

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ DE JIJEL

جامعة جيجل
مكتبة كلية العلوم والتكنولوجيا
رقم المجلد: M. 2047



FACULTE DES
SCIENCES ET DE LA
TECHNOLOGIE



Département de génie des procédés

Projet de fin d'Etudes pour l'obtention du Diplôme de

Master en génie de procédés

Option : génie des matériaux

Thème :

*Etude théorique de la facilité de formation des
oxydes des métaux de transition*

Réalisé par :

Mezmiz Houssam Eddine

Brieche Abd Elwahid

Proposé par :

Mr. Islam Moussaoui

Promotion: Juin 2015

Remerciements

Nous adressons tous d'abord nos remerciements les plus sincères au prof. Islam Moussaoui, qui a très volontiers accepté d'être le promoteur de ce projet, sa grande connaissance dans le domaine, ainsi que son expérience, ont joué un rôle important dans la conception de ce travail.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les professeurs intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et ont accepté à nous rencontrer et répondre à nos questions durant nos recherches.

Pour finir, nous adressons nos remerciements aux membres du jury qui ont fait l'honneur d'accepter de lire et de juger ce mémoire et à toutes les personnes à l'université de Sijel et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces



Je dédie ce modeste travail à mes chers parents pour leurs encouragements et leur soutien moral et matériel durant toutes mes années d'études, que ALLAH le tout puissant me le garde.

Ma chère mère et Mon cher père

A mes chers frères,

A toute ma famille,

A tous mes collègues,

A mes chers amis,

ABDELWAHID



DEDICACE

Je dédie cette thèse....

A mon père pour son soutien et ses encouragements.

*A ma mère, pour sa gentillesse, son affection, sa
Douceur, sa tendresse, ses encouragements éternels et
qui sans elle rien n'aurait été possible.*

*A mon frère, pour son soutien et sa
disponibilité.*

A mes frère et sœurs.

A mes amis.

A tous mes professeurs.

A tous les collègues de la promotion.

Hussam Eddine

SOMMAIRE

Introduction generale	1
<u>Chapitre I : Généralités sur les Métaux de transition</u>	
I.1.Introduction	2
I.2.Présentation des Métaux de transition	2
I.3. Métaux de transition sélectionnés.....	3
I.3.1.Scandium (Z=21)	3
I.3.2.Titane (Z=22).....	4
I.3.3. Vanadium (Z=23)	5
I.3.4.Chrome (Z=24)	6
I.3.5.Manganèse (Z=25).....	6
I.3.6. Fer (Z=26).....	7
I.3.7.Cobalt (Z=27)	8
I.3.8.Nickel (Z=28)	10
I.3.9. Zirconium (Z=40)	11
I.3.10. Molybdène (Z=42).....	12
I.3.11. Hafnium (Z=72).....	13
I.3.12. Tungstène (Z=74)	14
I.3.13. Iridium (Z=77)	14
I.3.14. Platinium (Z=78).....	15
I.4. Caractéristiques générales	15
I.4.1. Propriétés chimiques.....	16
I.4.2.Propriétés physiques	17

I.4.3. Propriétés structurales.....	17
I.5. Conclusion	18

Chapitre II

Combinaisons chimiques des Métaux de Transition et leurs paramètres structurels

II.1. Introduction	19
II.2. Présentation des non métaux.....	19
II.2.1. Oxygène.....	19
II.2.2. Carbone.....	20
II.2.2. Azote.....	21
II.3. Présentation des combinaisons chimiques étudiées	22
II.3.1. Oxydes.....	22
Caractéristiques générales	22
II.3.2. Carbures.....	23
II.3.2.1. Caractéristiques générales.....	26
II.3.2.2. Propriétés chimiques.....	26
II.3.3. Nitrures	26
Caractéristiques générales	27
II.4. Propriétés structurales	28
II.4.1. Généralités sur la Cristallographie.....	28
II.4.1.1. Notions de Cristallographie	28
II.4.1.2. Stéréochimie de quelques structures Cristallines.....	34
II.4.2.1. Structure des Oxydes	39
II.4.2.2. Structure des Carbures	40
II.4.2.3. Structure des Nitrures	42

II.5.Conclusion	43
-----------------------	----

Chapitre III : Calculs théoriques

III.1. Introduction.....	44
III.2. Analyse mathématique non dimensionnelle	44
III.2.1. Eléments de la théorie de la similitude mathématique.....	44
III.2.2. Grandeurs	45
III.2.3. Dimensions.....	45
III.3. Présentation des paramètres physico-chimiques.....	46
III.3.1. Les différents types de Rayon	46
III.3.1.1. Rayon atomique.....	46
III.3.1.2. Rayon covalent	47
III.3.1.3. Rayon métallique.....	48
III.3.2. Energie d'ionisation(E_i)	49
III.3.3. Electronégativité.....	49
III.3.4. Valence.....	51
III.3.5. Densité	51
III.3.6. Force de liaison	51
III.3.7. Enthalpie libre ΔG	52
III.3.8.Capacité calorifique.....	52
III.4. Les Modèles théoriques proposés	52
III.5.Résultats et Discussion	54
III.5.1.Résultats	54
III.5.2.discussion et interprétation	56
III.5.Conclusion Générale.....	57

LISTE DE FIGURES

Figure I.1: Des orbitales 3d incomplètement remplies : le fer	3
Figure II.1: Points de Fusion des carbures interstitiels et de leurs métaux hôtes	24
Figure II.2 : Variation de la dureté des Carbures en fonction de la Température	25
Figure II.3 : Réseaux cristallins	29
Figure II.4 : Schéma d'une maille cristalline.	30
Figure II.5: sites cristallographiques	30
Figure II.6 : Nœuds équivalents d'une maille simple	32
Figure II.7: réseau bidimensionnel.	32
Figure II.8: Les trois premiers plans de la famille (1 3 2).	33
Figure II.9: Maille élémentaire de NaCl	35
Figure II.10 : Maille élémentaire de CsCl	36
Figure II.11: Structures fluorine	37
Figure II.12: Structures antifluorine	37
Figure II.13: Structures rutile.	38
Figure II.14: Structures perovskite.	38
Figure II.15: Structures Spinnelle.	39
Figure II.16: Structures courantes des carbures des MT	41
Figure II.17: Arrangement des atomes dans la maille élémentaire hexagonal et cubique.	43
Figure II.18 : illustration de la différence entre l'orientation des tétraèdres pour les deux phases cristallines.	43
Figure III.1 : Rayons atomiques de chaque série des métaux de transition	47
Figure III.2: Représentation schématique du rayon covalent	48

LISTE DES TABLES

Tableau III.1 : Résultats du modèle proposé « MP ₁ » de la période IV	54
Tableau III.2 : Résultats du modèle proposé « MP ₁ » de la période V	54
Tableau III.3 : Résultats du modèle proposé « MP ₁ » de la période VI	55
Tableau IV.4 : résultats de modèle proposé« MP ₂ » de la période IV	55

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le présent mémoire a pour objectif de tenter d'expliquer la formation des combinaisons chimiques entre des Métaux de transition du bloc d et certains éléments chimiques classes non-métaux.

Les non-métaux choisis sont: le Carbone, l'Oxygène et l'Azote.

Les combinaisons chimiques sont donc du type M_xO_y , M_xC_y et M_xN_y .

On tentera au cours de ce thème de recherche, de répondre à certaines questions :

- Quelles sont les paramètres essentiels pour la formation de ces combinaisons chimiques ?
- Quelles sont les structures cristallines des Métaux de transition étudiés, susceptibles de former ces combinaisons ?

En plus de l'introduction et de la conclusion générale, Ce travail est présenté en trois Chapitre :

- Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique
- Le deuxième chapitre comporte les différentes combinaisons chimiques des Métaux de transition étudiés et leurs paramètres structurels.
- Le troisième chapitre englobe sur les calculs théoriques.

Chapitre I

GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITION

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITION

I.1.Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons essayer de présenter l'ensemble des Métaux de transition sujets de notre étude, ainsi que certaines de leurs caractéristiques physico-chimiques essentielles.

Les 24 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 28, 39 à 46, 57, et 72 à 78 constituent les Métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période.

Les Métaux de transition occupent actuellement une place importante dans le domaine technologique, en effet ils sont largement utilisés pour la fabrication des supraconducteurs, La constitution des alliages, etc.

La haute conductivité de ces matériaux, les destine à des applications électrochimiques. On les utilise dans la fabrication des piles à combustibles et des détecteurs.

Leur grande aptitude à former entre eux ou avec certains non-métaux (C, N, O) des alliages ou des solutions solides très résistants leur vaut un rôle primordial en métallurgie avancée, en aéronautique (alliages au titane) et en physique nucléaire (piles). Fortement électropositifs, les éléments de transition, à l'exception des métaux nobles, se dissolvent généralement dans les acides minéraux.

Leur oxydation conduit souvent à plusieurs degrés stables et dote les ions de propriétés paramagnétiques, l'existence simultanée de valences multiples explique leur tendance à la formation de phases non stœchiométriques, ainsi que les propriétés physiques particulières de certains composés et de quelques complexes. [1]

I.2.Présentation des Métaux de transition

On appelle élément de transition, les éléments dont l'état atomique possède une sous couche d partiellement remplie.

Série 1 SC Ti V Cr Mn Fe Co Ni

Série 2 Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd

Série 3 Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt

Il existe ainsi trois différentes séries de Métaux de transition. La première série contient les métaux les plus utilisés.

Ces éléments forment des liaisons par l'intermédiaire de leurs électrons de valence dans les orbitales **d** et **s**. A partir de 6 électrons dans les orbitales **d**, des doublets d'électron commencent à se former, réduisant leur capacité à former des liaisons.

La structure électronique externe des métaux de transition est :

$$(n-1) d^x, ns^2 \text{ avec } 1 \leq x \leq 8 [3]$$

La caractéristique principale des Métaux de Transition est de présenter une couche d'orbitales **d** incomplètement saturée en électrons (voir le tableau I.1 en Annexe).

Les 5 orbitales **d** se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de HUND.

- **La Règle de HUND**

C'est un principe empirique : lorsqu'une couche d'orbitales est occupée par des électrons, la distribution s'effectue de manière à ce que les électrons occupent un nombre maximal d'orbitales de cette couche.[33]

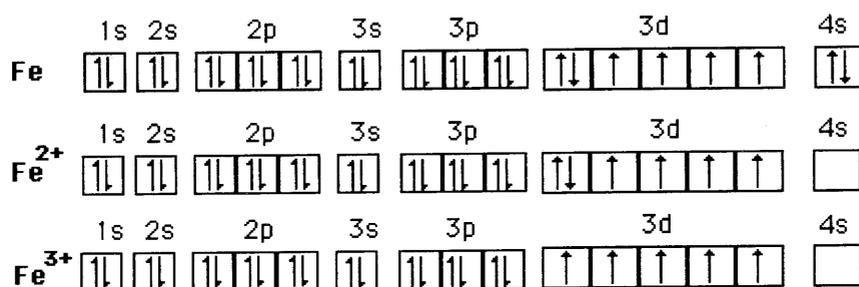


Figure I.1 Des orbitales **3d** incomplètement remplies : le fer

Les orbitales **3d** du fer non ionisé sont incomplètement remplies : elles ne contiennent que 6 électrons (le maximum pour cette couche étant 10, comme le rappelle l'exemple précédent).

Cette particularité explique le caractère paramagnétique intense du fer. Le nombre d'électrons célibataires atteint un maximum dans les cas de Fe³⁺. [33]

I.3. Métaux de transition sélectionnées

I.3.1.Scandium (Z=21)

Le Scandium est un élément chimique, de symbole Sc et de numéro atomique 21.

C'est un Métal de transition mou, d'aspect blanc argenté. On trouve du scandium dans quelques rares minéraux en provenance de Scandinavie. Il est classé avec l'yttrium et les lanthanides dans les terres rares.

Le Scandium possède 25 isotopes de nombre de masse variant entre 36 et 60, et 10 isomère nucléaire connus. Parmi eux, seul ^{45}Sc est stable et constitue l'intégralité du scandium présent dans la nature, faisant du scandium à la fois un élément monoisotopique et un élément mononucléidique. Sa masse atomique standard est de 44.955912 u.

Le Scandium est un élément métallique mou, rare, trivalent, très léger qui devient jaunâtre ou rose lorsqu'il est exposé à l'air. Cet élément a des propriétés chimiques intermédiaires entre celles de l'aluminium et de l'yttrium. L'état d'oxydation le plus commun du scandium est +3.

La poudre de Scandium métallique est inflammable.

I.3.2. Titane (Z=22)

Le Titane est un élément chimique métallique de symbole Ti et de numéro atomique 22.

C'est un Métal de transition léger, résistant, d'un aspect blanc métallique, qui résiste à la corrosion.

Le Titane est principalement utilisé dans les alliages légers et résistants, et son oxyde est utilisé comme pigment blanc. On trouve cet élément dans de nombreux minerais mais ses principales sources sont le rutile et l'ilménite.

Il appartient au groupe des titanes avec le zirconium (Zr), le hafnium (Hf) et le rutherfordium (Rf).

Le Titane naturel est un mélange de cinq isotopes, tous stables : ^{46}Ti (8,25 p. 100), ^{47}Ti (7,44 p. 100), ^{48}Ti (73,72 p. 100), ^{49}Ti (5,41 p. 100) et ^{50}Ti (5,18 p. 100). Parmi la vingtaine d'isotopes artificiels connus, ^{44}Ti a la plus longue demi-vie (60,0 ans).

Le Titane est utilisé principalement sous forme de composés : oxyde (blanc de titane) et carbure ou comme élément d'addition aux alliages métalliques, à l'état pur, sous forme d'alliages à base de titane.

Les propriétés industriellement intéressantes du titane sont sa résistance à la corrosion, souvent associée à la résistance à l'érosion et au feu, la biocompatibilité, mais aussi ses propriétés mécaniques (résistance, ductilité, fatigue, etc.) qui permettent notamment de façonner des pièces fines et légères comme les articles de sport, mais aussi des prothèses orthopédiques.

Le Titane a été découvert par le révérend William Gregor en 1791, minéralogiste et pasteur britannique. En analysant des sables de la rivière Helford dans la vallée de Menachan en Cornouailles, il isola ce qu'il nomma du sable noir, connu aujourd'hui sous le nom d'ilménite.

À la suite de plusieurs manipulations physico-chimiques (extraction du fer par des procédés magnétiques et traitement du résidu par de l'acide chlorhydrique), il produisit un oxyde impur d'un métal inconnu. Il nomma cet oxyde menachanite.

Indépendamment de cette découverte, en 1795, Martin Heinrich Klaproth, professeur de chimie analytique à l'université de Berlin, identifia le même métal. Alors qu'il analysait les propriétés du schörlite rouge, aujourd'hui connu sous le nom de rutile, il conclut que le minerai contenait un métal inconnu identique à celui de Gregor. Il lui donna son nom actuel de « Titane », tiré de la mythologie grecque, en ignorant totalement ses propriétés physico-chimiques.

C'est Berzelius qui l'isola en 1825. Il a fallu attendre plus d'un siècle après la découverte de Gregor pour que l'Américain Matthew Albert Hunter, chercheur au Rensselaer Polytechnic Institute à Troy (New York), soit capable, en 1910, de produire du titane pur à 99 %. Les premières obtentions de titane par Hunter ne furent pas suivies du moindre développement industriel.[2]

I.3.3. Vanadium (Z=23)

Le Vanadium est un élément chimique (Métal de transition), de symbole V et de numéro atomique 23.

C'est un métal rare, dur et ductile que l'on trouve dans certains minerais. Il est principalement utilisé dans les alliages.

Le Vanadium n'est pas trouvé comme métal libre naturellement. On le trouve cependant dans beaucoup de minerais, elle est également présente dans quelques pétroles bruts.

Le vanadium a été identifié dans les éventails du soleil et d'autres étoiles.

Le Vanadium est un métal rencontré dans le monde entier, et qui constitue 0,015% de l'écorce terrestre. Les principaux gisements naturels se trouvent en Afrique du Sud (42,2%), en Russie (39,2%) et en Chine (12,7%). La concentration géogène dans l'eau varie, selon les sites, entre 0,2 et 100 µg/l pour l'eau douce et entre 0,2 et 29 µg/l pour l'eau de mer. Le fond des océans constitue un milieu d'accumulation à long terme pour le vanadium. Dans le charbon et les huiles brutes, la concentration naturelle de vanadium peut varier entre 1 à 1500 mg/kg (OMS, 1987). Les émissions naturelles de vanadium dans l'atmosphère (volcans,...)

sont estimées à env. 65.000 t par an, et celles liées à des activités humaines (surtout dans la métallurgie) à 200.000 t par an. [35]

I.3.4.Chrome (Z=24)

Le Chrome est un élément chimique (Métal de transition), de symbole Cr et de numéro atomique 24.

Cet élément est utilisé dans la plupart des aciers à outils, en quantité allant de 0,5 à 17%.

Cet élément Alphasène joue un rôle essentiel dans l'augmentation de la trempabilité.

Bien qu'ayant un pouvoir Carburigène inférieur à celui du tungstène, il forme des carbures du type M_7C_3 qui participent à la résistance à l'abrasion et s'opposent au grossissement du grain lors de l'austénitisation. Il provoque, par ailleurs, un certain retard à l'adoucissement lors du revenu, ce qui améliore la résistance à chaud. Il entraîne également une très forte réduction de l'oxydation à haute température ; cet effet est tel que dans le cas d'un acier rapide classique, par exemple, l'élimination du chrome augmente la perte en masse par calamine au cours du chauffage au-dessus de 1100 °C d'un facteur voisin égale à 8.

