

Structures métalliques

La cohésion du cristal est assurée par la présence de **liaison métallique** : Des interactions électrostatiques entre le nuage électronique et les cations métalliques
 ⇒ On obtient un **cristal métallique**

arrangement des atomes se fait 2 façon

L'atome entouré par 12 atomes
 ⇒ plan n'est pas compact

L'atome entouré par 12 atomes
 ⇒ plan compact

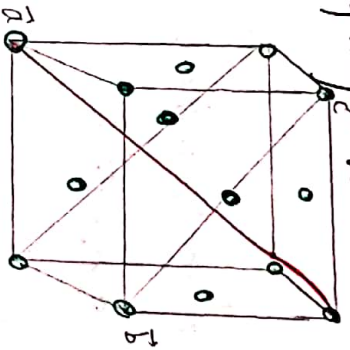
Cube à face centré
 C.F.C

hexagonal centré
 H.C

ABC ABC... type d'empilement
 ABAB... type d'empilement

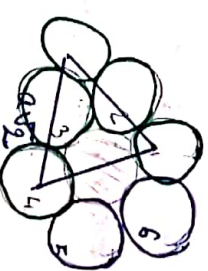
Structure compacte C.F.C

→ Vue en perspective



grand diagonal
 $[111]$
 $[1\bar{1}\bar{1}]$
 $[11\bar{1}]$

→ type d'empilement: ABC.ABC...
 → plans compacts



Les plans compacts 1 à la grande diagonale
 (porté selon la grande ")

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

$$\rightarrow a = f(R) \quad (R : \text{rayon de l'atome})$$

Les atomes sont tangents selon la diagonale

$$(1) \text{ d'une face } \Rightarrow a\sqrt{2} = 4R \Rightarrow a_{\text{C.F.C}} = 2\sqrt{2}R$$

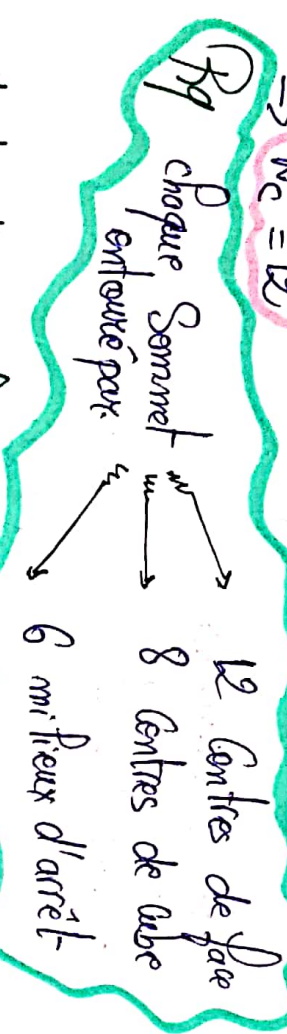
→ Compact: $C = \frac{V_{atomes}}{V_{maille}} \Rightarrow C = \frac{Z \cdot V_{atome}}{V_{maille} = a^3}$

$C = 0,74$

→ nbr de $\dots$ Coordination N_c :

c'est le nbr d'atomes les plus proches à égale distance

$\Rightarrow N_c = 12$



Structure Hexagonale Compacte (H.C.) idéal

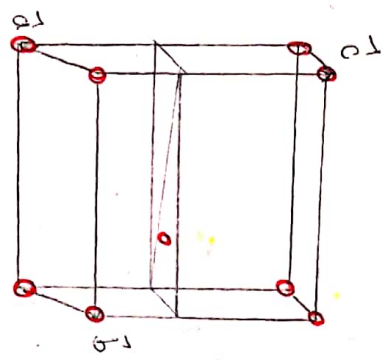
mode d'empilement

ABAB

Direction: selon $\vec{c}$

$Z = 2 \rightarrow (0,0,0)$

$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$



$a = f(R)? \quad a = b = 2R$

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

H.C. idéal

→ l'atome est sous forme sphérique

$N_c = 12$

Compact: $C = 0,74$

Récap: C.F.C

ABC ABC ...

Direction grand diagonal

$N_c = 12$

$a = 2\sqrt{2} R$

$a = 2R / C = \sqrt{\frac{8}{3}} R$

H.C. idéal

$N_c = 8$

$C = 0,68 < 0,74$

$\Rightarrow$ n'est pas compact

$\frac{c}{a} \approx 1,63$

$\frac{c}{a} < 1,63$ H.C. non idéal

Depth: Si $d_1 =$ distance 2 atomes $\in$ m plan

$d_2 = "$ 2 atomes $\in$ 2p plans #

Si $d_1 \neq d_2 \Rightarrow$ non idéal

Les Sites = Interstitiels = Vides = Creux = Depression



Dans un réseau C.F.C

Les Sites

Site tétraédrique

Se trouve au centre des 8

petits cubes de paramètre $a/2$

$$T = 8$$

$$R_T = (\sqrt{3} - 1)R$$

Selon $a/4$ grande

diagonale

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

Site octaédrique

aux centres du cube + milieu des arêtes

$$O = 4$$

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

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

Les sites octaédriques sont les sites les plus grands

Les alliages

me même de même taille

Par Substitution

$A_{1-x} B_x$

$$X_A = 1-x \quad X_B = x$$

Conditions de Substitution

A et B ont des structures cristallines similaires

$R(A)$ et $R(B)$ sont comparable

$$X(A) \approx X(B)$$

R_f fraction massique

Par Insertion

$A_1 B_x$

$$X_A = \frac{1}{1+x} \quad X_B = \frac{x}{1+x}$$

$$\sum X_i = 1$$

$R(B) < R_O$

$R(B)$ est légèrement supérieur à $R_O \Rightarrow$ on peut l'insérer avec légère déformation

$\underline{X_i}$ supérieur à $R_O \Rightarrow$ on peut l'insérer avec légère déformation

$$W = \frac{m}{m_f}$$

Hayes - 4r

SERIE N°3

Exercice N°1**Données :****Masses molaires atomiques en (g mol^{-1}) : $\text{Ti} = 47,88$ et $\text{N} = 14$.****Masse volumique du titane $\rho = 4,5 \text{ g/cm}^3$** **Paramètre de la maille du titane $a = 4,137 \text{ \AA}$** **Rayon atomique de l'azote : $0,74 \text{ \AA}$** **PARTIE I :**

Le titane Ti cristallise dans une structure cubique de paramètre « a »

1. Dessiner en perspective la maille de titane en figurant les atomes par des cercles pleins.
2. Représenter les plans réticulaires $(1\ 1\ 1)$ et $(1\ 0\ 1)$ et donner les coordonnées des atomes de titane de la maille élémentaire faisant partie de chacun de ces plans.
3. Calculer le rayon atomique du titane.
4. Exprimer les rayons des sites tétraédriques (r_{Tet}) et des sites octaédriques (r_{oc}) de la maille du titane en fonction du paramètre « a » de la maille.
5. Déterminer les angles de diffraction du premier ordre des rayons X ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) correspondants aux familles de plans réticulaires $(1\ 1\ 1)$ et $(1\ 0\ 1)$.

