à réduire :

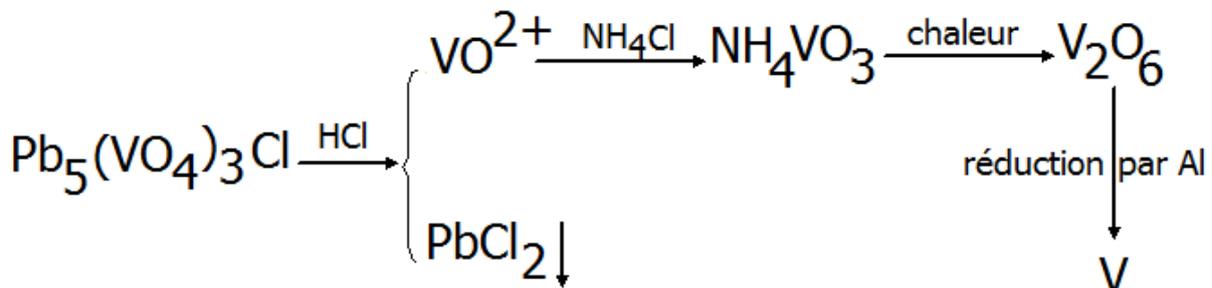


► Le V forme VF_5 , VCl_4 , VBr_3 et VI_3 , ces composés sont volatils, covalents et hydrolysés par l'eau.

► Aux températures élevées, les métaux forment des nitrures et des carbures.

III-3-3-Obtention des éléments :

► **Vanadium**: constitue 0,02% de la lithosphère. La **vanadinite** $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ est souvent utilisée comme source du vanadium.



► **Niobium** et **Tantale**: Ils constituent $3 \cdot 10^{-5}$ % de la lithosphère, ils sont extraits de minéraux mélanges de **niobates** et de **tantalates** de fer et de manganèse $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{O}_3)_2$.

III-4- Groupe du Chrome (VI_B):

► Cr: **Chrome** (1798, Vauquelin) du Grec qui signifie "couleur".

► Mo: **Molybdène** (1778, Scheele) du Grec qui signifie "plomb", car il était souvent confondu avec ce métal.

► W : **Tungstène** (1783, José et Fausto) du Suédois qui veut dire " pierre lourd" car ce matériau est très dense.

III-4-1-Propriétés générales (Tab.6):

Élément	Chrome ${}_{24}\text{Cr}$	Molybdène ${}_{42}\text{Mo}$	Tungstène ${}_{74}\text{W}$
Configuration électronique	$[\text{Ar}]3d^54s^1$	$[\text{Kr}]4d^55s^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^46s^2$
Etats d'oxydation	$-2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$	$-2, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$	$-2, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$
Rayon métallique (Å)	1,27	1,39	1,39
T°_{fusion} ($^\circ\text{C}$)	1920	2620	3370
1 ^{er} P.I. (ev)	6,76	7,18	7,98

Tableau 6 : Propriétés des atomes du groupe du Chrome.

- ①- Mo, Cr_α et W_α sont c.c. Cr_β est h.c. W_β est c.f.c.
- ②- Les métaux purs sont blancs argent et mous.
- ③- Le métal possède la T^o_{fusion} la plus élevée de sa série de transition.
- ④- R_{Mo} = R_W (contraction lanthanidique).
- ⑤- Le d.o.+3 est le plus stable pour le Cr, exp: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ et $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. L'état +6 est stable pour le Mo et le W exp: $\text{Cr}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, MoOF_4 et WO_3 .

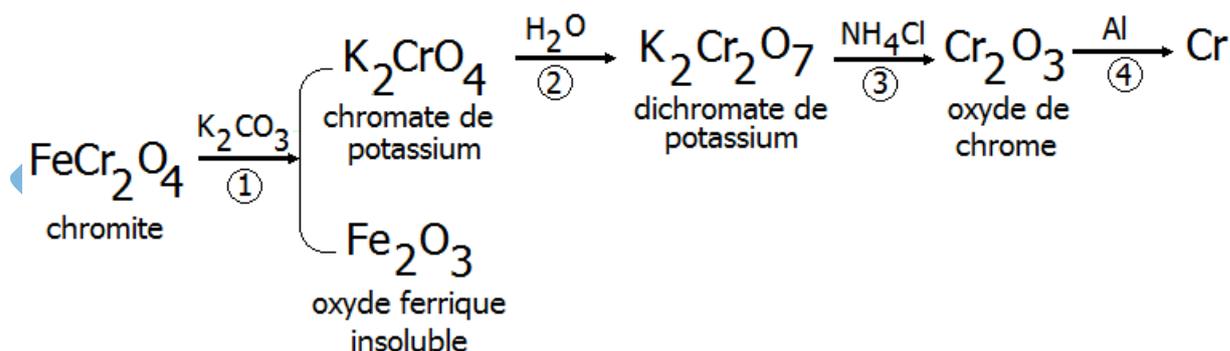
III-4-2-Principales réactions:

- Il existe une série complète d'oxydes M(VI). Les trioxydes MoO₃(blanc) et WO₃(jaune) sont obtenus en chauffant les métaux dans l'air ou l'oxygène.
- L'oxyde CrO₃ (rouge foncé) est moins stable et ne peut pas être préparé par combinaison directe des corps simples, il est obtenu par la réaction :

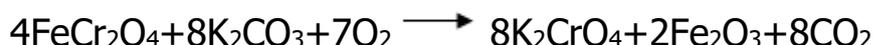
$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CrO}_3$$
- Les halogénures, CrF₂, CrCl₂, CrCl₃ et CrBr₂ sont obtenus par action des halogénures d'hydrogène sur le métal à haute température.

III-4-3-Obtention des éléments :

- ▶ Chrome: constitue 0,02% de la lithosphère est obtenu à partir de la Chromite FeCr₂O₄.



- ①- La chromite est oxydée, en milieu alcalin, en chromate de potassium et oxyde ferrique.



- ②- Le chromate de potassium est séparé par dissolution dans l'eau puis précipité sous forme de dichromate de potassium.



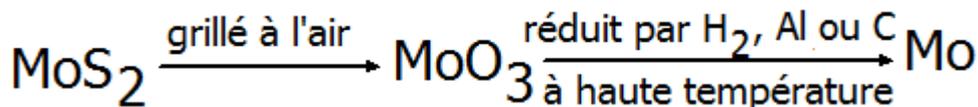
- ③- Le dichromate de potassium est réduit par NH₄Cl en oxyde de chrome Cr₂O₃.



④- Cr_2O_3 est réduit, par Al, en Cr métallique.



► **Molybdène**: constitue 10^{-4} % de la lithosphère se trouve dans la **Molybdénite MoS_2** .
Le Mo est obtenu par la transformation de MoS_2 en trioxyde MoO_3 , qui est ensuite réduit :



► **Tungstène**: peut être obtenu à partir de la **Ferbérite (FeWO_4)**:



III-5- Groupe du Manganèse (VII_B):

► Mn: **Manganèse** (1774, Gahn) du Latin magnesia nigri.

► Tc: **Technétium** (1937, Perrin et Segrè) du Grec qui signifie "artificiel".

► Re: **Rhénium** (1925, Noddak et al.) du Latin Rhenus qui veut dire le Rhin, en hommage aux chercheurs Allemands qui l'ont extrait

III-5-1-Propriétés générales :

Élément	Manganèse $_{25}\text{Mn}$	Technétium $_{43}\text{Tc}$	Rhénium $_{75}\text{Re}$
Configuration électronique	$[\text{Ar}]3d^5 4s^2$	$[\text{Kr}]4d^5 5s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^5 6s^2$
Etats d'oxydation	-3, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7	0, 2, (3), 4, (5), (6), 7	-1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7
Rayon métallique (Å)	1,26	1,36	1,37
T°_{fusion} (°C)	1260	2150	3170
1 ^{er} P.I. (eV)	7,43	7,27	7,87

Tableau 7 : Propriétés des atomes du groupe du Manganèse.