Il est important de signaler également que l'addition de plus de 10 % de chrome entraîne une augmentation substantielle de la résistance à la corrosion, sous réserve, que cet élément ne soit pas trop fixé sous forme de composé défini du type carbure ou nitrure.

Les outils utilisés dans des conditions relativement sévères comme certains moules sont caractérisés par des teneurs massiques en chrome supérieures à 13 %. [2]

I.3.5.Manganèse (Z=25)

Le Manganèse est un élément chimique de numéro atomique 25 et de poids atomique 54,9.

Il appartient à la série des Métaux de transition dont les propriétés sont régies par la structure électronique de la couche **3d**.

Sa configuration électronique $[Ar] 3d^5 4s^2$ en fait le voisin immédiat du fer ($Z=26$) et c'est un élément assez stable et relativement abondant dans la croûte terrestre.

Les minerais sources du manganèse sont la pyrolusite qui est du dioxyde de manganèse MnO_2 , l'hydrate mixte de baryum et de manganèse $((Ba,H_2O)_2Mn_5O_{10})$ ou encore un carbonate, la rhodochrosite ($MnCO_3$), à la flamboyante couleur lorsqu'elle contient des impuretés. Le manganèse apparaît comme le 12^{ème} élément le plus abondant et, après le fer, l'Aluminium et le Cuivre, comme le 4^{ème} métal le plus utilisé.

Les réserves mondiales estimées sont de 7 Gt et la production mondiale de minerais est de l'ordre de 22 Mt/an, venant principalement d'Afrique du sud, d'Australie, d'Ukraine et de Chine.

Le Manganèse est connu depuis la préhistoire, les peintures du paléolithique de teintes rouges et noires ont été faites sur la roche avec des pigments d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse MnO_2 .

On a trouvé des verres égyptiens ou romains colorés par des compositions comportant du manganèse.

Au XVIIe siècle, un chimiste allemand Johan R. Glauber produit du permanganate, mais c'est le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele qui, par ses travaux publiés dans le Traité chimique de l'air et du feu, permet à Johan Gottlieb Gahn d'isoler le manganèse en 1774 par réduction du dioxyde de manganèse par le carbone.

Le Manganèse est un métal dur, voisin du fer, assez répandu dans la nature dans divers minerais. C'est un oligo-élément indispensable à la vie, présent dans les tissus végétaux et animaux. Il est très utilisé dans l'industrie du verre, la fabrication d'alliages résistants, de colorants et dans l'industrie chimique (manganates et permanganates)

On trouve aussi le manganèse dans les nodules polymétalliques trouvés dans le fond des mers, des océans et même de lacs. Ils sont connus depuis les années 1870, mais c'est dans l'Océan Pacifique Nord que sont situées les meilleures zones exploitables.

Ce sont des concrétions formées de couches d'oxydes métalliques autour d'un noyau : de nombreux éléments participent à leur formation en particulier le fer et le manganèse.

Les plus intéressants comportent une majorité de manganèse et de nickel. La formation de ces nodules a encore quelques côtés mystérieux : on pense à des précipitations chimiques et biochimiques (via des bactéries) qui concentrent les sels dissous dans la mer en particules d'oxydes concentriques. [35]

I.3.6. Fer (Z=26)

Le Fer est l'élément de transition le plus abondant, constituant 4,7% en masse de la croûte terrestre. On ne le trouve pas sous l'état métallique à la surface terrestre. Par contre, on trouve les minerais principaux : Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . Le fer pur est un métal blanc argenté, très ductile et malléable, se limite aux degrés d'oxydation +2 et +3.

En technologie, le fer est nécessaire à toute vie humaine et animale, notamment en assurant le transport de l'oxygène dans le sang sous forme de myoglobine et d'hémoglobine.

On le trouve aussi dans les cytochromes qui transportent les électrons dans les chaînes respiratoires et dans certaines enzymes. Dans un humain de 60 kilogrammes, on trouve 4 grammes de fer, dont 2,5 grammes correspondent à l'hémoglobine. Une déficience en fer provoque des anémies, tandis qu'un excès de fer provoque des maladies du foie et des reins.

L'hémoglobine a une structure complexe constituée de quatre chaînes protéiniques et de quatre hèmes. Un hème est un complexe de fer à l'état divalent est lié à une porphyrine (molécule plane) et en position apicale à une histidine elle-même liée à la protéine.

L'ion Fe(II) qui aime les coordinences 6, possède donc un site de coordination libre en position apicale. Ce site est susceptible de fixer de manière réversible l'oxygène. Sa fonction de transporteur d'oxygène peut être altérée dans certaines conditions pathologiques. Par exemple, l'affinité de cette molécule pour le monoxyde de carbone est plus grande que pour O₂, d'où la gravité des intoxications à CO.[2]

I.3.7.Cobalt (Z=27)

Le Cobalt est un élément chimique, de symbole Co, de numéro atomique 27 et de masse atomique 59. Il est utilisé en métallurgie (33 %) pour les superalliages (22 %) et les alliages durs (11 %). Une part importante (22 %) est utilisée dans la fabrication d'accumulateurs, secteur en pleine évolution et une autre (7 %) dans la fabrication d'aimants. Le cobalt est également utilisé dans des secteurs non métallurgiques comme la catalyse (11 %), les pigments (9 %), les pneus, les colles, les savons... La production mondiale de cobalt en 2006 était de 55 000 tonnes. La chimie du cobalt en solution aqueuse et la formation de complexes est particulièrement riche.

Le Cobalt est le premier Métal de transition du groupe VIII-B, il possède une configuration électronique externe de 3d⁷4s². Il partage avec les deux autres membres du groupe VIII-B en l'occurrence le fer et le nickel.

Des composés de cobalt sont utilisés depuis l'Antiquité pour colorer le verre d'un bleu intense.

Jusqu'au XVIII^e siècle, le terme de « cobalt » (du mot kobold, les minerais trop riches en cobalt donnant par fusion un speiss cassant qu'on ne savait pas traiter, les mineurs allemands le croyaient ensorceler) désigne le minerai contenant cet élément.

En 1735, le chimiste suédois Georg Brandt (1694-1768) extrait de ce minerai un « semi-métal » nouveau qu'il nomme « cobalt ». En 1745, il démontre que le cobalt est la cause de la

couleur bleue que le minerai de cobalt communique aux verres, alors que l'on attribuait précédemment celle-ci soit au bismuth, soit au fer et à l'arsenic.

Pendant le XIX^e siècle, le bleu cobalt fut produit par la fabrique norvégienne Blaafarveværket (70-80 % de la production mondiale) dirigée par l'industriel prussien Benjamin Wegner.

Les bases de la chimie de coordination furent posées par Alfred Werner au début du XX^e siècle, essentiellement avec des complexes de cobalt. Ce chimiste suisse fut le premier à proposer que les complexes sont constitués d'un ion métallique entouré de ligands, et non d'un ion métallique accroché à une chaîne de ligands, comme le soutenaient les chimistes de l'époque à la suite de Jorgensen.

En 1938, John Livingood et Glenn Seaborg découvrirent le cobalt 60.

Le Cobalt est un élément monoisotopique et mononucléidique : il n'existe à l'état naturel que sous la forme d'un seul isotope, isotope stable, ⁵⁹Co.

Cependant, 28 radio-isotopes artificiels ont été caractérisés, le plus « stable » étant le ⁶⁰Co avec une demi-vie 5,2714 ans, suivi de ⁵⁷Co avec une demi-vie de 271,79 jours, de ⁵⁶Co (77,27 jours) et ⁵⁸Co (70,86 jours). Tous les autres isotopes ont une demi-vie inférieure à 18 heures et pour la majorité d'entre eux inférieure à une seconde. Le cobalt possède également 11 isomères nucléaires, tous ayant une demi-vie inférieure à 15 minutes.

- La principale utilisation du Cobalt à l'heure actuelle est dans les accumulateurs du type accumulateur lithium-ion, une des deux électrodes est constituée de LiCoO₂. Cette utilisation représente environ 30 % de l'utilisation du cobalt.
- Dans les alliages, tels que :
 - ❖ Les superalliages, pour certaines pièces dans les turbines à gaz.
 - ❖ Les alliages résistants à la corrosion
 - ❖ Les carbures
 - ❖ Les aciers rapides (pour la réalisation des outils de coupe)
 - ❖ Alliage prothèse dentaire (couronne par exemple)
- Les aimants et médias d'enregistrement magnétique
- Comme catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière
- Comme agent séchant dans les peintures et les encres
- Comme additif alimentaire pour les animaux d'élevage, principalement les ruminants (bovins, ovins et caprins) et les lapins, pour permettre la production par leur flore digestive de vitamine B₁₂.

- Comme matière première pour la production par fermentation bactérienne de vitamine B₁₂ destinée à servir d'additif alimentaire pour animaux d'élevage ou pour l'alimentation humaine.

Les qualités du Cobalt en font l'une des huit matières premières stratégiques considérées comme indispensables en temps de guerre comme en temps de paix.

En 2012, les résultats de premiers essais de catalyseur bio-inspirés (ici imitant le fonctionnellement d'enzymes naturelles), il pourrait éventuellement se substituer au platine pour la Production d'hydrogène et/ou la Production d'oxygène par électrolyse de l'eau, Deux composés sont proposés (en 2012), le premier utilisable en solutions aqueuses de pH neutre sous forme de « nanoparticules de cobalt enrobées d'un oxo-phosphate de cobalt » ; et l'autre étant « le premier matériau catalytique "commutable" et sans métaux nobles jamais créé capable d'intervenir dans les deux réactions chimiques essentielles à l'électrolyse de l'eau : la production d'hydrogène et la production d'oxygène » (des catalyseurs bio-inspirés, à base de nickel sur nanotubes de carbone étaient déjà proposés, mais efficace uniquement en milieu fortement acide).

Ce nanocatalyseur est commutable, ceci signifie qu'il « peut se transformer de manière réversible d'une forme chimique à une autre, chacune correspondant à une activité catalytique spécifique ». Reste à industrialiser le processus.

La caractéristique de pouvoir être ferromagnétique. Comme le fer, le cobalt est exclusivement présent sous deux états d'oxydation +2 et +3.

Le Cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement : l'eau, la terre et les roches. Il présente certains bienfaits pour l'homme, cependant, à des concentrations trop importantes il peut être nocif.

I.3.8.Nickel (Z=28)

Le Nickel est un élément chimique (Métal de transition), de symbole Ni et de numéro atomique 28.

L'étymologie du mot provient du suédois kopparnickel, ce qui signifie « faux cuivre » et de l'allemand kupfernickel, pour « cuivre du diable ».

L'atome de Nickel possède deux configurations électroniques, [Ar] 3d⁸ 4s² et [Ar] 3d⁹ 4s¹, qui sont très proches en énergie – le symbole [Ar] désigne les électrons du cœur qui ont la configuration de l'atome d'Argon.

Il existe un désaccord au sujet de la configuration devant être considérée comme étant de plus basse énergie.

Les manuels de chimie indiquent la configuration électronique du Nickel comme étant $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$, ou bien de façon équivalente comme étant $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$. Ce choix est en accord avec la règle de Klechkowski, qui prévoit que la sous-couche 4s sera remplie avant la 3d. Il est d'ailleurs appuyé par le fait expérimental que l'état de plus basse énergie de l'atome de nickel est un niveau de la configuration $3d^8 4s^2$, à savoir le niveau $3d^8 ({}^3F) 4s^2 {}^3F, J = 4$.

Cependant, chacune de ces deux configurations correspond à un ensemble d'états quantiques d'énergies différentes. Les deux ensembles des énergies se recouvrent, et l'énergie moyenne des états de la configuration $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$ se trouve en fait inférieure à l'énergie moyenne des états de la configuration $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$. Pour cette raison, les publications de recherche au sujet des calculs de la structure atomique considèrent que la configuration électronique fondamentale du nickel est $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$.

Le Nickel est un métal blanc grisâtre que l'on trouve le plus souvent comme élément d'alliage. Il est malléable et ductile. Dans un alliage, il augmente la ductilité, la dureté et la résistance des métaux. Les alliages de nickel sont utilisés pour la production de pièces devant supporter des températures élevées (résistances électriques, évaporateurs et échangeurs, etc.).

L'inconel est un alliage de nickel-chrome-fer, tandis que le monel est un alliage de nickel-cuivre ; d'autres éléments d'alliage peuvent aussi être présents dans l'un ou l'autre.

I.3.9. Zirconium (Z=40)

« Zirconium » dérive de « zircon », le nom du minerai à partir duquel il a été extrait pour la première fois. Ce dernier vient de l'allemand Zirkon, un nom créé par le géologue et minéralogiste Abraham Gottlob Werner en 1783, que Martin Heinrich Klaproth décidera de reprendre en 1789. La formation du mot allemand reste obscure et pourrait venir de l'arabe de zarkûn, lequel découlerait du persan zargûn signifiant « couleur de l'or ».

Le Zirconium est un élément de transition chimique, de symbole Zr (Z=40).

Qui l'a extrait du zircon en 1789 sous forme d'oxyde. Mais ce n'est qu'en 1824, que Jöns Jacob Berzelius l'a isolé sous forme de métal à Stockholm, en Suède. En 1999 est retrouvé en Australie un fin morceau de cristal de zircon de 4,4 milliards d'années d'âge : hormis certains fragments de météorites, c'est le plus vieil objet terrestre connu. C'est un métal de transition appartenant, avec le titane et l'hafnium, à la colonne IVA de la classification périodique des éléments.

Le Zirconium possède 33 isotopes connus, de nombre de masse variant de 78 à 110, et 5 isomères nucléaires. Parmi ces isotopes, quatre sont stables, ^{90}Zr , ^{91}Zr , ^{92}Zr et ^{94}Zr , et sont présents dans la nature dans un ratio 51/11/17/17 avec un radio-isotope naturel, nucléide primordial, ^{96}Zr qui se désintègre par double désintégration β avec une demi-vie observée de $2,0 \times 10^{19}$ années.

La Masse Atomique standard attribuée au Zirconium est de $91,223 \text{ u} \pm 0,002 \text{ u}$.

Le Zirconium possède 33 isotopes connus, de nombre de masse variant de 78 à 110, et 5 isomères nucléaires. Parmi ces isotopes, quatre sont stables, ^{90}Zr , ^{91}Zr , ^{92}Zr et ^{94}Zr , et sont présents dans la nature dans un ratio 51/11/17/17 avec un radio-isotope naturel, nucléide primordial, ^{96}Zr qui se désintègre par double désintégration β avec une demi-vie observée de $2,0 \times 10^{19}$ années.

Le métal est extrêmement résistant à l'oxydation du fait de la formation d'un film d'oxyde stable, il n'est pas corrodé par les acides (à l'exception de l'acide fluorhydrique) ou les bases.

Le Zirconium est un métal spécialement résistant à la corrosion par l'eau et l'eau de mer ce qui, associé à ses caractéristiques nucléaires, permet son utilisation comme matériau du gainage des combustibles utilisés dans les réacteurs à eau.

L'eau forme une mince couche de zircone sur le métal qui le protège de la corrosion.

Les propriétés chimiques du zirconium sont très similaires de celles du Hafnium.

Par conséquent, les procédés chimiques normaux utilisés pour l'exploitation du Zirconium ne supprimeront pas le hafnium, qui peut être présent dans les qualités commerciales du Zirconium à des niveaux aussi élevés que 4,5 %.

Le Zirconium utilisé dans le domaine nucléaire doit contenir moins de 0,01 % de Hafnium qui est un poison neutronique.

I.3.10. Molybdène (Z=42)

Le Molybdène est un élément chimique, de symbole Mo et de numéro atomique 42.

Le Molybdène est un Métal de transition. Le métal pur est d'aspect blanc métallique et il est très dur. Il a été souvent confondu avec du minerai de graphite et de galène. Il a un haut module d'élasticité et seuls le tungstène et le tantale, des métaux plus aisément disponibles, ont des points de fusion plus élevés.

C'est un agent d'alliage valable, car il contribue à la trempabilité et à la dureté des aciers éteints et gâchés. Il améliore également la force de l'acier aux températures élevées. Du molybdène est employé en alliages, électrodes et catalyseurs.

Pendant la Première Guerre mondiale, la pièce d'artillerie allemande appelée la « Grosse Bertha » contenait du molybdène comme composant essentiel de son acier.

Le Molybdène, souvent appelé « moly », est utilisé dans l'industrie comme élément chauffant pour les fours sous vide ou ambiance gazeuse à haute température. Il est conseillé de l'utiliser pour les pièces composées de titane ou d'alliage titane, en lieu et place des éléments chauffants en graphite qui polluent la pièce par dépôt d'éléments graphitiques lors de l'opération de traitement thermique.

Le Molybdène est cependant fragile en industrie du fait des changements rapides de température et de pression qui engendrent des grossissements de grains et rendent la pièce cassante.

De plus, il semblerait qu'en pratique, 25 % d'énergie supplémentaire soit nécessaire afin d'obtenir la même température au sein du four en cas d'utilisation de molybdène. Celui-ci est également plus coûteux à l'achat et en pièce de remplacement. L'élément graphite ne peut être utilisé en cas de température trop élevée combinée à une pression trop basse afin d'éviter de dépasser la tension de vaporisation au risque de retrouver tout le graphite aggloméré dans la zone froide du four.

