

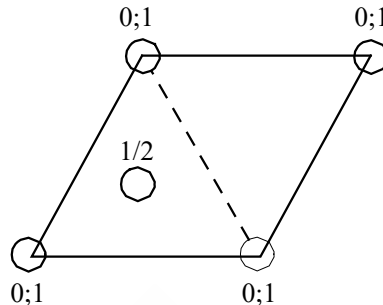


Chapitre 3 : Les cristaux métalliques

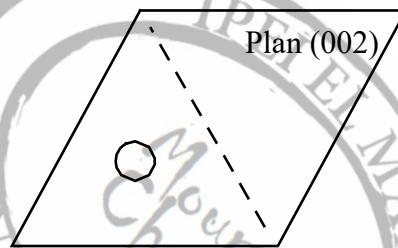
1. Assemblages compacts et pseudo-compact

Ex 1-1 : empilement compact

- 1) Dans le réseau hexagonal compact la séquence d'empilement des plans compacts est ABA....
- 2) Projection cotée de la maille HC :



- 3) Trace des atomes sur le plan (002) :



- 4-i) Les paramètres de la maille :

$$a = 2 \times R_{Ti}$$

$$c = 2 \times h = 2 \times a \times \sqrt{\frac{2}{3}}$$

Le volume de la maille :

$$V_{maille} = a^2 \times c \times \sin\left(\frac{2 \times \pi}{3}\right)$$

Application numérique :

$$a = 2 \times 0,148 = 0,296 \text{ nm} = 0,296 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

$$c = 2 \times 0,296 \times \sqrt{\frac{2}{3}} = 0,483 \text{ nm} = 0,483 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

$$V_{maille} = (0,296 \times 10^{-7})^2 \times 0,483 \times 10^{-7} \times \sin\left(\frac{2 \times \pi}{3}\right) = 3,67 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

**1^{ère} méthode**

$$V_m = \frac{V_{\text{maille}}}{n}$$

$$n = \frac{n_{\text{atom}}}{N_A}$$

$$V_m = \frac{V_{\text{maille}}}{n_{\text{atom}}} \times N_A$$

Application numérique :

$$V_m = \frac{3,67 \times 10^{-23}}{2} \times 6,023 \times 10^{23} = 11,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

2^{ème} méthode :

$$\rho = \frac{n \times M}{V_{\text{maille}}} = \frac{M}{V_m}$$

$$V_m = \frac{M}{\rho}$$

$$\rho = \frac{n_{\text{atom}} \times M}{N_A \times V_{\text{maille}}}$$

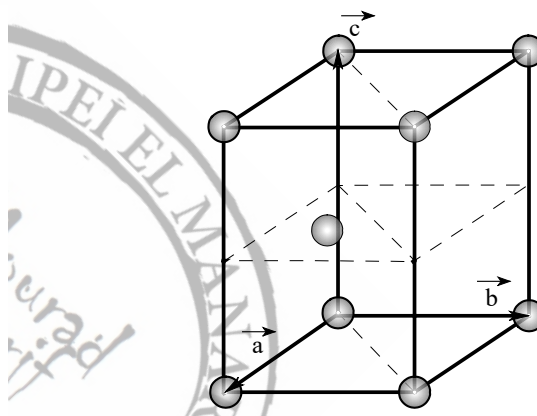
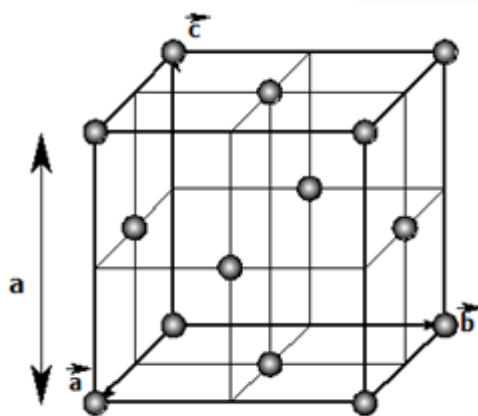
$$= \frac{2 \times 47,90}{6,02 \times 10^{23} \times (3,67 \times 10^{-23})}$$