①- Le Mn est un métal dur, semblable au Fe.

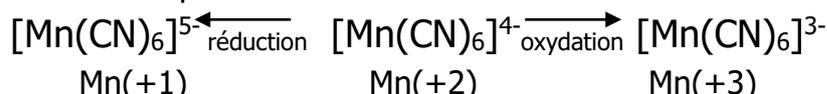
②- Les propriétés du Mn sont \neq du Tc et du Re.

③- Les T°_{fusion} du Tc et du Re sont élevées.

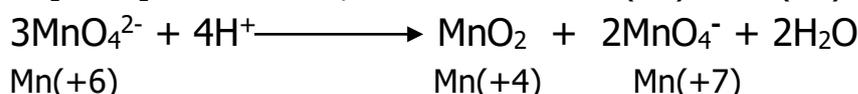
④- Presque tous les composés du Mn sont colorés.

⑤- Le d.o.+2 ($3d^5$), Mn^{2+} est le plus stable des autres ions divalents.

⑥- Les complexes avec Mn^{2+} peuvent évoluer:



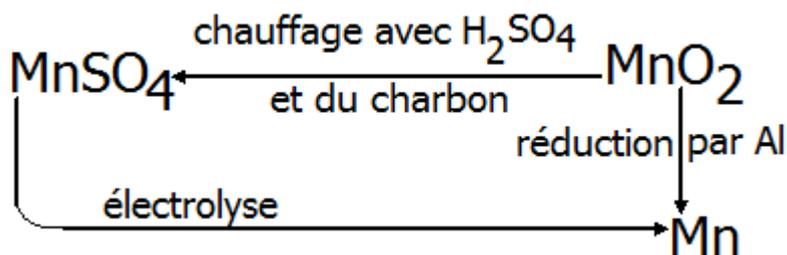
⑦- Mn^{6+} dans l'ion $[\text{MnO}_4]^{2-}$ est instable, se dismute en Mn (+4) et Mn(+7) :



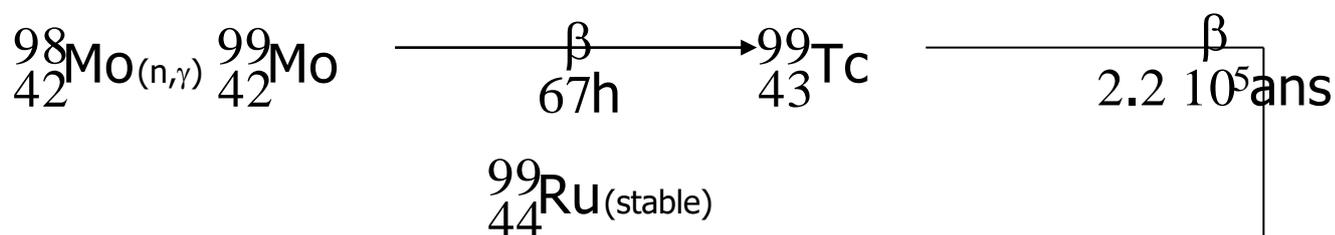
⑧- Mn^{7+} est rare, mais se trouve dans KMnO_4 .

III-5-2-Obtention des éléments :

► **Manganèse:** constitue 0.6% de la croûte terrestre, son principal minerai est la **pyrolusite** qui est une forme tétragonale de **MnO₂**. Le métal est obtenu ainsi :



► **Technétium:** Il n'existe dans la nature qu'à l'état de traces. Le ⁹⁹Tc, de longue durée de vie, est l'isotope le plus utile pour l'étude de cet élément, on l'obtient par irradiation du Mo :



► **Rhénium:** Il ne fut pas découvert avant 1925, peut être obtenu à partir de de la réduction de son oxyde ReO₂ :

**III-6- Groupe du fer, Cobalt et Nickel (VIII : 1^{ère} Triade).**

- Fe: **Fer** (entre 700 et 50 ans av. J.C.) du Latin ferrum.
- Co: **Cobalt** (1735,Brandt) de l'Allemand kobold.
- Ni: **Nickel** (1751,Cronstedt) de l'Allemand kupfernickel.

III-6-1-Propriétés générales (tab.8):

Élément	Fer 26Fe	Cobalt 27Co	Nickel 28Ni
Configuration électronique	[Ar]3d ⁶ 4s ²	[Ar]3d ⁷ 5s ²	[Ar]3d ⁸ 6s ²
Etats d'oxydation	-2,0,(1), 2,3,4,5 , 6,	0,2,(3), 4 ,(5),(6),7	0,(1), 2,3,4
Rayon métallique (A°)	1,26	1,26	1,25
T° fusion (°C)	1535	1480	1455
1 ^{er} P.I. (ev)	7,90	7,86	7,63

Tableau 8 : Propriétés des atomes de la 1^{ère} triade.

- ①- Le Fe pur est mou malléable est utilisé sous forme de **fontes**, ou d'**aciers**.
- ②- Le Co améliore la résistance des alliages destinés à la fabrication d'aimants permanents.
- ③- Le Ni améliore la résistance à la corrosion des alliages.
- ④- Les d.o. (+2 et +3) sont courant pour tous les éléments.

⑤- Le d.o. (0) se rencontre dans les carbonyles : $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$; $[\text{Fe}_2(\text{CO})_{10}]$ et $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$; le d.o. (+1) existe dans l'ion $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$.

III-6-2-Principales réactions :

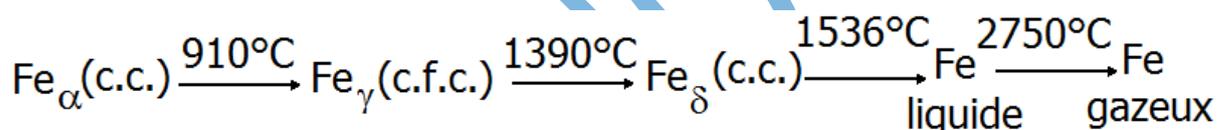
Les principales réactions sont présentées dans le tableau 9.

Réactifs	Fe	Co	Ni
O ₂	Fe ₃ O ₄ à 500°C Fe ₂ O ₃ à haute T°	Co ₃ O ₄	NiO
H ₂ O	Se rouille et forme Fe ₃ O ₄	Pas de réaction	Pas de réaction
F	FeF ₃	CoF ₂ ; CoF ₃	NiF ₂
Cl	FeCl ₃	CoCl ₂	NiCl ₂
HCl dilué	Fe ²⁺ + H ₂	Co ²⁺ + H ₂	Ni ²⁺ + H ₂
HNO ₃ dilué	Fe ³⁺ + H ₂	Co ²⁺ + H ₂	Ni ²⁺ + H ₂

Tableau 9 : Principales réactions de la 1^{ère} triade.

III-6-3-Obtention des éléments:

► **Fer**: 4^{ème} élément en terme d'abondance (O>Si>Al>Fe), constitue 4,7% de la croûte terrestre. Il existe sous trois formes :



Le minerai de fer est sous forme:

- d'oxydes: Fe₂O₃ (hématite), Fe₃O₄ (magnétite), 2Fe₂O₃.3H₂O (limonite).
- de carbonates ou siderite (FeCO₃).
- de sulfures ou pyrite (FeS₂).

Elaboration du fer:

Le principe de la **métallurgie** du fer consiste à réduire le minerai de fer par du **coke** en présence de O₂ dans un **haut fourneau** (fig.2).

