



INTRODUCTION AUX ELEMENTS DE TRANSITION

Cours de Chimie Minérale 2^e Année Pharmacie L2S3

UCAD – FMPO

Laboratoire de chimie physique, minérale, organique et thérapeutique

Pr Rokhaya Sylla Gueye

rokhaya.gueye@ucad.edu.sn

INTRODUCTION SUR LES ELEMENTS DE TRANSITION

GÉNÉRALITÉS

Généralement, la chimie organique est considérée comme la **chimie du vivant** car le **carbone** est l'élément de base

Pourtant, dans les organismes vivants, outre le carbone, il y a la présence de **H** (Z=1), **N** (Z=7), **O** (Z=8), **S** (Z=16) ou **P**(Z=15)

Présence de métaux : **fer** (hémoglobine,...), **calcium** (os, dent,...)

INTRODUCTION SUR LES ELEMENTS DE TRANSITION

Ainsi la vie est essentiellement **organique**, mais aussi **inorganique**

90 éléments, métalliques ou non, naturels semblent avoir une **importance vitale** pour un ou plusieurs organismes vivants

13 éléments métalliques semblent être **essentiels** aux organismes vivants parmi lesquels **quatre** présents en grandes quantités dans **l'organisme humain**

Il s'agit de deux métaux alcalins ; **Na** (Z=11) et **K** (Z=12), de deux métaux alcalino-terreux : **Mg** (Z=12) et **Ca** (Z=20).

INTRODUCTION SUR LES ELEMENTS DE TRANSITION

Certains **métaux** issus du bloc d se trouvent à l'état de **traces** (**Fe** (Z=26) **Cu**(Z=29), **Zn**(Z=30) ou d'**ultratraces** (**V** (Z=23), **Cr** (Z=24), **Mn** (Z= 25), **Co** (Z=27), **Ni** (Z=28), **Mo** (Z=42)).

D'autres éléments possèdent une importance **biologique** ou **thérapeutique** notamment **le platine** (anticancéreux).

Un certain nombre d'éléments sont **indispensables** à l'être humain **Cl** (Z=17), **Se** (Z=74), **I** (Z=53) et les métaux : **Na** (Z=11), **Cr** (Z=24) et **Co** (Z=23), **As** (*forme organique*) (Z=33) et **Sn** (Z=50) (*forme organique toxique*)

INTRODUCTION SUR LES ELEMENTS DE TRANSITION

Une personne de 75kg, 1 à 2% d'**éléments métalliques**

L'organisme humain a quotidiennement besoin de 100g de **Na⁺**, 25g de **Mg²⁺**, 170g de **K⁺** et 1100g de **Ca²⁺**

L'élément le plus répandu est le **calcium**.

Moins de 0,01% de la masse corporelle de cette personne de 75kg est représenté par les métaux à l'état de **traces** : **fer** (4 à 5g), **cuivre** (80 à 120mg), **cobalt** (1,2mg), etc.

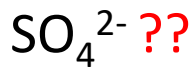
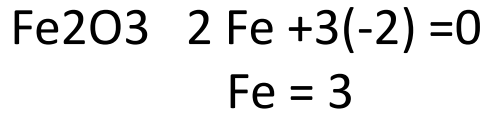
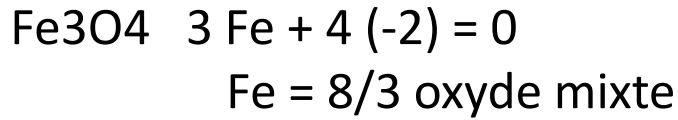
INTRODUCTION SUR LES ELEMENTS DE TRANSITION

Le **Fer** et le **Cuivre** peuvent changer d'**état d'oxydation** pour participer à des **réactions biologiques** de transferts électroniques

Le **Zinc de degré d'oxydation II** ($4s^0 3d^{10}$) ne peut participer aux réactions d'oxydo-réduction mais se comporte comme un capteur de doublet d'électrons donc comme un **acide de Lewis**

Certains **éléments ultratraces** jouent un rôle pour certaines **enzymes** : **Mn** (superoxyde dismutase), **Ni** (uréase), **Mo** et **V** (nitrogénase)

Le **cobalt** est présent dans la **vitamine B12**, le **chrome** intervient dans **métabolisme du glucose**



Z = 26

Fe^{2+} ferreux Fe(II)

Fe^{3+} ferrique Fe(III)

$1s^2$

$2s^2 2p^6$

$3s^2 3p^6 3d^6$

$4s^2$

Cu^{2+} cuivrique Cu(II)

Cu^+ cuivreux Cu(I)

Éléments	Teneurs (g)	Proportions (%)	Teneur en éléments minéraux chez un adulte de 70kg
Oxygène	45,22	64,6	V, Cr, Mn, Co, Ni, Mo, Sn, F, I, Si, Se traces, ultratracés Seulement 2,5% de métaux H₂O : 65-70 % masse
Carbone	12,6	18	
Hydrogène	7	10	
Azote	2,17	3,1	
Calcium	1,33	1,9	
Phosphore	770	1,1	
Chlore	280	0,4	
Potassium	252	0,36	
Soufre	175	0,25	
Sodium	77	0,11	
Magnésium	21	0,03	
Fer	6	0,008	
Zinc	5	0,007	
Cuivre	0,6	0,0008	

INTRODUCTION SUR LES ELEMENTS DE TRANSITION

COMPLEXES

Les **métaux** jouent le rôle d'atome central de certains **complexes** dans l'organisme

Les métaux **alcalins** (Na, K) donnent des **complexes peu stables**, aisément déplacés

les métaux **alcalino-terreux** : **Mg, Ca** donnent des complexes **moins mobiles, plus stables**

les métaux de transition à l'état de **traces et d'ultratracés** donnent des **complexes forts, plus stables**

