Présentation de strutures compactes des métaux.

Nous nous proposons ici d'exposer brièvement les principales structures rencontrées dans les solides métalliques. Après avoir redéfini la notion de « *métal* » d'après sa structure électronique, nous préciserons les « *structures compactes* » des métaux, puis ferons une brève incursion dans le domaine des oxydes métalliques, avec l'extension alors vers la non *stoechiométrie* de ces oxydes.

I. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES METAUX.

1. Les métaux dans la classification périodique (fig. 0).

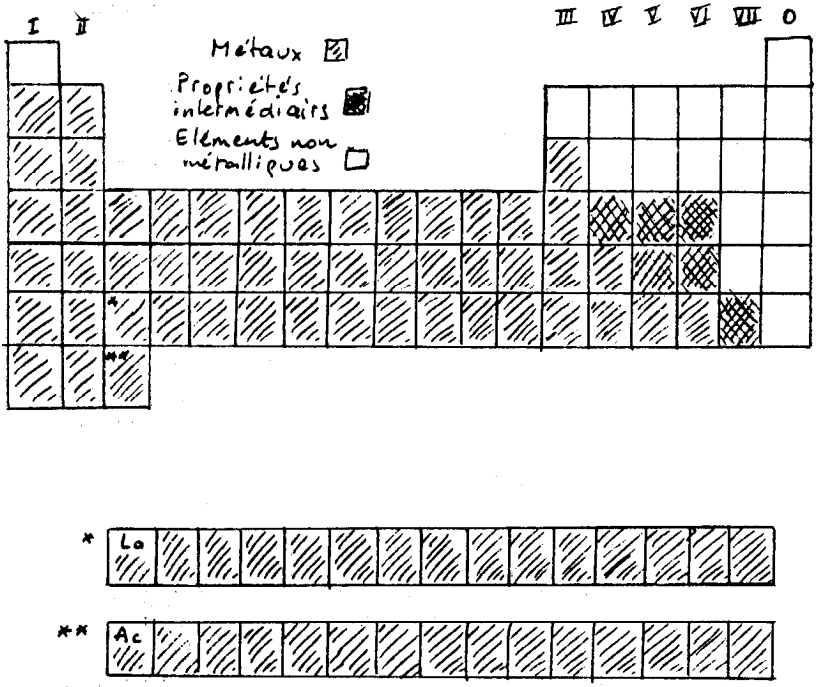

Fig. 0 Classification périodique.

Les métaux constituent la plus grande partie du tableau de la classification périodique, soit 79 éléments sur les 103 actuels de ce tableau. Les « Vrais Métaux » comprennent les éléments des groupes I A, II A, I B et les éléments de transition y compris les lauthanides et les actinides. Les métaux des sous-groupes B ont davantage tendance à former des solides non plus métalliques purs mais partiellement covalents.

On distingue en général les métaux des autres corps simples :

a) par leurs excellentes conductivités thermique et électrique ;

b) par leurs importantes propriétés mécaniques et leur ductilité.

Les métaux vrais sont relativement mous et malléables.

Ces propriétés sont le résultat direct du caractère non localisé de la liaison dans les métaux.

2. Délocalisation électronique dans un solide métallique.

Les atomes métalliques possèdent relativement peu d'électrons de valence *s* et *p*. Pourtant, dans le réseau régulier d'un solide moléculaire, chaque atome métallique est entouré d'un nombre important (au moins 8) d'atomes de même type. On ne peut alors supposer de liaisons localisées entre l'atome central et chacun de ses voisins, vu le faible nombre d'électrons de valence de cet atome. De plus, un schéma d'orbitales localisées concentre les électrons sur des régions qui se trouvent au voisinage immédiat des différentes liaisons, ce qui est en contradiction avec le fait que les métaux sont bons conducteurs de l'électricité.

