

Activité S2 E.3 : Étude d'autres structures cristallines (option PC)

Alliages métalliques

Un alliage est la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. Le fait d'ajouter d'autres éléments permet de « durcir » le métal en augmentant ces caractéristiques mécaniques. Ces ajouts permettent également de modifier les caractéristiques chimiques, telle que la résistance à la corrosion. Les éléments ajoutés volontairement sont appelés « éléments d'alliage » ou « éléments d'addition » et les éléments non désirés sont appelés « impuretés ». Les éléments d'alliage sont le plus souvent des métaux, mais peuvent également être d'autres éléments chimiques tel que le carbone dans l'acier ou la fonte.

Dans les cas simples on considère deux éléments A et B, on parle alors de solution solide qui se caractérise par un pourcentage massique pour les différents éléments métalliques. On peut aussi définir une formule brute stœchiométrique du type $A_xB_{(1-x)}$ pour connaître les populations relatives des deux types d'atome. Quand l'élément d'alliage n'est pas un métal, sa teneur reste généralement faible (jusqu'à quelques % massique). Ainsi, dans un acier la concentration en carbone est inférieure à 2 % massique (inférieure à 7 % massique dans le cas de la fonte), alors qu'il est possible de faire un alliage cuivre-zinc (communément appelé laiton) avec 50 % de chacun des éléments. Les aciers inoxydables sont des aciers auxquels on a ajouté du chrome, il est classé inoxydable s'il contient au minimum 10,5 % en masse de chrome et moins de 1,2 % de carbone.

Il existe deux types d'alliage métallique dits de substitution ou d'insertion :

- dans le premier cas (substitution), il faut que les différents atomes métalliques et des rayons proches pour pouvoir occuper les mêmes positions dans la structure cristalline.
- dans le second cas (insertion), les atomes métalliques ont des rayons relativement différents ; le plus grand va définir la structure cristalline stable (réseau hôte) et le plus petit va occuper tout ou partie des sites interstitiels présents (octaédriques ou tétraédriques) de manière à respecter la condition d'occupation de tels sites : $R(\text{atome inséré}) < R(\text{site occupé})$. En effet pour conserver la stabilité de la structure il ne faut de déformation lors de l'insertion.

activité S2 E.3.1. Le cuivre (Cu) et un de ses alliages

1°) Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées.

a°) Représenter la maille conventionnelle en projection orthogonale par rapport à une face du cube ; préciser le nombre d'atomes par maille.

b°) À partir de la donnée de la masse volumique ($\rho(\text{Cu}) = 8960 \text{ kg.m}^{-3}$), déterminer (en picomètres) la valeur du paramètre de maille a , puis le rayon métallique du cuivre $R(\text{Cu})$, en adoptant le modèle de sphères dures indéformables. $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$

c°) Repérer puis dénombrer les sites octaédriques dans cette structure ; évaluer (en pm) le rayon maximal R_M d'un atome étranger pouvant occuper un tel site.

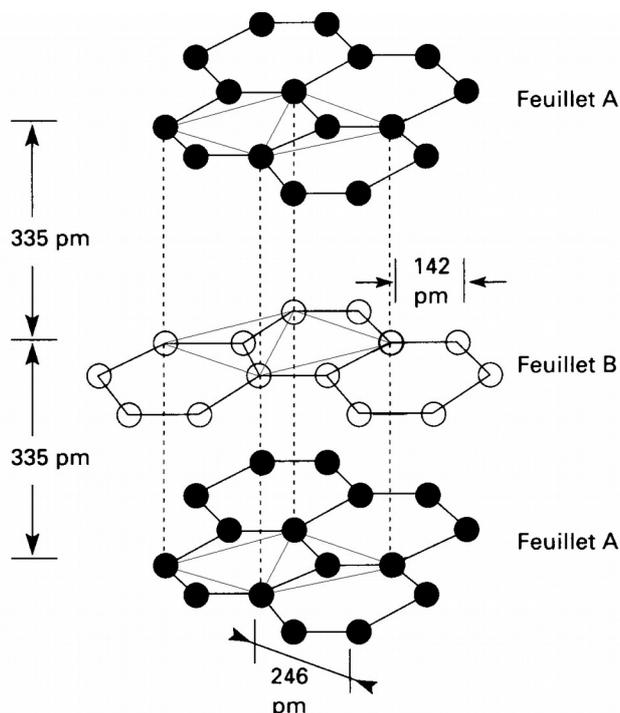
2°) Le bronze est un alliage dans lequel de l'étain Sn, $R(\text{Sn}) = 151 \text{ pm}$, est incorporé au cuivre ; parmi les compositions classiques, prenons l'alliage 95,0 % de Cu et 5,0 % de Sn (pourcentages massiques).