$$= 4,34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

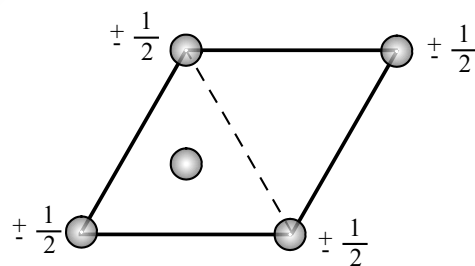
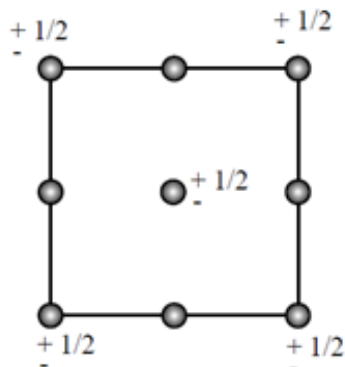
$$V_m = \frac{47,9}{4,34} = 11,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ex 1-2 : projection d'une maille et de son contenu sur un plan réticulaire

1)



Projection sur (002) :





* cas du cuivre :

les atomes étant tangents suivant la diagonale d'une face, on a :

$$a \times \sqrt{2} = 4 \times r_{Cu} \Rightarrow a = \frac{4 \times r_{Cu}}{\sqrt{2}}$$

Application numérique :

$$a = \frac{4 \times 1,28}{\sqrt{2}} = 3,62 \text{ \AA}$$

* cas du zinc :

Dans un empilement hexagonal compact, les atomes sont tangents suivant l'arête "a",
d'où : $a = 2 \times r_{Zn}$

Application numérique :

$$a = 2 \times 1,32 = 2,64 \text{ \AA}$$

Pour calculer le paramètre "c", on utilise la relation qui lie "c" et "a" dans le cas d'un empilement hexagonal compact : $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$. Soit : $c = \sqrt{\frac{8}{3}} \times a$

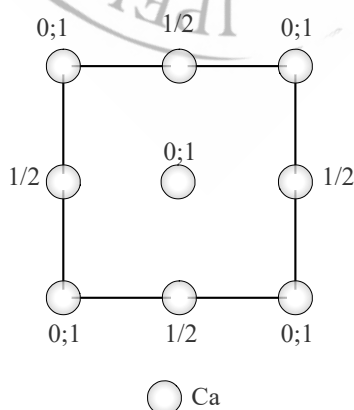
Application numérique :

$$c = \sqrt{\frac{8}{3}} \times 2,64 = 4,51 \text{ \AA}$$

Ex 1-3 : maille CFC-sites-

a) Les coordonnées réduites des atomes de calcium dans la structure cubique à faces centrées : (0,0,0) ; (1/2,1/2,0) ; (1/2,0,1/2) et (0,1/2,1/2).

b) La projection cotée de cette structure sur le plan (a,b).



c) Le nombre d'atomes de calcium par maille :

$$n_{atom}(Ca) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

d-i) Le rayon de l'atome de calcium :

Dans un réseau cubique à faces centrées, les atomes se touchent suivant la diagonale d'une face du cube
d'arête a : $a \times \sqrt{2} = 4 \times r_{Ca}$

D'où,



$$r_{Ca} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4}$$

Application numérique :

$$r_{Ca} = \frac{5,576 \times \sqrt{2}}{4} = 1,971 \text{ Å}$$

d-ii) La compacité du calcium :

$$C = \frac{n_{atom}(Ca) \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_{Ca}^3}{V_{maille}}$$

Avec $V_{maille} = a^3$

Application numérique :

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (1,971)^3}{(5,576)^3} = 0,74$$

d-iii) La masse volumique :

$$\rho = \frac{n_{atom}(Ca) \times M_{Ca}}{N_A \times V_{maille}}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{4 \times 40}{6,02 \times 10^{23} \times (5,576 \times 10^{-8})^3} = 1,532 \text{ g.cm}^{-3}$$

e) Dans un réseau cubique à faces centrées, les sites octaédriques occupent le centre de la maille et les milieux des arêtes.

e-i) Les coordonnées réduites des sites octaédriques dans cette structure :

$$(1/2, 1/2, 1/2) ; (1/2, 0, 0) ; (0, 1/2, 0) \text{ et } (0, 0, 1/2).$$

e-ii) Le nombre de sites octaédriques par maille :

$$n_{site}(Octa) = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$$

Il y a autant de sites (O) que d'atomes.

