Cristallographie, partie 2

II - Les métaux

II.1 La liaison métallique et les propriétés des métaux

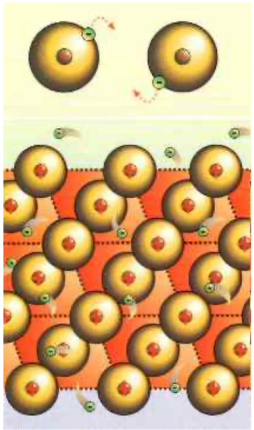
On relira le cours du premier semestre sur le modèle de la liaison métallique et les principales propriétés des métaux.

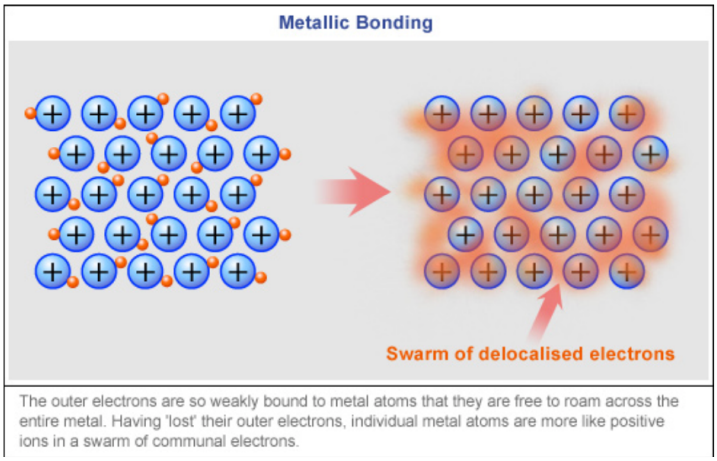
On rappelle que les corps simples métalliques correspondent aux éléments les moins électronégatifs du tableau périodique : cela traduit la présence d'électrons de valence peu liés, délocalisés…

Schématiser un tableau périodique en indiquant la zone des métaux :

« Un métal peut être décrit comme un empilement d'atomes, où les électrons de valence forment un gaz (une « mer ») d'électrons libres qui assure la cohésion de l'édifice ».

Document 6 : modélisation de la liaison métallique





On retiendra également :

La liaison métallique est en général assez faible (quelques dizaines de $\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$ entre deux atomes), mais elle est considérée comme une liaison chimique forte en raison du grand nombre de voisins qu'a chaque atome.

La liaison métallique n'est pas directionnelle (≠ VSEPR !). Les atomes tendent à s'empiler de manière compacte.

On rappelle également quelques propriétés macroscopiques communes aux métaux :

- bonne conductivité électrique (sauf Mn), qui **diminue quand la température augmente** ;
- bonne conductivité thermique ;
- caractère opaque et réfléchissant ; couleur très généralement grise (exception : or, jaune et cuivre, rouge)

Les électrons de valence sont délocalisés sur tout le métal. Ils assurent la conductivité électrique, mais aussi la propagation rapide de l'agitation thermique, le caractère réfléchissant…

On signale également, pour les métaux simples (pour les alliages, c'est plus complexe) :

- caractère souvent malléable et ductile (mais la dureté est très variable suivant l'échelle de mesure et le métal considéré). *Les propriétés mécaniques sont en grande partie dues aux dislocations, donc non interprétables par le modèle du cristal parfait. Mais le déplacement des dislocations est rendu possible par la relative faiblesse de la liaison métallique…*

- caractère réducteur (sauf métaux nobles), due à la faible électronégativité, mais l'oxydation de nombreux métaux est lente à cause de phénomènes de passivation.
  On appelle **corrosion** le phénomène de lente oxydation des métaux.

À noter :
Les températures de fusion des métaux sont très variables : du mercure Hg ($T_{fus} = -39°C$) … au tungstène W ($T_{fus} = 3410°C$).

II.2 Les empilements compacts

Le but de ce paragraphe est de voir comment une modélisation extrêmement simple des atomes va nous permettre de prévoir les deux principaux types d'arrangements cristallins adoptés par les métaux.

a) Le modèle

Sachant que « la liaison métallique n'est pas directionnelle. Les atomes tendent à s'empiler de manière compacte. » (paragraphe II.1), quel « objet » vous permet adapté pour modéliser un atome ?

On énonce alors :

Modèle des sphères dures : les liaisons n'étant pas directionnelles, les atomes sont modélisés par des sphères rigides de rayon R.