I.3.11. Hafnium (Z=72)

Le Hafnium est un élément de symbole Hf et de numéro atomique 72.

C'est un Métal de transition tétravalent d'un aspect gris, ductile, brillant et argenté.

Le Hafnium ressemble chimiquement au Zirconium et est trouvé dans le minerai de Zirconium.

Le Hafnium, d'après le toponyme Hafnia, nom latin de Copenhague, a été découvert par Dirk Coster et George Von Hevesy en 1923 à Copenhague, Danemark.

Il résiste à la corrosion. Les propriétés du Hafnium sont affectées par la présence d'impuretés de Zirconium, et ces deux éléments sont parmi les plus difficiles à séparer. La seule différence notable entre eux est la densité (le Zirconium est deux fois moins dense que le Hafnium)

Le Hafnium présente au contraire une très forte section efficace de capture, près 600 fois celle du Zirconium d'où sa première application dans les barres de contrôle et d'arrêt des réacteurs nucléaires. Par contre, les remarquables propriétés de la couche passive de chacun des trois Métaux Ti, Zr, Hf leur confèrent une très grande résistance à la corrosion dans de nombreux milieux agressifs.

I.3.12. Tungstène (Z=74)

Le Tungstène est un élément chimique du tableau périodique de symbole W (de l'allemand Wolfram) et de numéro atomique 74.

Son nom provient du suédois « tung » (lourd) et « sten » (pierre) et signifie donc « Pierre lourde ».

C'est un Métal de transition gris-acier blanc, très dur, et lourd qui est reconnu pour ses propriétés physiques. On trouve du tungstène dans de nombreux minerais comme le wolframite et la scheelite. Sous sa forme pure, il est principalement utilisé dans des applications électriques (filaments d'ampoule), mais sous forme de composés ou d'alliages il possède de nombreuses applications, comme la réalisation d'outils nécessitant une grande dureté (forets, poudres abrasives...).

Le Tungstène pur est un métal dur de couleur allant du gris acier au blanc étain. On peut le couper à l'aide d'une scie à métaux lorsqu'il est très pur, mais il est cassant et difficile à travailler lorsqu'il est impur, et on le travaille normalement par forgeage, extrusion, ou étirement.

Cet élément a le plus haut point de fusion (3 422 °C) de tous les métaux, la plus faible pression de vapeur et la plus grande résistance à la traction de tous les métaux à une température supérieure à 1 650 °C, son module de Young est de 406 GPa. Du fait de sa très haute température de fusion, le tungstène n'est pas fondu mais fritté à haute température ainsi que certains de ses composés comme le carbure de tungstène. Sa résistance à la corrosion est excellente et il ne peut être que légèrement attaqué par les acides minéraux.

Le Tungstène métallique forme une couche d'oxyde protecteur lorsqu'il est exposé à l'air.

Lorsqu'on l'ajoute en faible quantité aux alliages d'acier, il en augmente la dureté.

Tous les isotopes naturels du tungstène sont considérés d'un point de vue théorique comme devant être radioactifs émetteur alpha avec des demi-vies très élevées mais cela n'est établi que pour le Tungstène 180. Le Tungstène naturel est donc stable pour les applications courantes.

I.3.13. Iridium (Z=77)

L'Iridium est un élément chimique de symbole Ir et de numéro atomique 77.

C'est un Métal de transition de la famille des métaux du groupe du platine, très dur, dense, cassant et d'aspect blanc argenté.

Il est utilisé dans les alliages à haute résistance et pouvant supporter de hautes températures. On le trouve dans la nature en alliage avec le platine ou l'osmium. Parmi les éléments connus, l'iridium est le plus résistant à la corrosion. De nature sidérophile, il est quasiment absent de la surface de la Terre (environ 0,0001 ppm dans la croûte terrestre) mais pas des météorites métalliques, et la présence d'iridium à la limite des couches géologiques Crétacé-Tertiaire est un élément essentiel appuyant la théorie d'un impact météoritique (peut-être celui du cratère, de Chicxulub) à l'origine de l'extinction du Crétacé, dont celle des dinosaures.

L'Iridium est utilisé dans des dispositifs devant supporter de hautes températures, dans les contacts électriques et comme agent durcissant du platine.

L'Iridium est blanc, ressemble au platine, mais avec une légère touche jaunâtre.

Du fait de son extrême dureté et son inélasticité, il est difficile à usiner, mettre en forme ou travailler.

L'Iridium est le métal connu le plus résistant à la corrosion. Il ne peut être attaqué par aucun acide ni même par l'eau régale, mais peut l'être par des sels en fusion, tels que le chlorure de sodium (NaCl) et le cyanure de sodium (NaCN).

L'Iridium a une densité très élevée : il est le 2^{ème} plus dense élément naturel après l'Osmium. Sa densité est de 22,56.

I.3.14. Platinium (Z=78)

Le Platine est un élément chimique, de symbole Pt et de numéro atomique 78.

C'est un Métal de transition dense, malléable, ductile, rare et précieux, de couleur gris-blanc.

Le Platine est un métal noble résistant à la corrosion, on le trouve souvent associé à certains minerais de cuivre ou de nickel, plus rarement sous forme de dépôts natifs (en Afrique du Sud notamment). Il est utilisé en bijouterie, dans les équipements de laboratoire, en médecine dentaire (réalisation de fausses dents en alliage or-platine), pour certains contacts électriques et surtout dans les pots catalytiques des véhicules.[35]

I.4. Caractéristiques générales

Les éléments de transition ont plusieurs valences où nombre d'oxydation : de +1 à +8. Dans les composés organométalliques, caractérisés par des liaisons entre les métaux et les groupes organiques, les Métaux de Transition peuvent parfois des degrés d'oxydation négatifs.

Ils possèdent des propriétés (la malléabilité, la réflexion, Plasticité, la ductilité...) intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne :

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2
- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques
- Ils peuvent former des alliages entre eux
- On utilise rarement ces métaux sous forme pure
- Ils ont une vitesse d'oxydation modérée à l'air libre

On distingue deux familles parmi les métaux de transition :

- Les métaux nobles, dont l'énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Cela signifie qu'ils s'oxydent difficilement et se lient rarement à d'autres éléments. Ces éléments sont souvent rares, et donc chers (ex : platine ...).
- Les métaux non-nobles, leur énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Ils s'oxydent à l'air libre plus facilement que les métaux nobles.

Les métaux de transition, plus particulièrement ceux de nombre de masse élevé, sont des métaux lourds. Ceci leur confère certaines propriétés particulières.

Dans le cas des orbitales d des métaux lourds, on observe une dilatation relativiste.

Les électrons, trop loin du noyau, ne sont pas assez attirés pour avoir une vitesse importante.

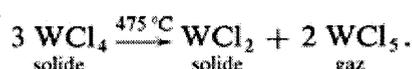
Leur masse diminue donc de concert, augmentant la tailles des orbitales.

Cet accroissement en taille permet aux métaux lourds de former plus de liaisons. On observe ainsi des atomes de degré d'oxydation très élevé.

Certains Peuvent même avoir un degré d'oxydation +VIII en formant des liaisons multiples (ex: OsO₄).

I.4.1. Propriétés chimiques

La chimie des éléments de transition s'avère très riche puisqu'elle englobe la chimie de coordination et la chimie du solide. Très fortement électropositifs, les éléments de transition sont des réducteurs puissants qui réagissent facilement avec la plupart des agents chimiques. Leur oxydation mène à plusieurs stades de stabilité variable, ce qui provoque parfois leur disputation :



L'oxyde supérieur correspond à un anhydride d'acide si sa charge est supérieure à + 5 (V_2O_5 , CrO_3). Les métaux de transition passent en solution, à l'exception des métaux nobles (Pt...), sous l'action des acides. En solution basique, l'ion formé s'hydrolyse par suite de son caractère acide ; le stade final est l'hydroxyde $M(OH)$ insoluble dans l'eau. La tendance à la condensation des anions complexes semble générale ; elle s'accompagne d'un abaissement du pH.

Dans un complexe, à tout ligand peut être substitué un ligand plus fort. La symétrie du complexe dépend de la configuration électronique, un d^5 étant souvent tétraédrique, un d^8 plan-carré par suite de l'effet Jahn-Teller. Parmi les complexes connus, les métaux carbonyles jouent un rôle particulier compte tenu de leurs propriétés. [15]

I.4.2. Propriétés physiques

Les éléments de transition et leurs composés présentent une température de fusion souvent très élevée ($TF = 3\ 400^\circ C$), propriété qui les fait utiliser comme résistors de fours électriques et comme réfractaires. Ce sont en outre des matériaux particulièrement denses ($d = 22,7$). Ils ont une dureté considérable.

À l'état d'éléments simples, ils constituent de bons conducteurs électroniques sont ferromagnétiques (Fe, Co) et d'autres supraconducteurs (V, Nb) à très basse température (réalisation de hauts champs magnétiques).

La présence d'électrons d célibataires provoque chez les composés de transition des effets différents selon les cas : les électrons sont soit localisés, soit collectifs. Une transition isolant-métal peut même se produire lorsque s'élève la température ($T_t = 340\ K$). Au sein d'une série isostructurale, tout déplacement vers la droite renforce le caractère localisé des électrons par suite de la contraction des orbitales d du cation.

Pour les lanthanides, l'existence de niveaux d'énergie discrets favorise l'apparition de transitions radiatives, sources de propriétés optiques utilisées dans de nombreuses applications (télévision en couleurs par exemple). [3-14]

I.4.3. Propriétés structurelles

Les Métaux de transition se présentent suivant trois structures principales, la structure cubique centrée, la structure cubique à faces centrées et la structure hexagonale compacte.

Les éléments des colonnes VA et VIA cristallisent dans la structure cubique centrée, dont chaque atome est entouré de huit proches voisins. Les coordonnées dans la maille élémentaire

sont $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 1/2)$, la distance entre deux proches voisins est $a\sqrt{3}/2$, cette structure correspond au groupe spatial F_{43m} qui fait intervenir 24 opérations de symétries.

D'autres éléments de transition et plus particulièrement ceux de la huitième colonne du groupe des éléments de transition (Ni, Pd, Pt) cristallisent dans une structure cubique à faces centrées dont la base comporte des atomes ayant les positions $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$ et $(0, 1/2, 1/2)$.

On note également les colonnes **IIIA** et **IVA** qui cristallisent dans une structure hexagonale compacte dont les atomes de la maille élémentaire occupent les positions $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 2/3, 1/3)$. Le groupe d'espace correspondant est P_{63m} .

Les éléments des séries **3d**, **4d** et **5d** se trouvant dans une même colonne possèdent la même structure cristalline, ceci se produit pour tous les éléments, à l'exception du Fe et du Co qui cristallisent respectivement dans les structures cc et hcp (voir tableau I.2 en Annexes).

Cette caractéristique est généralement due à la présence du magnétisme dans les métaux de transition la série 3d, et qui a été interprété à partir de la théorie de bandes canonique [32].

I.5. Conclusion

A la fin de ce chapitre, nous avons pu constater la très grande variété des caractéristiques physico-chimiques des Métaux de transition du Bloc **d**.

Nous nous sommes surtout intéressés aux Métaux de transition de la période **IV**, ainsi que quelques éléments des périodes **V** et **VI**.

Chapitre II

**COMBINAISONS CHIMIQUES DES
METAUX DE TRANSITION ET LEURS
PARAMETRES STRUCTURELS**

CHAPITRE II
COMBINAISONS CHIMIQUES DES METAUX DE TRANSITION ETUDIES ET
LEURS PARAMETRES STRUCTURELS

II.1.Introduction

L'objet de notre étude dans ce chapitre est de recenser et présenter les différentes combinaisons chimiques des Métaux de transition choisis avec certains non métaux (Oxygène, Carbone, Azote) (voir tableau II.1 en Annexe).

Les combinaisons chimiques formées par les Métaux de transition M et certains non métaux ont une considérable importance technique.

Les combinaisons chimiques objets de notre étude sont du type (Oxydes M_xO_y , Carbures M_xC_y , Nitrures M_xN_y).

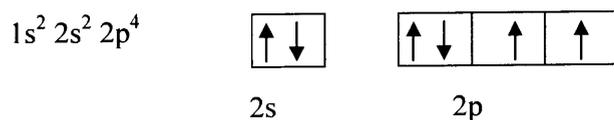
Dans ce Chapitre nous présentons les propriétés générales des Oxydes, des Carbures et des Nitrures à savoir leurs différentes structures cristallines.

II.2.Présentation des non métaux

II.2.1.Oxygène

L'Oxygène est un élément fondamental en chimie et en biologie. il est le plus répandu en masse sur terre (50%) et est présent à 64.8 en masse dans le corps humain.

La structure électronique:



L'électronégativité de l'oxygène (3.44) la deuxième plus élevée (après le fluor).

L'Oxygène est un élément chimique, de symbole O et de numéro atomique 8, l'oxygène est un non-métal qui forme très facilement des composés, notamment des oxydes, avec pratiquement tous les autres éléments chimiques, ainsi un mélange de dioxygène et d'hydrogène, ou de Fer, ou de Soufre, etc. n'évolue qu'extrêmement lentement.

Une molécule de formule chimique O_2 , appelée communément « Oxygène » et, par les chimistes, dioxygène est constituée de deux atomes d'oxygène reliés par liaison covalente.

L'Oxygène est plus soluble dans l'eau que ne l'est l'azote.

L'eau en équilibre avec l'air contient approximativement une molécule de dioxygène dissous pour deux molécules de diazote. Concernant l'atmosphère, le rapport est approximativement d'une molécule de dioxygène pour quatre de diazote.

La solubilité de l'Oxygène dans l'eau dépend de la température : environ deux fois plus ($14,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en est dissous à 0°C qu'à 20°C ($7,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

À 25°C et à une pression d'air valant 1 atmosphère, l'eau douce contient environ 6,04 ml d'oxygène par litre alors que l'eau de mer en contient environ 4,95 ml par litre.

À 5°C la solubilité augmente à 9,0 ml par litre d'eau douce soit 50 % de plus qu'à 25°C et à 7,2 ml par litre d'eau de mer soit 45 % de plus.

L'oxygène se condense à 90,20 K ($-182,95^\circ\text{C}$) et se solidifie à 54,36 K ($-218,79^\circ\text{C}$).

Les phases liquide et solide du dioxygène sont toutes deux transparentes avec une légère coloration rappelant la couleur bleue du ciel causée par l'absorption dans le rouge A3.

L'Oxygène liquide de haute pureté est habituellement obtenu par distillation fractionnée d'air liquide.

L'Oxygène liquide peut aussi être produit par condensation d'air en utilisant l'azote liquide comme liquide de refroidissement.

C'est une substance extrêmement réactive qui doit rester éloignée de matériaux combustibles.

II.2.2. Carbone

Dans la classification de Mendeleïev, il se trouve sur la deuxième ligne, en sixième colonne, et porte le numéro atomique $Z = 6$.

Sa configuration électronique est donc $1s^2 2s^2 2p^2$. Ceci implique que 4 électrons non appariés peuvent créer des liaisons : le carbone est tétravalent. Sa masse molaire est de $12,0107 \text{ g/mol}$.

Le Carbone est un élément très peu abondant dans l'écorce terrestre, où il est classé 19^{ème} (0,2% en masse).

Il doit son importance au fait qu'il forme à lui seul plus de composés que tous les éléments réunis car il peut se lier à d'autres atomes de carbone pour former des chaînes et des cycles complexes.

Les composés du carbone sont innombrables, ce qui a conduit les chimistes à créer un domaine particulier pour les étudier : la Chimie Organique.

Le Carbone est un élément absolument nécessaire à l'existence des êtres vivants (échange constant de Carbone (CO₂) avec leur milieu extérieur, composé de l'ADN) et a la synthèse de très nombreuses molécules dans l'industrie chimique.

Dans la nature, le carbone existe sous trois formes allotropiques : amorphe (suie), graphite et diamant.

Les scientifiques ont cependant réussi à créer de nouveaux types de carbone, les fullerènes et les nanotubes, dont les propriétés différentes de celles du carbone naturel.

II.2.2. Azote

L'Azote (gaz diatomique diazote N₂) est un constituant majoritaire de l'atmosphère terrestre, il représente en volume 78 % de l'air que nous respirons.

Il se cristallise dans une structure hexagonale compacte.

Sa configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^3$.

L'Azote se transforme en liquide à une température de l'ordre de -196 C.

Pour produire l'azote, il faut le séparer des autres constituants de l'air, notamment de l'Oxygène (21 %).

Pour cela, l'air peut être liquéfié à très basse température, vers -190 C.

Ses composants (Azote, Oxygène, gaz nobles) sont alors séparés par distillation.

Une autre méthode consiste à faire passer l'air dans des membranes polymères qui se présentent sous la forme de tubes de l'épaisseur d'un cheveu, ces membranes laissent traverser l'oxygène plus vite que l'azote. L'air qui rentre dans ces tubes perd peu à peu son oxygène, s'enrichissant progressivement en azote.

L'Azote est retrouvé dans des composés chimiques utilisés dans l'industrie : les nitrates sont importants pour produire par exemple des engrais utilisés dans l'agriculture, l'ammoniac est utilisé dans beaucoup d'applications, comme par exemple la fabrication d'explosif ou bien la confection de plastiques.

L'Azote à l'état liquide, permet d'obtenir des températures très basses, pour conserver des cellules dans des laboratoires de recherche, par exemple. L'Azote est également retrouvé dans les nitrures, plus particulièrement les nitrures des métaux de transition, objet de notre étude, son association avec les métaux de transition leur confère de nouvelles propriétés physico-chimiques.