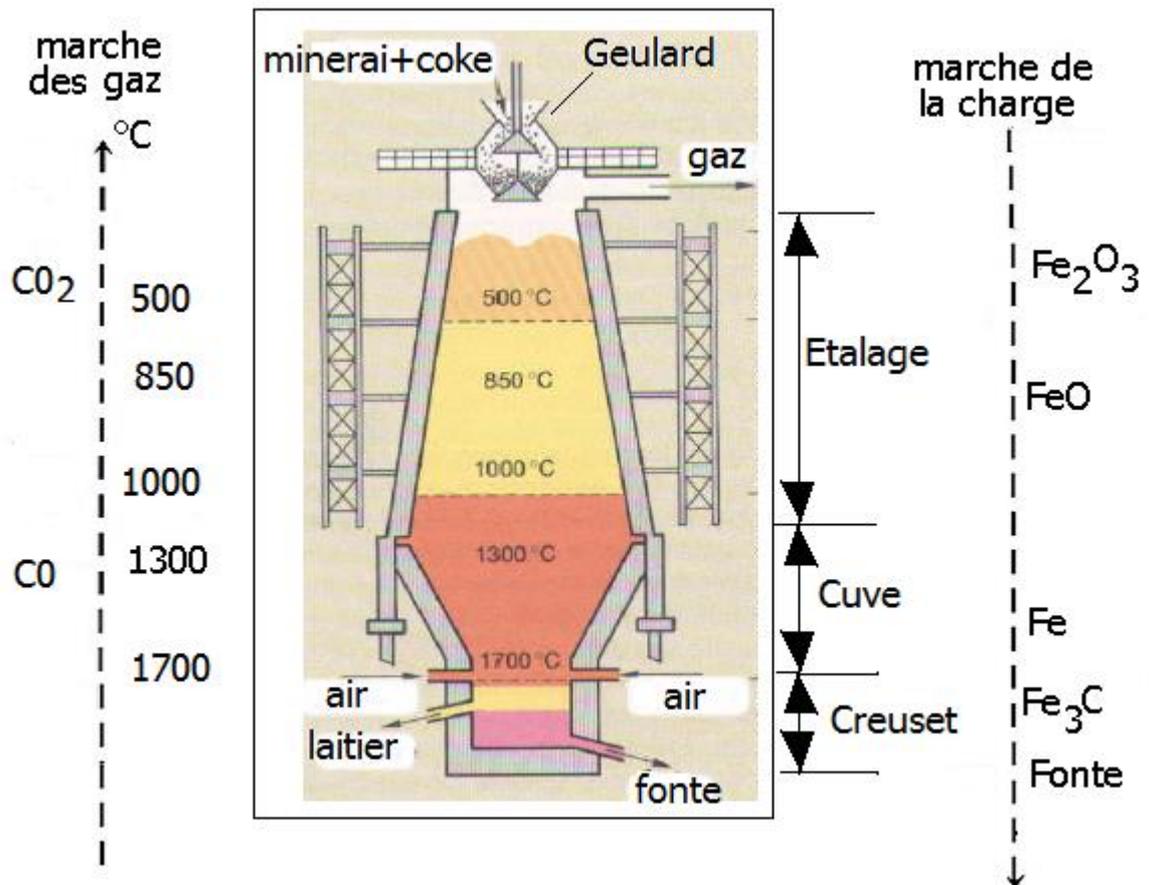


Figure 2 : Haut fourneau.

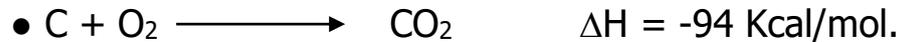
- Il est constitué de briques réfractaires, 27 m de hauteur.
- La température est variable en fonction de la hauteur du haut fourneau (fig.2):
 - 300 °C phase de dessiccation.
 - 400 °C à 800 °C; phase de réduction;
 - 900 °C à 1 200 °C, phase de carburation;
 - 1 600 °C, phase de liquéfaction.
 - 1 800 °C, phase de fusion.

1- Matières premières :

- Minerai de fer + Ferrailles (véhicules, électroménager, emballages, démolition de bâtiments ...).
- Les fondants: éléments d'addition (calcaire ou la silice par exemple), ils permettent l'élimination d'oxydes d'Al de Ca, de Mg et de Si du minerai.
- Combustible (Coke+fuel): le coke c'est du carbone presque pur. En brûlant dans le haut fourneau il apporte la chaleur nécessaire à la fusion du métal et les gaz indispensables à la réduction des oxydes de fer.
- L'air chaud suroxygéné additionné de fuel est introduit à la base du haut fourneau (1250°C) par l'intermédiaire de puissantes tuyères.

2-Fonctionnement du haut fourneau:

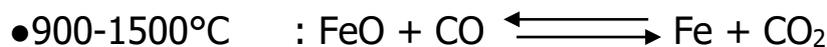
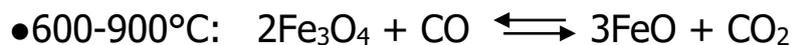
- Le minerai, le coke et les fondants sont introduits à intervalles réguliers par le gueulard du haut fourneau.
- Les combustibles (coke+fuel) brûlent dans le dioxygène et donnent naissance à du dioxyde de carbone.



- Ce dernier réagit totalement avec le coke du fait de la température très élevée (2000°C vers la base) pour donner du monoxyde de carbone.



- Le monoxyde de carbone réduit les oxydes de fer :



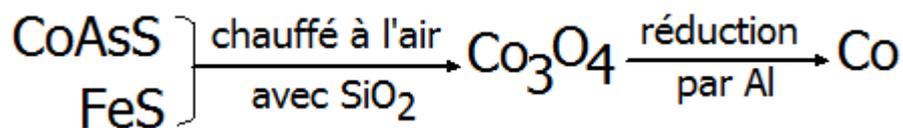
- Le haut-fourneau fonctionne à contre-courant : les gaz montent alors que la matière solide descend.

3- Formation de la fonte: carburation de fer

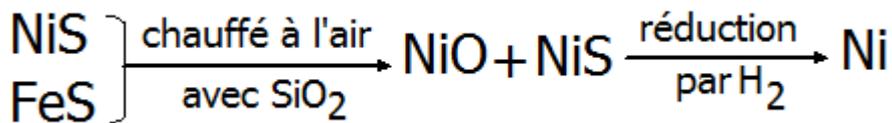


- Fonte : Liquide vers 1500°C, c'est alliage Fe-C (94 à 96% de Fe, 3 à 4% de C, 1 à 2% d'éléments non ferreux).

- ▶ **Cobalt:** Cet élément constitue 4 10^{-3} % de la croûte terrestre se trouve principalement sous forme de **smaltite** CoAs_2 et de **cobalite** CoAsS . L'extraction du Co se fait suivant les réactions :



- ▶ **Nickel:** Cet élément constitue 10^{-2} % de la croûte terrestre se trouve sous forme de **pentlandite** NiS peut être obtenu à partir de la série de réactions :



III-7- Groupe du Platine (VIII: 2^{ème} et 3^{ème} Triades).

- ▶ Ru: **Ruthénium** (1844, Klaus) du Latin Ruthenia qui veut dire Russie, car c'est là qu'on a découvert ce métal.

- ▶ Rh: **Rhodium** (1803, Wollaston) du Grec qui signifie "rose".

- ▶ Pd : **Palladium** (1807, Wollaston) du Grec qui veut dire Pallas, le surnom d'Athéna.

- ▶ Os : **Osmium** (1803, Tennant) du Grec qui signifie "odeur".

- ▶ Ir : **Iridium** (1803, Tennant) du Grec qui veut dire Iris, une messagère ailée portant un arc-en-ciel en écharpe dans la mythologie Grecque.

- ▶ Pt : **Platine** (1741, Wood) de l'Espagnol platina qui signifie "petit argent", cet élément ressemble à l'argent et il était déjà considéré comme un métal précieux.

