

## 2ème partie : Les liaisons chimiques

- Chap. I : La liaison de covalence  
Modèle de Lewis de la covalence
- Chap. II : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR
- Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence  
Théorie de l'hybridation
- Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques
- Chap. V : La liaison ionique - les cristaux ioniques

53

### Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques

#### IV.1. Les métaux - Le modèle des sphères dures et du gaz d'électron

##### IV.1.a. Les propriétés des métaux

Caractéristiques mécaniques et physiques : ductilité, malléabilité

→ les métaux peuvent être « travaillés »

Propriétés électriques : bons conducteurs de l'électricité

→ Application : Cu, Ag et Au utilisés comme conducteurs du courant

Propriétés optiques : bons réflecteurs de la lumière  
(la lumière ne pénètre pas le matériau)

→ Application : Argenture des miroirs, bijoux

Propriétés thermiques : bons conducteurs de la chaleur

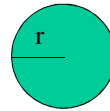
→ Application : Casseroles en Cu, Na refroidisseur de centrales  
nucléaires, K dans les queues des soupapes de moteur F1

54

## Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques

### IV.1.b. Le modèle des sphères dures

Les atomes métalliques sont assimilables à des **sphères dures de rayon  $r$**



- Les sphères se rangent de manière ordonnée selon des **couches**
  - Les couches se superposent les unes sur les autres
  - Les forces de cohésion s'exercent uniformément dans toutes les directions (**structures de forte compacité**)
- 
- Un ou plusieurs électrons de valence peu liés au noyau des atomes métalliques (électrons aussi appelés électrons « libres »)
- Ces **électrons libres** sont les **électrons de conduction thermique et électrique** du métal

55

## Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques

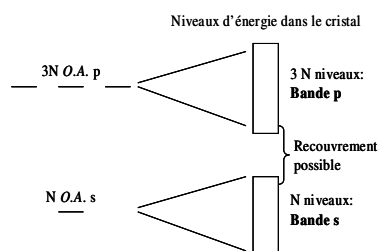
### IV.2. Une approche quantique de la liaison métallique - notion de bandes d'énergie

On peut appliquer aux métaux la théorie des O.M. On considère le cristal métallique comme une seule molécule formée à l'aide de  $N$  atomes.

Interactions entre O.A.  $s$  et  $p$  :

Dans la **bande  $s$**  on trouvera donc  **$N$  niveaux**, dans la **bande  $p$**   **$3N$  niveaux**.

Rem : ces bandes peuvent éventuellement se chevaucher



→ La théorie des bandes permet d'expliquer les propriétés électriques des métaux

56

## Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques

### IV.3. Les empilements métalliques

#### IV.3.a. Généralités

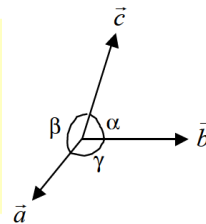
La structure d'un cristal métallique (ou non métallique) est périodique

→ **répétition dans l'espace** d'une cellule de base appelée **maille élémentaire** ou **motif élémentaire**

Cette maille élémentaire est nécessairement incluse dans un **parallélépipède** caractérisé par **6 paramètres** :

**3 paramètres angulaires** :  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$

**3 paramètres linéiques** :  $a$ ,  $b$  et  $c$



La maille est constituée par un ensemble d'atomes, placés en des points, dits **nœuds** du réseau. Une translation de la maille parallèlement aux 3 directions  $a$ ,  $b$  et  $c$  donne tout le cristal

57

## Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques

Les polyèdres de base possibles sont classés dans **les 7 systèmes** suivants :

- $a = b = c$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ : cube (système cubique)
- $a = b \neq c$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ : prisme droit à base carré (quadratique)
- $a \neq b \neq c$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ : prisme droit à base rectangle (orthorhombique)
- $a = b \neq c$  ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$  ;  $\gamma = 120^\circ$ : prisme droit à base losange (hexagonal)
- $a \neq b \neq c$  ;  $\alpha = \gamma \neq 90^\circ$  ;  $\beta \neq 90^\circ$ : prisme droit à base parallélogramme (monoclinique)
- $a = b = c$  ;  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ : parallélépipède à faces losanges toutes identiques (rhomboédrique ou trigonal)
- $a \neq b \neq c$  ;  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ : parallélépipède quelconque (triclinique)