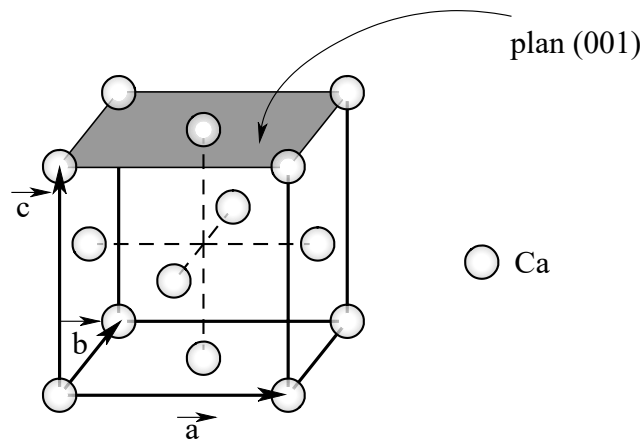
e-iii) Le rayon maximum de l'atome qui pourrait s'insérer dans un site octaédrique :

$$\text{Suivant une arête du cube on a : } r_{Ca} + r_{Oct} = \frac{a}{2}$$

$$\text{En plus d'après la question d-i) on a : } a \times \sqrt{2} = 4 \times r_{Ca}$$

$$\text{En déduit : } r_{Oct} = 0,414 \times r_{Ca}$$

$$r_{atom}^{max} = 0,414 \times r_{Ca} = 0,414 \times 1,971 = 0,816 \text{ Å}$$

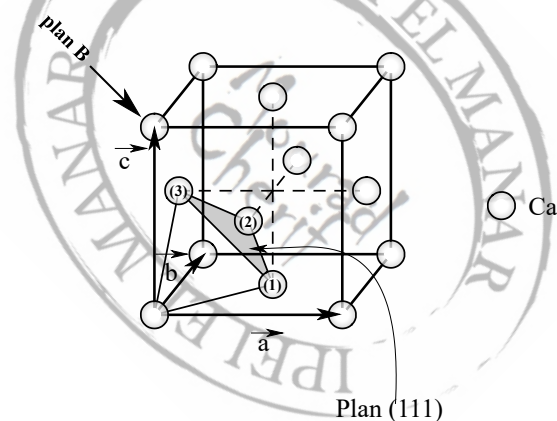


f-ii) La distance la plus courte entre deux atomes appartenant à ce plan :

$$d_{Ca-Ca} = \frac{a \times \sqrt{2}}{2}$$

f-iii) Ce plan n'est pas compact, car les plans compacts dans un réseau cubique à faces centrées sont perpendiculaires aux grandes diagonales.

g) Le site tétraédrique dont l'un des sommets est l'atome situé à l'origine.



g-i) Les atomes (1), (2) et (3) appartiennent au plan B qui coupe l'axe des x en 1, l'axe des y en 1 et l'axe des z en 1. D'où les indices de Miller de cette série de plans sont : (111).

g-ii) La distance réticulaire séparant les plans de cette famille :

Puisque la maille est cubique : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$

D'où, $d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$

Application numérique :

$$d_{111} = \frac{5,576}{\sqrt{3}} = 3,22 \text{ \AA}$$



2. Alliages

Ex 2-1 : alliage Ag-Au

1) Le rayon d'un site octaédrique dans un c.f.c : $R_{Oct} = R_{Ag} \times (\sqrt{2} - 1) = 59,6 \text{ pm}$

Le rayon d'un site tétraédrique dans un c.f.c : $R_{Tet} = R_{Ag} \times \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 32,4 \text{ pm}$

2) Le fait que $R_{Au} \gg R_{Oct}$ interdit toute insertion d'or dans le réseau (F) de l'Argent. La solution solide correspondant donc à une substitution au hasard des atomes d'argent par des atomes d'or : elle est de type solution solide de substitution. ($R_{Ag} \approx R_{Au}$).