Définition : expérimentalement, le rayon R d'un atome est défini par

$$R = \frac{d}{2}$$

… où d est la plus petite distance entre deux noyaux mesurée dans le cristal.

Schématiser d… et R sur le document 6.

Modèle de l'empilement compact : comme il n'y a pas de contrainte de directionnalité dans la liaison métallique, on va faire l'hypothèse que la

cohésion de la matière sera optimale si chaque sphère a le maximum de sphères en contact avec elle.
Autrement dit, **on recherche la manière d'empiler des sphères de manière la plus compacte possible**, c'est-à-dire en laissant le minimum de vide.

b) Les deux types d'empilements compacts

Comment procède-t-on ?..

- Commencer par une ligne d'atome accolés… puis dessiner une **couche bidimensionnelle compacte** (qu'on appellera la couche A) :

Conclure : quelle est la géométrie d'une couche bidimensionnelle ?

- Passage à une deuxième couche d'atomes : noter l'existence de **deux types de dépressions pour placer les atomes de la couche suivante** (couche B). Les colorier…

- Observer alors la couche B : elle est équivalente à la couche A, mais décalée. Elle possède donc à nouveau deux types de dépressions, et pour placer la troisième couche, on peut choisir l'un ou l'autre de ces types.

Mais comment sont localisées les dépressions de la couche B par rapport à la couche A ?

Conclusion :

Il existe deux types d'empilements compacts :
- si les atomes de la troisième couche se placent au-dessus de la couche A, on constitue une nouvelle couche A et on parle d'empilement **ABA**.

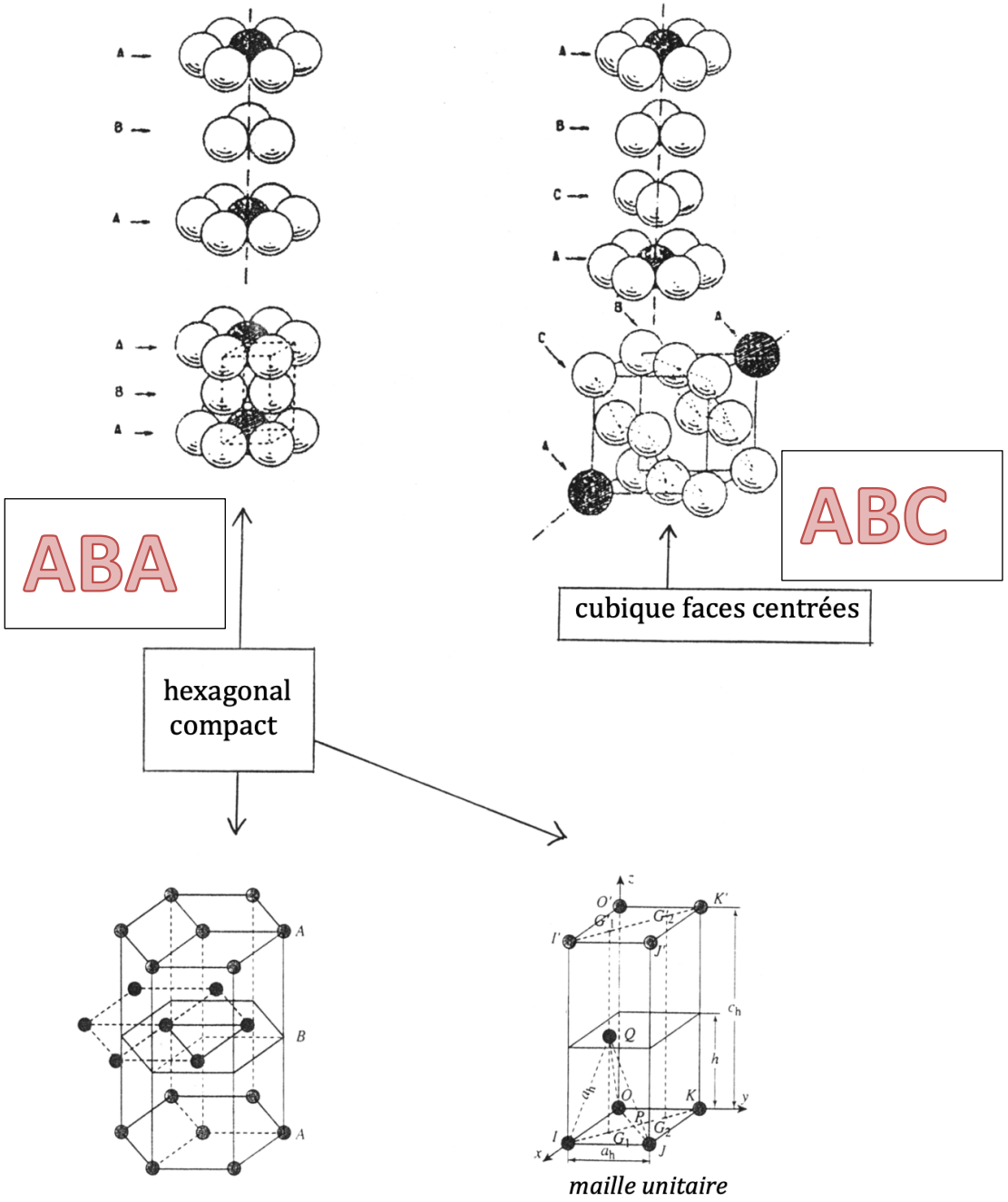
- si les atomes de la troisième couche se placent au-dessus des dépressions non occupées de la couche A, on constitue une couche C et on parle d'empilement **ABC**.

