

MS/530-03/01

* *Remerciements* *

| |
|---------------------------|
| Inscrit Sous le N°: |
| Date le: 03/04/2012 |
| Code: 7532 |

Je remercie en premier lieu notre Dieu le tout puissant qui nous a doté de la merveilleuse faculté de raisonnement, de m'avoir donnée le courage et la volonté de mener à terme le présent travail.

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire de recherche d'Etudes et Prédiction des Matériaux (LEPM) affilié à l'Unité de Recherche des Matériaux et des Energies Renouvelables (URMER) de la faculté des sciences sous la direction de Monsieur **G. MERAD** Professeur à l'Université de Tlemcen. Je lui exprime particulièrement toutes mes reconnaissances pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité, et pour avoir dirigé ce mémoire, pour son suivi permanent, ses conseils judicieux et le soutien constant qu'il m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à M^{elle} **N. SETTOUTI** pour m'avoir aidée avec une disponibilité permanente et pour tous les efforts qu'elle a consenti tout au long de l'élaboration de ce modeste travail. Ses encouragements, ses précieux conseils, sa gentillesse et la confiance qu'elle m'a toujours témoignée. Merci.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **M. BENACHOUR**, Maître de conférence à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire.

Je remercie sincèrement Mme. **A. SENOUDI**, Maître de conférence à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à tous les étudiants du master sans oublier les membres du laboratoire (LEPM).



** Dédicaces **

*Avec une
Grande satisfaction et cœur ouvert, je dédie ce travail aux
être les*

plus chers au monde mes parents :

*Pour tous leurs sacrifices, leurs soutiens,
Leurs encouragements et leurs amours qui ont été la raison
de ma réussite.*

Que dieu leur présente une bonne santé et une longue vie.

*A mes très chers frères ABDELQALILE et
MOHAMMED avec mes souhaits de bonheur et de réussite
dans leur vie.*

*A mon très cher fiancé MOURAD pour son
encouragement.*

*Je ne pourrais pas oublier ma grande famille surtout mes
cousines ALA et MALEK et tous mes amis aux
quels je dédie ce travail.*

SOMMAIRE

| | |
|----------------------------------|---|
| Introduction générale | 1 |
| Référence bibliographiques | 3 |

Chapitre I : Les propriétés physiques des métaux de transition

| | |
|---|----|
| I. Les Métaux de transition | 4 |
| I.1 Introduction | 4 |
| I.2. Présentation des métaux de transition | 5 |
| I.2.1. Configuration électronique..... | 11 |
| I.3. Structure cristalline des métaux de transition | 13 |
| I.4. Caractéristiques générales | 15 |
| I.5. Propriétés particulières des métaux de transition | 15 |
| I.5.1. Propriétés structurales | 16 |
| I.5.2. Propriétés physiques | 17 |
| I.5.3 Les propriétés typiques | 18 |
| I.6. Importance physiologique | 18 |
| I.7. Les propriétés atomiques et mécaniques des métaux de transition .. | 18 |
| I.7.1. Les propriétés atomiques | 18 |
| I.7.1.1 Le numéro atomique | 18 |
| I.7.1.2. La masse atomique | 19 |
| I.7.1.3. Electronégativité | 19 |
| I.7.1.4. Affinité électronique | 19 |
| I.7.1.5. Rayons atomiques..... | 20 |
| I.7.1.6. Energie de première ionisation | 21 |
| I.7.1.7. Température de fusion | 22 |
| I.7.2. Les propriétés mécaniques | 22 |
| I.7.2.1. Le module de compressibilité | 22 |
| I.7.2.2. Module de cisaillement | 22 |
| I.7.2.3. Module de Young | 23 |
| I.8. Degrés d'oxydation | 23 |
| I.9. Supraconductivité | 24 |

| | |
|--|----|
| I.10. Les métaux rares seront les véritables protagonistes de la production d'énergie renouvelable | 25 |
| I.11. Référence bibliographiques | 26 |

Chapitre II : Le Data Mining

| | |
|--|----|
| II.1. Introduction | 27 |
| II.2. Différentes définitions du Data Mining | 27 |
| II.2.1. Définition 1 | 27 |
| II.2.2. Définition 2 | 27 |
| II.3. Le principe du Data Mining | 28 |
| II.4. La démarche du Data Mining | 29 |
| II.4.1. Comment utiliser le Data Mining ? | 29 |
| II.4.1.1. Définition du problème..... | 29 |
| II.4.1.2. Collecte des données | 29 |
| II.4.1.3. Construire le modèle d'analyse..... | 30 |
| II.4.1.4. Etude des résultats..... | 30 |
| II.4.1.5. Formalisation et diffusion | 30 |
| II.5. Les tâches du Data Mining | 30 |
| II.6. Les techniques de datamining | 31 |
| II.6.1. Les techniques descriptives | 31 |
| II.6.2. Les techniques prédictives | 32 |
| II.7. Comparaison entre le Data Mining et la statistique | 32 |
| II.8. Le Data Mining exigerait une base de données distincte et dédiée | 33 |
| II.9. Difficultés du datamining | 33 |
| II.10. Conclusions | 34 |
| II.11. Référence bibliographiques | 35 |

Chapitre III : L'Analyse en Composantes Principales

| | |
|---|----|
| III.1. Introduction | 36 |
| III.2. L'analyse données | 36 |
| III.3. La nature de données | 37 |
| III.3.1. Définition des variables | 37 |
| III.3.2. Définition des individus | 37 |
| III.3.3. Le centrage et la réduction des données brutes | 38 |

| | |
|---|----|
| III.3.4. Les paramètre de dispersion | 38 |
| III.3.4.a. Caractéristique de la tendance centrale | 38 |
| III.3.4.b. Caractéristique de la dispersion | 39 |
| III.3.4.c. La variance | 39 |
| III.3.4.d. L'écart type | 39 |
| III.4. Qu'est-ce qu'une base de données ? | 39 |
| III.5. L'Analyse en Composantes Principales (ACP) | 40 |
| III.5.1. Définition | 40 |
| III.5.2.Principe de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) | 40 |
| III.5.2.1 Matrice des données : n objets (ou individus), p descripteurs (ou variables) | 41 |
| III.5.2.2.Le processus de l'Analyse en Composantes Principales | 42 |
| III.5.2.3.Construction des axes principaux, démarche géométrique..... | 43 |
| III.5.2.4. Calcul matriciel | 44 |
| III.6. Combien de facteurs retenir ? | 45 |
| III.7.Pratique de l'analyse en composantes principales | 46 |
| III.8.Conclusion | 47 |
| III.9. Références bibliographiques | 48 |
| <i>Chapitre IV : Résultats et discussion</i> | |
| IV.1.Introduction | 49 |
| IV.2. Description du Logiciel | 49 |
| IV.3. La base de données | 50 |
| IV.4. Techniques de calculs | 51 |
| IV.4.1. L'analyse en composantes principales (ACP) | 51 |
| IV.4.1.1. Matrice de corrélation | 51 |
| IV.4.1.2. Graphe des observations | 53 |
| IV.4.1.3. Corrélations entre les variables et les facteurs | 57 |
| IV.4.1.4. Graphe des variables | 59 |
| IV.5. La ductilité du matériau | 60 |
| IV.6. Références bibliographiques | 61 |
| Conclusion générale | 62 |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction :

La Physique des Matériaux a joué et continue à jouer un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques. L'électronique, le stockage de données, les communications, les capteurs, les transducteurs requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction.

Les matériaux sont tous constitués d'atomes. L'étude de leurs propriétés revient dès lors en principe à décrire le comportement d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction et à essayer de comprendre comment l'agencement des atomes et la manière dont ils peuvent interagir confèrent à l'ensemble ses propriétés particulières.

L'introduction des nouvelles techniques a permis de mettre en évidence une meilleure compréhension des métaux qui ont révolutionné la technologie actuelle. [1]

Ainsi la connaissance des matériaux tel que les semi-conducteurs, métaux de transition a été énormément approfondie.

Les métaux sont des matériaux présentant à la fois une bonne résistance mécanique et une facilité de mise en forme. Ils sont de fait très utilisés industriellement. Ils restent indispensables en tant que conducteurs d'électricité ou de chaleur.

Les matériaux sont fréquemment choisis par ce qu'ils ont des combinaisons désirables de caractéristiques mécaniques comme la dureté (hardness), la ductilité (ductility) et la rigidité (stiffness). Ces propriétés importantes peuvent être examinées à l'aide d'un certain nombre de paramètres, à savoir, le module de Young, le module de compression, le module de cisaillement.

Les métaux de transition occupent actuellement une place privilégiée dans le domaine technologique. En effet, ces matériaux sont très utiles dans la fabrication des supraconducteurs.

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux (anciennement métalloïdes). Dans le tableau de Mendeleïev, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments. [2]

Les techniques de *Datamining* s'offrent actuellement comme des outils d'analyse très efficace à la disposition du physicien pour extraire un savoir déjà présent dans la quantité d'information disponible par les calculs et l'expérience. Une des techniques offrant une meilleure visualisation des données multivariées est l'analyse en composantes principales (*ACP*), utilisée dans notre étude.

Ce mémoire est organisé de la manière suivante :

- Dans la première partie de ce travail, on donne une synthèse bibliographique sur les métaux de transition, un aperçu sur leurs propriétés et performances, leurs applications, leurs structures cristallins, et leurs modes de synthèse.
- Le deuxième chapitre, aborde la technique du data mining, ainsi que son concept, sa démarche, ses objectifs, et ses techniques.
- Le troisième chapitre présentera le principe de l'analyse en composantes principales après avoir donné une idée générale sur les techniques de *Datamining*. L'*ACP* est un outil extrêmement puissant de compression et de synthèse de l'information, très utile lorsque l'on est en présence d'une somme importante de données quantitatives à traiter et interpréter.
- Le quatrième chapitre traite les résultats liés à l'application des approches du *Datamining*, notamment l'Analyse en Composantes Principales (*ACP*) que nous avons appliqué sur une base de donnée contenant 15 éléments du tableau périodique des métaux de transition afin d'obtenir une profonde compréhension des propriétés atomiques et mécaniques de ces métaux .
- Enfin, une conclusion générale reprend les principaux résultats obtenus et propose des perspectives de futurs travaux.

Référence bibliographique :

[1] : Philippe GHOSEZ et Jean-Yves RATY *Physique des Matériaux*2008

[2] : Missoum Souad, Etude des propriétés Electroniques, Structurales et Elastiques des Métaux de transition : le NICKEL (Ni) et le Niobium (Nb), Magister en Physique Electronique, 2001

I- les Métaux de transition :

I.1. Introduction :

Les matériaux font partie intégrante de notre vie de tous les jours. Le développement des matériaux en générale, a toutefois considérablement progressé durant le dernier siècle depuis que les scientifiques ont découvert la relation entre la structure élémentaire de la matière et ses propriétés. La science des matériaux a permis de modeler des milliers de matériaux avec des caractéristiques spécifiques qui répondent aux besoins d'une industrie en pleine expansion.

Parmi l'ensemble des substances solides que l'on rencontre dans la vie quotidienne, il en est certaines dont chacun reconnaît le caractère métallique, et que l'on appelle d'ailleurs *métaux* bien que la plupart du temps il s'agisse en fait d'alliages.

Les matériaux métalliques sont naturellement constitués d'éléments métalliques. Ils procèdent un grand nombre d'électrons non-localisés, i.e. ces électrons ne sont pas liés à des atomes particuliers. La plus grande partie des propriétés des métaux est attribuée à ses électrons. Les métaux sont de très bons conducteurs d'électricité et de chaleur et ne sont pas transparents à la lumière. Les métaux sont également assez rigides tout en restant malléables, Parmi les matériaux classés dans ce groupe, se trouvent *les métaux de transition* :

I.2. Présentation des métaux de transition:

Les 38 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80 et 104 à 112 sont communément appelés 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. (Figure. I.1) [1]

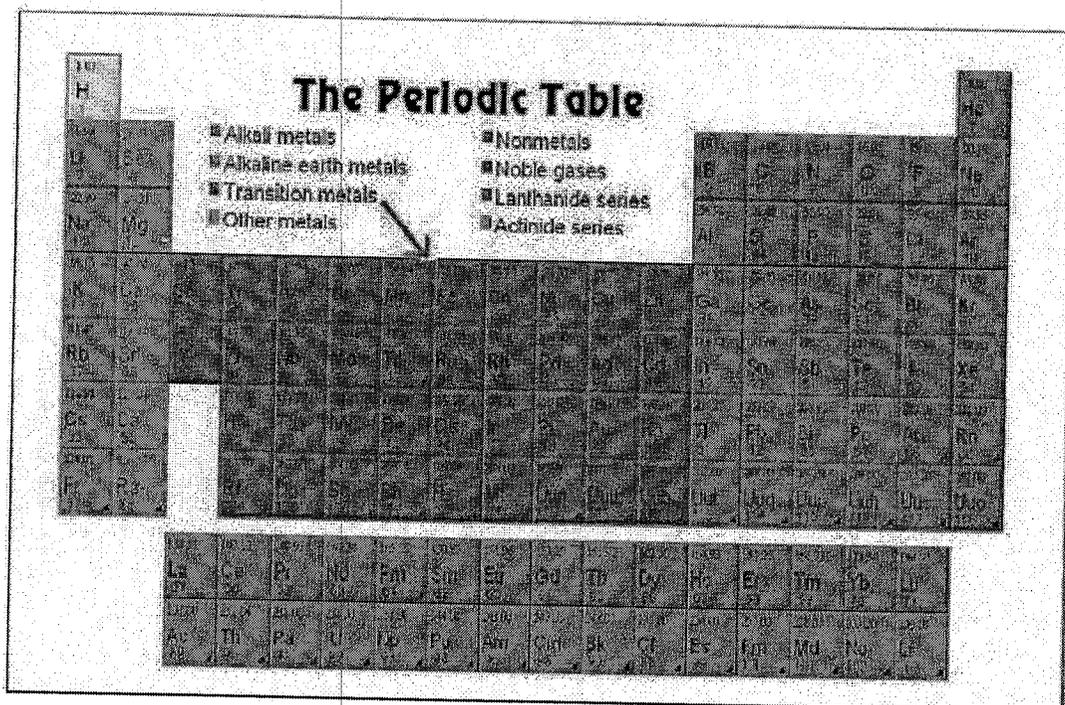


Figure. I.1. La passerelle des métaux de transition (en rouge)

- **Scandium Sc (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, rare, trivalent, très léger qui devient jaunâtre ou rose lorsqu'il est exposé à l'air. Cet élément ressemble plus chimiquement à l'yttrium et aux terres rares qu'il ne ressemble à l'aluminium et au titane qui sont ses voisins dans le tableau périodique. L'état d'oxydation le plus commun du scandium est +3.

Le scandium possédant un point de fusion beaucoup plus élevé que celui de l'aluminium et presque aussi léger (densité 2,9) est étudié pour de possibles applications aérospatiales. [2]

- **Titane Ti (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). [2]

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.

- **Vanadium (Z=23) :**

Le **vanadium** est un élément chimique, de symbole V et de numéro atomique 23.

C'est un métal rare blanc, brillant, mou et ductile. Il possède une bonne résistance à la corrosion.

Les états d'oxydation communs du vanadium sont +2, +3, +4 et +5. Une expérience populaire faite en réduisant du vanadate d'ammonium avec du zinc métallique permet de démontrer par calorimétrie les quatre états d'oxydation du vanadium. Un état d'oxydation +1 existe mais est plus rarement rencontré. [2]

- **Fer Fe (Z=26) :**

Le **fer** est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. C'est le métal de transition et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages. Le fer pur est un métal mou (davantage encore que l'aluminium), mais l'adjonction de faibles quantités d'éléments d'additions (quelques pourcents) le rend considérablement plus dur. Allié au carbone et avec d'autres éléments d'additions il forme les aciers dont certains peuvent être mille fois plus durs que le fer pur. [2]

- **Cobalt Co (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 %) part dans la fabrication d'accumulateurs, secteur en pleine évolution et une autre (7 %) pour 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 ... [2]

- **Nickel Ni (Z=28) :**

Le **nickel** est un élément chimique, de symbole Ni et de numéro atomique 28.

Le nickel est un métal blanc argenté qui possède un éclat poli. Il fait partie du groupe du fer. C'est un métal ductile (malléable). On le trouve sous forme combinée au soufre dans la millérite, à l'arsenic dans la nickéline.

Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, pour le plaquage du fer, du cuivre, du laiton, dans certaines combinaisons chimiques et dans certains alliages. Il est ferromagnétique, et est fréquemment accompagné de cobalt. Il est particulièrement apprécié pour les alliages qu'il forme. [2]

- **Cuivre Cu (Z=29) :**

Le **cuivre** est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Naturellement présent dans la croûte terrestre, il est essentiel au développement de toute forme de vie. Avec l'or, le cuivre pur est le seul métal coloré ; il présente sur ses surfaces fraîches une teinte rose saumon. Il est aussi appelé le « métal rouge ». Le cuivre est un métal ductile possédant une conductivité électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages.