Les cristaux métalliques se comportent comme si les électrons de valence étaient relativement libres de se mouvoir à l'intérieur du cristal. On peut alors rendre compte de la cohésion entre les atomes métalliques d'un cristal en supposant :

— que les électrons de valence des atomes sont arrachés à l'atome : ceci est facile car les potentiels d'ionisation des atomes métalliques sont faibles ;

— qu'il reste alors de l'atome un ion de charge positive, formé du noyau de l'atome et des couches électroniques remplies ;

— que ces ions positifs se rangent en un « réseau cristallin », soit un empilement régulier et compact qui forme la *structure compacte* du cristal métallique (en général, arrangement cubique face centrée, cubique centrée ou hexagonale compacte) ;

— que les électrons de valence assurent alors la cohésion entre les ions positifs en étant délocalisés sur l'ensemble du réseau

métallique. On présente ce modèle comme celui d'une « mer d'électrons » mobiles autour et à l'intérieur d'un réseau fixe d'atomes métalliques.

Energiquement, ce modèle est très favorable, la délocalisation importante des électrons assurant une liaison forte sur l'ensemble du réseau.

Ce modèle de « mer d'électrons » est en bon accord avec la malléabilité et la ductilité souvent observés dans les métaux : ces deux propriétés sont liées à la facilité avec laquelle on peut déformer et étirer des métaux. Il faut pour cela que les atomes du réseau puissent facilement se déplacer les uns par rapport aux autres selon certains plans. C'est le cas dans ce modèle, où le déplacement des ions positifs n'entraîne pas l'apparition de forces répulsives importantes puisque les électrons libres forment un écran entre les ions métalliques.

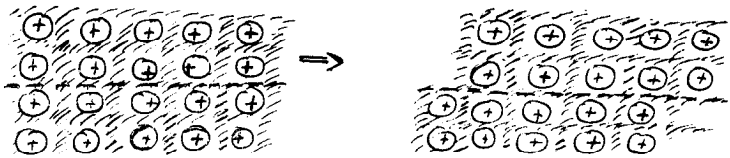

Fig. 1. — Déformation d'un cristal métallique le long d'un plan, sans qu'il en résulte de puissantes forces répulsives.

II. STRUCTURES COMPACTES DES METAUX.

Nous allons maintenant préciser quels sont les empilements rencontrés pour les ions positifs du réseau métallique. On se place dans l'approximation des « sphères dures » : chaque atome est supposé sphérique et rigide, les sphères pouvant au plus être tangentes.

Les métaux vrais, à l'exception du Manganèse et de l'Uranium, ont tous l'une des trois structures simples suivantes :

— *cc* = cubique centrée (ex. Na, K, Mo, Fe),
— *cfc* = cubique face centrée (ex. Cu, Ag, Au, Fe),
— *hc* = hexagonale compacte (ex. Be, Mg, Zr).

• Les structures *hc* et *cfc* sont « compactes ». Elles correspondent à un remplissage maximum de l'espace par les atomes.

• La structure *cc* n'est pas réellement « compacte » mais elle a néanmoins une bonne compacité : le rapport

$$\frac{\text{volume des sphères}}{\text{volume de la maille}}$$

y est élevé.

Remarque :

Le polymorphisme se rencontre souvent dans les métaux ; ainsi le fer cristallise dans la structure cubique centrée jusqu'à 1 184 °K (Fe α) où il se transforme dans la structure cubique face centrée (Fe γ), puis revient à 1 665 °K à la forme cubique centrée (Fe δ).

1. **Empilement cubique face centrée (c f c).**

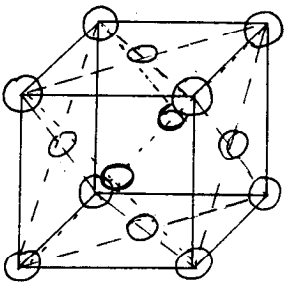

Fig. 2

Dans cette structure, les atomes sont empilés en étant régulièrement disposés :

— aux 8 sommets d'un cube,

— aux 6 centres des faces du cube.

Cette maille élémentaire est répétée par translation dans toutes les directions pour former le réseau global.

« L'indice de coordination » de chaque atome est de 12, c'est-à-dire que chaque sphère est voisine des 12 autres sphères auxquelles elle est tangente.

On distingue dans cette maille des « trous octaédriques » et des « trous tétraédriques », emplacements laissés libres entre les sphères et entourés respectivement de 6 et 4 sphères.

Les trous octaédriques TO se situent :

— au centre du cube,

— au milieu des arêtes.

