

## Solides métalliques

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 1<sup>er</sup> juin 2020

*Merci à Joachim Galiana, Lucile Bridou, Bénédicte Grebille et Lilian Guillemeney pour leur précieuse aide.*

**Mots-clés** : métal, liaison métallique, conductivité électrique, alliage.

**Niveau** : L3

**Pré-requis** :

- Classification périodique [L1]
- Cristallographie (structure cfc, sites interstitiels) [L1]
- Rayon atomique, électronégativité, énergie d'ionisation [L1]
- Action d'un champ électrique sur une espèce chargée [L1]
- Modèle du gaz d'électrons libres [L2]
- Module de Young [L2]
- Oxydoréduction (couple oxydant-réducteur, potentiel standard) [L1]
- Corrosion des métaux (passivation des métaux) [L2]
- Théorie des bandes (diagramme de bandes) [L3]

**Bibliographie** :

- Site web Les éléments chimiques [Niveau : ★ ]
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI* [Niveau : ★ ]
- Grécias, *1<sup>re</sup> année Chimie PCSI*, Compétences prépas, chap. 17 [Niveau : ★ ]
- Angenault, *Symétrie et structure - Cristallochimie du solide* [Niveau : ★★ ]
- Marucco, *Chimie des solides* [Niveau : ★★★ ]
- Table de potentiels standard, *Wikipédia*

## Plan proposé

<b>I - La liaison métallique</b>	<b>1</b>
<b>II - Propriétés des métaux en tant que corps purs</b>	<b>4</b>
<b>III - Les alliages</b>	<b>6</b>

## Introduction pédagogique

Ce cours s'inscrit dans une séquence sur la chimie du solide. La théorie des bandes vient d'être introduite et ce cours permet de montrer comment on peut en déduire quelques propriétés des métaux.

On se focalise sur la comparaison entre les métaux alcalins, alcalino-terreux et ceux du bloc  $d$ , plus simple à comprendre pour les élèves.

**Difficulté** : raisonner sur des structures microscopiques pour déterminer des propriétés macroscopiques.

## Introduction

**Définition – Métal** : espèce dont la conductivité est élevée ( $\sigma \simeq 10^7$  S/m) et décroît lorsque la température augmente.

La majorité des éléments chimiques sont des métaux. En effet, sur les six premières périodes, contenant 86 éléments, 62 sont des métaux. En outre, mise à part le mercure, tous sont solides à 298 K.

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté. Les éléments appartenant aux groupes 1, 2, 3-10, 11-10, et 13-16 sont colorés en vert, indiquant qu'ils sont des métaux. Les éléments des groupes 17 et 18 sont en blanc, indiquant qu'ils sont des gaz nobles. Les éléments des groupes 13-16 sont également en blanc, indiquant qu'ils sont des non-métaux.

**Figure 1** – Classification périodique des éléments chimiques (**Source du fond** : iStock). Les métaux sont colorés en vert.

Les métaux sont largement utilisés dans la vie courante, dans l'industrie, le bâtiment, le transport, la joaillerie, ... Cet intérêt est dû à leurs propriétés particulières, expliquées par la nature de la liaison métallique.

**Objectifs** – Définir la liaison métallique.  
Expliquer les propriétés des métaux.  
Décrire un alliage métallique.

## I - La liaison métallique

**Définition – Liaison métallique** : liaison covalente entre des atomes métalliques, ne possédant pas de direction préférentielle du fait de la délocalisation des électrons libres sur l'ensemble du matériau.

## A/ Le rayon métallique

**Définition – Rayon métallique** : moitié de la distance entre les centres de deux atomes plus proches voisins au sein d'un solide métallique. Il s'agit donc du rayon atomique pour un élément métallique.

Le rayon métallique peut être déterminé à partir des paramètres de maille, mesurés grâce à la diffraction des rayons X.