Dans le Tableau périodique des éléments, le cuivre est de la même famille que l'argent et l'or, parce que chacun possède une orbitale S occupée par un seul électron sur des sous-couches totalement remplies, ce qui permet la formation de liaisons métalliques (configuration électronique [Ar] 3d¹⁰ 4s¹). Comme l'argent et l'or, le cuivre se travaille facilement, étant ductile et malléable.

Le cuivre ne réagit pas avec l'eau, mais réagit lentement avec l'oxygène de l'air en formant une couche d'oxyde de cuivre brun-noir. [2]

- Zinc Zn (Z=30)

Le **zinc** est un élément chimique, de symbole Zn et de numéro atomique 30. Il est par certains aspects semblable au magnésium dans la mesure où son état d'oxydation courant est +2, donnant un cation de taille comparable à celle de Mg^{2+} .

L'état d'oxydation le plus commun du zinc est +II (appelé ion zincique).

Le zinc peut réagir avec les éléments ambiants : humidité, oxygène, dioxyde de carbone, etc, pour former une patine. Cette patine se traduit par une diminution progressive de l'éclat métallique de la surface. La couche formée, insoluble, adhérente et protectrice, a comme constituant principal du carbonate basique de zinc.

En contact avec de l'eau stagnante, il forme des taches blanchâtres constituées notamment d'hydroxyde et d'oxyde de zinc, produits pulvérulents généralement peu adhérents et non protecteurs, parfois appelés rouille blanche. Le zinc est une ressource non renouvelable. [2]

- Yttrium Y (Z=39)

L'**yttrium** est un élément chimique, de symbole Y et de numéro atomique 39. L'yttrium est un élément de transition d'apparence métallique, qui possède un comportement chimique proche de celui des lanthanides, et classé historiquement parmi les terres rares, avec le scandium et les lanthanides. Dans la nature, il ne se rencontre jamais à l'état natif, mais le plus souvent combiné avec des lanthanides dans des minerais de terres-rares.

L'yttrium pur est relativement stable à l'air sous forme massive du fait de la formation d'une couche de passivation d'oxyde d'yttrium à sa surface. Ce film peut atteindre une épaisseur de 10 micromètres lorsqu'il est chauffé à 750 °C en présence de vapeur d'eau²³. Réduit en poudre ou copeaux, l'yttrium n'est pas stable à l'air, et peut s'enflammer spontanément si la température dépasse 400 °C⁹. [2]

- Zirconium Zr (Z=40) :

Le **zirconium** est un élément chimique, de symbole Zr et de numéro atomique 40.

C'est un métal de transition appartenant, avec le titane et le hafnium, à la colonne IVa de la classification périodique des éléments.

Il est trois fois plus abondant que le cuivre dans la croûte terrestre, dont il compose 0,028 % (principalement sous forme de zircon $ZrSiO_4$ et de zircone appelé aussi zirconia ou dioxyde de zirconium ZrO_2).

À ne pas confondre avec

- le zircon, le silicate de zirconium
- le zircone ou zirconia, le dioxyde de zirconium

Sous sa forme commercialisée, il se présente en flocons durs et brillants, ou en poudre grise amorphe.

À pression atmosphérique ambiante, le zirconium peut exister sous deux variétés allotropiques :

- en dessous de $863\text{ }^\circ\text{C}$, il est de structure hexagonale compacte (variété α) ;
- au-dessus de $863\text{ }^\circ\text{C}$, sa structure est cubique centrée (zirconium β) [2]

- **Niobium Nb (Z=41) :**

Le **niobium** est un élément chimique, de symbole Nb et de numéro atomique 41. C'est un métal de transition gris, rare, mou et ductile.

Le niobium est un métal brillant gris, ductile qui prend une couleur bleutée lorsqu'il est exposé à l'air à température ambiante pendant une longue période.

Le niobium est avec l'or le seul métal qui se laisse forger à froid par l'artisan. Sa coloration par anodisation est similaire à celle des autres métaux réfractaires tel que le titane .

Environ 89 % de la consommation mondiale du niobium se retrouve dans la fabrication de l'acier tandis que 9 % va à la production de superalliages et 2 % aux applications de super-conductivité et aux applications médicales. [2]

- **Palladium Pd (Z=46)**

Le **palladium** est un élément chimique métallique rare (0,015 ppm dans la croûte terrestre), du groupe du platine, de symbole Pd et de numéro atomique 46.

Le palladium est un métal blanc argenté mou semblable au platine. Il est le moins dense des métaux du groupe du platine (ruthénium, rhodium, osmium, iridium et platine) et possède le plus faible point de fusion. Recuit, il est mou et ductile, alors que travaillé à froid, il est plus dur et plus solide. [2]

- **Argent Ag (Z=47) :**

L'**argent** ou **argent métal** est un élément chimique de symbole Ag — du latin *Argentum* — et de numéro atomique 47.

L'argent est un métal relativement ductile et très malléable, apprécié pour son éclat blanc particulier.

Les sulfures présents dans l'atmosphère réagissent avec l'argent pour former Ag_2S . Le ternissement est accéléré par la présence de cuivre dans les alliages. On peut éviter le ternissement en le stockant avec du papier imprégné d'acétate de cuivre ou de cadmium, qui ont plus d'affinité pour H_2S ⁷. Traiter l'argent par électrolyse avec une solution de chromate alcalin retarde le ternissement².

La corruccation est une lumière vive, ponctuelle, émise par ce métal au moment de son refroidissement après fusion lorsque le voile composé d'oxydes et de fondant en surface se déchire emportés par le borax. Cette solidification appelée rochage par absorption de l'oxygène fait gonfler le métal. [2]

- **Platine Pt (Z=78) :**

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

C'est un métal de transition dur, malléable, ductile, rare et précieux, de couleur gris-blanc. Le platine est un métal noble résistant à la corrosion, et on le trouve souvent associé à certains minerais de cuivre ou de nickel, et 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 et pour la réalisation de fausses dents en alliage or-platine, pour certains contacts électriques et surtout dans les pots catalytiques des véhicules. Ce métal a une couleur argent-blanc lorsqu'il est pur, il est malléable, ductile et très résistant à la corrosion. Sa résistance à l'abrasion et au ternissement font qu'il est apprécié en bijouterie. [2]

- **Or Au (Z=79) :**

L'**or** est un élément chimique de symbole Au (du latin *aurum*) et de numéro atomique 79. Il s'agit d'un métal précieux très recherché et apprécié sous forme de parures ou de pièces de monnaie depuis l'aube des temps historiques. Ce métal au naturel se présente sous forme de pépites, qui peuvent

avoir été réduites en poudre ou en paillettes, par érosion mécanique. Les diverses formes de sa répartition à l'état natif sont le filon, l'inclusion dans les roches ultrabasiques, les dépôts alluvionnaires résultant de l'érosion fluviale des roches mères. L'or pur est un métal noble, le plus malléable et ductile des métaux connus, à la fois dense et tendre. C'est un métal jaune brillant qui ne s'oxyde ni à l'air ni dans l'eau :

Le fait qu'il préserve son éclat, perçu comme esthétique par toutes les cultures humaines, lui confère l'essentiel de sa valeur. [2]

I.2.1. Configuration électronique :

Les éléments venant avant le groupe des métaux de transition (éléments 1-20) dans le tableau périodique ne possèdent pas d'électron dans les orbitales d , mais seulement dans les orbitales s et p . Du scandium au zinc, les éléments du *bloc d* remplissent progressivement leur orbitale d à travers la série. À l'exception du cuivre et du chrome, tous les éléments du *bloc d* ont deux électrons dans leur sous-couche extérieure ns , même les éléments avec une sous-couche $(n-1) d$ incomplète. Ceci est inhabituel car normalement les orbitales de nombre quantique principal plus faible sont remplies avant les orbitales de nombre quantique principal plus élevé, mais dans ce cas les orbitales ns des éléments du *bloc d* ont une énergie plus faible que les orbitales $(n-1) d$. Comme les atomes sont toujours dans leur état énergétique le plus stable, les orbitales ns sont remplies d'abord. Le cuivre et le chrome possèdent un seul électron dans leur orbitale extérieure $4s$ car le fait d'avoir une couche $3d$ complètement remplie (Cu) ou demi-remplie (Cr) apporte une stabilisation électronique particulière. Les métaux de transition sont des éléments du bloc d , qui remplissent progressivement une sous-couche électronique d en dessous d'une sous-couche s saturée, conformément à la règle de Klechkowski. [1]

| Éléments | Z | Configuration électronique (la valence) |
|----------|----|--|
| Sc | 21 | $4s^2 3d^1$ |
| Ti | 22 | $4s^2 3d^2$ |
| V | 23 | $4s^2 3d^3$ |
| Cr | 24 | $4s^1 3d^5$ |
| Mn | 25 | $4s^2 3d^5$ |
| Fe | 26 | $4s^2 3d^6$ |

| | | |
|----|-----|-----------------------------|
| Co | 27 | $4s^2 3d^7$ |
| Ni | 28 | $4s^2 3d^8$ |
| Cu | 29 | $4s^1 3d^{10}$ |
| Zn | 30 | $4s^2 3d^{10}$ |
| Y | 39 | $5s^2 4d^1$ |
| Zr | 40 | $5s^2 4d^2$ |
| Nb | 41 | $5s^1 4d^4$ |
| Mo | 42 | $5s^1 4d^5$ |
| Tc | 43 | $5s^2 4d^5$ |
| Ru | 44 | $5s^1 4d^7$ |
| Rh | 45 | $5s^1 4d^8$ |
| Pd | 46 | $4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$ |
| Ag | 47 | $5s^1 4d^{10}$ |
| Cd | 48 | $5s^2 4d^{10}$ |
| Hf | 72 | $6s^2 4f^{14} 5d^2$ |
| Ta | 73 | $6s^2 4f^{14} 5d^3$ |
| W | 74 | $6s^2 4f^{14} 5d^4$ |
| Re | 75 | $6s^2 4f^{14} 5d^5$ |
| Os | 76 | $6s^2 4f^{14} 5d^6$ |
| Ir | 77 | $6s^2 4f^{14} 5d^7$ |
| Pt | 78 | $6s^1 4f^{14} 5d^9$ |
| Au | 79 | $6s^1 4f^{14} 5d^{10}$ |
| Hg | 80 | $6s^2 4f^{14} 5d^{10}$ |
| Rf | 104 | $7s^2 5f^{14} 6d^2$ |
| Db | 105 | $7s^2 5f^{14} 6d^3$ |
| Sg | 106 | $7s^2 5f^{14} 6d^4$ |
| Bh | 107 | $7s^2 5f^{14} 6d^5$ |
| Hs | 108 | $7s^2 5f^{14} 6d^6$ |
| Mt | 109 | $7s^2 5f^{14} 6d^7$ |
| Ds | 110 | $7s^2 5f^{14} 6d^8$ |
| Rg | 111 | $7s^2 5f^{14} 6d^9$ |
| Cu | 112 | $7s^2 5f^{14} 6d^{10}$ |

Tableau. I.1. La configuration électronique des métaux de transition [2]

I.3. Structure cristalline des métaux de transition :

Sans développer la théorie de l'état métallique, rappelons que les atomes des métaux, qui chimiquement sont des corps fortement électropositifs, voient, lorsqu'ils s'ordonnent en cristaux, leurs électrons périphériques (ou électrons de valence) se détacher d'eux pour mouvoir dans les intervalles du réseau qu'ils constituent [3].

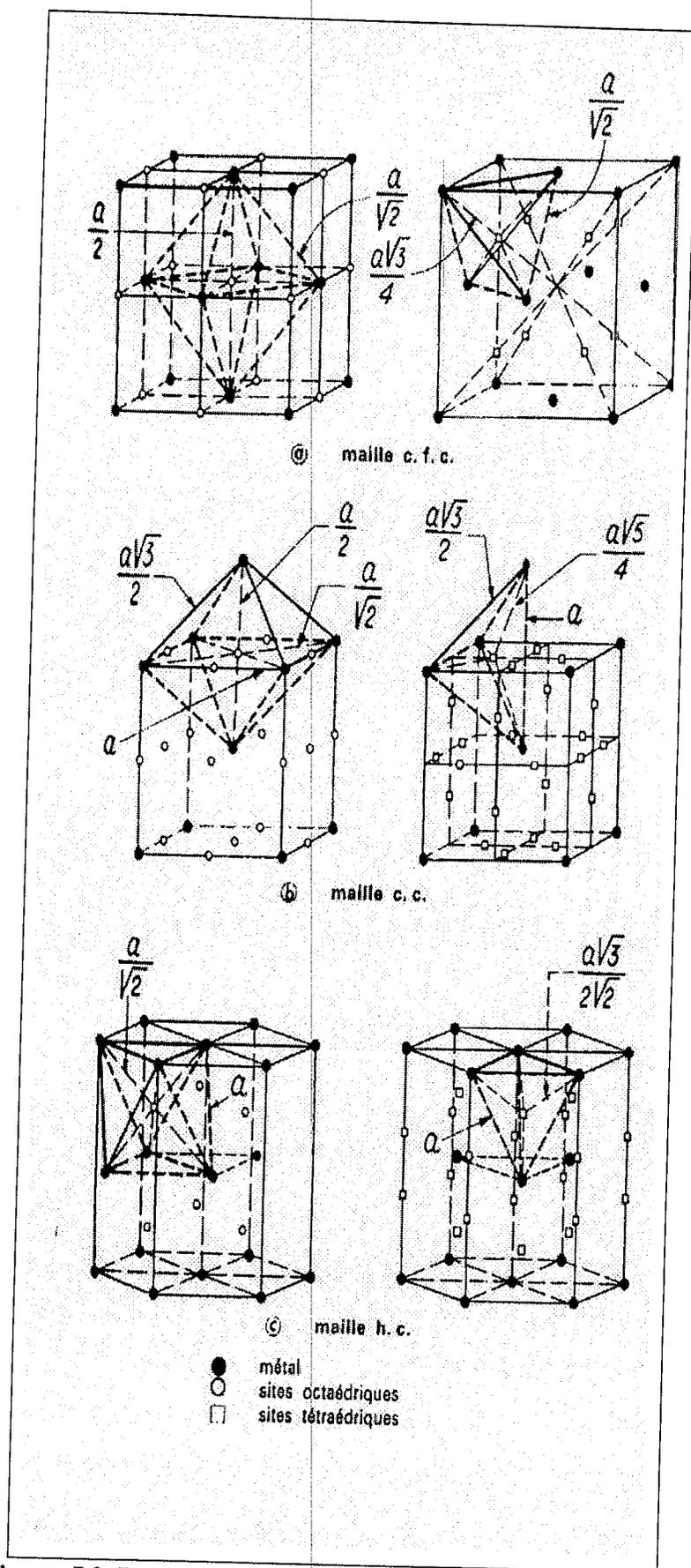
On peut donc se représenter très schématiquement un métal comme un fluide électriquement négatif, dans lequel sont retenues par attraction électronique des sphères électriquement positives, disposées suivant un arrangement régulier.

Ainsi l'empilement des atomes dans le métal donnera une structure cristalline (on ne s'intéressera pas à la forme cristalline dite amorphe où les atomes sont disposés d'une manière chaotique).

La diffraction des rayons X permet de déterminer quel est le type de réseau suivant lequel sont construits les divers éléments cristallins qui constituent un métal.

Dans presque tous les cas, les structures cristallines des métaux purs sont simples du type : cubique à faces centrées (C.F.C), cubique centré (C.C) et hexagonal compact (H.C).

Les atomes métalliques tendent à se comporter comme des minuscules billes qui s'empileraient de manière aussi dense que possible. Les C.F.C et H.C ont la compacité maximale de 74%, toutefois, dans certains cas, la liaison métallique présente une certaine directionnalité et des atomes s'empilent dans une structure plus ouverte : C.C avec une compacité de 68% [4].



Les sites interstitiels préférentiels dans les mailles des réseaux courants des métaux de transitions sont (voir figure ci contre) soit :

- Octaédriques ;
- Tétraédriques.

Figure. I.2. Les sites interstitiels des métaux de transition

La plupart des métaux présentent plusieurs structures cristallines en fonction de la température : on parle de formes et de transformations allotropiques (α , β , γ ,...). Les structures sont en général simples [5].

I.4. Caractéristiques générales : [6]

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 du groupe 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.

Les propriétés chimiques des métaux de transition ne varient pas beaucoup lorsqu'on avance dans une même période :

- les rayons atomiques sont compris entre 1,2 et 1,6Å
- les électronégativités sont comprises entre 1,3 et 1,9

I.5. Propriétés particulières des métaux de transition :

L'état métallique est caractérisé par l'énergie de liaison élevée entre les atomes et par la grande chaleur de sublimation des métaux. Ceci explique les propriétés particulières des métaux [7] :

- 1- Conductibilité thermique et électrique élevées (dues aux électrons libres qui se déplacent dans le champ potentiel du réseau).
- 2- Plasticité élevée due à la périodicité de leur structure atomique et l'absence de directivité de la liaison métallique.

3- Emission thermoélectronique, c'est à dire l'aptitude d'émettre des électrons sous l'effet d'échauffement.

4- Bonne aptitude à la réflexion ; les métaux sont opaques et ont un éclat métallique particulier.