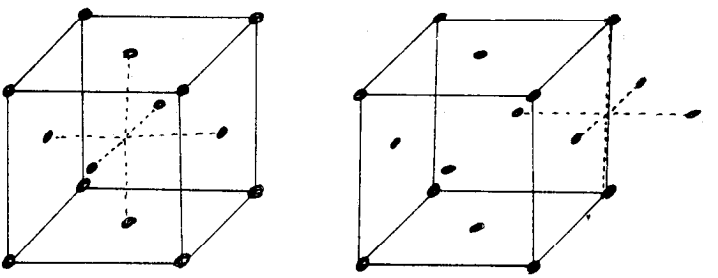

Fig. 3

Or :

— le centre du cube appartient en propre à la maille ;

— les arêtes sont partagées sur 4 mailles.

On compte donc : 1 TO au centre,

$$\frac{12}{4} \text{ TO au milieu des arêtes,}$$

soit (1 + 3) = 4 TO par maille.

Les trous tétraédriques TT se situent aux centres des 8 petits cubes formant la maille élémentaire.

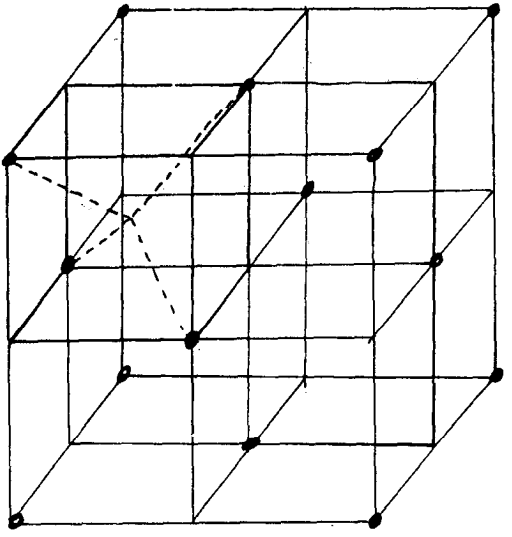

Fig. 4

On compte 8 TT par maille.

Or, la maille contient en propre :

— 8 atomes métalliques aux 8 sommets, partagés sur 8 mailles,

— 6 atomes métalliques aux centres des 6 faces, partagés sur 2 mailles, soit :

$$\frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4 \text{ atomes en propre.}$$

On compte donc finalement $\left.\begin{matrix} 1 \text{ TO} \\ 2 \text{ TT} \end{matrix}\right\}$ par atome métallique.

On peut également considérer la structure cfc comme un empilement compact de sphères posées les unes sur les autres en plusieurs couches. L'empilement se fait alors sur 3 couches pour pouvoir être répété. Empilement A B C A B C...

Toutes les sphères sont tangentes à toutes leurs voisines.

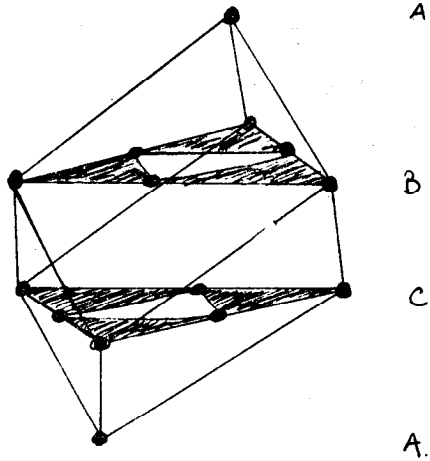

Fig. 5

On retrouve l'indice de coordination de 12, chaque sphère est entourée de 6 sphères dans un plan, 3 au-dessus, 3 au-dessous (on peut empiler des oranges pour vérifier facilement ces affirmations !)

