Exercice de cristallographie

Cristallographie du cuivre métallique

D'après Centrale PSI 2005 Physique-Chimie

ENONCE

Données :

Le cuivre ($Z = 29$) et le zinc ($Z = 30$) appartiennent à la même période (la quatrième).

Masse volumique du cuivre métallique : $\rho_{\mathrm{Cu}} = 8920\ \mathrm{kg.\,m^{-3}}$
Masse molaire atomique du cuivre : $M_{\mathrm{Cu}} = 63{,}55\ \mathrm{g.\,mol^{-1}}$
Constante d'AVOGADRO : $N_A = 6{,}02.10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$

Le cristal de cuivre a une structure cubique à faces centrées CF (cfc).

QUESTION 1 Donner le schéma d'une maille cubique conventionnelle du cristal.

QUESTION 2 Déterminer le paramètre de maille a et le rayon métallique r_{Cu} du cuivre. Application numérique.

QUESTION 3 Déterminer la compacité C du réseau cristallin. Application numérique. Commentaire.

QUESTION 4 Quelle est la coordinence du cuivre dans cette structure ?

QUESTION 5 Indiquer par un schéma clair la position des sites interstitiels tétraédriques et octaédriques, et préciser leur nombre par maille. Déterminer également les rayons maximaux respectifs r_t et r_0 des atomes pouvant se loger dans ces sites, sans déformation de la maille. Application numérique.

QUESTION 6 Le laiton α est un alliage $\mathrm{Cu} - \mathrm{Zn}$ dans lequel la proportion d'atomes de zinc est comprise entre 0 et $30\ \%$. S'agit-il à votre avis d'un alliage d'insertion ou d'un alliage de substitution ? Justifier avec précision la réponse.

Solution

QUESTION 1

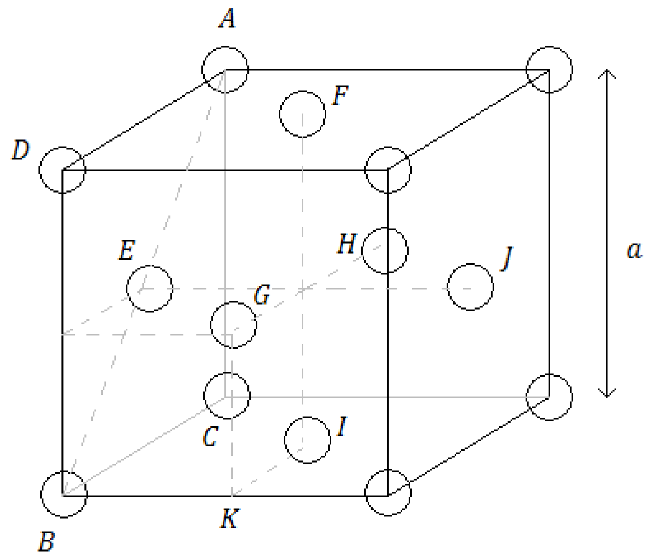

FIGURE 1 Représentation de la maille cubique

QUESTION 2

Nombre d'atomes appartenant en propre à la maille :

$$N = \frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$$

D'où

$$\rho_{\mathrm{Cu}} = \frac{4M_{\mathrm{Cu}}}{N_A a^3}$$

Soit

$$\boxed{\boldsymbol{a = \left[\frac{4M_{\mathrm{Cu}}}{N_A \rho_{\mathrm{Cu}}}\right]^{\frac{1}{3}} = 362\ \mathrm{pm}}}$$

Les atomes de Cu se touchent selon la diagonale AB. On a :

$$4r_{\mathrm{Cu}}^2 = \frac{a^2}{2}$$

Soit

$$\boxed{\boldsymbol{r_{\mathrm{Cu}} = \frac{a}{2\sqrt{2}} = 128\ \mathrm{pm}}}$$

QUESTION 3

$$\boxed{C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r_{\mathrm{Cu}}^3}{a^3} = 0{,}74}$$

QUESTION 4

Chaque atome de Cu est en contact avec 12 autres atomes identiques : E est en contact avec A, B, C, D, F, G, H, I et les symétriques de F, G, H, I par rapport au plan $ABCD$. D'où

$$\boxed{\text{La coordinence du cuivre est } 12}$$

QUESTION 5

Sites octaédriques $*$: $N_* = 1 + \frac{12}{4} = 4$
Sites tétraédriques $\blacksquare$: $N_\blacksquare = 8$

Les sites tétraédriques sont situés au centre de chaque huitième de cube, un seul a été représenté pour la clarté de la figure.