5- Coefficient de température de la résistivité positif (la résistivité des métaux purs s'accroît avec l'élévation de température, d'ailleurs, à très basse température, un grand nombre de métaux passe à l'état de supraconducteurs).

Les métaux sont divisés en deux catégories : simples et de transition.

Les métaux aux niveaux énergétiques d ou f incomplets sont dits de transition, et dits simples si ces niveaux d ou f sont complets ou inoccupés [8]

Les métaux de transition se distinguent des métaux simples par leurs propriétés :

- Variabilité de la valence.
- Paramagnétisme.
- Ferromagnétisme de certains éléments (Fe, Ni, Co, ...)
- Grande valeur de chaleur de sublimation d'où des températures de fusion élevées.

Les métaux de transition sont groupés en trois séries d'éléments, dont les rayons métalliques sont "minima" entre le sixième et le dixième métal de la série.

Ce fait s'interprète comme une indication que les liaisons métalliques correspondantes sont les plus fortes de celles compatibles avec les orbitales de valence utilisables [9].

Le nombre d'électrons dans l'atome, augmente de un à six, et il y a accroissement correspondant du nombre de paires d'électrons capables de former des liaisons entre atomes dans le métal. Avec un nouvel accroissement d'électrons dans l'atome, le nombre d'électrons demeure d'abord constant et égal à six, puis diminue par suite du principe d'exclusion de Pauli.

Il en résulte une augmentation de la force de liaison jusqu'à un maximum. Ce fait très important, entraîne la variation jusqu'à un maximum, des autres propriétés : la densité passe par un maximum, pour les mêmes métaux.

La limite d'élasticité, la résistance à la traction et la dureté ont leur « maxima » compris entre le sixième et le dixième élément dans chaque série.

Les points de fusion indiquent que la force de liaison est maximale dans cette région.

I.5.1. Propriétés structurales :

Ayant une symétrie essentiellement sphérique, presque tous les éléments de transition cristallisent avec des structures à coordinence élevée (hexagonal compact, cubique à faces centrées, cubique centré). Ils forment soit entre eux, soit avec d'autres métaux des solutions solides, continues ou non, selon leurs structures et leurs rayons atomiques. La nature des phases intermétalliques

susceptibles d'apparaître découle des *règles de Hume-Rothery*, en considérant comme nul le nombre d'électrons de valence des groupes du fer et du platine.

Hydrures, borures, carbures et nitrures des éléments de transition correspondent généralement à des phases d'insertion de l'élément léger dans le réseau métallique. Les éléments de transition forment avec l'oxygène et les halogènes de nombreux composés binaires ou ternaires.

Ces séries s'avèrent importantes pour les applications industrielles dans la mesure où elles permettent de moduler à la demande les propriétés du matériau considéré.

La coexistence en proportions variables d'ions de valences différentes autorise la formation de larges domaines de non-stœchiométrie et rend possible l'insertion éventuelle d'impuretés étrangères au réseau d'hôte. [10]

I.5.2. Propriétés physiques :

Les éléments de transition et leurs composés présentent une température de fusion souvent très élevée ($T_F = 3\,400\text{ }^\circ\text{C}$ pour W), propriété qui les fait utiliser comme résistors de fours électriques et comme réfractaires (aciers spéciaux en aéronautique, gaines de protection). Ce sont en outre des matériaux particulièrement denses ($d = 22,7$ pour Os). Ils ont une dureté considérable (+ 9 de l'échelle de Mohs pour le carbure de tungstène).

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

La coexistence, dans divers sites cristallographiques d'une structure donnée, d'ions de transition de nature et (ou) de charges différentes provoque la création de couplages ferro- et antiferromagnétiques entre les spins. Il en résulte parfois un moment non nul, ce qui offre un grand intérêt industriel (les ferrites servent de mémoires dans les ordinateurs). La conduction s'effectue souvent dans les oxydes par sauts d'électrons.

Dans leur degré d'oxydation maximal, les ions de transition favorisent la ferroélectricité. Douées d'une permittivité électrique élevée, de telles substances servent de base à l'industrie des condensateurs électriques et des céramiques. [11]

I.5.3 Propriétés typiques :

Les métaux de transition ont les propriétés typiques des métaux:

- la bonne conductivité thermique et électrique
- la ductilité
- la brillance des métaux

La plupart des métaux de transition se couvrent d'une couche d'oxyde en raison de la réaction lente avec l'oxygène ou l'eau dans l'air. [12]

I.6. Importance physiologique :

Les métaux de transition jouent un très grand rôle pour l'organisme. Les ions des métaux de transition constituent souvent les centres réactifs des enzymes et des protéines comme par exemple l'ion Fe^{2+} dans le centre de l'hémoglobine. Ci-dessous est représenté le groupe **hémo**, la partie centrale de l'hémoglobine, qui est responsable de l'absorption de l'oxygène dans le sang. La structure centrale de l'hémoglobine est un anneau de **porphyrine**. [12]

I.7. Les propriétés atomiques et mécaniques des métaux de transition:**I.7.1. Les propriétés atomiques :****I.7.1.1 Le numéro atomique :**

Le **numéro atomique (Z)** est le terme employé en chimie et en physique pour représenter le nombre de protons du noyau d'un atome. Un atome peut être schématisé en première approche par une agglomération compacte (noyau atomique) de protons (p^+) et de neutrons (n), autour de laquelle circulent des électrons (e^-). Les protons étant les seules particules électriquement chargées du noyau, le numéro atomique indique le nombre de charges du noyau.

Dans un atome de charge électrique neutre, le nombre d'électrons est lui aussi égal au numéro atomique (Z protons de charge $+e$, plus Z électrons de charge $-e \Rightarrow$ charge totale = 0 coulomb). [2]

I.7.1.2. La masse atomique:

La notion de **masse atomique relative** (ou poids atomique) peut concerner un atome en particulier ou un élément chimique en général (auquel cas on envisage un mélange isotopique). Elle exprime sa masse en tant que multiple d'une masse élémentaire de référence qui se veut proche de celle d'un nucléon unique. En effet la masse d'un atome est proportionnelle en première approximation au nombre de ses nucléons, dit nombre de masse. La masse élémentaire de référence, appelée unité de masse atomique, est à ce jour définie comme le douzième de la masse de l'atome de carbone 12 (12 nucléons).

La masse atomique d'un élément chimique est ainsi la moyenne des masses atomiques de ses isotopes au prorata de leur présence dans la nature. [2]

I.7.1.3. Electronégativité :

L'électronégativité des éléments chimiques d'un même groupe du tableau périodique (c'est-à-dire d'une même colonne du tableau périodique) a tendance à *décroître* lorsque le numéro atomique croît, car le noyau atomique tend alors à « s'éloigner » des électrons de valence, qui sont davantage écrantés par les électrons de cœur. En revanche, l'électronégativité des éléments d'une même période du tableau périodique a tendance à *croître* avec le numéro atomique, car la charge électrique du noyau atomique (nombre de protons) augmente et interagit davantage avec les électrons de valence. Le minimum est donc à rechercher en bas à gauche du tableau (au niveau du francium) tandis que le maximum se trouve en haut à droite (au niveau du fluor). [2]

I.7.1.4. Affinité électronique :

L'**affinité électronique**, parfois notée **AE** ou **A**, est la quantité d'énergie dégagée suite à la capture d'un électron par un atome en phase gazeuse. Plus l'affinité électronique est grande plus la capture d'un électron par l'atome dégage de l'énergie et plus cette capture est stable. Une affinité électronique négative signifie au contraire qu'il faut fournir de l'énergie à l'atome pour lui attacher un électron. Cette énergie est souvent rapportée en kJ/mol dans les ouvrages de références. D'un point de vue thermodynamique, l'affinité électronique est la variation d'enthalpie, ΔH , de la réaction de capture d'un électron. Si l'élément capte l'électron et produit un dégagement d'énergie, la réaction est exothermique et ΔH est affecté d'un signe négatif.

Selon cette convention, plus la valeur d'affinité électronique est grande, plus l'élément est un bon capteur d'électrons. [2]

I.7.1.5. 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 écrantage plus important, donc plus éloignées du noyau. Cependant les métaux de transition ont la particularité de posséder des orbital «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 écrantage 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. [6]

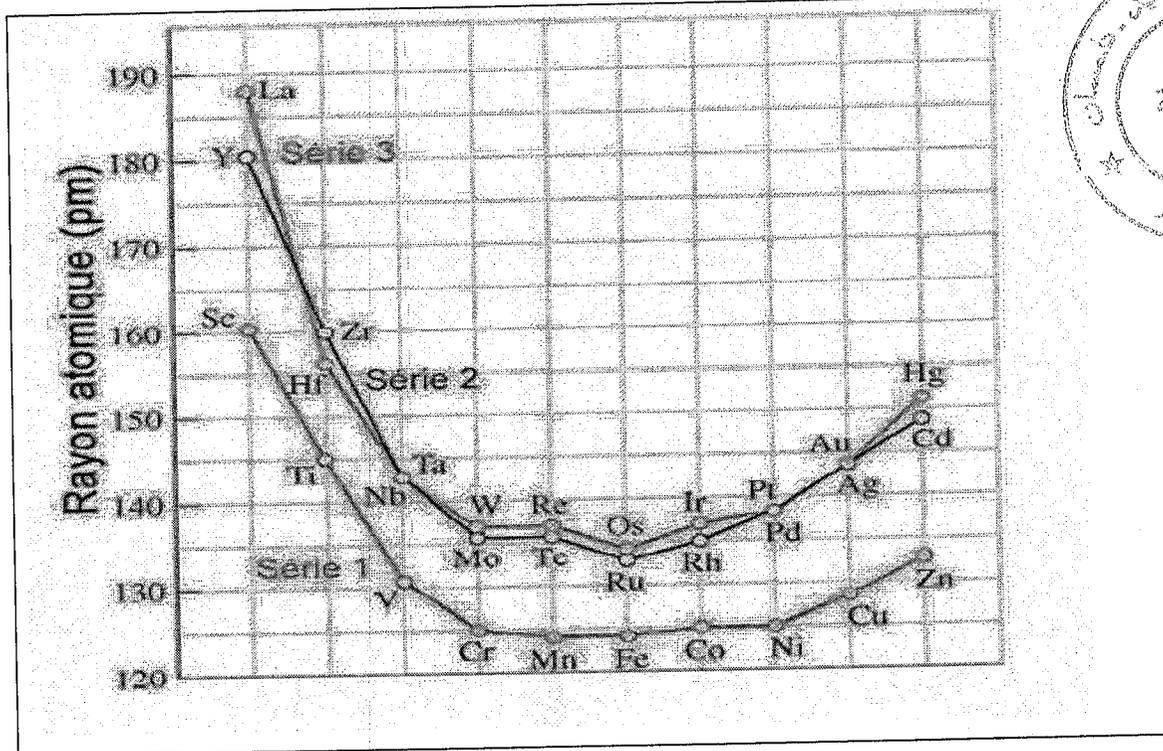


Figure. I.3. Rayons atomiques de chaque série des métaux de transition

I.7.1.6.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'écrantage 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. [6]

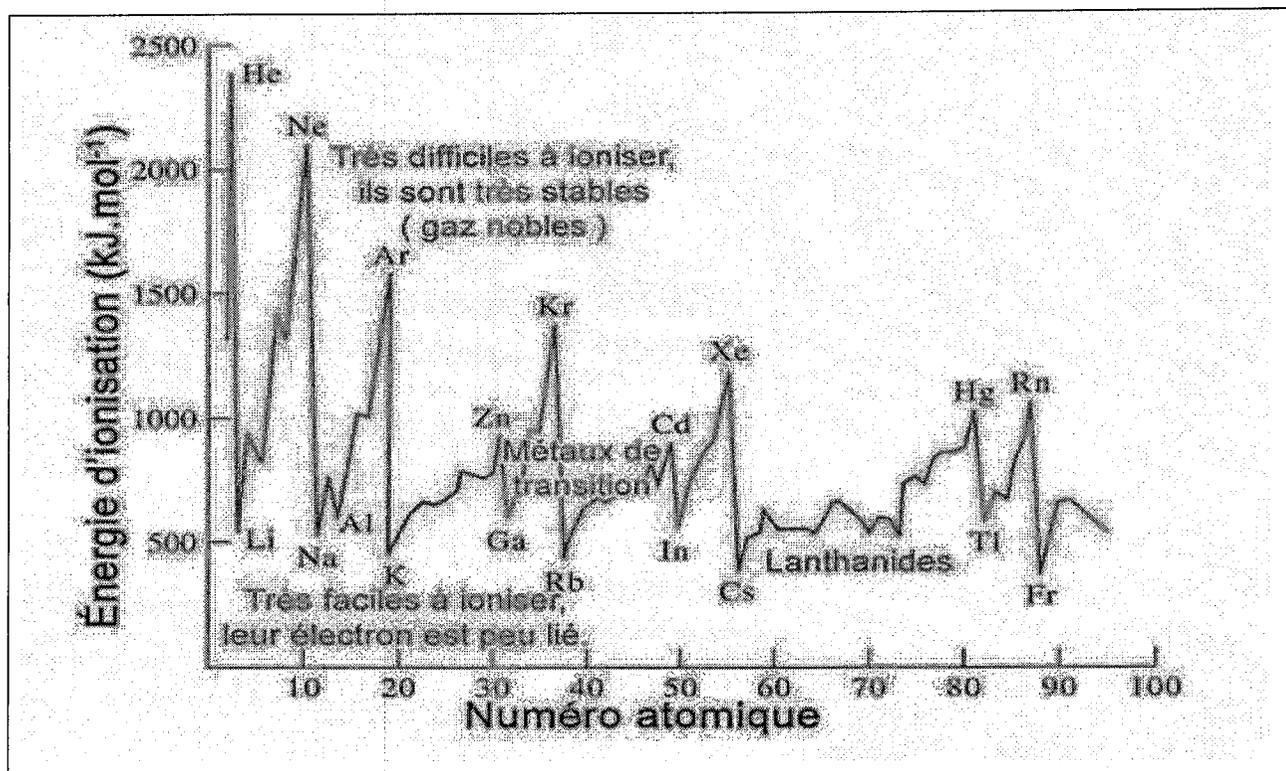


Figure .I.4. Energie d'ionisation

I.7.1.7. Température de fusion :

Les métaux de transition possèdent des températures 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. [6]

I.7.2. Les propriétés mécaniques :**I.7.2.1. Le module de compressibilité :**

Le **module d'élasticité isostatique** (*bulk modulus* en anglais) est la constante qui relie la contrainte au taux de déformation d'un matériau isotrope soumis à une compression isostatique.

Généralement noté K (B en anglais), il permet d'exprimer la relation de proportionnalité entre le premier invariant du tenseur des contraintes et le premier invariant du tenseur des déformations . [2]

I.7.2.2. Le module de cisaillement :

En résistance des matériaux, le **module de cisaillement** (*shear modulus* en anglais), aussi appelé *module de glissement*, *module de Coulomb* ou *second coefficient de Lamé*, est une grandeur physique propre à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations causées par des efforts de cisaillement.

La définition du module de cisaillement G est :

$$G \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\tau_{xy}}{\delta_{xy}} = \frac{F / A}{\Delta x / L} = \frac{FL}{A \Delta x} \quad (1.1)$$

Dans le cas de matériaux isotropes, il est relié au module d'élasticité E et au coefficient de Poisson ν par l'expression : [2]

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (1.2)$$

I.7.2.3. Le module de Young :

Le **module de Young** ou **module d'élasticité (longitudinale)** ou encore **module de traction** est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope.

Le physicien britannique Thomas Young (1773-1829) avait remarqué que le rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte (un allongement relatif) est constant, tant que cette déformation reste petite et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte. La loi d'élasticité est la loi de Hooke :

$$\sigma = E \varepsilon \quad (1.3)$$

Où :

- σ est la contrainte (en unité de pression) ;
- E est le **module de Young** (en unité de pression) ;
- ε est l'allongement relatif, ou déformation (adimensionnel).

Le module de Young est la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100 % de la longueur initiale d'un matériau (il doublerait donc de longueur), si l'on pouvait l'appliquer réellement : dans les faits, le matériau se déforme de façon permanente, ou se rompt, bien avant que cette valeur soit atteinte.

Un matériau dont le module de Young est très élevé est dit **rigide**. L'acier, l'iridium, le diamant, sont des matériaux très rigides, l'aluminium et le plomb le sont moins, les matières plastiques et organiques sont généralement peu rigides. [2]

I.8. 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 n'est élevée, plus le nombre de degrés d'oxydation et la valeur possible d'un degré d'oxydation sont élevés. [6].

