

Groupe 13 – Vue d'ensemble

- Les degrés d'oxydation les plus stables sont +3 (B, Al, Ga, In) et +1 (Tl).
- Le caractère acide des hydroxydes décroît avec Z : B(OH)_3 est acide, Al(OH)_3 et Ga(OH)_3 sont amphotères, et In(OH)_3 et Tl(OH)_3 sont basiques. TlOH est une base forte.

The Boron Group

5	B
13	Al
31	Ga
49	In
81	Tl



Le bore

- Minéral important: le borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$.
- Seul non-métal du Groupe III ('**métalloïde**').
- Les composés du bore présentent de préférence des liaisons covalentes. Il n'existe pas de sels avec des ions B^{3+} .
- Toutes les modifications du bore sont très dures (élément le plus dur après le diamant) et semi-conductrices.



Boron

Metalloids Periodic Table																		
1 H HYDROGEN 1.008																	He HELIUM 4.003	
3 Li LITHIUM 6.941	4 Be BERYLLIUM 9.012											5 B BORON 10.811	6 C CARBON 12.011	7 N NITROGEN 14.007	8 O OXYGEN 15.999	9 F FLUORINE 18.998	10 Ne NEON 20.180	
11 Na SODIUM 22.990	12 Mg MAGNESIUM 24.305											13 Al ALUMINUM 26.982	14 Si SILICON 28.086	15 P PHOSPHORUS 30.974	16 S SULFUR 32.065	17 Cl CHLORINE 35.453	18 Ar ARGON 39.948	
19 K POTASSIUM 39.098	20 Ca CALCIUM 40.078	21 Sc SCANDIUM 44.956	22 Ti TITANIUM 47.883	23 V VANADIUM 50.942	24 Cr CHROMIUM 52.004	25 Mn MANGANESE 54.938	26 Fe IRON 55.845	27 Co COBALT 58.933	28 Ni NICKEL 58.693	29 Cu COPPER 63.546	30 Zn ZINC 65.38	31 Ga GALLIUM 69.723	32 Ge GERMANIUM 72.64	33 As ARSENIC 74.922	34 Se SELENIUM 78.96	35 Br BROMINE 79.904	36 Kr KRYPTON 83.8	
37 Rb RUBIDIUM 85.468	38 Sr STRONTIUM 87.62	39 Y YTIPIUM 88.906	40 Zr ZIRCONIUM 91.224	41 Nb NIOBIUM 92.906	42 Mo MOLYBDENUM 95.94	43 Tc TECHNETIUM 98.906	44 Ru RUTHENIUM 101.07	45 Rh RHODIUM 102.91	46 Pd PALLADIUM 106.42	47 Ag SILVER 107.87	48 Cd CADMIUM 112.41	49 In INDIUM 114.82	50 Sn TIN 118.71	51 Sb ANTIMONY 121.76	52 Te TELLURIUM 127.6	53 I IODINE 126.91	54 Xe XENON 131.29	
55 Cs CAESIUM 132.91	56 Ba BARIUM 137.33	57-71*		72 Hf HAFNIUM 178.49	73 Ta TANTALUM 180.95	74 W WOLYBIUM 183.84	75 Re RHENIUM 186.21	76 Os OSMIUM 190.23	77 Ir IRIDIUM 192.22	78 Pt PLATINUM 195.08	79 Au GOLD 196.97	80 Hg MERCURY 200.59	81 Tl THALLIUM 204.38	82 Pb LEAD 207.2	83 Bi BISMUTH 208.98	84 Po POLONIUM 209	85 At ASTATINE 210	86 Rn RADON 222
87 Fr FRANCEIUM 223	88 Ra RADIUM 226	89-103**		104 Rf RUTHENIUM 261	105 Db DUBNIUM 262	106 Sg SEABORGIUM 266	107 Bh BOHRIUM 264	108 Hs HASSIUM 277	109 Mt MEITNERIUM 268	110 Ds DARMSTADTIUM 271	111 Rg ROSGOLDIUM 272	112 Cn COCHIN 285	113 Nh NIHONIUM 286	114 Fl FLEROVIUM 289	115 Uup UNUNPENTIUM 288	116 Lv LIVERMORIUM 293	117 Ts TENNESSIUM 289	118 Og OGANESSIUM 294
Lanthanide Series																		
57 La LANTHANUM 138.91	58 Ce CELIUM 140.12	59 Pr PRASEODYMIUM 140.91	60 Nd NEODYMIUM 144.24	61 Pm PROMETHIUM 145	62 Sm SAMARIUM 150.36	63 Eu EUROPIUM 151.96	64 Gd GADOLINIUM 157.25	65 Tb TERBIUM 158.93	66 Dy DYSPROSIUM 162.50	67 Ho HOLMIUM 164.93	68 Er ERBIUM 167.26	69 Tm THULIUM 168.93	70 Yb YBBIUM 173.05	71 Lu LUTETIUM 174.97				
Actinide Series																		
89 Ac ACTINIUM 227	90 Th THORIUM 232.04	91 Pa PROCTINIUM 231.04	92 U URANIUM 238.03	93 Np NEPTUNIUM 237.05	94 Pu PLUTONIUM 244.06	95 Am AMERICIUM 243.06	96 Cm CURIUM 247.07	97 Bk BERKELEYIUM 247.07	98 Cf CALIFORNIUM 251.08	99 Es EINSTEINIUM 252.08	100 Fm FERMIUM 257.10	101 Md MEITNERIUM 258.10	102 No NIOBELIUM 259.10	103 Lr LAWRENCIUM 262.11				

Synthèse du bore

- Du bore cristallin d'une grande pureté est obtenu par réduction d'halogénures de bore par l'hydrogène à 1000 – 1400 °C.

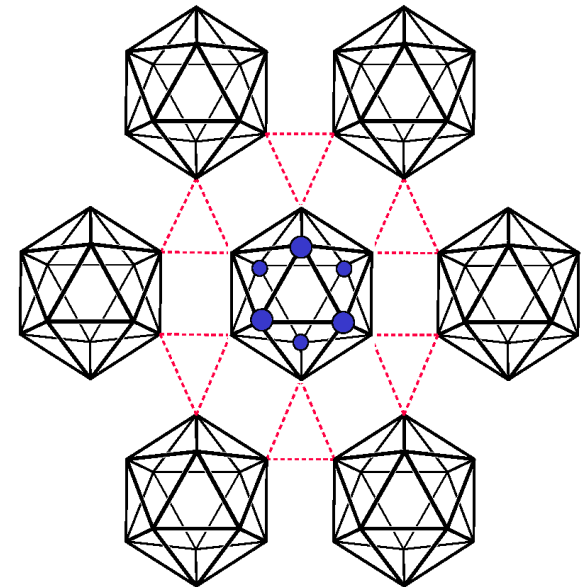


- Du bore amorphe (poudre brune) de faible pureté est obtenu par réduction par le magnésium.

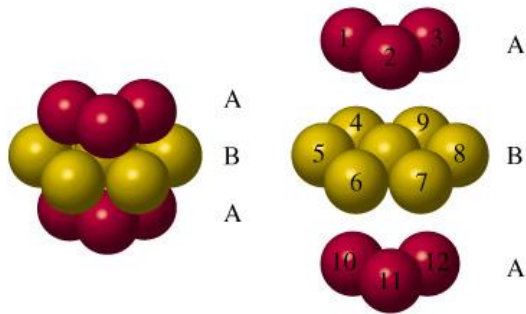


Modifications du bore

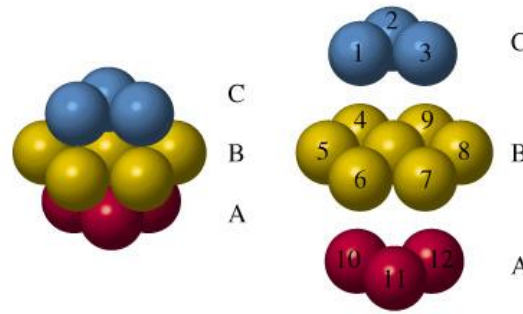
- Il existe plusieurs modifications du bore (2 x rhomboédriques; 2 x tétraogonales). Toutes contiennent des icosaoèdres B_{12} connectés de manière covalente.
- La modification la plus stable est le bore β -rhomboédrique. Le bore α -rhomboédrique est formé d'icosaoèdres en structure cubique compacte.