II.3. Présentation des combinaisons chimiques étudiées

II.3.1. Oxydes

Les Oxydes, de formule générale M_xO_y , résultent de la combinaison de l'oxygène avec un autre élément : seuls les premiers gaz nobles (hélium, néon, argon) ne donnent pas ce genre de combinaisons. De très nombreux métaux (Alcalins, alcalino-terreux, Aluminium, Chrome, Manganèse, Fer, ...) et non métaux (Carbone, Oxygène, Azote) brûlent dans le dioxygène.

Très fréquemment exothermiques, les réactions chimiques mises en jeu, dites réactions de combustion, sont fortement liées aux conditions cinétiques ; selon les cas, elles s'avèrent lentes (Al à froid, Fe porte au rouge) ou vives (apparition d'une flamme).

Elles sont souvent spectaculaires puisque généralement spontanées dans le cas des alcalins; les métaux nobles, les halogènes et l'azote (à l'exception de la formation des oxydes NO_x dans la haute atmosphère) ne réagissent qu'indirectement.

Les composés Oxygènes se caractérisent, suite à la très forte électronégativité de l'élément oxygène, par la présence au moins formelle d'ions oxydes O^{2-} de nombres d'oxydation.

Certains Oxydes se caractérisent aussi par la présence d'un même élément à des degrés d'oxydation différents : c'est le cas de la magnétite, Fe_3O_4 , où le fer y est +II et +III.

En outre, le caractère acide ou basique d'un oxyde M_xO_y en solution aqueuse dépend, en large mesure,

- de la différence d'électronégativité $\Delta \chi = \chi(O) - \chi(M)$: on distingue les oxydes ioniques, à caractère basique, et les oxydes covalents, à caractère acide
- du degré d'oxydation de M dans l'oxyde, donné par $n.o.(M) = 2(y/x)$: le caractère acide se renforce lorsque le nombre d'oxydation augmente.

Les Oxydes de Métaux de transition jouent un rôle important dans l'industrie comme catalyseur, support de catalyseur ou encore pour mettre à profit certaines propriétés optiques et électroniques, telles que la luminescence.

II.3.1.1. Caractéristiques générales

Les Oxydes Métalliques sont les matériaux employés couramment dans diverses applications telles que les composants électriques, les matériaux de construction et les réfractaires dans par exemple des fours. D'ailleurs, (par exemple dans des réacteurs chimiques) aux conditions atmosphériques ou à haute pression, la plupart des métaux sont

couverts de couche d'Oxyde et c'est cette couche d'Oxyde qui agit l'un sur l'autre avec l'atmosphère environnante.

Les études des propriétés de surface d'oxyde de métal sont ainsi de grande importance pour obtenir un meilleur arrangement de la corrosion des métaux, de la catalyse hétérogène et des sondes de gaz.

Ceci est motivé par le fait que des propriétés en vrac et de surface sont intimement liées et pour obtenir un bon arrangement d'une surface et le volume des interactions entre elles doivent être considérées.

Parmi des oxydes métalliques, il y a un très technologiquement groupe important de matériaux, à savoir les oxydes métalliques de transition.

Ces matériaux ont extrêmement varié les propriétés électriques, s'étendant de l'isolement à métallique et aux objets exposés plusieurs phénomènes intéressants tels que des transitions de supraconductivité et de métal-isolateur.

Une caractéristique commune de ces matériaux est l'existence de plusieurs d'états d'oxydation d'ion en métaux de transition qui peuvent convertir en un autre.

Le fer peut par exemple avoir deux états d'oxydation différents (+II et +III) tandis que le vanadium peuvent avoir l'autant d'en tant que quatre états (+II, +III, +IV et +V). Ceci explique pourquoi deux types ou plus d'Oxydes souvent peuvent être obtenus à partir d'un type de métal de transition.

La capacité des cations en Métal de Transition aux états d'oxydation de changement peut expliquer plusieurs des propriétés intéressantes des oxydes métalliques de transition.

Dans la présente étude, les Oxydes étudiés sont TiO, V₂O₃, Cr₂O₃, MnO, FeO, CoO, NiO.

II.3.2. Carbures

Les Carbures se répartissent en quatre types : carbures interstitiels, carbures covalents, carbures intermédiaires et carbures saliniques.

Leur formation est contrôlée par plusieurs facteurs à savoir : la différence d'électronégativité entre le carbone et l'autre élément, la dimension des atomes constituant le carbure et les caractéristiques de liaison de ces atomes.

- **Carbures interstitiels**

Les Carbures interstitiels sont formés à partir d'éléments du groupe B du tableau périodique.

Ils sont caractérisés par une large électronégativité entre les deux éléments qui les composent.

Vu sa petite taille par rapport à l'atome hôte, le carbone occupe une position interstitielle dans la maille cristalline du carbure. La liaison est partiellement covalente et ionique, mais en plus grande partie, elle est métallique. C'est suite à cette caractéristique que les carbures interstitiels ressemblent aux métaux [4].

Tel que les alliages métalliques, la composition des carbures interstitiels est généralement intermédiaire et leurs conductivités électrique et thermique sont élevées.

Les carbures interstitiels sont aussi caractérisés par un haut point de fusion (fig. II.1), une dureté élevée (fig. II.2) et sont chimiquement inerte, Ils possèdent des critères réfractaires.

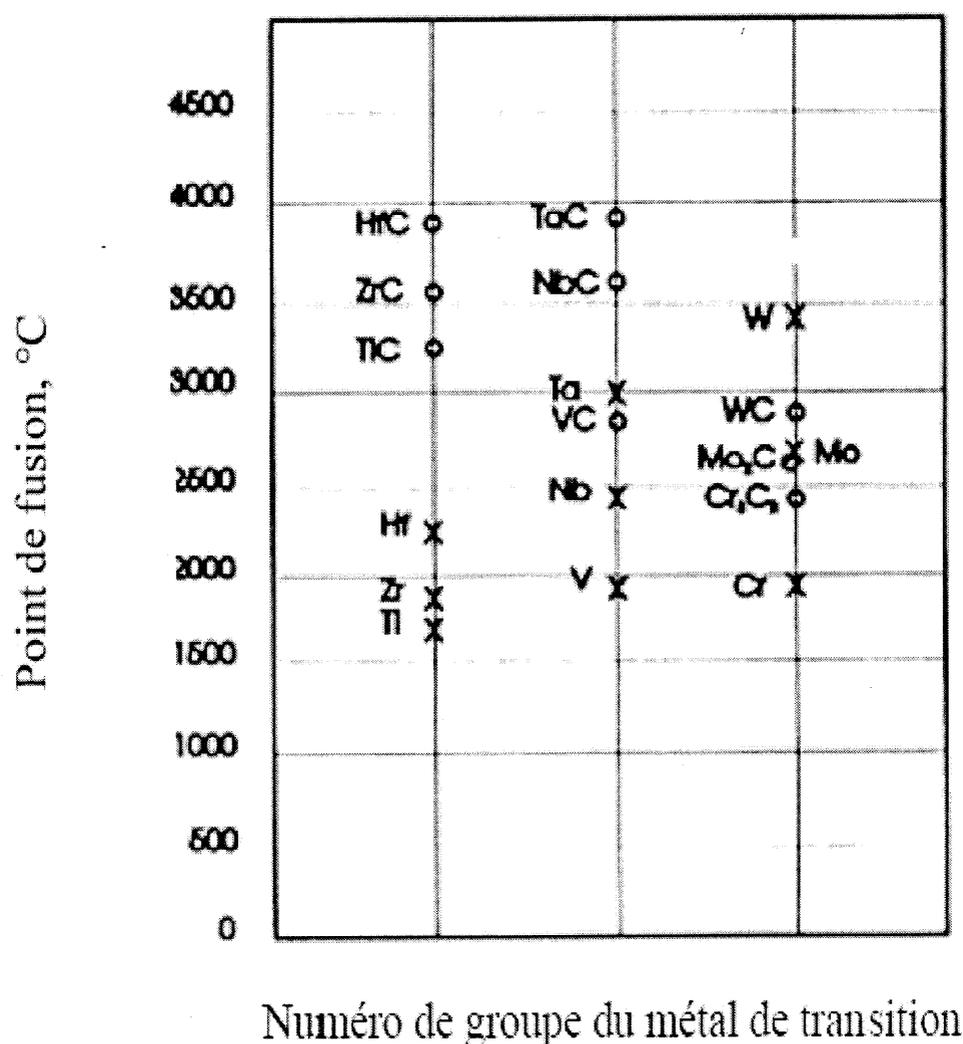


Figure II.1: Points de Fusion des carbures interstitiels et de leurs métaux hôtes [4]

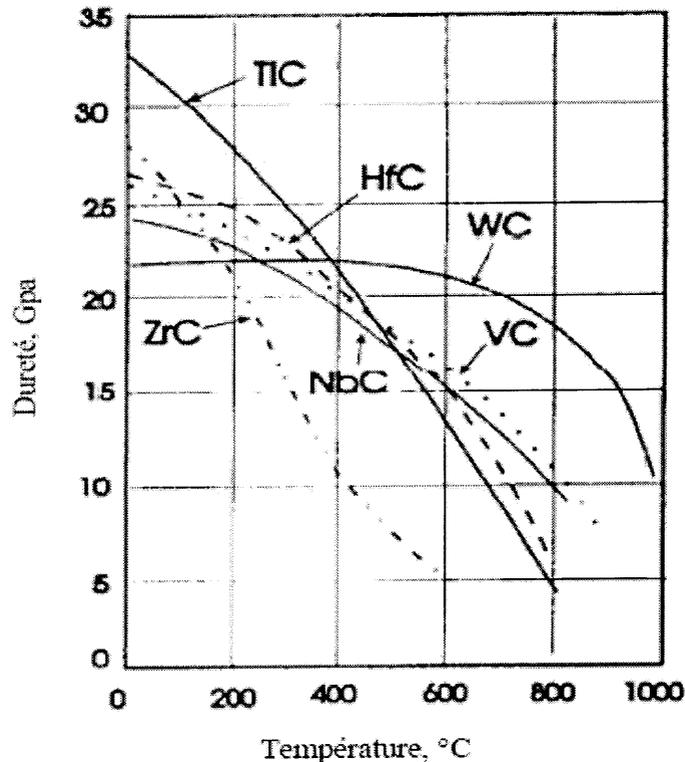


Figure II.2 : Variation de la dureté des Carbures en fonction de la Température [4]

- **Carbures covalents**

En ce qui concerne ces Carbures, la différence en électronégativité entre le carbone et les éléments constituant le carbure covalent est faible. L'atome de carbone est légèrement plus petit que celui de l'autre atome qui entre dans la composition du carbure.

La liaison est essentiellement covalente

- **Carbures intermédiaires**

Les Carbures intermédiaires sont formés à partir de certains éléments du groupe **VIII B** et **VIII B** tel que le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel ainsi que le chrome du groupe **VI**.

La particularité que présentent ces carbures, c'est que leurs éléments ont un rayon atomique trop petit pour permettre une position interstitielle à l'atome de carbone sans qu'il n'y ait de distorsion de la maille cristalline.

Ces Carbures ne sont généralement pas stables [4].

- **Carbures saliniques**

Ces Carbures sont formés entre le carbone et la plupart des éléments électropositifs, rencontrés dans le groupe **I**, **II** et **III** du tableau périodique.

Leurs caractéristiques se rapprochent de celles des sels mais leurs propriétés physiques sont différentes de celles de leurs constituants [4].

II.3.2.1. Caractéristiques générales

La plupart des Carbures ont la particularité d'être réfractaire, Ils possèdent une grande dureté (la microdureté est comprise entre 2000 et 3000 Kg /mm²), ainsi qu'une résistance au chocs thermique et à l'oxydation à haute température. Ils sont ainsi beaucoup plus utilisés pour les outils de coupe à grande vitesse pour les aciers.

Leurs points de fusion sont très élevés alentours de 3000°C (3600°C pour le NbC par exemple) ce qui leur vaut d'être souvent employés dans les revêtements réfractaires.

Ces carbures de métaux de transitions peuvent être utilisés sous forme de poudres, plus ou moins fines, pour renforcer des composites ou des superalliages sollicités à hautes températures utilisés dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et de l'aérospatiale.

Les poudres de Carbures constituent également la matière première pour la fabrication de céramiques réfractaires (CrC, ZrC, HfC, VC, NbC).

D'autre part, les Carbures des métaux de transitions ont des conductivités thermiques similaires à celles des métaux et conduisent ainsi très bien la chaleur (YC, TiC, ZrC..).

De même leurs conductivités électriques sont comparables à celles des métaux purs.

Certains carbures ont des comportements magnétiques particuliers dus à leur organisation interne et d'autre sont supraconducteurs et leurs températures critiques font partie des plus élevées dans le domaine de la supraconduction (ZrC, NbC,...). [13]

II.3.2.2. Propriétés chimiques

La plupart des carbures ont la particularité d'être stables face aux attaques chimiques et aux environnements réducteurs [5]. Leur grande stabilité est principalement due à la nature des liaisons qui assurent une forte cohésion du système.

Plus précisément il s'agit d'un ensemble de liaisons covalentes et de liaisons ioniques.

De ce fait ces alliages peuvent être des matériaux de remplacement non toxiques dans certaines applications.

II.3.3. Nitrures

Les Nitrures sont des composés où l'azote est au nombre d'oxydation $-III$, Ils constituent une large famille dont certains représentants ont des applications concrètes comme le nitrure de titane dont la dureté est mise à profit pour renforcer certains outils.

L'électronégativité de l'Azote ($\chi = 3.04$) est très supérieure à celle des métaux et à ce titre, la structure ionique contenant un cation métallique et l'ion nitrure est a priori susceptible d'exister, Et elle existe effectivement pour la plupart des métaux.

Les nitrures métalliques peuvent se former par action directe du diazote sur les métaux à haute température.

C'est par cette réaction que le gaz noble argon a été pour la première fois isolés à partir de l'air, facilement débarrassé du dioxygène par du cuivre chaud, et débarrassé du diazote par action du magnésium chaud. Lors de cette opération où il n'est resté que de l'argon, le diazote s'est transformé en nitrure de magnésium Mg_3N_2 .

Le rayon de l'anion nitrure (140 pm) est d'une taille supérieure à celle de la plupart des cations métalliques, par exemple le nitrure de lithium (rayon ionique du lithium 90 pm).

Les nitrures de titane et de tungstène sont utilisés en métallurgie (céramiques) en raison de leur grande dureté.

Certains Nitrures des Métaux de transition ont été étudié depuis longtemps et d'autres restent jusqu'à présent un sujet de d'abat scientifique.

II.3.3.1. Caractéristiques générales

Les Nitrures, en général et ceux des Métaux de transition en particulier, présentent une large variété des propriétés physico-chimiques exceptionnelles allant des matériaux à haute température de fusion aux alentours de $3000^\circ C$, jusqu'aux métaux les plus dures après le diamant (TiN, ZrN, TaN) [16, 17,18].

Dans cette vaste gamme des propriétés on trouvera aussi ces propriétés optiques intéressantes où l'utilisation des Nitrures des métaux de transition tel que TiN, ZrN et HfN... dans les capteurs solaires à haute performance [18,19].

En outre, quelque nitrure des métaux de transitions présentent aussi des propriétés magnétiques, comparables à celles des phases pures des métaux de transition, dus à leur organisation interne (ZrN, HfN, VN, NbN, CrN,...) [16,20].

Les Nitrures sont aussi connus par leurs applications comme des céramiques réfractaires.

Ces propriétés physico-chimiques, qui sont dues à leurs structures électroniques qui varient avec la composition et la structure géométrique, rendent les nitrures des métaux importants dans des applications technologiques variées.

II.4. Propriétés structurelles

II.4.1. Généralités sur la cristallographie

La matière peut exister sous trois états : gazeux, liquide et solide. La forme sous la quelle se trouve la matière est déterminée par les interactions entre ses particules constitutives (atomes, molécules ou ions).

Les liquides et les gaz sont des fluides, déformables sous l'action de forces très faibles, ils prennent la forme du récipient qui les contient.

Les solides ont une forme propre, leur déformation exige des forces importantes.

Les solides peuvent exister sous deux états différents :

- l'état désordonné caractérisé par une structure non ordonnée c'est le cas des systèmes amorphes, par exemple les verres.
- l'état ordonné caractérisé par une structure ordonnée correspond aux solides cristallins.

Un cristal est constitué d'un assemblage périodique de particules. Il peut être décrit par translation suivant les trois directions de référence d'une entité de base qu'on appelle la maille. La description du cristal nécessite la connaissance du réseau et celle du motif. [20]

II.4.1.1. Notions de cristallographie

Un solide cristallin est constitué par un grand nombre de particules (ions, atomes, molécules) situés en des points précis de l'espace.

- **Le réseau cristallin** : Un réseau périodique est constitué par un ensemble de motifs identiques disposés de façon périodique dans une direction (réseau monodimensionnel) un plan (réseau bidimensionnel) ou un espace (tridimensionnel).

Un réseau cristallin est constitué par un arrangement triplement périodique de particules dans trois directions de l'espace. [20].

