

Fiche 1

Solides métalliques

Ressources utilisées

- Plan et leçon de L. BRIDOU, correction par L. GUILLEMENEY

Remarque Plan présenté :

1. Propriétés des solides métalliques
 - (a) Description des propriétés
 - (b) Modèle du gaz d'électrons
2. Les alliages
 - (a) Cristallographie des alliages
 - (b) Modification des propriétés

La correction suggère qu'un plan complémentaire existe, opposant liaison métallique dans les corps simples solides et liaisons métalliques dans les corps composés binaires solides.

- Université Lemans, <http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/cubicfc.html>
- MARUCCO, Chimie du solide
- Cours de T. LE BAHERS, prise de notes
- FOSSET, PCSI
- L'indispensable en État solide, BONNARDET
- PERRIN, Chimie industrielle
- SHRIVER, Chimie inorganique, p. 289
- Penser à voir le cours de M. VÉROT

Introduction

Sur les 94 éléments naturels, environ 70 sont des métaux et quasiment la totalité se trouvent à l'état de solides cristallins à 298 K – exception faite du mercure Hg et du gallium Ga et césium Ce qui fondent à 303 K et 302 K.

Pédagogie Éléments imposés possibles : les alliages ; Leçon qui se place à un niveau de L2, avec les pré-requis :

- Conductivité thermique diélectrique [Secondaire]
- Mécanique quantique (équation de SCHRÖDINGER, électron dans un puit de potentiel infini, propriété ondulatoire des électrons) [L2]
- Cristallographie (maille élémentaire, compacité, structure cfc, sites intersticiels) [L1]
- Empilement de sphères dures et compacités [L1]
- Module d'YOUNG [L1]
- Oxydoréduction [L1]
- Diagramme binaire [L2]

Un métal est un corps dont la conductivité décroît lorsque la température augmente.

Remarque On trouvera dans le MARUCCO une classification simple des solides que l'on va éclairer aujourd'hui : métal, isolant et semi-conducteur. (p. 136.)

Remarque On trouvera d'autres définitions des métaux, par exemple dans le MARUCCO Chap. 3, en fonction de leurs propriétés : les métaux sont des éléments qui dans les CNTP, sont conducteurs électrique et thermique, malléables, ductiles, « brillant »...

Les métaux sont cependant rarement présents dans la nature dans leur état de corps pur métallique ; en effet, ils faut au préalable extraire l'oxyde métallique correspondant. Cf. SHRIVER, Chimie inorganique, p. 291, pour l'état naturel et l'extraction des métaux.

1.1 Propriétés des solides métalliques

Parmi les propriétés des métaux, on pourra citer les suivantes.

1.1.1 Propriétés mécaniques

Malléabilité aptitude à se déformer sans rupture

Ductilité aptitude à être mis en forme (sous forme de fil)

Tenacité aptitude à ne pas se déformer sous action mécanique

1.1.2 Propriétés optiques

Brillance, éclat métallique

1.1.3 Propriétés de conductivité

Conductivité électrique

Conductivité thermique

1.1.4 Propriétés chimique

Potentiel standard capacité à réduire une autre espèce ou à s'oxyder

1.2 La liaison métallique

La liaison métallique fait partie des interactions permettant de classer les solides (interactions métallique, ionique, covalente, de VAN DER WAALS ou liaison hydrogène.)

Remarque On pourra éventuellement renvoyer à la compétition stabilisation/déstabilisation menant au potentiel de type LENNARD-JONES pour justifier l'origine de la cohésion des solides, voir FOSSET, PCSI, p. 652.

1.2.1 Rayon métallique

Illustrations dans le MARUCCO dès la p. 3.

Le rayon métallique est défini comme étant la moitié de la distance entre les centres de deux atomes plus proches voisins, obtenue à partir des paramètres de la maille, déterminés par diffraction des rayons X.

On notera que dans le cas des métaux alcalins, le rayon métallique est très grand et correspond à des liaisons faibles, donc une énergie de cohésion faible (1 eV par atome) alors que dans le cas d'éléments de transition (comme le fer), le rayon métallique est bien plus faible et correspond à une énergie de cohésion plus importante (de l'ordre de 4 eV).

Remarque Certaines propriétés peuvent être discutées directement avec la première idée du modèle de SOMMERFELD : le libre déplacement des électrons dans un métal. Si ces derniers sont libres de se déplacer dans un solide métallique, ils le sont dans le vide laissé entre le rayon métallique et le rayon atomique (la mer d'électron de FERMI...). Ainsi, c'est dans les métaux alcalins que le volume disponible aux électrons sera le plus important.

D'un point de vue très descriptif, si l'on s'arrête au modèle initial, voir le FOSSET, PCSI, p. 655. La cohésion du solide métallique est assurée par des liaisons fortes sans orientation privilégiée et non localisée ; les électrons sont partagés entre tous les atomes de la structure. La liaison métallique y est décrite comme une liaison « communautaire » et le métal considéré comme une molécule gigantesque et unique. On retient alors que l'énergie moyenne de cette « liaison » est du même ordre de grandeur que l'énergie d'une liaison covalente (entre 100 kJ mol^{-1} pour les métaux alcalins et 800 kJ mol^{-1} pour les métaux du bloc d.) Cela permet de décrire dans un premier temps les propriétés des métaux de manière qualitative.