bore α -rhomboédrique



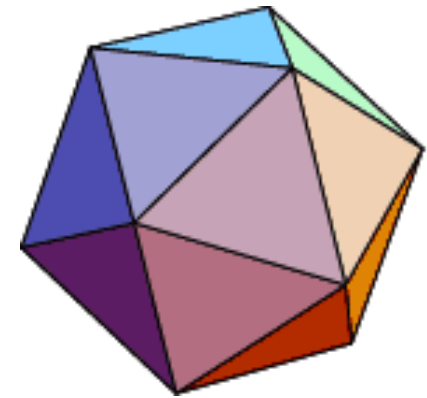
structure hexagonale compacte
(hc)



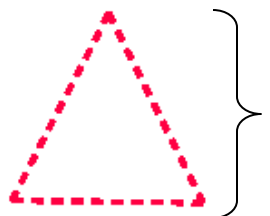
structure cubique compacte
(cc)

L' icosaèdre

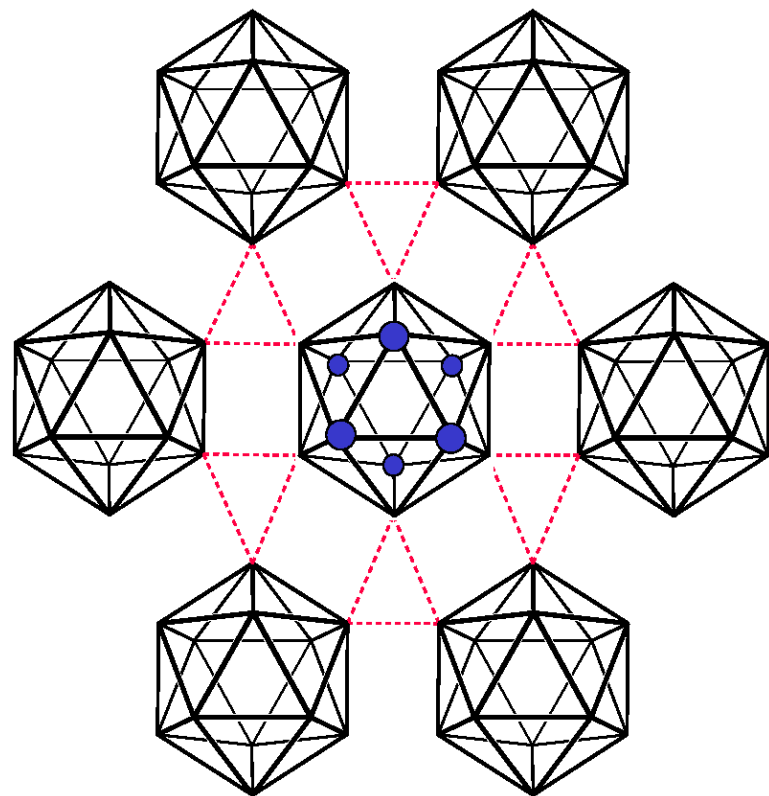
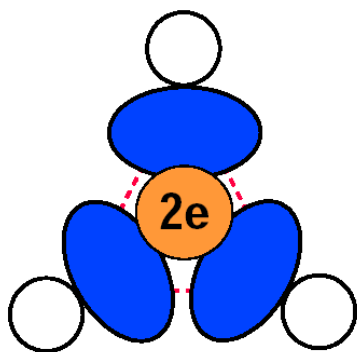
- L' icosaèdre a 12 sommets, 30 arêtes, et 20 triangles équilatéraux équivalents comme faces.
- C'est l'un des cinq solides platoniques (tous les côtés, angles et faces sont identiques. À chaque sommet d'un tel solide le même nombre de face se rencontrent).



La liaison dans le bore α -rhomboédrique



Liaison fermée à trois centres – deux électrons ($3c/2e^-$). Dans une liaison à trois centres, une seule paire d'électrons joint trois atomes plutôt que deux



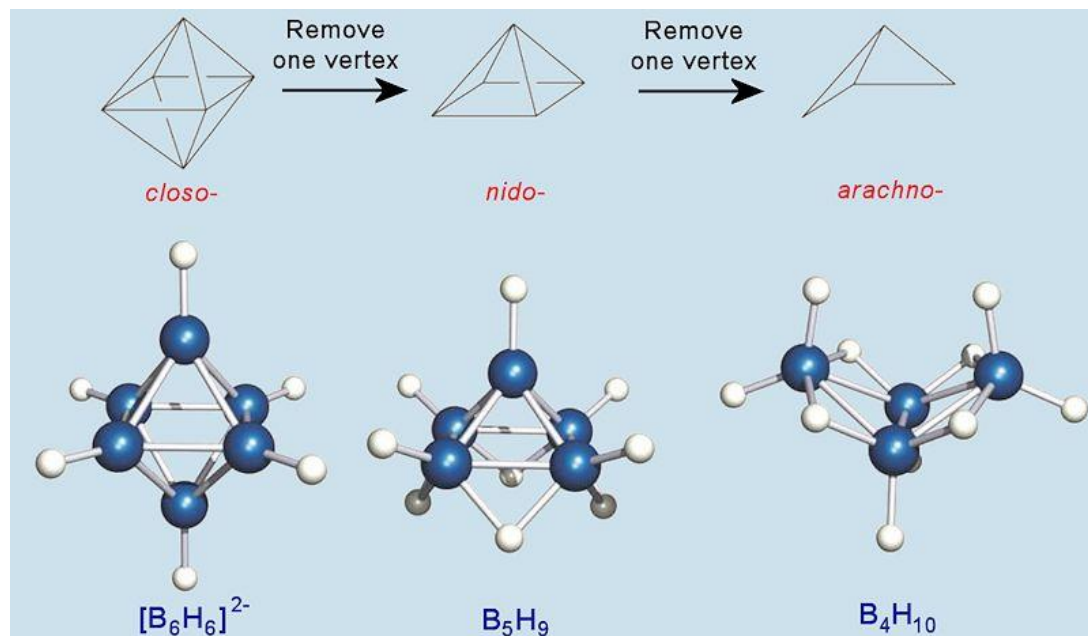
bore α -rhomboédrique : 6 atomes avec un nombre de coordination de 6 et 6 atomes avec un nombre de coordination de 7.

Les hydrures de bore (boranes)

- Le bore et l'hydrogène forment des composés binaires B_xH_y à la structure et à la composition inhabituelles.
- Préparés la première fois par A. Stock. Comme certains boranes s'enflamment spontanément à l'air, il mit au point la technique standard de travail avec la rampe à vide.
- 1976 : prix Nobel décerné à W. N. Lipscomb pour ses recherches sur les boranes.



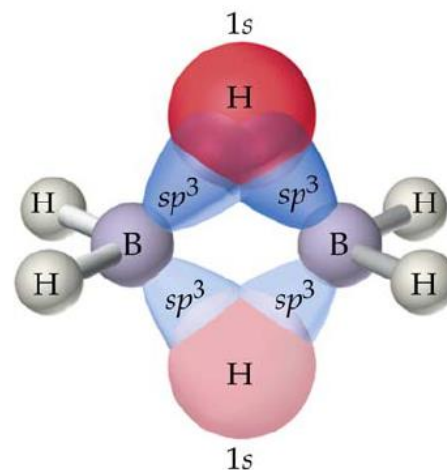
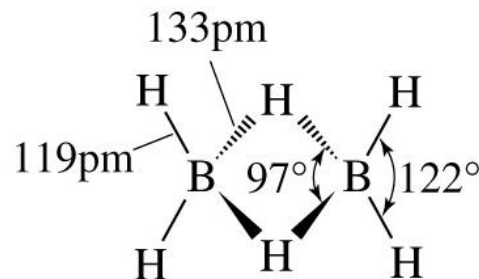
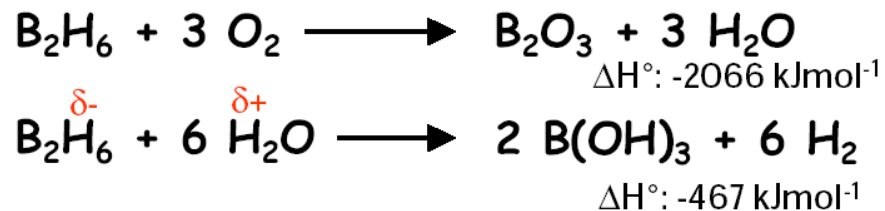
Alfred E. Stock
(1876 – 1946)