Exemples de réseaux :

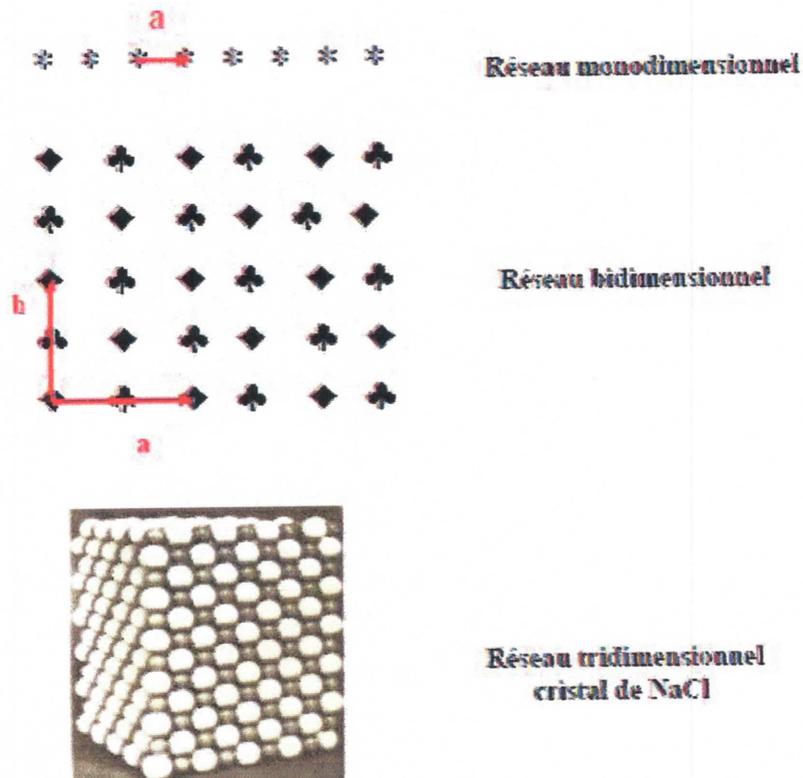


Figure II.3 : Réseaux cristallins.

- **Les nœuds d'un réseau**

Les points du réseau où se trouvent les particules sont appelés nœuds du réseau. Ils se déduisent les uns des autres par une translation de vecteur : $u a + v b + w c$, avec u, v, w des entiers et a, b, c , des vecteurs non coplanaires choisis de façon à avoir le plus petit module.

- **La maille cristalline**

On appelle maille la structure géométrique la plus simple qui par translation dans les trois directions de l'espace, permet de générer le réseau cristallin dans son ensemble.

La maille est généralement un parallélépipède, définie par les trois longueurs a, b, c et par les trois angles α, β, γ . a, b et c constituent les paramètres de la maille.

Une maille est dite simple si elle ne contient qu'un seul nœud.

Une maille est dite multiple si elle contient plusieurs nœuds.

La plus petite maille cristalline permettant de décrire tout le cristal est appelée maille élémentaire.

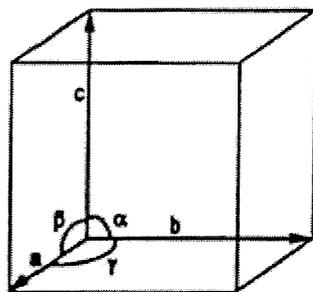


Figure II.4 : Schéma d'une maille cristalline.

- **Le motif ou groupement formulaire**

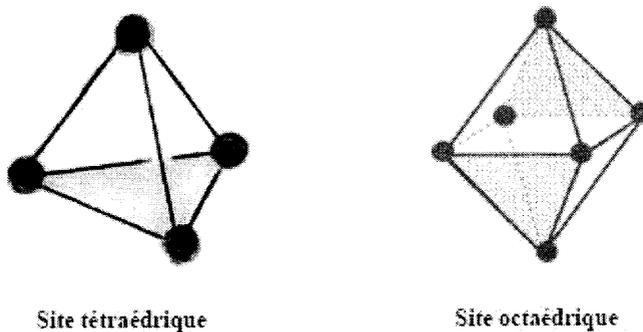
Le motif est l'entité chimique de base constituant le cristal: c'est l'atome, la molécule ou les groupements ioniques occupant les nœuds du réseau cristallin.

- **La coordinence**

La coordinence ou nombre de coordination d'une particule donnée représente le nombre de particules les plus proches environnant cette particule.

- **Les sites cristallographiques**

Les sites cristallographiques correspondent à des vides interstitiels entre les atomes. Les plus fréquents sont les sites tétraédriques délimités par 4 atomes et les sites octaédriques délimités par 6 atomes.



Site tétraédrique

Site octaédrique

Figure II.5: sites cristallographiques

- **La multiplicité**

La multiplicité n (ou Z) d'une maille cristalline représente le nombre de motifs (ou groupements formulaires) appartenant à cette maille.

- **La compacité**

La compacité représente le rapport du volume occupé par les n particules appartenant à la maille au volume total de la maille. Si on assimile les particules à des sphères de même rayon r la compacité C peut être calculée par la relation :

$$C = \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}} \quad \text{avec} \quad V_{\text{maille}} = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$$

On utilise aussi le taux de compacité défini par: $\tau = 100C$.

- **L'allotropie**

Un corps cristallin peut se présenter sous une, deux ou plusieurs formes correspondant à des arrangements différents des atomes molécules ou ions dans la maille.

Ces différentes formes cristallines sont dites variétés allotropiques.

C'est le cas par exemple pour le diamant et le graphite qui sont deux formes ou variétés allotropiques du carbone. Le phénomène d'allotropie correspond à un changement de structure cristalline sous l'effet de la température.

- **Les systèmes cristallins**

La description d'un cristal se fait en utilisant un système de trois axes de coordonnées caractérisé par les longueurs a, b, c des vecteurs directeurs des axes et par les angles α, β, γ que font ces axes entre eux. Ces axes décrivent les arêtes de la maille.

L'origine des axes est prise sur un nœud du réseau.

Selon la symétrie de la maille cristalline, Il existe sept systèmes cristallins de base définis.

Plusieurs types de mailles élémentaires peuvent correspondre à un même système cristallin. Le système cubique par exemple, donne naissance à trois réseaux: cubique simple, cubique centré et cubique à faces centrées.

Selon le mode d'empilement, les 7 systèmes cristallins précédents donnent naissance à quatorze réseaux de Bravais. (Voir tableau II.3 en Annexes).

- **Les coordonnées réduites**

Le réseau cristallin étant périodique dans les trois directions de référence, les positions de tous les atomes de la maille de coordonnées géométriques (XYZ) sont représentées par les coordonnées réduites (x y z) définies par :

$$x = X/a \quad y = Y/b \quad z = Z/c \quad \text{avec} \quad 0 \leq x < 1 \quad 0 \leq y < 1 \quad 0 \leq z < 1$$

Les positions correspondant à $x=1$; $y=1$ et/ou $z=1$ se déduisent des premières par les translations du réseau.

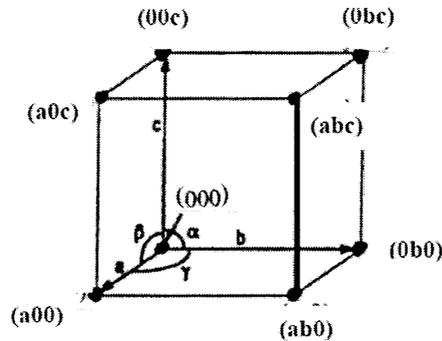


Figure II.6 : Nœuds équivalents d'une maille simple.

Les coordonnées géométriques des atomes occupant les 8 sommets d'une maille simple sont: $(X Y Z) = (000) (a00) (0b0) (00c) (ab0) (a0c) (0bc) (abc)$

$$(X/a Y/b Z/c) = (000) (100) (010) (001) (110) (101) (011) (111)$$

Les 8 sommets sont équivalents car ils se déduisent les uns des autres par des translations de a selon x , b selon y et/ou c selon z : les positions correspondantes sont représentées par les coordonnées du nœud (000) .

- **Rangée**

Dans un réseau bidimensionnel, une rangée $[u v]$ est une droite qui passe par l'origine et le nœud de coordonnées $(u v)$. Les indices u, v sont premiers entre eux.

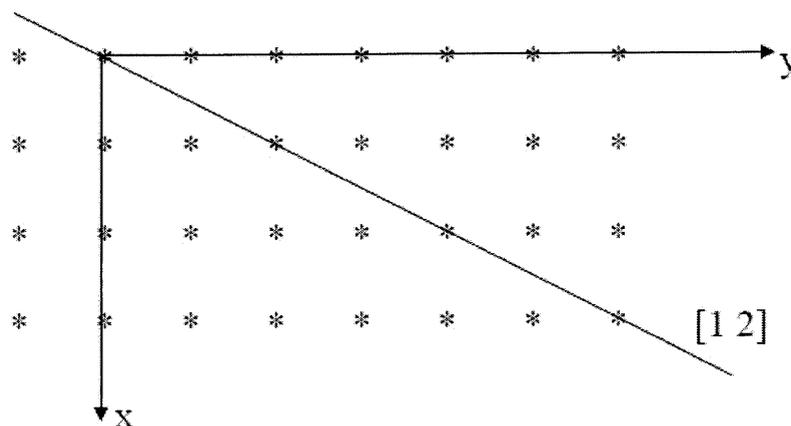


Figure II.7: réseau bidimensionnel.

La rangée (12) est la droite qui passe par l'origine et le nœud (12).

Par chaque nœud du réseau passe une droite parallèle à la rangée (12).

L'ensemble de toutes ces droites parallèles et équidistantes constitue la famille de rangées (12). Le réseau peut donc être décomposé en un faisceau de rangées parallèles et régulièrement disposées.

Il y a un très grand nombre de façons de regrouper les nœuds du réseau en rangées.

- **Plans réticulaires**

Les nœuds d'un réseau peuvent être repartis sur des plans appelés plans réticulaires.

Par suite de la périodicité du réseau, il existe une infinité de plans identiques parallèles et équidistants. Ces plans constituent une famille de plans réticulaires.

Un plan réticulaire est désigné par les indices de Miller (h k l). h, k et l sont des entiers positifs, négatifs ou nuls.

Les indices de Miller (h k l) sont tels que le plan correspondant coupe les arêtes : a en a/h , b en b/k et c en c/l .

Le $n^{\text{ième}}$ plan de la famille de plans réticulaires (h k l) coupe les axes (ox, oy et oz) dirigés par les vecteurs a, b et c respectivement comme suit: (ox en na/h), (oy en nb/k) et (oz en nc/l).

La distance qui sépare deux plans successifs d'une même famille de plans réticulaires (h k l) est appelée distance interréticulaire et notée d_{hkl} .

Il y a un très grand nombre de façons de regrouper les nœuds du réseau cristallin en plans réticulaires.

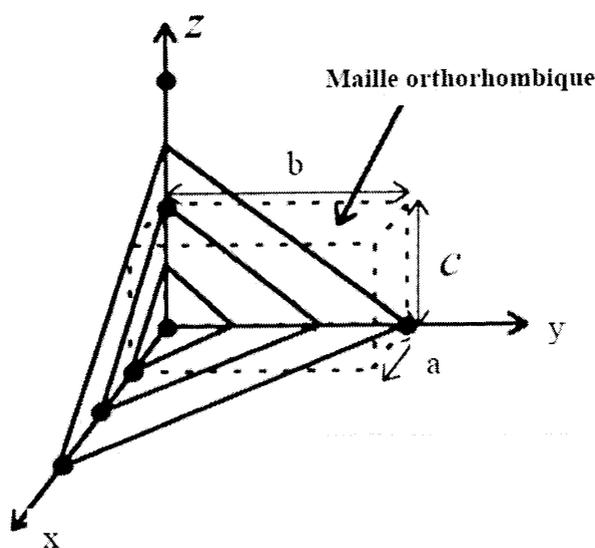


Figure II.8: Les trois premiers plans de la famille (1 3 2).

- **Groupes d'espace**

Un groupe d'espace est l'ensemble des opérations de symétrie d'une structure triplement périodique. La recherche des groupes d'espace consiste à déterminer toutes les combinaisons possibles entre les opérations de symétrie suivantes :

- opérations directes 2 3 4 6 et opérations hélicoïdales correspondantes.
- roto-inversions 2 3 4 6 et opérations miroirs avec glissement
- translations non entières caractérisant le réseau de Bravais.

Il y a 230 groupes d'espace dans un espace triplement périodique.

Il suffit de connaître la nature et la position des éléments de symétrie à l'intérieur de la maille, ils sont ensuite transposés dans tout l'espace par translation.

Le dénombrement de toutes les combinaisons possibles est dû aux travaux de Fedorov publiés en Russie entre 1885 et 1890 et à ceux de Schoenflies parus en Allemagne en 1891. A cette époque, ces considérations étaient théoriques puisque la morphologie, à elle seule, ne permet pas de déterminer ces groupes. C'est avec la diffraction des rayonnements, apparue pour les rayons X après 1910, que ces travaux ont débouché sur des applications expérimentales.

La connaissance des groupes d'espace est indispensable pour la détermination des structures cristallines. Ils sont désignés par des symboles répertoriés dans les Tables Internationales de Cristallographie créées en 1929 ; elles répondent au besoin d'un ouvrage international avec une nomenclature servant de référence pour tous les travaux de cristallographie. [20]

II.4.1.2. Stéréochimie de quelques structures Cristallines

- **Structures types MX** : différents sous-réseaux d'anions
 - Type Chlorure de Sodium NaCl

Dans cette structure (Figure II.9), les ions Cl^- constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC): ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a . Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques du réseau c'est-à-dire le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.

Cette structure correspond à deux réseaux CFC d'arête a : l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de $(1/2 \ 0 \ 0)$, $(0 \ 1/2 \ 0)$ ou $(0 \ 0 \ 1/2)$ c'est-à-dire de $a/2$ selon une arête du cube.

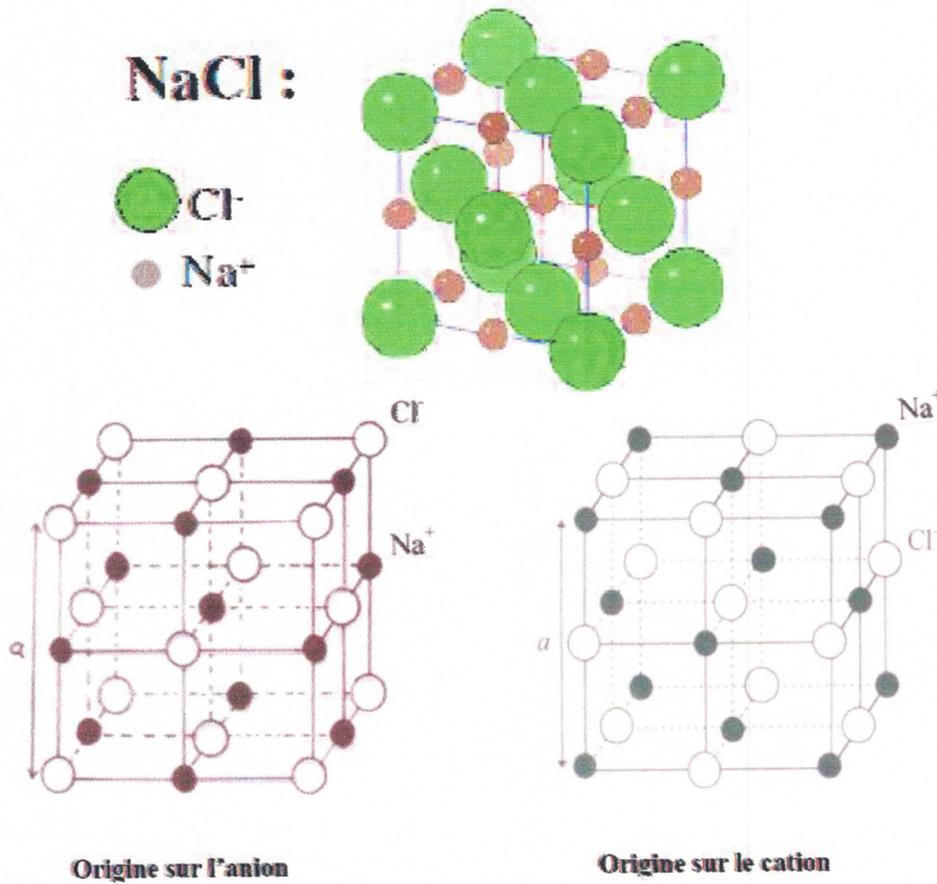


Figure II.9: Maille élémentaire de NaCl

➤ type Chlorure de Césium CsCl

Dans cette structure (Figure II.10), les anions Cl⁻ forment un réseau cubique simple (CS ou CP): ils occupent les sommets d'un cube d'arête a .

Les cations Cs⁺ occupent le centre du cube. Cette structure correspond à deux réseaux cubiques simples se déduisant l'un de l'autre par une translation de type $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$.