PARTIE II :

Le titane forme une solution solide avec l'azote de formule TiN .

- 1) De quel type de solution solide s'agit-il ?
- 2) Préciser les coordonnées de l'atome d'azote dans la maille du titane ?
- 3) Calculer la masse volumique de TiN sachant que le paramètre de la maille de titane reste constant.

PARTIE III:

Le titane présente une phase α stable à température ambiante. Elle se caractérise par un réseau hexagonal compact de paramètre de maille $a_\alpha = 2,95 \text{ \AA}$.

- 1) Représenter la maille en perspective.
- 2) Donner la direction des plans compacts.
- 3) Dessiner une projection cotée de la maille sur le plan $(0\ 0\ 2)$ le plus proche de l'origine.

- 4) Calculer la valeur du rayon de l'atome du titane dans la phase α .
- 5) Calculer la valeur du paramètre c_α sachant que la masse volumique est $\rho_{Ti\alpha} = 4,5 \text{ g/cm}^3$

PARTIE IV:

- 1- Une phase β est stable à haute température. Elle présente une structure cubique centrée de paramètre de maille $a_\beta = 3,32 \text{ \AA}$.
- 2- Décrire cette maille.
- 3- Déterminer la coordinence des atomes de titane.
- 4- Représenter la projection de la maille dans le plan (a,b).
- 5- Calculer la valeur du rayon de l'atome du titane dans la phase β . Comparer la valeur trouvée avec celle de $r_{Ti\alpha}$. Conclure
- 6- Calculer la masse volumique $\rho_{Ti\beta}$.

Exercice N 2

Données : Nombre d'avogadro $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$

Données : Numéro atomique du césium $Z = 55$;

Rayons ioniques : $R(\text{Li}^+) = 70 \text{ pm}$; $R(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$; Masses molaires : $M_{\text{Li}} = 7,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$;

I- Atomistique

Le lithium Li fait partie de la famille du potassium ($Z = 19$) et il appartient à la même période que le carbone ($Z = 6$).

- 1/ a) Donner sa structure électronique dans son état fondamental. Justifier.
- b) En déduire son numéro atomique.
- c) Quel est la nature de cet élément.

2/ Déterminer le degré d'oxydation du lithium dans l'oxyde Li_2O

II. Structures cristallines

Les métaux alcalins cristallisent en structure cubique centrée.

6-Décrire la structure cubique centrée en représentant la maille conventionnelle du réseau et calculer sa compacité.

- a) Calculer le rayon atomique du lithium sachant que le paramètre de maille est $a = 350 \text{ pm}$.

b) Donner le nombre de coordinence.

En chauffant le lithium dans l'air vers 200°C, on obtient de l'oxyde de lithium Li_xO_y .

7-Quelle est la formule de l'oxyde de lithium sachant que L'oxyde de lithium cristallise selon une structure de type « antifuorine » : Les anions O^{2-} occupent un réseau cubique à faces centrées et les cations Li^+ occupent tous les sites tétraédriques.

Représenter la projection de cette structure dans le plan (0 0 2).

8- Calculer le paramètre de maille sachant que les cations Li^+ et les anions oxydes sont tangents.

9- Calculer la compacité de cet oxyde.

Exercice N° 3

Données du sujet :

Masse molaire du molybdène $\text{Mo} = 95,94$

masse volumique du molybdène $10,2 \cdot 10^3 \text{ Kg.m}^{-3}$

PARTIE I : Atomistique

Le molybdène Mo fait partie de la famille du chrome ($Z = 24$) et il appartient à la même période que le Xénon ($Z = 54$)

I-1/ a) Donner sa structure électronique dans son état fondamental. Justifier.

b) En déduire son numéro atomique.

I-2- Déterminer le degré d'oxydation du molybdène dans l'oxyde MoO_3

I-3- Donner la représentation de lewis de l'oxyde MoO_3 .

I-4/ Prévoir la géométrie de cet oxyde à l'aide de la méthode VSEPR.

PARTIE II : Cristallographie

Le molybdène cristallise dans une structure cubique de masse volumique $10,2 \text{ gcm}^{-3}$. Le paramètre de la maille est $a = 315 \text{ pm}$.

II.1. Citer la méthode permettant de mesurer le paramètre de la maille.

II.2. Déterminer le mode du réseau du molybdène.

II.3. Représenter sur la même figure :

- a) La maille, en perspective, et son contenu.
- b) Le plan réticulaire de la famille (0 1 1) le plus proche de l'origine.

II.4. Dessiner la projection cotée de la maille et de son contenu sur la plan (a,b).

II.5. En se limitant à une seule maille, représenter la trace des atomes sur un plan contenant deux axes A_3 sécants.

II.6. Donner l'expression puis calculer :

- a- La distance minimale entre deux atomes de Molybdène .
- b- Le rayon du molybdène ;
- c- La compacité du réseau.

II.7. Calculer l'angle de diffraction, de premier ordre, des rayons X correspondant aux plans réticulaires (0 1 1) sachant que la longueur d'onde λ des rayons X utilisés est égale à 1.54 Å.

Exercice N° 4

Masses molaires atomiques en g/mol

Niobium : Nb= 93 ; Oxygène O = 16

Le niobium cristallise dans un système cubique de paramètre $a = 330$ pm et de masse volumique 8.5 g/cm^3 .

1) Déterminer le mode du réseau.