Le Mn a comme ligand préférentiel O, le fer N, O et le Zn le soufre S

INTRODUCTION SUR LES ELEMENTS DE TRANSITION

Ces complexes ont généralement les structures suivantes

bipyramide à base carrée

Vitamine B12 (synthèse ADN), Hémoglobine, Transferrines

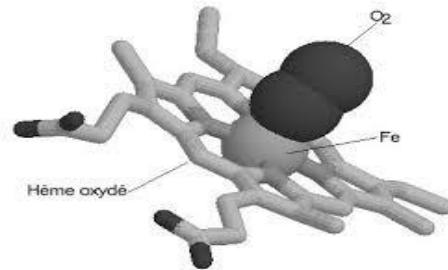
Hb transfert de l'oxygène à travers l'organisme grâce au fer ferreux (Fer II)

pyramide à base carrée

Fragments *bêta* de l'hémoglobine

tétraèdre

Anhydrase carbonique II



ELEMENTS DE TRANSITION

ELEMENTS DE TRANSITION

Métaux de transition = transition entre les métaux très réactifs du bloc **s** et les métaux beaucoup moins réactifs du groupe **13** ou le bloc **p**.

Éléments de transition ou métaux de transition
= éléments **d** et **f**

UIPAC métaux de transition : éléments ayant des orbitales d insaturées

ELEMENTS DE TRANSITION

Éléments **d**

- appartenant au bloc **d**
- **configuration électronique de valence** en général du type **$(n-1) d^x ns^y$**
avec **n variant de 4 à 7, x de 1 à 10 et y = 1 ou 2**
- différent entre eux par le remplissage de la sous couche **(n-1) d**, la sous couche externe **s** ne comportant au maximum que **2** électrons.

Il en résulte de grandes analogies dans leurs propriétés.

Par exemple, ils ont la propriété d'exister sous **plusieurs degrés d'oxydation**

ELEMENTS DE TRANSITION

Éléments **f** correspondent au remplissage :

- des orbitales **4f** sous-jacentes $6s^2 5d^1 4f^x$ (x de 0 à 14) = **groupe des lanthanides**
- des orbitales **5f** sous-jacentes $7s^2 6d^1 5f^x$ (x de 0 à 14) = **groupe des actinides**

Les lanthanides constituent une **famille homogène** avec des propriétés physiques et chimiques très voisines

Par contre, **les actinides**, constituent une **famille chimique hétérogène**, ils ont des propriétés physiques et chimiques distinctes

Tableau périodique des éléments chimiques

La légende de classification est la suivante :

- métaux alcalins
- alcalino-terreux
- autres métaux
- éléments de transition
- lanthanides
- actinides
- métalloïdes
- semi-métaux
- halogènes
- gaz nobles
- éléments inconnus
- Les éléments en gras ont des isotopes stables.

Les éléments de la légende sont classés dans le tableau périodique par couleur.

Les éléments f (lanthanides et actinides) sont détaillés dans le tableau ci-dessous :

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
La Lanthane	Ce Cérium	Pr Praseodyme	Nd Néodyme	Pm Prométhium	Sm Samarium	Eu Europium	Gd Gadolinium	Tb Terbium	Dy Dysprosium	Ho Holmium	Er Erbium	Tm Thulium	Yb Ytterbium
(87)	(88)	(89)	(90)	(91)	(92)	(93)	(94)	(95)	(96)	(97)	(98)	(99)	(100)
Ac Actinium	Th Thorium	Pa Protactinium	U Uranium	Np Neptunium	Pu Plutonium	Am Americium	Cm Curium	Bk Berkelium	Cf Californium	Es Einsteinium	Fm Fermium	Md Mendelevium	No Nobelium

Exceptions et règle de Hund

La règle de Klechkowski est observée pour plus de 80 % des 103 éléments dont la configuration électronique à l'état fondamental est connue avec précision, mais une vingtaine d'éléments y font exception.

Élément chimique			Famille	Configuration électronique
24	Cr	Chrome	Métal de transition	[Ar] 4s ¹ 3d ⁵
28	Ni	Nickel	Métal de transition	[Ar] 4s ¹ 3d ⁹
29	Cu	Cuivre	Métal de transition	[Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰
41	Nb	Niobium	Métal de transition	[Kr] 5s ¹ 4d ⁴
42	Mo	Molybdène	Métal de transition	[Kr] 5s ¹ 4d ⁵
44	Ru	Ruthénium	Métal de transition	[Kr] 5s ¹ 4d ⁷
45	Rh	Rhodium	Métal de transition	[Kr] 5s ¹ 4d ⁸
46	Pd	Palladium	Métal de transition	[Kr] 4d ¹⁰
47	Ag	Argent	Métal de transition	[Kr] 5s ¹ 4d ¹⁰
57	La	Lanthane	Lanthanide	[Xe] 6s ² 5d ¹

Élément chimique			Famille	Configuration électronique
58	Ce	Cérium	Lanthanide	[Xe] 6s ² 4f ¹ 5d ¹
64	Gd	Gadolinium	Lanthanide	[Xe] 6s ² 4f ⁷ 5d ¹
78	Pt	Platine	Métal de transition	[Xe] 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹
79	Au	Or	Métal de transition	[Xe] 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
89	Ac	Actinium	Actinide	[Rn] 7s ² 6d ¹
90	Th	Thorium	Actinide	[Rn] 7s ² 6d ²
91	Pa	Protactinium	Actinide	[Rn] 7s ² 5f ² 6d ¹
92	U	Uranium	Actinide	[Rn] 7s ² 5f ³ 6d ¹
96	Cm	Curium	Actinide	[Rn] 7s ² 5f ⁷ 6d ¹
103	Lr	Lawrencium	Actinide	[Rn] 7s ² 5f ¹⁴ 7p ¹

METAUX DE TRANSITION

Lanthanides = famille homogène
Actinides = famille hétérogène

POURQUOI?