#### **7 systèmes cristallins + réseau de Bravais :**

- Primitif (**P**) : atomes aux sommets
- Centré (**I**) : atomes aux sommets et au centre
- Faces Centrées (**F**) : atomes aux sommets et au centre des faces
- 2 Faces centrées (**C**) : atomes aux sommets et au milieu de seulement 2 faces opposées du polyèdre

Au total on compte **14 réseaux**, appelés **réseaux de Bravais**

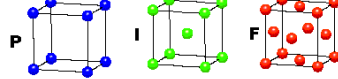
58

## Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques

### Cubique

$$a = b = c$$

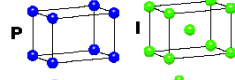
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



### Quadratique

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



### Orthorhombique

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

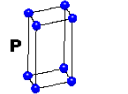


### Hexagonal

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

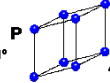
$$\gamma = 120^\circ$$



### Trigonal

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



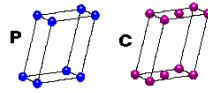
4 types de réseau

### Monoclinique

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

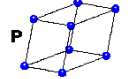
$$\beta \neq 120^\circ$$



### Triclinique

$$a \neq b \neq c$$

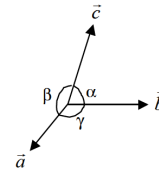
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



#### 4 types de réseau

- P Primitif
- I centré
- F toutes faces centrées
- C 1 face centrée

+ 7 systèmes cristallins  
= 14 réseaux de BRAVAIS



ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/06/deug/CHIM103B/bravais.html

59

## Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques

### IV.3.b. Etudes de 4 réseaux : Cubique (C), Cubique Centré (CC), Cubique à Faces Centrées (CFC) et hexagonal Compact (HC)

On appelle **coordinnence** pour un atome, le nombre total d'atomes voisins tangents à cet atome

Rem : L'étude des modes d'empilement fait apparaître beaucoup de vide, environ 26% dans les structures HC et CFC

L'espace non occupé par les atomes forme des petites cavités appelées **sites interstitiels** (tétraédriques, octaédriques et cubiques)

**Compacité** = volume occupé par tous les atomes / volume de la maille  
(on se place dans l'hypothèse des sphères rigides tangentes entre elles)

On assimile chaque atome à une sphère rigide. L'empilement de lignes suivant un plan peut se faire de deux manières :

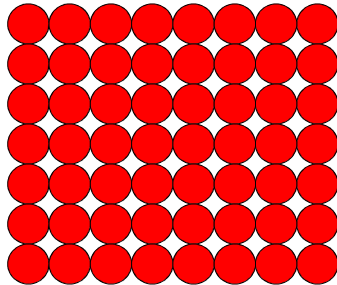
**Non décalé** : plan X1

**Décalé** : plan X2

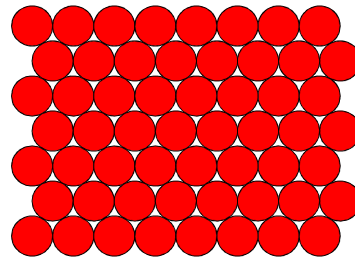
60

Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques

Plan X1  
non décalé



Plan X2  
décalé



Le premier plan est appelé **plan A**

Les sphères de la couche suivante (**plan B**) peuvent se placer, soit juste au-dessus des sphères du plan A, soit dans les « dépressions » entre les sphères

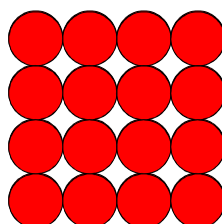
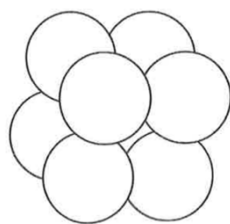
Dans le cas des plans  $X_2$ , il est impossible de placer systématiquement une sphère dans chacune des dépressions. Une dépression non occupée est appelée C<sub>61</sub>

Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques

i) Cubique Simple (CS)

Il correspond à l'empilement A1-A1-A1...