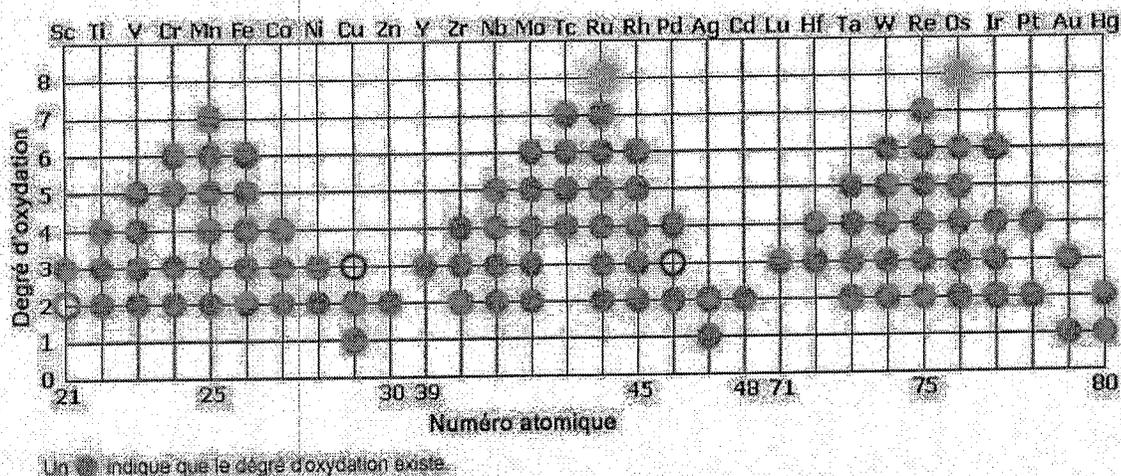


Figure .I-4. : Degré d'oxydation

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

I.9. 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.

[6].

I.10. Les métaux rares seront les véritables protagonistes de la production d'énergie renouvelable :

Le paradigme de Fukushima fera des métaux précieux (argent, platine, palladium et rhodium) et des métaux de transition rares apparentés (indium, gallium et sélénium) les véritables protagonistes de la production d'énergie renouvelable. Dans ce contexte, il convient cependant de souligner que l'appellation «métaux précieux» est en soi trompeuse, car les applications industrielles représentent la majeure partie de la demande sectorielle. Alors que le palladium, le platine et le rhodium sont utilisés avant tout dans le traitement et la neutralisation de processus de combustion thermique en raison de leurs propriétés catalytiques (catalyseurs pour agrégats de combustion fossiles), chacun de ces métaux possède des caractéristiques chimiques et physiques exploitées dans le cas des énergies renouvelables. Le platine, par exemple, sert à la fabrication de verres spéciaux, de supports de miroir et de revêtements; le palladium est utilisé dans les piles à combustible, et le rhodium sert, comme le platine, à l'affinage des revêtements et à la fabrication de miroirs. Concernant la production d'énergie à l'aide de cellules solaires, le rendement peut être modifié par le traitement des surfaces exposées, ce qui accroîtra la demande en métaux précieux en cas d'application sur une grande échelle. L'argent métal jouera aussi un rôle déterminant, car, parmi tous les éléments du système périodique, il possède la conductibilité électrique la plus élevée et, parmi tous les métaux précieux, la plus forte conductibilité thermique. [13]

I.11. Référence bibliographiques :

- [1] Métaux de transition .Gerloch M, Constable EC. *Transition metal chemistry*. Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, 2000, 211 p.
- [2] Site internet : <http://fr.wikipedia.org/>
- [3] B. Chalmers : Structure et propriété des solides, Editions Masson, 1987.
- [4] O. Kennard et Cie : Molecular structures and dimensions, interatomic distances, organic and organometallic, cristal structures, Editions N.V.A.O. Sthock's, Utrecht, 1972.
- [5] M. Van Meersche, J. Fenneaut-Dupont: Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale, 3ème Edition, Editions Peeters, 1984.
- [6] J.C.Phys.Rev, 1936, B49, 537 (1983)
- [7] C. Janot, M. Gerl, J. Grilhe, J.Caisso : Propriétés Electroniques des métaux et des alliages, Editions Masson et Cie, 1973.
- [8] C. S. Nichols: Structure and bonding in condensed matter, Editions Cambridge university press, 1995.
- [9] A. Roos, B. Milet : Précis de Métallurgie appliquée, 3ème Edition, Editions Techniques et documentation- Lavoisier, 1982.
- [10] F. Basolo, Transition Metal Chemistry, 2 vol., Amer. Chem. Soc., Washington (D.C.), 1973-1977
- [11] F. Basolo & J. L. B. Burmeister dir., *On being well-coordinated : a half-century of research on transition metal complexes*, World Scientific, New Jersey, 2003
- [12] www.kst-chemie.ch/chicd/kap4/kap48f.htm
- [13] Stephan Müller Product Management & Development Swiss & Global Asset Management : Les métaux rares seront les véritables protagonistes de la production d'énergie renouvelable : 2011

CHAPITRE I :
LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES
DES MÉTAUX DE TRANSITION

CHAPITRE II : **LE DATA MINING**

II.1. Introduction :

Le Data Mining est une discipline en vogue. Ce n'est cependant pas une mode ni une coquetterie. L'appel croissant et varié au datamining tient selon nous aux facteurs suivants :

- La gestion des données est facilitée par la puissance accrue des ordinateurs
- Les entreprises se sont accoutumées à manipuler des volumes toujours plus importants de données sous la contrainte des optimisations qu'elles doivent sans cesse accomplir pour leur survie.
- Progressivement les entreprises prennent conscience qu'au delà de l'usage courant que chacun fait de ses données, celles-ci renferment également des notions invisibles à l'œil nu.
- Bien que délicates à mettre en œuvre, les méthodes de datamining sont très efficaces pour la compréhension approfondie de l'information que recèle un ensemble de données. [1].

II.2. Différentes définitions du Data Mining :**II .2.1. Définition 1 :**

Ensemble des techniques et de méthodes du domaine des statistiques, des mathématiques et de l'informatique permettant l'extraction, à partir d'un important volume de données brutes, de connaissances originales auparavant inconnues. Il s'agit de "fouilles" visant à découvrir "de l'information cachée" que les données renferment et que l'on découvre à la recherche d'associations, de tendances, de relations ou de régularités. [1].

II .2.2. Définition 2 :

Le Data Mining, ou la fouille de données est l'ensemble des méthodes et techniques destinées à l'exploration et l'analyse de grandes bases de données informatiques, de façon automatique ou semi-automatique, en vue de détecter dans ces données des règles des associations, des tendances inconnues ou cachées, des structures particulières restituant

l'essentiel de l'information utile tout en réduisant la quantité de données permettant d'étayer les prises de décision [2].

Le Data Mining est soit descriptif, soit prédictif.

- Les techniques descriptives (ou exploratoires) visent à mettre en évidence des informations présentes mais cachées par le volume de données.
- Les techniques prédictives (ou explicatives) visent à extrapoler de nouvelles informations à partir des informations présentes (c'est le cas de scoring)

II .3. Principes du Data Mining :

Le principe du Data-Mining est d'extraire, de façon automatique et sans savoir ce que l'on cherche, des connaissances potentiellement utiles à partir d'une masse importante de données hétérogènes.

Plus qu'une théorie normalisée, le Data Mining est un processus d'extraction de connaissances comportant les étapes principales suivantes :

- Formaliser un problème que l'organisation cherche à résoudre en terme de données
- Accéder aux données idoines quelles qu'elles soient
- Préparer les données en vue des traitements et utilisations futurs
- Modéliser les données en leur appliquant des algorithmes d'analyse
- Évaluer et valider les connaissances ainsi extraites des analyses
- Déployer les analyses pour une utilisation effective

Bien sûr ce processus n'est pas linéaire, il se veut cyclique, le Datamining participant dès lors à une rationalisation avancée du stockage de l'information et des données. Autrement dit, le Datamining ne consiste pas en une succession d'études ad hoc mais doit bien permettre de capitaliser des connaissances acquises sous forme de connaissances explicites, donc de structurer les contenus nécessaires à l'ingénierie des connaissances utile. [3].

II.4. La démarche du Data Mining :

II.4.1. Comment utiliser le Data Mining ?

Le principe : une démarche (simplifiée et didactique) en 5 temps majeurs. [4].

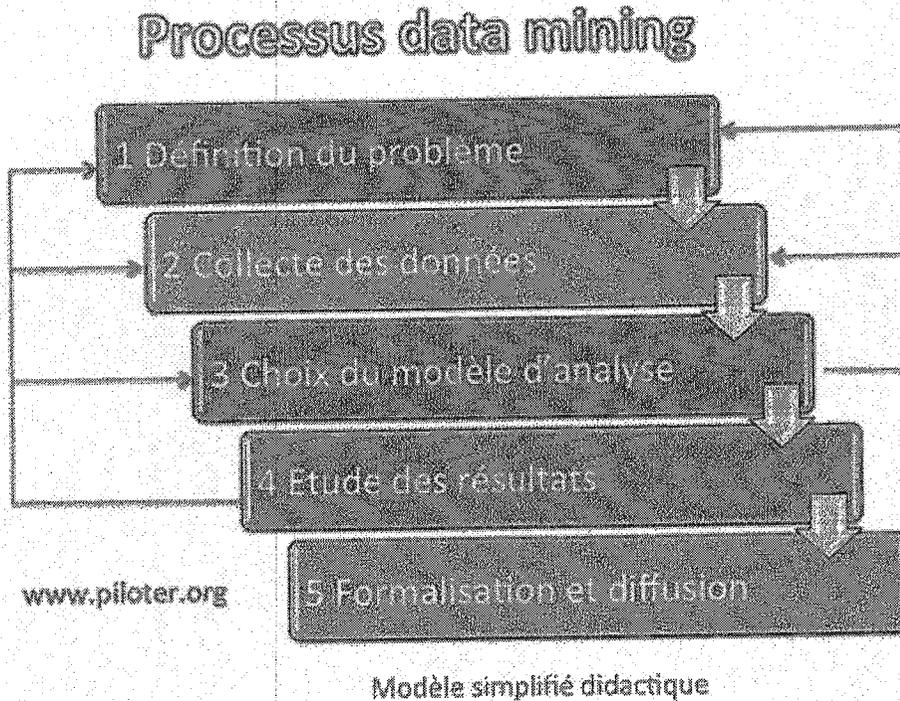


Figure II.1. Processus Data Mining

II.4.1.1. Définition du problème :

Quel est le but de l'analyse, que recherche-t-on ? Quels sont les objectifs ? Comment traduire le problème en une question pouvant servir de sujet d'enquête pour le Data Mining ? A ce sujet, se souvenir que l'on travaille à partir des données existantes, la question doit être ciblée selon les données disponibles.

II.4.1.2. Collecte des données :

Une phase absolument essentielle. On n'analyse que des données utilisables, c'est à dire "propres" et consolidées. On n'hésitera pas à extraire de l'analyse les données de qualité douteuse. Bien souvent, les données méritent d'être retravaillées. S'assurer au final que la quantité de données soit suffisante pour éviter de fausser les résultats. Cette phase de collecte nécessite le plus grand soin.

II.4.1.3. Construire le modèle d'analyse :

Ne pas hésiter à valider vos choix d'analyse sur plusieurs jeux d'essais en variant les échantillons. Une première évaluation peut nous conduire à reprendre les points 1 ou 2.

II.4.1.4. Etude des résultats :

Il est temps d'exploiter les résultats. Pour affiner l'analyse on n'hésitera pas à reprendre les points 1, 2 ou 3 si les résultats s'avéraient insatisfaisants.

II.4.1.5. Formalisation et diffusion :

Les résultats sont formalisés pour être diffusés. Ils ne seront utiles qu'une fois devenus une connaissance partagée. C'est bien là l'aboutissement de la démarche. C'est aussi là que réside la difficulté d'interprétation et de généralisation... [4].

II .5. Les tâches du data mining :

Le Data Mining est en fait un ensemble de techniques complémentaires dédiées à différentes tâches.

D'après Westphal et Blaxton [5], les tâches du Data Mining se partagent entre :

La classification, l'estimation, la segmentation et la description (**Figure II.2**).

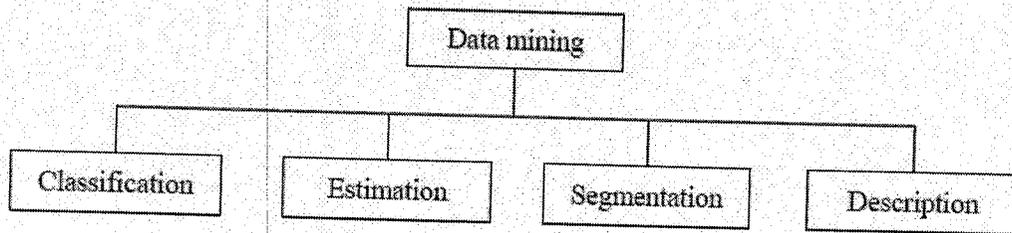


Figure II.2. Les tâches du Data Mining [5].

► Apté [6], propose une classification des algorithmes du Data Mining en trois catégories : prédiction, segmentation et recherche de modèles fréquents (Figure II.3).

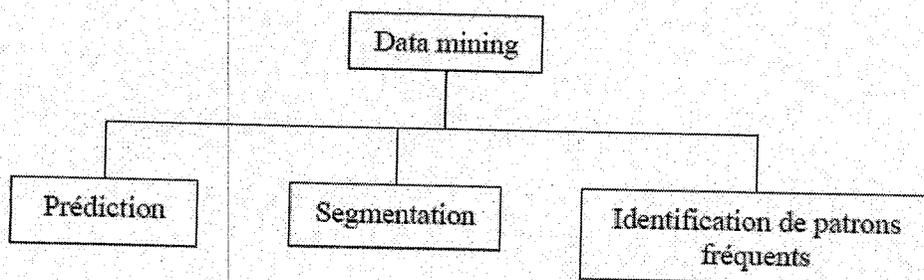


Figure II.3 : Les algorithmes du Data Mining [6]

II.6. Les techniques de datamining :

Les outils de Data Mining proposent différentes techniques à choisir en fonction de la nature des données et du type d'étude que l'on souhaite entreprendre. En effet on peut distinguer deux grandes familles :

II.6.1. Les techniques descriptives :

Ces techniques visent à **mettre en évidence des informations présentes** mais cachées par le volume des données. Elles permettent de réduire, résumer, et synthétiser un

ensemble de données dans lequel il n'y a pas de variable « cible » à prédire. Permet les méthodes disponibles, on peut citer:

- L'analyse en composantes principales ACP.
- Analyse factorielle des correspondances AFC.
- Analyse des correspondances multiples ACM.
- Méthodes de partitionnement (centres mobiles, k-means, nuées dynamiques) [7]

II.6.2. Les techniques prédictives :

Celles ci visent à **extrapoler de nouvelles informations** à partir des informations présentes, permettant ainsi de prédire de nouvelles conceptions : il y a une variable « cible » à prédire.

Voici les principales techniques disponibles :

- Arbres de décision.
- Réseaux de neurones.
- Régression linéaire simple PLS et multiple.
- Modèle linéaire général GLM, régression PLS.
- Analyse discriminante de Fisher,
- Régression logistique [7]

II.7. Comparaison entre le Data Mining et la statistique :

Cependant on s'aperçoit bien vite que les principales applications du Data Mining concernent plus la recherche de modèles que de structures comme les définit D.J.Hand « Un modèle est une représentation simplifiée des relations existant entre variables dans un but de synthèse et de prévision » [8 ,9].

Modéliser a toujours été une activité essentielle des statisticiens, et on peut se demander en effet ce qu'il y'a de nouveau avec le Data Mining.

- En quoi diffère le Data Mining d'une analyse statistique classique ?

- La réponse est qu'en Data Mining le modèle provient des données et n'est pas choisi a priori.

- Dans la pratique statistique habituelle, le modèle découle d'une théorie (économique, physique, biologique....) et le but est d'estimer et de tester les paramètres du modèle.
 - En Data Mining le modèle final vient après une exploration combinatoire d'un grand nombre de modèles [10].
- Le Data Mining ne vise pas à la connaissance scientifique mais à l'action : il est né de la préoccupation de rentabiliser les bases de données.

II.8. Le Data Mining exigerait une base de données distincte et dédiée :

À en croire les prestataires de Data Mining, il serait indispensable de disposer d'outils onéreux et dédiés (base de données, data mart ou serveur analytique) pour mettre en place cette technique. Ils invoquent pour cela la nécessité d'extraire les données sous un format propriétaire pour un traitement efficace.

Or, non seulement ces **data marts** sont coûteux à l'achat et à la maintenance, mais ils exigent que les données soient extraites pour chaque projet distinct de data mining, ce qui représente une procédure coûteuse et fortement consommatrice de temps. Heureusement, les progrès réalisés dans le domaine des bases de données n'exigent plus d'effectuer le data mining dans un data mart distinct. En réalité, pour une opération de data mining efficace, il faut pouvoir disposer d'un entrepôt de données à l'échelle de l'entreprise, ce qui, au regard du coût d'investissement total, se révèle considérablement moins cher que d'utiliser des data mart distincts. [11]

► Définition de DataMart : [12]

Un **DataMart** (littéralement en anglais magasin de données) est un sous-ensemble d'un DataWarehouse destiné à fournir des données aux utilisateurs, et souvent spécialisé vers un groupe ou un type d'affaire.

Techniquement, c'est une base de données relationnelle utilisée en informatique décisionnelle et exploitée en entreprise pour restituer des informations ciblées sur un métier spécifique, constituant pour ce dernier un ensemble d'indicateurs utilisés pour le pilotage de l'activité et l'aide à la décision.