W. N. Lipscomb

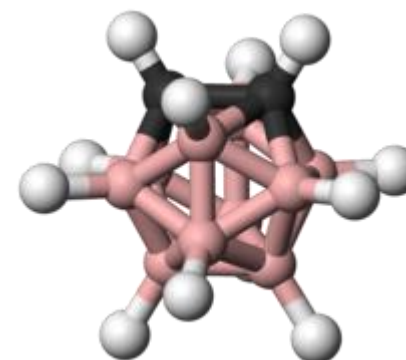
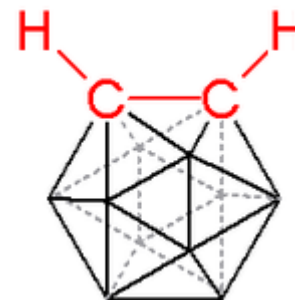
Le diborane

- Gaz incolore, toxique, à l'odeur désagréable.
- Électroniquement insaturé, BH_3 forme un dimère. Il possède deux liaisons à $3\text{c}/2\text{e}^-$.
- Dans l'eau l'hydrolyse est rapide et, avec O_2 , il s'oxyde lors d'une réaction fortement exothermique.



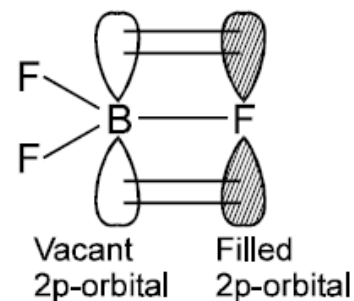
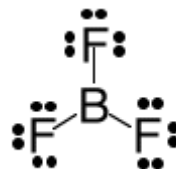
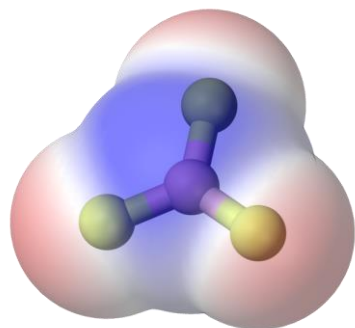
Les carboranes

- Les carboranes sont des composés dans lesquels certains groupes BH des boranes ont été remplacés par des groupes CH.
- Le plus connu : $B_{10}C_2H_{14}$. Structure : icosaèdre; chimiquement très résistant : pas de réaction avec l'eau, les acides ou les bases (similaire au hydridoborate $B_{12}H_{12}^{2-}$).

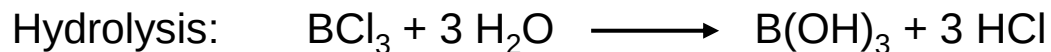


Les halogénures de bore

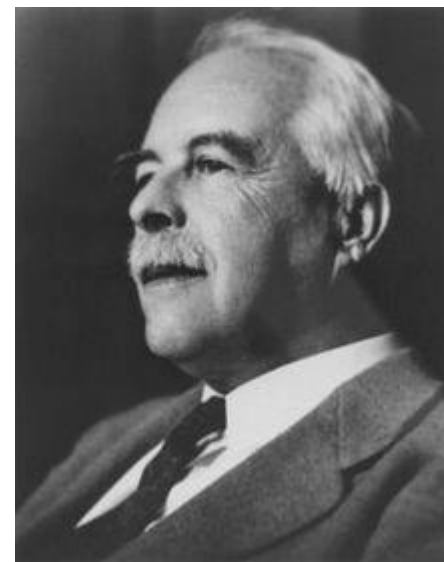
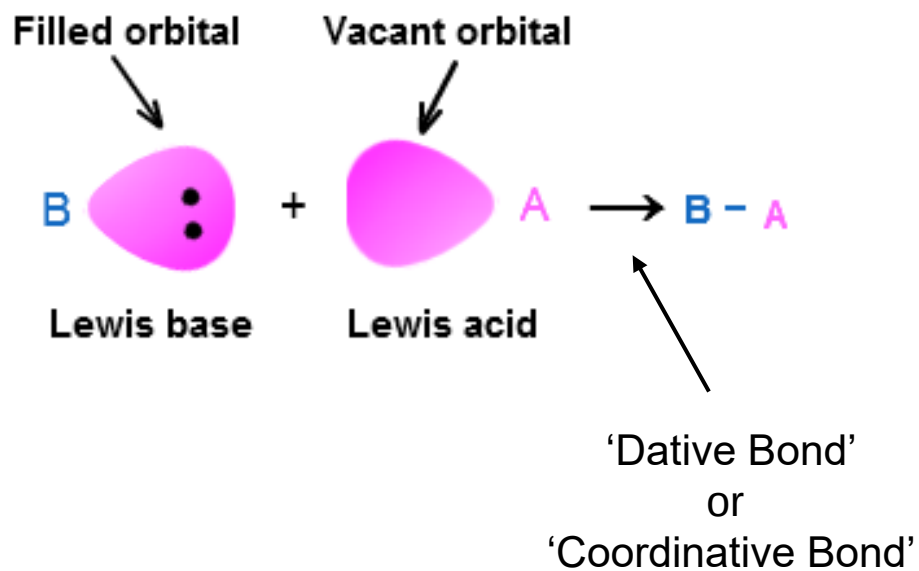
- BX_3 : composés covalents et monomériques avec une structure trigonale planaire. BF_3 et BCl_3 sont des gaz incolores, BBr_3 est un liquide et BI_3 un solide.



- BX_3 s'hydrolyse facilement; réactivité : $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$.

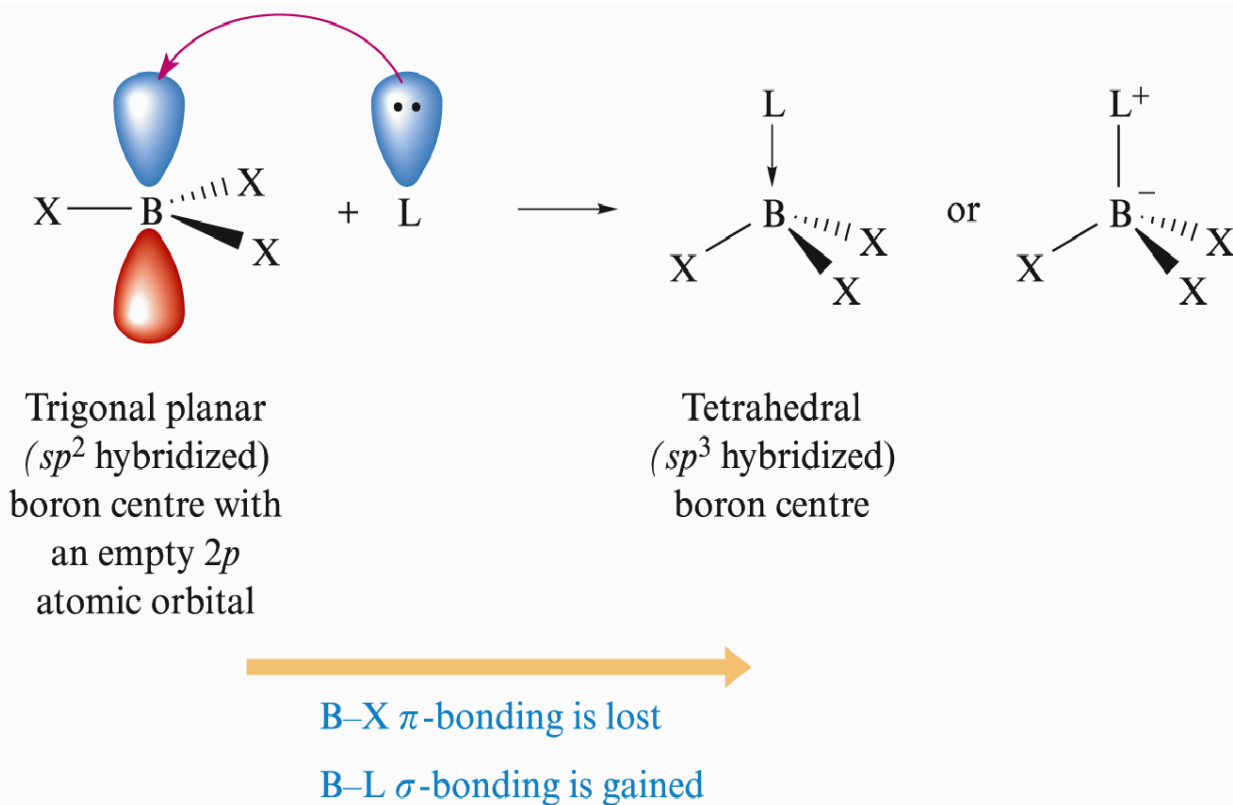


Acide de Lewis



Gilbert N. Lewis
(1875-1946)

