

# Généralités des métaux de transition

Les métaux jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours. Ces éléments occupent 90 % de la classification périodique. Leur particularité est leurs orbitales d qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité ...

## I\_ Généralités sur les métaux de transition

### A. Tableau périodique et orbitales

On appelle **élément de transition**, les éléments dont l'état atomique possède un couche d ( **métaux de transition** ) ou f ( **lanthanides, actinides** ) partiellement remplie.

Série 1	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Série 2	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Série 3	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Moyens mnémotechniques :

Scarface Tire une Voiture Crade sur la Montagne pour Fer Comme Nicolas, qui en plein le Cul, mais qui reste Zen ( à l'envers ) le Commandant Agé et Pd Rhôde dans les Rues, sur son Tacot Moche eN abordant Zorro et Yann Luc le Houf Tag un Wagon et Regarde Ossi Irma Péter la gueule Au cHeF de gare

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 s et d. À partir de 6 électrons dans les orbitales d, des doublets d'électron commencent à se former, réduisant leur capacité à former des liaisons.

### B. Caractéristiques générales

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne :

- ➔ Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux des groupes 1 et 2
- ➔ Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques
  - ➔ le *meilleur est l'Argent*
- ➔ 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

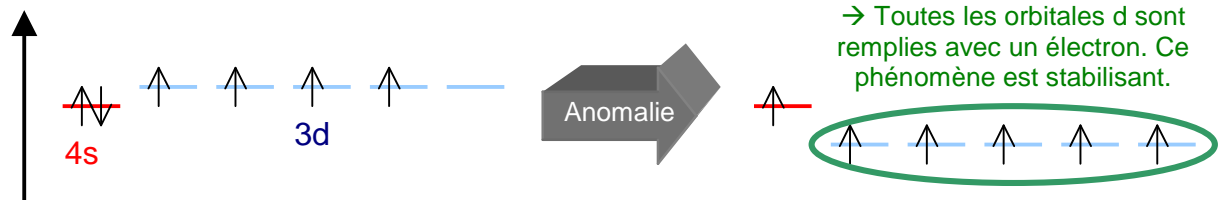
On distingue deux familles parmi les métaux de transition :

- 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 : or, argent, 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.

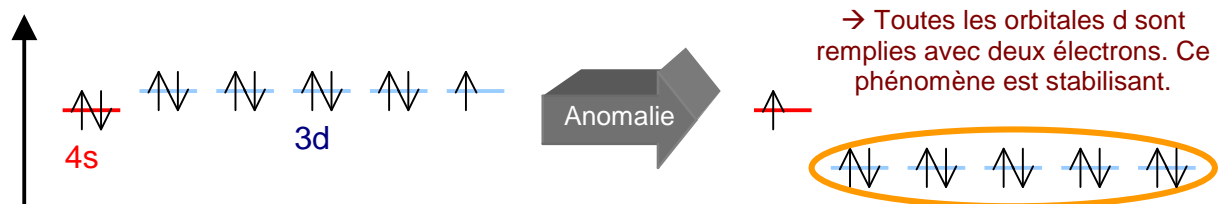
### C. Anomalie électronique

Les orbitales 3d et 4s ( ou 4d et 5s ) ont des énergies proches. On observe alors des anomalies dans l'ordre de remplissage. Des électrons de l'orbitale s peuvent aller dans l'orbitale d, si cela est stabilisant. Les orbitales 3d agissent alors en quelque sorte comme des orbitales de cœur.

► **Cas du Chrome : Cr (Z=24) [Ar]4s<sup>1</sup>3d<sup>5</sup>**



► **Cas du Cuivre : Cu (Z=29) [Ar]4s<sup>1</sup>3d<sup>10</sup>**



### D. Métaux lourds

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

Les électrons subissent des effets relativistes ; leur masse dépend de leur vitesse ( elle *augmente avec la vitesse* ). Or *l'orbite de l'électron diminue lorsque la masse de l'électron augmente*.

