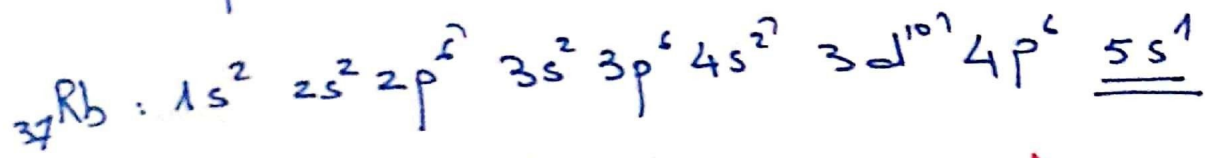


Chap II

Structure Métallique:

exemple des Métaux: $_{29}\text{Cu}$, $_{37}\text{Rb}$, $_{27}\text{Co}$, $_{30}\text{Zn}$, $_{23}\text{V}$



$\left\{ \begin{array}{l} 5^{\text{ème}} \text{ période} \\ 1^{\text{ère}} \text{ colonne.} \end{array} \right.$

$\Rightarrow$ Métal alcalin.

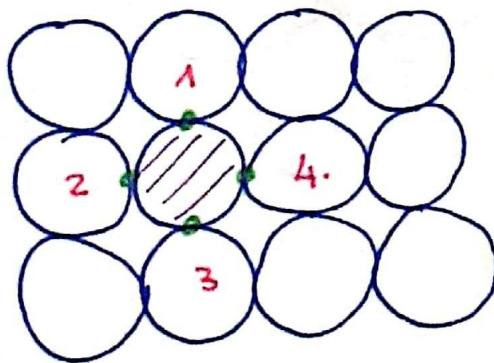
La cohésion du Cristal est assurée par la présence de liaison métallique: Des interactions électrostatiques entre le nuage électronique (formé par les électrons libres) et les cations métalliques. $\Rightarrow$ on obtient un cristal

métallique.

arrangement des atomes. se fait de 2

façons:

①

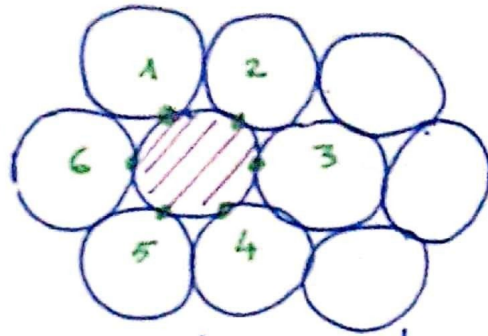


L'atome est entouré par 4 atomes.

$\Rightarrow$ Ce plan n'est pas compact!

P-1

2

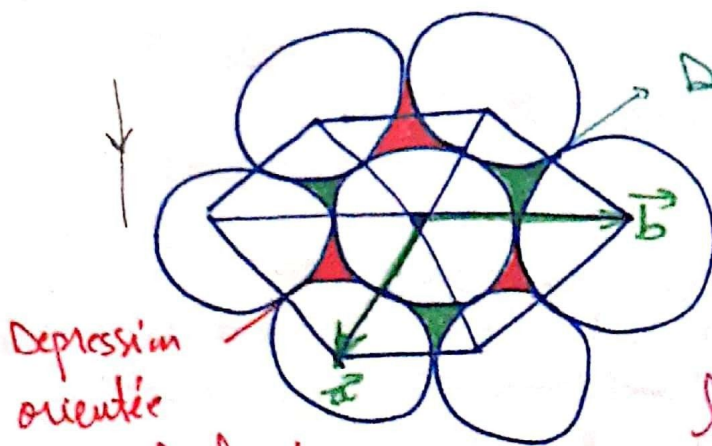


Ds ce plan chaque atome est entouré par 6 autres $\Rightarrow$ Un plan Compact. (moins d'espace Vide.

I - Structure Compacte $\left\{ \begin{array}{l} C . F . C \\ H . C . \end{array} \right.$

* Ds un plan P_1 on place les atomes l'un à côté de l'autre de façon que chaque atome soit entouré par 6 autres voisins.

$$- P_1 = A$$



Depression orientée Vers le haut.
Symbole la verticale

Depression orientée Vers le bas

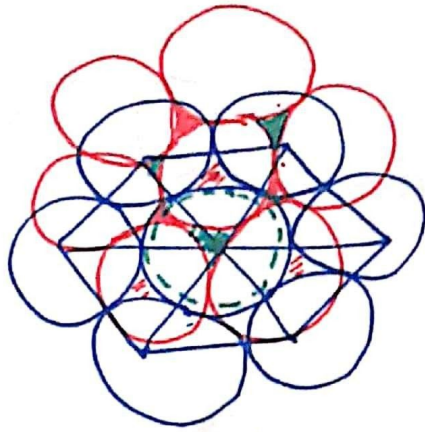
Depression
= facette vide
= sites
= interstices

le plan P_1 est même A .

(P-2-

- Pour le plan P_2 , on place les atomes
 ds les dépressions vers le haut, on obtient
 (rouge).
 un plan $P_2 \neq P_1 \Rightarrow$ ce plan est nommé B.

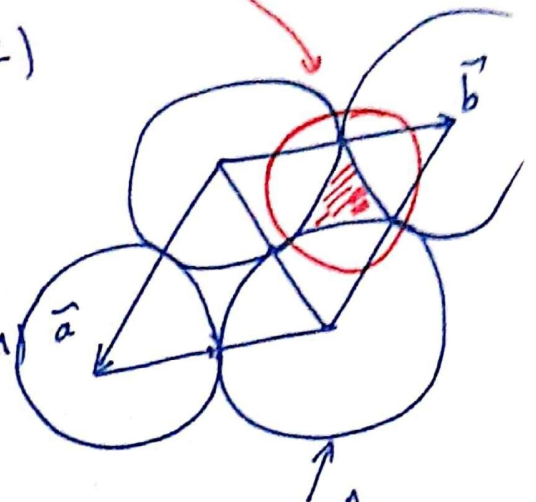
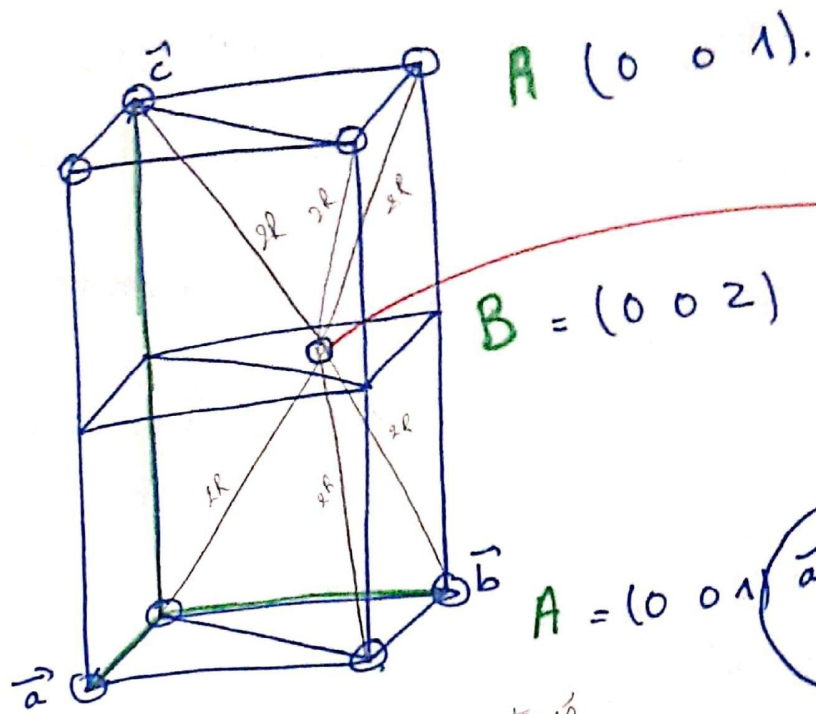
- $P_2 = B$
 --- $P_3 = P_1 = A$