II.9. Difficultés du datamining :

Les questions soumises au datamining sont souvent complexes, corrélativement d'ailleurs à la valeur ajoutée que l'on attend des réponses, elles nécessitent un œil expérimenté. Les outils nécessitent également une bonne dose de connaissances théoriques et un peu de courage pour s'approprier leurs documentations. Le contraire ne pourrait que relever du miracle : comment imaginer détecter sans effort des informations cachées, généralement noyées dans du bruit, qui défient l'instinct, et dont l'exactitude ne se révèle que globalement ?

Le datamining offre cependant une apparence trompeuse. En effet, quelle que soit la méthode, quiconque manipule des données obtiendra toujours un résultat. C'est encourageant, et cela semble facile. Mais au delà d'une large variété de réponses raisonnables existent un nombre encore plus important de réponses fantaisistes (inadéquation entre les données, les objectifs, la méthode et les divers paramètres). Ces mirages sont monnaie courante, ils consistent simplement à faire apparaître des choses qui n'existent pas au lieu de choses qui sont cachées.

Il est donc nécessaire d'élaguer ces mauvaises réponses pour choisir en bout de course, parmi les résultats raisonnables, ceux qui correspondent le mieux aux objectifs. Si l'on ne retenait qu'une seule recommandation, ce serait celle de ne jamais s'arrêter au premier résultat. Il faut calculer, recalculer, comparer, interpréter, affiner... [1].

II.10. Conclusion :

Le Data Mining est une méthodologie qui automatise la synthèse de connaissances à partir de gros volumes de données. L'essor de cette technologie est le résultat d'un accroissement dramatique de l'information numérique qui, de part son abondance, est sous-exploitée sans outil et expertise adéquats. Cette technologie repose sur une diversité de techniques (intelligence artificielle, statistiques, théorie de l'information, génie logiciel, bases de données, ...) qui requièrent des compétences variées et de haut niveau. [13]

II.11. Référence bibliographiques :

- [1] site internet : http://www.ultra-fluide.com/ressources/data_mining/presentation.htm
- [2] site internet : <http://www.eaa.egss.ulg.ac.be/seminaire/docs/Sem03.12.12~mackPDF>
- [3] site internet : www.informatique-lille.com/uploads/documents/.../8-Data-Mining.pdf
- [4] Piloter la performance Le portail francophone du management de la performance
www.piloter.org
- [5] C. Wesphal, T. Blaxton, " Data Mining Solutions ", John Wiley, New York, 1998.
- [6] C. Apté, " Data Mining: An Industrial Research Perspective ", IEEE Computational
- [7] Stéphane Tufféry - Data Mining - <http://data.mining.free.fr>.
- [8] Hand.D.J., " Why Data Mining is more than statistics write large ", Bulletin of the International Statistical Institute, 52nd Session .Helsinki, Vol. 1. (1999)433-436.
<http://www.stat.fi/isi99/index.html>
- [9] Hand.D.J., " Methodological issues in Data Mining ", Compstat 2000 : Proceedings in Computational Statistics .ed. J.G. Bethlehem and P.G.M.vau der Heijden, Physica-Verlag, (2000)77-85.
- [10] Saporta G. (2000), " Data Mining and Official Statistics ".Quinta Conferenza Nazionale di Statistica , ISTAT , Roma.
- [11] Michel Bruley , " L'information professionnelle des décideurs "
[www.guideinformatique.com/avis_expert-cinq_mythes_sur_le_data ...](http://www.guideinformatique.com/avis_expert-cinq_mythes_sur_le_data_...)
- [12] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Datamart>
- [13] Le Data Mining, René Lefébure et Gilles Venturi, Editions Eyrolles,Mars 2001, ISBN: 2-212-09176-1.

CHAPITRE III :
L'ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES
(ACP)

III.1 Introduction :

L'Analyse en Composantes principales (ACP) fait partie du groupe des méthodes descriptives multidimensionnelles appelées méthodes factorielles. Ces méthodes qui sont apparues au début des années 30 ont été surtout développées en France dans les années 60, en particulier par Jean-Paul Benzécri qui a beaucoup exploité les aspects géométriques et les représentations graphiques. Dans la mesure où ce sont des méthodes descriptives, elles ne s'appuient pas sur un modèle probabiliste, mais elles dépendent d'un modèle géométrique.

L'ACP propose, à partir d'un tableau rectangulaire de données comportant les valeurs de p variables quantitatives pour n unités (appelées aussi individus), des représentations géométriques de ces unités et de ces variables. Ces données peuvent être issues d'une procédure d'échantillonnage ou bien de l'observation d'une population toute entière. Les représentations des unités permettent de voir s'il existe une structure, non connue a priori, sur cet ensemble d'unités. De façon analogue, les représentations des variables permettent d'étudier les structures de liaisons linéaires sur l'ensemble des variables considérées. Ainsi, on cherchera si l'on peut distinguer des groupes dans l'ensemble des unités en regardant quelles sont les unités qui se ressemblent, celles qui se distinguent des autres, etc. Pour les variables, on cherchera quelles sont celles qui sont très corrélées entre elles, celles qui, au contraire ne sont pas corrélées aux autres, etc.

L'ACP servira à mieux connaître les données sur lesquelles on travaille, à détecter éventuellement des valeurs suspectes, et aidera à formuler des hypothèses qu'il faudra étudier à l'aide de modèles et d'études statistiques différentielles [1].

III.2.L'analyse de données :

Aujourd'hui, l'analyse de données est couramment utilisée dans un bon nombre d'activités et de disciplines de base comme : la physique, la chimie,...etc. [2, 3], et qui utilisent des « faits numériques » qu'on appelle **données**.

Avant toute analyse statistique, il est indispensable de consacrer du temps à examiner les données et d'en faire un tableau facilement exploitable.



La statistique classique s'est axée sur l'étude d'un nombre restreint de paramètres mesurés sur un petit ensemble d'individus. Elle a développé les notions d'estimations et de tests fondés sur des hypothèses probabilistes très restrictives. Les méthodes d'analyse de données permettent une étude globale des individus et des variables en utilisant généralement des représentations graphiques suggestives. Les données peuvent être analysées selon plusieurs points de vue.

La recherche des ressemblances ou des différences entre individus peut être un objet de l'analyse. En utilisant des méthodes factorielles comme l'Analyse en Composantes Principales, il est possible de représenter les proximités entre individus sur un même graphique [4].

III.3. La nature des données :

III.3.1. Définition des variables :

Les variables correspondent aux intitulés des colonnes du tableau de données, elles sont également appelées paramètres ou caractères ; elles forment un espace dans lequel chaque individu est représenté par un point. Les coordonnées des points sont égales aux valeurs respectives des variables. [5]

III.3.2. Définition des individus :

L'individu est l'entité de base sur laquelle l'observateur réalise un certain nombre de mesures. Il est parfois appelé critère. Chaque individu est défini à partir de plusieurs **variables** quantitatives et/ou qualitatives.

- Une variable est quantitative lorsqu'elle prend ses valeurs sur une échelle numérique, plus précisément lorsque l'ensemble des valeurs qu'elle prend sur les individus est inclus dans l'ensemble des nombres réels et que l'on peut effectuer sur cette variable des opérations algébriques habituelles : additions, multiplications ...etc.
- Une variable est qualitative lorsqu'elle prend des modalités non numériques : appréciations, couleurs, descriptions, ... etc.

III.3.3. Centrage et réduction des données :

Pour obtenir des données centrées, il faut remplacer x_{ij} par $(x_{ij} - \overline{x_j})$ où $\overline{x_j}$ représente la moyenne arithmétique des valeurs prises par la variable x_j .

- Pour obtenir des données centrées réduites notées, on divise par l'écart type des valeurs prises par la variable x_j .

Ce qui donne :

$$x_{ij} = \frac{x_{ij} - \overline{x_j}}{\sigma(x_j)} \quad (3.1)$$

III.3.4. Les paramètres de dispersion :

Les paramètres de dispersion sont des nombres qui mesurent la dispersion (ou la répartition) des individus autour d'un paramètre de position (par exemple moyenne arithmétique). Ils s'expriment dans la même unité que les données et permettent de comparer des séries de même nature. [6,7]

III.3.4.a. Caractéristique de la tendance centrale :

Pour chacune des valeurs x_{ij} , on définit la **moyenne arithmétique** des valeurs observées ou mesurées à partir de la formule :

$$\overline{x_j} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij} \quad (3.2)$$

III.3.4.b. Caractéristique de la dispersion :

La notion de dispersion complète les informations sur la tendance centrale .Il arrive que l'on traduise la dispersion des données à partir de l'étendue :

$$Etendue = x_{ij \max} - x_{ij \min} \quad (3.3)$$

III.3.4.c. La variance :

La variance est un indicateur de dispersion reflétant l'importance des fluctuations des valeurs prise par une variable x_j de la série autour de leur moyenne arithmétique. Elle s'écrit :

$$Var(x_j) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \overline{x_j})^2 \quad (3.4)$$

- Pour les données centrées réduites, la variance de chaque variable est égale à 1.

III.3.4.d. L'écart type :

Le calcul de l'étendue ne prend en compte que deux valeurs observées ; de plus il s'agit des valeurs extrêmes. On préfère caractériser la dispersion à partir de l'écart type expérimental $\sigma(x_j)$:

$$\sigma(x_j) = \sqrt{Var(x_j)} \quad (3.5)$$

III.4. Qu'est-ce qu'une base de données ?

Une base de données (son abréviation en Français est BD, en anglais DB, *database*) est une entité dans laquelle il est possible de stocker des données de façon structurée et avec le moins de redondance possible. Ces données doivent pouvoir être utilisées par des programmes, et par des utilisateurs différents [8].

Ces bases de données sont généralement construites dans le but soit d'archiver les informations relatives à un domaine particulier, soit d'apporter une réponse à un problème précis, à l'image des réponses issues de sondages.

III.5.L'Analyse en Composantes Principales (ACP) :

III.5.1. Définition :

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est une méthode d'analyse de données. Elle cherche à synthétiser l'information contenue dans un tableau croisant des individus et des variables quantitatives. Produire un résumé d'information au sens de l'ACP c'est établir une similarité entre les individus, chercher des groupes d'individus homogènes, mettre en évidence une typologie d'individus.

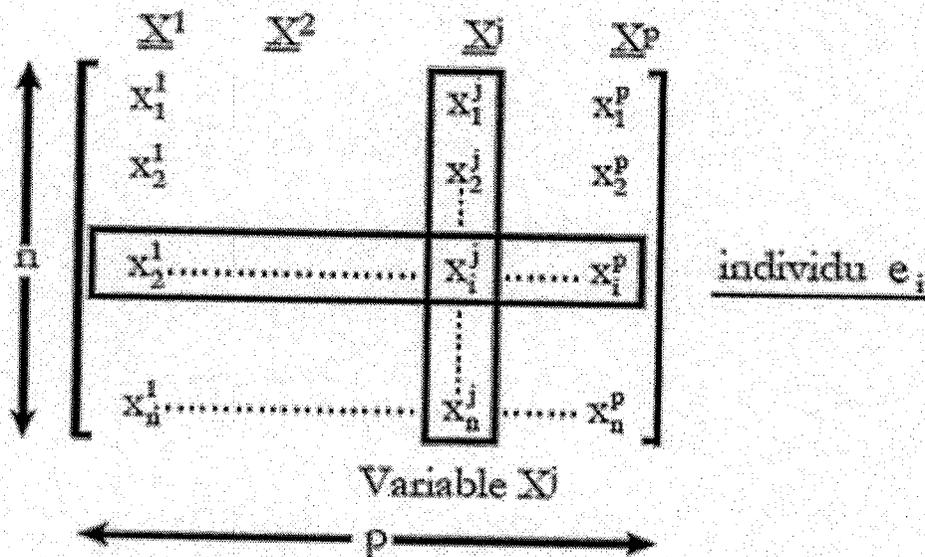
Quant aux variables c'est mettre en évidence des liens de liaisons entre elles, moyennant des variables synthétiques et mettre en évidence une typologie de variables. L'ACP cherche d'une façon générale à établir des liaisons entre ces deux typologies. [9].

III.5.2.Principe de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) :

L'ACP consiste à remplacer une famille de variables par de nouvelles variables de variance maximale, non corrélées deux à deux et qui sont des combinaisons linéaires des variables d'origine. Ces nouvelles variables, appelées *composantes principales*, définissent des plans factoriels qui servent de base à une représentation graphique plane des variables initiales. L'interprétation des résultats se restreint généralement aux deux premiers plans factoriels, sous réserve que ceux-ci expliquent la majeure partie de la variance du nuage des variables initiales. [10].

III.5.2.1 Matrice des données : n objets (ou individus), p descripteurs (ou variables) :

On applique usuellement une ACP sur un ensemble de p variables aléatoires X_1, \dots, X_p connues à partir d'un échantillon de n réalisations conjointes de ces variables. Cet échantillon de ces p variables aléatoires peut être structuré dans une matrice M à n lignes et p colonnes.



Pour avoir une image de l'ensemble des unités, on se place dans un espace affine en choisissant comme origine un vecteur particulier de \mathbf{R}^p , par exemple le vecteur dont toutes les coordonnées sont nulles. Alors, chaque unité sera représentée par un point dans cet espace.

L'ensemble des points qui représentent les unités est appelé traditionnellement "nuage des individus".

En faisant de même dans \mathbf{R}^n , chaque variable pourra être représentée par un point de l'espace affine correspondant. L'ensemble des points qui représentent les variables est appelé "nuage des variables".

On constate, que ces espaces étant de dimension supérieure en général à 2 et même 3, on ne peut visualiser ces représentations. L'idée générale des méthodes factorielles est de trouver un système d'axes et de plans tels que les projections de ces nuages de points sur ces axes et ces plans permettent de reconstituer les positions des points les uns par rapport aux autres, c'est-à-dire avoir des images les moins déformées possible.

Du point de vue géométrique l'ACP consiste à effectuer une certaine rotation du repère des variables autour de leurs valeurs moyennes. Cette rotation transforme les n variables corrélées en p variables non corrélées. Notons que ce sont justement ces variables transformées que l'on a nommé les composantes principales [11].

III.5.2.2. Le processus de l'Analyse en Composantes Principales : [12]

Le processus d'Analyse en Composantes Principales consiste dans un premier temps à calculer la matrice de covariance R entre les p vecteurs initiaux. Le terme général de la matrice de covariance R s'écrit sous la forme :

$$R_{ij} = \sum_k^p (r_{ik} - \bar{r}_k)(r_{jk} - \bar{r}_k) \quad (3.6)$$

r_{ik} : Le coefficient de corrélation entre le vecteur i et le vecteur k

\bar{r}_k : La moyenne des coefficients r_{ik} ; $\forall i$.

La matrice de covariance R est alors diagonalisée :

$$R = VUV^t \quad (3.7)$$

V : Une matrice contenant les vecteurs propres \vec{v}_i de R , c'est-à-dire les coordonnées des p nouveaux axes.

Ces vecteurs propres représentent les nouvelles composantes

U : Une matrice diagonale contenant les valeurs propres λ_i de R , c'est-à-dire la variance des p nouvelles composantes. Les valeurs propres sont rangées par ordre décroissant.

- Enfin, les valeurs propres λ_i peuvent être normalisées pour obtenir les pourcentages de concentration δ_i de l'information dans chaque nouvelle composante :

$$\delta_i = \frac{\lambda_i}{\sum_k \lambda_k} \times 100 \quad (3.8)$$

- La nature de l'information contenue dans chaque composante principale peut être connue en calculant la matrice de corrélation variables-composantes G .

Les éléments G_{ij} de la matrice G représentent les coefficients de corrélation entre les composantes initiales et les nouvelles composantes et se calculent à partir de :

$$G_{ij} = \sqrt{\lambda_i \lambda_j} v_j \quad (3.9)$$

Le processus de réduction de la dimension consiste à conserver les k ($k < p$) premières nouvelles composantes, qui seront alors appelées composantes principales. Aucune règle générale n'existe quant au choix du nombre k de composantes principales. La valeur k peut être déterminée par l'étude des valeurs propres ou par l'étude visuelle des images :

- Kaiser (1958) suggère de conserver les k premières composantes ayant une valeur propre supérieure à 1.

III.5.2.3. Construction des axes principaux, démarche géométrique :

Les droites et les plans issus d'une A.C.P. ne sont pas réalisés avec les variables initiales mais avec des « indices synthétiques » obtenus à partir de « combinaisons linéaires » des variables initiales. Parmi tous les indices possibles, l'A.C.P. recherche d'abord celui qui permet de voir au mieux les individus c'est-à-dire celui pour lequel la variance des individus est maximale : cet indice est appelé 1^{ère} composante principale portée par le 1^{er} axe principal appelé axe 1 ou PC1 (Principal Component 1). Une certaine proportion de la variation totale des individus est expliquée par cette composante principale.

Ensuite une deuxième composante principale est recherchée, la variance (PC2) doit être, à son tour, la plus grande possible. Ainsi, cette deuxième composante principale fournit la plus grande information possible complémentaire à la première.