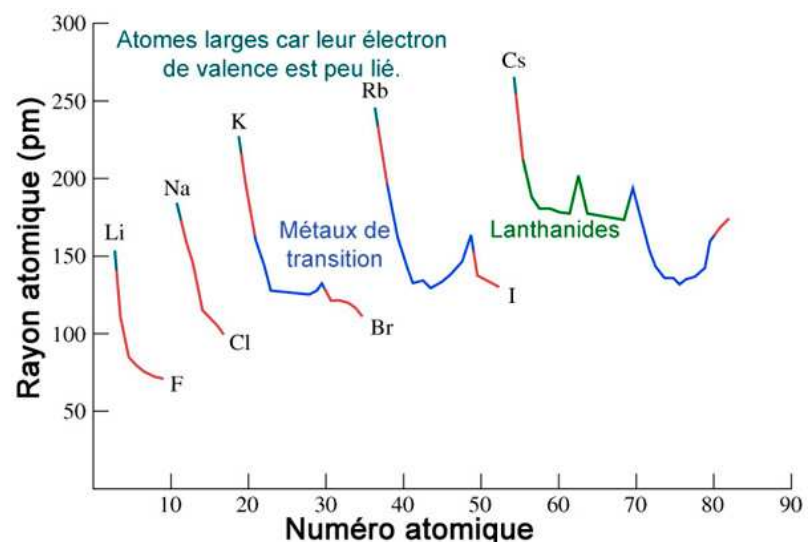
Dans le cas des orbitales d des métaux lourds, on observe une **dilatation relativiste**. Les électrons, trop loin du noyau, ne sont pas assez attirés pour avoir une vitesse importante. Leur masse diminue donc de concert, augmentant la tailles des orbitales.

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 : OsO<sub>4</sub> ).

## II Comparaison des métaux de transition

### A. Rayons atomiques

Généralement, dans une même période du tableau périodique, les rayons atomiques diminuent au fur-et-à mesure que le numéro atomique augmente. Cela s'explique par le fait que les *orbitales sont de plus en plus*



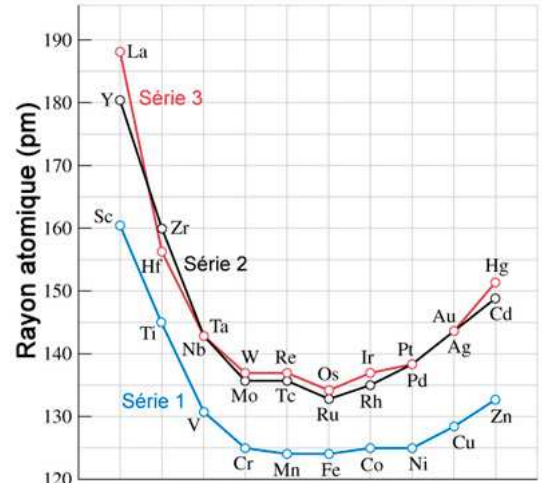
remplies en électron, et donc plus proches du noyau.

On observe aussi qu'en passant à la période suivante, les rayons atomiques sont plus importants. En effet, on passe aux orbitales d'énergie supérieure, subissant un écranage plus important, donc plus éloignées du noyau.

Cependant les métaux de transition ont la particularité de posséder des orbitales d partiellement remplies. Ces orbitales, en théorie de valence, agissent comme des orbitales de cœur lorsqu'on les remplit, c'est-à-dire qu'elles se rapprochent du noyau.

Elles finissent par passer en dessous de l'orbitale s de valence. Celle-ci subit alors un écranage de plus en plus important, éloignant les électrons de l'orbitale s. Les atomes des groupes 8 à 12 possèdent donc des rayons plus importants.

De plus, on observe que des atomes de taille voisine ont souvent une structure et des propriétés physiques proches. La deuxième et la troisième série des métaux de transition ont des rayons atomiques très proches, ce qui explique en partie leur comportement similaire.



**Remarque** : Les lanthanides ont tous une taille voisine ; ils sont difficiles à séparer.

On observe aussi qu'un cation a un rayon atomique beaucoup plus faible que l'atome neutre. En effet le nombre d'électrons diminue, vidant les orbitales externes, tandis que la charge du noyau reste constante.