2. **Empilement hexagonal compact (h c).**

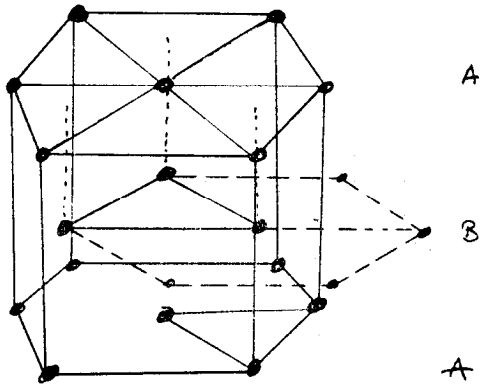

Fig. 6

Dans cette structure, les atomes sont disposés :

— aux 6 sommets d'un hexagone
— au centre de l'hexagone

} dans un plan

Sur la 2me couche, on retrouve un hexagone décalé par rapport au précédent, les sommets de l'hexagone (2) étant situés sous les centres d'un petit triangle intérieur sur deux de l'hexagone (1).

La 3me couche présente de nouveau un hexagone exactement situé sous celui de la 1re couche.

Empilement A B A B A B...

L'indice de coordination d'un atome est de nouveau 12 ici : chaque sphère est voisine de 6 sphères dans un plan, 3 au-dessus, 3 au-dessous.

Le lecteur vérifiera que ce réseau comporte également :

— 1 TO
— 2 TT

} par atome métallique.

Ces deux structures, cubique face centrée et hexagonale compacte, sont les plus compactes possibles pour les réseaux cristallins. L'analyse aux rayons X a montré que les deux tiers de tous les cristaux métalliques cristallisent dans l'une de ces deux structures.

La majorité du troisième tiers cristallise selon la structure cubique centrée.

3. **Empilement cubique centré.**

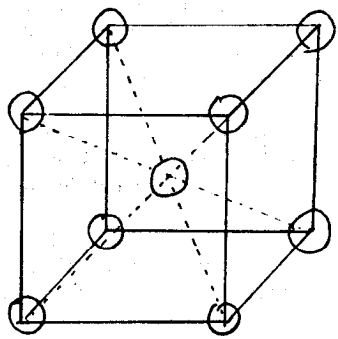

Fig. 7

Dans cette structure, chaque atome est entouré de 8 voisins. L'indice de coordination est 8.

Cette structure est moins compacte que les deux précédentes.

III. ALLIAGES METALLIQUES.

Les alliages sont des phases formées de deux ou plusieurs métaux. On peut approximativement les diviser en deux catégories :

— les alliages de substitution, où les atomes des différents métaux occupent des sites à peu près équivalents ;

— les alliages interstitiels où des atomes plus petits sont insérés dans les cavités (octaédriques ou tétraédriques par exemple) de la structure d'atomes plus gros.

1. Alliages de substitution.

Ces alliages sont obtenus en partant d'un métal x et en remplaçant progressivement les atomes x par ceux d'un métal y.

Les alliages de substitution sont en général décrits par trois facteurs :

— les dimensions atomiques : la solubilité d'un atome dans le réseau d'un autre est faible si la différence des rayons atomiques est supérieure à 15 %,

— les rapports électrons/atome,

— les différences d'électronégativité.

Exemples :

1) L'argent et l'or, qui cristallisent tous deux dans un réseau *cfc* dont les atomes ont à peu près le même rayon (Au : 1,442 Å ; Ag : 1,43 Å), donnent une suite continue de solutions solides avec un arrangement désordonné des atomes d'or et d'argent.

Un alliage de ce type est possible lorsque le rapport des rayons des atomes ne dépasse pas 1,14, et que le nombre des électrons de valence de ces atomes est le même.

2) Le cuivre a un rayon atomique de 1,288 Å. L'or forme avec lui une solution solide en toutes proportions. A la composition Au : Cu = 1 : 1, apparaissent des couches alternées d'or et de cuivre.

Pour le rapport Au : Cu = 1 : 3, la forme ordonnée de l'alliage est cubique : l'or se trouve aux sommets du cube et le cuivre au centre des faces (on vérifie le rapport 1 : 3 dans cette disposition de structure).

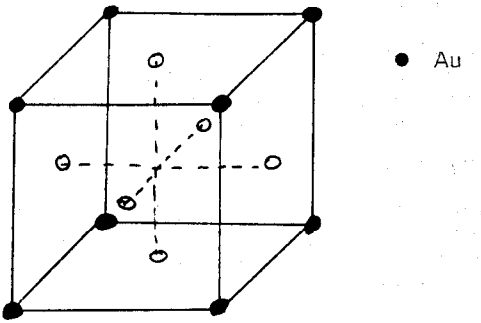

Fig. 8

L'alliage d'un métal vrai avec un élément des groupes VB et VIB présente souvent des phases intermédiaires très différentes de celles des éléments constituants. La liaison dans ces composés est partiellement covalente et partiellement ionique. Exemple : Alliage d'un métal vrai avec As, Bi, S, Se, Te...