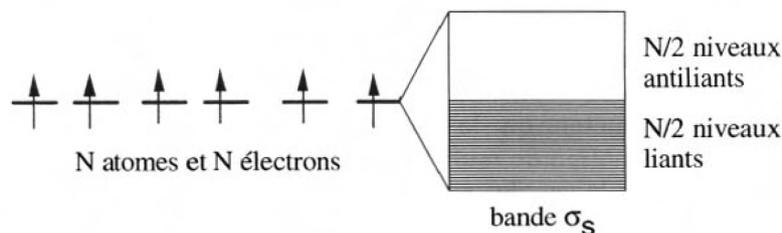
**Voir en ligne** – Evolution du rayon métallique dans la classification périodique (**Source** : Les éléments chimiques).

On voit que le rayon métallique diminue le long d'une période et augmente le long d'une colonne, tout comme le rayon atomique. La valeur élevée du rayon métallique pour les alcalins et les alcalino-terreux fait que l'énergie de cohésion du solide métallique est faible (de l'ordre de 100 kJ/mol), comparée aux métaux du bloc d (de l'ordre de 500 à 800 kJ/mol).

## B/ Structure électronique des métaux

Si l'on reprend les concepts de la théorie des bandes, on peut redéfinir les métaux comme l'ensemble des composés présentant une **bande de conduction partiellement remplie à 0 K**.

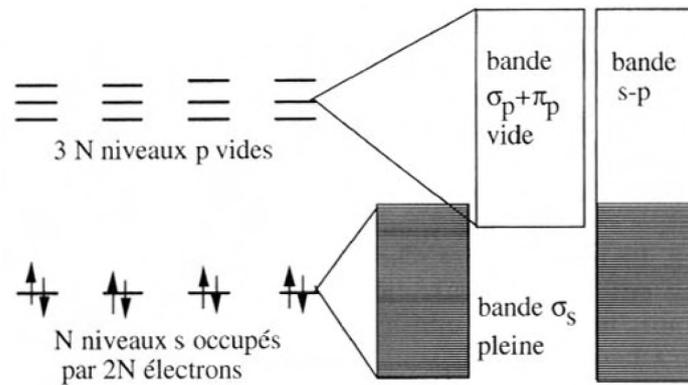
Considérons le cas des alcalins. Chaque atome possède un électron de valence de type  $s$ . La bande résultant de la superposition de ces OM a donc l'allure décrite à la figure 2. Cette bande est donc partiellement remplie.



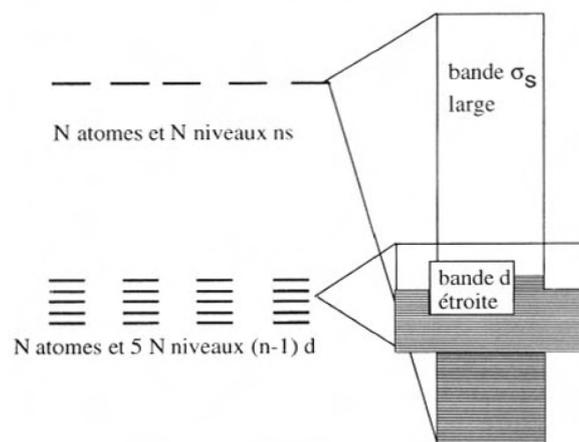
**Figure 2** – Bande de conduction  $\sigma_s$  d'un métal alcalin (**Source** : Marucco (p. 168)).

Le diagramme de bandes des alcalino-terreux est plus complexe. Bien que les atomes ont une orbitale de valence  $ns$  totalement remplie, il y a recouvrement des bandes  $s$  et  $p$  à l'échelle du matériau. C'est ce qui fait que la bande de conduction des alcalino-terreux est partiellement remplie à 0 K et qu'il s'agit bien de composés métalliques (figure 3).

Enfin, pour les métaux du bloc  $d$ , il y a recouvrement entre la bande  $d$  fine et la bande  $s$  beaucoup plus étendue, ce qui donne le diagramme de bandes présenté figure 4.