Ex : Ti : 145 pm \_ Ti<sup>3+</sup> : 81 pm

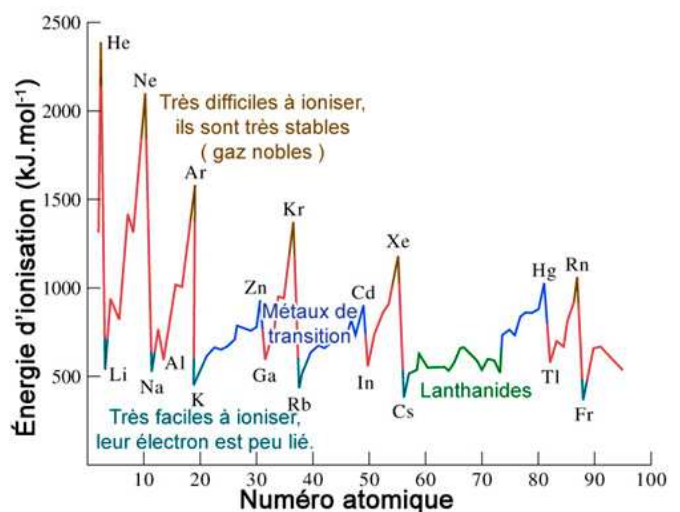
## B. Énergie de première ionisation

Cette réaction est toujours endothermique. C'est l'énergie requise pour arracher un électron pour former un cation, à partir de la forme neutre.

Dans une même période, l'énergie de première ionisation des atomes augmente au fur-et-à mesure que le numéro atomique augmente. En effet les orbitales sont de plus en plus remplies en électron, et donc plus liées au noyau.

En passant à la période suivante, l'énergie d'ionisation tend à diminuer. Les atomes étant de plus en plus gros, l'écranage est alors plus important, les électrons sont de moins en moins liés.

Dans le cas des métaux de transition, on observe que l'énergie d'ionisation augmente effectivement avec le numéro atomique. Cependant en passant à la série suivante, l'énergie d'ionisation est supérieure, contrairement au reste de la classification.

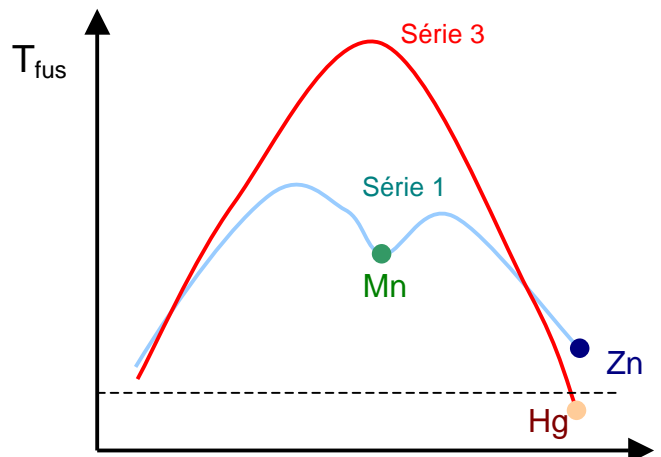


## C. Température de fusion

Les métaux de transition possèdent des température de fusion très élevées par rapport aux autres éléments. Leur température de fusion est liée à la force de liaison entre les noyaux au sein du métal, plus ils sont liés, plus ils fondent difficilement.

On observe au sein d'une même série que les températures de fusion évoluent "en cloche". Lorsque l'on passe à la série suivante, la température de fusion augmente.