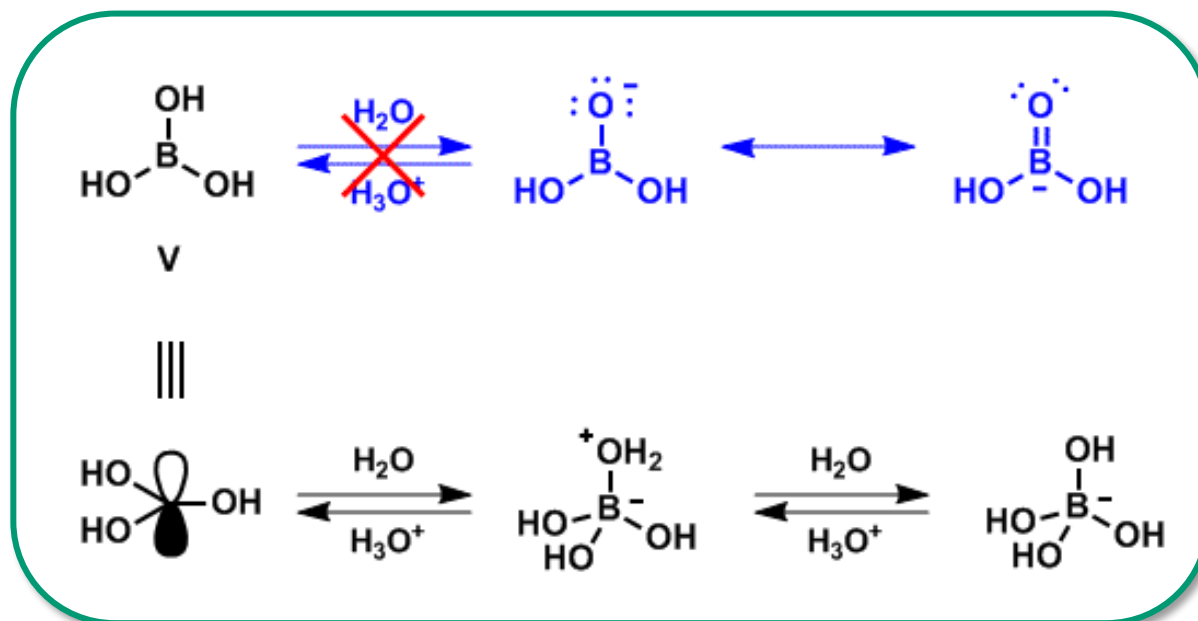
Les halogénures de bore



Les halogénures de bore sont de puissants acides de Lewis (L = éthers, etc.).

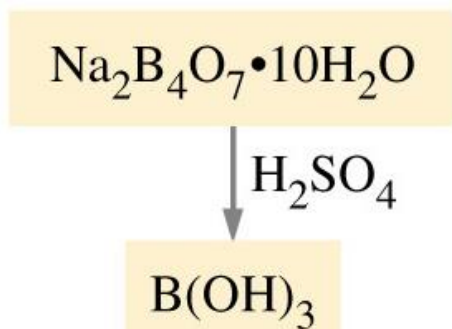
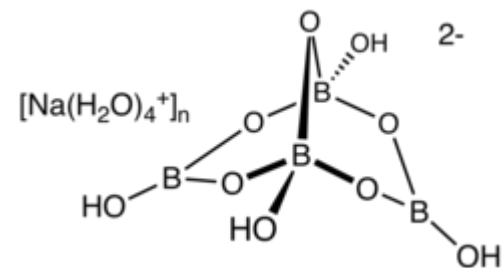
L'acide orthoborique B(OH)_3

- Acide faible ($\text{pK}_a = 9.2$). Présent dans certaines sources thermales.
- Utilisé comme antiseptique léger : lavage des yeux, de la bouche.
- Se comporte uniquement comme un mono-acide : orbitale vide sur B acceptrice d'hydroxyde.



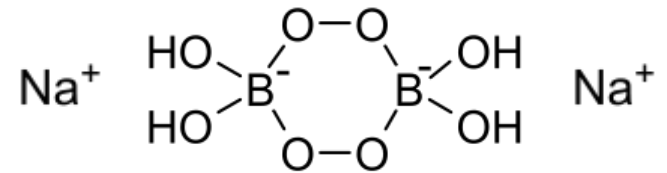
Le borax

- Un borate présent dans la nature est le "borax"
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$, mieux décrit par la formule chimique $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]$.
- Utilisation: insecticide, fabrication du verre, ligand pour Ca^{2+} (detergent), etc.
- Réagit avec l'acide sulfurique pour donner de l'acide orthoborique.



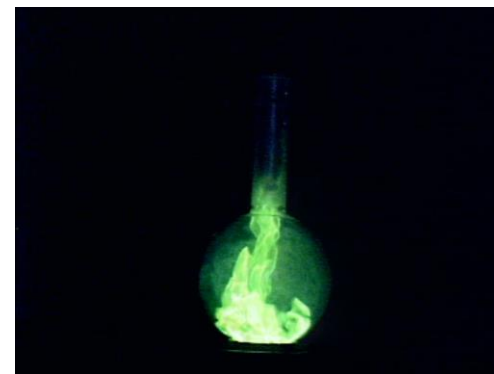
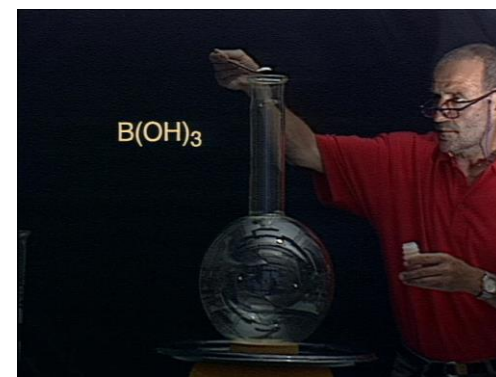
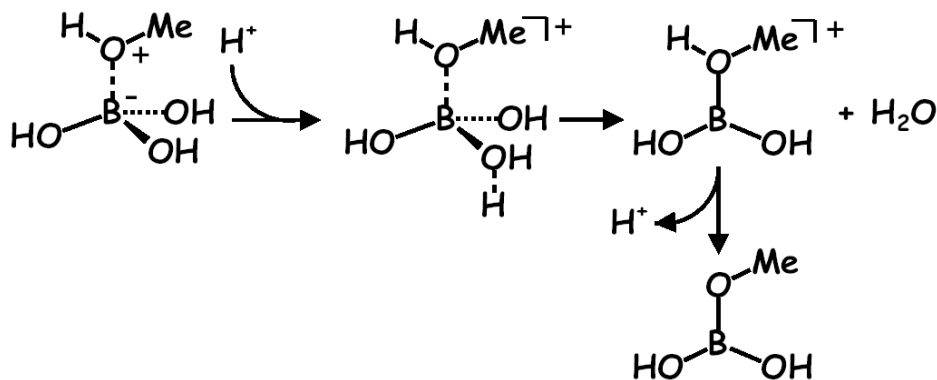
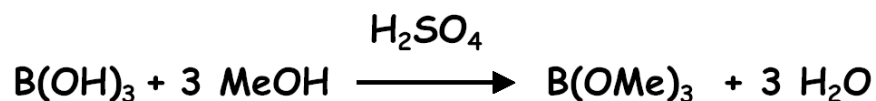
Perborate de sodium ('NaBO₃ x H₂O')

- Oxydant doux.
- Les poudres à laver contiennent souvent des péroxoborates.
- Les atomes d'oxygènes sont substitués par des groupes péroxo ('péroxoborates').
- Utilisé aussi dans le produits de blanchiment.