Ces éléments sont parfois regroupés sous le nom de métaux **platinoïdes**.

III-7-1-Propriétés générales (Tab.10 et 11):

Élément	Ruthénium 44Ru	Rhodium 45Rh	Palladium 46Pd
Configuration électronique	[Kr]4d ⁷ 4s ¹	[Kr]4d ⁸ 5s ¹	[Kr]4d ¹⁰
Etats d'oxydation	(-2),0,(1), 2,3,4 ,5,6,7,8	-1,0, 1,2,3,4	0, 2,3,4
Rayon métallique (Å)	1,34	1,34	1,37
T° _{fusion} (°C)	2500	1970	1560
1 ^{er} P.I. (ev)	7,5	7,7	8,3

Tableau 10 : Propriétés des atomes de la 2^{ème} triade.

Élément	Osmium 76Os	Iridium 77Ir	Platine 78Pt
Structure électronique	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Etats d'oxydation	(-2),0,(1), 2,3,4 ,5,6,7,8	0,1,2, 3,4 ,5,6	0, 2,3,4 ,5,6
Rayon métallique (Å)	1,35	1,36	1,38
T° _{fusion} (°C)	2700	2450	1770
1 ^{er} P.I. (ev)	8,7	9,2	9,0

Tableau 11 : Propriétés des atomes de la 3^{ème} triade.

- ①- Ru et Os sont h.c. les autres sont c.f.c.
- ②- Les rayons atomiques sont presque identiques,
- ③- Il y a de grandes similitudes dans les propriétés physiques.
- ④- Les d.o. (+2) et (+4) sont les plus courants.
- ⑤- Les ions Pd²⁺ et Pt²⁺ sont si petits que ces métaux forment souvent des cations complexés.
- ⑥- Le d.o. (+6) existe dans certains hexafluorures.
- ⑦- On trouve les d.o. (+7 et +8) pour le Ru et Os.

III-7-2-Principales réactions:

Les principales réactions sont présentées dans le tableau 12.

Réactifs	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
O ₂	RuO ₂	Rh ₂ O ₃	PdO	OsO ₄	IrO ₂	PtO
H ₂ O	*	*	*	*	*	*
F	RhF ₅	RhF ₃	PdF ₃	OsF ₆	IrF ₆	PtF ₄
Cl	RhCl ₃	RhCl ₃	PdCl ₂	OsCl ₄	IrCl ₃	PtCl ₂
HCl dilué	*	*	Lente	*	*	*
HNO ₃ dilué	*	*	lente	*	*	*

Tableau 12 : Principales réaction de la 2^{ème} et la 3^{ème} triade. (*: pas de réaction)

III-7-3-Obtention des éléments:

Ces six métaux forment à eux tous environ $2 \cdot 10^{-5}$ % de la lithosphère. Les minerais importants sont la **sperrylithe** $PtAs_2$, la **coopérite** PtS et la **braggite** $(Pt,Pd,Ni)S$.

III-8- Groupe du Cuivre (I_B):

► Cu: **Cuivre** (5000 ans av.J.C) du Latin Cuprum, qui signifie Chypre, parce que le minerai provenait de cette île.

► Ag: **Argent** (3000 ans av.J.C.) du Latin argentum, qui signifie "éclat".

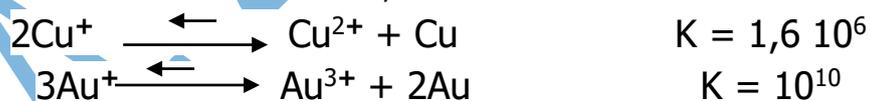
► Au: **Or** (9000 ans av.J.C.) du Latin Aurum, qui veut dire "jaune".

III-8-1-Propriétés générales (Tab.13):

Elément	Cuivre $_{29}Cu$	Argent $_{47}Ag$	Or $_{79}Au$
Configuration électronique	$[Ar]3d^{10}4s^1$	$[Kr]4d^{10}5s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$
Etats d'oxydation	1,2,3	1,2,3	1,(2),3
Rayon métallique (Å)	1,28	1,43	1,44
T° fusion (°C)	1083	960	1062
T° ébullition (°C)	2310	1950	2600
1 ^{er} P.I. (ev)	7,72	7,87	9,22

Tableau 13 : Propriétés des atomes du groupe de Cuivre.

- ①- Les métaux sont c.c. leurs T° fusion sont modérément élevées.
- ②- Ils sont mous, très malléables bons conducteurs thermique et électrique.
- ③- Ils ont de fortes densités, leur volume atomique est faible.
- ④- L' Au et l' Ag résistent à la corrosion à toute température.
- ⑤- Ag^+ est stable à l'état solide et en solution, Cu^+ et Au^+ se dismutent dans l'eau :



⑥- Cu^{2+} donne des composés colorés et paramagnétique, Ag^{2+} est instable, Au^{2+} est beaucoup moins stable.

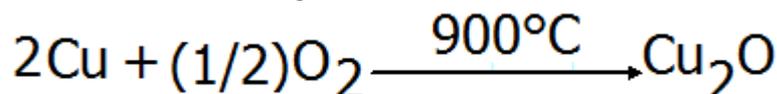
⑦- Le d.o. (+3) est rare pour le Cu et l' Ag, il est plus courant pour l' Au dont on connaît tous les halogénures AuX_3 .

III-8-2-Principales réactions:

► Le Cu réagit Chauffé au rouge, il donne l'oxyde CuO noir :



A 900°C, il se transforme en Cu_2O rouge :



- Le métal se dissout dans l'acide nitrique et dans l'acide sulfurique chaud et concentré, mais il n'est pas attaqué par des acides dilués.
- Bien que l'Ag et l'Au soient des métaux nobles, ils ne sont pas spécialement inertes.

III-8-3-Obtention des éléments:

▶ **Cuivre:** représente 0,01% de l'écorce terrestre (teneur faible), on le trouve à:

- 5% à l'état natif.
- 15% sous formes d'oxydes: Cu_2O (**cuprite**), CuO (**mélaconite**), $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (**malachite**), $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (**azurite**),...
- 80% sous formes de sulfures : CuFeS_2 (**chalchopyrite**), Cu_2S (**chalchocite**), CuS (**covelline**), Cu_5FeS_4 (**bornite**), Cu_3AsS_4 (**énargite**),...

Elaboration du cuivre:

L'obtention du Cu à partir sa source principale la chalchopyrite se fait suivant trois étapes :

① 1^{ère} étape : oxydation partielle du Fe.

Le minerai est introduit dans un four à 1100°C, fond :



② 2^{ème} étape : élimination du FeS.

Le minerai grillé résultant se combine à la silice et à la chaux pour donner deux couches liquides : la couche supérieure la **scorie**, et une couche inférieure la **matte** (35 à 55% en Cu).



La matte liquide subit une oxydation en présence de la silice à 1300°C pour éliminer FeS:

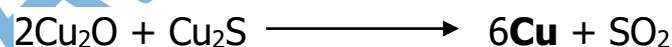


③ 3^{ème} étape : Oxydation-réduction.

Oxydation de Cu_2S :



Réduction de Cu_2O :



Le caractère exothermique de ces réactions permet de porter le métal à 1250°C.

Ce métal appelé cuivre **blister** (noir) contient 1% d'impuretés. Il n'est pas utilisable, et doit être affiné.

Obtention du métal par affinage électrolytique:

- Le cuivre blister est coulé sous formes d'**anodes** qui sont immergées dans des cuves contenant une solution de **sulfate de cuivre** (fig.3).
- Le cuivre pur se dépose sur une **cathode** constituée par une tôle mince de cuivre pur.
- Les impuretés forment des **boues** qui se déposent au fond du bain.

