C.S.G. Philipps
R.J.P. Williams

Chimie minérale

Tome 2
Métaux

Dunod Université

Table des matières du tome 2

MÉTAUX

09 Métaux et alliages 1

09.1 Introduction 1
09.2 Métaux de pré-transition 10
09.3 Lanthanides et actinides 14
09.4 Métaux de transition 16
09.5 Métaux B 28
09.6 Alliages entre métaux de classes différentes 32
09.7 Corrosion 41

10 Les métaux de pré-transition 47

10.1 Introduction 47
10.2 Atomes et ions 51
10.3 Valence ionique 55
10.4 Structure et propiétés physiques des solides ioniques 61
10.5 Thermochimie et réactions des solides ioniques 68
10.6 Equilibres solide-solution 74
10.7 Ions complexes 80
10.8 Le modèle covalent et les relations diagonales 88

11 Les éléments lanthanides 97

11.1 Introduction 97
11.2 Electrons *f*, *d* et *s* 100
11.3 Etats de valence 103
11.4 Ions trivalents 107
11.5 Autres états de valence 120
11.6 Spectres et moments magnétiques des ions lanthanides 121
11.7 Méthodes de séparation. 125

12 Les éléments actinides 131

12.1 Introduction 131
12.2 Electrons *5f* 132

12.3 Etats de valence 135
12.4 L'état trivalent 138
12.5 Autres états de valence 142
12.6 Spectres et moments magnétiques 146
12.7 Problèmes de séparation 149

13 Métaux de transition : Structure atomique et valence 155

13.1 Introduction à la chimie des métaux de transition 155

PARTIE A.

13.2 Structure atomique 159

PARTIE B.

13.3 Valence ionique dans la première série de transition 169
13.4 Diagramme d'état d'oxydation expérimental pour la première série 175
13.5 Comparaison des trois séries de transition 178
14.1 Introduction générale 191

14 Métaux de transition : le champ de coordinat 191

PARTIE A. *Considérations de symétrie* 193
14.2 Etats de spin et moments magnétiques 195
14.3 Théorie du champ cristallin : systèmes à hauts spins 195
14.4 Théorie du champ cristallin : systèmes de bas spins 200
14.5 Spectres et théorie du champ cristallin 202
14.6 Théorie des orbitales moléculaires pour les ions 205
14.7 Théorie de la liaison de valence 213

PARTIE B. *Liaisons covalente et ionique* 216
14.8 Introduction à la partie B 216
14.9 Polarisabilité du coordinat 217
14.10 Orbitales du métal et liaison covalente 221
14.11 Variation de charge sur l'ion métallique 225
14.12 Distances interatomiques 230
14.13 Liaison métal-métal 235
14.14 Théorie des orbitales moléculaires pour les atomes 237

15 Métaux de transition : ions divalents 245

15.1 Introduction 245
15.2 Structures et propriétés apparentées 252
15.3 Equilibres solides 262
15.4 Equilibres solides — solutions 267
15.5 Ions complexes : de Mn^{2+} à Zn^{2+} 272

15.6 Ions complexes : de Ca^{2+} à Mn^{2+} 278
15.7 La chimie de Ni (II), Pd (II), et Pt (II) 282

16 Métaux de transition : États de haute valence et équilibres redox 291

16.1 Introduction générale 291

PARTIE A. *Etats de haute valence* 292

16.2 Ions trivalents 292
16.3 Cations simples de haute valence 301
16.4 Oxocations 310
16.5 Oxyanions 314
16.6 Etats d'oxydation dans les carbures, nitrures, etc. 317

PARTIE B. *Equilibres redox* 319

16.7 La première série de transition 319
16.8 Les effets des coordinats sur le couple Fe (III)/Fe (II) 321
16.9 Les effets des coordinats sur d'autres couples redox. 324

17 Métaux de transition : Composés organométalliques et apparentés 337

17.1 Introduction 337
17.2 Composés avec coordinats non-saturés 343
17.3 Configuration électronique et stabilité des composés avec coordinats non-saturés 356
17.4 Composés avec coordinats saturés 363
17.5 Réactivité et structures. 366

18 Spectres électroniques et magnétisme 381

18.1 Introduction 381

PARTIE A. *Spectres* 387

18.2 Spectres des composés minéraux : intensité 387
18.3 Termes spectroscopiques et cas mono-électronique 393
18.4 Cas de deux ou plusieurs électrons 398
18.5 Force du champ : Série spectrochimique 408
18.6 La série néphélauxétique 414
18.7 Spectres de transfert de charge. 416

PARTIE B. *Magnétisme* 420

18.8 Contributions de spin et d'orbitale aux moments magnétiques . . . 420
18.9 Exemples de couplage de spin et d'extinction orbitale 425
18.10 Couplage spin-orbite 428
18.11 Interaction cation-cation 434

19 Métaux de transition : cinétique et mécanismes 445

19.1 Introduction 445
19.2 Réactions de substitution 450
19.3 Mécanismes de transfert d'électron 461
19.4 Réactions de transfert d'atome 466
19.5 Transfert d'électron et d'atome dans les solides 469

20 Métaux B : Structure atomique et valence 477

20.1 Introduction à la chimie des métaux B 477
20.2 Structure atomique 479
20.3 Etats de valence : valence du Groupe 486
20.4 Etats de valence : valence $(N - 2)$ 492
20.5 Choix d'un modèle 495

21 Métaux B : Chimie de l'état solide 503

21.1 La stéréochimie des composés des métaux B 503
21.2 Quelques propriétés physiques des composés des métaux B . . . 512
21.3 Thermochimie : valence du Groupe 519
21.4 Thermochimie: ions de valence $(N - 2)$ 525
21.5 Résumé : chimie et données thermodynamiques 528

22 Métaux B : Equilibres solide-solution et ion-complexe. 537

22.1 Introduction 537
22.2 Etat de valence un 539
22.3 Etat de valence deux 544
22.4 Mercure (I) et autres cations peu communs 550
22.5 Etat de valence trois 553
22.6 Equilibres redox 558

23 Composés organométalliques : Métaux de non-transition 573

23.1 Types de composés organométalliques 573
23.2 Thermochimie et liaison 578
23.3 Méthodes préparatives 579
23.4 Propriétés chimiques 589
23.5 Quelques applications en synthèses 592
23.6 Propriétés physiques et structures. 595

24 Additif aux métaux : Existence et analyse qualitative 605

24.1 Comparaison générale des métaux 605

PARTIE A.

24.2 Analyse qualitative : séparation en groupes 608
24.3 Séparations à l'intérieur des groupes analytiques 616
24.4 Identification des métaux 619
24.5 Réactifs organiques pour les métaux 624

PARTIE B.

24.6 Existence des métaux : constituants principaux 630
24.7 Répartition des éléments-traces 635

25 Noyaux atomiques 643

25.1 Introduction 643
25.2 Structures et énergies de liaison 645
25.3 Radioactivité et propriétés apparentées 651
25.4 Abondance cosmique 661
25.5 Propriétés magnétiques et électriques 665

APPENDICE I. *Couples redox en solutions aqueuses acides à* 25°C ($a_H = 1,0$) . 673

APPENDICE II. *Bibliographie générale* 679

INDEX DES ÉLÉMENTS 681

INDEX DES SUJETS 683