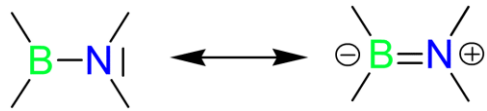
Le triméthyl–esther de l'acide borique $B(OMe)_3$

Mélanger $B(OH)_3$, H_2SO_4 et MeOH produit le volatile triméthyl–esther de l'acide borique qui forme un mélange de gaz inflammable avec le méthanol en excès et l'oxygène atmosphérique. Une fois allumé, l'esther borique brûle en produisant une flamme verte intense. L'acide sulfurique, en tant que substance hygroscopique, sert à déplacer l'équilibre vers la droite.

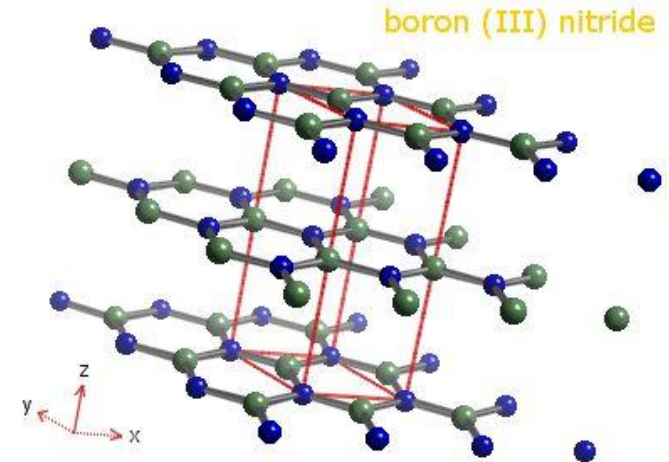


Le nitrure de bore

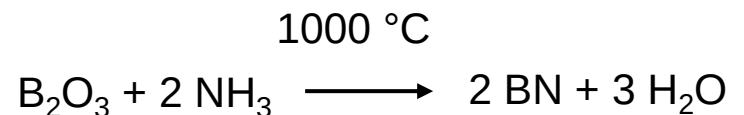
- Le groupe B-N est isoélectronique au groupe C-C. En raison de la plus grande électronégativité de l'azote, les électrons sont principalement localisés sur ce dernier.



- Quatre modifications de BN sont connues. La plus stable thermodynamiquement est le BN hexagonal, avec une structure similaire à celle du graphite. Mais les atomes sont empilés les un sur les autres et il n'y a pas de délocalisation (substance blanche; pas de conductivité).
- Le BN hexagonal est thermiquement très robuste (Pf. 3270 °C) et inerte chimiquement. Utilisé comme lubrifiant et comme matériau résistant au feu.
- Le BN cubique a une structure semblable à celle du diamant. Derrière ce dernier, il s'agit de la substance la plus dure connue (mais il est plus résistant à l'oxydation).

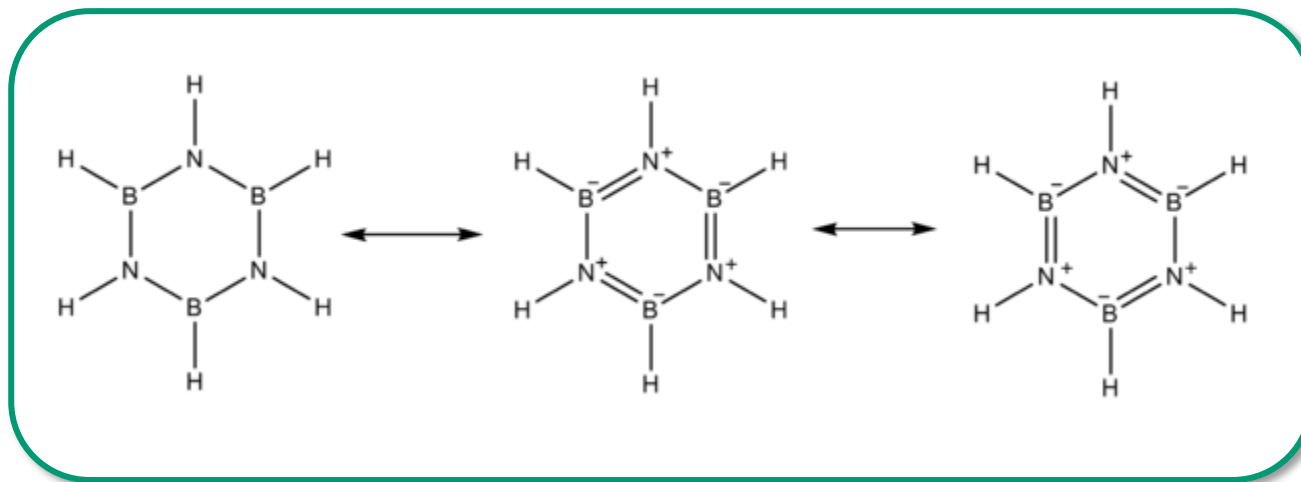


(BN hexagonal)



La borazine ('le benzène minéral')

- La borazine fut isolée pour la première fois par A. Stock.
- La borazine et le benzène sont chimiquement très différents. La densité électronique le long de la liaison π bore-azote n'est pas homogène à cause de la différence d'électronégativité entre les deux types d'atomes (δ^- sur N !). Cette distribution inégale (peu de caractère aromatique) fait que la borazine est encline aux réactions d'addition (p.ex. + H_2O , MeOH ou HX).



L' aluminium

- Métal le plus abondant sur terre.
- Métal argenté, très léger (2.7 g / cm^3), bon conducteur de chaleur.
- Commercialement, le minéral le plus important est l'oxyde-hydroxyde bauxite $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ ($0 < x < 1$).
- Beaucoup d'ustensiles de cuisine (casseroles et poêles, feuilles, plats) sont en aluminium. La plupart des moyens de transport contiennent de grandes quantités d'aluminium : voitures, camions, bateaux, avions (également dans leurs moteurs). Les panneaux de signalisation et les lignes à haute tension sont aussi principalement faits d'aluminium.
- Environ 64 millions de tonnes d'aluminium furent produites en 2019. La plus grande partie de la production mondiale vient de Chine ($> 50\%$).



L'aluminium – Histoire

- Un ornement métallique, retiré de la tombe d'un chef militaire chinois du troisième siècle, a révélé qu'il contenait 85 % Al. Son mode de production reste un mystère.
- 1825 : Hans Christian Oersted, chimiste danois, est le premier à produire de minuscules quantités d'aluminium en chauffant du chlorure d'aluminium avec du potassium.
- 1886 : 8 mois après avoir fini ses études supérieures, Charles M. Hall, alors âgé de 21 ans, invente une méthode peu coûteuse pour la production d'aluminium. Dans la remise à bois de la maison familiale, Hall produit des globules d'Al métallique par électrolyse d'oxyde d'aluminium dissout dans un mélange cryolithe-fluorure d'aluminium. Un brevet lui est octroyé pour son procédé en 1889. La même année, Hall fonde la Pittsburgh Reduction Company (plus tard ALCOA). Quand il crée cette société, il peut produire environ 25 kilos d'aluminium par jour. En 1909, sa compagnie produit environ 41,000 kilos d'aluminium par jour. Le procédé a été découvert quasi simultanément par un Français de 23 ans appelé Héroult.