- Pour le plan P_3 on a 2 cas :

1^{er} Cas : si on place les atomes ds
 les dépressions vertes, on obtient un plan
 $P_3 = P_1 \Rightarrow P_3 = A \Rightarrow$ on obtient
 un arrangement de plan (ou empilement)
 de type $ABAB \dots \Rightarrow$ la structure
 est dite Hexagonale compacte (H.C.).

P-3-



Plan Compact $\equiv$ chaque atome entouré par 6 autres

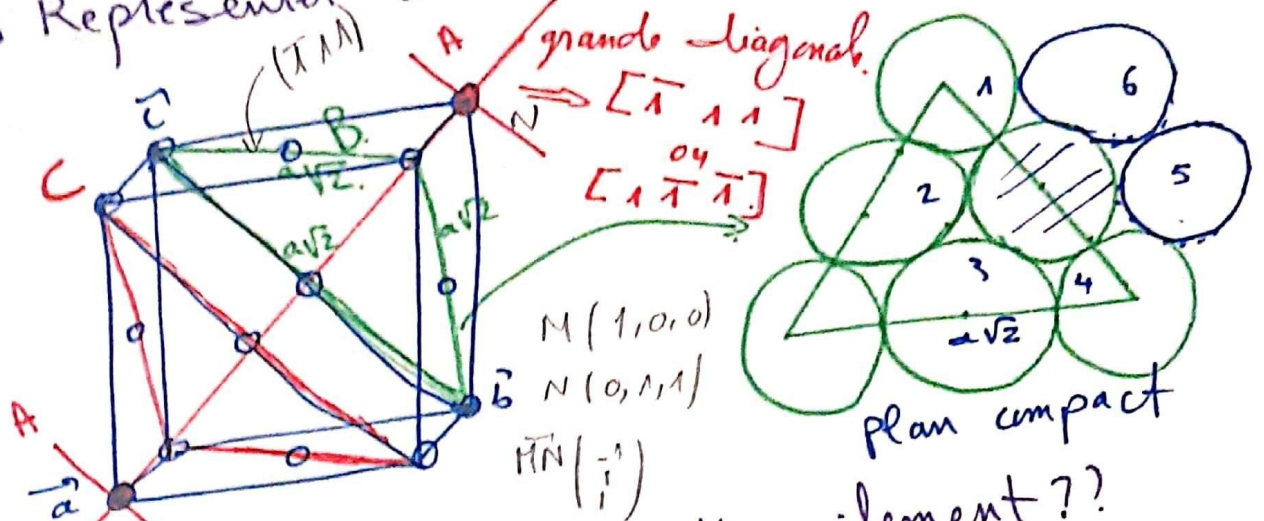
2^{ème} Cas. si on place les atomes dans les dépressions rouges on obtient un plan $P_3 \neq P_2 \neq P_1$; ce plan est nommé C.

$\rightarrow$ type d'empilement ABC ABC---

$\Rightarrow$ la structure obtenue est C.F.C.

① structure Compacte C.F.C.

1) Représenter une vue en perspective??



2) Quel est le type d'empilement??

ABC ABC - - - -

3) Représenter les plans compacts??

Voir figure.

4) Quelle est la direction des plans compacts.
 ≡ direction d'empilement

Les plans compacts $\perp$ à la grande diagonale.
 (partés selon la grande ").

indice des faces:
 rouge = $[1 \ 1 \ 1]$ ou $[1 \ 1 \ 1]$

5) Calculer le nombre d'atomes / maille.

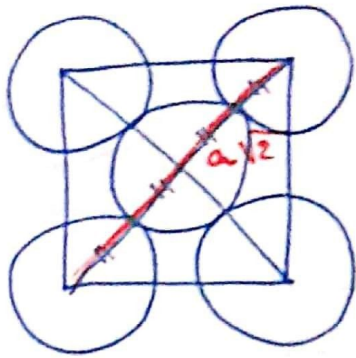
$$Z = n_{\text{atomes}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4.$$

6) Donner les coordonnées Réduites:

$$(0, 0, 0) \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$$

P-5-

7) Exprimer le paramètre de la maille (a) en font de R . (R : rayon de l'atome)



Les atomes sont tangents selon la diagonale de l'une face.

$$\Rightarrow a\sqrt{2} = 4R.$$

$$\Rightarrow a_{\text{C.F.C}} = 2\sqrt{2} R.$$

8) Calculer la Compacité:

$$C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}}$$

$$\Rightarrow C = \frac{Z \times V_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}} = a^3}.$$

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{(2\sqrt{2} R)^3}$$

Rq/ Les atomes sont tangents selon la direction atomes Lw , Lw

2 type d'atomes tangentes suivant 2 axes Lw , Lw donc 2 Lw

74% plein
26% vide

$$C = 0,74$$

9) Définir le nombre de coordination N_c :
c'est le nombre d'atomes les plus proches à égale distance.

