

## LC 3 : Solides métalliques

**Element imposé :** les alliages, modèle de Sommerfeld, du gaz d'électrons libres

**Niveau :** L2

**Biblio :** - Chimie<sup>3</sup>, Burrows

- Chimie inorganique, Housecroft
- Cours de chimie 2ème année, Bottin-Mallet
- Introduction à la chimie du solide, Smart and Moore
- Chimie des solides, Marucco
- Site M. Vérot (DS + cours)
- L'indispensable en liaisons chimiques, Bonardet (fiche 16)

<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/cubicfc.html>

**Pré-requis :** - Conductivité thermique et électrique (2<sup>nd</sup>)

- MQ (équation de Schrödinger, électron dans un puits de potentiel infini, prop ondulatoire des électrons) (L2)
- Cristallographie (maille élémentaire, compacité, structure cfc, sites interstitiels, DRX) (L1)
- Empilement de sphères dures et compactes (L1)
- Module d'Young (L1)
- Oxydoréduction (L1)
- Diagramme binaire (L2)

**Intro péda :**

Difficulté : vision dans l'espace → pour aider : modèle en cristallographie de vision en 3D utilisé

Choix péda : présentation modèle de Sommerfeld et pas théorie des bandes

**Intro :**

*Métal* = espèce dont le solide corps pur voit sa conductivité chuter avec la température

= 80% du tableau périodique

Obj : - caractériser les prop des solides métalliques

- comprendre comment on peut modifier ces prop à l'aide d'alliage

### I) Description et propriétés des solides métalliques

#### A) La liaison métallique

(cf Bonardet p. 73-74)

→ Energie de cohésion est environ égale à celle d'une liaison covalente ; elle est estimée à partir de l'enthalpie de sublimation ou d'atomisation (cf Bonardet)

Rq : Hg : Energie de liaison faible → faible  $T_{eb}$  alors que  $W$  inverse → utilisé comme filament dans les lampes à incandescence

Tr : on a compris une propriété de certains métaux mais les métaux ont d'autres propriétés

#### B) Description des propriétés

→ Ex : montrer les propriétés sur barre Zn, Fe, Cu

→ Différents types de propriétés

• Mécanique :

- *Malléabilité* : aptitude à se déformer sans rupture (on le voit bien avec Cu)
- *Ductilité* : aptitude à être mis sous forme de fil (au filage)
- *ténacité* (caractérisé par le module d'Young (cf diapo)) : aptitude à ne pas se déformer sous action mécanique
- Optique : métaux brillent
- Conductivité (cf tableau conductivités électriques et thermiques diapo) : métaux très bon conducteurs électriques et thermiques
- Chimique (montrer sur barre de Fer, formation de rouille = oxyde de fer III) : métaux = bons réducteurs

Tr : Comment on peut comprendre ces prop ?

### C) Modèle du gaz d'électrons libres

(cf Marucco p. 116)

- **Modèle de Sommerfeld** (1923) (diapo equation de schrödinger + schéma + fonction d'onde) : électrons dans un gaz et libres de se déplacer dans toute la structure constitué d'un empilement régulier de cation sans interactions avec ces cations → liaison isotrope résultant d'une interaction coulombienne entre les charges négatives des électrons et positives des cations métalliques.
- dans métal : pas d'interaction, à l'extérieur du métal : potentiel infini
- à 1D : equation de schrödinger, vecteur d'onde  $k'$
- Pour caractériser ce solide, utilisation des conditions de Born-Von-Karman → repliement du solide sur lui-même (suffisamment grand) → conditions limites (continuité de la fonction d'onde et de sa dérivé en  $L/2$  et  $-L/2$ )

**Rq** : faire dvlpt mathématique sur slide

- diapo : résultat equation de schrödinger →  $k'=2n\pi/L$  → idem que électron dans puits de potentiel infini
- Intéressant = fonction d'onde et probabilité de présence (indépendante de  $x$  → électron peut se délocaliser sur tout le métal)

→ Expression de l'énergie :  $E=$  (cf Marucco p. 118)

Si on s'intéresse aux variations d'énergie (AN :  $\Delta(E)=10^{-32}$  J) : écart énergétique très faible entre niveau d'énergie pour cristal de 1mm → continuum d'énergie

→ Remplissage électronique →  $k_f$  et energie de Fermi

→ Comment on comprend prop métaux grâce à ca ?

Diapo : schéma → force de Lorentz → mouvement d'ensemble → conductivité (+ introduire rapidement la théorie des bandes)

Quand on applique force de cisaillement sur métal, environnement perçu par cation inchangé → malléabilité

Niveau chimique : il y a gaz d'électron non lié au cation facile à arracher

Tr : Comment est-il possible de modifier ces prop ?

## II) **Alliages**

### A) Généralités

→ Dans vie courante, beaucoup d'alliage (laiton, bronze, acier)

→ *Alliage* = composé à caractère métallique résultant de l'incorporation à un métal d'un ou de plusieurs éléments simples, métalliques ou non, en vue d'améliorer certaines propriétés du métal.

→ Pourquoi faire alliage ? Plupart des métaux impropres à usinage et utilisation industrielle (ex fer pas assez résistant) → amélioration propriétés

→ On a alors affaire à des *solutions solides* = système monophasé formé à partir d'au moins deux composants. Lorsque l'on ajoute progressivement un métal dans un autre, les grandeurs physiques (masse volumique, paramètre cristallin...) varie linéairement avec le pourcentage de métal additionné. (cf Marucco p. 212 et Burrows p. 236)

## B) Cristallographie des alliages

→ Modèle du cristal parfait (passer vite dessus ou même ne pas le faire car en pré-requis) atome métallique = sphères dures indéformables ; cristal infini

→ Ici on s'intéresse que au cfc (mais métaux peuvent avoir d'autres structures) (cf diapo)

→ population, coordinence, compacité

→ 1er type d'alliage : *par substitution* = mélange de 2 métaux ayant structures similaires à l'état pur

→ certains atomes du 2ème composé prennent place du 1er composé dans sa structure (ex Cu<sub>3</sub>Au)

(cf diapo) pour que l'alliage soit stable, il faut que rayons des atomes soient du même ordre de grandeur. Dans structure cfc : sites Oh (centre cube + centre chaque arête) et Td (au centre d'un quart de cube) (montrer avec logiciel de visualisation 3D ressources.univ-lemans.fr)

→ Calcul taille site Oh (conditions de tangence) tableau + diapo

→ Déf 2ème type d'alliage : *insertion* : 1 atome se loge dans les sites interstitiels d'une structure diapo schéma austénite (1 C sur 1 arête de la structure cfc)

Tr : On a vu que l'on pouvait créer alliage, comment les propriétés seront modifiées ?

## C) Modification des propriétés

→ Ex acier : fer pas assez résistant → utilisation différents aciers

→ On peut regarder diagramme binaire Fe/C (cf diapo) : on retrouve différentes structures allotropiques du Fe, austénite, cémentite (meilleure dureté mais autre propo pas assez performante)

→ refroidissement rapide austénite → évite diffusion du C dans le Fe → dureté augmentait et bonne ductilité

→ Autres ex : bronze en sculpture, laiton ou maillechort pour instrument musique, or blanc/rose : bijou)

**Ccl** : on a vu les différentes prop, on les a comprises (avec modèle de Sommerfeld) puis on a vu comment améliorer ces prop avec les alliages

TD : voir structure hexagonale compacte

On a surtout regarder dureté mais alliage peuvent apporter d'autres prop (ex acier inoxydable)