Pour les **lanthanides**, les niveaux d'énergie des orbitales **5d** et **4f** sont **trop éloignés** de ce fait, les électrons de l'orbitale **4f** ne peuvent pas participer aux liaisons

Pour les **actinides**, les niveaux d'énergie des orbitales **6d** et **5f** sont **trop proches** et il y a souvent un échange d'électrons entre ces deux orbitales ainsi les orbitales **5f** participent ici aux liaisons comme les orbitales **6d**

METAUX DE TRANSITION

ATTENTION!

Les éléments du **groupe 12 / Zn, Cd et Hg** ne sont pas considérés en général comme des éléments de transition car ils contiennent **10 électrons** dans l'orbitale **d** ce qui leur confère des propriétés ressemblant à celles des groupes principaux

Exception quand $ns^2 (n-1) d^4 \longrightarrow 4s^2 3d^4$ **chrome** en réalité, $4s^1 3d^5$ de configuration plus stable.

La monovalence pourrait être obtenue mais n'est pas observée en réalité car l'électron **4s** et l'électron **5d** participent à la liaison d'où **Cr²⁺**

Exception aussi quand $4s^2 3d^9$ **cuivre** en réalité $4s^1 3d^{10}$ d'où le **cuivre** pourrait être monovalent de même que **argent et or**

METAUX DE TRANSITION

ETATS D'OXYDATION

Ce sont des **cations** dans leurs combinaisons

Ils présentent **plusieurs états d'oxydation** possibles, ce qui les différencie des éléments « p »

<u>Nombre d'électrons</u>		<u>états d'oxydation</u>
2 électrons ns		+2
2 électrons ns	+ 1 électron (n-1) d	+3
2 électrons ns	+ 2 électrons (n-1) d	+4
2 électrons ns	+ 3 électrons (n-1) d	+5
2 électrons ns	+ 4 électrons (n-1) d	+6
2 électrons ns	+ 5 électrons (n-1) d	+7

*Pas d'état d'oxydation supérieur à **7** car le nombre d'électrons célibataires **d** est au maximum **5***

METAUX DE TRANSITION

ETATS D'OXYDATION

L'état d'oxydation **+2** devient **fortement stable** en allant du **début à la fin de la période** et l'état d'oxydation maximal caractéristique du groupe perd son importance

Le comportement des éléments des périodes (**4d**, **5d**) est assez différent

- **disparition des états d'oxydation inférieurs** ; l'état d'oxydation +2 exceptionnel est **extrêmement réducteur**
- **l'état d'oxydation maximal** du groupe devient **l'état normal**

METAUX DE TRANSITION

CONSEQUENCES SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Etat d'oxydation **+2** → liaisons principalement ioniques → oxydes basiques

Etat d'oxydation **+3** → caractère ionique partiellement présent → amphotères mais à caractère basique dominant

Etats d'oxydation **supérieurs** → les oxydes sont des **anhydrides** → formation d'espèces **oxygénées anioniques et cationiques**
Ces **anhydrides** ont un caractère **acide**

Exemple :

l'oxyde de chrome (III) **Cr₂O₃** est l'anhydride de l'acide chromique **H₂CrO₄**
→ chromates

METAUX DE TRANSITION

FORMATION DE COMPLEXES

Eléments du groupe **d** → capacité à former les complexes

Cas du **chrome III** qui n'existe en solution qu'à **l'état de complexe** et non sous forme d'ions **Cr³⁺** libres.

METAUX DE TRANSITION

PROPRIETES MAGNETIQUES

Les propriétés magnétiques sont **très importantes**

Par exemple, elle explique le développement actuel de l'électricité du **fer** qui est un **bon conducteur d'électricité**

A température ambiante, l'argent est le meilleur conducteur d'eux tous

METAUX DE TRANSITION

COLORATION

Propriété caractéristique des métaux de transition

En effet, **les ions des éléments de transition sont généralement colorés**, contrairement aux ions des autres éléments

Cependant, la coloration ne se manifeste que lorsque des **électrons célibataires** sont présents dans la sous-couche **d**

EX	<u>ions</u>	<u>nombre d'électrons célibataires</u>	<u>couleur</u>
	Ti ⁴⁺ (4s ² 3d ² → 4s ⁰ 3d ⁰)	0	incolore
	Ti ³⁺	1	rouge

METAUX DE TRANSITION

POTENTIEL D'IONISATION

Pour les **éléments 3d**, le **potentiel d'ionisation augmente** en avançant dans la série (3d), en relation avec la **décroissance** du **rayon de l'atome**
 Dans ce cas, il y a nécessité à fournir à l'électron une énergie plus grande pour l'expulser

Pour la première ionisation, le potentiel d'ionisation varie linéairement.
 Il présente des discontinuités pour les énergies suivantes
 C'est le cas des ions **Cu²⁺** et **Mn³⁺** qui possèdent des potentiels très élevés par rapport aux ions **M⁺** et **M²⁺** en général
 Conséquence, les ions **Cu⁺** et **Mn²⁺** existeront préférentiellement par rapport aux ions **Cu²⁺** et **Mn³⁺** (beaucoup d'énergie à fournir)