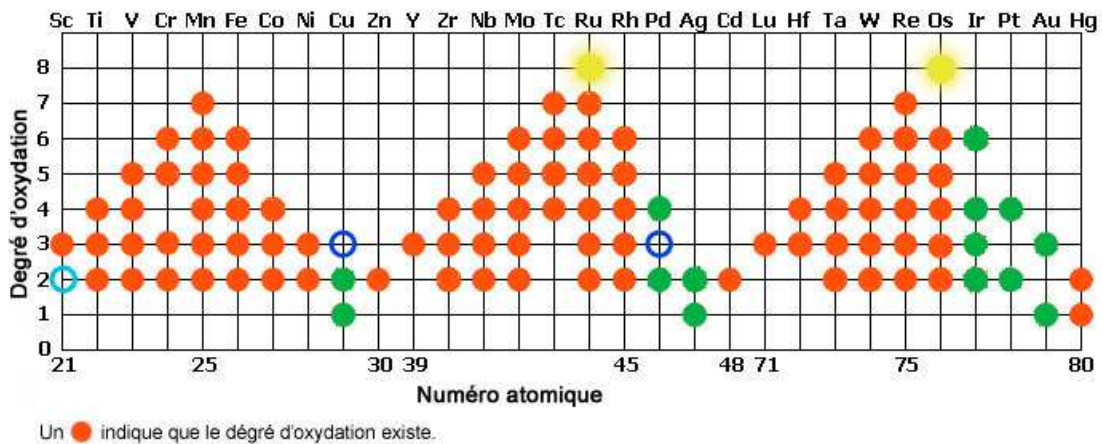
On observe une irrégularité au niveau du Manganèse, qui possède un point de fusion plus faible. En fait sa structure électronique étant plus stable ( toutes ses orbitales de valence sont à moitié remplies ), les noyaux se lient moins au sein du métal. Le Zinc, le Cadmium et le Mercure illustrent aussi ce phénomène, notamment le Mercure qui est liquide à température ambiante.



## D. Degrés d'oxydation

Les métaux de transition possèdent de nombreux états d'oxydation, contrairement aux métaux des groupes 1 et 2. Le nombre de degrés d'oxydation augmente avec le nombre d'électrons de valence. Lorsqu'ils commencent à former des doublets d'électrons, le nombre de degrés d'oxydation diminue.

On observe que plus la série est élevée, plus le nombre de degrés d'oxydation et la valeur possible d'un degré d'oxydation sont élevés.



### ► Particularités :

- ➔ Le degré d'oxydation +II existe pour tous les éléments de la première série, sauf le Scandium (Sc).
- ➔ L'Or III (Au) est stable, tandis que le Cuivre III (Cu) et le Palladium III (Pd) le sont peu.
- ➔ Le Ruthénium (Ru) et l'Osmium (Os) de degré d'oxydation +VIII existent. Ce sont des oxydants puissants.

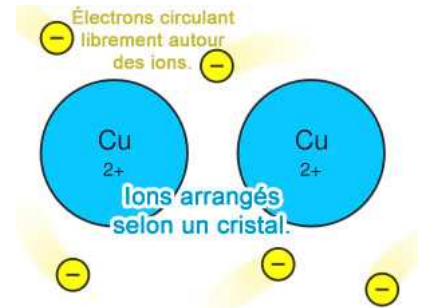
- ➔ Les métaux nobles possèdent peu de degrés d'oxydation, ils sont difficiles à oxyder.

**Remarque** : En solution, les ions complexes qui se forment sont très souvent colorés

### III La liaison métallique

#### A. Théorie des bandes

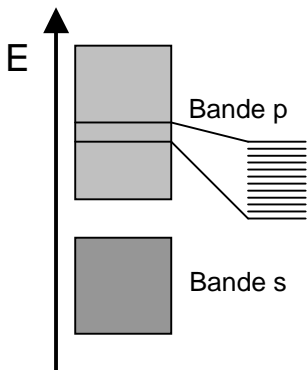
La liaison métallique n'est pas localisée. En effet, les électrons de valence ne sont pas liés à des atomes particuliers, mais circulent plutôt autour des atomes ioniques, dans une "mer d'électrons". C'est le **modèle de l'électron libre**.



Plusieurs théories permettent d'expliquer ce comportement des électrons. La plus importante est la **théorie des bandes**, car elle explique certains comportements au niveau de la conductivité des métaux.