Ces deux modes d'empilement sont de compacité égale et optimale. Il est impossible de prévoir avec ce modèle de sphères si un métal cristallisera dans l'un ou l'autre de ces modes… *(et d'ailleurs cela dépend souvent de p et T, cf. variétés allotropiques)***.**

Lire le document 7 pour revoir l'explication de cette partie.

c) Description des empilements ABA et ABC en termes de maille élémentaire

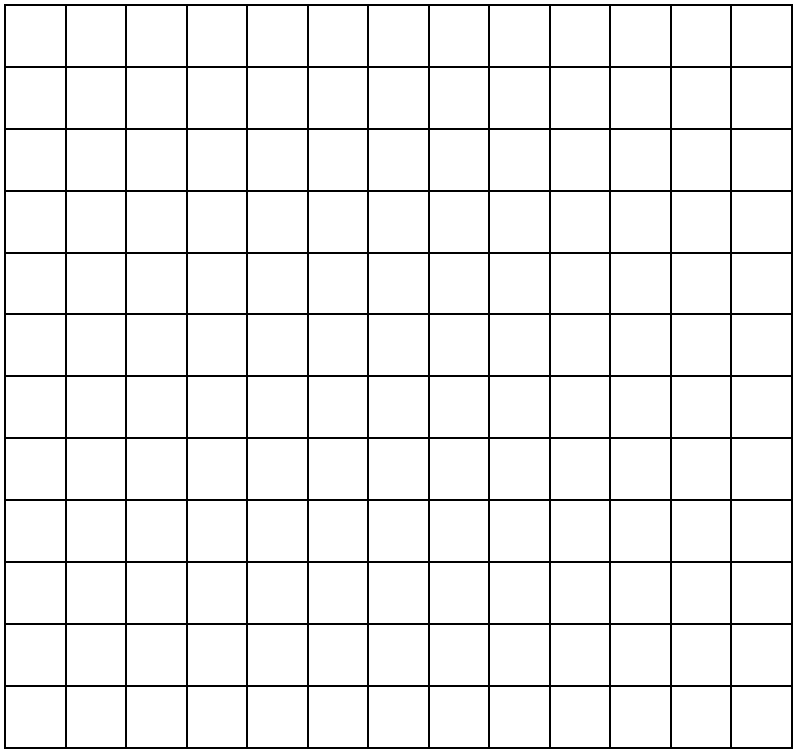
On se référera au document 8 :



Empilement ABC : la maille CFC compacte

Cette maille est la seule maille dont la connaissance par cœur est exigée par votre programme.

On apprend tout d'abord à la *dessiner*, pour cela, le plan de construction fortement conseillé est le suivant :



À partir d'une maille ainsi décrite, vous devez être capable de déterminer :

- la **population de la maille** (ou « atomicité » ou « nombre d'atomes par maille »).

La population d'une maille est le **nombre d'atomes qu'elle contient en propre**. Ainsi, un atome situé sur une face n'est en réalité qu'à moitié inclus dans cette maille. L'autre moitié de la sphère est dans la maille voisine qui a cette face en commun.
On peut ainsi déterminer la population d'une maille par la « méthode du partage ».
Atome centré sur une face… compte pour
Atome centré sur un sommet… compte pour
Atome centré sur une arête… compte pour
Atome centré à l'intérieur de la maille… compte pour

Population de la maille CFC compacte :

- la **coordinence** d'un atome est le **nombre de plus proches voisins** qu'il a (le nombre d'atomes situés à la distance minimale d), c'est-à-dire le nombre de sphères en contact d'une sphère donnée.