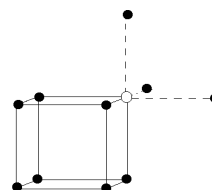
Le motif de base est un cube dont les sommets sont occupés par des atomes



$a$  : paramètre de maille

Le nombre d'atomes par maille se calcule de la façon suivante : dans la maille il y a 8 atomes qui sont partagés entre 8 mailles différentes

→  $8 \cdot (1/8) = 1$  équivalent atome par maille

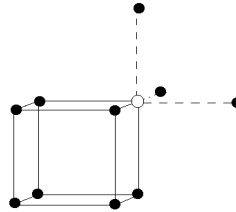
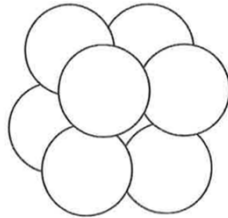


62

## Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques

### i) Cubique Simple (CS)

Empilement A1-A1-A1...



**Coordinance** (ou nombre de coordination) ?

(rappel: pour un atome, le nombre total d'atomes voisins tangents à cet atome)

Dans un cubique simple (CS):

→ atome en contact (distance la plus courte) avec 6 atomes voisins

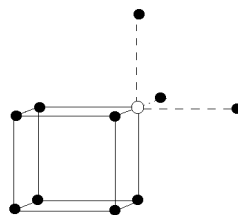
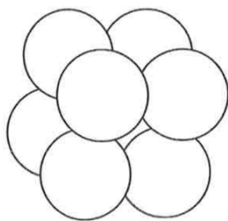
→ **coordinance = 6**

63

## Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques

### i) Cubique Simple (CS)

Empilement A1-A1-A1...



**Tangence des atomes dans 1 CS: suivant l'arête du cube**

→ permet de relier  $r$  (rayon de l'atome) à  $a$  (paramètre de maille = arête du cube)

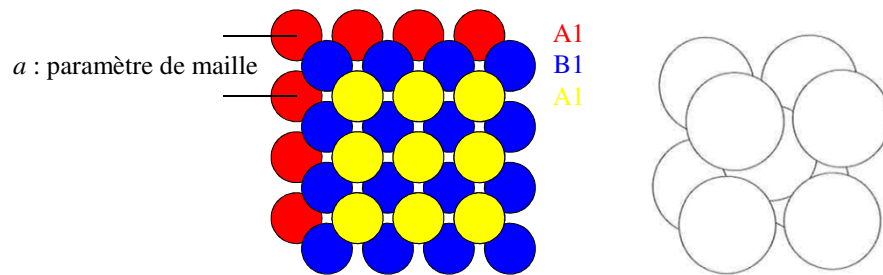
Relation entre  $r$  et  $a$  dans un CS ?

$$\rightarrow a = 2r$$

64

ii) Cubique Centré (CC)

Correspond à un empilement avec décalage de deux couches identiques X1 :  
A1-B1-A1-B1-A1...



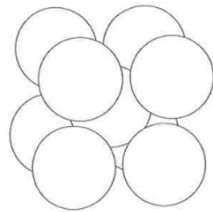
Nombre d'atomes par maille ?

→ On a 8 atomes aux sommets du cube, partagés entre 8 mailles, plus un atome au centre du cube ⇒  $8 \cdot (1/8) + 1 = 2$  atomes équivalents par maille

65

ii) Cubique Centré (CC)

Empilement A1-B1-A1-B1-A1...



Les atomes ne sont pas tangents entre eux, ni dans les plans  $A_1$ , ni dans les plans  $B_1$ .  
Les atomes sont tangents suivant la diagonale d'un cube.

Coordinance ?

Chaque atome possède 8 voisins → coordinnence 8

Relation entre  $a$  et  $r$  ?

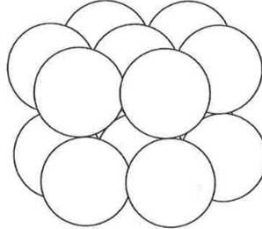
$$\rightarrow a\sqrt{3} = 4r$$

66

## Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques

### iii) Hexagonal simple (HS)

Correspond à un empilement sans décalage de 2 couches identiques X2 :  
type A2-A2-A2-A2-...