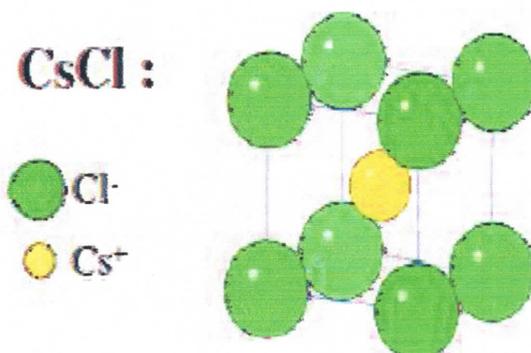


Figure II.10 : Maille élémentaire de CsCl

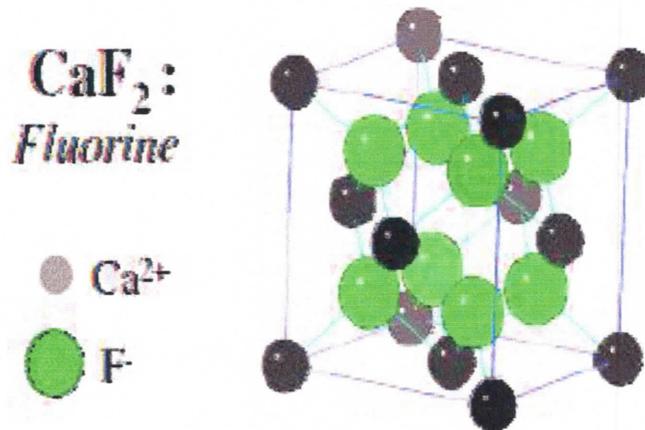
- Structures types MX_2 , M_2X : différents sites occupés

➤ type Fluorine CaF_2

Les rayons ioniques des ions Ca^{2+} et F^- étant : $r(\text{Ca}^{2+})=1.12\text{Å}$ et $r(\text{F}^-)=1.31\text{Å}$, le rapport $r^+/r^-=0.855$ appartient au domaine de stabilité du type structural CsCl ($0.732 \leq r^+/r^- \leq 1$).

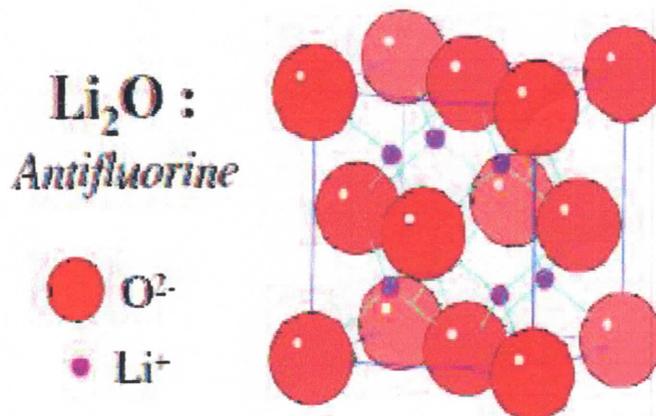
Or si la structure CaF_2 était de type CsCl, la maille élémentaire contiendrait un anion F^- (sommets de la maille) et un cation Ca^{2+} (centre de la maille): la neutralité électrique ne serait alors pas respectée.

Comme il y a autant de sites cubiques que d'anions F^- constituant un réseau cubique simple et que la neutralité électrique implique la présence de deux fois plus d'atomes de fluore que d'atomes de calcium, le taux d'occupation de ces sites par les cations Ca^{2+} doit être de 50% seulement: les cations Ca^{2+} occuperaient la moitié des sites de coordination 8 formés par les anions F^- .

**Figure II.11: Structures fluorine**

➤ type Antifluorine Li₂O

Il existe une structure antifluorine qui correspond à des solides de type M₂X: elle dérive de la structure fluorine par permutation des positions des anions et des cations. C'est le cas des oxydes, des sulfures, séléniures, tellures de lithium, sodium, potassium ainsi que Cu₂S, Cu₂Se...

**Figure II.12: Structures antifluorine**

➤ type rutile TiO₂

Le rutile est une espèce minérale composée de dioxyde de titane de formule TiO₂ avec des traces de fer (près de 10 % parfois), tantale, niobium, chrome, vanadium et étain. Il est trimorphe avec la brookite et l'anatase.

Il est la forme la plus stable de dioxyde de titane et est produit à haute température, la brookite se formant à des températures plus basses et l'anatase formée à des températures encore plus basses.

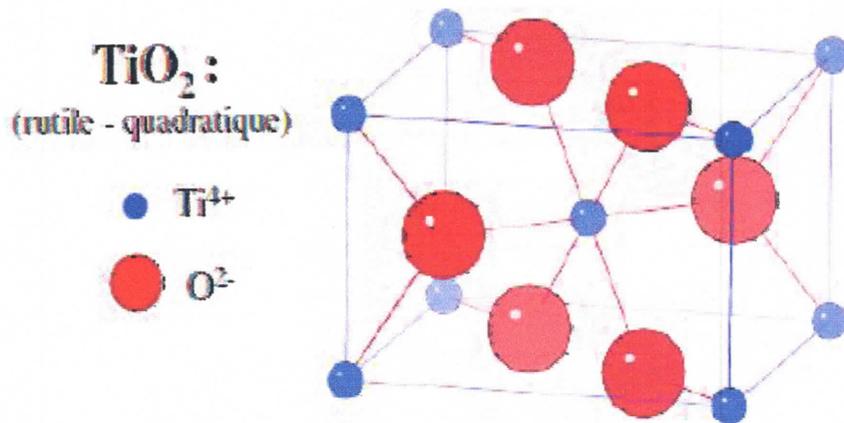


Figure II.13: Structures rutile.

- Structure type pérovskite $ABO_3 \equiv A_2O_3$

La structure pérovskite, lorsqu'elle n'est pas déformée, adopte une symétrie cubique de groupe d'espace P_{m3m} . Un motif ABX_3 par maille suffit pour décrire l'arrangement structural. Le paramètre de maille, noté a_p , est proche de $4 A$ et correspond à la distance B-X-B. Toutefois beaucoup de pérovskites présentent une symétrie moins élevée nécessitant le choix d'une maille plus grande pour décrire la structure. Plusieurs effets peuvent être à l'origine de ces déformations, entre autres celui dû à la différence des rayons ioniques des cations A et B (désaccord entre les deux sous-réseaux AO et BO)

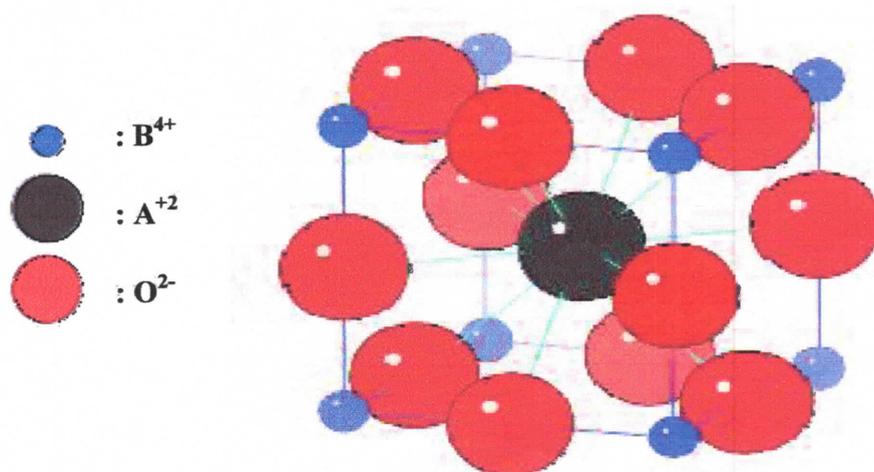


Figure II.14: Structures perovskite.

- **Structure type spinelle $AB_2O_4 \equiv B_3O_4$**

La structure spinelle peut se décrire, en termes d'empilement compact, comme un arrangement CFC d'anions dans lequel 50% des sites octa sont occupés par un cation et 1/8 des sites tétra par le deuxième cation.

Chaque maille contient 8 unités formulaires donc 32 anions associés à 32 sites octaédriques et 64 sites tétraédriques. [22]

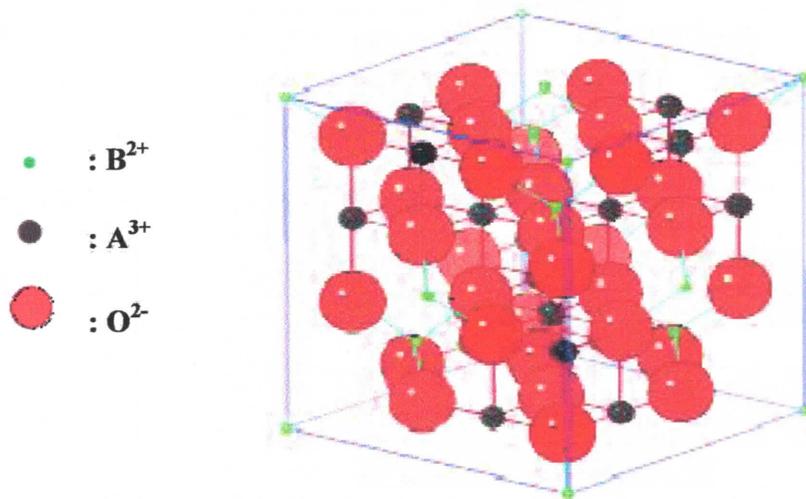


Figure II.15: Structures Spinelle.

II.4.2.1. Structures des Oxydes

- **Monoxydes MO**

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

On remarque que ces oxydes sont presque toujours non-stœchiométriques, c'est-à-dire qu'ils présentent un excès en métal ou en oxygène.

On étudie cette non-stœchiométrie car ces "défauts" modifieraient leurs propriétés conductrices.

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

- **Oxydes de métal M_2O_3 :**

Les principaux composés de la première série sont Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 et

Selon la règle de HÄGG, si $r < 0.59$, les atomes de carbone s'insèrent dans les positions interstitielles, sans provoquer des distorsions du réseau métallique. Généralement, on peut distinguer trois types de structure (figure II.16) selon le type du réseau métallique :

La structure (NaCl), où les sites interstitiels octaédriques du réseau métallique (CFC), sont totalement occupés par les atomes de carbone. La plupart des monocarbures des groupes 4 et 5 cristallisent dans cette structure.

- les atomes de carbone occupent la moitié des sites interstitiels octaédrique du sous-réseau métallique hexagonal compact (hcp). Des composés de type M_2C se forment.
- les atomes de carbone occupent les sites interstitiels du centre d'un prisme trigonal du sous réseau métallique hexagonal simple.

Si $r < 0.59$, des structures plus complexes se forment : M_3C , M_3C_2 , M_7C_3 , $M_{23}C_6$.

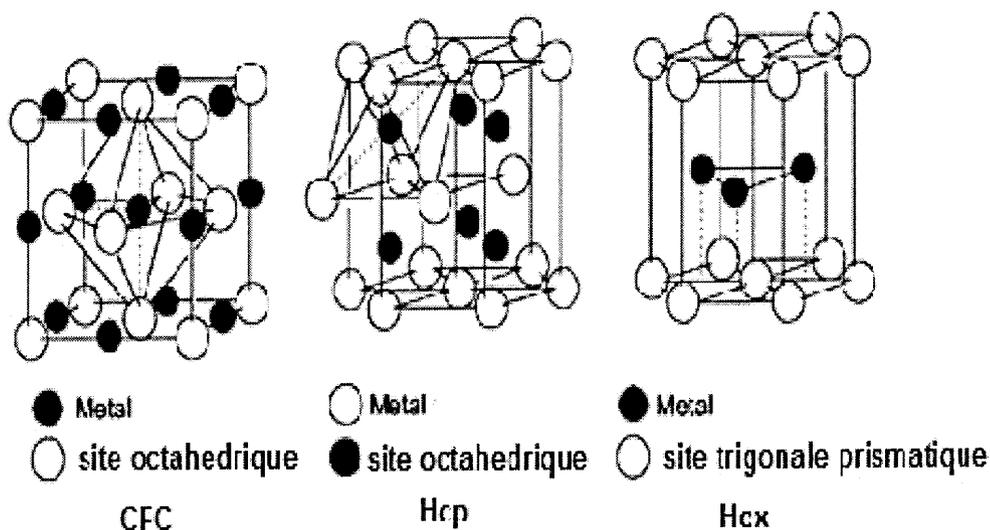


Figure II.16: Structures courantes des carbures des MT

Il est à noter que la structure adoptée par les carbures des MT n'est jamais celle du métal parent. Les métaux de transition se cristallisent selon différentes structures cristallographiques.

Ceci dépend entre autre de la façon de superposer des couches d'atomes ayant six plus proches voisins dans un même plan. Ces différentes superpositions donnent naissance à quatre types de structures : hexagonale compacte, cubique à faces centrées, cubique centrée, et cubique primitive.

Si le métal a une maille hc, son carbure aura une maille métallique fcc; le métal de structure fcc occupe une maille non-cubique dans le carbure ; et les métaux de structure Cc ont des mailles Cfc et Hc dans les carbures. Cette progression de la structure cristallographique fut expliquée par la théorie des liaisons de valence d'ENGEL BREWER [25,26].

La théorie D'ENGEL-BREWER

La progression en structure cristalline dépend du nombre d'électrons de valence sp par atome (e/a) :

- $e/a = 1.0-1.5 \rightarrow$ la structure formée est Cc.
- $e/a = 1.7-2.1 \rightarrow$ la structure formée est Hc.
- $e/a = 2.5-3.0 \rightarrow$ la structure formée est Cfc.

D'après cette théorie la structure cristalline adoptée par un métal ou un alliage dépend du nombre d'électrons de la couche externe sp par atome(e/a).

II.4.2.3. Structures des Nitrures

Les Nitrures peuvent exister sous deux formes cristallines différentes (poly-types) : la structure zinc-blende (**cubique**) et la structure wurtzite (**hexagonale**). La structure zinc-blende est constituée par deux réseaux, De la même façon la structure wurtzite correspond a deux réseaux hexagonaux composés chacun d'une des deux espèces d'atomes et décalés suivant l'axe c de $5/8^{\text{ième}}$ de la maille élémentaire.

Ces deux poly-types sont relativement proches d'un point de vue cristallin ; la direction (0001) de la phase hexagonale ne diffère de la direction (111) de la phase cubique que par la séquence d'empilement des plans cristallins (figure II.18). Il en résulte que les deux structures ne se différencient pour un atome qu'à partir de son troisième voisin (figure II.19).

Contrairement à la structure hexagonale thermodynamiquement stable, la structure cubique est métastable. [27]

La plupart des nitrures des métaux de transition (comme notre cas : TaN, TiN, NbN, ZrN, VN) cristallisent dans le système cubique à faces centrées (cfc), de type NaCl [11.12].

Son groupe spatial est F_{m3m} (225).

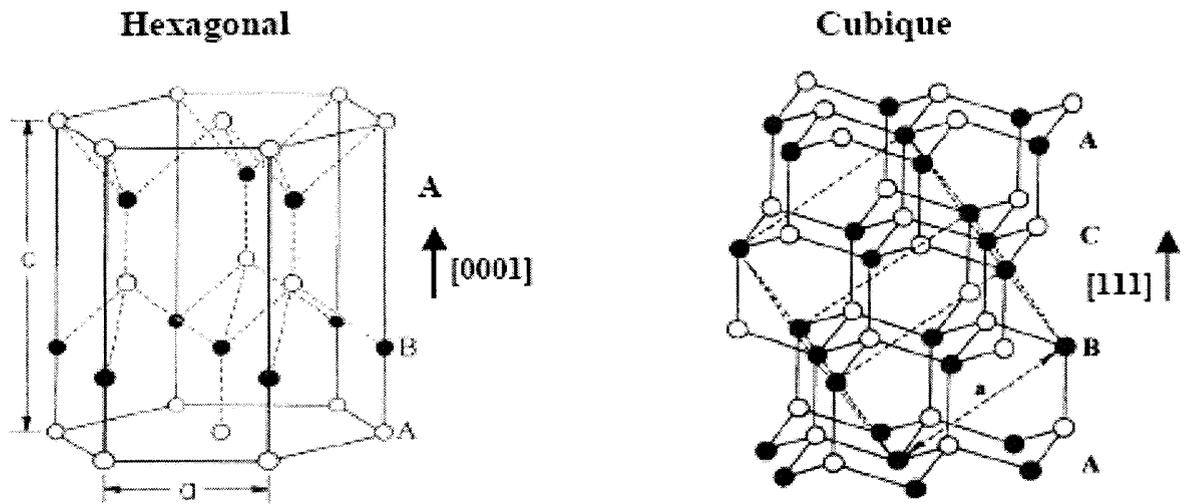


Figure II.17: Arrangement des atomes dans la maille élémentaire hexagonal et cubique.

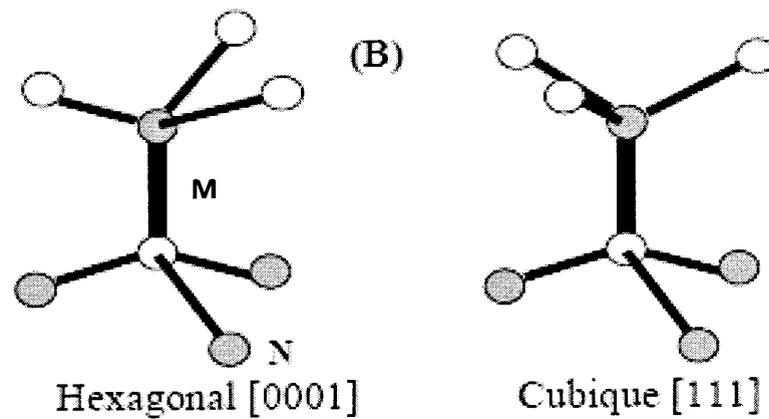


Figure II.18 : illustration de la différence entre l'orientation des tétraèdres pour les deux phases cristallines.

II.5. Conclusion

Notre recherche bibliographique nous montre que les combinaisons chimiques des différents Métaux sont surtout liées aux propriétés physico-chimiques de ces Métaux en question (particulièrement leurs paramètres structurels).

Les combinaisons chimiques ont été sujets de plusieurs recherches théoriques y compris sur leur formation, mais jamais sur les paramètres structurels des combinaisons chimiques des Métaux de transition.