2. **Alliages d'insertion.**

Les structures interstitielles se rencontrent surtout pour les carbures, nitrures, borures, hydrures des métaux de transition. Ces composés ont des propriétés métalliques.

Seuls, des atomes de petit rayon de covalence peuvent occuper les interstices existant dans des arrangements compacts (TO et TT) :

H	B	C	N
0,37 Å	0,82 Å	0,77 Å	0,75 Å

Ces alliages interstitiels ont une grande importance technique : les aciers par exemple sont des alliages interstitiels de carbone et de fer.

— Lorsque le rapport des rayons a une valeur inférieure à 0,59, l'alliage est « normal » : l'arrangement des atomes métal-élément interstitiel reste *cfc*, *hc* ou *cc*.

— Lorsque le rapport des rayons est supérieur à 0,59, les alliages interstitiels sont « complexes » et moins stables.

Le carbone et l'azote occupent toujours des trous octaédriques dans les alliages interstitiels ; l'hydrogène occupe toujours les trous tétraédriques, plus petits.

Nous avons vu qu'il y a dans les structures *cfc* et *hc* 1 TO et 2 TT par atome métallique.

Exemple :

L'austénite, l'une des phases carbone-fer de l'acier, présente un arrangement *cfc* pour les atomes de fer et une concentration en carbone maximale correspondant au remplissage aléatoire d'un douzième des sites octaédriques.

III. OXYDES METALLIQUES.

En présence d'oxygène, la plupart des métaux sont recouverts d'une fine pellicule d'oxyde. L'oxyde métallique a en général une structure ionique. C'est un assemblage régulier d'anions O^{2-} et de cations métalliques.

Nous traitons ici l'exemple de FeO : oxyde de fer II. FeO, oxyde ferreux, est formé d'anions O^{2-} et de cations Fe^{2+} régulièrement répartis sur deux réseaux cubiques faces centrées imbriqués l'un dans l'autre.

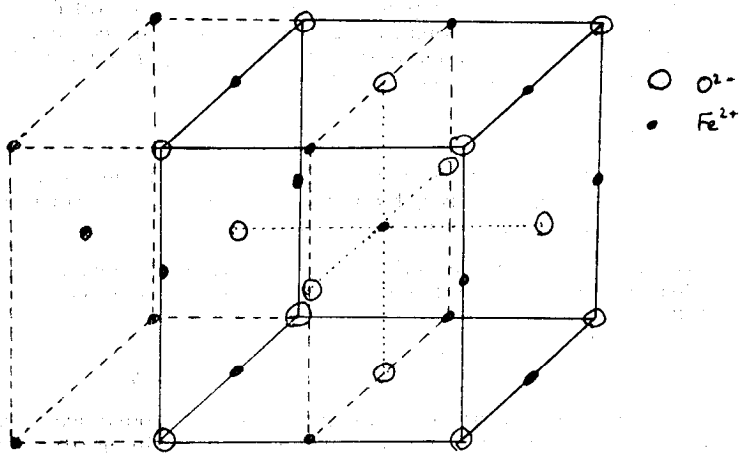

Fig. 9

— Les cations Fe^{2+} occupent tous les trous octaédriques d'un réseau *cfc* d'anions O^{2-} (donc les milieux des arêtes et le centre du cube). Il y a donc par maille autant d'ions O^{2-} que d'ions Fe^{2+}.

— De même, les anions O^{2-} occupent tous les trous octaédriques d'un réseau *cfc* de cations Fe^{2+}. Ces deux réseaux sont en fait imbriqués l'un dans l'autre comme l'indique la fig. 9.

Les anions O^{2-} occupent dans la structure cristalline les « sites anioniques », les cations Fe^{2+} les « sites cationiques », et l'on voit que la maille contient ici autant de sites anioniques que de sites cationiques qui, idéalement, sont tous remplis.