Coordinence dans la maille CFC compacte :

Justification :

Coordinence dans la maille HC compacte (empilement ABA) :

Conclusion :

- la **relation entre le rayon des sphères et le paramètre de maille** :
(ici entre R et a).

Cette relation s'établit après avoir répondu à ces questions : *où se produit la **tangence** entre les sphères ? Le segment de longueur $d = 2R$, que représente-t-il par rapport à la maille ?*

- la **masse volumique** :

Attention aux applications numériques, aux erreurs d'unités… quel est l'ordre de grandeur que l'on s'attend à trouver pour la masse volumique d'un solide ?..

Plus le taux de défauts cristallins est faible, meilleur est l'accord entre la masse volumique ainsi calculée et la valeur expérimentale.

Notons que ce calcul permet de relier un paramètre microscopique (l'arête de la maille élémentaire, ou le rayon d'un atome) à un paramètre macroscopique (la masse volumique).
Il n'est pas si courant en chimie qu'on puisse relier aussi directement et simplement deux paramètres à ces deux échelles !

- la **compacité**

La compacité est le taux de remplissage de l'espace par les sphères. C'est le volume interne des sphères rapporté au volume total du cube.

Calcul :

N.B. **La valeur de 74% ainsi trouvée est la valeur la plus élevée de compacité qu'on puisse obtenir en empilant des sphères identiques**. On retrouve bien sûr la même compacité pour l'empilement ABA.

Ce résultat est connu sous le nom de « conjecture de Kepler » ; lire le document 9 pour quelques informations sur la démonstration… redoutable, de cette conjecture !

On qualifie les empilements ABA et ABC d'empilements compacts de sphères.

Autrement dit, **toute autre façon d'empiler des sphères conduit à une compacité inférieure à 74%** !

d) Confrontation avec les observations expérimentales des cristaux métalliques…

Observer :

Document 12 : Structure cristalline des métaux à 0°C sous 1 bar (sauf Hg : −40°C)

CC	HC																
CC	HC											CFC					
CC	CFC	HC	HC	CC	CC	CS (A12)	CC	HC	CFC	CFC	HC	ortho-rhomb.					
CC	CFC	HC	HC	CC	CC	HC	HC	CFC	CFC	CFC	HC	quadra-tique	quadra-tique				
CC	CC	HC	HC	CC	CC	HC	HC	CFC	CFC	CFC	rhomb 70,5°	HC	CFC	monocli-nique	CS		
?	CC																

HC	HC	HC	HC	?	monocli-nique	CFC	HC	HC	HC	HC	HC	HC	CFC
CFC	CFC	quadra-tique	ortho-rhomb.	ortho-rhomb.	monocli-nique	HC	HC	HC	HC	?	?	?	?

Structures compactes

Structures non compactes

Que constate-t-on ?

Quelle est la structure non compacte la plus fréquemment rencontrée ?..

Dessiner la maille élémentaire et répondre aux mêmes questions que précédemment pour la maille CFC et comparer ! (voir aussi l'exercice 2).
Note : la maille CC est qualifiée de « pseudo-compacte ». Pour quelle raison ?..

II.3 Les interstices dans les empilements compacts

a) Définition ; géométrie des sites en empilement compact

Site interstitiel (ou interstice) : emplacement de géométrie bien définie qui n'est pas occupé par un des constituants principaux du réseau.

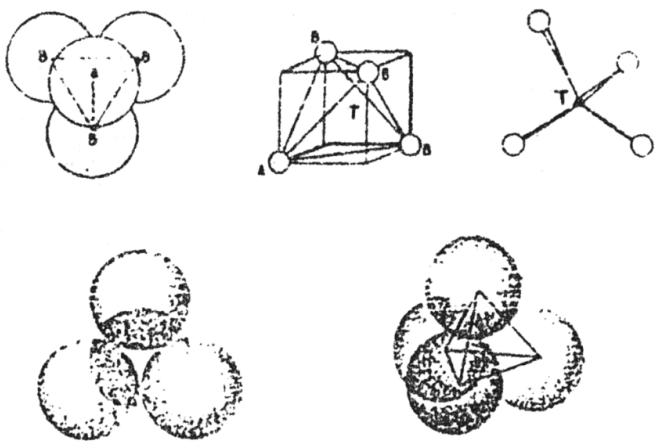
Autrement dit, ce sont des emplacements pouvant être occupés par des sphères de petite taille par rapport au rayon du constituant principal.