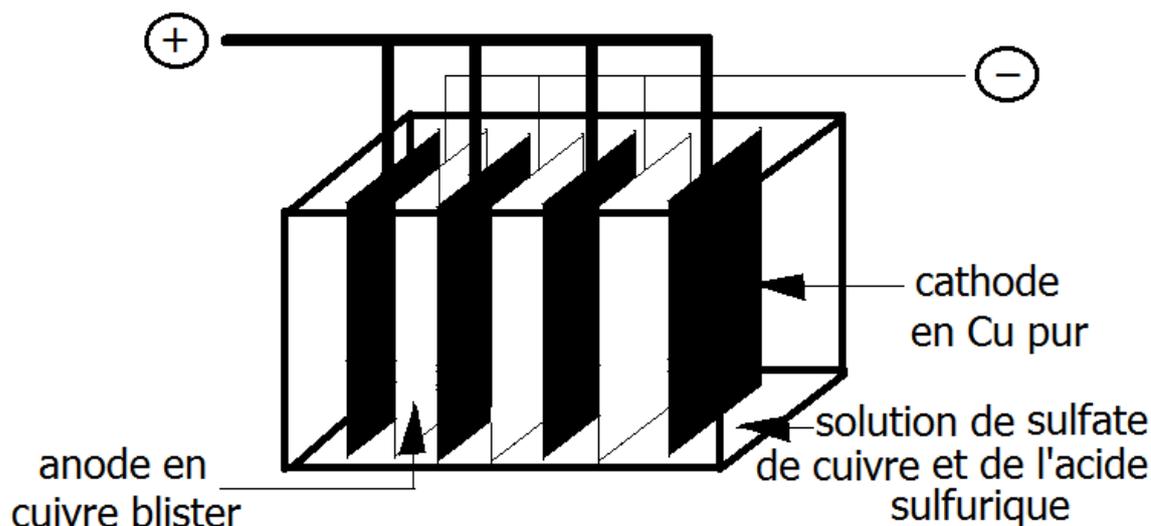


Figure 3: Obtention du Cu par électrolyse du cuivre blister.

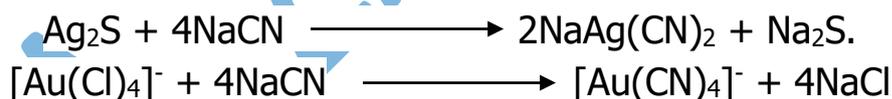
► Les cathodes sont refondues et coulées sous des formes commerciales. Le cuivre ainsi obtenu est à 99,9% Cu et 0,03 % O₂.

► **Argent:** Cet élément constitue 2 · 10⁻⁵ % de la lithosphère, principalement sous forme d'argentites **Ag₂S**, de cérargyrite **AgCl** et de pyrargyrite **Ag₃SbS₃**.

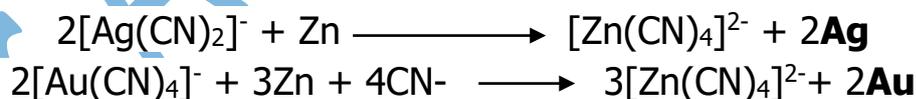
► **Or:** Cet élément constitue 5 · 10⁻⁷ % de la lithosphère, principalement à l'état **métallique**.

L'Ag et l'Au (à l'état de métal ou de composés) peuvent être extraits des minerais au moyen d'une solution de cyanure de sodium:

① **Formation du complexe cyané :**



② **Addition de Zinc :**



III-9- Groupe du Zinc (II_B):

► Zn: **Zinc** (1746, Marggraf) de l'Allemand zink, qui veut dire Étain car on le confond avec celui-ci.

► Cd: **Cadmium** (1809, Pontin) du Grec qui est le nom d'une mine de Zinc (Kadmos), on le trouve toujours dans des minerais de Zinc.

► Hg: **Mercure** (Antiquité) du Latin Mercurus, le dieu du commerce et des voyages. Son symbole provient du Latin hydrargyrum qui signifie Argent liquide.

III-9-1-Propriétés générales (Tab.14) :

Élément	Zinc $_{30}\text{Zn}$	Cadmium $_{48}\text{Cd}$	Mercure $_{80}\text{Hg}$
Configuration électronique	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$
Etats d'oxydation	2	2	(1),2
Rayon métallique (Å)	1,31	1,48	1,49
$T^{\circ}_{\text{fusion}}$ (°C)	419	321	-39
$T^{\circ}_{\text{ébullition}}$ (°C)	907	768	357
1 ^{er} P.I. (ev)	9,39	8,99	10,43

Tableau 14 : Propriétés des atomes du groupe de Zinc.

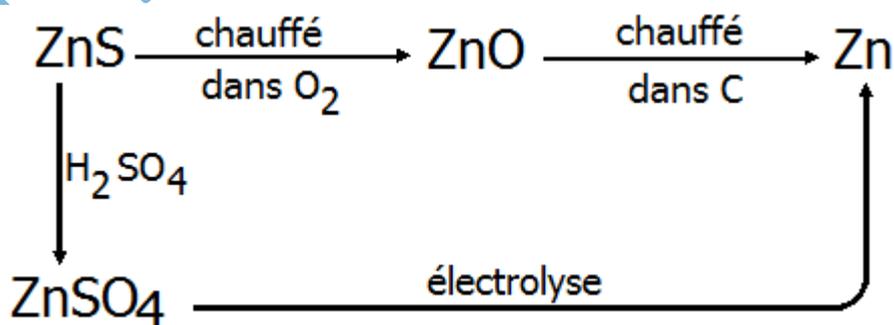
- ①- Zn et Cd ont une structure h.c. déformé.
- ②- Hg est métal liquide à la T° ambiante.
- ③- $T^{\circ}_{\text{fusion}}$ de ce groupe sont < à celles des métaux de transition (d, totalement occupées, ne participent pas ou peu à la formation des liaisons M-M dans le métal).
- ④- Ils ressemblent aux métaux de transition par leur aptitude à former des complexes.
- ⑤- Le d.o.(+2) caractérise ce groupe et beaucoup de ces composés sont blancs.
- ⑥- Les complexes de Hg^{2+} sont beaucoup plus stables que ceux de Zn^{2+} et Cd^{2+} , ceci est **inhabituel**.
- ⑦- ZnO est jaune à chaud et blanc à froid, CdO est brun à température ordinaire.
- ⑧- La couleur des composés divalents est du sans doute à des défauts dans la structure solide.

III-9-2-Principales réactions:

- Par combinaison directe des éléments on obtient les oxydes MO.
- Ils forment des halogénures à partir des éléments.
- Ils forment des complexes, tétraédriques, avec de nombreux coordinats.

III-9-3-Obtention des éléments:

▶ **Zinc** : constitue 0.02 % de la croûte terrestre se trouve presque exclusivement à l'état de **ZnS** sous forme de **blende** ou de **wurtzite** L'obtention du métal peut se faire par deux voies.



- Grillage du minerai, suivi d'une réduction de l'oxyde par le coke.
- Traitement du minerai par H_2SO_4 , suivi d'une électrolyse de la solution de sulfate de zinc; la cathode sur laquelle se dépose le zinc est en aluminium.

► **Cadmium:** Cet élément constitue $2 \cdot 10^{-5}$ % de la croûte terrestre est exclusivement extrait des minerais de zinc.

► **Mercure:** constitue 10^{-4} % de la croûte terrestre n'a qu'un seul minerai important le cinabre HgS.

III-10- Groupe des Lanthanides.

Notés **Ln**, appelés aussi «**terres rares**», de configuration **[Xe]4fⁿ5d¹6s²** ; les lanthanides diffèrent par une occupation différente du niveau **4f**.