2) Donner l'expression puis calculer :

- a) le rayon de l'atome de niobium ;
- b) La compacité

3) Chauffé en présence de l'oxygène , le niobium solide donne un oxyde stœchiométrique de structure cubique dans laquelle les ions occupent les positions suivantes:

Cations Nb^{2+} : (0, 1/2, 1/2) ; (1/2, 0, 1/2); (1/2 , 1/2 , 0)

Anions O^{2-} : (1/2 , 0 , 0) ; (0 , 1/2, 0) ; (0 , 0 , 1/2)

a) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu

- b) Déterminer la formule de cet oxyde et déduire le nombre de motifs par maille.
- c) Déterminer la coordinence de chaque ion par rapport à l'ion opposé.
- d) Sachant que la distance la plus courte entre deux ions Nb^{2+} est de $2,98 \text{ \AA}$. Donner l'expression puis calculer le paramètre "a" de la maille.

Exercice N° 5

L'or pur (Au) cristallise dans un système compact. Le volume de sa maille est $V = 68,9 \text{ \AA}^3$ et sa masse volumique vaut $19,32 \text{ g. cm}^{-3}$.

1°) calculer le nombre d'atomes par maille et en déduire le type d'empilement et le rayon atomique de ce métal. $Z =$

2°) L'or forme avec le cuivre (Cu) un alliage contenant 8,33 % en masse de cuivre ; quelle serait la formule chimique de cet alliage dans le cas de chacun des deux mécanismes suivants :

- Insertion du cuivre dans la structure de l'or.
- Substitution de l'or par le cuivre.

3°) Calculer la masse volumique pour chacun de ces mécanismes (on supposera négligeable la variation de l'arête de la maille en fonction de la quantité de cuivre si celle-ci reste inférieure à 30%). En déduire le mécanisme réel, sachant que la masse volumique expérimentale vaut $16,40 \text{ g.cm}^{-3}$

Données :

Masses molaires : Au = 197,0 ; Cu 63,5 ; N = $6,02 \cdot 10^{23}$

Exercice N° 6

L'argent de rayon atomique $R = 144 \text{ pm}$, cristallise avec une maille C.F.C. Selon leur taille, des atomes étrangers E peuvent pénétrer dans le réseau d'argent et former une solution solide, dite selon le cas, d'insertion (SSI) ou de substitution (S.S.S).

Partie I-

- 1- Schématiser une vue en perspective de la maille.
- 2- Quel est le type d'empilement de cette structure.
- 3- Quelle est la direction des plans compacts. Donner un schéma explicatif.
- 4- Calculer la masse volumique de l'argent pur.
- 5- Déterminer la coordinence et la compacité du réseau C.F.C.

Partie II-

- 1- L'insertion, lorsqu'elle se produit, fait intervenir les divers sites cristallographiques.
 - a- Préciser la nature et le nombre de sites de chaque espèce contenus dans une maille.
 - b- Evaluer le rayon maximum r_i d'un atome étranger E sphérique se logeant, sans déformation du réseau, au sein de chaque type de sites.
- 2- L'or, de rayon atomique $R' = 147 \text{ pm}$, donne une solution solide α avec l'argent.
En déduire la nature de cette solution solide.
- 3- Un alliage argent- or, correspond à une composition particulière de la solution solide α , se caractérise par une fraction massique en or de $W = 0,1$.
 - a- Déterminer la formule chimique.
 - b- Calculer la masse volumique de cet alliage.

Exercice N°7

PARTIE I

Le ruthénium (symbole Ru) a pour numéro atomique $Z=44$. Il présente plusieurs isotopes dont les plus importants sont caractérisés par les masses molaires et les abondances naturelles suivantes $101,904 \text{ g mol}^{-1}$ (31,6%) et $103,905 \text{ g mol}^{-1}$ (18,7%).

- 1) Donner la composition des noyaux de ces deux isotopes du ruthénium.
- 2) Donner sa structure électronique dans son état fondamental.
- 3) Quel est la nature de cet élément.
- 4) Localiser le ruthénium dans le tableau périodique.
- 5) Déterminer les numéros atomiques du fer et de l'osmium, éléments situés respectivement au dessus et au dessous du ruthénium dans la classification périodique.
- 6) Déterminer le degré d'oxydation du ruthénium dans l'oxyde RuO_2 .
- 7) Donner la représentation de Lewis de RuO_2 .
- 8) Prévoir la géométrie à l'aide de la méthode VSEPR.

PARTIE II

Le ruthénium est un métal brillant et argenté, d'une grande dureté, qui est très utilisé en alliage avec le platine ou le palladium pour augmenter leur dureté et leur résistance à la corrosion.

Il cristallise dans une structure hexagonale compacte avec les paramètres suivants :

$a = 270 \text{ pm}$ et $c = 428 \text{ pm}$.

- 1) Décrire le mode d'empilement hexagonal compact en termes d'empilement de couches compactes.
Donner les indices de Miller de ces plans.
- 2) Représenter la trace du plan $(1\ 1\ 0)$ et $(1\ \bar{1}\ 0)$.
- 3) Quelles sont les coordonnées réduites des atomes de ruthénium?
- 4) Représenter la projection orthogonale de cette structure dans le premier plan $(0\ 0\ 2)$ après l'origine.
- 5) Etablir la relation entre a et c dans le cas d'un système hexagonal compact idéal.
- 6) a) Calculer la distance d_1 entre deux atomes de ruthénium proches voisins appartenant au même plan.
b) Calculer la distance d_2 entre deux atomes de ruthénium proches voisins appartenant au deux plans successifs.
c) Dédire le caractère idéal ou non de cet empilement.

Exercice N° 8 (Concours PC2013)

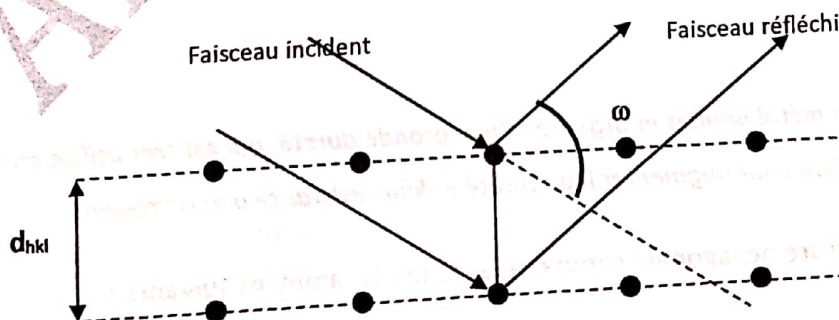
On donne :

Constante d'Avogadro $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Masses molaires en (g mol^{-1}) de l'or : $\text{Au} = 197$ du chrome $\text{Cr} = 52$

Electronégativité selon pauling de l'or : $\text{Au} = 2,54$ et de l'oxygène $\text{O} = 3,44$

Masse volumique de l'or solide : $\rho = 19,3 \text{ g/cm}^3$. Paramètre de la maille cubique de l'or : $a = 4,08 \text{ \AA}$.