distance égale

{P-6}

$$N_c = 12$$

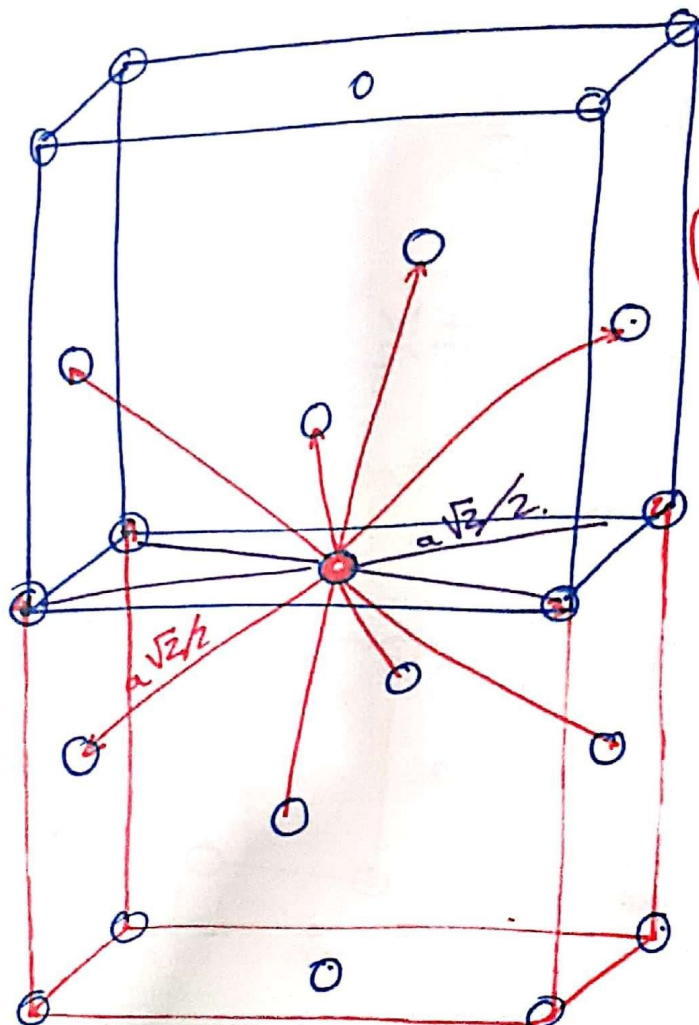
sch-A/B

si ds système il y a des 1, 3
 $Z_A = Z_B \Rightarrow$

$$m \frac{N_c}{N_c(A)/B} = \frac{N_c(B)/A}{N_c(B)/A}$$

sch-A/B

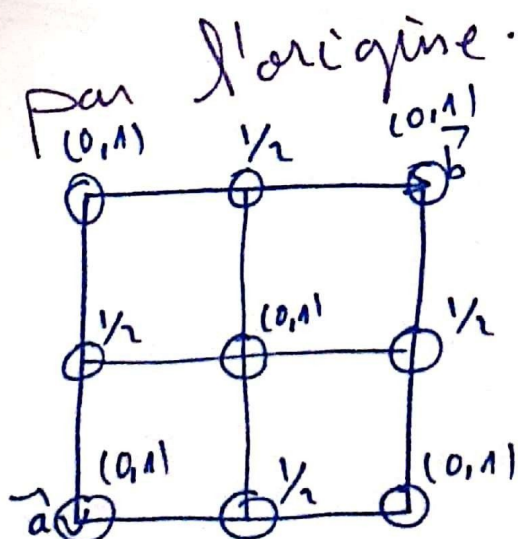
$$\frac{N_c(A)}{3} = \frac{N_c(B)}{2}$$



$$d_{\text{atome-atome}} = 2R = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

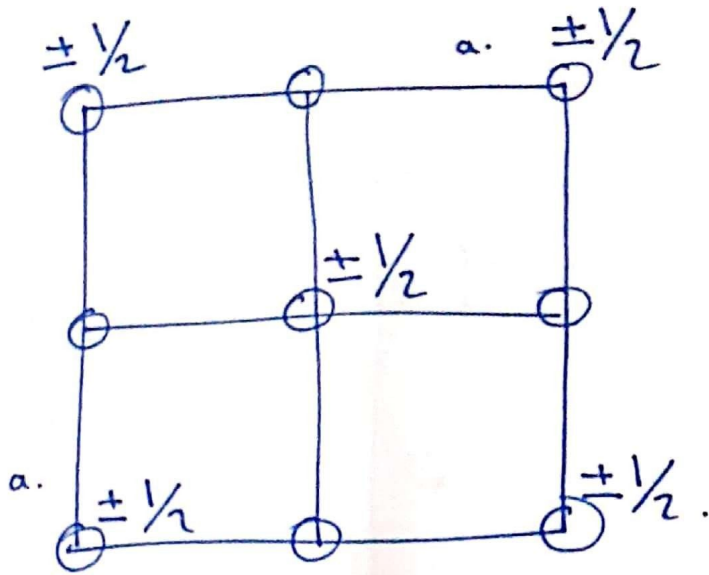
10) projection sur le plan (0 0 1)

Passant

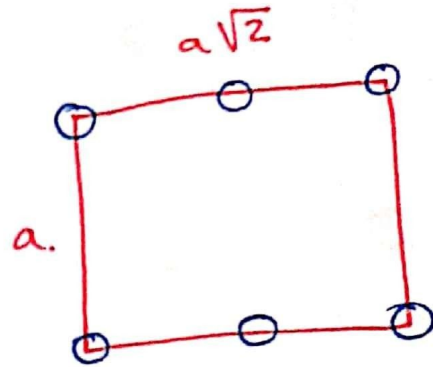
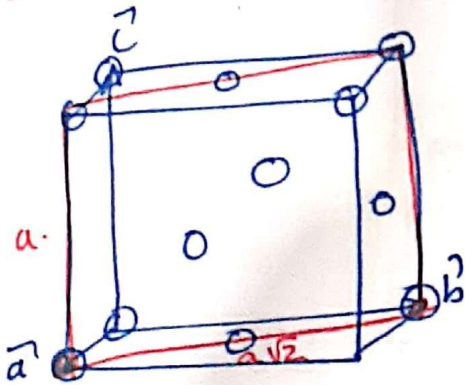


P-7-

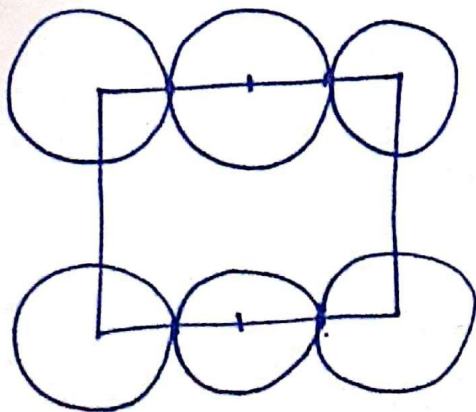
11) Projection sur le plan (0 0 2)



12) Représenter la trace du plan (1 1 0).

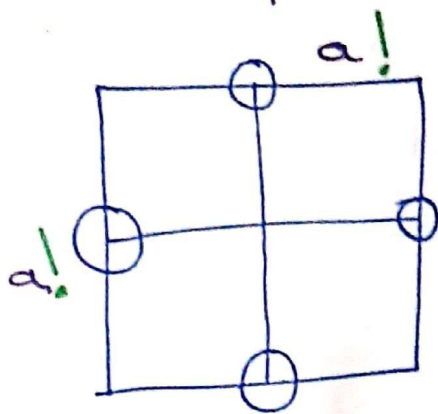


13) Représenter la trace du plan (1 1 0) en montrant la tangence entre les atomes



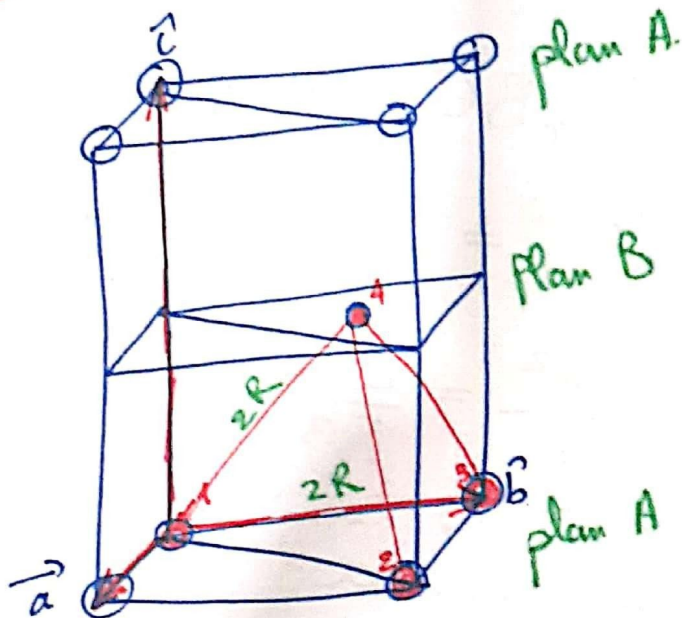
P-8-

Trace du plan (0 0 2)

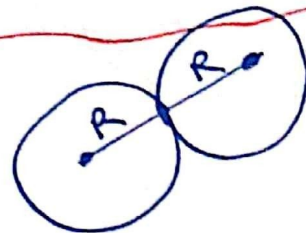


○ ← légende.