METAUX DE TRANSITION

ELECTRONEGATIVITE

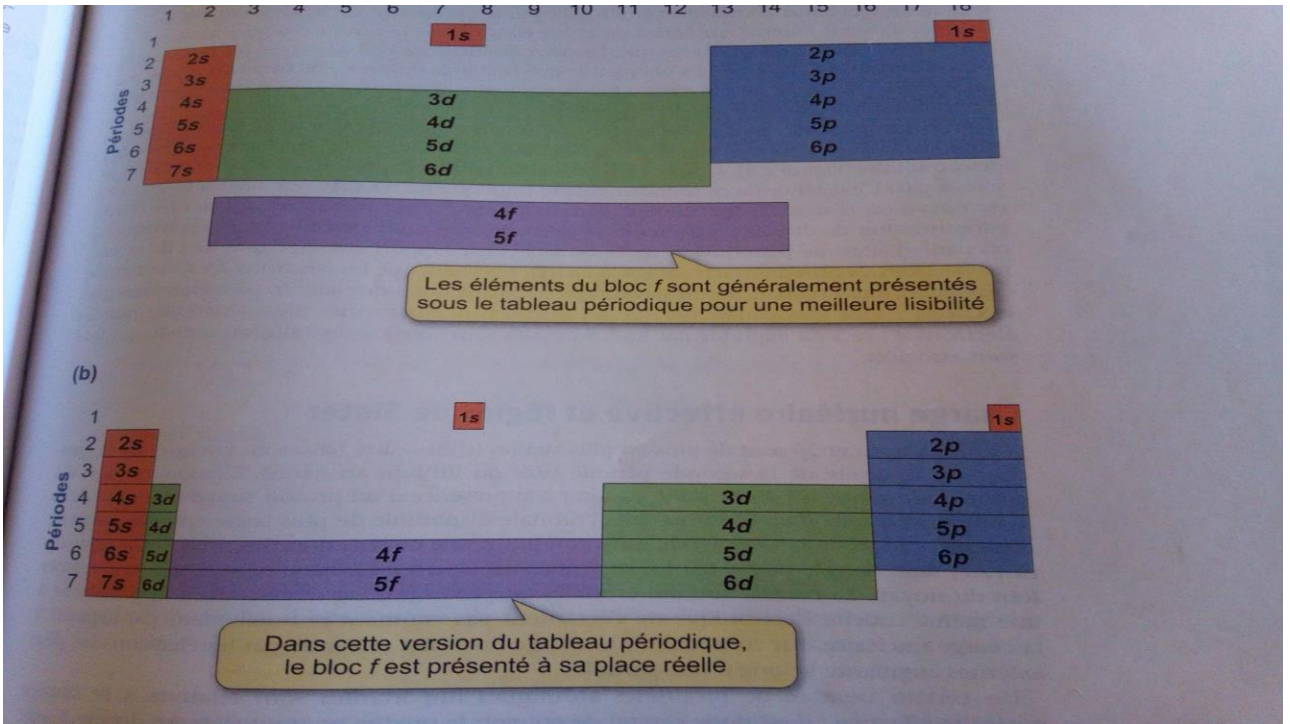
Les éléments de transition ont des **électronégativités intermédiaires** entre les éléments du **bloc s** très peu électronégatifs et les éléments du **bloc p** très électronégatifs

L'électronégativité augmente dans une même période et diminue dans un groupe.
 Ainsi, en passant des éléments **3d** vers les éléments **4d**, l'électronégativité diminue nettement.

Par contre, des éléments **4d** vers les éléments **5d**, il y a une **augmentation** de l'électronégativité due à la présence des **lanthanides**.

Ceci se répercute dans toute la période 5.

Puis il y a un **rétablissement** à partir du **cuivre** (Cu) et de l'**argent** (Ag) qui ont la même électronégativité.



METALLS DE TRANSITION

DIMENSION DES ATOMES

Le rayon atomique des métaux du bloc *d* diminue graduellement du **Sc** au **Cr** et augmente à nouveau du **Fe** au **Zn**

Les rayons des éléments de la 5^{ème} période sont plus grands que ceux de la 4^{ème} période.

Ceux de la 6^{ème} période sont à peu près les mêmes que ceux de la 5^{ème} période (due à la contraction des lanthanides).

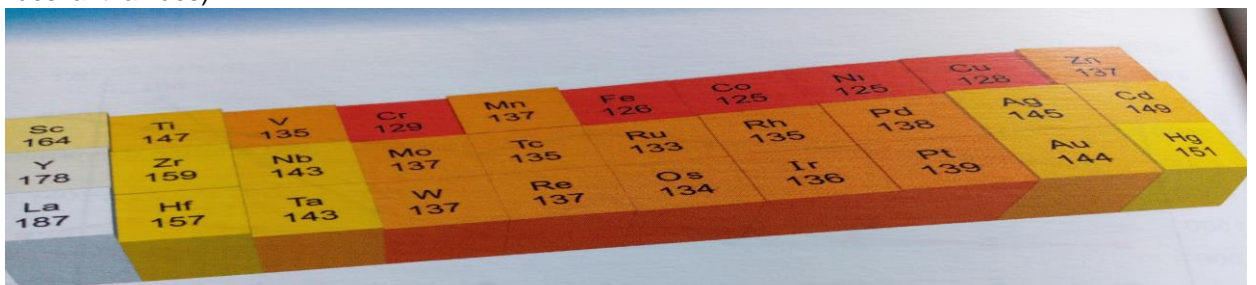


Figure 28.6 Rayons atomiques des éléments des 1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} lignes du bloc *d*.

METAUX DE TRANSITION

TITANE

CARACTERES PHYSICO-CHIMIQUES

Couche électronique de valence **$3d^2 4s^2$**

Etat d'oxydation **+4 plus fréquent** : perte des **2 électrons s** et des **2 électrons d**
Cet état d'oxydation est **non oxydant**

Les liaisons dans les combinaisons sont **nettement covalentes**

METAUX DE TRANSITION

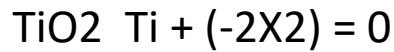
TITANE

Le composé le plus important est l'**oxyde de titane (ou dioxyde de titane) TiO_2** : solide blanc, brillant, stable et plus ou moins toxique utilisé comme pigment blanc dans les peintures, le papier et médicament

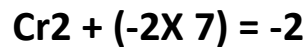
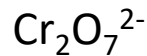
Il se comporte comme un semi-conducteur en présence de lumière, d'où son utilisation pour transformer le rayonnement solaire en énergie électrique dans les cellules solaires

Avec les **bases fortes**, les oxydes de titane forment des **titanates TiO_3^{2-}** .