- 1) Ecrire la relation de Bragg en précisant la signification de chaque terme.
- 2) Donner la relation qui permet le calcul de la distance entre deux plans réticulaires consécutifs en fonction du paramètre « a » d'une maille cubique.
- 3) L'or cristallise dans une maille cubique. La diffraction d'un rayonnement X de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ sur l'élément « Au » donne une réflexion de premier ordre pour la famille de plans $(1\ 1\ 1)$ avec un angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi égal $\omega = 38,14^\circ$. Donner l'expression puis calculer le paramètre « a » de maille.



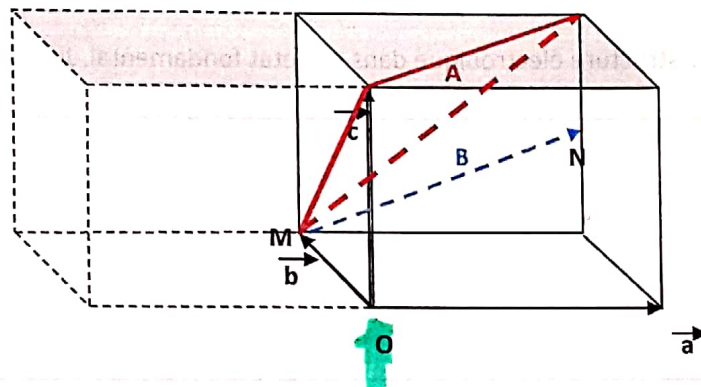
- 4) Quel est le mode du réseau de l'or.
- 5) En déduire le rayon métallique de l'or.
- 6) Préciser les coordonnées réduites des plus grands sites dans la maille de l'or.

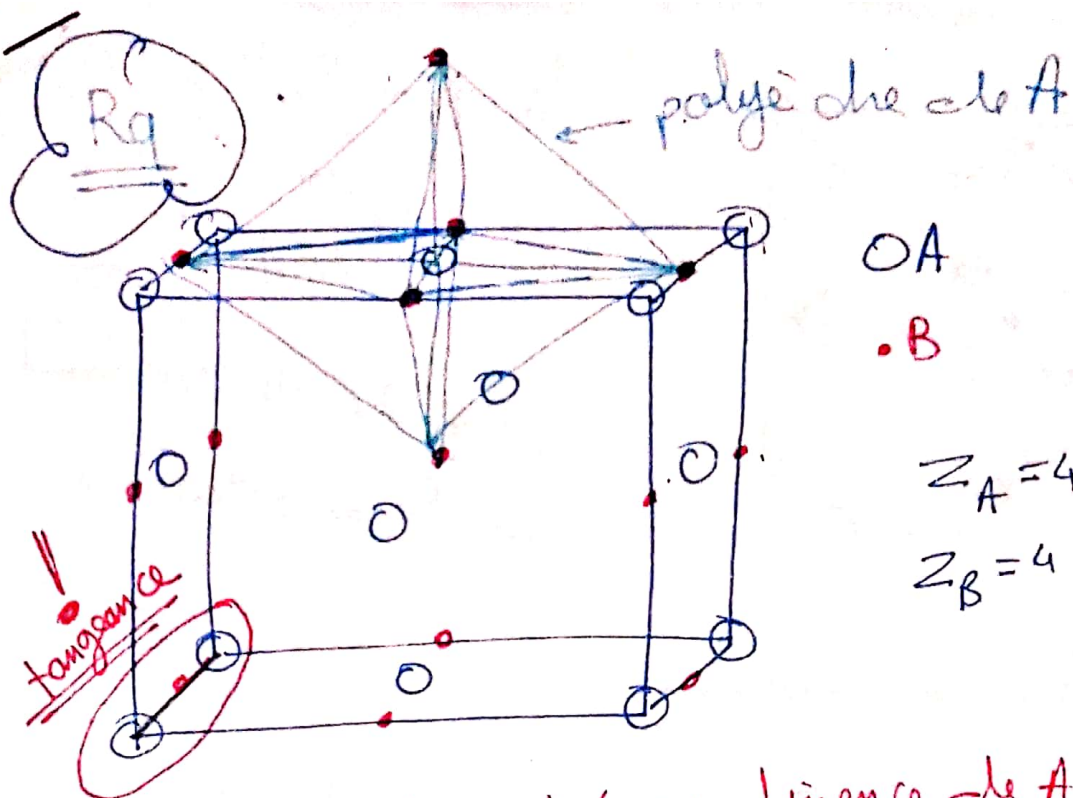
Les alliages

- 7) On remplace tous les atomes d'or Au qui n'occupent pas les sommets du cube par des atomes d'un élément X.
 - a) Comment appelle-t-on ce genre d'alliage ?
 - b) Représenter la maille de l'alliage et son contenu.
 - c) Déterminer la formule chimique de cet alliage.
 - d) Quel est le rayon maximum de « X » pour lequel les atomes d'or deviennent tangents ?

Plans réticulaires et Rangées

Dans la figure ci-dessous on a représenté une maille cubique. Nommer le plan réticulaire A(h k l) et la rangée B [u v w]





OA
• B

$Z_A = 4$
 $Z_B = 4$

! $Z = 4$
Formule AB

Déterminer Nbre de coordination de A par rapport à B

$\Rightarrow N_c(A) = 6$

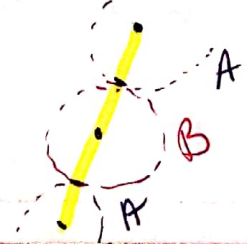
Quelle est le polyèdre de coordination de A?

$\Rightarrow$ octaèdre.