III-10-1-Propriétés générales (Tab.15):

Elément	Configuration	Etats d'oxydation	Rayon métallique (Å)	Température de fusion (°C)
Cérium $_{58}\text{Ce}$	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	3,4	1,81	798
Praséodyme $_{59}\text{Pr}$	[Xe] 4f ² 5d ¹ 6s ²	3,4	1,82	931
Néodyme $_{60}\text{Nd}$	[Xe] 4f ³ 5d ¹ 6s ²	2,3,4	1,82	1021
Prométhéum $_{61}\text{Pm}$	[Xe] 4f ⁴ 5d ¹ 6s ²	3	-	1042
Samarium $_{62}\text{Sm}$	[Xe] 4f ⁵ 5d ¹ 6s ²	2,3	1,86	1074
Europium $_{63}\text{Eu}$	[Xe] 4f ⁶ 5d ¹ 6s ²	2,3	2,04	822
Gadolinium $_{64}\text{Gd}$	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	3	1,79	1313
Terbium $_{65}\text{Tb}$	[Xe] 4f ⁸ 5d ¹ 6s ²	3,4	1,77	1365
Dysprosium $_{66}\text{Dy}$	[Xe] 4f ⁹ 5d ¹ 6s ²	3,4	1,77	1412
Holmium $_{67}\text{Ho}$	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ¹ 6s ²	3	1,76	1474
Erbium $_{68}\text{Er}$	[Xe] 4f ¹¹ 5d ¹ 6s ²	3	1,75	1520
Thulium $_{69}\text{Tm}$	[Xe] 4f ¹² 5d ¹ 6s ²	2,3	1,74	1545
Ytterbium $_{70}\text{Yb}$	[Xe] 4f ¹³ 5d ¹ 6s ²	2,3	1,92	819
Lutécium $_{71}\text{Lu}$	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	3	1,74	1663

Tableau 15: Propriétés des atomes du groupe des lanthanides.

- ①- Les métaux ne sont pas de très bons conducteurs thermique et électrique.
- ②- Sauf exception les T° de fusion s'élève avec Z.
- ③- Les ions lanthanides sont presque tous paramagnétiques.
- ④- Tous les ions Ln³⁺(sauf Lu³⁺) présentent des bandes d'absorption **étroites** en comparaison avec celles données par les ions des métaux de transition directs.
- ⑤- L'état d'oxydation +3 caractérise les lanthanides.
- ⑥- Il y a des lanthanides qui manifestent, en plus, des d.o. +2 ou +4.
- ⑦- Ce⁴⁺ correspond au niveau f vide.
- ⑧- Eu²⁺ et Tb⁴⁺ correspondent au niveau f moitié plein.
- ⑨- Yb²⁺ correspond au niveau f rempli.

III-10-2-Obtention des éléments:

► Ils sont extraits de la **monazite** (formée essentiellement de phosphates de Th, de Ce, de Nd et de La), de la **gadolinite** FeBe₂Y₂Si₂O₁₀ et du **xénotime** YPO₄.

► La séparation se fait par diverses façons basées principalement sur la différence de solubilité.

III-11- Groupe des actinides.

Notés **An**, les éléments suivants l' ${}_{92}\text{U}$ nommés «**tranuraniens**» sont artificiels ont été obtenus depuis 1940 par des réactions nucléaires.

III-11-3-Propriétés générales (Tab.16):

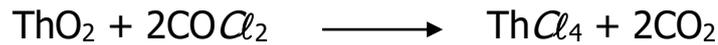
Élément	Configuration.	Etats d'oxydation	Rayon M^{3+} (Å°)	T° de Fusion (C°)
Thorium ${}_{90}\text{Th}$	[Rn] $6d^27s^2$	3,(4)	-	1750
Protactinium ${}_{91}\text{Pa}$	[Rn] $5f^26d^17s^2$	3,(4),(5)	0,89	1572
Uranium ${}_{92}\text{U}$	[Rn] $5f^36d^17s^2$	3,4,(5),(6)	1,03	1135
Neptunium ${}_{93}\text{Np}$	[Rn] $5f^46d^17s^2$	3,4,(5),(6)	1,01	644
Plutonium ${}_{94}\text{Pu}$	[Rn] $5f^6 7s^2$	3,4,(5),(6)	1,00	640
Américium ${}_{95}\text{Am}$	[Rn] $5f^7 7s^2$	3,(4),(5), (6)	0,99	1176
Curium ${}_{96}\text{Cm}$	[Rn] $5f^76d^17s^2$	3,(4)	0,98	1345
Berkélium ${}_{97}\text{Bk}$	[Rn] $5f^9 7s^2$	3,4	-	986
Californium ${}_{98}\text{Cf}$	[Rn] $5f^{10} 7s^2$	3	-	900
Einsteinium ${}_{99}\text{Es}$	[Rn] $5f^{11} 7s^2$	3	-	860
Fermium ${}_{100}\text{Fm}$	[Rn] $5f^{12} 7s^2$	3	-	1527
Mendélévium ${}_{101}\text{Md}$	[Rn] $5f^{13} 7s^2$	3	-	827
Nobelium ${}_{102}\text{No}$	[Rn] $5f^{14} 7s^2$	-	-	644
Lawrencium ${}_{103}\text{Lr}$	[Rn] $5f^{14}6d^17s^2$	-	-	1627

Tableau 16 : Propriétés des atomes du groupe des actinides.

- ①- Les métaux sont blancs argenté et ont tous, sauf Th et Am, des masses volumiques élevées.
- ②- Certains métaux ont des structures cristallines très complexes (Pa,U,Np et Pu). Le Pu présente six formes allotropiques différentes.
- ③- Stabilité croissante de l'ion M^{3+} quand Z augmente.
- ④- Décroissance du rayon ionique quand Z augmente .
- ⑤- Le d.o. +3 est le plus courant pour les actinides.
- ⑥- Les d.o. +4,+5 et +6 existent pour certains éléments.
- ⑦- Le Cm ne manifeste que le d.o. +3, ceci est dû à la stabilité de la couche f à moitié remplie.
- ⑧- Par raisonnement analogue on prévoit le degré +4 du Bk, cependant le d.o. +2 de l'Am est inconnu.

III-11-2-Obtention des éléments:

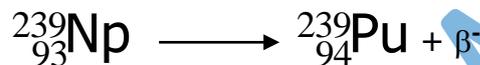
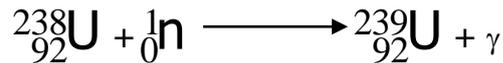
► Thorium(${}_{90}\text{Th}$): La source principale du ${}_{90}\text{Th}$ est la thorie ThO_2 . Le métal est obtenu en fabriquant ThCl_4 qui est ensuite réduit par Ca :



► Uranium($_{92}\text{U}$): La source principale du $_{92}\text{U}$ est la **pechblende**, formée essentiellement de l'oxyde U_3O_8 . L'oxyde UO_2 permet d'obtenir le métal :



► Plutonium($_{94}\text{Pu}$): Le métal est produit presque exclusivement à partir de $^{238}_{92}\text{U}$ dans le réacteur nucléaire.



Autres transuraniens: Les autres transuraniens sont obtenus à partir de réactions nucléaires réalisées dans des cyclotrons à l'aide de particules accélérées (neutron, particules α , ...).

Pr. A. ZAHOUANE

EXERCICES**EXERCICE I**

1) Déterminer le degré d'oxydation des éléments de transitions dans les composés suivants :



2) Dans les corps composés, les éléments de transition (1^{ère} série) peuvent se trouver à des états d'oxydation divers (voir tableau ci dessous).

