

La liaison métallique

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 1^{er} juin 2020

Merci à Joachim Galiana pour sa précieuse aide.

Mots-clés : liaison métallique, modèle de Sommerfeld, théorie des bandes, rayon métallique.

Niveau : L3

Pré-requis :

- Cristallographie : cristal parfait [L1]
- Cristal ionique : rayon ionique [L1]
- Modèle de Drude-Lorentz [L1]
- Thermodynamique chimique : grandeurs de réaction [L2]
- Théorie des orbitales moléculaires, liaison covalente, rayon atomique [L2]

Bibliographie :

- Définitions IUPAC de bande de valence (*valence band*), bande de conduction (*conduction band*) [Niveau : **]
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, chap. 11 [Niveau : *]
- Marucco, *Chimie du solide* [Niveau : ***]
- Bonardet, *L'indispensable en liaison chimique*, fiche 16 [Niveau : **]
- Grécias, *1^{re} année Chimie PCSI*, Compétences prépas, chap. 17 [Niveau : *]

Plan proposé

I - Modélisation de la liaison métallique	1
A/ Modèle de l'électron libre	1
B/ Théorie des bandes	2
II - Cohésion du solide métallique	2
A/ Le rayon métallique	2
B/ Energie de cohésion	3
III - Lien avec les propriétés des solides métalliques	4
A/ Propriétés mécaniques	4
B/ Conductivité	5

Introduction pédagogique

Bien que les pré-requis de cette leçon la rendent accessible en L2, elle est placée en L3 car elle nécessite un peu de recul sur les notions qui ont été vues en L2, notamment sur la théorie des orbitales moléculaires.

On utilisera l'exemple des alcalins comme fil directeur, puisqu'il est plus simple à appréhender que celui des alcalino-terreux ou des métaux de transition. En effet, on ne considère que des électrons et des bandes s et non d .

Introduction

On connaît l'essence de la liaison covalente au sein des molécules, ainsi que des interactions faibles entre plusieurs molécules, en solution. On va désormais s'intéresser à un autre état de la matière : l'état solide et plus particulièrement le solide métallique.

Définition – Métal : espèce dont le solide corps pur a une conductivité élevée ($\sigma \simeq 10^7$ S/m, voir ordres de grandeur dans le Grécias (p. 501)), et qui diminue avec la température.

Ce qui fait la particularité du solide métallique est l'interaction qui relie chaque atome : la liaison métallique. C'est elle qui permet d'expliquer en partie les propriétés des métaux.

Objectifs – Connaître les modèles de la liaison métallique.
Connaître l'ordre de grandeur de l'énergie de la liaison métallique et l'évolution du rayon métallique au sein du tableau périodique.
Savoir expliquer les propriétés mécaniques et de conduction des métaux à partir des modèles de la liaison métallique.

I - Modélisation de la liaison métallique

A/ Modèle de l'électron libre

Définition – Modèle de Sommerfeld ou modèle de l'électron libre (1923) : modèle décrivant le mouvement des électrons de valence dans la structure cristalline métallique.

Hypothèses Les électrons de la couche externe des atomes métalliques sont délocalisés sur l'ensemble du métal. La structure est alors modélisée par un empilement régulier de cations métalliques autour desquels se déplacent les électrons (le **gaz d'électrons libres**). Les cations métalliques sont très lourds par rapport aux électrons, c'est pourquoi ils sont considérés comme fixes.

Sommerfeld reprend les hypothèses de Drude, et y ajoute le comportement quantique ondulatoire des électrons.

| **Remarque** – Le développement mathématique est dans le Marucco (p. 116).

B/ Théorie des bandes

La théorie des bandes repose sur la théorie des orbitales moléculaires. Elle permet d'envisager des **bandes** afin de décrire un solide cristallin. Ces bandes sont le résultat de la superposition des orbitales moléculaires de chaque atome du solide. Ainsi, si le solide possède N atomes, la superposition de N OM de type s va conduire à une bande pouvant accueillir jusqu'à $2N$ électrons. De même pour les OM des autres types.

Comme pour les orbitales moléculaires, les bandes qui nous intéressent pour expliquer les propriétés des solides sont les bandes proches du dernier niveau occupé.

| **Définition** – **Bande de valence** : bande de plus haute énergie d'un solide qui est entièrement remplie à 0 K.

| **Bande de conduction** : bande vacante ou partiellement occupée d'un solide.

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 1. Cette bande est partiellement remplie. Il s'agit donc d'une bande de conduction.

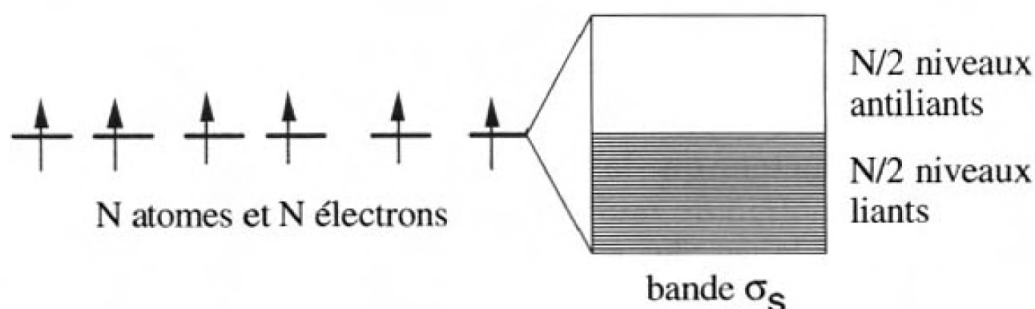


Figure 1 – Bande σ_s d'un métal alcalin (Source : Marucco (p. 168)).