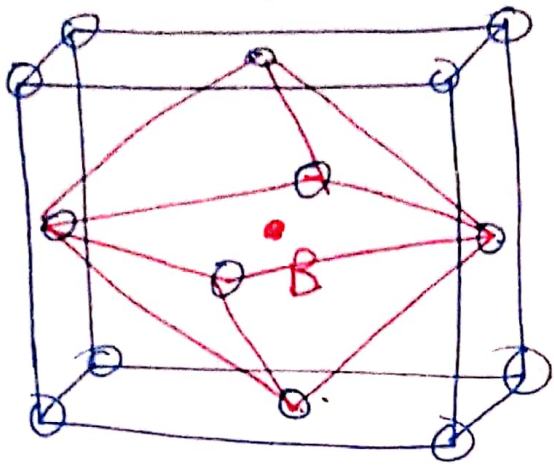
Représenter le polyèdre de coordination de A (le polyèdre de A est formé par 6 atomes B).

calculer la compacité de ce composé:

$$C = \frac{Z V_{AB}}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (R_A^3 + R_B^3)}{a^3}$$



$a = 2(R_A + R_B)$ tangent



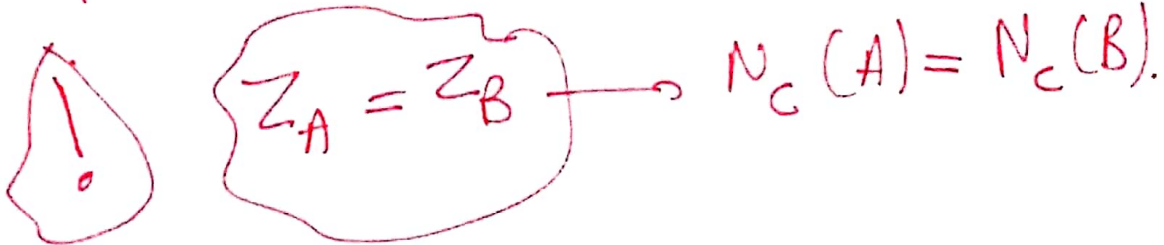
$$d_{A-B} = \frac{a}{2}$$

calcul

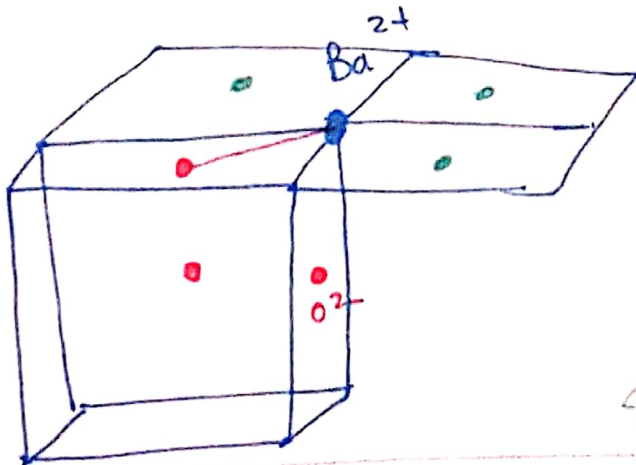
$$N_c(B)/A = 6.$$

↓
Polyèdre de coordination
de B = octaèdre.

Représenter ce polyèdre (voir fig).



$$N_c(Ti^{4+})/O^{2-} = 6.$$



$$N_c(Ba^{2+})/O^{2-} = 12.$$

$$d_{Ba-O} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

$$4 \times 3 = 12.$$

un sommet est toujours entouré par 12 centres de faces

un sommet est toujours entouré par 6 milieux d'arêtes.

P-2.

Calculer la compacité de ce composé.

$$Z_{Ti} = 1$$

$$Z_{Ba} = 1$$

$$Z_O = 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

$$\longrightarrow Z = n_{gr} = 1$$

Formule $BaTiO_3$.

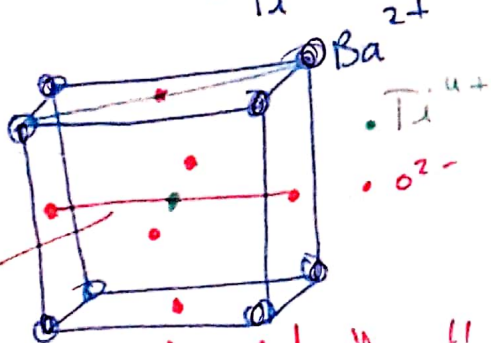
$$C = \frac{Z M_{BaTiO_3}}{a^3} = \frac{1 \times \frac{4}{3} \pi (R_{Ba^{2+}}^3 + R_{Ti^{4+}}^3 + 3 \times R_{O^{2-}}^3)}{a^3}$$

$$\rho = \frac{Z M_{BaTiO_3}}{N a^3} = \frac{1 \times (M_{Ba} + M_{Ti} + 3 M_O)}{N a^3}$$

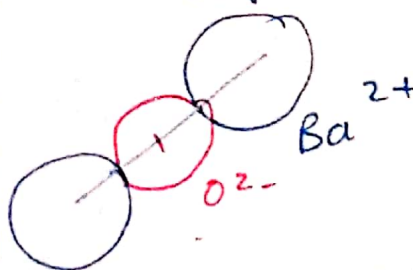
si Ti^{4+} et O^{2-} sont tyles.

si Ba^{2+} et O^{2-} sont tyles

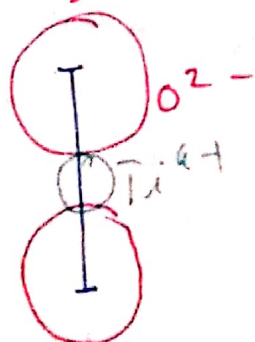
$$\Rightarrow a = 2(R_{Ti^{4+}} + R_{O^{2-}}) \Rightarrow \text{on travaille selon } a\sqrt{2}$$



selon l'arête "a"



$$\Rightarrow a\sqrt{2} = 2(R_{Ba^{2+}} + R_{O^{2-}})$$



P-3

Conexion de la serie N° 3

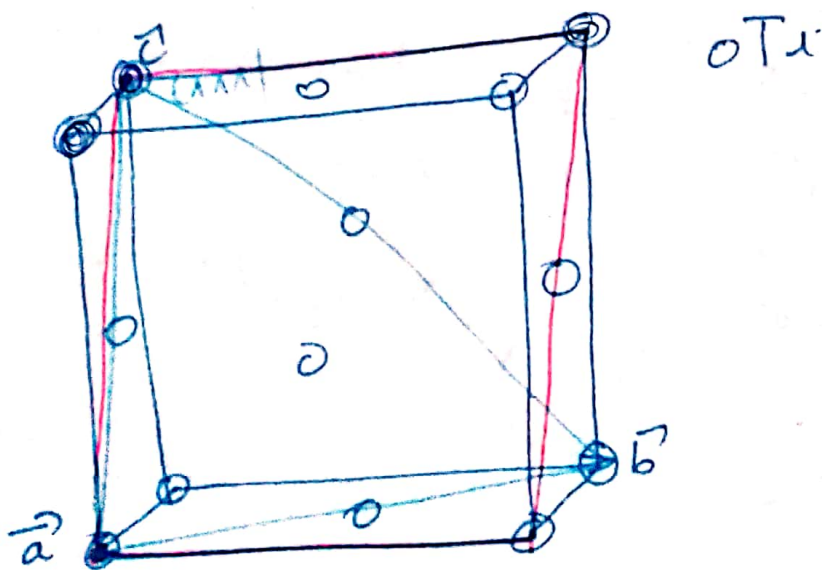
Ex 1 P11

Partie I

$$1) \rho = \frac{Z \times M_{Ti}}{N V_{maille}} \quad / \quad V_{maille} = a^3$$