CHAPITRE III

CALCULS THEORIQUES

CHAPITRE III
CALCULS THEORIQUES

III.1.Introduction

Après avoir confectionné une banque de données des propriétés physico-chimiques des Métaux de transition choisis pour notre étude (notamment la série 1 : Période IV) et, aussi une banque de données relative aux caractéristiques physico-chimiques des non-métaux (O, C, N) ; on a résumé les différents composés chimiques les plus usuels de tous ces Métaux.

L'objectif de notre recherche est de tenter de modéliser la formation de ces composés chimiques tenant compte seulement des caractères physico-chimiques intrinsèques des éléments chimiques en question.

Pour cela, il va falloir sélectionner les caractéristiques physico-chimiques des Métaux de transition les plus aptes à former ces combinaisons en se basant sur l'analyse mathématique non dimensionnelle.

III.2.Analyse mathématique non dimensionnelle

III.2.1.Eléments de la théorie de la similitude mathématique

Etudier un phénomène signifie établir la relation entre les grandeurs qui le définissent. Une fois ce travail accompli, le technologue est toujours confronté au problème de la multitude de données à traiter (nombre de propriétés à étudier en plus du nombre de facteurs d'expérimentation).

Cela engendre un système d'équations, certes résolvable, mais complexe. Les modèles obtenus pour décrire les phénomènes étudiés sont soit empiriques ou analytiques.

Cette théorie établit les conditions de similitude des phénomènes physiques et, sur cette base, permet de réduire sensiblement le nombre de variables.

Elle fournit les règles d'association raisonnables des grandeurs physiques en groupements sans dimensions dont le nombre est inférieur au nombre de grandeurs dont ils se composent et qui s'appellent nombres caractéristiques. Ces groupements reflètent l'action commune de l'ensemble des grandeurs physiques sur le phénomène et peuvent être considérés comme de nouvelles variables généralisées.

Les grandeurs physiques sont associées en groupements sans dimensions par la théorie de similitude sur la base de l'analyse des équations qui décrivent le phénomène et qui traduisent les liaisons générales entre les grandeurs.

Toutefois, les nombres caractéristiques sans dimensions peuvent s'obtenir également par analyse des dimensions des grandeurs physiques qui importent pour le phénomène envisagé.

L'un des principaux fondamentaux de cette analyse est la recherche de la forme générale de l'équation de similitude ainsi que du :

- nombre de groupements sans dimensions ;
- nombre de grandeurs physiques (nombre de propriétés et de paramètres) ;
- nombre d'unités fondamentales de mesure.

Il demeure entendu que le but est de trouver en fin de travail l'expression de la relation entre les différentes propriétés et paramètres.

Cette expression serait unique (une seule équation) et adimensionnelle (sans unité de mesure). [2]

III.2.2. Grandeurs

Les grandeurs dont la valeur numérique dépend du système d'unités de mesure sont dites à dimensions. Elles sont dites sans dimensions si leur valeur numérique ne dépend pas du système d'unités de mesure.

La dépendance de l'unité de mesure d'une grandeur dérivée par rapport à l'unité de mesure des grandeurs principales peut être mise sous la forme de la formule de dimension.

Dans les différents systèmes d'unités de mesure, la formule de dimension de la même grandeur peut prendre des formes différentes. [2]

III.2.3. Dimensions

Par dimension d'une grandeur physique, il convient d'entendre l'expression qui traduit la relation entre la grandeur envisagée et les grandeurs principales du système (si le coefficient de proportionnalité dans cette expression est égal à l'unité adimensionnelle: 1,0).

Le principe fondamental (mis à profit par la méthode d'analyse des dimensions dans la recherche du nombre et de la forme des critères de similitude) est l'axiome suivant lequel :

- l'addition et la soustraction ne peuvent être appliquées qu'aux grandeurs qui ont la même dimension,
- certaines dimensions s'expriment à travers les autres sous la forme de produit de leurs puissances correspondantes.

III.3. Présentation des paramètres physico-chimiques

La formation d'une combinaison par rapport à un autre est, à notre avis, liée aux valeurs des paramètres caractérisant la stabilité de l'édifice cristallin formé. Et suite à notre recherche bibliographique, nous avons sélectionné les paramètres suivants :

- Rayons : Atomique
Covalent
Métallique
- énergie d'ionisation
- Electronégativité
- Valence
- Densité du métal
- force de liaison
- enthalpie libre
- capacité calorifique

III.3.1. Les différents types de Rayon

La taille des atomes définie par la valeur de leur rayon, varie de manière périodique et avec le numéro atomique et par conséquent, dépend de la position de l'élément dans le tableau périodique.

Il existe plusieurs types de rayon :

III.3.1.1. Rayon atomique

Nous considérerons les atomes comme des particules sphériques, leur taille sera donc mesurée par la valeur de leur rayon.

Il existe plusieurs types de rayon atomique. Globalement, le rayon atomique d'un élément correspond à la moitié de la distance entre deux atomes voisins de cet élément.

Cependant, lorsque deux atomes se lient dans une molécule, leurs couches électroniques externes s'interpénètrent, on dit qu'elles se recouvrent, et la distance internucléaire devient donc inférieure à la somme de leurs rayons de Van der Waals. [28]

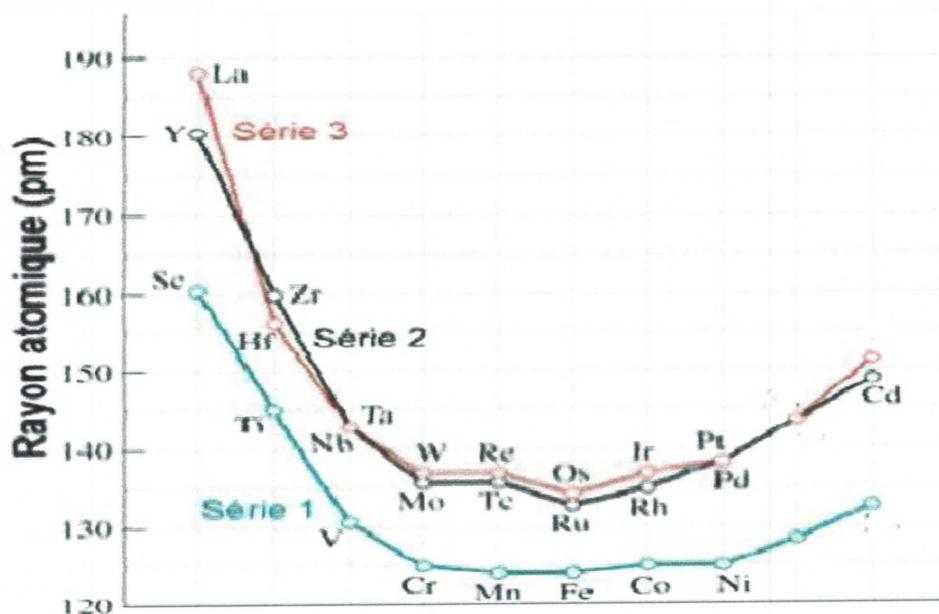


Figure III.1 : Rayons atomiques de chaque série des métaux de transition

La mesure de ce rayon est déterminée de manière approximative car les nuages d'électrons se mélangent. Elle est réalisée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X.

Variation du rayon atomique avec le numéro atomique

Le rayon atomique diminue en traversant une période de gauche à droite (excepté quelques irrégularités pour les éléments des blocs d et f).

Cela vient du fait que l'augmentation systématique de la charge nucléaire en traversant la période contracte les orbitales électroniques.

Le noyau pour un nombre de couches égales, exercera une attraction d'autant plus forte (notamment sur les électrons de valence), qu'il y aura d'électrons.

Le rayon atomique augmente avec Z dans une même colonne, Ceci est dû à l'accroissement de la fonction radiale lorsque l'on descend un groupe provenant de l'augmentation du nombre quantique principal n . Les électrons évoluent plus loin du noyau quand le nombre quantique principal de la couche à laquelle ils appartiennent est grand.

Lorsque l'atome est lié à un autre atome, la disposition du nuage électronique est fortement modifiée par la liaison. Suivant la nature de celle-ci, on définit un rayon covalent, ionique ou métallique, plus à même d'expliquer ou de prévoir l'évolution des distances interatomiques et l'énergie de liaison.

III.3.1.2. Rayon covalent

Le rayon covalent (r_C) est la moitié de la longueur d de la liaison (simple) entre deux noyaux des atomes identiques.

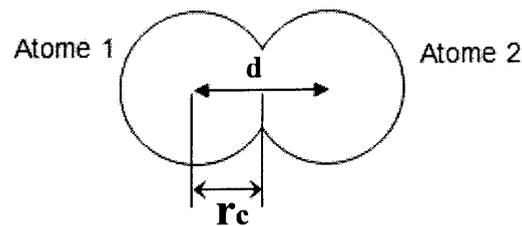


Figure III.2: Représentation schématique du rayon covalente

III.3. 1.3. Rayon métallique

Le rayon métallique est défini la demi-distance entre l'atome considéré et ses plus proches voisins liés par liaison métallique.

La notion de rayon métallique doit être regardée avec quelques précautions.

En effet, l'atome ne peut être considéré comme une sphère incompressible.

Cette notion peut certes, être de quelque utilité pour aider à résoudre des structures cristallines.

Elle est à priori définie comme la moitié de la distance interatomique entre premiers voisins, mais a l'inconvénient d'être trouvée plus faiblement si la coordinence est plus faible. En fait, dans les métaux, la liaison est assurée de manière collective par un gaz d'électrons de conduction. La notion de la sphère métallique de volume v_M et de rayon r_M définie par :

$$V_M = \frac{4\pi r_M^3}{3} = \frac{v}{n}$$

v : volume de cristal

n : nombre d'atome

De même, le rayon métallique ne doit pas être confondu avec le rayon atomique (atome libre) ou avec différents rayons ioniques.

Si V_M est le volume de la maille cristalline et n est le nombre d'atomes par maille

$$r_M = \sqrt[3]{\frac{3v_M}{4\pi}}$$

La valeur r_M sera donnée par la relation :

Selon le type de réseau cristallin on aura :

- pour la maille CC (cubique centré) $n = 2$, $v = a^3$
- pour la maille CFC (cubique à face centré) $n = 4$, $v = a^3$
- pour la maille HC (hexagonal compact) $n = 2$, $v = \left(a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}\right) c$

C'est cette formule qui servira au calcul de r_M de tous les éléments de transition.

III.3.2. Energie d'ionisation (E_i)

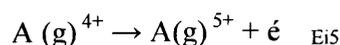
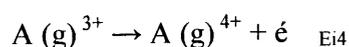
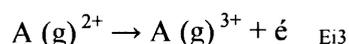
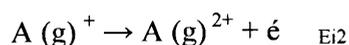
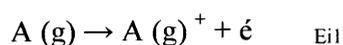
L'énergie d'ionisation d'un atome est l'énergie minimale à fournir pour arracher l'électron à l'atome neutre dans l'état gazeux:



L'énergie de première ionisation E_{i1} permet de comparer l'aptitude de différents atomes à s'ioniser.

- Dans une même période E_i augmente avec Z du fait de la plus grande attraction exercée par le noyau (r_a diminue et l'énergie varie comme l'inverse du rayon).
- Dans une même colonne (ou groupe), l'augmentation du r_a , en affaiblissant l'attraction exercée sur les électrons de valence, entraîne une diminution de E_i quand Z augmente.
- **Energies d'ionisation successives**

Correspond au départ d'un deuxième électron, d'un troisième d'un quatrième et etc. et formations des ions correspondants.



La seconde E_i est toujours plus élevée que la première (même si les e^- arrachés appartiennent à la même sous-couche). [29]

III.3.3. Electronégativité

L'électronégativité d'un élément est la grandeur représentant la capacité d'un atome à attirer à lui les électrons de liaison dans une molécule.

Les notions de potentiel d'ionisation et d'affinité électronique sont relatives à un atome seul.

Par contre, la notion d'électronégativité sera davantage utilisée par la suite car elle intervient quand l'atome se trouve associé à d'autres atomes.

Il s'agit contrairement au potentiel d'ionisation et à l'affinité électronique qui sont des concepts physiquement bien définis, d'un concept qualitatif. [30]

Exemple: Dans une molécule, composée d'un atome A lié chimiquement à un atome B, l'atome le plus électronégatif portera un supplément de charge négative et l'autre un déficit égal.

La liaison est alors dite polarisée, et résulte d'une probabilité de présence des électrons plus grande sur l'atome le plus électronégatif.

- **Les échelles d'électronégativités**

L'électronégativité est une valeur définie empiriquement, dans une échelle numérique arbitraire. Il en existe plusieurs dont les plus connues sont l'échelle de Pauling et l'échelle de Mulliken.

Selon Mulliken, elle est égale à la moyenne arithmétique de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique.

La définition de Pauling, encore utilisée aujourd'hui comme référence, est basée sur la valeur expérimentale des énergies de liaison et est comprise entre 0,7 et 4,0.

Bien que les méthodes utilisées soient différentes, les classements auxquels elles conduisent sont sensiblement identiques avec des valeurs numériquement voisines et respectant toutes la même tendance dans le tableau périodique.

- **Variation de l'électronégativité dans le tableau périodique**

L'électronégativité augmente avec Z dans une période avec quelques exceptions pour les éléments de transition.

Elle est diminuée dans un même groupe lorsque Z augmente.

Les éléments se situant en bas à gauche du tableau sont dits électropositifs (métaux) et cèdent facilement des électrons de valence lors de la formation d'une liaison chimique; tandis que les éléments se situant en haut à droite sont dits électronégatifs (non métaux) et captent facilement des électrons de valence de leur partenaire lors de la formation d'une liaison chimique.

L'élément le plus électronégatif est le fluor.

Les éléments d'électronégativité intermédiaires, séparant les métaux à non-métaux, sont encore appelés semi-métaux.

III.3.4.Valence

La valence d'un atome est le nombre de liaisons engageant cet atome. Pour respecter la valence des atomes, il apparaît nécessaire de placer liaisons multiples.

La valence et la coordinence ne sont pas identiques car lorsque des liaisons sont multiples, il y a plusieurs liaisons pour un seul voisin.

Une première règle pour obtenir une formule développée correcte sera d'essayer de respecter la valence de tous les atomes.

La valence choisie est celle de l'ion le plus stable.

III.3.5.Densité

La densité est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un corps pris comme référence.

Pour les liquides et les solides, le corps de référence est l'eau pure à 4 °C.

Dans le cas de gaz ou de vapeur, le corps de référence gazeux est l'air, à la même température et sous la même pression.

La densité est une grandeur sans dimension et sa valeur s'exprime sans unité de mesure.

Il ne faut pas confondre la densité d'un corps, sans dimension, avec la densité d'une grandeur qui est le rapport statistique, dimensionnel, d'une grandeur physique donnée sur un élément d'espace (longueur, surface ou volume), utilisé pour apprécier la répartition de cette grandeur.

D'une manière générale quand un corps liquide refroidit sa densité augmente et devient maximale à la température de solidification. De plus le corps solide est généralement plus dense que le corps liquide. L'eau fait exception : sa densité maximale est atteinte non pas à 0 °C mais à 3,98 °C et la glace est moins dense que l'eau liquide.

Parmi les métaux moins denses à l'état solide qu'à l'état liquide, on peut citer le bismuth et le plutonium. Cela pose des problèmes importants lors du moulage, à cause du gonflement qui accompagne la solidification.

III.3.6.La Force de liaison

La force de liaison entre les différents atomes des métaux de transition avec l'oxygène, le carbone et l'azote, est donnée par la formule :

$$F_l = \frac{\delta \cdot E_i}{v} \quad \text{Où} \quad \delta = \frac{r_M - \frac{d}{2}}{r_M}$$

Où :

F_l : Force de liaison [eV]

r_M : Rayon métallique [\AA]

d : Plus petite distance interatomique de la maille élémentaire [\AA]

v : Valence du métal étudié

E_i : Energie d'ionisation [\AA]

δ : Constante de la maille élémentaire

III.3.7. Enthalpie libre ΔG

Une réaction ne peut se produire spontanément que si la valeur de ΔG est négative condition thermodynamique nécessaire. Mais il ne suffit pas qu'elle soit satisfaite pour que la réaction ait effectivement lieu. Il faut encore que sa vitesse soit suffisante, et cette condition cinétique n'est pas toujours réalisée [31].

Vu la complexité d'étude de la cinétique de réaction concernant les métaux de transition dans des combinaisons binaires voire ternaires, on se limitera seulement à ce qu'une transformation est d'autant plus probable que la diminution de son enthalpie libre est grande.

Ceci est d'autant plus vrai que :

- la formation de liaisons plus fortes signifie que l'enthalpie $\Delta H < 0$,
- un désordre plus grand signifie que l'entropie $\Delta S > 0$.

Par conséquent : $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$

III.3.8. Capacité calorifique

La capacité calorifique ou (la capacité thermique) est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un kelvin la température de l'unité de masse d'une substance. C'est donc une grandeur intensive égale à la capacité thermique rapportée à la masse du corps étudié.

L'unité du système international est alors le joule par kilogramme-kelvin ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). La détermination des valeurs des capacités thermiques des substances relève de la calorimétrie.

III.4. Les Modèles théoriques proposés

D'après notre étude concerné les paramètres physico-chimiques des métaux de transitions, par un raisonnement simple nous avons proposés un modèle théorique non dimensionnelle, pour réaliser une idée sur la formation des Oxydes des Métaux de Transitions, et cela à partir de la règle de facilité de formation « de la gauche vers la droite ».