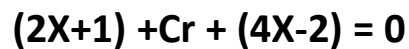
Avec les **acides forts**, ils forment des sels **titanyles TiO^{2+}**



$$\text{Ti} = +4$$



$$\text{Cr} = 14 - 2/2 = +6$$



METAUX DE TRANSITION

CHROME $Z = 24 \quad \text{Cr} \quad [\text{Ar}] \quad 3d^5 \quad 4s^1$

Métal brillant, résistant à la corrosion

Grec : chrome = couleur à cause coloration de ses composés

ETAT NATUREL

Le métal est obtenu à partir du minerai **chromite** FeCr_2O_4 qu'on réduit par le carbone au four à arc électrique



Le chrome est important en métallurgie : acier inoxydable (environ 10,5% **Cr** + moins de 1,2% **C** et du **Fe**) et pour le chromage électrique

METAUX DE TRANSITION

CHROME

CARACTERES PHYSICO - CHIMIQUES

A l'état d'oxydation +2

le chrome donne des hydroxydes colorés à caractère réducteur



II

Blanc jaunâtre

Caractère ionique marqué

III

vert

METAUX DE TRANSITION

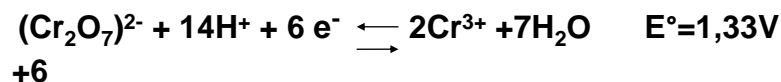
CHROME

A l'état d'oxydation +3

Les sels de chrome trivalents sont stables en solution. **Etat ionocovalent**

Le passage du chrome de l'état d'oxydation +2 à l'état d'oxydation +3 exige des **oxydants puissants**

Leur oxydation à l'état d'oxydation +6 avec formation d'ions bichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (sels stables en milieu pH0/référence en oxydo-réduction) exige des **oxydants énergiques**





$$(\text{Cr}_2 + (-2 \times 7)) = -2$$

$$\text{Cr} = (14 - 2) / 2 = 6$$

METAUX DE TRANSITION

CHROME

A l'état d'oxydation +6

composés purement covalents

L'oxyde de chrome CrO_3 est connu sous le nom d'anhydride chromique très oxydant. Facilement fusible (qui peut fondre) et volatil.

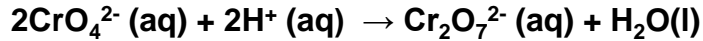
L'anion oxygéné **chromate** CrO_4^{2-} donne le **chromate de sodium** Na_2CrO_4 , solide jaune.

Est la source de la plupart des autres composés du chrome (fongicides, pigments)

METAUX DE TRANSITION

CHROME

L'anion oxygéné **dichromate orangé** $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est obtenu par transformation de l'ion chromate $(\text{CrO}_4)^{2-}$ en **milieu acide**



L'ion bichromate est un **oxydant énergétique en milieu acide** et en présence de **réducteurs**. Utile au laboratoire



$$E^\circ = 1,33\text{V}$$

+6

METAUX DE TRANSITION

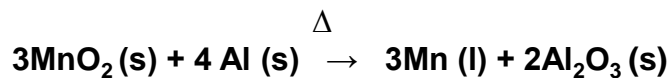
MANGANESE

Métal gris, ressemble parfois au fer. Résiste moins bien à la corrosion que le chrome et se couvre d'une fine couche d'oxyde brun quand exposé à l'air

ETAT NATUREL

Minerais au fond des océans, sous forme d'oxyde de manganèse, de fer et d'autres éléments

Source principale à partir de la **pyrolusite**



METAUX DE TRANSITION

MANGANESE

CARACTERES PHYSICO - CHIMIQUES

Couche électronique de valence: $3d^5 4s^2$

Présente plusieurs états d'oxydation. Etat d'oxydation le plus stable **+2**

Autres états d'oxydation dans les combinaisons du **Mn** : **+ 4, +7** et quelques fois **+ 3**

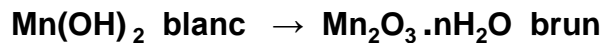
METAUX DE TRANSITION

MANGANESE

A l'état d'oxydation **+2**

Etat essentiellement ionique

MnO et **Mn(OH)₂** sont très réducteurs et s'oxydent spontanément à l'air humide tandis que les sels correspondants sont stables



METAUX DE TRANSITION

MANGANESE

A l'état d'oxydation +4

Liaisons nettement covalentes

L'oxyde de manganèse **MnO₂** ou dioxyde de manganèse est obtenu (le composé le plus abondant), solide brun-noir utilisé dans les piles sèches, comme décolorant pour dissimuler la teinte verte du verre et comme matières premières pour la synthèse des autres composés du verre

Le **MnO₂** est un oxydant qui, par chauffage à l'air, perd de l'oxygène et donne **Mn₃O₄**

L'oxyde **MnO₂** est amphotère à caractère acide dominant. Avec les bases fortes, ils forment des manganites (**MnO₄⁴⁻**)

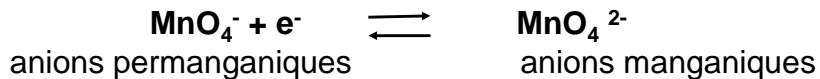
METAUX DE TRANSITION

MANGANESE

A l'état d'oxydation + 6

Etat purement covalent

Un anion oxygéné (**MnO₄²⁻**) (manganates) est obtenu et susceptible d'être oxydé à l'état de permanganates suivant la réaction



METAUX DE TRANSITION

MANGANESE

A l'état d'oxydation +7

Cet état n'existe qu'avec le Mn

L'oxyde Mn_2O_7 est obtenu

C'est un anhydride covalent, liquide à 0°C, très instable, très oxydant.