Le processus se déroule jusqu'à l'obtention de la $p^{\text{ième}}$ et dernière composante principale, les parts d'informations expliquées par chacune d'elles devenant de plus en plus faibles (avec p variables, on obtient p composantes principales).

- L'intersection de tous les axes principaux se situe au centre de gravité du nuage de points.

En conclusion : La phase essentielle de l'A.C.P. consiste à transformer ces p variables quantitatives initiales, toutes plus ou moins corrélées entre elles, en p nouvelles variables quantitatives, non corrélées, appelées composantes principales [13].

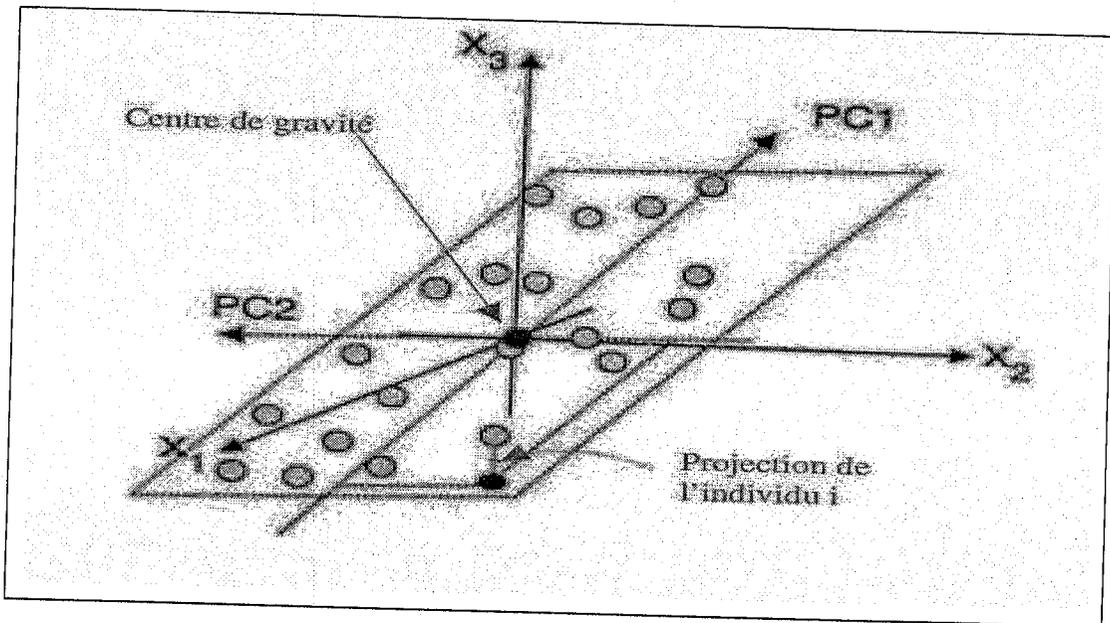


Figure III.1. Projection des individus dans le plan principal [13].

La Figure III.1, illustre la projection des individus dans le plan principal formé par les deux premières composantes principales PC1 et PC2. Dans ce cas, nous avons une projection en 3 dimensions (repère X_1, X_2, X_3) au lieu de p dimensions, qui est impossible à représenter.

III.5.2.4. Calcul matriciel :

Pour obtenir les composantes principales de façon analytique, on procède en deux étapes :

- 1- Elaboration de la matrice des corrélations.
- 2- Faire une diagonalisation, qui permet d'obtenir une matrice de vecteurs propres, qui contient les coefficients des combinaisons linéaires des p variables actives et la matrice « diagonale » de valeurs propres [14].

- Les valeurs propres qui représentent les variances des individus sur les axes principaux correspondants.
- Les vecteurs propres permettent le calcul des composantes principales et donc le calcul des coordonnées des variables et des individus sur les nouveaux axes principaux.

III.6. Combien de facteurs retenir ?

Trois règles sont applicables :

- **1ere règle** : la règle de Kaiser qui veut qu'on ne retienne que les facteurs aux valeurs propres supérieures à 1.
- **2eme règle** : on choisit le nombre d'axe en fonction de la restitution minimale d'information que l'on souhaite. Par exemple, on veut que le modèle restitue au moins 80% de l'information.
- **3eme méthode** : le « Scree-test » ou test du coude. On observe le graphique des valeurs propres et on ne retient que les valeurs qui se trouvent à gauche du point d'inflexion.

Graphiquement, on part des composants qui apportent le moins d'information (qui se trouvent à droite), on relie par une droite les points presque alignés et on ne retient que les axes qui sont au dessus de cette ligne [15].

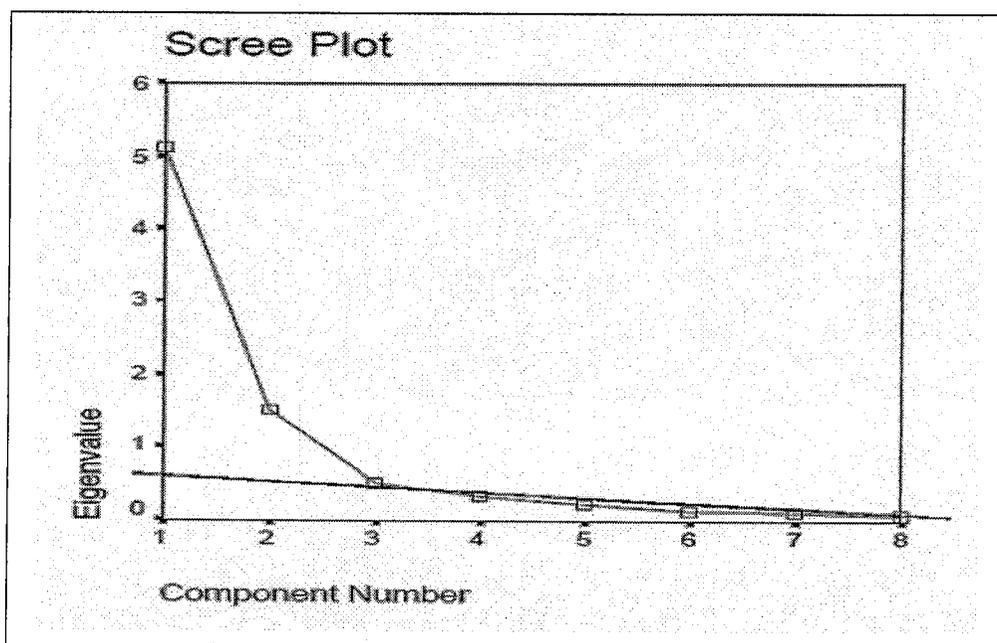


Figure III.2. : Le graphique des valeurs propres [15].

III.7.Pratique de l'analyse en composantes principales :

L'analyse en composantes principales est une méthode statistique qui nécessite :

- Une bonne connaissance des données analysées ;
- Une bonne connaissance de la méthode statistique ;
- Un esprit critique développé et de la prudence dans les interprétations ;
- Une aptitude à rédiger de façon claire.

On procède tout d'abord par :

- Une réflexion sur les données étudiées en fonction de la question posée : ces données permettent-elles de répondre à cette question ?
- Un examen rapide des données par les méthodes statistiques élémentaires ;

Avant de procéder à l'analyse en composantes principales, on réfléchit sur :

- Le choix de la distance entre les individus : quelles sont les variables dont il faut tenir compte ?

On effectue ensuite l'ACP : le logiciel donne les résultats numériques et graphiques.

- L'étude des valeurs propres permet de sélectionner les axes a priori interprétables ;
- Le cercle de corrélation donne une interprétation aux axes ;
- On forme des groupes homogènes en expliquant les points communs ;
- On explique les propriétés structurelles des données. [16].

III.8.Conclusion :

L'ACP est une méthode exploratoire qui utilise des concepts de l'algèbre linéaire et de la géométrie et permet de résoudre en partie cette problématique.

L'outil informatique met à la disposition du chercheur une gamme de logiciels permettant de traduire en termes de procédures toute la démarche théorique de l'ACP:

- centrage et réduction des données brutes ;
- bilan des liaisons entre les variables ;
- mise en évidence de variables synthétiques ;
- représentation plane (ou sur un sous-espace de faible dimension) optimale des individus.

[9]

Comment faire une analyse en composantes principale (ACP) ?

- 1- Réduire et centrer les données
- 2- Calculer la matrice des corrélations
- 3- En extraire les valeurs et les vecteurs propres
- 4- Reconstruire les nouvelles variables
- 5- Choisir k le nombre de facteurs significatifs k

III.9. Référence bibliographiques :

- [1] : C. Duby, S. Robin, Analyse en Composantes Principales, 2006
- [2]: C.Spearman, "General intelligence objectively determined and measured", American Journal of Psychology, (1904), vol.28, 129-149.
- [3]: K. Pearson, "On Lines and Planes of Closest Fit to System of Points in Space", Philos. Mag., (1901), n° 11,559-572.
- [4]:M. Volle, " Analyse des données ", Collection « économie et statistiques avancées », Ed, Economica. (1993).
- [5]: J-M Bouroche, G.Saporta, " L'analyse des données ", Ed .Que sait- je ? , (2002), 3-4.
- [6] : P.Casin, " Analyse des données et des panels de données ", Ed. DeBoeck, Université perspectives marketing, (1999).
- [7] : G. Chauvat, J-Preau, Statistiques descriptives, Ed Armand colin Editeur, (2002).
- [8] : Site internet : <http://www.commentcamarche.net/>.
- [9] : A. Kaouani et al. Radisma, numéro 2, 2007 .
- [10] : INERIS DRC-03-45597-LRI-LMa -LCSQA-n°140_v11/2.Principe de l'analyse en composantes principales.
- [11]: Lindsey Smith, " *A tutorial on Principal Component Analysis*», (2002).
- [12]: Kaiser H. "The Varimax Criterion for Analytic Rotation in Factor Analysis", Psychometrika 23, (1958). 187-200.
- [13] : G.Phillippeau, " Comment interpréter les résultats d'une analyse en composantes principales ? ", Collection STAT-ITCF-Ed. (1992).
- [14] : R.Rodriguez Herrera, D.Salles.Le Gac, " Initiation à l'analyse factorielle des données ", Ellipse, (2002).
- [15] : Site internet : <http://www.lemoal.org/spss/>.
- [16] : Maryse Raffestin – octobre 2005 : Pratiquer une analyse en composantes principales.

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons, les résultats obtenus en utilisant l'Analyse en composantes principales (ACP) appliquées sur une base de données constituée de 15 éléments du tableau périodique afin d'étudier les propriétés atomiques tel que {masse atomique m , électronégativité x , rayon atomique r , volume atomique v , affinité électronique EA , potentiel d'ionisation I } et les propriétés mécaniques {le module de compressibilité B , Le module de cisaillement G ,le module de Young E ,les constantes d'élasticité(C_{11} , C_{12} , C_{44})}.

Cette base de données comprend comme variables les propriétés atomiques :(Z , m , x , r , v , EA , I) et les propriétés mécaniques (B , G , E , C_{11} , C_{12} , C_{44}) [1].

Les calculs avec la technique d'Analyse en composantes principales (ACP) ont été réalisés en utilisant le logiciel XLSTAT version 2012.

IV.2. Description du Logiciel :

XLSTAT est un outil complet d'analyse de données et de statistique dont la particularité est d'être parfaitement intégré à Excel, il permet d'utiliser les techniques les plus modernes et les plus performantes d'analyse de données de statistique et de modélisation, telles que : l'Analyse en composantes principales (ACP) et la régression (PLS),...etc.

- XLSTAT utilise Microsoft Excel comme une interface de récupération des données et d'affichage des résultats.

Cependant, tous les calculs mathématiques sont réalisés en dehors d'Excel.

XLSTAT est un logiciel mathématiquement très fiable et très stable, il y'a plus de 20000 ingénieurs, et de statisticiens, et de professeurs, et d'étudiants, et de chercheurs ou consultants qui utilisent XLSTAT dans plus de 100 pays [2].

IV.3. La base de données :

| Atome | Structure cristalline | Z | m (amu) | X (ev) | r (Å) | V (Å ³ /atom) | EA (ev) | I (ev) | B (GPa) | G (GPa) | E (GPa) | B/G | C11 (GPa) | C12 (GPa) | C44 (GPa) | C12-C44 (GPa) |
|-------|-----------------------|----|---------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-----------------|------------------|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Sc | hcp | 21 | 44,95 ^d | 1,36 ^c | 1,6 ^c | 24,47 ^b | 0,19 ^c | 6,56 ^c | 54,9 ^b | 29 ^a | 74 ^a | 1,89 | 104,8 ^b | 37,7 ^b | 31,6 ^b | 6,1 ^b |
| Ti | hcp | 22 | 47,87 ^d | 1,54 ^c | 1,4 ^c | 17,29 ^b | 0,08 ^c | 6,83 ^c | 107,3 ^b | 44 ^a | 116 ^a | 2,44 | 174,8 ^b | 87,5 ^b | 40,9 ^b | 46,6 ^b |
| V | bcc | 23 | 50,94 ^d | 1,63 ^c | 1,35 ^c | 13,45 ^b | 0,53 ^c | 6,75 ^c | 182,9 ^b | 47 ^a | 128 ^a | 3,89 | 272,0 ^b | 144,8 ^b | 17,6 ^b | 127,2 ^b |
| Fe | bcc | 26 | 55,84 ^d | 1,83 ^c | 1,4 ^c | 11,35 ^b | 0,15 ^c | 7,9 ^c | 189,3 ^b | 82 ^a | 211 ^a | 2,31 | 279,2 ^b | 148,8 ^b | 93,0 ^b | 55,8 ^b |
| Co | hcp | 27 | 58,93 ^d | 1,88 ^c | 1,35 ^c | 10,85 ^b | 0,66 ^c | 7,88 ^c | 212,5 ^b | 75 ^a | 209 ^a | 2,87 | 363,4 ^b | 168,2 ^b | 91,3 ^b | 76,9 ^b |
| Ni | fcc | 28 | 58,69 ^d | 1,91 ^c | 1,35 ^c | 10,92 ^b | 1,16 ^c | 7,64 ^c | 195,6 ^b | 76 ^a | 200 ^a | 2,57 | 275,5 ^b | 160,1 ^b | 126,3 ^b | 33,8 ^b |
| Cu | fcc | 29 | 63,55 ^d | 1,9 ^c | 1,35 ^c | 12,02 ^b | 1,24 ^c | 7,73 ^c | 137,5 ^b | 48 ^a | 130 ^a | 2,86 | 174,8 ^b | 122,8 ^b | 76,3 ^b | 46,5 ^b |
| Zn | hcp | 30 | 65,39 ^d | 1,65 ^c | 1,35 ^c | 15,39 ^b | 0 ^a | 9,39 ^c | 51,8 ^b | 43 ^a | 108 ^a | 1,20 | 159,5 ^b | 56,0 ^b | 23,2 ^b | 32,8 ^b |
| Y | hcp | 39 | 88,90 ^d | 1,22 ^c | 1,8 ^c | 32,67 ^b | 0,31 ^c | 6,22 ^c | 40,8 ^b | 26 ^a | 64 ^a | 1,57 | 78,0 ^b | 24,8 ^b | 26,4 ^b | -1,6 ^b |
| Zr | hcp | 40 | 91,22 ^d | 1,33 ^c | 1,55 ^c | 23,44 ^b | 0,43 ^c | 6,63 ^c | 95,3 ^b | 33 ^a | 68 ^a | 2,89 | 145,3 ^b | 67,3 ^b | 24,3 ^b | 43 ^b |
| Nb | bcc | 41 | 92,91 ^d | 1,6 ^c | 1,45 ^c | 18,34 ^b | 0,92 ^c | 6,76 ^c | 172,3 ^b | 38 ^a | 105 ^a | 4,53 | 145,3 ^b | 67,3 ^b | 24,3 ^b | 43 ^b |
| Pd | fcc | 46 | 106,42 ^d | 2,2 ^c | 1,4 ^c | 15,52 ^b | 0,56 ^c | 8,34 ^c | 163,7 ^b | 44 ^a | 121 ^a | 3,72 | 198,0 ^b | 155,7 ^b | 69,7 ^b | 86 ^b |
| Ag | fcc | 47 | 107,87 ^d | 1,93 ^c | 1,6 ^c | 17,98 ^b | 1,3 ^c | 7,58 ^c | 91,3 ^b | 30 ^a | 83 ^a | 3,04 | 115,9 ^b | 85,1 ^b | 42,1 ^b | 43 ^b |
| Pt | fcc | 78 | 195,08 ^d | 2,2 ^c | 1,35 ^c | 15,83 ^b | 2,13 ^c | 8,96 ^c | 243,4 ^b | 61 ^a | 168 ^a | 3,99 | 296,4 ^b | 225,6 ^b | 50,7 ^b | 174,9 ^b |
| Au | fcc | 79 | 196,97 ^d | 2,4 ^c | 1,35 ^c | 18,19 ^b | 2,31 ^c | 9,23 ^c | 137,6 ^b | 27 ^a | 78 ^a | 5,09 | 159,1 ^b | 136,7 ^b | 27,6 ^b | 109,1 ^b |

^a Ref [3], ^b Ref [4], ^c Ref [5], ^d Ref [6], ^e Ref [7], ^f Ref [8], ^g Ref [9], ^h Ref [10].