**Figure 3** – Bande de conduction  $s - p$  d'un métal alcalino-terreux (Source : Marucco (p. 169)).



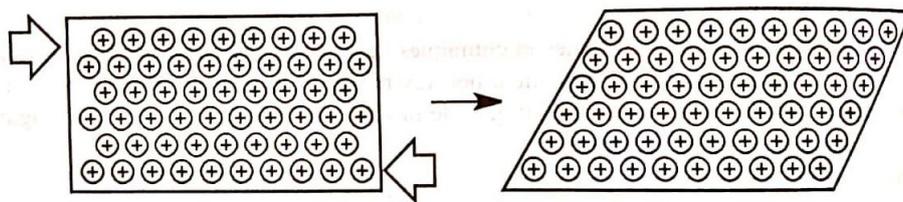
**Figure 4** – Bande de conduction  $s - d$  d'un métal du bloc  $d$  (Source : Marucco (p. 169)).

## II - Propriétés des métaux en tant que corps purs

### A/ Propriétés mécaniques

Les métaux sont des matériaux très **tenaces**, ce qui signifie qu'ils résistent bien à la traction. Cette propriété est caractérisée par le **module de Young  $E$** , qui est de l'ordre de 1 GPa pour les alcalins, 10 GPa pour les alcalino-terreux et 100 GPa pour les métaux du bloc  $d$ . Ceci est dû à la force de la liaison métallique : elle est plus faible dans les alcalins et les alcalino-terreux que dans les métaux du bloc  $d$ .

Les métaux sont également des matériaux **malléables** et **ductiles** : ils se déforment aisément sous l'effet d'une contrainte. On peut expliquer cette propriété à l'aide du modèle du gaz d'électrons libres. Puisque les cations forment un empilement régulier, le glissement des plans les uns par rapport aux autres ne change globalement pas les interactions autour des atomes : mise à part les atomes à la surface, ils gardent le même nombre de voisin. Le glissement coûte donc peu d'énergie et le métal se déforme en conséquence (figure 5).



**Figure 5** – Déformation d'un métal par glissement des plans les uns sur les autres (Source : Fosset, *Chimie tout-en-un* (p. 662)).

### B/ Caractère réducteur

Les métaux sont pour la grande majorité d'excellents réducteurs. Cela constitue une problématique lorsqu'on les utilise car ils peuvent aisément être corrodés, notamment par l'eau ou le dioxygène de l'air. La corrosion fait alors perdre certaines propriétés aux métaux.

Le caractère réducteur des métaux s'explique par leur faible énergie d'ionisation.

**Voir en ligne** – Evolution de l'énergie de première ionisation dans la classification périodique (Source : Les éléments chimiques).

On remarque que l'énergie de première ionisation est plus faible pour les alcalins et les alcalino-terreux que pour les métaux du bloc  $d$ . Cela permet d'expliquer l'évolution des potentiels standard des couples faisant intervenir des métaux (tableau 1).

On remarque que certains métaux peuvent résister dans la majorité des conditions à la corrosion de l'eau, c'est le cas du cuivre, voire du dioxygène, c'est le cas de l'or, mais aussi de l'argent et du platine. Ces derniers sont appelés **métaux nobles** pour cette raison et sont par conséquent beaucoup plus coûteux.

Famille du métal	Couple oxydant-réducteur	Potentiel standard [V vs ESH]
Alcalins	Li <sup>+</sup> /Li	-3,0401
	Cs <sup>+</sup> /Cs	-3,026
Alcalino-terreux	Ca <sup>2+</sup> /Ca	-2,868
	Mg <sup>2+</sup> /Mg	-2,372
Métaux du bloc <i>d</i>	Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0,44
	Cu <sup>2+</sup> /Cu	0,159
	Au <sup>3+</sup> /Au	1,52

**Tableau 1** – Potentiels standard de différents couples faisant intervenir des métaux (Source : Wikipédia).

## C/ Conduction électrique

Les métaux possèdent une bande de conduction partiellement remplie à 0 K. Il est donc possible pour les électrons de se mouvoir rapidement au sein de la structure métallique. Ce mouvement ne possède *a priori* pas de direction préférentielle.