1.2.2 Structure électronique des métaux

Pour décrire les propriétés du métal, il faut comprendre que les électrons dans celui-ci sont libres de s'y déplacer.

Histoire C'est l'idée développée d'abord par SOMMERFELD en 1923, l'image étant de considérer un gaz d'électrons libre, ou une mer d'électrons, libres de se déplacer autour des noyaux métalliques (cations) sans interaction avec eux.

Le modèle de SOMMERFELD doit être complété avec une hypothèse d'interaction entre les électrons et les noyaux métalliques, que l'on peut modéliser par un puits de potentiel.

Pour simplifier, on peut développer les calculs sur un modèle monodimensionnel en considérant une chaîne de $N + 1$ atomes métalliques distants de a , formant alors une chaîne de longueur $L = Na$. Les calculs sont développés dans le MARUCCO et pour les conditions aux limites périodiques (BORN-VON KARMAN), on obtient les résultats suivants pour l'étude d'un électron dans le gaz d'électrons libres :

$$\phi_n = A \sin(kx) \quad (1.1a)$$

$$k_n = n \frac{2\pi}{L} \quad (1.1b)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} n^2 k_n^2 \quad (1.1c)$$

Le plus important à noter dans ces résultats, c'est que les niveaux d'énergies occupées ou occupables par les électrons sont très proches les uns des autres.

Exemple Pour un cristal « linéaire » de 3 cm, on trouve ainsi des écarts de l'ordre de 10^{-15} eV , ce qui est faible.

Ainsi, on dit que les niveaux d'énergie forment un *continuum* ou une *bande d'énergie*.

Cela permet d'aller vers la description en termes de bandes d'énergie (niveau L2/L3) sans forcément aller jusqu'aux calculs autour de la structure de bande et des relations de dispersion (lien entre énergie et vecteur d'onde, tend vers un niveau M1).

1.3 Les alliages

Un alliage est un composé à caractère métallique résultant de l'incorporation à un métal d'un ou plusieurs éléments simples, métalliques ou non, en vue d'améliorer certaines propriétés initiales du métal.

Dans cette fiche, seuls sont considérés les alliages résultant, au niveau microscopique, d'une solution solide (système homogène) (de substitution ou d'insertion...), c'est-à-dire de la dissolution de l'espèce minoritaire (métal ou non métal) dans le métal initial jouant le rôle de solvant.

Remarque Une solution solide (de substitution!) n'est possible que si les éléments considérés ont :

- le même réseau cristallin;
- des tailles voisines;
- des électronégativités peu différentes.

Par exemple, BONNARDET, fer γ forme une solution solide avec le nickel; fer α ne forme pas de solution solide avec le nickel.

1.3.1 Description

Très bien décrit dans le FOSSET, PCSI. On ne s'attache pas ici à décrire les alliages d'un point de vue microscopique (cours de première année sur la cristallographie) mais à comprendre les conséquences sur les propriétés des métaux initiaux.

On peut cependant utiliser la description thermodynamique des mélanges binaires!

Exemple Diagramme binaire Fer-Carbone pour l'étude des différentes solutions solides (d'insertion) autour du fer : voir Sujet C de M. VÉROT, *agregationchimie*.

On pourra aussi s'intéresser au diagramme décrit par PERRIN dans *Chimie industrielle*, p. 431.

1.3.2 Modification des propriétés

Exemple Utilisation d'acier, un alliage Fer-Carbone!

Les aciers (et les fontes) sont des alliages d'insertion de carbone dans la structure CFC du fer (moins de 2% en masse pour les aciers, sinon on parle de fonte).

Le fer n'est pas assez dur pour résister à l'usinage ou à des utilisations industrielles; on modifie donc ses propriétés à l'aide d'alliages à partir de fer et d'autres composés.

Remarque Voir BONNARDET pour les propriétés mécaniques des différents aciers et fontes.

1.3.3 Vers plus de complexité

Il existe enfin des alliages à plus de composés, comme des alliages fer-carbone-métal (on parle d'aciers alliés); ce sont en général des alliages à la fois de substitution et d'insertion.

Exemple Fe-C-Mn, Fe-C-Ni... ou encore plus complexe, acier avec nickel et chrome pour la formation d'aciers inoxydables.

Conclusion

L'étude des solides métalliques est, d'un point de vue microscopique cristallographique, facile à décrire. Pourtant, les propriétés des solides métalliques demandent plus de finesse dans la description, avec la description de ce qu'est la liaison métallique (délocalisation sur tout le métal) et des énergies associées (continuum d'énergie) qui amène à l'étude des solides métalliques (mais pas seulement!) par la théorie des bandes.

On l'étudiera plus en détails dans une autre leçon/fiche, mais on peut d'ores et déjà se donner une description simplifiée de ce qu'est une bande avec ce qu'on a vu en première partie, et classer les solides en métaux, isolants et semi-conducteurs à partir de la définition du niveau de FERMI et de son placement dans les bandes.

Remarque Pour les questions ou si on en parle avant, le niveau de FERMI est défini comme le dernier niveau énergétique occupé par les électrons à 0 K.