a°) S'agit-il d'un alliage d'insertion ou de substitution ? Justifier votre réponse.

b°) Évaluer les pourcentages atomiques en Cu et Sn. $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g.mol}^{-1}$

activité S2 E.3.2. Un cas particulier : le graphite

1°) Décrire l'arrangement des atomes de carbone de la portion de structure cristalline ci-dessous.



2°) Que peut-on dire de la longueur des liaisons carbone-carbone dans un feuillet ? Que peut-on déduire sachant que $d(\text{C-C}) = 154 \text{ pm}$, $d(\text{C=C}) = 134 \text{ pm}$ et $d(\text{C=C délocalisée}) = 139 \text{ pm}$?

3°) Expérimentalement le graphite est un très bon conducteur électrique (contrairement au diamant) et il possède un certain éclat « métallique ». Comment peut-on expliquer ces observations en accord avec la nature des liaisons carbone-carbone des feuillets ?

4°) Que peut-on déduire de la grande valeur de distance entre deux feuillets parallèles de la structure ? À quel type d'interaction a-t-on à faire ?

5°) Une des applications du graphite réside dans son utilisation en tant que lubrifiant. Proposer une explication à cette propriété mécanique.

Stabilité des cristaux ioniques

Quelques règles :

- Les ions sont considérés comme des sphères rigides de rayons différents R^+ et R^- , on parle de rayons ioniques des cations et des anions.
- La stœchiométrie des ions C^{p+} et A^{q-} est telle que la formule brute C_xA_y et le cristal lui-même sont électriquement neutres.
- Les anions sont généralement plus volumineux que les cations ($R^+ = r < R^- = R$), ils imposent donc la structure cristalline et les cations occupent une partie ou la totalité des sites interstitiels.
- Les interactions coulombiennes entre les charges des ions imposent dans le modèle des « sphères dures » :
 - de minimiser les répulsions des ions de même charge qui ne sont pas en contact (non-tangent);
 - de maximiser les attractions des ions de charge différente qui sont en contact (tangent).

Pour satisfaire à ces règles il faut vérifier que :

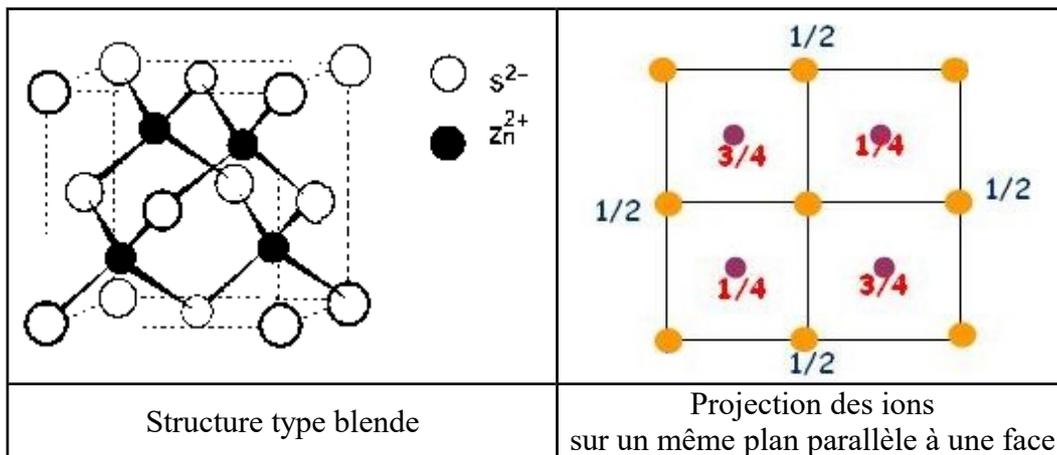
- la distance la plus courte entre les centres de deux ions de même charge soit supérieure à la somme de leur rayon, elle est égale à la distance de non-contact anion/anion ou cation/cation ;
- la distance la plus courte entre les centres de deux ions de charge opposée soit égale à la somme de leur rayon, elle est égale à la distance de contact anion/cation.