3) Soit W_{Au} la fraction massique en Au : $W_{Au} = \frac{m_{Au}}{m_{Au} + m_{Ag}}$

Pour 1 g de mélange $\longrightarrow$ 0,1 g de Au $\longrightarrow n_{Au} = \frac{0,1}{M_{Au}}$

0,9 g de Ag $\longrightarrow n_{Ag} = \frac{0,9}{M_{Ag}}$

$$x_{Au} = \frac{n_{Au}}{n_{Au} + n_{Ag}} = \frac{\frac{0,1}{M_{Au}}}{\frac{0,1}{M_{Au}} + \frac{0,9}{M_{Ag}}} = \frac{0,1}{0,1 + 0,9 \times \frac{M_{Au}}{M_{Ag}}}$$

Application numérique :

$$x_{Au} = \frac{0,1}{0,1 + 0,9 \times \frac{196,97}{107,87}} = 0,058$$

Ou bien

Soit x_{Au} la fraction molaire en Au : $x_{Au} = \frac{n_{Au}}{n_{Au} + n_{Ag}} = \frac{\frac{m_{Au}}{M_{Au}}}{\frac{m_{Au}}{M_{Au}} + \frac{m_{Ag}}{M_{Ag}}}$

En multiplie et on divise cette dernière relation par $\frac{1}{m_{Au} + m_{Ag}}$ on obtient :

$$x_{Au} = \frac{W_{Au} \times M_{Ag}}{M_{Au} + W_{Au} \times (M_{Ag} - M_{Au})}$$

Application numérique :

$$x_{Au} = \frac{0,1 \times 107,87}{196,97 + 0,1 \times (107,87 - 196,97)} = 0,058$$



4) Par définition :
$$\rho = \frac{n_{atom}(Au) \times M_{Au} + n_{atom}(Ag) \times M_{Ag}}{N_A \times a^3}$$

Les atomes de Ag formes un c.f.c, ils sont tangent suivant la diagonale d'une face : $a \times \sqrt{2} = 4 \times R_{Ag}$

D'où
$$a = \frac{4 \times R_{Ag}}{\sqrt{2}}$$

En plus,

$$\begin{cases} x_{Au} = \frac{n_{Au}}{n_{Au} + n_{Ag}} = \frac{\frac{n_{atom}(Au)}{N_A}}{\frac{n_{atom}(Au)}{N_A} + \frac{n_{atom}(Ag)}{N_A}} = \frac{n_{atom}(Au)}{n_{atom}(Au) + n_{atom}(Ag)} \\ n_{atom}(Au) + n_{atom}(Ag) = 4 \text{ car CFC} \end{cases}$$

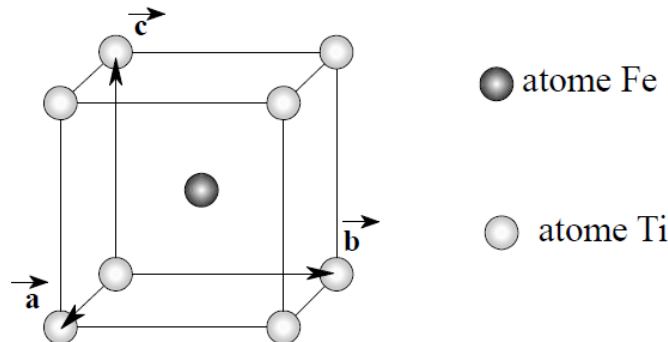
La résolution de ce système permet d'obtenir : $n_{atom}(Au) = 0,23$ et $n_{atom}(Ag) = 3,77$.

Application numérique :

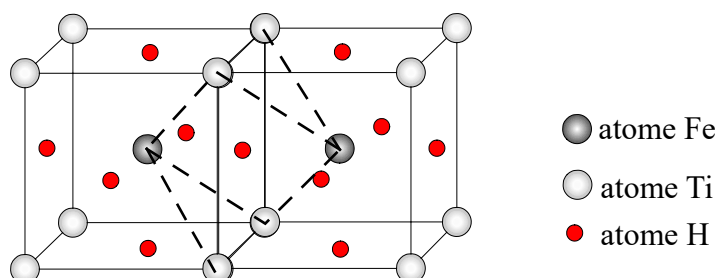
$$\rho = \frac{0,23 \times (196,97 \times 10^{-3}) + 3,77 \times (107,87 \times 10^{-3})}{6,02 \times 10^{23} \times \left(\frac{4 \times (144 \times 10^{-12})}{\sqrt{2}} \right)^3} = 11107,34 \text{ kg.m}^{-3}$$