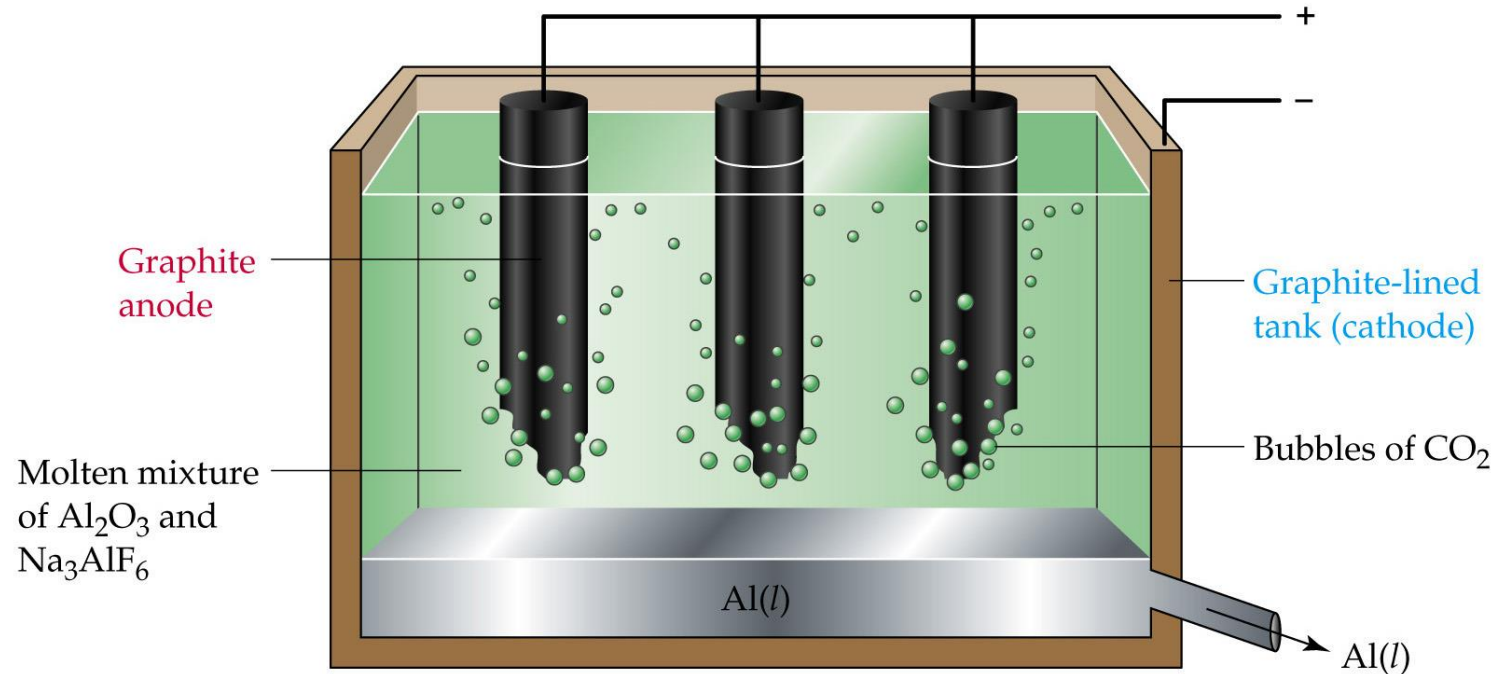


Y a-t-il eu production d'aluminium il y a de cela 1700 ans ?



Piles de Hall pour la production d'Al

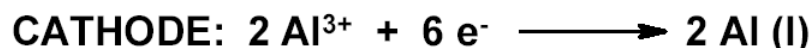
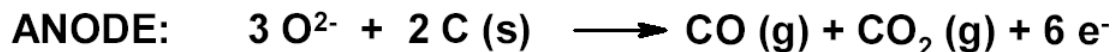
Le procédé Hall-Héroult



Une pile électrolytique pour la production d'aluminium selon le procédé Hall-Héroult. De l'aluminium métallique fondu se forme sur la cathode en graphite qui tapisse la pile. Comme l'aluminium fondu est plus dense que le mélange Al_2O_3 - Na_3AlF_6 , il s'accumule au fond de la pile et est retiré de temps en temps.

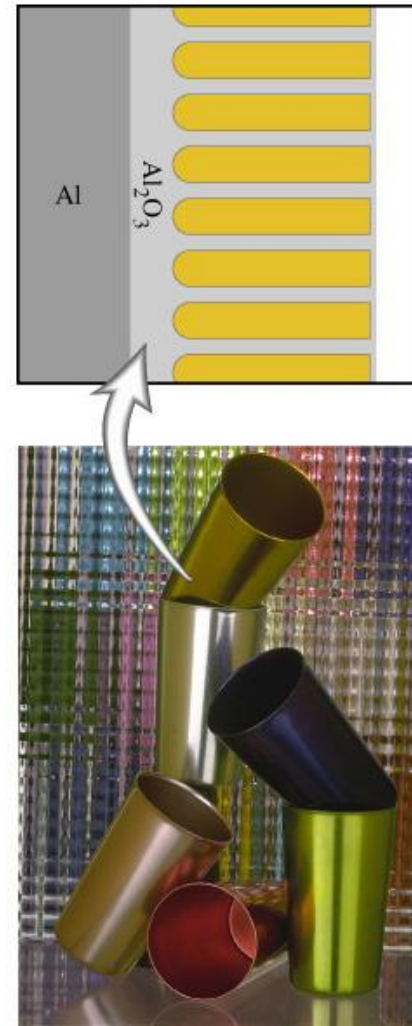
Production technique d'aluminium

- Al_2O_3 doit être dissout dans de la cryolithe, Na_3AlF_6 (Pf. 1000°C), car le point de fusion de Al_2O_3 est trop élevé (Pf. 2050°C). Ensemble ils forment un mélange eutectique avec un Pf. de 960°C .
- Les anodes peuvent être utilisées environ trois semaines avant de devoir être remplacées.
- La production est un procédé énergétiquement très intensif : environ 25 % des coûts sont dûs à l'électricité (Le Canada n'a pas de bauxite mais est un des principaux producteurs en raison de son électricité hydraulique bon marché). Un tiers sert à faire la chimie, les deux autres tiers servant à chauffer la pile.
- La production d'aluminium consomme 5 % de l'électricité générée aux USA.



Aluminium anodisé

- L'aluminium est stable à l'air car il est protégé par une fine couche de Al_2O_3 .
- Cela empêche également la réaction entre Al et des acides oxydants (p.x. HNO_3).
- Aluminium anodisé : la protection peut être accrue par déposition électrochimique de Al_2O_3 (0.02 mm).

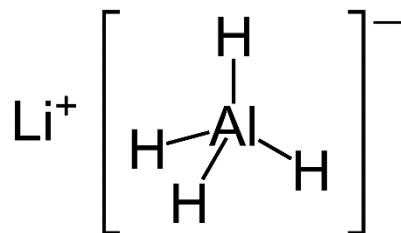
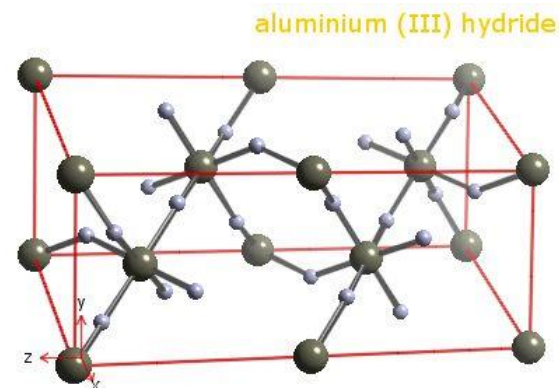
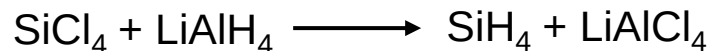
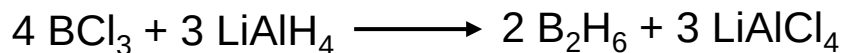