La maille primitive ou élémentaire (plus petite maille possible) est déterminée par un prisme droit à base losange

Nombre d'atomes par maille élémentaire ?

$$\rightarrow 8 \cdot (1/8) = 1 \text{ atome par maille élémentaire}$$

Il existe une maille hexagonale trois fois plus grande que la maille élémentaire  
Nombre d'atomes dans la grande maille ?

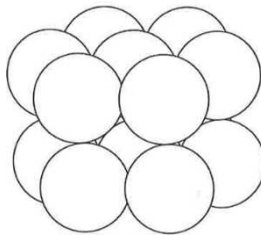
$$\rightarrow 12 \cdot (1/6) + 2 \times 1/2 = 3$$

67

## Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques

### iii) Hexagonal simple (HS)

Empilement A2-A2-A2-A2-...



Coordinance ?

6 atomes dans le même plan + 1 atome au dessus + 1 en dessous = coordinance 8

Tangence des atomes dans 1 HS: suivant l'arête (dans maille élémentaire)

Relation entre a et r ?

$$\rightarrow a = 2 r$$

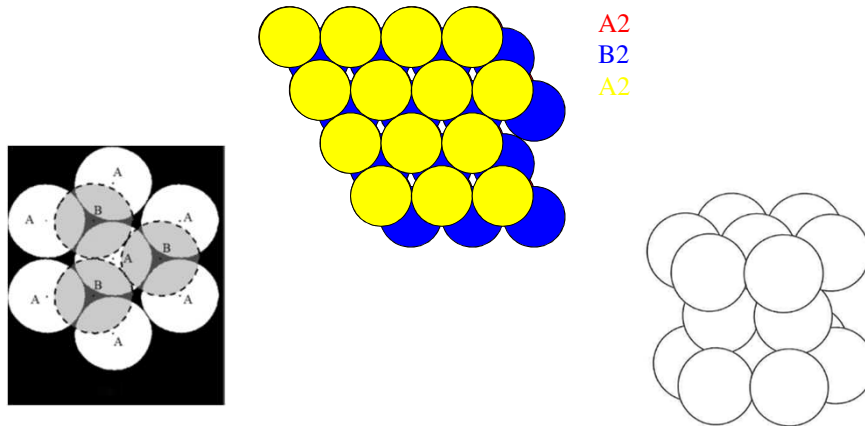
68



Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques

iV) Hexagonal Compact (HC)

Correspond à un empilement avec décalage de 2 couches identiques X2 :  
type A2-B2-A2-B2-...

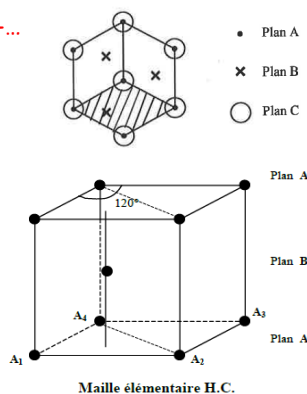
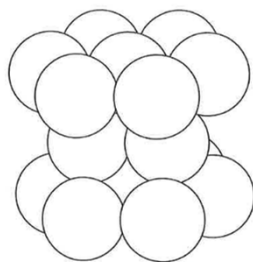


69

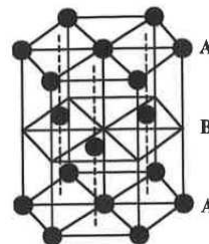
Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques

iV) Hexagonal Compact (HC)

Empilement A2-B2-A2-B2-...



Maille élémentaire H.C.



La maille primitive est déterminée par un prisme droit à base losange  
Il existe une maille hexagonale trois fois plus grande que la maille élémentaire  
Nombre d'atomes par maille élémentaire ?