② structure Hexagonale Compacte (H.C.)
(I déale)



Les atomes 1, 2, 3 et 4
sont tgts deux à deux.



Quel est le mode d'empilement:

AB AB

Direction d'empilement

selon $\vec{c}$ (c.a.d. $\perp$ à la direction $\vec{a}$!)

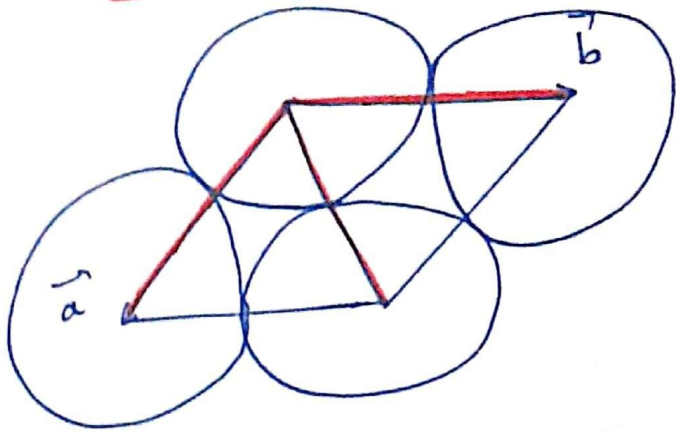
Nbr d'atomes / maille.

$$Z = n_{\text{atomes}} = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2.$$

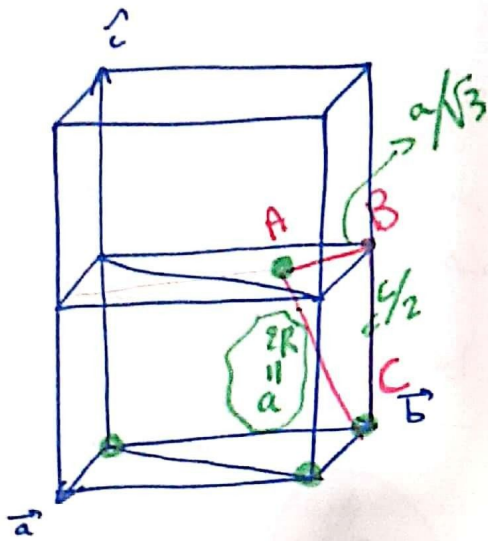
$(0, 0, 1)$
 $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$

{P-g-}

Exprimer les paramètres a et c en fonction de R .



$$a = b = 2R$$



Ds le triangle ABC

$$AB^2 + BC^2 = AC^2$$

$$\Rightarrow \left(\frac{c}{2}\right)^2 = \frac{a^2}{3} + \frac{a^2}{3}$$

$$\frac{c^2}{4} = \frac{2 \cdot a^2}{3}$$

$$c = \sqrt{\frac{8}{3}} a$$

H.C. idéal.

$$\Rightarrow \left(\frac{c}{a}\right)_{\text{H.C. idéal}} = 1,633$$

c a d l'atome est sous forme sphérique.

$$N_c = 12$$

P-10

Compacité...

$$C = \frac{\sum V_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}} \quad / \quad V_{\text{maille}} = a^2 c \sin 120^\circ$$

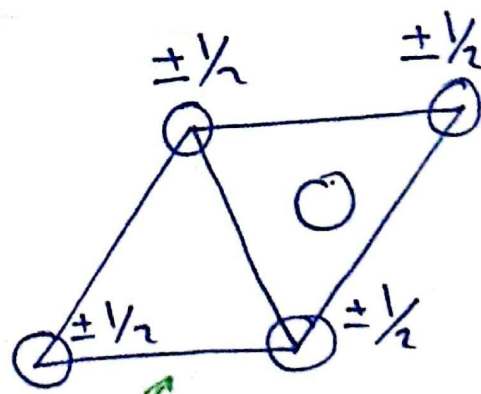
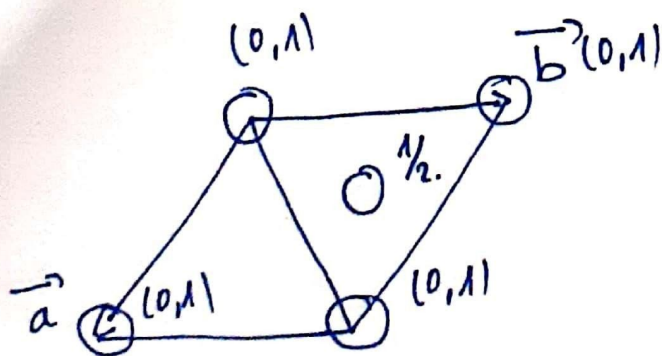
$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{(2R)^2 \left(\sqrt{\frac{3}{4}} \cdot 2R \right) \sin 120^\circ}$$

$$C = 0,74$$

Une structure compacte $\longleftrightarrow$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{C.F.C} \\ \text{H.C.} \end{array} \right.$!

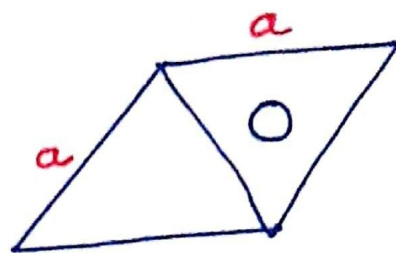
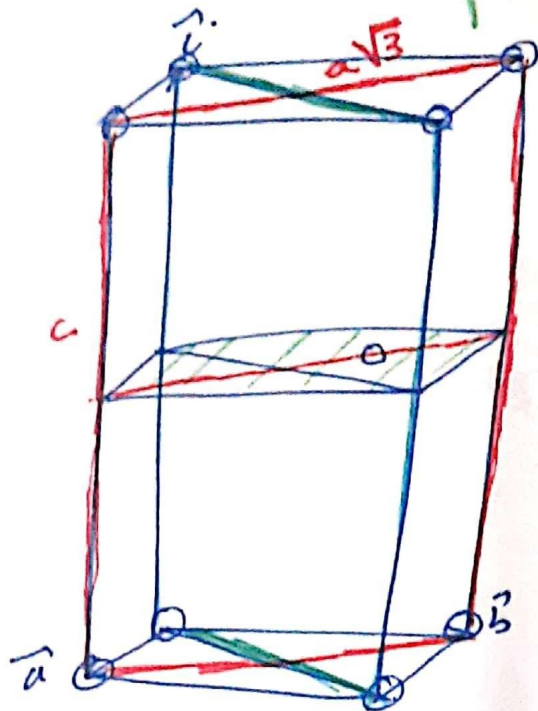
$C = 0,74$
 $N_c = 12.$

Projection sur le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.