Il lui correspond l'acide permanganique, acide fort, et les **permanganates**, sels stables en solution et qui sont des **oxydants énergiques**

METAUX DE TRANSITION

MANGANESE

L'anion MnO_4^- est un oxydant énergétique et le potentiel d'oxydo-réduction dépend du pH.



Le permanganate de potassium KMnO_4 est un **oxydant fort en milieu acide**, utilisé pour oxyder les composés organiques et comme désinfectant doux

METAUX DE TRANSITION

FER

Le fer est l'élément **le plus utilisé** des métaux du groupe **d**
2^e métal le plus abondant après **l'Al** au niveau de la croûte terrestre

Le Fe est très réactif et se corrode dans l'air humide

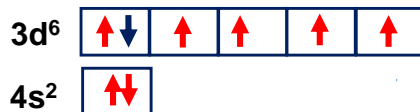
ETAT NATUREL

Présent dans les minerais oxydes tels que **l'hématite** Fe_2O_3 , **la magnétite** Fe_3O_4 et **la pyrite** FeS_2

METAUX DE TRANSITION

FER

⁵⁶₂₆ Fe configuration électronique : [Ar] 4s² 3d⁶



Etats d'oxydation : +2 perte 2 électrons 4s
+3 perte 2 électrons 4s et 1 électron 3d

Cation divalent Fe^{2+} : ferreux $4s^0 3d^6$

Cation trivalent Fe^{3+} : ferrique $4s^0 3d^5$

Complexes

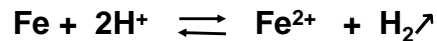
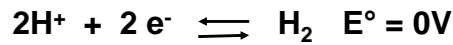
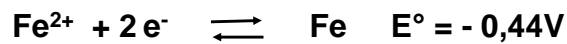
METAUX DE TRANSITION

FER

CARACTERES PHYSICO - CHIMIQUES

Configuration électronique [Ar] 3d⁶ 4s²

Le fer n'est pas attaqué par les acides oxydants concentrés comme **HNO₃** concentré, mais **réagit avec acides non oxydants** avec dégagement d'hydrogène et formation de sels de fer ferreux Fe²⁺



METAUX DE TRANSITION

FER

Le fer est **soluble** dans l'acide chlorhydrique (**HCl**) ; soluble dans acides sulfurique (**H₂SO₄**) et nitrique (**HNO₃**) **dilués et froids**

Le fer pur est un **métal blanc argenté**

C'est un métal **très ductile et malléable**

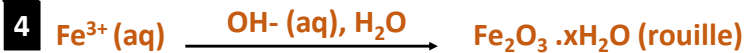
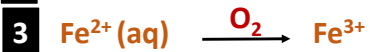
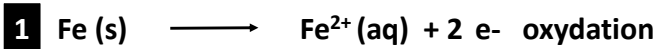
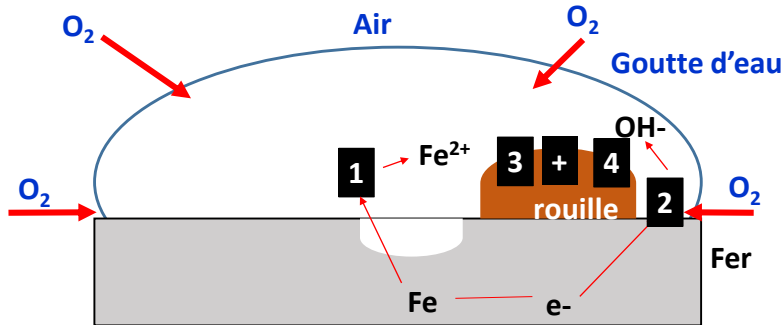
Le fer est plus stable aux degrés d'oxydation +2 et +3

Le fer métallique est **très sensible à la corrosion**, réaction rédox sous l'action de l'oxygène présent dans l'air

Cette réaction a lieu en présence d'air humide transformant le métal en oxyde de fer (III), **la rouille Fe₂O₃**

METAUX DE TRANSITION

FER Air humide : corrosion par formation rouille - réactions rédox



METAUX DE TRANSITION

FER

Eviter corrosion :

peinture

galvanisation (zinc)

anode sacrificielle (magnésium)

METAUX DE TRANSITION

FER

Le pouvoir réducteur de Fe^{2+} augmente avec la formation de complexe

Ex : **sel de Mohr** $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Le fer est coordonné à 6 molécules d'eau. Permet de doser des oxydants puissants tels que MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2O_2

En biologie, le corps d'un être humain en bonne santé contient environ 3 g de fer, essentiellement sous forme d'hémoglobine et myoglobine (transport O_2), ferridoxines et cytochromes (processus redox), ferritine (stockage fer), phosphatases acides (hydrolyse des PO_4^{2-}), superoxydes dismutases (dismutation O_2), nitrogénase (fixation N_2)

METAUX DE TRANSITION

FER

**Les pertes quotidiennes de fer sont environ de 1 mg (sueur, cheveux, fèces)
Les femmes en perdent environ 20 mg par cycle menstruel donc il faut consommer quotidiennement du fer pour maintenir l'équilibre**