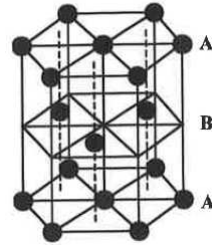
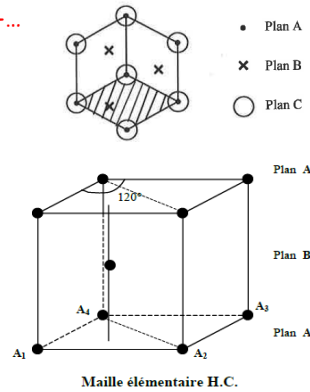
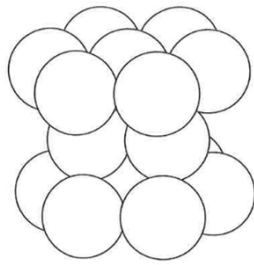
$$8 \cdot (1/8) + 1 = 2 \text{ atomes par maille élémentaire}$$

Nombre d'atomes dans la grande maille ?  $\rightarrow 12 \cdot (1/6) + 2 \times 1/2 + 3 = 6$

70

#### iV) Hexagonal Compact (HC)

Empilement A2-B2-A2-B2-...



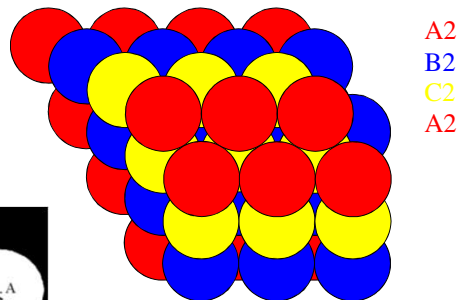
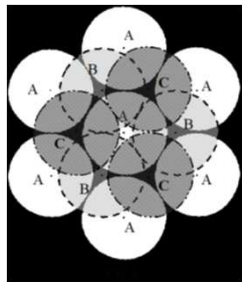
## Coordinance ?

→ 6 atomes dans la même couche, 3 dans la couche du dessus, 3 dans la couche du dessous = **coordination 12**

71

### V) Cubique à faces centrées (CFC)

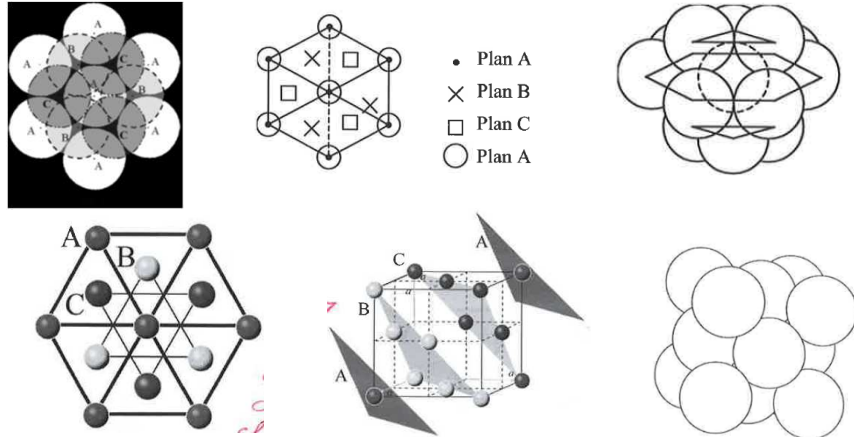
Correspond à un empilement avec décalage de 3 couches identiques X2 :  
type A2-B2-C2-A2-B2-C2...



72

V) Cubique à faces centrées (CFC)

Empilement A2-B2-C2-A2-B2-C2...

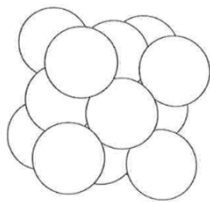


En suivant une vue bien précise, on s'aperçoit que la structure ainsi réalisée correspond à une **structure du type cubique**. Les centres des six faces du cube sont occupés par des sphères.

73

V) Cubique à faces centrées (CFC)

Empilement A2-B2-C2-A2-B2-C2...



Nombre d'atomes par maille?

$$8 \cdot (1/8) + 6 \cdot 1/2 = 4 \text{ atomes / maille}$$

Coordinance ?

4 dans la même couche + 4 au dessus + 4 en dessous = **coordinance 12**

Les atomes sont tangents suivant la diagonale d'une face

Relation entre a et r ?

$$\rightarrow a\sqrt{2} = 4r$$

74