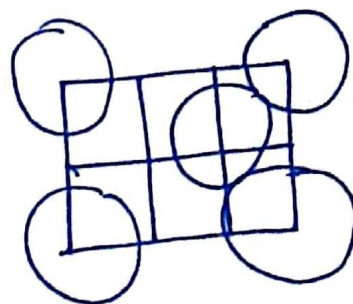
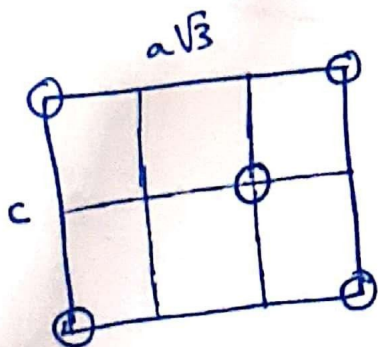


Projection sur le plan (002) .
 P_{111}

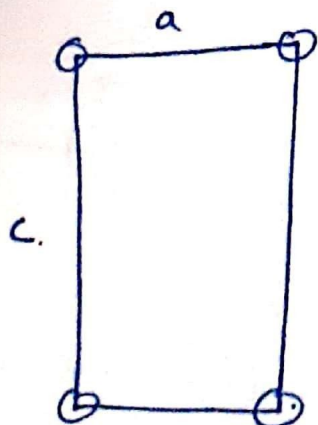
Trace du plan $(0 \ 0 \ 2)$



Trace du plan $(1 \ 1 \ 0)$



Trace du plan $(1 \ \bar{1} \ 0)$



R_g si $\frac{c}{a}_{exp} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$

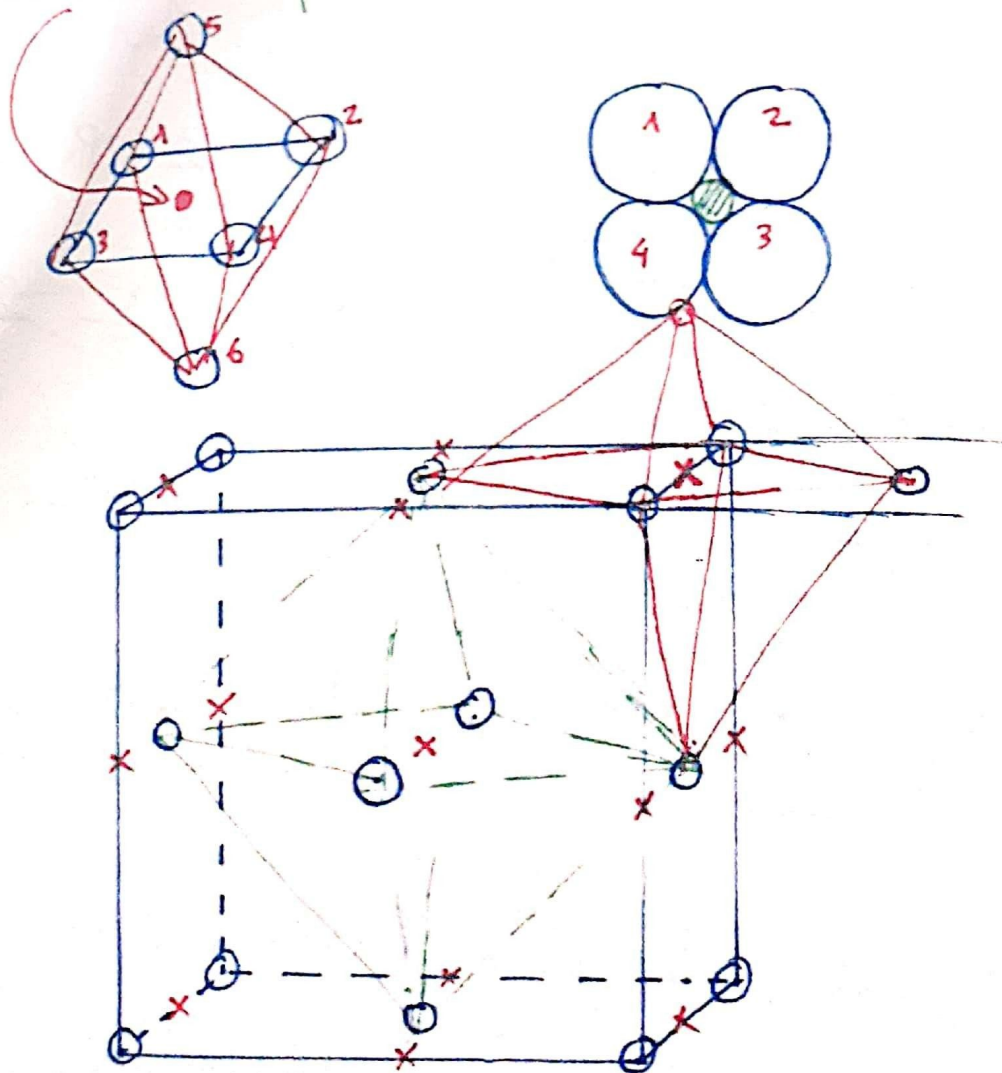
$\Rightarrow$ structure H.C. Idéale

si $\frac{c}{a}_{exp}$ est légèrement $<$ ou $>$ 1,63

$\Rightarrow$ structure H.C non Idéale.

Les sites (ou interstices) dans un réseau C.F.C.
on distingue 2 types de sites.

• site octaédrique.



Où se trouvent les sites octaédriques ?

- au centre du cube

- aux milieux des arêtes.

Calculer le nombre de sites octaédriques / maille.

$$Z_O = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4.$$

Coordonnées Réduites des sites:

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right) \left(0, \frac{1}{2}, 0\right) \left(0, 0, \frac{1}{2}\right).$$

Exprimer le rayon maximum du site octa.

en fct de R

$$a = 2(R + R_O)$$

$$\text{ou } a_{\text{c.f.c}} = 2\sqrt{2}R$$

$$\Rightarrow R_O = \frac{a}{2} - R$$

$$R_O = (\sqrt{2} - 1)R$$

$$\underline{R_O = 0,41R.}$$

en fct de a.