Tableau. IV.1. : Les propriétés atomiques et mécaniques : Le numéro atomique Z, la masse atomique m (amu), l'électronégativité X (ev), le rayon atomique r (Å), le volume atomique V (Å³/atom), l'affinité électronique EA(ev), le potentiel d'ionisation I (ev), le module de compressibilité B (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (GPa), les constantes d'élasticité C₁₁, C₁₂, C₄₄ (GPa), la pression de Cauchy C₁₂- C₄₄ (GPa).

IV.4. Techniques de calculs :

IV.4.1. L'analyse en composantes principales (ACP) :

L'analyse en composantes principales (ACP), nous donne comme résultats :
 La matrice de corrélation, le graphe des observations, le cercle de corrélation et le graphe des variables.

IV.4.1.1. Matrice de corrélation :

| Variables | Z | m | z | r | V | EA | I | B | G | E | B/G | C11 | C12 | C44 | C12-C44 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Z | 1 | 0,999 | 0,630 | -0,070 | 0,135 | 0,824 | 0,542 | 0,236 | -0,242 | -0,191 | 0,639 | -0,046 | 0,365 | -0,210 | 0,592 |
| m | 0,999 | 1 | 0,630 | -0,082 | 0,132 | 0,825 | 0,542 | 0,243 | -0,240 | -0,187 | 0,643 | -0,034 | 0,375 | -0,220 | 0,612 |
| z | 0,630 | 0,630 | 1 | -0,630 | -0,594 | 0,740 | 0,793 | 0,600 | 0,301 | 0,382 | 0,612 | 0,438 | 0,772 | 0,388 | 0,667 |
| r | -0,070 | -0,082 | -0,630 | 1 | 0,889 | -0,288 | -0,621 | -0,672 | -0,579 | -0,618 | -0,387 | -0,697 | -0,710 | -0,382 | -0,594 |
| V | 0,135 | 0,132 | -0,594 | 0,889 | 1 | -0,188 | -0,497 | -0,708 | -0,752 | -0,787 | -0,237 | -0,768 | -0,719 | -0,625 | -0,434 |
| EA | 0,824 | 0,825 | 0,740 | -0,288 | -0,188 | 1 | 0,479 | 0,453 | -0,024 | 0,052 | 0,717 | 0,157 | 0,543 | 0,091 | 0,597 |
| I | 0,542 | 0,542 | 0,793 | -0,621 | -0,497 | 0,479 | 1 | 0,298 | 0,259 | 0,299 | 0,221 | 0,332 | 0,530 | 0,203 | 0,502 |
| B | 0,236 | 0,243 | 0,600 | -0,672 | -0,708 | 0,453 | 0,298 | 1 | 0,737 | 0,786 | 0,577 | 0,864 | 0,908 | 0,547 | 0,719 |
| G | -0,242 | -0,240 | 0,301 | -0,579 | -0,752 | -0,024 | 0,259 | 0,737 | 1 | 0,990 | -0,087 | 0,885 | 0,692 | 0,821 | 0,264 |
| E | -0,191 | -0,187 | 0,382 | -0,618 | -0,787 | 0,052 | 0,299 | 0,786 | 0,990 | 1 | -0,007 | 0,910 | 0,744 | 0,820 | 0,328 |
| B/G | 0,639 | 0,643 | 0,612 | -0,387 | -0,237 | 0,717 | 0,221 | 0,577 | -0,087 | -0,007 | 1 | 0,203 | 0,495 | -0,123 | 0,689 |
| C11 | -0,046 | -0,034 | 0,438 | -0,697 | -0,768 | 0,157 | 0,332 | 0,864 | 0,885 | 0,910 | 0,203 | 1 | 0,850 | 0,618 | 0,599 |
| C12 | 0,365 | 0,375 | 0,772 | -0,710 | -0,719 | 0,543 | 0,530 | 0,908 | 0,692 | 0,744 | 0,495 | 0,850 | 1 | 0,569 | 0,816 |
| C44 | -0,210 | -0,220 | 0,388 | -0,382 | -0,625 | 0,091 | 0,203 | 0,547 | 0,821 | 0,820 | -0,123 | 0,618 | 0,569 | 1 | -0,011 |
| C12-C44 | 0,592 | 0,612 | 0,667 | -0,594 | -0,434 | 0,597 | 0,502 | 0,719 | 0,264 | 0,328 | 0,689 | 0,599 | 0,816 | -0,011 | 1 |

Tableau. IV.2. : Matrice de corrélation

La matrice des corrélations nous donnent les coefficients de corrélations qui nous aident à déterminer les variables qui sont corrélées entre elles. En analysant la matrice ci-dessus, on déduit ce qui suit :

- 1- Le coefficient de corrélation entre le numéro atomique Z et la masse atomique m est égale a 0,999 ceci signifie l'existence d'une corrélation positive significative totale entre (z, m) , est presque totale entre Z et EA dont le coefficient est égale a 0,824.
- 2- Le coefficient de corrélation entre $(r, v) = 0,889$ donc r a une corrélation positive significative avec V
- 3- Le coefficient de corrélation entre B et C_{11} est de 0,864, donc le module de compressibilité B est fortement corrèle avec la constante d'élasticité C_{11} .
- 4- le coefficient de corrélation entre $(B, C_{12}) = 0,908$, cela signifie que le module de compressibilité B a une corrélation positive significative avec la constante d'élasticité C_{12} .
- 5- Le module de cisaillement G a une corrélation positive significative avec le module de Young E dont le coefficient de corrélation est de 0,990, ainsi avec C_{11} de 0,885 et avec C_{44} de 0,821.
- 6- Le module de Young E à une corrélation positive significative avec C_{11} de 0,910, et est corrélé positivement avec C_{44} de 0,820.
- 7- C_{11} à une corrélation positive significative avec C_{12} de 0,850 et C_{12} a une corrélation positive avec la pression de Cauchy $C_{12}- C_{44}$ de 0,816.
- 8- Le coefficient de corrélation entre m et EA est de 0,825 ceci signifie l'existence d'une corrélation positive significative entre (m, EA) .

IV.4.1.2. Graphe des observations:

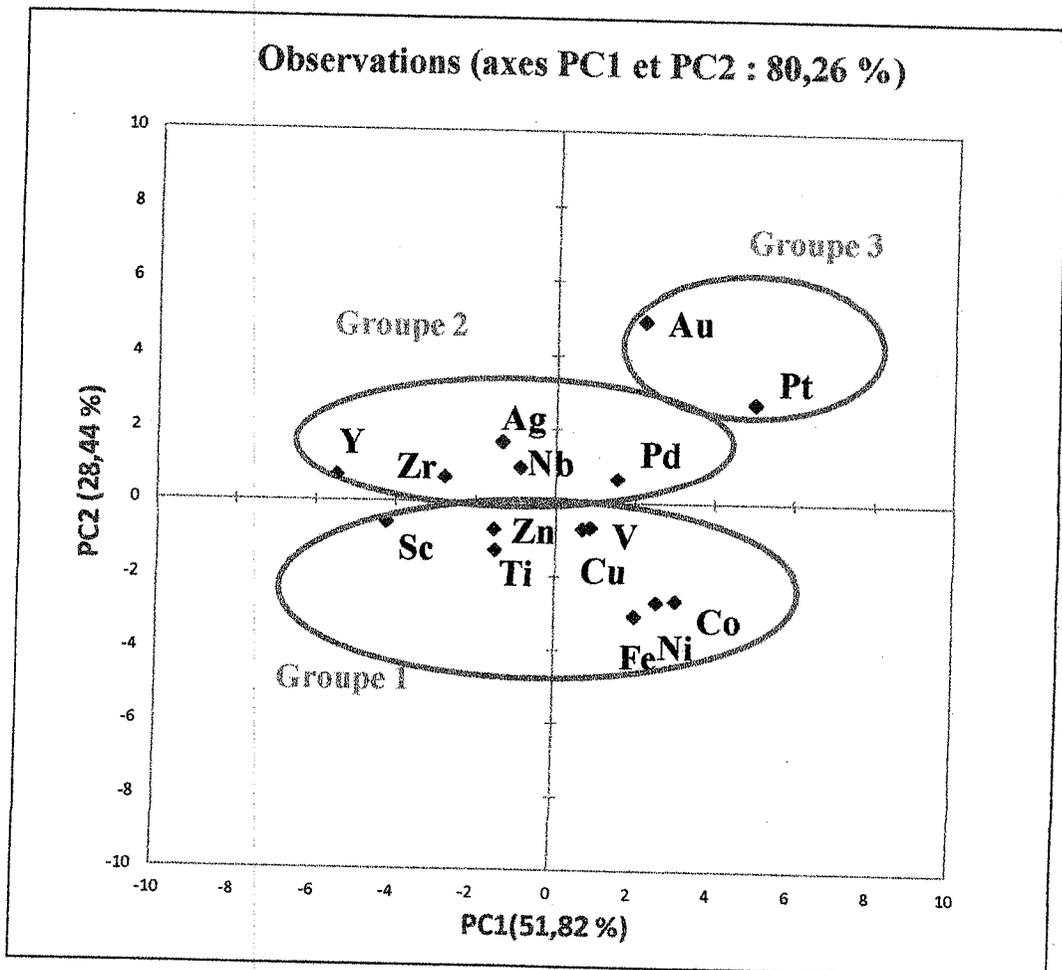


Figure. IV.1. : Graphe des observations (score plot)

- Dans notre cas, on s'intéresse cependant plus particulièrement aux facteurs 1 et 2 (PC1 et PC2) qui présentent la restitution marginale de l'information la plus élevée et totalisent une restitution d'information d'environ **80,26%** (respectivement **51,82 %** et **28,44 %** pour les composantes principales PC1 et PC2) (la figures IV.1)
- ⇒ On peut déduire que ce score (**80,26%**) est élevé et que, de ce fait, l'analyse de la dispersion des données dans l'espace qui suit est basée sur une perte minimale d'informations.

Les axes sont indépendants les uns des autres et se croisent au centre d'un nuage de points correspondant aux individus statistiques (ici les métaux de transition) disséminés dans un espace dont le nombre de dimensions est égal au nombre de variables (ici 15 dimensions donc). Tout l'intérêt de l'ACP réside dans cette indépendance puisque ce sont des informations de nature bien différentes que l'analyse fait ressortir pour chaque axe. Les graphes d'observations nous donnent des informations sur les échantillons et leur comportement.

En première vue, il s'avère que l'ensemble des métaux de transition se séparent très nettement en trois groupes.

- **Le groupe 1 :** (Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) représente les éléments de la quatrième ligne du tableau périodique et la première ligne du bloc d des métaux de transitions.
- **Le groupe 2 :** (Y, Zr, Nb, Pd, Ag) représente les éléments de cinquième ligne du tableau périodique et la deuxième ligne du bloc d de métaux de transitions .
- **Le groupe 3 :** (Pt, Au) représente les éléments de la troisième ligne du bloc d des métaux de transitions , ils sont des métaux nobles, sont appelés comme ça parce qu'ils résistent à la corrosion et l'oxydation.

De plus on constate que le groupe 3 a un **PC1 positif**, pour le groupe 2, la majorité des métaux ont un **PC1 négatif** par exception le Pd

Concernant le groupe 1 le (Sc, Zn et Ti) ont un **PC1 négatif**, alors que le (Cu, V, Fe, Ni et le Co) ont un **PC1 positif**.

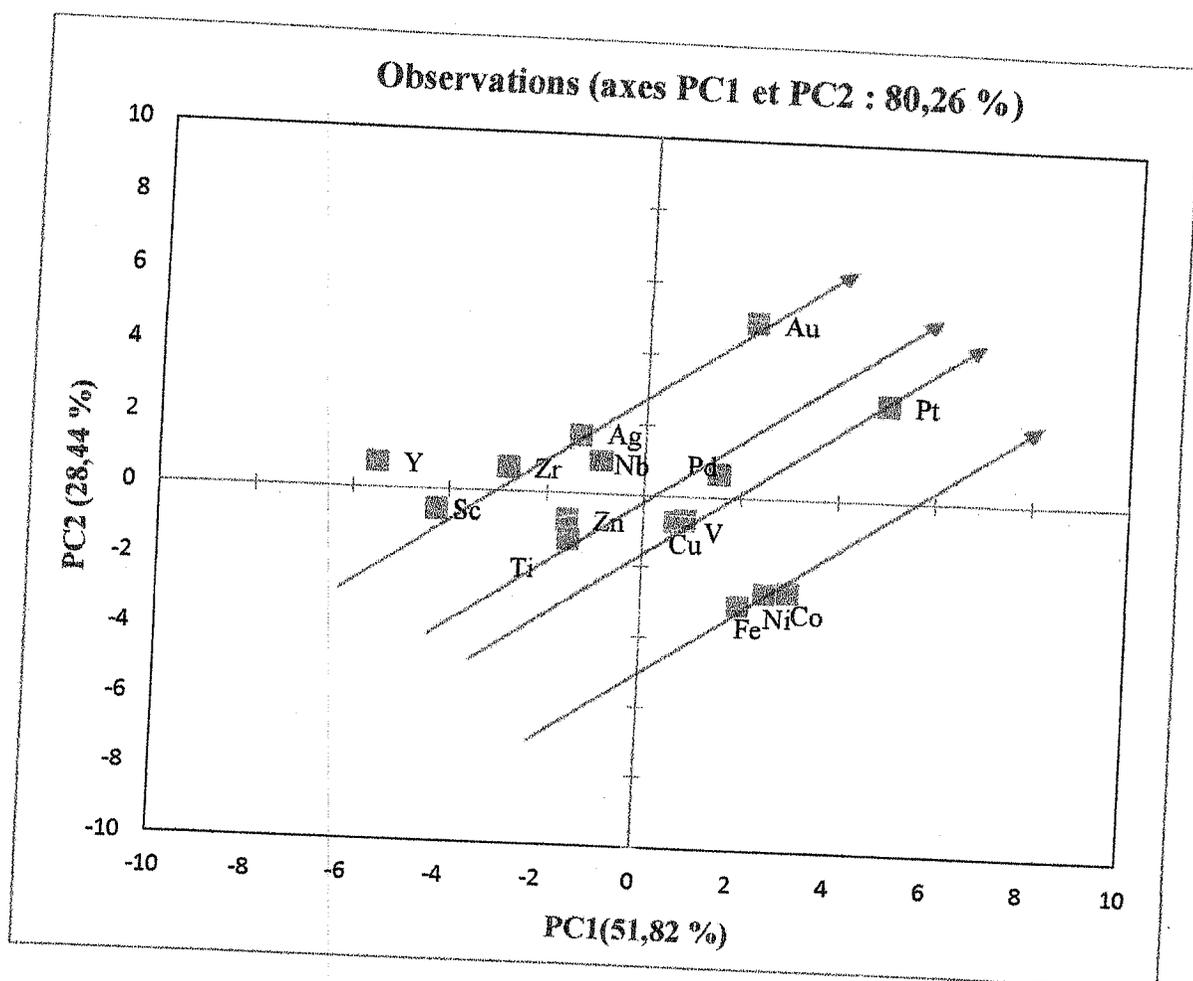


Figure. IV. 2. Variation des éléments en fonction du rayon atomique (pour l'axe PC1).

D'après la figure . IV. 2 , on déduit que l'axe principale PC1 est fortement lié à la variation du rayon atomique.