$$\Rightarrow Z = \frac{\rho N a^3}{M_{Ti}} = \frac{4,5 \times 6,02 \times 10^{23} \times 4,137 \times 10^{-21}}{47,88}$$

$$\Rightarrow Z = 4 \Rightarrow \text{mode : } F$$



$$2) \quad (1 \quad 1 \quad 1) : \text{un a 6 atomes } \in \hat{a} \text{ apl.}$$

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

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

P-4-

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} : (1, 0, 0) (1, 1, 0) \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \\ \left(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}\right) (0, 0, 1) (0, 1, 1).$$

3) Les atomes sont tgts selon la diagonale d'une face $\Rightarrow a\sqrt{2} = 4R$.

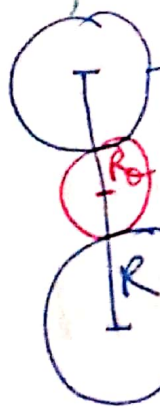
$$a_{Ti} = 2\sqrt{2} R \quad \text{A.N.} \quad a_{Ti} = 2\sqrt{2} R.$$

A.N.

$$R_{Ti} = \frac{4,137}{2\sqrt{2}} = 1,467 \text{ \AA}$$

α, β, γ : Variétés allotropiques
(formes solide)

4)



$$a = 2(R + R_0)$$

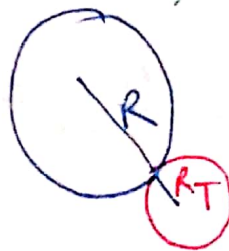
$$R_0 = \frac{a}{2} - R$$

$$R_0 = \frac{a}{2} - \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

$$R_0 = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2\sqrt{2}}\right) a$$

$$R_0 = 0,146 a$$

site tétra.



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

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

$$R_T = 0,071 a$$

P.S.

$$5) \quad |hkl| = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{2 \sin \theta} \quad (n=1)$$

$$\Rightarrow \sin \theta = \frac{a \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a}$$

$$(1 \ 1 \ 1) \rightarrow \sin \theta_{111} = \frac{1,54 \sqrt{3}}{2 \times 4,137}$$

$$\Rightarrow \theta_{111} = 18,8^\circ$$

$$(1 \ 0 \ 1) \rightarrow \sin \theta_{101} = \frac{1,54 \sqrt{2}}{2 \times 4,137}$$

$$\Rightarrow \theta_{101} = 15,5^\circ$$

Partie II

TiN

Ra !

d'après
la formule on
 $Z_{Ti} = Z_{Nb}$

$$1) \quad R_{Ti} = 1,467 \text{ \AA}$$

$$R(N) = 0,74 \text{ \AA}$$

Les rayons ne sont pas comparables

$\Rightarrow$ solution solide par insertion.

P < L

2) $\left\{ \begin{array}{l} R_a \text{ où on va insérer l'N:} \\ \text{on a } Z_N = Z_{Ti} = 4 \left\{ \begin{array}{l} = Z_o \\ \text{ou} \\ = Z_I \end{array} \right. \\ \text{(C.F.C)} \end{array} \right.$

or $R_o = 0,146 \times a = 0,604 \text{ \AA}$

$R_T = 0,3 \text{ \AA}$

on insère l'azote dans les sites **octaédriques**.

car $Z_N = Z_{Ti} = 4 = Z_o$ et avec

légère déformation car $R_o = 0,604 \text{ \AA}$
! $R_N = 0,74 \text{ \AA}$

$\Rightarrow$ coordonnées.

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

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

3) $f_{TiN} = \frac{Z \times M_{Ti}}{N a^3}$

a ne varie pas !

$$Z_{Ti} = Z_N = 4$$

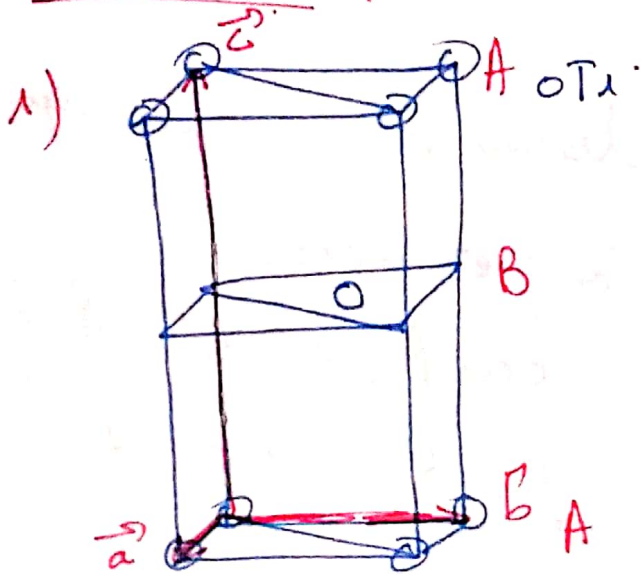
$$\Rightarrow Z = n_{gr} = 4.$$

P-7-

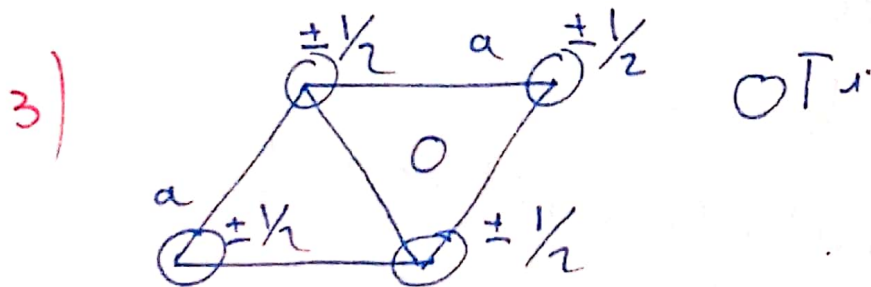
$$\rho_{\text{TiN}} = \frac{4(47,88 + 14)}{6,02 \cdot 10^{23} \times 4,137^3 \cdot 10^{-24}}$$

$$\rho_{\text{TiN}} = 5,807 \text{ g/cm}^3$$

Partie III



2) Les plans compacts (A et B) sont $\perp$ à la direction $\vec{c}$.