Ex 2-2 : alliage Fe-Ti

1)



2) Puisque seuls les sites formés par deux atomes de fer et quatre atomes de titane peuvent être occupés par des atomes d'hydrogène, donc seules les sites octaédriques aux centres des 6 faces sont susceptibles d'accueillir des atomes d'hydrogène.





3) Les atomes de Ti occupent les sommets du cube : $n_{atom}(Ti) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$.

L'atome de Fe occupe le centre du cube : $n_{atom}(Fe) = 1$.

Les atomes H occupent 6 sites octaédriques aux centres des faces : $n_{atom}(H) = 6 \times \frac{1}{2} = 3$

D'où la formule stœchiométrique de l'hydruure : $FeTiH_3$.

Ex 2-3 : le carbure de zirconium

1-a) Dans un réseau cubique à faces centrées, les atomes sont tangents suivant la grande diagonale du cube : $a \times \sqrt{2} = 4 \times R_{Zr}$ D'où $R_{Zr} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4}$

Application numérique :

$$R_{Zr} = \frac{4,53 \times \sqrt{2}}{4} = 1,60 \text{ Å}$$

1-b) Le rayon d'un site octaédrique dans un c.f.c : $R_{Oct} = R_{Zr} \times (\sqrt{2} - 1) = 0,66 \text{ Å}$

Le rayon d'un site tétraédrique dans un c.f.c : $R_{Tet} = R_{Zr} \times \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 0,36 \text{ Å}$

2-a) Par définition, le pourcentage massique s'écrit : $\%W_C = \frac{m_C}{m_C + m_{Zr}} \times 100 = 6,17\%$

Pour 100 g de mélange $\longrightarrow$ 6,17 g de C $\longrightarrow$ $n_C = \frac{6,17}{M_C}$
 93,83 g de Zr $\longrightarrow$ $n_{Zr} = \frac{93,83}{M_{Zr}}$

$$x_C = \frac{n_C}{n_C + n_{Zr}} = \frac{6,17}{6,17 + 93,83 \times \frac{M_C}{M_{Zr}}}$$

Application numérique :

$$x_C = \frac{6,17}{6,17 + 93,83 \times \frac{12}{91,23}} = 0,33$$

Ou bien

Par définition la fraction molaire s'écrit :

$$x_C = \frac{n_C}{n_C + n_{Zr}} = \frac{\frac{m_C}{M_C}}{\frac{m_C}{M_C} + \frac{m_{Zr}}{M_{Zr}}} \times \left(\frac{100}{m_C + m_{Zr}} \right) = \frac{\%W_C}{\%W_C + \%W_{Zr} \times \left(\frac{M_C}{M_{Zr}} \right)}$$

$$x_C = \frac{\%W_C}{\%W_C + (100 - \%W_C) \times \left(\frac{M_C}{M_{Zr}} \right)}$$



Application numérique : $x_C = \frac{6,17}{6,17 + (100 - 6,17) \times \left(\frac{12,00}{91,23} \right)} = 0,33$

Solution solide d'insertion de formule générale : ZrC_v .

$$x_C = \frac{v}{v+1} \Rightarrow v = \frac{x_C}{1-x_C} = \frac{0,33}{1-0,33} = 0,5$$

d'où la formule $\text{ZrC}_{0,5}$.

2-b) $R_C = 0,77 \text{ \AA}$: le carbone s'insère dans les sites octaédriques avec une légère déformation du réseau.

2-c) La formule chimique est $\text{ZrC}_{0,5}$, la maille (CFC) contient donc 4 atomes de Zr et $(0,5 \times 4) = 2$ atomes de carbone. Le nombre de sites octaédriques est 4 $\Rightarrow$ les sites octaédriques sont occupés à moitié. Le taux d'occupations est 50%.