En réalité, FeO n'est pas rigoureusement stoechiométrique mais a pour formule limite $Fe_{0,96}O$, c'est-à-dire qu'il présente un *déficit en fer* par rapport à la structure stoechiométrique.

Or, si dans la première attaque du fer par l'oxygène, on peut écrire la réaction d'oxydo-réduction : $Fe + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Fe^{2+} + O^{2-}$

avec apparition de un O^{2-} pour un Fe^{2+}, soit la création de un site anionique rempli et d'un site cationique rempli également, la croissance de l'oxyde se fait par apport d'oxygène à la surface de l'oxyde déjà formé. Cet oxygène est réduit selon :

$$\frac{1}{2} O_2 + 2\,e^- \rightarrow O^{2-}$$

qui se place sur un site anionique créé alors à la surface du réseau. Cette création d'un site anionique (rempli) s'accompagne obligatoirement de celle d'un site cationique. C'est au cours de la demi-réaction d'oxydation que cette création a lieu selon :

$$2\,Fe^{2+} \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 2\,e^- + \boxed{+}$$

On note $\boxed{+}$ un site cationique créé à la surface du réseau mais qui reste ici vide, les Fe^{3+} restant sur les sites occupés d'abord par les Fe^{2+} on a donc apparition d'une « lacune cationique », et donc déficit en fer.

Globalement, la formation de l'oxyde à la surface de l'oxyde déjà fait s'écrit donc :

$$\frac{1}{2} O_2\,g + 2\,Fe^{2+} \rightarrow 2\,Fe^{3+} + O^{2-} + \boxed{+}$$

L'oxyde croît alors par migration des Fe^{2+} des couches profondes vers les lacunes. Et l'apport en Fer dans l'oxyde se fait au niveau du métal, par échange d'électrons entre les Fe^{3+} trop

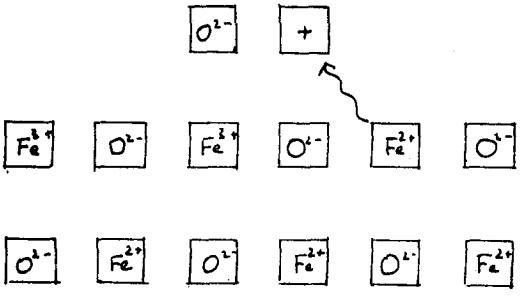

Fig. 10

chargés et le métal neutre. Toutes les lacunes ne sont cependant pas comblées.

Il reste donc dans le réseau lui-même des lacunes cationiques. Et donc non stoechiométrie de l'oxyde par déficit en fer.

Exemple :

DÉCOMPTE DES IONS DANS LA STRUCTURE $Fe_{0,9}O$.

Pour 100 O^{2-} sur 100 sites anioniques, la maille compte 90 Fe^{2+} ou Fe^{3+} sur 100 sites cationiques (en nombre égal avec les sites anioniques). Il y a donc 10 lacunes cationiques $\boxed{+}$, c'est-à-dire 10 sites cationiques (TO du réseau *cfc* d'ions O^{2-}) vides.

Chaque lacune est formée par :

$$\frac{1}{2} O_2\ g + 2\ Fe^{2+} \rightarrow 2\ Fe^{3+} + O^{2-} + \boxed{+}$$

10 lacunes correspondent donc à la transformation de 20 Fe^{2+} en 20 Fe^{3+}, avec formation de 10 O^{2-} et pas d'apport en fer. Sur 90 Fe^{2+} ou Fe^{3+} il y a donc (90 - 20) Fe^{2+} et 20 Fe^{3+}.

Finalement pour 100 sites anioniques remplis par 100 O^{2-}, il y a 100 sites cationiques, remplis par 70 Fe^{2+}, 20 Fe^{3+}, et 10 restent vides.

En fait, c'est la stoechiométrie qui reste l'exception dans la structure des oxydes métalliques, le cas de FeO n'est donc absolument pas isolé !

A.-L. MARTIN-CHRISTOL,
(*Lycée Charlemagne - Paris*).

SOURCES : • R.-B. HESLOP et P.-L. ROBINSON : *Chimie inorganique.* Flammarion.

• GRAY et HAIGT : *Principes de chimie.* Ediscience.