

# Métaux et alliages : structure

Introduction .....	2
I – Les métaux : description.....	2
1 – La liaison métallique [1] p.598.....	2
2 – Propriétés physiques des métaux [1] p.599.....	2
3 – Le modèle de cristal métallique [3] p.219-221 [2] p.407 .....	3
II – Structure cristalline des métaux .....	3
1 – Assemblages compacts [2] p.408.....	3
2 – Un assemblage pseudo-compact : CC [2] p.408.....	4
3 – Polymorphisme du fer .....	4
III – Les alliages métalliques .....	4
1 – Notion de sites interstitiels [1] p.593-595 .....	4
2 – Alliages de substitution/insertion [1] p.593.....	5
3 – Exemple : alliage de titane [4] p.981 .....	5

-[1] Chimie PC-PC\* Tec&Doc

-[2] ChimieMPSI-PTSI Tec&Doc

-[3] Chimie II PCSI HPrépa

**-[4] Chimie tout en un PCSI Dunod**

## Introduction

Vers 3000 ans av. JC les hommes commencèrent à travailler le cuivre en le martelant. C'est le début de l'âge de cuivre qui sera suivi de l'âge de bronze (~-1800) et de l'âge de fer (~-1200) qui représentent l'évolution des savoir faire.

Mais c'est bien plus tard, au XXème siècle, que la structure des métaux put être observée grâce à la diffraction de rayon X (Van Laüe et Bragg – 1912).

Avant cela (à la fin du XVIIIème siècle) René Just Haüy [awui] avait émit l'hypothèse que la forme extérieur des cristaux polyédriques était la conséquence d'un arrangement régulier de la matière. C'est de cette structure que traite la leçon.

## I – Les métaux : description

Dans la classification périodique les métaux sont situés à gauche d'une diagonale qui va du Bore au Polonium. (cf. classification périodique).

Ils sont électropositifs et majoritairement de bon réducteur (beaucoup de métaux sont sous forme d'oxydes dans la nature).

### 1 – La liaison métallique [1] p.598

Les éléments présentent un caractère électropositif =>ils ont tendance à perdre leurs électrons de valence.

Modèle de Drude-Lorentz :

La liaison métallique peut se schématiser par :

- Des ions positifs qui constituent un réseau. Ils sont lourds donc considéré immobiles. Ils sont liés par des liaisons covalentes localisées.
- Des électrons qui peuvent se déplacer facilement (gaz d'électron). Ils sont délocalisés et assurent la conduction électrique. On les appelle électrons de conduction. Ils assurent aussi la cohésion du métal.

Elle est :

- Forte (300 à 600 kJ/mol)
- Peu dirigée (interactions dans toutes les directions du réseau)

### 2 – Propriétés physiques des métaux [1] p.599

**Propriétés mécaniques :**

- **Dureté** (résistance à l'abrasion)
- **Malléabilité** (aptitude à la déformation)
- **Ductilité** (aptitude à être étiré sous forme de fils)
- *Friabilité* (aptitude à être transformé en poudre)
- *Ténacité* (résistance aux tractions mécaniques)

**Propriétés optiques :**

Opacité et pouvoir réflecteur (absorption des radiations lumineuses par suite de transition électronique puis réémission par désexcitation).

### Propriétés électriques et thermiques :

Très bonne conductivité électrique Cu :  $60 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

Très bonne conductivité thermique Cu :  $390 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Résistivité proportionnelle à T

### 3 – Le modèle de cristal métallique [3] p.219-221 [2] p.407

**Modèle du cristal parfait** : répartition régulière et ordonnée des ions.

En pratique l'examen au microscope d'un morceau de métal montre qu'il est constitué de petits domaines appelés microcristaux. De plus un cristal présente de nombreux défauts (absence d'une entité : défaut de Schottky ; déplacement d'une entité : défaut de Frenkel ; dislocation...).

On considérera un cristal comme parfait si l'ordre atomique est respecté sur une cinquantaine de distances interatomiques ( $\sim 5 \text{ nm}$ ). ( $\text{rat} = n^2 \cdot a_0 / Z^*$ )

### Modèle des sphères dures :

On décrit le métal comme un réseau d'ions positifs sphériques régulièrement distribués dans les trois directions. Nous allons donc étudier l'empilement de sphères dures.

**Le rayon métallique** : demi-distance d'équilibre entre les deux noyaux de des atomes métalliques en contact dans le réseau.

## II – Structure cristalline des métaux

Quand ces sphères s'assemblent de manière à occuper un volume minimal on obtient les structures compactes.

### 1 – Assemblages compacts [2] p.408

Dans un plan la place perdue est minimale si chaque sphère est entourée par six autres. (plan A)

Montrer 6 balles de ping-pong.