On considère que les atomes forment des liaisons entre eux, créant ainsi des orbitales moléculaires. Ici ces liaisons sont toutes semblables, mais elles doivent quand même posséder une énergie différente de l'autre. On forme ainsi un nombre infini d'orbitales moléculaires d'énergie proche.

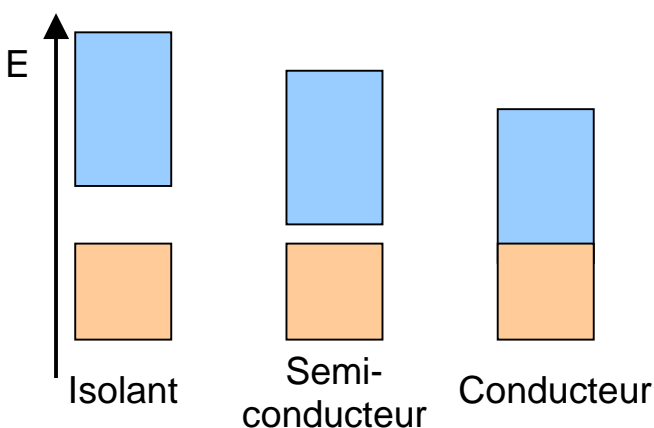
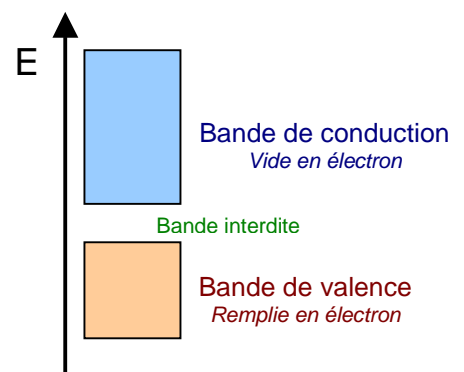
Sur un diagramme d'énergie, on observe alors une succession de niveaux d'énergie très proches, sous forme de bande. On comprend alors que les électrons n'ont besoin que de très peu d'énergie pour passer d'une orbitale à une autre. Il est possible que deux bandes se recouvrent.



Les niveaux d'énergie dans ces bandes ne sont pas séparés uniformément. Leur **densité d'état**, c'est-à-dire le nombre de niveaux d'énergie dans une région de la bande, est plus élevée au centre et décroît jusqu'aux extrémités de la bande. Elle est nulle entre les bandes.

La conductivité des matériaux dépend aussi de ces bandes. On appelle la **bande de valence** la dernière bande contenant des électrons, la **bande interdite** l'espace entre les bandes et la **bande de conduction**, la première bande inoccupée.

Pour pouvoir intervenir dans le phénomène de conductivité électrique ou thermique, un électron doit être excité, c'est-à-dire occuper une orbitale de plus haut niveau.



Ainsi la bande interdite représente l'énergie nécessaire pour pouvoir exciter les électrons, et donc la conductivité du matériau. Un matériau possédant une bande interdite importante sera **isolant** tandis qu'avec une bande interdite faible, le matériau est dit **semi-conducteur** ( il ne

laisse passer l'électricité qu'à partir d'une certaine intensité ). Un matériau sans bande interdite, donc avec les bandes se recouvrant, est **conducteur**.

**Remarque** : Les électrons peuvent être excités de manière thermique. Ainsi les propriétés d'un semi-conducteur dépendent de la température.

## B. Comparaison avec les autres liaisons

→ On compare des molécules liées entre elles par le type de liaison concerné.