$$a = 2(R + R_O)$$

$$R_O = \frac{a}{2} - \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

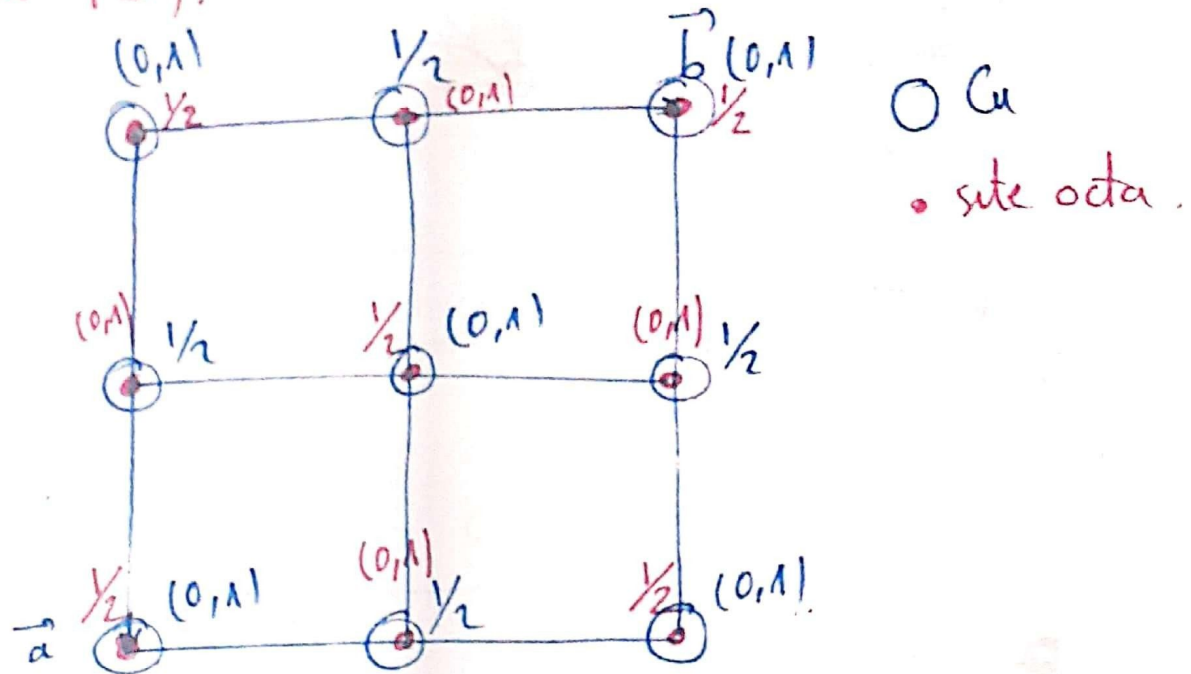
$$= \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2\sqrt{2}}\right) a$$

$$\underline{R_O = 0,146a.}$$

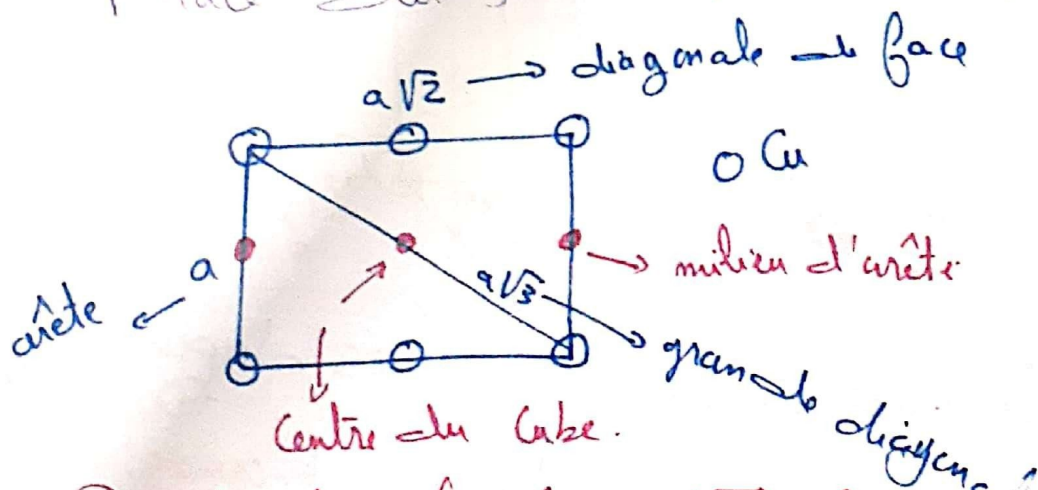
selon l'arête (site octa).

{ P 11 }

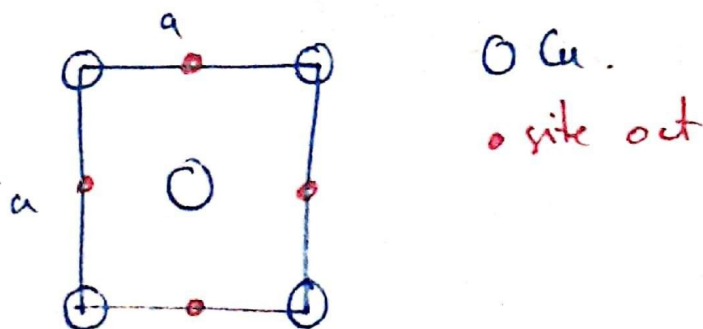
Représenter la projection cartésienne de la maille,
de son contenu et des sites octa du plan
($\vec{a}, \vec{b}$).



Trace du Plan (1 1 0).

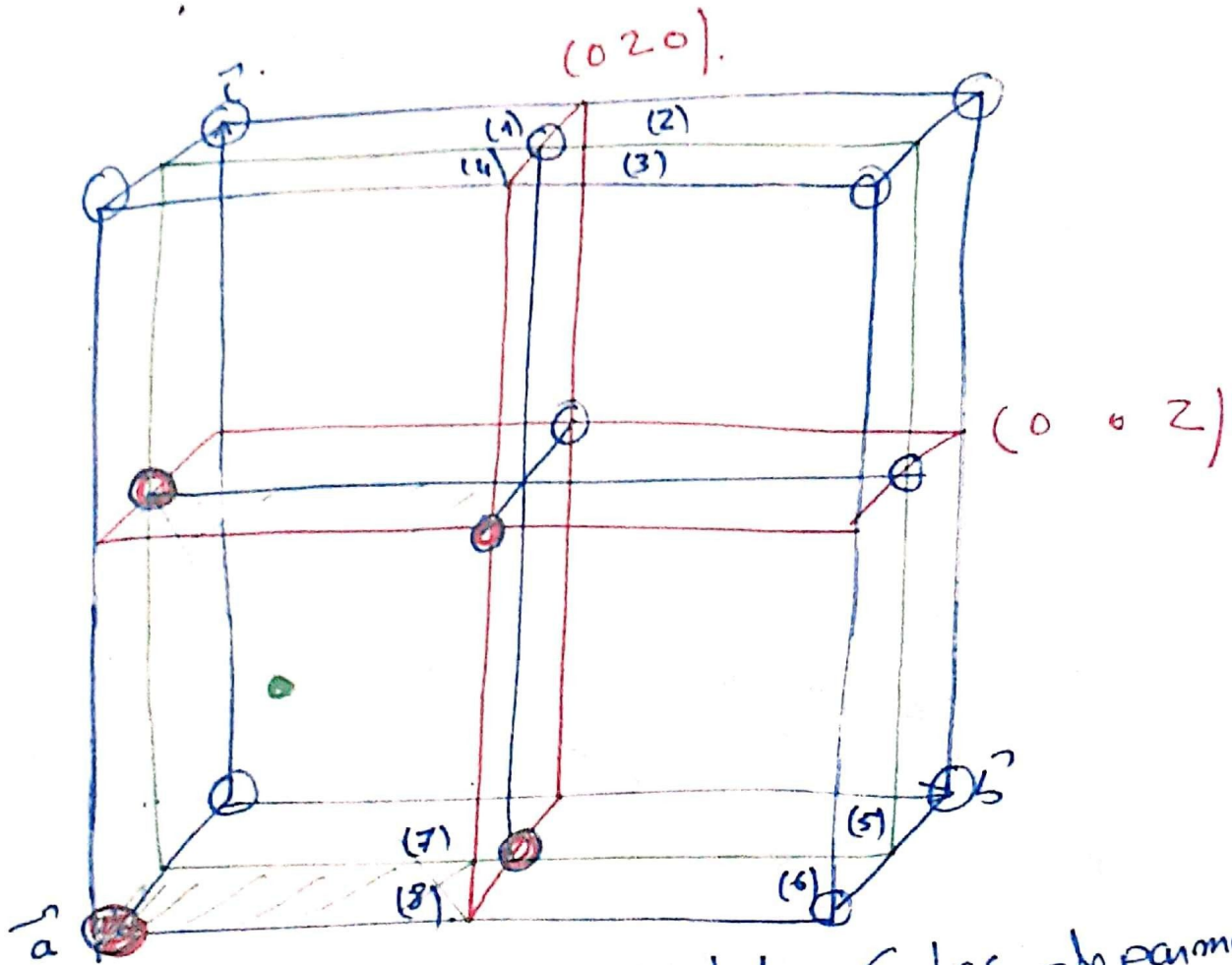
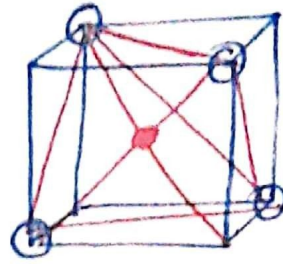
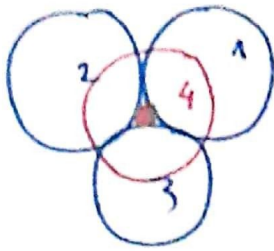