Ensuite pour placer le deuxième plan B on place les sphères dans les cavités. (Une cavité sur deux est occupée).

Pour le troisième plan on a deux solutions :

- horizontalement au plan A (Arrangement {AB})
- en lui faisant subir encore une rotation (Arrangement {ABC})

On voit tout suite que la coordinence vaut 12 (nombre de plus proches voisins d'une sphère).

### Arrangement {AB} :

Maille hexagonale compacte

1 atome/maille – rayon métallique  $a = 2r$  – compacité  $C = \frac{8\pi r^3}{3V}$  où  $V = a^2 \sin 60^\circ$  d'où  $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$

Ex : Be, Mg, Ru, Tc

(voir transparents)

### Arrangement {ABC} :

Maille c.f.c

4 atomes/maille – rayon métallique  $a\sqrt{2} = 4r$  – compacité  $C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$

Ex : Ca, Ni, Cu, Al, Pt, Fe<sub>gamma</sub>, Ir, Pb...

(voir transparents)

### Expérience : Mesure de la masse volumique du Plomb.

(voir transparents)

Paramètre de maille (trouvé sur Internet) :  $a=495.05\text{pm}$

Un certain nombre de cristaux cristallisent dans des structures de compacité plus faible.

## 2 – Un assemblage pseudo-compact : CC [2] p.408

2 atomes/maille – rayon métallique  $a\sqrt{3}=4r$  – compacité  $C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8}=0.68$

Ex : Li, Na, K (alcalins), Ba, Pt  $\text{Fe}_{\alpha}$  ...

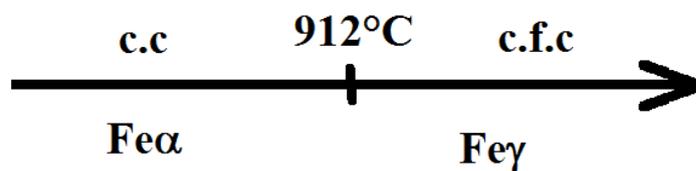
(voir transparents)

Tableau récapitulatif [4] p.956+p.936 pour le Pb. (voir transparents)

## 3 – Polymorphisme du fer

Lorsqu'un corps pur peut exister à l'état solide sous plusieurs variétés cristallines on dit qu'il présente un phénomène d'allotropie.

Par exemple le fer :



Expérience : polymorphisme du fer (voir transparent)

[http://www.physique.ens-cachan.fr/laboratoire/experiences/fichiers/Polymorphisme\\_fer.pdf](http://www.physique.ens-cachan.fr/laboratoire/experiences/fichiers/Polymorphisme_fer.pdf)

## III – Les alliages métalliques

### 1 – Notion de sites interstitiels [1] p.593-595

Nous allons nous intéresser aux lacunes des structures compactes étudiées précédemment. Leur compacité étant de 0.74 il reste 26% de l'espace libre.

-Volume disponible entre trois atomes d'un plan A formant un triangle et trois atomes d'un plan B formant un triangle : site octaédrique.

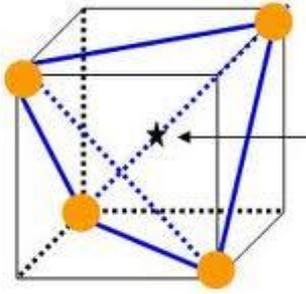
On peut calculer le rayon maximal de la sphère que l'on peut placer sans déformer la maille :

$$r_{max} = (\sqrt{2} - 1)r.$$

Il y a 4 sites octaédriques par maille c.f.c (au centre+ au milieu de chaque arête).

-Trois sphères du plan A formant un triangle et une du plan B peuvent s'organiser en tétraèdre laissant un espace inoccupé autour du centre de gravité G de ce tétraèdre.

$$r_{max} = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)r.$$



Dans la maille cfc : 8 sites tétraédriques au centre des petits cubes de cotés  $a/2$ .

Remarque :

Nombre de sites tétraédrique =  $2 \times$  Nombre d'atomes

Nombre de sites octaédriques = Nombre d'atomes.

## 2 – Alliages de substitution/insertion [1] p.593

Un alliage est une combinaison d'un métal avec un ou plusieurs autres éléments chimiques.

**Alliages d'insertion** : lorsque l'atome étranger se place dans des sites définis par le réseau.

*On peut par exemple augmenter la dureté des métaux par carburation, c'est en dire en logeant dans les sites des atomes de carbone (ce sont les carbures).*

Dans l'acier par exemple seulement quelque % de C (<2%) confère des propriétés très utiles pour l'industrie (dureté, résistance aux chocs...)