Type de liaison	Force de la liaison	Température de fusion	État à température ambiante	Opacité	Conductivité
<b>Covalente</b>	Très forte	Très élevée	Solide (dur)	Opaque aux infrarouges	Isolant ou semi-conducteur
<b>Ionique</b>	Forte	Moyenne	Solide (cassant) Liquide vers 500~1000 K	Transparent	Isolant
<b>Hydrogène</b>	Très faible	Très facile à liquéfier	Liquide ou visqueux	Transparent	Aucune conductivité
<b>Métallique</b>	Forte	Très élevée	Ductile et malléable	Opaque, réfléchissant la lumière	Conducteur thermique et électrique

La liaison métallique est donc à l'origine de nombreuses propriétés intéressantes des métaux de transition : *solidité et malléabilité, conductivité électrique et thermique, opacité et réflexivité, propriétés magnétiques, etc ...*

## C. Supraconductivité

La plupart des métaux de transition sont **supraconducteurs**. Cela veut dire qu'en dessous d'une certaine température, ils peuvent conduire l'électricité sans qu'il y ait dissipation de l'énergie (= sans pertes).

La plupart des matériaux supraconducteurs le sont à très basse température, de l'ordre d'une cinquantaine de Kelvins, mais certains alliages peuvent être supraconducteurs à 140 K.

Il existe des supraconducteurs organiques, notamment les fullerènes, les nanotubes ou certains plastiques. Bien que leur température de supraconductivité soit très faible, ils peuvent résister à des champs magnétiques très intenses.



Ces matériaux trouvent de nombreuses applications notamment en imagerie médicale ( **IRM** ) ou pour la science ( **RMN, accélérateurs de particules** ). On les utilise aussi dans les **trains magnétiques** ou les tokamaks des **réacteurs à fusion nucléaire**.

## IV\_ Propriétés mécaniques

## A. Généralités

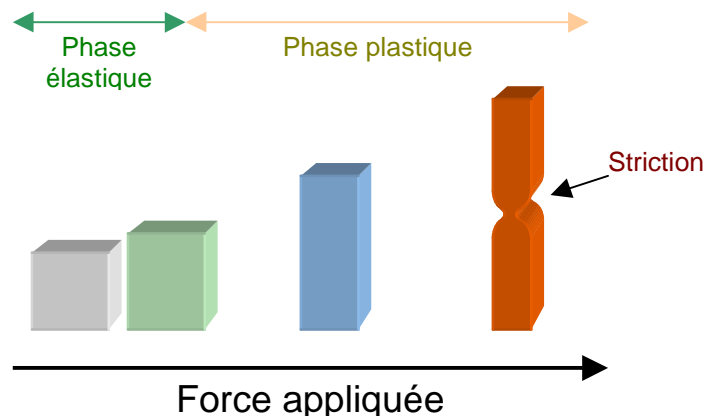
On a vu que les métaux de transition offrent d'excellentes propriétés mécaniques car ils sont solides et se déforment bien, contrairement aux métaux classiques.

Pour comparer les propriétés mécaniques des métaux, on utilise plusieurs tests qui permettent de déterminer des caractéristiques du métal.

## B. Essais de traction

On étire avec de plus en plus de force une barre métallique, et on étudie son comportement en fonction de la force appliquée, jusqu'à la rupture du métal. Cette essai permet de déterminer de nombreuses caractéristiques : la résistance mécanique, l'allongement, la striction, la limite d'élasticité ...

On observe plusieurs phases d'évolution. La **phase élastique**, très courte, au cours de laquelle le métal peut retrouver sa forme d'origine. Et la **phase plastique**, où le métal *s'allonge de plus en plus*, c'est la **déformation homogène**, et enfin fini par *diminuer et se briser*, c'est la **striction**.



On observe que les métaux ductiles possèdent une déformation plastique importante, tandis que les matériaux fragiles ont très peu de déformation plastique et rompent rapidement après la phase élastique.

## C. Essais de dureté

L'essai consiste à appliquer sur une surface métallique un pénétrateur, dont la forme varie selon l'essai, sous une certaine force. La méthode utilisée dépend du matériau à tester et de la rapidité voulue de la méthode.

Il existe trois principales méthodes :

- ➔ **Brinell** : la plus facile à mettre en œuvre
- ➔ **Rockwell** : simple et rapide, mais demande une préparation et ne fonctionne que sur de petites pièces métalliques
- ➔ **Vickers** : la plus polyvalente, mais la plus difficile à mettre en œuvre