Structure cristalline et condition d'existence

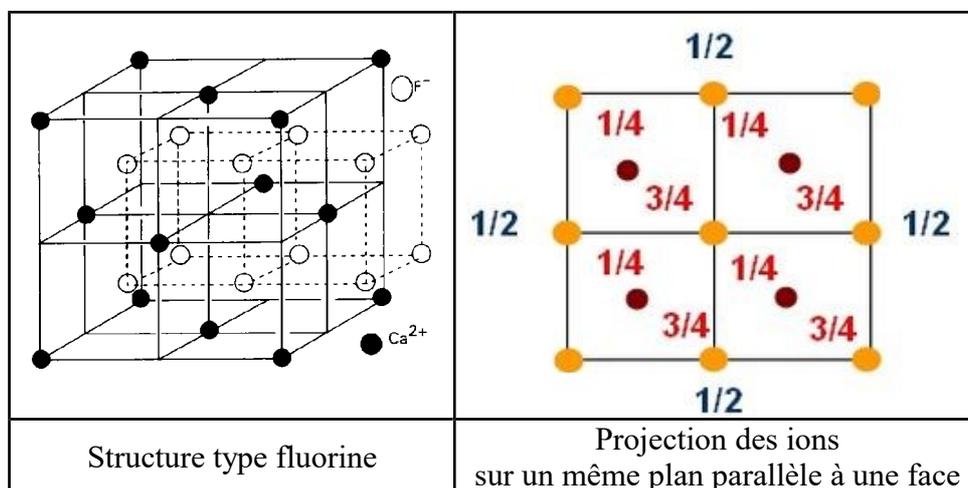
On calcule la valeur numérique du rapport $\frac{r}{R}$, on en déduit la nature des sites interstitiels que les cations peuvent occuper ; on choisit alors le site interstitiel préférentiel, en sachant que la coordinence la plus grande l'emporte de manière à optimiser les interactions d'attractions.

coordinence	site	0 ----- 0,225 ----- 0,414 ----- 0,732 ----- 1,0--> $\left(\frac{r}{R}\right)$				
8	cubique C				Préf.	
6	octaédrique O			Préf.		
4	tétraédrique T		Préf.			

Structure du type blende ZnS : sulfure de zinc : $\frac{r}{R} = 0,402 > 0,225$



Structure du type fluorine CaF₂ : fluorure de calcium : $\frac{r}{R} = 0,733 > 0,732$



activité S2 E.3.3. Occupation des sites interstitiels dans un cristal ionique

1°) Site cubique :

Dessiner en perspective le réseau hôte anionique aux 8 sommets du cube et la position du site interstitiel cubique occupé par un cation ;

Donner la coordinence cation/anion, notée $[x]$;

Dessiner un plan de coupe où on voit la tangence anion/cation, les anions n'y sont pas tangents ;

Exprimer la distance de contact anion/cation ($d_{\text{contact}} = d(\text{anion-cation}) = r + R$) ;

Exprimer la distance de non-contact anion/anion ($d_{\text{non-contact}} = d(\text{anion-anion}) > 2R$) ;

Déduire l'expression (inégalité) entre r et R définissant la condition d'occupation du site.