De manière générale, **tous les métaux ont une bande de conduction partiellement remplie à 0 K.**

Ces deux modèles vont nous permettre dans un premier temps de justifier la cohésion du solide métallique, puis d'expliquer quelques unes de ses propriétés.

II - Cohésion du solide métallique

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.

On peut comparer les valeurs des rayons métallique et ionique d'un atome afin de comprendre certaines caractéristiques physico-chimiques des métaux. En effet, d'après le modèle de Sommerfeld présenté dans la sous-partie I -A/, il faut considérer les cations métalliques. La figure 2 montre que le rayon ionique des alcalins est bien inférieur à leur rayon métallique. Il y a donc beaucoup de vide dans leur structure (près de 80 à 90% de la structure), ce qui explique leur faible densité, en comparaison avec les métaux de transition.

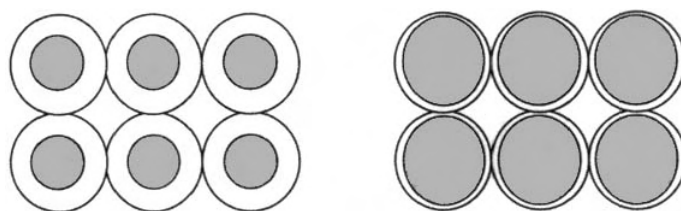


Figure 2 – Comparaison entre un métal alcalin (à gauche) et un métal de transition (à droite). Le cercle gris représente le rayon ionique tandis que le cercle blanc représente le rayon métallique des atomes (**Source** : Marucco (p. 3)).

Le rayon métallique diminue de gauche à droite du tableau périodique et augmente au sein d'une colonne. Il suit la même tendance que le rayon covalent. Il permet également d'éclaircir sur la structure cristalline des métaux. Par exemple, les alcalins qui présentent un grand rayon métallique vont être assez faiblement coordonnés et vont adopter une structure cubique centrée.

B/ Energie de cohésion

La liaison métallique est autant énergétique que la liaison covalente. On peut retenir qu'elle varie entre 100 et 800 kJ/mol. On considère que cette énergie de cohésion correspond à l'enthalpie de sublimation du métal (sauf pour le mercure où il s'agit de l'enthalpie de vaporisation).

Définition – Enthalpie standard de sublimation : énergie qu'il faut fournir dans les CNTP pour sublimer une mole de solide : $M_{(s)} \longrightarrow M_{(g)}$.

Remarque – Pour les métaux, l'enthalpie d'atomisation correspond à l'enthalpie de sublimation, c'est pourquoi on peut également employer ce terme.

On remarque d'ailleurs une relation linéaire entre l'enthalpie de sublimation et la température d'ébullition pour les métaux (figure 3).

Cas des alcalins Les alcalins ont une relativement faible température de fusion, traduisant une liaison métallique de faible énergie. On peut l'observer à l'échelle microscopique.

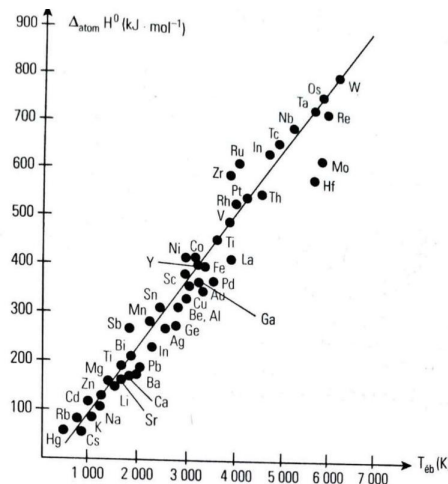


Figure 3 – Variation de l’enthalpie de sublimation en fonction de la température d’ébullition (Source : *L’indispensable en liaison chimique* (p. 73)).

lique : les cations alcalins sont plus éloignés que les cations des métaux de transition car leur rayon métallique est plus important (figure 2).

III - Lien avec les propriétés des solides métalliques

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 4).

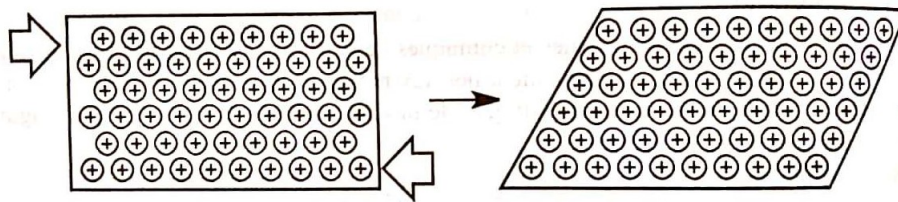


Figure 4 – Déformation d’un métal par glissement des plans les uns sur les autres (Source : Fosset, *Chimie tout-en-un* (p. 662)).

B/ Conductivité

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** σ (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 5 – 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.

Conclusion

Le modèle de Sommerfeld et la théorie des bandes permettent de définir la **liaison métallique**. Il s'agit d'une liaison où certains électrons sont délocalisés sur l'ensemble de la structure métallique, et qui n'a pas de direction préférentielle.

Le rayon métallique, la densité et la température de fusion des métaux donnent une idée de l'énergie de cohésion des métaux. Elle est relativement faible pour les alcalins et plus importante pour les métaux de transition.

Enfin, la liaison chimique permet d'expliquer la ductilité des métaux grâce au modèle de Sommerfeld et leur conductivité grâce à leur structure de bandes.