4) $a = 2 R_{\text{Ti}} \Rightarrow R_{\text{Ti}} = \frac{2,95}{2}$

$$\Rightarrow R_{\text{Ti}} = 1,475 \text{ \AA}$$

{P-8-}

$$5) \quad \rho = \frac{Z \times M}{N V_{\text{maille}}} \quad \checkmark \quad V_{\text{maille}} = a^2 c \sin 120^\circ$$

$$\rho = \frac{Z M_{\text{Ti}}}{N a^2 c \sin 120^\circ}$$

$$\Rightarrow c = \frac{Z \times M_{\text{Ti}}}{N a^2 \rho \sin 120^\circ}$$

A.N

$$c = \frac{2 \times 47,88}{6,02 \times 10^{23} \times 2,95^2 \times 10^{-16} \times 4,5 \sin 120^\circ}$$

$\uparrow$
cm

$$c = 4,66 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Rq s'agit-il d'une structure Hexagonale compacte idéale $\Rightarrow$

$$\frac{c}{a} \text{ exp} = \frac{4,66}{2,95} = 1,58 < 1,63^{\sqrt{3/2}}$$

$\Rightarrow$ H.C non idéal.

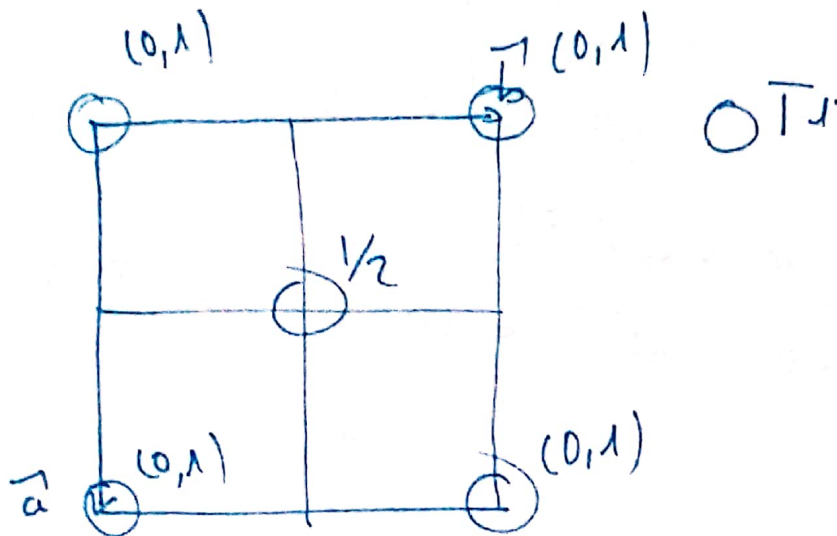
{ P-9- }

Partie IV

1) Les atomes occupent les sommets et le centre du cube.

2) $N_c = 8.$

3)



4) Les atomes sont tangents selon la grande diagonale $\Rightarrow a\sqrt{3} = 4R.$

$$\Rightarrow R_{Ti_2} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

A.N $R_{Ti_2} = \frac{3,32\sqrt{3}}{4}$

$$\Rightarrow R_{Ti_2} = 1,419 \text{ \AA}$$

{ P-10 }

ona $Ti_2 (H.C) \rightarrow N_c = 12.$

$Ti_2 (C.I) \rightarrow N_c = 8$

$R_{Ti_2} \neq R_{Ti_2}$ Car le rayon dépend de l'environnement c.a.d du nbre de coordination.



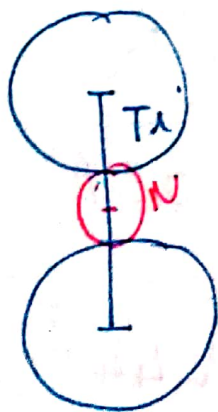
si on a m Nbre de coordiante

$\Rightarrow m$ rayon !

Ra Partie II !

si le parametre a varie $\Rightarrow$.

$\Rightarrow$ le nouveau parametre est



$$a_{TiN} = 2(R_{Ti} + R_N).$$

P-11-

Ex 5 P 13.

$$V = 68,9 \text{ \AA}^3 \quad \rho = 19,32 \text{ g/cm}^3$$

1) structure compacte $\leftrightarrow$ C.F.C
ou
H.C.

si $Z=4$
C.F.C
si $Z=2$
H.C.

$$\rho = \frac{Z \times M_{Au}}{N_A V_{maille}} \Rightarrow Z = \frac{\rho N_A V}{M_{Au}}$$

$$Z = \frac{19,32 \times 6,02 \times 10^{23} \times 68,9 \times 10^{-24}}{197}$$

$$Z = 4 \Rightarrow \text{Mode : F}$$

type d'empilement : ABCABC

direction : selon $\vec{z}$

$$\underline{\text{ona}} \quad a\sqrt{2} = 4R \rightarrow a = 2\sqrt{2}R$$

$$\text{or } V = a^3 \Rightarrow a = \sqrt[3]{V} = 4,08 \text{ \AA}$$

$$\Rightarrow R_{Au} = \frac{4,08}{2\sqrt{2}} \Rightarrow R_{Au} = 1,44 \text{ \AA}$$

$$2) W_{Cu} = 0,083 \rightarrow W_{Au} = 1 - 0,083$$

$$W_{Au} = 0,917$$

$$X_{Cu} = \frac{W_{Cu} M_{Au}}{W_{Cu} M_{Au} + W_{Au} M_{Cu}}$$

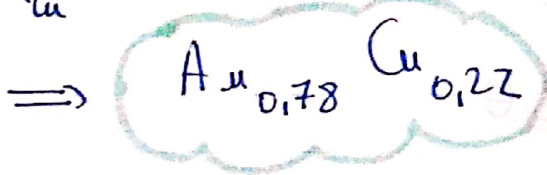
A.N

$$X_{Cu} = 0,22$$

Substitution



$$X_{Cu} = x = 0,22$$

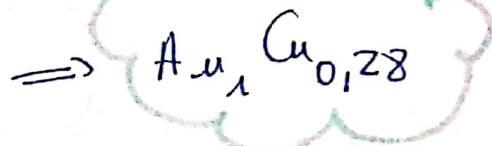


Insertion



$$X_{Cu} = \frac{x}{1+x} = 0,22$$

$$\Rightarrow x = \frac{0,22}{0,78} = 0,28$$



$$3) \rho_{sub} = \frac{Z M_{Au_{0,78} Cu_{0,22}}}{N_A V_{molecule}}$$

$$= \frac{4 \times (0,78 \times 197 + 0,22 \times 63,5)}{6,02 \times 10^{23} \times 68,9 \times 10^{-24}}$$