**Alliages de substitution** : lorsque l'atome étranger vient remplacer l'atome hôte en l'un de ces nœuds. Les deux métaux doivent être assez voisins de taille et de comportement chimique similaire.

Ex : - Alliages Cu –Zn (5 à 45%) (laitons) et Cu-Sn (3 à 20%) (bronzes)  
- Alliage Au-Cu(12,5%) – Ag (12,5%) (bijoux)

Les propriétés thermodynamiques et mécaniques sont assez différentes de celles des métaux purs et le but est qu'elles soient meilleures selon nos besoins.

## 3 – Exemple : alliage de titane [4] p.981

## IV – Remarques de la correctrice

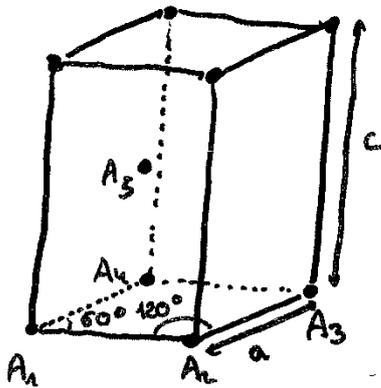
- Avec l'empilement avec des balles de ping-pong il est possible de montrer la maille cfc en mettant 2 plans d'une balle et un plan de 6 balles.
- Montrer des modèles de mailles.
- Dessiner certaines mailles au tableau.
- Faire les calculs concernant l'hexagonale compacte sur transparent et ceux sur la cfc au tableau.

# Prérequis:

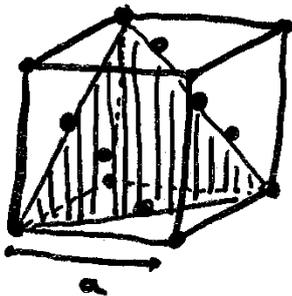
- Classification périodique
- Bases de la cristallographie (Réseau, maille, motif, coordination, compacité...)
- Incertitudes (oues en physique)

H																		
Li	Be														B	C	N	O
cc	hc																	
Na	Mg														Al	Si	P	S
cc	hc														cfc			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se			
cc	cfc	hc	hc	cc	cc	-	cc	hc	cfc	cfc	hc	-						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te			
cc	cfc	hc	hc	cc	cc	hc	hc	cfc	cfc	cfc	hc	-						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po			
cc	cc		hc	cc	cc	hc	hc	cfc	cfc	cfc	hc	cfc						

# Maille hexagonale compacte (R.c.)



# Maille cubique face centrée (c.f.c.)

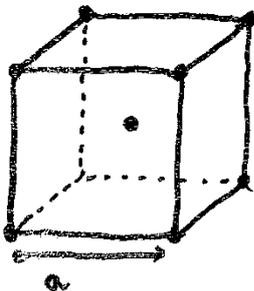


\* Population  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = \underline{4 \text{ atomes / maille}}$

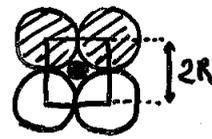
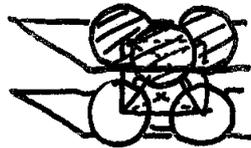
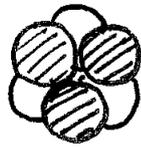
\* Rayon métallique  $\underline{a\sqrt{2}} = 4R$   
(contacts sur la diagonale du carré)

\* Compacité  $C = \frac{\frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = \underline{0,74}$

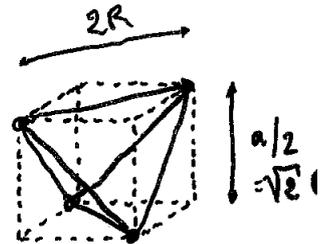
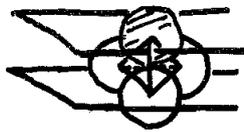
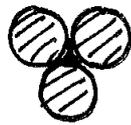
# Maille cubique centrée (c.c.)



## Sites octaédriques (O)



## Sites tétraédriques (T)



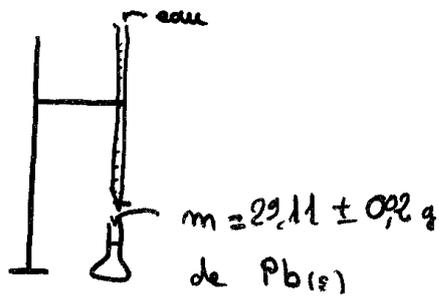
---

$$M_{Ti} = 47,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{Al} = 26,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{Ni} = 58,70 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## Mesure de la masse volumique du Plomb



Structure cfc

$$\rho = \frac{4 M_{\text{Pb}}}{N_{\text{A}} a^3}$$

## Polymorphisme du fer :