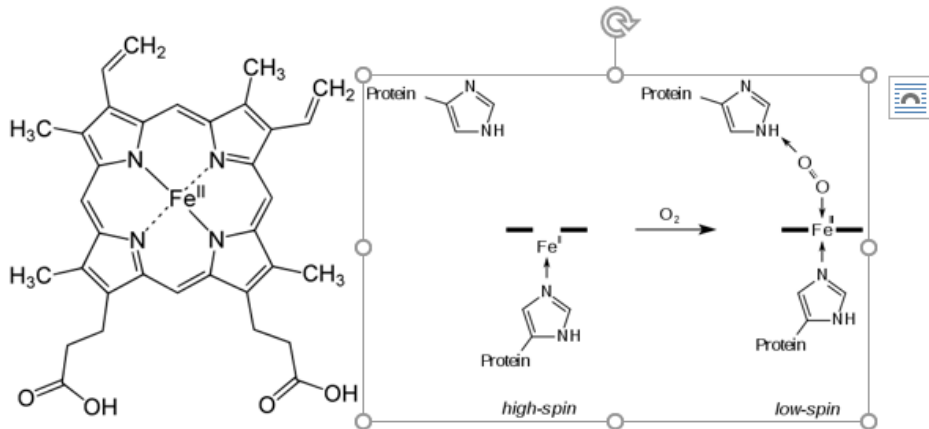
La carence en fer ou anémie, réduit le transport de l'oxygène vers le cerveau et les muscles, et la fatigue est l'un de ses premiers symptômes

Excès fer : hémochromatose

Aliments riches en fer

METAUX DE TRANSITION

FER



METAUX DE TRANSITION

PLATINE ⁷⁸Pt [Xe]4f¹⁴ 5d⁹ 6s¹

Le platine est un **métal blanc d'aspect argenté, lourd**.

Il est ductile et malléable. Métal de **grande inertie chimique**. Il est difficilement oxydable même chauffé à l'air

L'adsorption d'oxygène par le platine explique son utilisation comme **catalyseur d'oxydation**

Il n'est pas attaqué par les acides même à l'ébullition

Il est **soluble dans l'eau régale (2 ou 4 vol HCl + 1 vol HNO₃)** avec formation d'acide platichlorhydrique ou chloroplatinique ou platine IV hexachlorhydrique

METAUX DE TRANSITION

PLATINE

Le **Pt IV** donne des complexes aminés avec la coordinence 6 (**hexacoordiné**)

Le **Pt II** est **tétracoordiné**

Les complexes du Pt sont utilisés en **chimiothérapie anticancéreuse**

cis - [PtCl₂(NH₃)₂]
activité anticancéreuse

trans - [PtCl₂(NH₃)₂]
inactif

METAUX DE TRANSITION

METAUX MONETAIRES CUIVRE – OR – ARGENT

Configuration électronique de valence **(n - 1)d¹⁰ ns¹** alors qu'en principe **(n - 1)d⁹ns²**

29 Cu [Ar] 3 d¹⁰ 4 s¹

47 Ag [Kr] 4d¹⁰ 5 s¹

79 Au [Xe] 5 d¹⁰ 6 s¹

Eléments avec une **faible réactivité** due au fait que les électrons **d** sont **blindés** et d'où une forte attraction de la part du noyau sur les électrons périphériques

METAUX DE TRANSITION

CUIVRE

Peu réactif.

Présent sous forme de sulfures dans le minerai **chalcopyrite** CuFeS_2

Il présente les états d'oxydation +1 et +2 (**Cu⁺**, **Cu²⁺**)



Le cuivre est **soluble** dans l'acide nitrique **HNO₃ dilué** et dans l'acide sulfurique **H₂SO₄ concentré et chaud** avec dégagement d'anhydride sulfureux

METAUX DE TRANSITION

CUIVRE

En présence d'air, l'**ammoniaque** dissout le cuivre en donnant une solution bleue foncée

Les **sels cuivreux** sont blancs sauf le sulfure qui est noir. Ils sont peu solubles et instables en présence d'eau et d'air.

L'oxyde cuivreux est jaune ou rouge

Les **sels cuivriques** sont bleus ou verts en solution

Le sulfure et l'oxyde **cuivriques** sont noirs

Certains **complexes** sont jaunes, les sels anhydrides sont blancs, jaunes, bruns ou noirs

Le cuivre est essentiel dans le métabolisme des animaux

Des enzymes comportant du Cu sont nécessaires à la santé des nerfs et des tissus conjonctifs

METAUX DE TRANSITION

ARGENT

Métal dit « noble » qui ne se combine pas directement à l'oxygène

Obtenu comme sous-produit du raffinage du cuivre et du plomb et une quantité considérable est recyclée par l'industrie photographique



Les acides non oxydants en solution n'attaquent pas l'argent en l'absence de l'air

L'acide sulfurique concentré l'attaque à chaud

L'acide nitrique à froid et même dilué dissout rapidement l'argent avec formation de nitrate d'argent et dégagement d'oxyde nitrique



METAUX DE TRANSITION

ARGENT

La plupart des sels d'argent sont insolubles dans l'eau

Le nitrate d'Ag est le composé le plus important et il est le point de départ de la fabrication des halogénures d'Ag utilisés en photographie

L'Ag est inaltérable, utilisé en bijouterie et pour la fabrication de pièces de monnaie

A température ambiante, il est le meilleur conducteur de tous les métaux

En thérapeutique, l'Ag est utilisé pour ses propriétés bactéricides

METAUX DE TRANSITION

OR

L'or (Au) est inerte et rencontré à l'état de métal dans la nature

L'or pur est référencé à 24 carats

Le carat exprime la teneur en or pur d'un alliage (car l'or pur est très mou)

- 1000g à 18 carats contient 18 carats d'or fin + 6 carats de métal (Ag ou Cu)
- 1000g à 12 carats contient 12 carats d'or fin + 12 carats de métal