$$\rho_{sub} = 16,18 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{Ins} = \frac{Z M_{Au_x Cu_{0,28}}}{N_A V_{molecule}}$$

$$= \frac{4 \times (197 + 0,28 \times 63,5)}{6,02 \times 10^{23} \times 68,9 \times 10^{-24}}$$

$$\rho_{Ins} = 20,3 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{exp} = 16,4 \text{ g/cm}^3 \approx \rho_{sub}$$

$\Rightarrow$ Substitution

E x 8P18

1) $d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$

d_{hkl} : distance inter-réticulaires
 θ : angle de diffraction.
 n : ordre de diffraction
 λ : longueur d'onde.

2) $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

3) angle entre RX incident - RX réfléchi
 $= \omega = 2\theta$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{n \lambda}{2 \sin \theta} \quad n=1$$

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \omega/2}$$

A.N $a = \frac{1,54 \sqrt{3}}{2 \sin \frac{38,14}{2}} = 4,08 \text{ \AA}$

↳ déjà
donné
P-14

$$4) \rho = \frac{Z \times M}{N a^3} \Rightarrow Z = \frac{\rho N a^3}{M}$$

A.N $(Z = 4) \Rightarrow \text{Modèle: } \underline{\underline{F}}$

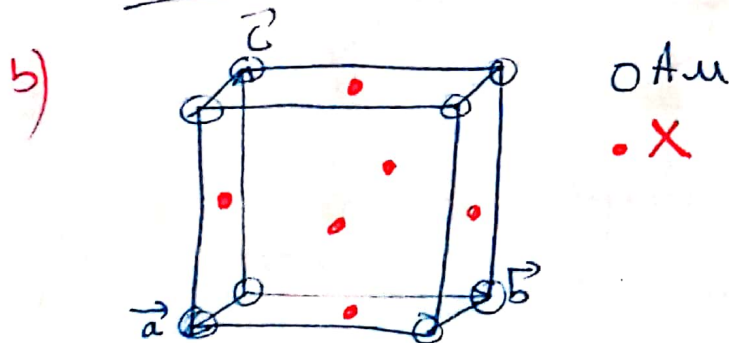
$$5) a_{c.f.c} = 2\sqrt{2}R \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} R_{Au} = 1,44 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

$$6) \left\{ \begin{array}{l} R_O = 0,141 R \\ R_T = 0,225 R \end{array} \right. \Rightarrow \text{Les sites octa sont les plus grands.}$$

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

Les alliages.

4) on remplace $\Rightarrow$ Substitution.

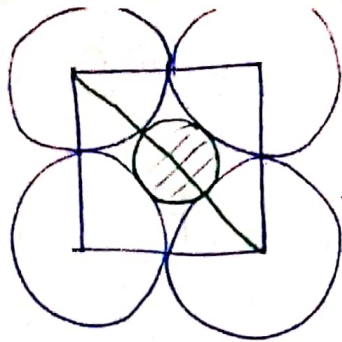


$$c) \left\{ \begin{array}{l} Z_{Au} = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \\ Z_X = 6 \times \frac{1}{2} = 3 \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} n_{gr} = Z = 4 \\ AuX_3 \end{array} \right.$$

d) Les atomes d'or deviennent $\frac{1}{4}$ ts
on Au se trouvent selon "a"

P-15

d'où



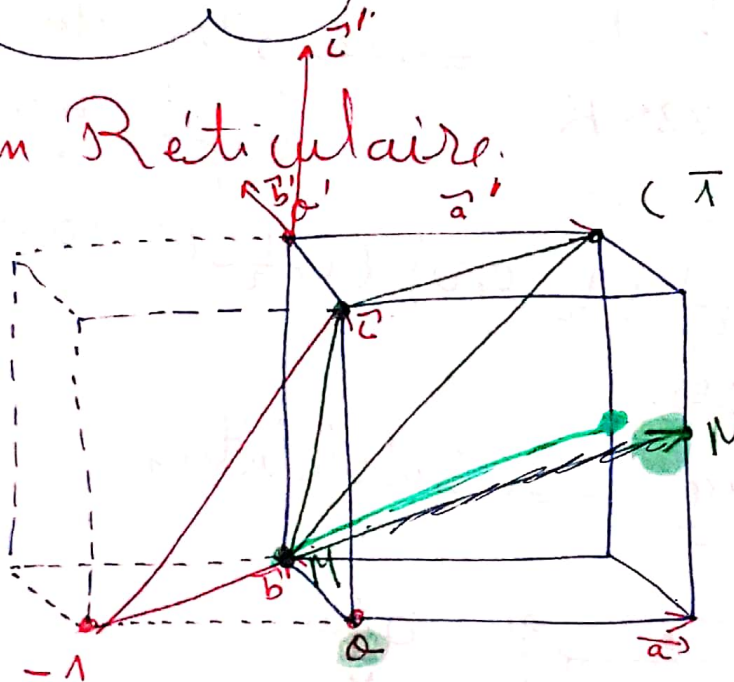
$$a' = 2R_{H_2O}$$

$$a' \sqrt{2} = 2(R_{H_2O} + R_X)$$

$$\Rightarrow R_X = 0,54 \text{ \AA}$$

Le paramètre a change
car dans 1^{re} partie
on a tgence selon $a\sqrt{2}$.
dans 2^{re} partie on a
tgence selon a .

Plan Réticulaire.



$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ ou } \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Le plan coupe

$$-(0x1) \text{ en } -a' \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$-(0y) \text{ en } B'$$

$$-(0z) \text{ en } C$$

$$\text{ou } \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M\left(\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}\right) N\left(\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1/2 \end{pmatrix}\right) \rightarrow \overrightarrow{MN} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} \times 2.$$

$$\Rightarrow [201] \text{ ou } [\cancel{2} \cancel{0} \cancel{1}]$$