Représenter la face (B,C)1.



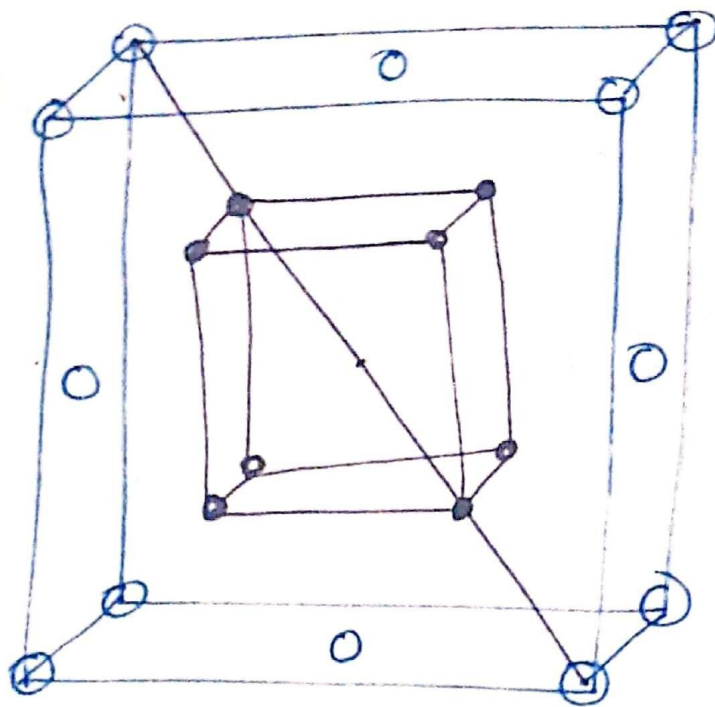
{P-15-}

Les sites tétraédriques



on partage le cube en 8 petits cubes de paramètre $\frac{a}{2}$
 où se trouvent les sites tétraédriques.
 - Au centre des 8 petits cubes de paramètre $\frac{a}{2}$.

P-16

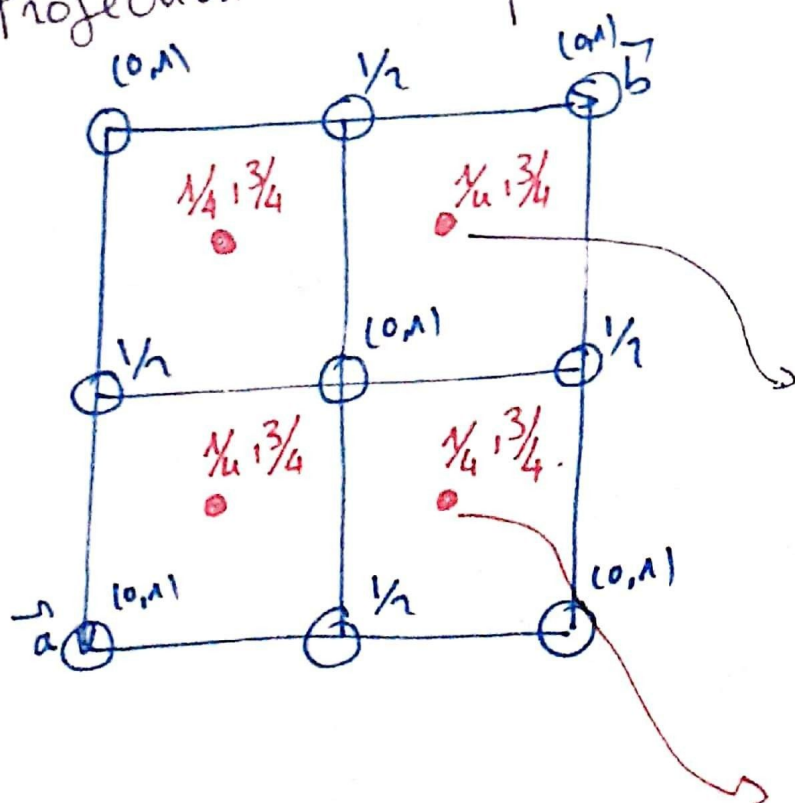


○ Cu

● site tétraédrique

$$Z_T = 8.$$

Projection sur le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.



Coordonnées Réduites

$$\left\{ \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix} \right. \\ \left. \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \end{pmatrix} \right.$$

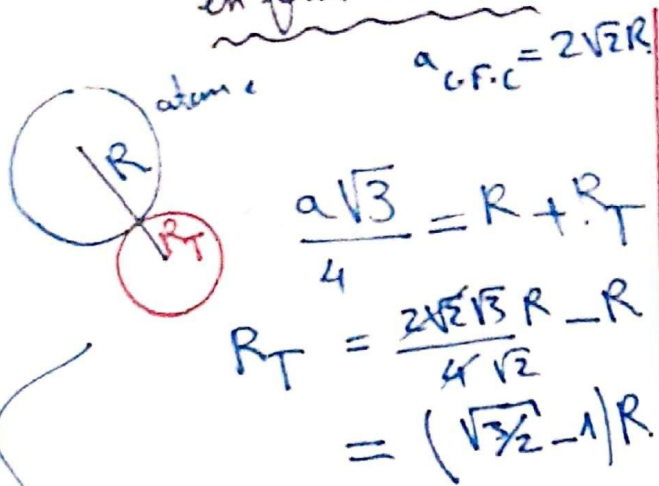
$$\left\{ \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix} \right. \\ \left. \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} \end{pmatrix} \right.$$

$$\left\{ \begin{pmatrix} \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix} \right. \\ \left. \begin{pmatrix} \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \end{pmatrix} \right.$$

$$\left\{ \begin{pmatrix} \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix} \right. \\ \left. \begin{pmatrix} \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} \end{pmatrix} \right.$$

{P-17-}

Exprimer le rayon maximum du site rev
 en fnt de R en fnt de a.



selon le $\frac{1}{4}$ de la
grande diagonale.

$$R_T = 0,225 R.$$

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = R + R_T$$

$$R_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

$$= \left(\frac{\sqrt{3}}{4} - \frac{1}{2\sqrt{2}} \right) a.$$

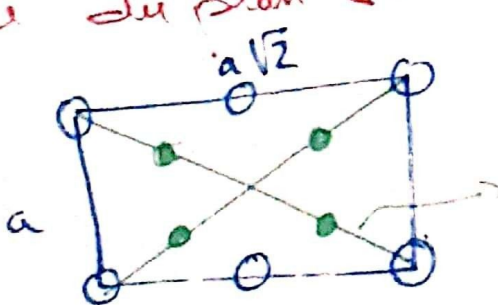
$$R_T = 0,07 a.$$

R_o Les sites octaédriques sont les
sites les plus grands.

$$R_o = 0,41 R$$

$$R_T = 0,22 R$$

Trace du plan (110)



O₆

grande diagonale.
site tétra.