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3	2,3,4	0,2,3,4,5	0,2,3,6	0,2,3,4,6,7	0,2,3	0,2,3	0,2	0,1,2	0,2

- a) Quel est l'état d'oxydation le plus fréquent chez ces éléments ? A quoi il correspond ?
 b) Commenter les états d'oxydation mentionnés dans le tableau précédent.

EXERCICE II

L'analyse d'une houille (charbon) a été menée de la manière suivante :

Etape 1 : Une masse $m_0 = 2,50\text{g}$ est calcinée, dans un creuset en silice, pendant 1 heure à 110°C , le produit résiduel sec a une masse $m_1 = 2,415\text{g}$.

Etape 2 : Le creuset est ensuite fermé par un couvercle (qui peut laisser échapper les produits volatils) et il est chauffé fortement. Le coke résiduel à une masse $m_2 = 1,528\text{g}$

Etape 3 : Le creuset est ensuite chauffé sans couvercle, la cendre résultante a une masse $m_3 = 0,245\text{g}$.

- 1) Préciser le but de chaque étape
 2) Donner la composition de ce charbon c'est à dire le pourcentage :
 a) D'humidité
 b) De produits combustibles volatils
 c) De carbone
 d) De cendre

EXERCICE III

1) Quelle masse de rutile peut-on théoriquement obtenir à partir d'une tonne de minerai ?

2) On mélange 380 Kg de chlorure de titane avec 100 Kg de magnésium, les réactifs sont-ils introduits dans les proportions stœchiométriques ? Calculer la masse des produits formés et celle du réactif resté en excès.

Données : O = 16 g/mole; Mg = 24,3 g/mole; Cl = 35,5 g/mole; Ti = 47,9 g/mole et Fe = 56 g/mole.

EXERCICE IV

1) Soit l'élément ${}_{26}^{56}\text{X}$, donner sa configuration électronique, son groupe, sa période, identifier-le et donner ses états d'oxydation les plus stables, justifier.

2) Dans un haut-fourneau, à haute température, le monoxyde de carbone réagit avec du minerai de X (hématite rouge) pour donner du dioxyde de carbone et de la fonte (X presque pur) (réaction 1). Le monoxyde de carbone est formé par action du gaz dioxygène sur le « coke » (réaction 2).

a) Donner les équations des réactions 1 et 2

b) Quelle masse de fonte obtient-on avec une tonne de minerai ? Quelle masse de « coke » serait alors consommée ?

3) On mélange un volume ($V_1=10\text{ml}$) d'une solution de sulfate de X avec un volume ($V_2=40\text{ml}$) d'une solution d'hydroxyde de sodium. La solution de sulfate de X a pour concentration $C_1=0.4\text{mol/l}$ et celle d'hydroxyde de sodium $C_2=0.2\text{mol/l}$.

a) Ecrire l'équation de la réaction. Les réactifs sont-ils introduits dans les proportions stœchiométriques ?

b) Quelle masse d'hydroxyde de X obtient-on par filtration de ce mélange et séchage à l'étuve du précipité recueilli dans le filtre.

4) On veut doser une solution de sulfate de X, de concentration c inconnue, par une solution de permanganate de potassium de concentration égale à $0,017\text{mol/l}$, acidifiée par de l'acide sulfurique. Le volume équivalent est égal à $19,5\text{ ml}$. La prise d'essai de sulfate de X est de 10 ml .

a) Donner les réactions d'oxydo-réduction, en milieu acide et en milieu basique.

b) Quelle est la concentration de sulfate de X ?

Données : $E^0_1(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{V}$; $E^0_2(\text{X}^{3+}/\text{X}^{2+}) = 0,77\text{V}$; ${}_1\text{H} = 1\text{ g/mole}$, ${}_6\text{C} = 12\text{ g/mole}$, ${}_8\text{O} = 16\text{ g/mole}$, ${}_{26}\text{X} = 55,8\text{ g/mole}$.

EXERCICE V

1) Soit l'élément ${}^{65}_{30}\text{Y}$, identifier-le et donner ses états d'oxydation les plus stables.

2) Déterminer la méthode d'obtention de Y à partir de son minerai

3) L'oxyde de Y est préparé soit par oxydation du métal dans l'air (réaction1) soit par décomposition thermique de l'hydroxyde (réaction2) ou du carbonate (réaction3). Donner les réactions chimiques : 1,2 et 3

4) On introduit 2g de Y dans un bêcher contenant un volume $V=600\text{mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique ($c = 0,5\text{ mol L}^{-1}$)

a) Ecrire la réaction chimique correspondante, en déduire le réactif qui est en excès et de combien?

b) Quel est le volume de dihydrogène mesuré dans les conditions normales de température et de pression ?

Données : ${}_{30}\text{Y}=65,39\text{ g/mole}$; $R=0,082\text{ L atmK}^{-1}\text{mol}$; $E^0_1(\text{Y}^{2+}/\text{Y})= - 0,76\text{V}$ et $E^0_2(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2)=0$.

Corrigés des exercices**EXERCICE I**

1) On détermine le degré d'oxydation (d.o) de chaque élément de transition :

- $\text{KMnO}_4 \rightarrow 1 + (\text{d.o})_{\text{Mn}} + 4(-2) = 0 \Rightarrow (\text{d.o})_{\text{Mn}} = 7$
- $\text{TiCl}_4 \rightarrow (\text{d.o})_{\text{Ti}} + 4(-1) = 0 \Rightarrow (\text{d.o})_{\text{Ti}} = 4$
- $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6 \rightarrow 2(1) + (\text{d.o})_{\text{Zr}} + 6(-1) = 0 \Rightarrow (\text{d.o})_{\text{Zr}} = 4$
- $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \Rightarrow (\text{d.o})_{\text{Ti}} = 3$

2)

a) Le degré d'oxydation +2 est le plus fréquent ; il correspond à la perte des électrons $4s^2$.

b)

- En passant du **Sc** au **Mn**, le degré d'oxydation correspond, en général, à la perte totale ou partielle des électrons $4s$ et $3d$, le d.o le plus élevé correspond au n° du groupe.
- du **Fe** au **Zn** le degré d'oxydation correspond à la perte des électrons $4s$ et éventuellement 1 électron d .

EXERCICE II

1) - Etape 1 : a pour but d'éliminer l'humidité.

- Etape 2 : a pour but d'éliminer les produits volatils.

- Etape 3 : a pour but d'éliminer le carbone.

2) - % d'humidité = $[(m_0 - m_1)/m_0] \times 100 = [(2,5 - 2,415)/2,5] \times 100 = 3,4\%$.

- % des produits volatils = $[(m_1 - m_2)/m_0] \times 100 = [(2,415 - 1,528)/2,5] \times 100 = 35,48\%$.

- % du carbone = $[(m_2 - m_3)/m_0] \times 100 = [(1,528 - 0,245)/2,5] \times 100 = 51,32\%$.

- % du ccendre = $(m_3/m_0) \times 100 = (0,245/2,5) \times 100 = 9,8\%$.