2°) Site octaédrique :

Dessiner en perspective un cube, placer les anions du réseau hôte octaédrique qui occupent le centre des 6 faces et le site interstitiel octaédrique occupé par un cation ;

Donner la coordinence cation/anion, notée $[x]$;

Dessiner un plan de coupe où on voit la tangence anion/cation, les anions n'y sont pas tangents ;

Exprimer la distance de contact anion/cation ($d_{\text{contact}} = d(\text{anion-cation}) = r + R$) ;

Exprimer la distance de non-contact anion/anion ($d_{\text{non-contact}} = d(\text{anion-anion}) > 2R$) ;

Déduire l'expression (inégalité) entre r et R définissant la condition d'occupation du site.

3°) Site tétraédrique :

Dessiner en perspective un cube, placer les anions du réseau hôte tétraédrique qui occupent un sommet sur deux du cube (4 sur 8) et le site interstitiel tétraédrique occupé par un cation ;

Donner la coordinence cation/anion, notée $[x]$;

Dessiner un plan de coupe où on voit la tangence anion/cation, les anions n'y sont pas tangents ;

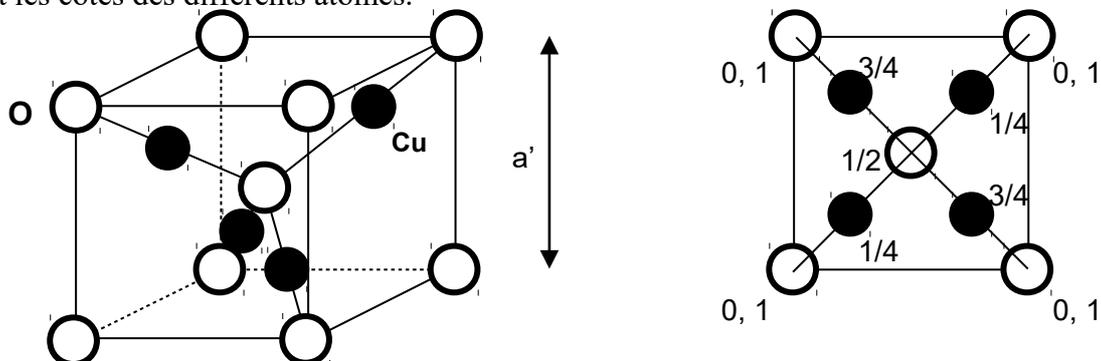
Exprimer la distance de contact anion/cation ($d_{\text{contact}} = d(\text{anion-cation}) = r + R$) ;

Exprimer la distance de non-contact anion/anion ($d_{\text{non-contact}} = d(\text{anion-anion}) > 2R$) ;

Déduire l'expression (inégalité) entre r et R définissant la condition d'occupation du site.

activité S2 E.3.4. La cuprite

L'oxyde cuivreux Cu_2O (cuprite) possède une maille cristallographique cubique, d'arête a' ; les figures ci-dessous représentent cette maille en perspective cavalière et en projection orthogonale, où figurent les cotes des différents atomes.



- 1°) Déterminer le nombre d'atomes de cuivre et d'oxygène ainsi que les sous-réseaux formés par chaque espèce. Quel est le polyèdre formé par les atomes de cuivre ? Est-il régulier ?
- 2°) Exprimer puis calculer la masse volumique ρ' de cet oxyde, sachant que $a' = 427$ pm.
- 3°) Les atomes de cuivre et d'oxygène étant en contact le long des demi-diagonales, calculer le rayon ionique $R(\text{Cu}^+)$ de l'ion cuivre (I) dans cet oxyde sachant que le rayon ionique de l'ion oxygène O^{2-} est évalué à 110 pm dans cet environnement.