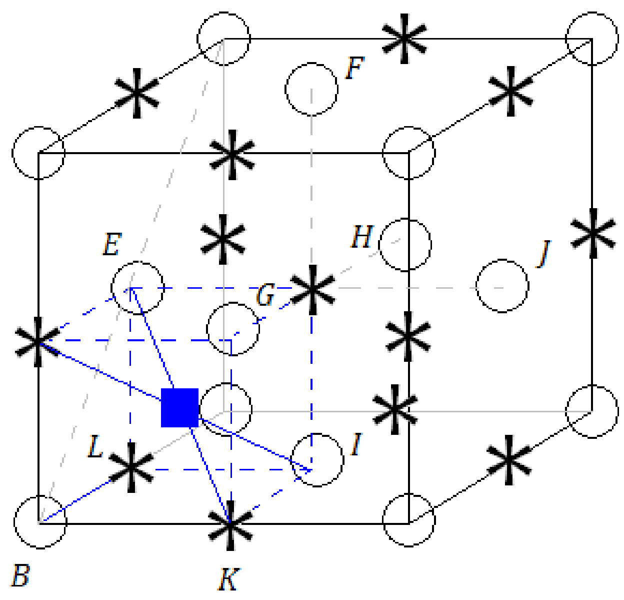

FIGURE 2 Sites octaédriques et tétraédriques

Le rayon maximal r_0 d'une sphère pouvant occuper un site octaédrique est tel que si on place cette sphère au centre du tétraèdre $EFGHIJ$, il y a contact entre elle et les sphères de cuivre de centres E, F, G, H, I, J, soit :

$$r_0 + r_{\mathrm{Cu}} = \frac{a}{2} = r_{\mathrm{Cu}}\sqrt{2}$$

soit

$$\boxed{\boldsymbol{r_0 = r_{\mathrm{Cu}}\left(\sqrt{2}-1\right) = 53\ \mathrm{pm}}}$$

Le rayon maximal r_t d'une sphère pouvant occuper un site tétraédrique est tel que si on place cette sphère au centre du $\frac{1}{8}$ de cube $EGBI$ et en raisonnant dans le plan $EGKL$, il y a contact entre elle et les sphères de cuivre de centres E, G :

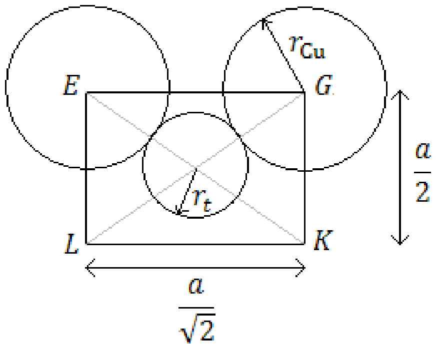

FIGURE 3 Calcul du rayon maximal r_t d'une sphère pouvant occuper un site tétraédrique

D'où

$$4(r_t + r_{\mathrm{Cu}})^2 = \frac{a^2}{2} + \frac{a^2}{4}$$

soit

$$r_t + r_{\mathrm{Cu}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \sqrt{\frac{3}{2}}\,r_{\mathrm{Cu}}$$

D'où

$$\boxed{\boldsymbol{r_t = r_{\mathrm{Cu}}\left(\sqrt{\frac{3}{2}}-1\right) = 29\ \mathrm{pm}}}$$

QUESTION 6

Le cuivre et le zinc ont des numéros atomiques consécutifs ($Z_{\mathrm{Cu}} = 29$ et $Z_{\mathrm{Zn}} = 30$). Ils ont donc des rayons atomiques voisins. Comme $r_{\mathrm{Cu}} = 128$ pm, on $r_{\mathrm{Zn}} > 53\ pm$ (taille maximale d'un site d'insertion). D'où :

Le laiton est forcément un alliage de substitution

❖ ❖ ❖