La connaissance de la banque de données relative aux caractéristiques des Métaux de transition s'avère nécessaire pour la poursuite des calculs théoriques à effectuer.

Après le tri de quelques propriétés physico-chimiques des Métaux de transition choisis (parmi tant d'autres), nous proposons deux modèles théoriques :

Le premier modèle proposé qu'on appellera ' MP_1 ' est donné par la relation suivante :

$$MP_1 = \frac{\left(\frac{V_M}{r_c^3}\right)^{\frac{1}{d}} * (\Delta\chi)^{\left(\frac{1}{p-2}\right)}}{Z^p}$$

Où :

$$(p-2) > 0$$

$V_M [A^{\circ 3}]$: volume métallique.

$d_M [1]$: densité de métal

$r_c [A^{\circ}]$: rayon covalente.

$Z [1]$: nombre atomique.

$P [1]$: la période du métal étudié.

$\Delta\chi [1]$: La différence d'électronégativité.

Le deuxième modèle élaboré « MP_2 » fait intervenir d'autres paramètres physico-chimiques (surtout thermodynamiques), et le modèle proposé qu'on appelle ' MP_2 ' est défini par la relation suivante :

$$MP_2 = \left(\frac{-\Delta G_f^{\circ} * C_p^{\circ} * T_f}{\Delta\chi * F_L^2}\right)^{\frac{1}{d_M * Z^2}}$$

Où :

$\Delta G_f^{\circ} [kJ.mol^{-1}]$: enthalpie libre standard

$C_p^{\circ} [kJ.k^{-1}.mol^{-1}]$: capacité calorifique

$T_f [K]$: la température de la fusion

$F_L [kJ]$: force de liaison

III.5. Résultats et Discussion**III.5.1. Résultats**

Les applications numériques sur le modèle théorique proposée « MP_I » pour la formation des Oxydes à base des Métaux de Transition, donnent les résultats suivants :

Remarque : chaque tableau représentera l'application de notre modèle à une période

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Z []	21	22	23	24	25	26	27	28
d_M []	2.989	4.51	5.96	7.19	7.43	7.86	8.92	8.90
r_M [A°]	1.62	1.47	1.34	1.28	1.27	1.26	1.25	1.24
V_M [A° ³]	10.5367	12.5077	8.1812	8.5802	11.2495	8.1812	8.3792	7.4207
r_c [A°]	1.36	1.44	1.25	1.27	1.39	1.25	1.26	1.21
$\Delta\chi$ []	2.08	1.90	1.81	1.78	1.89	1.61	1.56	1.53
$MP \cdot 10^{-6}$	11.9751	8.0839	6.1137	4.9078	4.2677	3.3317	2.7596	2.3638

Tableau III.1 : Résultats du modèle proposé « MP_I » de la période IV

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Z []	39	40	41	42	43	44	45	46
d_M []	4.47	6.49	8.57	10.20	11.50	12.30	12.40	12.02
r_M [A°]	1.80	1.60	1.46	1.39	1.36	1.34	1.34	1.37
V_M [A° ³]	24.43	17.16	13.04	11.25	10.54	10.08	10.08	10.77
r_c [A°]	1.62	1.48	1.37	1.45	1.56	1.26	1.35	1.31
$\Delta\chi$ []	2.22	2.11	1.84	1.28	1.54	1.24	1.16	1.24
$MP \cdot 10^{-9}$	21.3802	16.1923	12.7829	9.4424	8.5847	7.4298	6.3799	5.9423

Tableau III.2 : Résultats du modèle proposé « MP_I » de la période V

	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
Z []	72	73	74	75	76	77	78
d_M []	13.31	16.60	19.35	20.50	22.61	22.65	21.45
r_M [Å°]	1.59	1.46	1.39	1.37	1.35	1.36	1.39
V_M [Å ³]	16.84	13.04	11.25	10.77	10.31	10.54	11.25
r_c [Å°]	1.50	1.38	1.46	1.59	1.28	1.37	1.28
$\Delta\chi$ []	2.14	1.94	1.08	1.54	1.24	1.24	1.16
$MP \cdot 10^{-10}$	9.7961	8.5885	6.6345	6.5671	5.8758	5.5244	5.1079

Tableau III.3 : Résultats du modèle proposé « MP_1 » de la période VI

Le 2^{ème} modèle élaboré « MP_2 » s'applique seulement à la période IV et fait intervenir d'autres paramètres.

Après l'application de ce modèle, on peut remarquer sur le tableau de valeurs calculées :

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Z []	22	23	24	25	26	27	28
d_M []	4.50	5.96	7.20	7.47	7.86	8.92	8.90
Ox.M.T	TiO ₂	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	CoO	NiO
$F_L \cdot 10^{-22}$ [KJ]	1.4996	1.8864	1.9953	1.4996	1.9695	1.6710	1.3889
$\Delta\chi$ []	1.90	1.81	1.78	1.89	1.61	1.56	1.53
ΔG_f^* [KJmol ⁻¹]	-888.77	-1139.30	-1053.00	-362.67	-245.12	-214.20	-239.7
T_f [K]	2098.15	2243.15	2173.15	1923.15	1653.15	2073.15	1933.15
C_p^* [KJ/K ⁻¹ mol ⁻¹]	0.05508	0.1032	0.1187	0.0454	0.04812	0.0552	0.04431
MP_2 []	1.052	1.036	1.027	1.024	1.021	1.0171	01.016

Tableau IV.4 : résultats de modèle proposé « MP_2 » de la période IV

III.5.2. Discussion et Interprétation

Après analyse des résultats obtenus suite aux calculs théoriques, on peut avancer certaines évidences :

- Le modèle « MP_1 » présente une périodicité dans le tableau périodique des éléments chimiques, cette périodicité est mise en évidence comme suit :
 - i. la période IV : $[11,9751 \cdot 10^{-6} - 2,3638 \cdot 10^{-6}]$
 - ii. la période V : $[21,3802 \cdot 10^{-9} - 5,9423 \cdot 10^{-9}]$
 - iii. la période VI : $[9,7961 \cdot 10^{-10} - 5,1079 \cdot 10^{-10}]$

Donc la remarque essentielle est que :

L'augmentation de nombre atomique Z , au cours de la même période, implique la décroissance de modèle « MP_1 ».

- Les valeurs de « MP_1 » dans la période IV sont supérieures à des valeurs de « MP_1 » dans la période V, ainsi que les valeurs de la période V par rapport à celle de la période VI.
- L'application de la relation « MP_2 » sur l'ensemble des Métaux de transition s'avère limitée et, ne donne des valeurs acceptables que pour les Métaux de transition de la période IV (en tentant de l'appliquer aux autres Métaux des périodes V et VI, on a remarqué une multitude de valeurs « aléatoires »).
- Dans le deuxième modèle, on remarquera la présence de paramètres différents (structural et thermodynamique) ; ce qui compliquera son application.
- Après comparaison des deux modèles, le « MP_1 » donne un meilleur aperçu sur le pouvoir d'un métal de transition à formé des combinaisons chimiques avec l'Oxygène ; et ceci a pu aussi être vérifié dans le tableau périodique aussi bien horizontalement que verticalement.

CONCLUSION GENERALE

III.5.Conclusion Générale

L'objectif de notre thème de recherche se résume à faire des calculs théoriques pour l'obtention d'un coefficient, qui rassemblera certaines caractéristiques physico-chimiques des Métaux de transition, pour une évaluation « chiffrée » de leur capacité à former une combinaison chimique avec des non métaux.(surtout avec l'Oxygène).

Pour cela, on s'est basé sur les principes fondamentaux de l'analyse mathématique non dimensionnelle.

Vu la non-périodicité de la plupart des propriétés physico-chimiques des Métaux de transition du Bloc d (comme exemple l'électronégativité), notre recherche nous a montré la difficulté de trouver un nouveau modèle confirmant une périodicité dans le Tableau périodique des éléments chimiques.

Suite aux calculs théoriques, et après l'exploitation des deux formules de la modélisation, il s'est avéré que les modèles élaborés appelées « MP_1 » et « MP_2 » donnent des résultats acceptables du moment qu'ils « vérifient » une certaine périodicité des valeurs trouvées (surtout « MP_1 »).

Ce raisonnement peut être appliqué à d'autres combinaisons chimiques des Métaux étudiés en prenant comme éléments non métalliques :(Carbone, Azote,....).

REFERENCES

Références

- [1] F. Basolo, Transition Metal Chemistry, 2 vol., Amer. Chem. Soc., Washington (D.C.), 1973-1977.
- [2] Islam moussaoui, Etude théorique de quelques combinaisons chimiques dans les Matériaux métalliques, 01/2010.
- [3] Chimie moléculaire des éléments de transition, cours de l'École d'été, C.N.R.S., Paris, 1981.
- [4] H. Pierson; handbook of refractory carbides and nitrides Properties, Characteristics, Processing and Applications, Noyes Publications 1996.
- [5] Hajek B, Karen P, Brozek V, Czech Chem commun (1983).
- [6] E. K. Storms, The Refractory Carbides, Academic, New York (1967).
- [7] L. E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic, New York (1971).
- [8] G. Hagg, Z. Phys. Chem. Abt. B 12 (1931) 33 -56.
- [9] Liming Lu Hiroshi Soda, Alexander Mclean, Materials Science and Engineering (2003) 214-222.
- [10] Xiaohui Zhi, Jiandong, Hanguang Fu, Yiming Gao, Materials Characterization 2007.
- [11] G. M. Matenoglou, Ch. E. Lekka, L. E. Koutsokeras, G. Karras, C. Kosmidis et al. Appl. Phys., 105 (2009) 103714.
- [12] Kh. Bouamama, P. Djemia, D. Faurie, G. Abadias, J. Alloys and Comp., 536S, pp. S138- S142 (2012).
- [13] Berrezoug hiba imane. Etude ab initio De La Stabilité Structurale Des Carbures De Métaux De Transition M_7C_3 (M= Fe, Mn et Cr), 2011.
- [14] Ferrites, Transition Elements, Luminescence, Springer, New York, 1981.

-
- [15] B.N. FIGGIS, Introduction to Ligand Fields Theory, Interscience, New York, 1966, rééd. Krieger, Melbourne (Fla.), 1986.
- [16] A.I. Gusev, A. A. Rempel, A. J. Magerl, Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds, Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides, Springer (2001).
- [17] V. P. Zhukov, V. A. Gubanov, O. Jepsen, N. E. Christensen, and O. K. Anderson, J.Phys.Chem. Solids 49, 841 (1988).
- [18] L. E. Koutsokeras, G. Abadias, Ch. E. Lekka, G. M. Matenoglou, D.Anagnostopoulos, G. A. Evangelakis, P. Patsalas, Appl.Phys. Lett, 93 (2008) 011904.
- [19] A. Hoerling, J. Sjöln, H. Willmann, T. Larsson, M. Odén, L. Hultman, Thin Solid Films, 516 (2008) 6421.
- [20] Pr. N. El jouhari . Cristallochimie I, Universite Mohammed 5 – agdal.2013.
- [21] Walter Kohn, Développement de fonctionnelles d'échange et corrélation 1998.
- [22] J. Frenkel. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors. Physical-Review, 54:647,1938.
- [23] V.A. Gubanov, A.L. Ivanovskii, V.P. Zhukov, Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides, second ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [24] A.S. Kurlov, A.I. Gusev, Russ. Chem. Rev. 75 (2006) 617.
- [25] H. Liu, J. Zhu, Z. Lai, R. Zhao, D. He, Scr. Materialia 60 (2009) 949.
- [26] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, A.H. Reshak, R. Khenata, H.I. Faraoun, B. Amrani, M. Mebrouki, V. Luana, Physica B 405 (2010) 3658.
- [27] T. Chihi, S. Boucetta and D. Maouche, ACTA Physica Polonica A 116(6), 1085 (2009).

-
- [28] M.F. Ashby, Choix des matériaux en conception mécanique, Dunod, Paris 2000.
- [29] David R. Lide, CRC Handbook of chemistry and Physics, Boca Raton, CRC Press Inc, 2009, 90e éd, (ISBN 978-1-4200-9084-).
- [30] M. F. Ancey-Moret, Y.Deniel : Variation avec la température de l'enthalpie libre de formation de certains carbures,sci.rev. 1973.
- [31] P.Papon, J.Le blond : Thermodynamique des états de la matière, Editions Hermann, 1990.
- [32] P.Soderlind. Et R.Ahuja, B.Johansson. Phys. Rev. B50, 5918 (1994).
- [33]: Gerloch M, Constable EC. Transition metal chemistry. Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, 2000, 211 p
- [34] Mr. Oukil Walid et Mr.Adda Abid, Elimination de quelques métaux de transition par complexation avec l'acide oxalique naturel et commercial dans l'eau et le méthanol, 2013-2014.
- [35] DAVIDIR.LIDE ,CR Handbook of chemistry and physics ,CRC press Inc,(2009).90 ed

ANNEXE

TABLEAU I.1 : Caractéristiques physico-chimiques de certains Métaux de transition

Élément Caractéristique	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zr	Mo	Hf	Ir	W	Pt
Z []	21	22	23	24	25	26	27	28	40	42	72	77	74	78
Config. Electro. Couche externe	3d ¹ 4s ²	3d ² 4s ²	3d ³ 4s ²	3d ⁵ 4s ¹	3d ⁵ 4s ²	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ² 5s ²	4d ⁵ 5s ²	4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Electronegativité []	1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,83	1,88	1,91	1,33	2,16	1,3	2,2	2,36	2,28
Valence	3	4	3	3	3	3	3	2	4	2	4	4	2	/
Rayon ionique [Å ^o]	0,81	0,68	0,59	0,64	0,80	0,64	0,72	0,62	0,80	0,62	0,72	0,0066(+4)	0,68	0,0096 (+2)
Rayon atomique [Å ^o]	1,64	1,46	1,35	1,30	1,60	1,27	1,25	1,25	1,60	1,40	1,58	1,35	1,41	1,35
Masse atomique [g/mol]	44,95	47,86	50,94	51,99	54,93	54,93	58,93	58,69	91,22	95,94	178,49	192,22	183,84	195,08
E _a [ev]	6,56	6,82	6,74	6,76	7,43	7,90	7,88	7,64	6,63	7,09	6,82	8,97	7,86	8,96
Température de fusion [C ^o]	1541	1668	1910	1907	1246	1538	1495	1455	1855	2623	2233	2410	3422	1772
Température d'ébullition [C ^o]	2836	3287	3407	2671	2061	2861	2927	2913	4409	4639	4603	4130	5555	3827

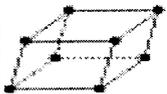
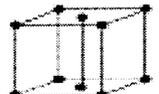
Tableau I.2 : Données cristallographiques de certains Métaux de transition

Eléments	Température [C°]	Variété allotropique	Système cristallin	Paramètres réticulaires [A°]			Nombre de premier voisin	Nombre d'atome par maille	Distance interatomique [A°]
				a	b	c			
Ti	25	α	H.C	2,9506	-	4,6835	6 et 6	2	2,9863 et 2,9511
	>882	β	C.C	3,3065	-	-	8	2	2,880
V	25	-	C.C	3,0240	-	-	8	2	2,6218
Cr	25	-	C.C	2,8839	-	-	8	2	2,4975
	25	α	C.C	2,9126	-	-	-	2	-
Mn	>710	β	C.S	6,3152	-	-	-	1	-
	>1089	γ	Q,Centré	2,6720	-	3,5500	8 et 4	2	2,592 et 2,672
	>1143	δ	C.F.C	3,7200	-	-	12	4	2,6300
	25	α	C.C	2,8665	-	-	8	2	2,4824
Fe	>912	γ	C.F.C	3,6467	-	-	12	4	2,5787
	>1394	δ	C.C	2,9315	-	-	8	2	2,5394
Co	25	α	H.C	2,5071	-	-	6 et 6	2	2,497 et 2,507
	>422	β	C.F.C	3,5447	-	4,0686	12	4	2,5065
Ni	25	-	C.F.C	3,5240	-	-	12	4	2,4917
Zr	25	α	H.C	3,2316	-	5,1475	6 et 6	2	3,178 et 3,232
	>883	β	C.C	3,6090	-	-	8	2	3,1317
Mo	25	-	C.C	3,1470	-	-	8	2	2,7256
Hf	25	α	H.C	3,1467	-	5,0578	6 et 6	2	3,196 et 3,1967
	>1995	β	C.C	3,6100	-	-	8	2	-
Ta	25	-	C.C	3,3058	-	-	8	2	2,8629
W	25	-	C.C	3,1648	-	-	8	2	2,7408

Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques de non-métaux

Eléments	Carbone (C)	Azote (N)	Oxygène (O)
Z []	6	7	8
Config. Electro. couche externe	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$
Electronégativité []	2,55	3,04	3,44
Rayon atomique [Å°]	0,91	0,92	0,74
Rayon ionique [Å°]	2,6	1,71	1,4
Masse atomique [g/mol]	12,011	14,0064	15,999
Isotopes Config. Electro.	[He] $2s^2 2p^2$	[He] $2s^2 2p^3$	[He] $2s^2 2p^4$
Densité	2,25	1,25	1,43
T_f [$^\circ\text{C}$]	4492	-210	-218.79
E_{II} [ev]	11,26	14,5	13,6

TABLEAU II.2 : les 14 Réseaux de Bravais

Nom du Système	simple	corps centré	2 faces centrées	faces centrées
triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 120^\circ \neq \gamma = 90^\circ$				
cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		