P.18

Application:

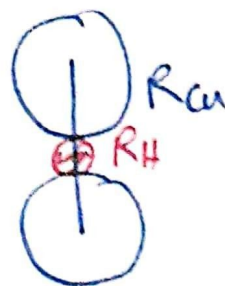
Cu cristallise ds un réseau C.F.C.
on insère l'H. dans:

- Ds ts les sites octa (sites saturés).
- " " " " tetra
- Ds ts les sites.
- Ds la moitié des sites Tetra (sites semi-saturés).

Déterminer ds chaque cas la formule Chimique.
Exprimer " " $a = b (R_{Cu} \text{ et } R_H)$.

a) $Z_{Cu} = 4$ $\rightarrow Z = 4$
 $Z_H = Z_O = 4$ Formule CuH .

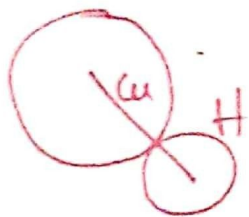
site octa $\rightarrow$ selon l'axe !



$$a = 2(R_{Cu} + R_H)$$

b) $Z_{Cu} = 4$ $\rightarrow Z = 4$
 $Z_H = Z_T = 8$ Formule CuH_2 .

site tetra $\rightarrow \frac{1}{4}$ de la grande diagonale.



$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = R_{Cu} + R_H.$$

$$a = \frac{4(R_{Cu} + R_H)}{\sqrt{3}}$$

c) $Z_{Cu} = 4$

$$Z_H = Z_T + Z_O = 12$$

$$\begin{cases} Z = 4 \\ \text{Formule } CuH_3 \end{cases}$$

selon l'arête

$$d_{Cu-H} = a/2.$$

selon le $\frac{1}{4}$ de la grande diagonale.

$$d_{Cu-H} = \frac{a\sqrt{3}}{4}.$$

la plus petite. $\rightarrow \frac{a\sqrt{3}}{4} = R_{Cu} + R_H.$

d) $Z_{Cu} = 4$

$$Z_H = \frac{Z_T}{2} = 4$$

$$\begin{cases} Z = 4 \\ \text{Formule : } CuH \end{cases}$$

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = R_{Cu} + R_H \rightarrow$$

$$a = \frac{4(R_{Cu} + R_H)}{\sqrt{3}}$$

P-20€

Les solutions solides : (Alliage)

A

Par substitution



Fraction molaire.

$$\begin{cases} X_A = 1-x \\ X_B = x \end{cases}$$

Condition de substitution

- A et B cristallisent dans la même structure
- $R(A)$ et $R(B)$ sont comparables.
- $X(A) \approx X(B)$

insère les atomes B de taille atomique $R_B < R_A$!

Par Insertion.



$$\begin{cases} X_A = \frac{1}{1+x} \\ X_B = \frac{x}{1+x} \end{cases}$$

$$\sum_i X_i = 1$$

Q? visat on seulement [0]

$$R(B) < \underline{R_0}$$

si $R(B)$ est légèrement $> R_0 \Rightarrow$ peut l'insérer avec légère déformation

P-21

Donnée fraction massique de B $\rightarrow W_B = 0,05$

$W_B \rightarrow X_B = ?? \rightarrow x = ?? \rightarrow \text{Formule}$

$$X_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{\frac{m_B}{M_B}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}}$$

$$X_B = \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}}$$

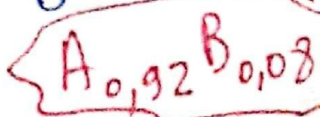
$$X_B = \frac{W_B M_A}{W_B M_A + W_A M_B}$$

$$X_B = \frac{0,05 M_A}{0,05 M_A + (1 - 0,05) M_B} \approx 0,08$$

$A_{1-n} B_n$

si substituer

$$X_B = n = 0,08$$



si on a Insertion $A B_n$.

$$X_B = \frac{n}{1+n} \rightarrow x = \frac{0,08}{0,92} = 9,1$$



$\{-22-\}$

Cu, Rb, K, ...
29 / 37

Cohésion de la
structure est assurée
grâce à l'assurée

no métallique :
interaction électrostatique
entre cation métallique
et nuage électronique.
(e^- libre).

no ionique.

interaction
électrostatique
entre cation-anion.

Métallique

types de
Cristaux.

ionique
 $RbI (Rb^+, I^-)$

Covalent.
C, Si, ...

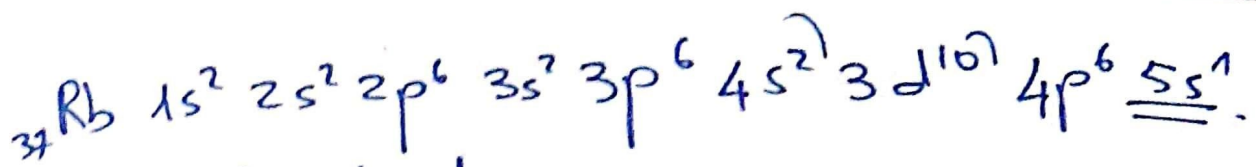
no covalent :
mise en commun de
électrons

Moléculaire

interaction
van der Waals
+ no hydrogène

Cohésion
assurée
grâce à

I₂ moléculaire.
H₂O



{ 5^{ème} période
1^{ère} colonne

⇒ Métal Alcalin

⇒ Cristal Métallique.

type de l^o : métallique.

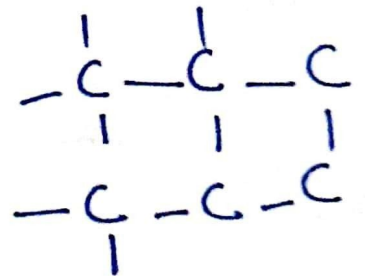
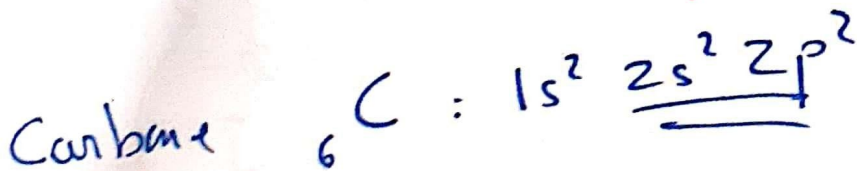
H₂O : molécule. → Cristal Moléculaire.

interaction Van Der Waals

l^o Hydrogène.

NaCl (Na⁺, Cl⁻). → Cristal ionique.

l^o ionique.



Donné : rayons Covalents du

Carbone → Cristal Covalent.