On remarque quand la valeur de l'axe PC1 augmente le rayon atomique des éléments diminue (Sc - Zr - Ag - Au, Ti - Zn - Pd, Cu - V - Pt, Fe - Ni - Co)

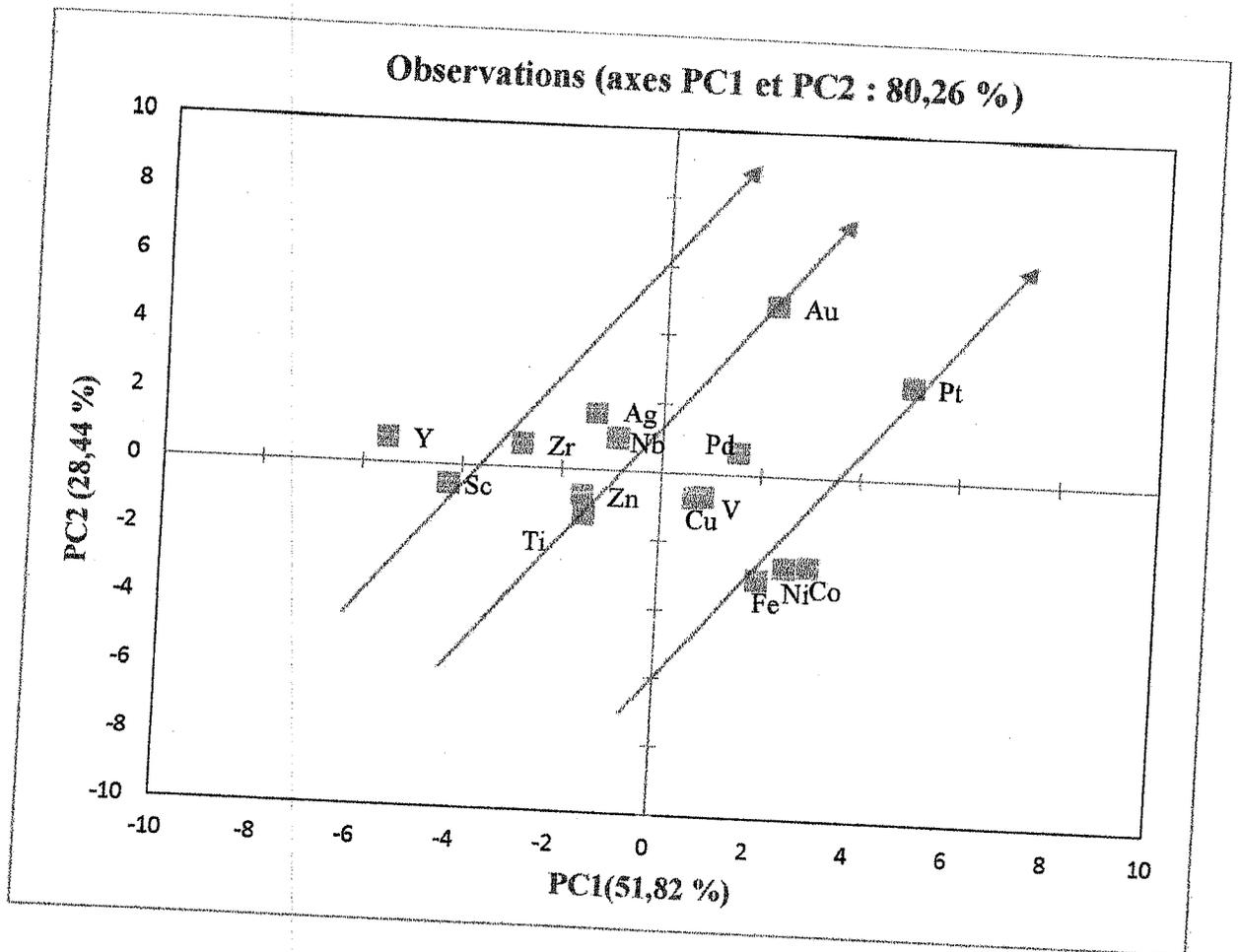


Figure . IV. 3. Variation des éléments en fonction du rayon atomique (pour l'axe PC2).

La même chose on a pour l'axe PC2, qui capture la variation du rayon atomique. On remarque quand la valeur de l'axe PC2 augmente le rayon atomique des éléments diminue (Au – Zn – Ti, Pt – Fe, Zr – Sc) d'après la figure IV. 3.

IV.4.1.3. Corrélations entre les variables et les facteurs :

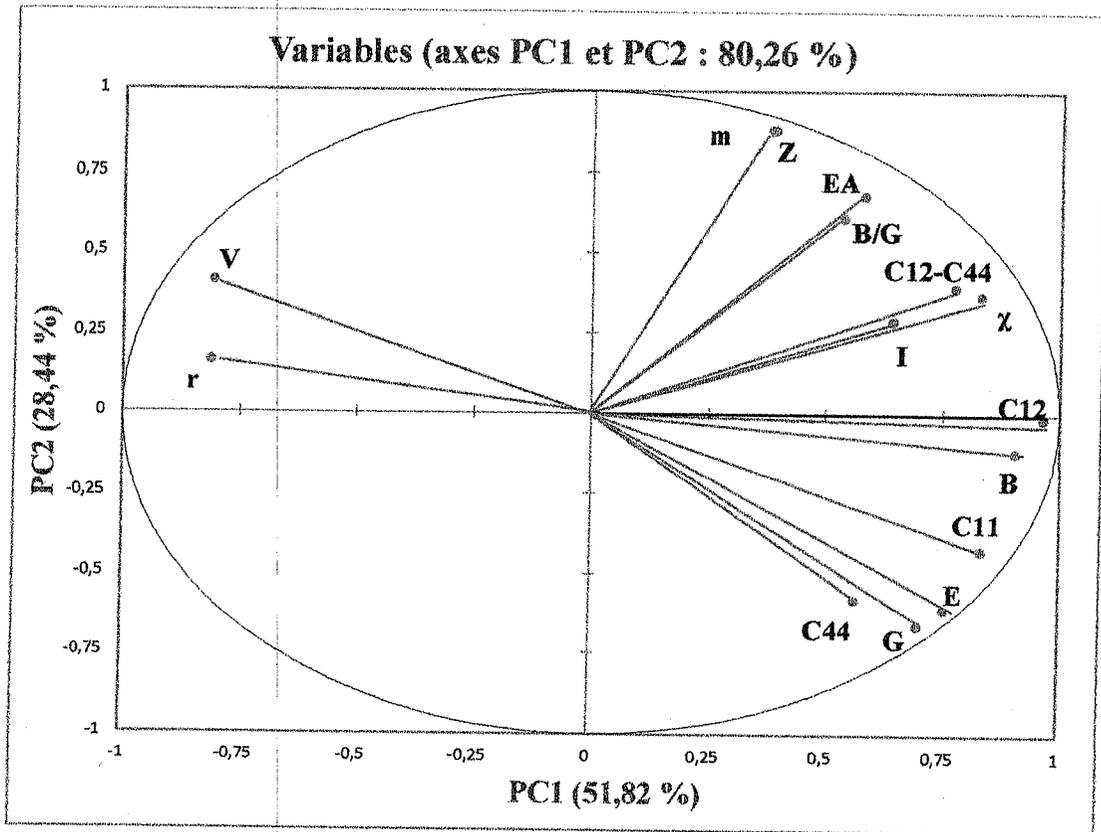


Figure. IV. 4. : Le cercle des corrélations

Les vecteurs propres sont affichés dans un cercle de rayon 1. on observe pour chaque axe principal quelles sont les variables qui se suivent et s'opposent. Par ailleurs, deux variables bien représentées et proches l'une de l'autre sont corrélées positivement tandis que deux variables qui s'opposent sont corrélées négativement.

Une variable a de l'importance si elle est représentée proche du cercle de corrélation.

Dans le cas contraire, une variable n'expliquant pas un axe se trouve proche du centre.

Les graphes des variables, nous donnent des informations sur les relations qui existent entre les propriétés.

D'après la figure IV. 4. On remarque :

1- Une corrélation totale entre la masse atomique m et le numéro atomique Z car la masse de l'atome est \approx masse du noyau (puisque la masse des électrons est négligeable devant

celle d'un nucléon), et la masse du noyau n'est que la masse de tous les nucléons (neutrons et proton), le nombre de ces derniers étant le numéro atomique Z .

2- Une corrélation presque totale entre l'électronégativité x et l'énergie d'ionisation I .

L'électronégativité d'un élément est la tendance d'un atome de cet élément à attirer vers lui les électrons dans une liaison, les électrons de sa couche externe sont fortement liés et difficiles à arracher ce qui exige une énergie d'ionisation importante.

4- Une corrélation inverse entre r et B .

Ceci confirme le fait que les matériaux ayant un petit rayon atomique sont fortement incompressibles.

5- Une corrélation presque totale entre E et G .

Ceci confirme le fait que plus le matériau est dur plus il est rigide.

7- Une corrélation inverse entre V et G .

Signifie que plus le volume des matériaux diminue la dureté augmente.

6- La constante élastique C_{11} est corrélée au module de Young E .

La constante C_{11} exprime la réponse du matériau à une déformation à l'échelle atomique, elle est autant plus importante que les liaisons interatomiques sont plus fortes. Le module de Young est la réponse macroscopique du matériau à une déformation de traction, il est une expression du déplacement des atomes à plus petite échelle lors de l'application d'une contrainte externe.

IV.4.1.4. Graphe des variables :

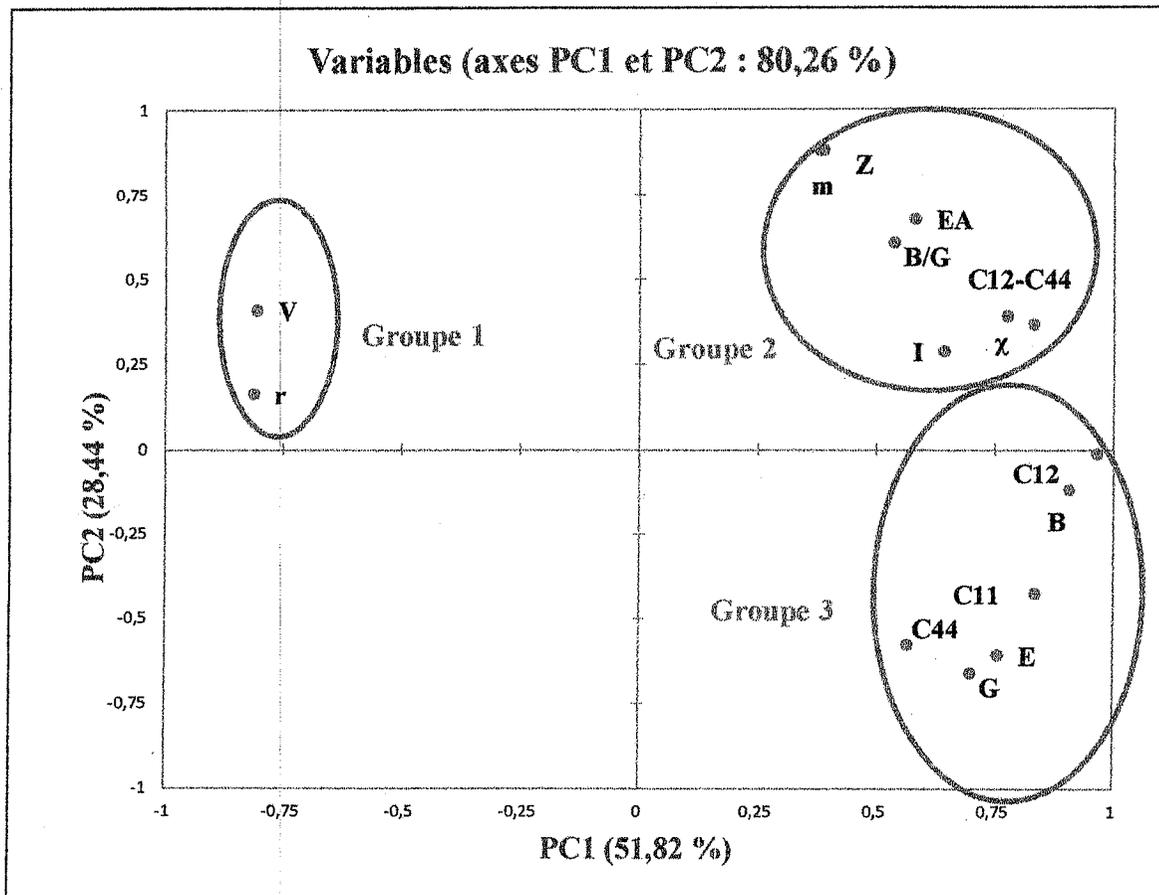


Figure. IV. 5. : Graphe des variables (loading plot)

Le graphe représente les variables (loading plot).

On peut classer les résultats en 3 groupes, les propriétés ayant des valeurs semblables selon l'axe principale PC sont fortement corrélées, alors que les valeurs inverses dans l'axe PC indiquent des corrélations inverses.

Par conséquent, les propriétés du groupe 1 sont inversement corrélées avec les propriétés du groupe 3, parce que toute diminution en r et V mène à une augmentation des propriétés (G, E, B, C₁₁, C₁₂, C₄₄).

Alors que les propriétés des groupes 2 et 3 sont fortement corrélées, ceci s'explique que toute augmentation dans les propriétés atomiques (m, Z, EA, x, I) conduit à une augmentation des propriétés mécaniques et vice versa.

IV.5. La ductilité du matériau :

La **ductilité** désigne la capacité d'un matériau à se déformer plastiquement sans se rompre. La **rupture** se fait lorsqu'un défaut (fissure ou cavité), induit par la déformation plastique, devient critique et se propage. La ductilité est donc l'aptitude qu'a un matériau à résister à cette propagation. S'il y résiste bien, il est dit ductile, sinon il est dit fragile.

- **Pour la différence entre les constantes d'élasticité :**

$(C_{12} - C_{44}) > 0 \rightarrow$ le matériau est ductile.

$(C_{12} - C_{44}) < 0 \rightarrow$ le matériau est non ductile.

Les métaux (Sc , Ti , V ,Fe ,Co ,Ni ,Cu, Zn ,Zr ,Nb ,Pd ,Ag , Pt ,Au) se sont des matériaux ductile , puisque la valeur de la pression de Cauchy est supérieure a 0.

Sauf que le métal (Y) qui est un matériau non ductile puisque la la valeur de la pression de Cauchy est inférieure a 0. (Tableau 1)

- **Pour le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement :**

$B/G > 1,75 \rightarrow$ le matériau est ductile.

$B/G < 1,75 \rightarrow$ le matériau est non ductile.

Les métaux (Sc , Ti , V ,Fe ,Co ,Ni ,Cu, ,Zr ,Nb ,Pd ,Ag , Pt ,Au) se sont des matériaux ductile , puisque le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement est supérieure a 1,75.

Par contre les métaux (Zn , Y) sont des matériaux non ductile puisque le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement est inférieure a 1,75. (Tableau 1)

IV.6. Références bibliographiques :

- [1] Eun Cheol Do, Young-Han Shin, Byeong-Joo Lee, "A modified embedded-atom method interatomic potential for indium", *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* **32** (2008) 82–88.
- [2] Site internet: <http://www.xlstat.com/fr/home/>
- [3] Site internet: <http://www.webelements.com>
- [4] S.L. Shang, A. Saengdeejing, Z.G. Mei, D.E. Kim, H. Zhang, S. Ganeshan, Y. Wang, Z.K. Liu, "First-principles calculations of pure elements: Equations of state and elastic stiffness Constants", *Computational Materials Science* **48** (2010) 813–826.
- [5] Site internet: <http://fr.wikipedia.org>
- [6] Site internet: <http://www.lennotech.fr>
- [7] E.C.M. Chen, E.S. Chen, "Molecular electron affinities and the calculation of the temperature dependence of the electron-capture detector response", *Journal of Chromatography A* **1037** (2004) 83–106.
- [8] Site internet: <http://www.matweb.com>
- [9] Site internet: <http://www.pilgaard.info/Elements/Tc.htm>
- [10] Site internet: <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Os.html>

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion :

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude des métaux de transition. Ces matériaux sont connus comme matériaux présentant à la fois une bonne résistance mécanique et une facilité de mise en forme. Ils sont de fait très utilisés industriellement.

Les éléments de transition ont en général une forte densité, une température de fusion et de vaporisation élevée. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la couche d de se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus fort est le métal.

Pour effectuer notre étude, nous nous sommes basés sur une nouvelle manière de représenter et d'analyser l'information. Il s'agit d'un nouvel axe en devenir baptisé « **Génome des matériaux** », destinée à la conception de nouveaux matériaux en utilisant les techniques du **Datamining**. Il s'agit, en bref, d'extraire des connaissances à partir des données.

La question principale de notre travail était : comment à partir d'une série de propriétés (variables) obtenues sur un ensemble des métaux de transition peut-on avoir :

- des variables résumant le mieux l'information?
- un bilan de liaison entre les variables ?
- une représentation plane optimale des individus (l'ensemble des métaux de transition) ?

L'ACP est une méthode exploratrice qui utilise des concepts de l'algèbre linéaire et de la géométrie et permet de résoudre en partie cette problématique.

L'outil informatique met à la disposition du chercheur une gamme de logiciels (par exemple XLSTAT utilisé dans notre étude) permettant de traduire en termes de procédures toute la démarche théorique de l'ACP :

- centrage et réduction des données brutes ;
- bilan des liaisons entre les variables ;
- mise en évidence de variables synthétiques ;
- représentation plane (ou sur un sous-espace de faible dimension) optimale des individus.

Dans notre étude, l'ACP a permis de mettre en évidence des résultats que nous aurions eu peu de chances de trouver avec d'autres méthodes statistiques. Ces résultats donnent des indications sur le comportement des métaux de transition :

L'ACP a montré dans une première étape que les propriétés mécaniques (le module de compressibilité, le module de Young, le module de cisaillement) sont expliquées par les propriétés fondamentales du matériau (la masse atomique, le rayon atomique, l'électronégativité, l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique ...)

Nous avons également relevé dans une seconde étape une tendance entre les propriétés des métaux de transition qui se traduit par une corrélation significative entre ces propriétés, ceci étant en effectuant une ACP sur une base de données comprenant des valeurs des propriétés atomiques et mécaniques de métaux de transition.

Ces résultats permettent d'engager de nouvelles réflexions et peuvent nous servir pour la conception de nouveaux matériaux.

Enfin nous pensons que la technique de l'ACP peut être bénéfique dans de nombreuses situations d'analyse de données complexes, et mérite d'être diffusée plus largement au sein de la communauté travaillant sur la prédiction et la conception de nouveaux matériaux.