Ex 2-4 : alliage cuivre-or

1) Par définition : $\rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Au}) \times M_{\text{Au}}}{N_A \times V_{\text{maille}}}$

$$n_{\text{atom}}(\text{Au}) = \frac{\rho \times N_A \times V_{\text{maille}}}{M_{\text{Au}}}$$

Application numérique :

$$n_{\text{atom}}(\text{Au}) = \frac{19,32 \times 6,02 \times 10^{23} \times 68,9 \times (10^{-8})^3}{197,0} = 4$$

$n_{\text{atom}}(\text{Au}) = 4$ correspond au système cubique à faces centrées.

Dans un réseau cubique à faces centrées, les atomes sont tangents le long d'une diagonale d'une face

soit donc : $a \times \sqrt{2} = 4 \times R_{\text{Au}}$ D'où $R_{\text{Au}} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4} = \frac{\sqrt[3]{V_{\text{maille}}} \times \sqrt{2}}{4}$

Application numérique :

$$R_{\text{Au}} = \frac{\sqrt[3]{68,9} \times \sqrt{2}}{4} = 1,45 \text{ \AA}$$

2) Par définition, le pourcentage massique s'écrit : $\%W_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{Au}} + m_{\text{Cu}}} \times 100 = 8,33\%$

Pour 100g de mélange $\longrightarrow$ 8,33 g de Cu $\longrightarrow$ $n_{\text{Cu}} = \frac{8,33}{M_{\text{Cu}}}$

91,67 g de Au $\longrightarrow$ $n_{\text{Au}} = \frac{91,67}{M_{\text{Au}}}$

$$x_{\text{Cu}} = \frac{n_{\text{Cu}}}{n_{\text{Cu}} + n_{\text{Au}}} = \frac{8,33}{8,33 + 91,67 \times \frac{M_{\text{Cu}}}{M_{\text{Au}}}}$$

Application numérique :

$$x_{\text{Cu}} = \frac{8,33}{8,33 + 91,67 \times \frac{63,5}{197}} = 0,22$$



2-a) L'insertion du cuivre dans la structure de l'or donnera un alliage de formule : AuCu_v .

$$x_{\text{Cu}} = 0,22 = \frac{v}{1+v} \rightarrow v=0,28$$

D'où la formule $\text{AuCu}_{0,282}$

b) La substitution de l'or par le cuivre donnera un alliage de formule : $\text{Au}_{(1-v)}\text{Cu}_v$.

$$x_{\text{Cu}} = 0,22 = \frac{v}{1-v+v} = v$$

d'où la formule $\text{Au}_{0,78}\text{Cu}_{0,22}$

La masse volumique dans l'hypothèse d'une insertion s'exprime par :

$$\rho_{\text{ins}} = \frac{n_{\text{gf}}(\text{AuCu}_{0,282}) \times M_{\text{AuCu}_{0,282}}}{N_A \times V_{\text{maille}}}$$

Application numérique :

$$\rho_{\text{ins}} = \frac{4 \times 214,91}{6,02 \times 10^{23} \times 68,9 \times 10^{-8}} = 20,71 \text{ g.cm}^{-3}$$

La masse volumique dans l'hypothèse d'une substitution s'exprime par :

$$\rho_{\text{sub}} = \frac{n_{\text{gf}}(\text{Au}_{0,78}\text{Cu}_{0,22}) \times M_{\text{Au}_{0,78}\text{Cu}_{0,22}}}{N_A \times V_{\text{maille}}}$$

Application numérique :

$$\rho_{\text{ins}} = \frac{4 \times 167,65}{6,02 \times 10^{23} \times 68,9 \times 10^{-8}} = 16,16 \text{ g.cm}^{-3}$$

D'après l'énoncé la valeur expérimentale de la masse volumique est $\rho^{\text{exp}} = 16,40 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette valeur est très proche de celle de $\rho_{\text{sub}} = 16,16 \text{ g.cm}^{-3}$. Le mécanisme réel serait donc celui de la substitution.

4) Le résultat obtenu précédemment est prévisible du fait que les rayons des atomes d'or et de cuivre sont assez voisins : les sites interstitiels laissés vides par les atomes d'or ne sont pas suffisamment volumineux pour accueillir des atomes de cuivre.