AlH_3 et LiAlH_4

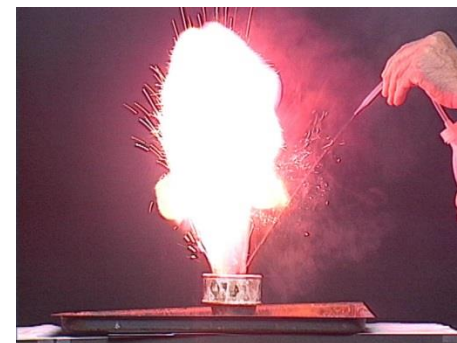
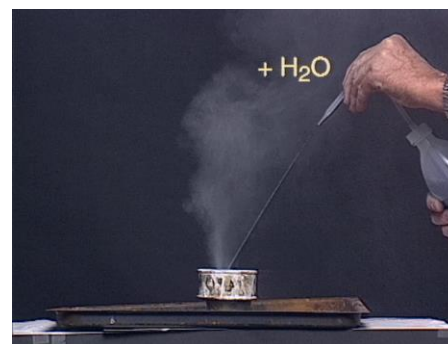
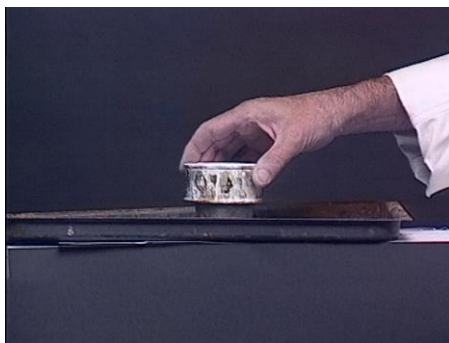
- Sous des conditions normales, ni AlH_3 ni Al_2H_6 ne sont stables. Tous deux polymérisent pour former $(\text{AlH}_3)_n$ dans lequel Al a un nombre de coordination de 6.
- $(\text{AlH}_3)_n$ peut être synthétisé à partir de ses éléments constituants:



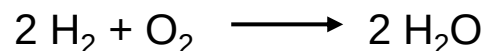
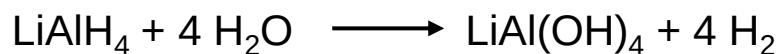
- LiAlH_4 est un puissant agent réducteur, qui peut être utilisé pour préparer bien d'autres hydrures.



Réactivité de LiAlH_4

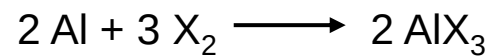


Chimie: l'alanate de lithium est un hydruure métallique qui produit de l'hydrogène élémentaire au contact de l'eau. Cette réaction est fortement exothermique. Une fois le mélange réactionnel suffisamment chauffé, l'hydrogène s'auto-enflamme et brûle avec l'oxygène atmosphérique pour former de l'eau.



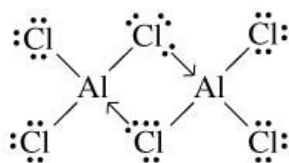
Aluminium – Réactions avec les halogènes

ALUMINIUM WITH THE
HALOGENS

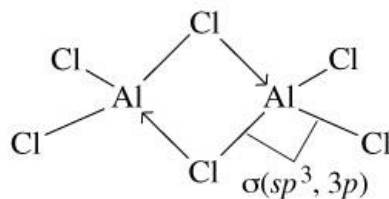


Les halogénures d'aluminium

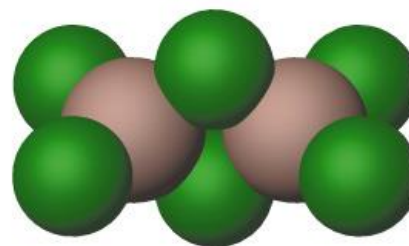
- L'aluminium ne forme pas de liaisons $\pi(p-p)$. En conséquence, la stabilisation de AlX_3 , électroniquement insaturé, doit se faire par le biais d'une agrégation et non par la formation de liaisons π (p-p) comme dans BX_3 .
- Pour $X = Cl, Br, \text{ et } I$, des dimères de formule Al_2X_6 sont formés (pour $X = Cl$ seulement en phases liquide et gazeuse).



Lewis structure



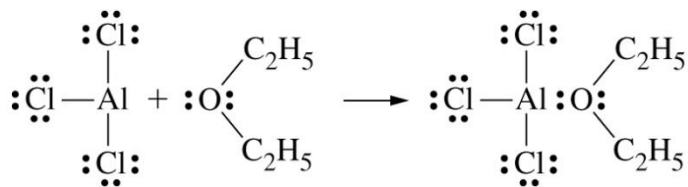
Bonding scheme



Space-filling model

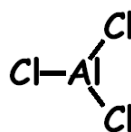
AlCl₃

- AlCl₃ est une substance blanche, hygroscopique, qui sublime à 183 °C. À l'état solide, elle possède une structure en couches, composée d'octaèdres de AlCl₆.
- AlCl₃ agit comme acide de Lewis et l'une de ses principales applications est son usage comme catalyseur pour des réactions organiques (p.ex. Friedel-Crafts).

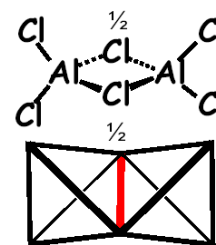


Adduit avec l'éther

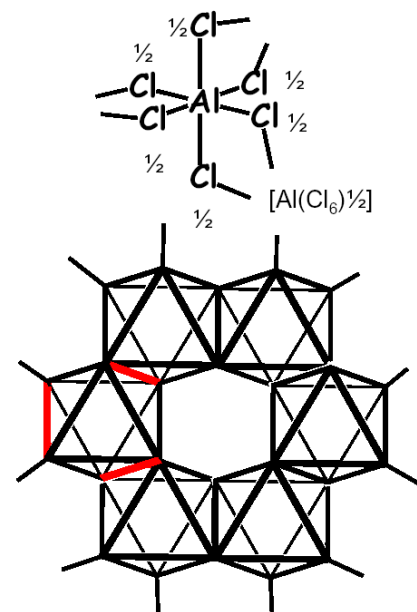
Phase gazeuse
à haute temp.



Phase liquide ou gazeuse
à basse temp.

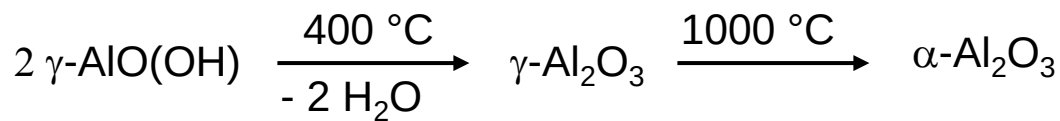


Phase solide





- Le corindon, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, est le second minéral naturel le plus dur connu. Le plus dur, le diamant, reste quatre fois plus dur que le corindon. La variété rouge du corindon (+ Cr^{3+}) se nomme rubis et toutes les autres couleurs sont regroupées sous le nom de saphir (+ Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}).
- Structure du corindon : O^{2-} forme une structure hc avec Al^{3+} dans 2/3 des sites intersticiels octaédriques.
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: poudre blanche, hygroscopique avec une grande surface de contact et une bonne capacité d'adsorption. Utilisée pour la chromatographie ou comme support pour catalyseurs. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'est pas présent dans la nature.

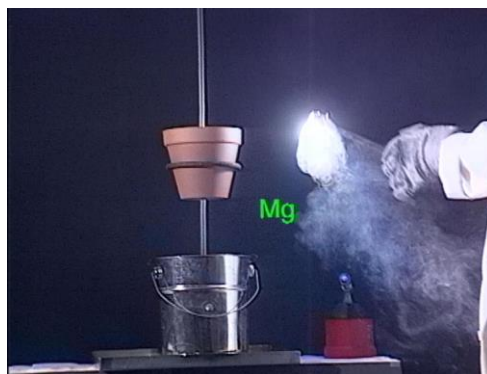


Rubis



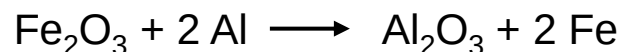
Un saphir plus grand qu'un oeuf de poule, qui a appartenu à la Reine Marie de Roumanie, fut vendu en 2003 pour 1'916'000 francs suisses

L'aluminium – Réactions avec des oxydes de métaux



(Video: <http://www.cci.ethz.ch>)