Sous l'effet d'un champ électrique, les électrons prennent globalement la même direction. Il en résulte la création d'un courant. C'est pourquoi on dit que les métaux sont d'excellents conducteurs. Cette propriété est caractérisée par la **conductivité électrique**  $\sigma$  (qui s'exprime en S/m).

métal	Na	Cu	Ag	Zn	Fe
$10^{-6}\sigma$	21,1	62,5	66,7	16,9	10,2

**Figure 6** – Conductivités électriques de quelques métaux à 25 °C (Source : Gréacias (p. 501)).

On remarque que l'argent est meilleur conducteur électrique que le cuivre. Il est toutefois beaucoup plus cher. C'est pourquoi on utilise du cuivre dans la majorité des circuits électriques.

La conductivité électrique dépend de la température : elle décroît lorsque la température augmente (c'est d'ailleurs la définition d'un métal !). Cela peut s'expliquer à l'aide du modèle du gaz d'électrons libres : lorsque la température augmente, l'agitation thermique est plus forte, ce qui augmente les frottements des électrons libres sur la structure cristalline. Ils sont donc ralentis et la conductivité du métal est moins bonne.

Les métaux possèdent d'autres propriétés remarquables : ils sont également d'excellents conducteurs thermiques, des matériaux opaques à l'aspect brillant, ...

## III - Les alliages

### A/ Description

**Définition – Alliage** : solution solide de plusieurs composés dont au moins un est un métal.

On considère un alliage binaire composé majoritairement d'un composé métallique A et d'un composé minoritaire (métallique ou non) B. On distingue deux types d'alliages :

— les **alliages de substitution** : B occupe des positions de A dans la maille cristalline, de manière aléatoire. Ceci n'est possible que si A et B ont des tailles, des électronégativités et des structures cristallines proches.

**Exemple –** Le cuivre ( $\chi(\text{Cu}) = 1,75$  sur l'échelle d'Allred,  $r_m(\text{Cu}) = 128$  pm, structure cfc) et l'or ( $\chi(\text{Cu}) = 1,42$  sur l'échelle d'Allred,  $r_m(\text{Cu}) = 144$  pm, structure cfc) forment un alliage de substitution  $\text{Cu}_3\text{Au}$  de structure cfc.

— les **alliages d'insertion** : B occupe les sites interstitiels de la maille cristalline de A. Cela n'est possible que si B est très petit devant A, ce qui implique généralement que B n'est pas métallique (il peut s'agir de carbone, d'hydrogène, de bore d'azote, ...).

**Exemple –** Les aciers sont des alliages de fer et de carbone, où la composition en carbone est comprise entre 0 et 2% en masse.

### B/ Modification des propriétés des métaux

**Source –** Fosset (p. 690).

La non-homogénéité de l'alliage par rapport au corps pur métallique a une influence sur la liaison métallique, et donc sur les propriétés du matériau.

Dans l'industrie, on privilégie l'utilisation de l'acier plutôt que du fer pur car il est moins malléable et ductile. La présence d'atomes dans les sites interstitiels empêche la structure de pouvoir beaucoup se déformer.

Il est également possible d'améliorer la résistance de l'acier à la corrosion par ajout d'autres atomes métalliques (chrome, molybdène, nickel). L'alliage obtenu par ajout de chrome (plus de 10,5% en masse) est appelé inox ou acier inoxydable. Sa résistance à la corrosion est due à la passivation du métal par des couches d'oxydes mixtes de fer et de chrome. Cela n'aurait pas pu être possible sans l'ajout de chrome car l'oxyde de fer seul n'est pas passivant (il ne forme pas de couche uniforme).

## Conclusion

La liaison métallique est une liaison covalente non directive, du fait que les électrons sont libres de se déplacer sur l'ensemble du métal. Elle permet d'expliquer les propriétés

diverses des métaux : ductilité, résistance à la traction, caractère réducteur, conductivités électrique et thermique, ...

Il est possible de modifier les propriétés d'un métal en le combinant avec d'autres éléments sous la forme d'un alliage. On peut ainsi jouer sur leurs propriétés mécaniques et électrochimiques, mais on peut également changer leur couleur. C'est le cas des alliages d'or utilisés en joaillerie pour obtenir de l'or bleu (alliage d'or et de fer), blanc (alliage d'or, d'argent et de palladium), rose (alliage d'or, de cuivre et d'argent).