Dans les empilements compacts de sphères, les interstices sont localisés au niveau des « dépressions » laissées par une couche. C'est ici que des petits « vides » sont laissées quand on empile les couches.

Comme il y a deux types de dépressions, il y a deux types d'interstices, voir *document 10*

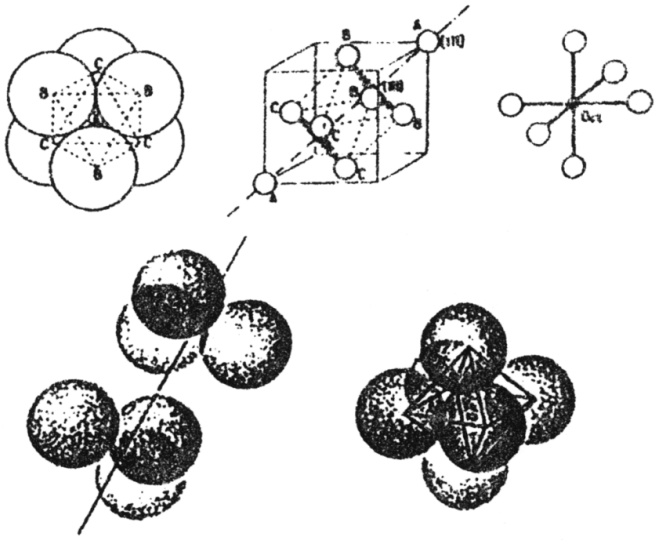
- dépressions « occupées » = sites tétraédriques

Sites tétraédriques



- dépressions « non occupées » = sites octaédriques

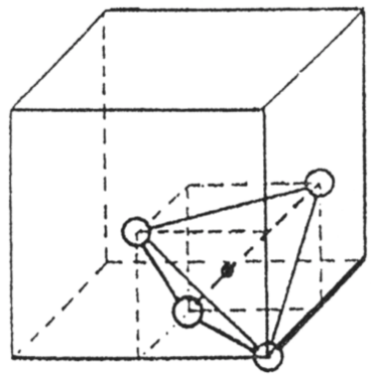
Sites octaédriques



b) Les sites dans la maille CFC compacte

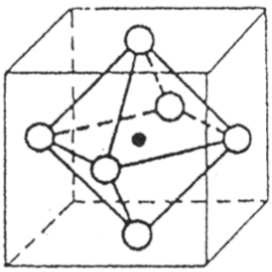
Rappel : la maille CFC compacte doit être connue par cœur. Ceci inclut toutes les propriétés des sites interstitiels qu'elle contient : leur localisation, leur nombre, leur taille.

Localisation (document 11)



○ Atome du métal C.F.C.

Maille CFC; site interstitiel tétraédrique.



● Site interstitiel

○ Atome du métal C.F.C.

Maille CFC; site interstitiel octaédrique.

Attention : dessin à compléter !

Remarque : les autres schémas du document 12 présentent les interstices dans la maille HC et dans la maille CC. Leur connaissance par cœur n'est pas exigible ; on pourra s'y reporter lors de la recherche de certains exercices.

Nombre de sites par maille

Sites tétraédriques :

Sites octaédriques :

Exercice d'application : quelle serait la formule brute d'un alliage métallique de fer et de carbone, dont le fer serait cristallisé en CFC compact et…

- *où tous les interstices octaédriques seraient occupés par des atomes de carbone ?*

- *où tous les interstices tétraédriques seraient occupés par des atomes de carbone ?*

- *où tous les interstices seraient occupés par des atomes de carbone ?*

Taille des sites (ou « rayon » ou « habitabilité »)

La taille d'un site interstitiel est le rayon maximal de la sphère que l'on peut y insérer sans déformer le cristal hôte.

Site tétraédrique, rayon R_T :

Site octaédrique, rayon R_O :

II.4 Les alliages métalliques homogènes

a) Définition

Cas général :
Les alliages métalliques homogènes sont des **mélanges** solides (on peut aussi parler de « solution solide ») de plusieurs métaux (ou éventuellement d'un non-métal avec des métaux).