Soit le titre 18 carats : $\frac{1000 \times 18}{24} = 750\text{g}$ d'or fin par kg d'alliage

METAUX DE TRANSITION

OR

L'or est **très lourd** (masse volumique = $19,32\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) et est un **très bon conducteur de chaleur et d'électricité**

L'or est un métal **extrêmement ductile** : 1g d'or peut être étiré en un fil ayant 2km de long ou être transformé en une feuille ultra mince ayant une épaisseur de 10^{-7}m et une surface de $1,5\text{m}^2$. C'est **le métal le plus malléable**

L'or est vraiment un **métal noble**. Il est **inoxydable à toute température**
Il ne s'oxyde ni à l'air ni à l'eau et n'est pas attaqué par les acides forts même concentrés

METAUX DE TRANSITION

OR

Cependant, il forme un amalgame avec le Hg et peut aussi être attaqué par l'action d'une solution de cyanures alcalins en présence d'air ainsi que le fluor à chaud

L'eau régale (d'où son nom) le dissout en donnant le chlorure AuCl_3 à l'état de complexe $\text{H}[\text{AuCl}_4]$

C'est le plus électronégatif des métaux



METAUX DE TRANSITION

INTERET EN PHARMACIE

Rôle de cofacteurs enzymatiques dans les différents métabolismes glucidique, lipidique et protidique, d'où leurs utilisations comme **supplémentations thérapeutiques en oligoéléments**, effectuées très souvent sous forme de **gluconate hydrosoluble**

DIOXYDE DE TITANE [TiO_2]

Existe à l'état naturel sous le nom « rutil ». Il s'agit d'un pigment blanc micronisé, utilisé comme agent **colorant et opacifiant**, notamment pour l'enrobage des comprimés, mais également comme **filtre anti-UV** dans les préparations cosmétiques antisolaires.

En mélange avec d'autres colorants, le dioxyde de titane permet l'obtention de **teintes pastel**

CHROME

Impliqué au niveau du métabolisme des glucides par potentialisation de l'insuline. Permet de régulariser le métabolisme des graisses et du sucre, abaisse la pression artérielle et le taux de cholestérol. Pour ces raisons, il peut faire l'objet de suppléments en tant qu'oligoélément sous forme de **gluconate**

METAUX DE TRANSITION

MANGANÈSE

Entre dans la composition de **métalloenzymes antiradicalaires** comme la Superoxyde dismutase mitochondriale. **Oligoélément** médicamenteux sous forme de **chlorure, sulfate ou de sels organiques** (gluconate, pidolate, glycérophosphate...). Du fait de ses **propriétés oxydantes**, l'anion permanganate MnO_4^- est rencontré dans la composition de **solutions antiseptiques** d'usage externe (soluté de Dakin)

FER

Principes actifs

Le fer est connu pour son rôle physiologique de transporteur de l'oxygène au niveau sanguin grâce à l'hémoglobine dans laquelle il se trouve sous forme d'un complexe moléculaire (environ 65 % du fer de l'organisme)

Un déficit en fer peut générer chez le patient une anémie qui est compensée par apport médicamenteux de différents sels de fer (chlorure, sulfate, fumarate, oxalate, gluconate et ascorbate)

METAUX DE TRANSITION

Excipients

OXYDES DE FER [Fe₂O₃]

Employés en pharmacie et cosmétologie en tant que **pigments colorants non-hydrosolubles** et présentent donc une parfaite innocuité.

Oxyde de fer noir – Oxyde de fer brun – Oxyde de fer rouge – Oxyde de fer jaune : les couleurs diffèrent suivant la taille, la forme des particules, et le taux d'oxyde de fer hydraté (goethite).

COBALT

Impliqué au niveau du règne animal sous forme de **vitamine B12** (cyanocobalamine) antianémique. Chez l'homme, cette vitamine ne peut être synthétisée à partir de cobalt minéral et doit donc être absorbée sous une forme active : la vitamine B12 (sous forme injectable ou collyre). Supplémentations également sous forme d'oligoéléments de chlorure, sulfate, gluconate

METAUX DE TRANSITION

CUIVRE

Propriétés anti-infectieuses, antiallergiques et antioxydantes. Rôle essentiel dans la défense cellulaire et le bon fonctionnement du cerveau. Entre dans la composition de nombreuses enzymes combattant les radicaux libres. Participe à l'assimilation du fer ; la carence en cuivre provoque donc fatigue, anémie, essoufflement et dépigmentation

Supplémentations sous forme de **chlorure, sulfate, gluconate ou pidolate** dans le cas d'oligothérapie ou sous **forme complexée avec de l'histidine** pour le traitement de la maladie de Menkès

Propriétés antiseptiques et anti-infectieuses du cuivre **sous forme de sulfate, en association avec du sulfate de zinc**, en usage cutané dans les solutés cupro-zinciques (soluté et pommade de Dalibour)

METAUX DE TRANSITION

ZINC

Principes actifs

Le zinc intervient dans plus de deux cents enzymes et est impliqué au niveau des trois métabolismes : glucidique, lipidique et protidique. Permet en outre de lutter contre les radicaux libres et de protéger les membranes cellulaires. Favorise la croissance cellulaire d'où **amélioration du processus de cicatrisation et de la kératinisation.**

Employé par voie orale **sous forme de pidolate ou de gluconate** à des fins d'oligothérapie, et par voie cutanée sous forme de chlorure ou de sulfate pour des problèmes dermatologiques de cicatrisation

Excipients

OXYDE DE ZINC [ZnO]

Pigment blanc micronisé, utilisé comme agent colorant, opacifiant et couvrant.

Utilisé pour **l'enrobage des comprimés**, mais également comme **opacifiant et protecteur** dans les **préparations cutanées et cosmétiques antisolaires**