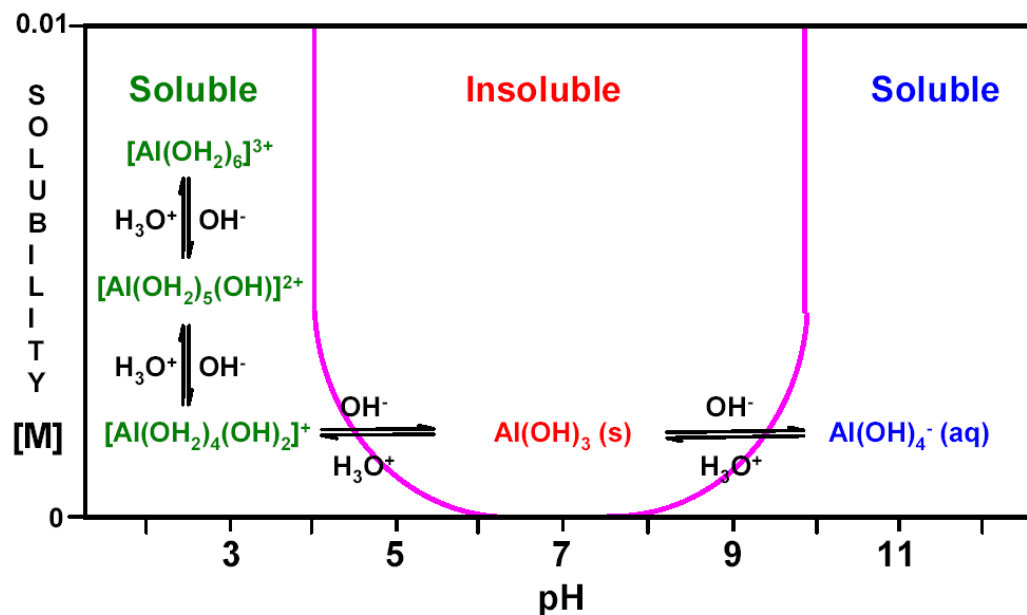
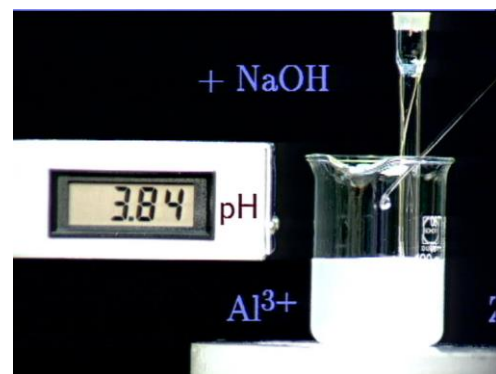
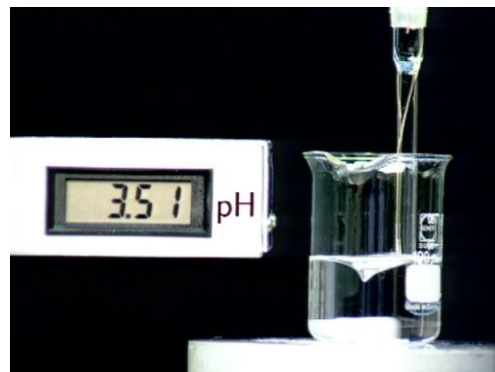
La réduction de l'oxyde de fer(III) en fer élémentaire par l'aluminium se fait selon l'équation suivante:



L'énergie dégagée par cette réaction est : $\Delta H = -730 \text{ kJ/mol}$. Le principe de cette réaction („Aluminothermisches Verfahren" = procédés alumino-thermiques) est aussi utilisé pour la réduction d'autres oxydes de métaux lourds.

$\text{Al}(\text{OH})_3$

À pH neutre, $\text{Al}(\text{OH})_3$ précipite sous forme de solide hydraté, gélatineux (nombreux ponts-H), mais se redissout dans un excès de base sous forme de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (comportement amphotère).



La bauxite

- La bauxite est un matériau naturel hétérogène composé avant tout d'un ou plusieurs minerais d'oxyde-hydroxyde d'aluminium.
- La bauxite tire son nom du village de Les Baux en Provence dans le sud de la France.
- Il existe de nombreux dépôts de bauxite, principalement dans les régions tropicales et subtropicales, mais également en Europe. La bauxite est généralement extraite de mines à ciel ouvert.
- Contient : $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ ($0 < x < 1$).



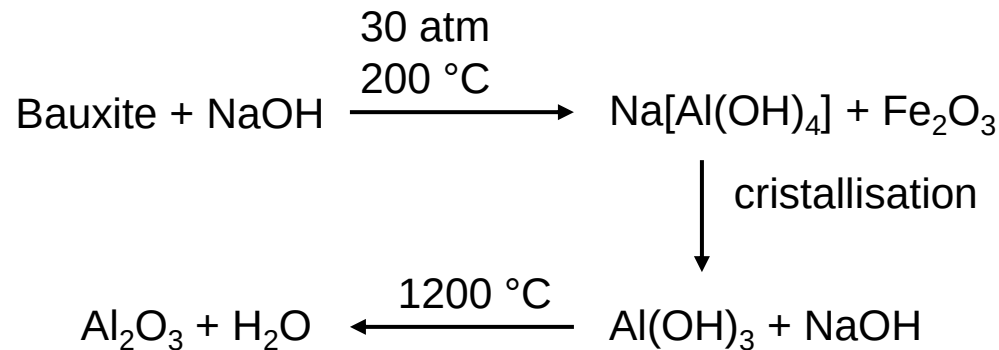
Échantillon de bauxite d'Australie occidentale.



Mine de bauxite.

Le procédé Bayer

- Le procédé permettant de produire de l'alumine pure à partir de bauxite a très peu changé depuis l'ouverture de la première usine en 1893.
- La bauxite est purifiée en la dissolvant dans une solution de NaOH.
- Le retrait de Fe_2O_3 et d'autres oxydes ('boue rouge') donne, lors du refroidissement, du $\text{Al}(\text{OH})_3$ pur qui est ensuite déshydraté dans une étuve à haute température.



Le gallium

- Prédit et décrit par Mendeleev sous le nom d'ekaaluminium.
- Sources : le gallium est souvent présent sous forme de traces dans la diaspore, la sphalérite, la germanite, la bauxite, et le charbon.
- C'est l'un des quatre métaux -- mercure (-37 °C), césium (28 °C), et rubidium (39 °C) – qui peut être liquide aux environs de la température ambiante et peut ainsi être utilisé dans des thermomètres à haute température. Le domaine d'existence de sa phase liquide est le plus étendu de tous les métaux et il possède une pression de vapeur très basse même à haute température.
- Le gallium est largement utilisé comme dopant dans les semi-conducteurs et pour la production d'appareils tels que des transistors.



Gallium partiellement fondu
(Pf. = 30 °C)

The Disappearing Spoon



L'indium

- 1863 : l'indium est découvert.
- Jusqu'en 1924, le stock mondial de cet élément sous sa forme isolée s'élevait environ à un gramme, mais il est probablement aussi abondant que l'argent. De nos jours, la production mondiale s'élève approximativement à 900 tonnes par année. L'indium est souvent associé à des matériaux à base de zinc (In^{3+} et Zn^{2+} ont la même taille).
- L'indium est un métal très mou, blanc-argenté, au lustre brillant.
- L'indium trouve peu d'utilisations, si ce n'est dans les alliages à bas point de fusion (un alliage de 24% d'indium et 76% de gallium est liquide à température ambiante).



En lisant des livres sur les éléments, vous tomberez souvent sur le constat que "cet élément est assez mou pour être coupé au couteau". Le vanadium et le cadmium ont aussi droit à cette description... bien que beaucoup de couteaux aient souffert dans l'opération! Au moins, avec l'indium, ce constat est correct.

Le thallium

- Le thallium fut découvert par spectroscopie en 1861. L'élément fut nommé d'après la magnifique ligne spectrale verte qui le caractérise (Gr. *Thallos* : une brindille verte).
- Métal blanc-argenté très mou qui se ternit rapidement à l'air humide mais qui est stable si on le protège de l'oxygène, sous l'eau.
- Le thallium est un des éléments les plus toxiques du système périodique. Il perturbe le métabolisme normal de beaucoup de cellules en se substituant au potassium. Les estimations de la dose fatale vont de un gramme à 50 mg. Il fut un temps un poison utilisé pour des assassinats avant que l'on comprenne bien ses effets et qu'un antidote – le bleu de Prusse – soit découvert.
- Les halogénures TIX sont comparables à AgX en termes de couleur et de solubilité.



Thallium sous l'eau