Puisqu'il s'agit d'un mélange, la composition exacte peut différer d'un alliage à l'autre (dans certaines limites). Par exemple, un acier (alliage fer-carbone) peut être « plus riche en carbone » qu'un autre.

Cas particulier :
Il existe des alliages de composition définie, c'est-à-dire possédant une proportion d'atomes définie, liée à une structure cristallographique particulière (exemples : Mg_2Ca, Cu_2Mg, $AlNi_2Ti$…). On les considère alors comme des **corps purs** et non pas comme des mélanges (*rappel : un composé défini est une espèce chimique*).

b) Intérêt des alliages métalliques

Comme les corps simples métalliques, les alliages sont généralement de bons conducteurs électriques et thermiques.
Mais, de par la nature différente des atomes qui les constituent, ils ont souvent des propriétés mécaniques plus intéressantes que les métaux simples (les atomes de taille différente « glissent » moins bien les uns par rapport aux autres que les atomes identiques, donc les alliages sont *globalement* moins malléables que les métaux simples).

L'intérêt de combiner des métaux est surtout de **démultiplier les matériaux possibles et leurs propriétés : électriques, magnétiques, mécaniques, optiques, résistance à la corrosion, adhérence, etc…**

c) Les deux grandes familles d'alliages binaires A+B

- les alliages d'insertion

Dans un **alliage d'insertion** de B dans le métal A, des atomes de B sont insérés dans les sites interstitiels du réseau de A.

Cette famille d'alliages ne peut se rencontrer que si $\boldsymbol{R_B} \ll \boldsymbol{R_A}$.
B doit donc être un atome de petite taille, donc situé en haut à droite de la classification périodique… mais pas trop électronégatif car sinon B oxyderait A et on obtiendrait un solide ionique !
Typiquement, les atomes qui peuvent s'insérer ainsi sont le carbone, le bore, l'hydrogène, l'azote.

Exemple-type à connaître : **l'acier** (alliage d'insertion de carbone dans le fer).

Application : chercher l'exercice 3 (ultra-classique !)

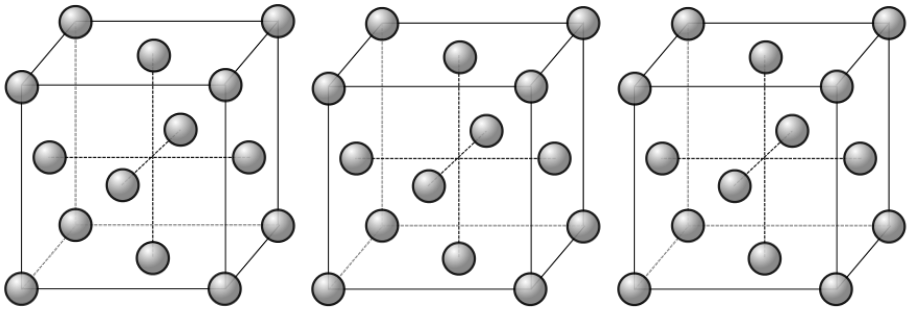
Souvent, la solubilité de B dans A est assez limitée. Ce genre d'alliage est souvent considéré comme une « solution solide », B étant considéré comme un soluté dissous dans le solvant A.

- les alliages de substitution

Dans un **alliage de substitution** de A par B, des atomes de B ont remplacé des atomes du réseau de A.

Cette famille d'alliages se rencontre pour des métaux de rayons proches : $R_B \approx R_A$ (souvent relativement proches dans le tableau périodique)

Exemple *(à colorier !)* : Le **laiton** est un alliage de cuivre et de zinc, à majorité de cuivre.



teneur en zinc
(limite 30 à 40% selon température)

Le cuivre et le zinc ne sont pas miscibles en toutes proportions car, bien qu'ils aient des rayons et des électronégativités très proches (ils sont contigus dans le tableau périodique), ils ne cristallisent pas dans la même structure (Cu pur est CFC, Zn pur est HC).

Pour que deux métaux soient miscibles en toutes proportions, ils doivent être : de rayons très proches, d'électronégativités très proches et cristalliser dans le même système cristallin.

L'exemple type de métaux miscibles en toutes proportions est l'alliage **cupronickel** (cuivre-nickel).

Autres exemples d'alliages de substitution : le bronze (cuivre-étain), l'or blanc (or-argent ou or-palladium…)…