EXERCICE III

1) D'après les réactions chimiques (voir cours) 1 mole de minerai FeTiO_3 (ilménite) donne 1 mole de TiO_2 (rutile), donc :

$$(m/M)_{\text{FeTiO}_3} = (m/M)_{\text{TiO}_2}$$

Où m est la masse du produit et M sa masse molaire

$$\text{D'où } m_{\text{TiO}_2} = M_{\text{TiO}_2} (m/M)_{\text{FeTiO}_3}$$

A.N. $m_{\text{TiO}_2} = 79,9 (10^6/151,9) = 526003,95 \text{ g} \approx 526 \text{ Kg}$

2) On mélange 380 Kg de chlorure de titane avec 100 Kg de magnésium :



- D'après la réaction chimique on a : $n_{\text{Mg}}/n_{\text{TiCl}_4} = 2$ (où n : nb de moles)

- D'après les quantités des réactifs on a :

$$n_{\text{Mg}}/n_{\text{TiCl}_4} = (m/M)_{\text{Mg}} / (m/M)_{\text{TiCl}_4} = (10^5/24,3) / (380 \cdot 10^3/189,9) = 2,0563 > 2$$

$$\Rightarrow \text{c'est Mg qui est en excès}$$

- Calcul de la masse des produits formés :

$$m_{\text{Ti}} = n_{\text{TiCl}_4} \times M_{\text{Ti}} = (m/M)_{\text{TiCl}_4} \times M_{\text{Ti}} = 95,8 \text{ Kg}$$

$$m_{\text{MgCl}_2} = 2n_{\text{TiCl}_4} \times M_{\text{MgCl}_2} = 2(m/M)_{\text{TiCl}_4} \times M_{\text{MgCl}_2} = 381,4 \text{ Kg}$$

- Calcul de la masse du réactif qui reste en excès :

$(n_{Mg})_{\text{introduit}} = (n_{Mg})_{\text{qui a réagit}} + (n_{Mg})_{\text{qui reste en excès}}$

$\Rightarrow (n_{Mg})_{\text{qui reste en excès}} = (m/M)_{Mg} - 2(m/M)_{TiCl_4} = 113,13 \text{ moles}$

D'où m_{Mg} en excès = $113,13 \times 24,3 = 2,749 \text{ Kg}$

EXERCICE IV

1) ${}_{26}^{56}X$ configuration : $[Ar] 3d^6 4s^2$: il appartient à la 4^{ème} période et au groupe VIII (1^{ère} triade) ; c'est le fer.

Il possède les d.o stables : +2 et +3 .

→ +2 (Fe^{2+}) correspond à l'enlèvement des 2 électrons 4s.

→ +3 (Fe^{3+}) correspond à l'enlèvement des 2 électrons 4s et 1 électron d, la couche d reste à moitié remplie donc plus stable

2) a) $3CO + Fe_2O_3 \rightarrow 3CO_2 + 2Fe$ (1)

$2C + O_2 \rightarrow 2CO$ (2)

b) D'après la réaction (1) on a : $n_{Fe} = 2n_{Fe_2O_3} = (m/M)_{Fe} = 2(m/M)_{Fe_2O_3}$

D'où $m_{Fe} = 2(m/M)_{Fe_2O_3} \times M_{Fe} = 2(10^6/159,6) \times 55,8 \approx 700 \text{ Kg}$

D'après les réactions (1) et (2) on a : $n_C = 3n_{Fe_2O_3} = (m/M)_C = 3(m/M)_{Fe_2O_3}$

D'où $m_C = 3(m/M)_{Fe_2O_3} \times M_C = 3(10^6/159,6) \times 12 = 225 \text{ Kg}$

3) a) $FeSO_4 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 + Na_2SO_4$

D'après la réaction on a : $n_{NaOH} / n_{FeSO_4} = 2$

D'après les quantités des réactifs : $n_{NaOH} / n_{FeSO_4} = C_2V_2 / C_1V_1 = 2$

\Rightarrow Les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques

b) D'après la réaction on a : $n_{Fe(OH)_2} = n_{FeSO_4}$

$(m/M)_{Fe(OH)_2} / (m/M)_{FeSO_4} = C_1V_1$

D'où $m_{Fe(OH)_2} = C_1V_1 \times M_{Fe(OH)_2} = 0,4 \times 10^{-2} \times 89,8 = 0,359 \text{ g}$

4) a) Sachant que $E^0_2(Fe^{3+}/Fe^{2+}) < E^0_1(MnO_4^-/Mn^{2+})$ donc il ya oxydation au niveau du couple (Fe^{3+}/Fe^{2+}) et réduction au niveau du couple (MnO_4^-/Mn^{2+})

Oxydation : $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^-$

Réduction : $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

Réaction globale : $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

en milieu acide

Réaction globale : $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 4H_2O \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 8OH^-$

en milieu basique

b) Au point équivalent on a : $N_{ox}V_{ox} = N_{red}V_{red}$ (N : normalité et V : volume)

$5C_{ox}V_{ox} = C_{red}V_{red}$ (C : concentration)

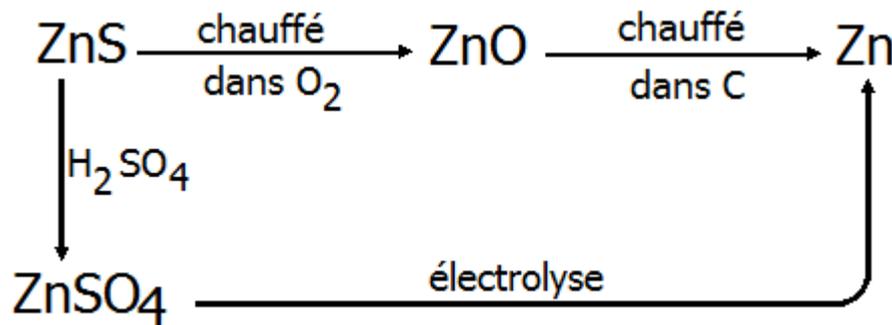
$C_{red} = (5C_{ox}V_{ox}) / V_{red}$

$C_{FeSO_4} = (5C_{KMnO_4}V_{KMnO_4}) / V_{FeSO_4} = (5 \times 0,017 \times 19,5) / 10 = 0,166 \text{ mol/L}$

EXERCICE V

1) ${}_{30}^{65}\text{Y}$ configuration : $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$: il appartient à la 4^{ème} période et au groupe II_B c'est Zn, le d.o le plus stable est +2

2) L'obtention du métal peut se faire par deux voies.



- Grillage du minerai, suivi d'une réduction de l'oxyde par le coke.
- Traitement du minerai par H_2SO_4 , suivi d'une électrolyse de la solution de sulfate de zinc.

3) $\text{Zn} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$ (1)

$\text{Zn}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{Chauffage}} \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ (2)

$\text{Zn}(\text{CO}_3) \xrightarrow{\text{Chauffage}} \text{ZnO} + \text{CO}_2$ (3)

4) a) $E^0_1(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < E^0_2(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2)$

On a les réactions suivantes :

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

Réduction : $\text{H}_3\text{O}^+ + 1e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Réaction globale : $\text{Zn} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

D'après la réaction on a : $n(\text{H}_3\text{O}^+) / n_{\text{Zn}} = 2$

D'après les quantités des réactifs :

$n(\text{H}_3\text{O}^+) / n_{\text{Zn}} = (\text{CV})_{\text{HCl}} / (\text{m}/\text{M})_{\text{Zn}} = (600 \cdot 10^{-3} \times 0,5) / (2/65,39) = 9,8 > 2$

⇒ L'acide HCl est en excès

- Calcul du volume de HCl qui reste en excès :

$(n_{\text{HCl}})_{\text{introduit}} = (n_{\text{HCl}})_{\text{qui a réagit}} + (n_{\text{HCl}})_{\text{qui reste en excès}}$

⇒ $(n_{\text{HCl}})_{\text{qui reste en excès}} = (\text{CV})_{\text{HCl}} - 2(\text{m}/\text{M})_{\text{Zn}} = 0,3 - 2(2/65,39) = 0,24 \text{ mol}$

⇒ $(V_{\text{HCl}})_{\text{qui reste en excès}} = (n/C) = 0,24/0,5 = 0,48 \text{ litre} = 480 \text{ ml}$

b) D'après la réaction on a : $n(\text{H}_2) = n(\text{Zn})$

en considérant H_2 comme un gaz parfait, alors $V_{\text{H}_2} = nRT/P$

⇒ $V_{\text{H}_2} = (0,03 \times 0,082 \times 273) / 1 = 0,67 \text{ litre}$