

# Cristallochimie(TD) Correction(D.L)

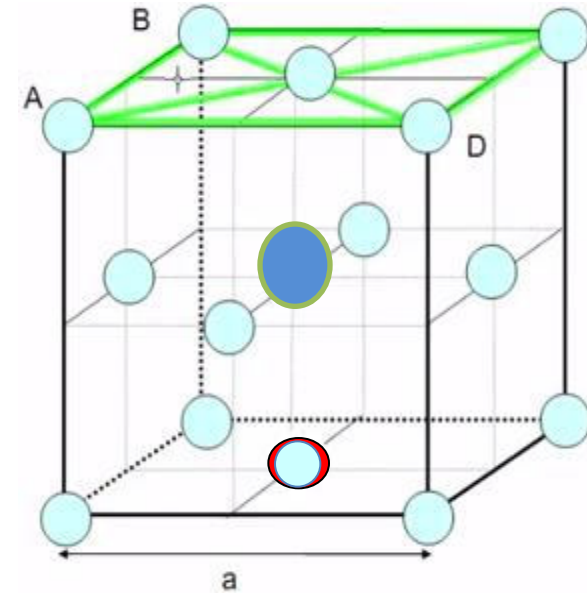


S7 /2020-2021

A. LAMHAMDI

27-28 mai 2021

# V. Alliages(TD 8)



- Ce sont des systèmes formés de mélanges de métaux.
- Deux types d'alliages:
  - 1) **Par substitution**: remplacement des atomes, lorsque les 2 métaux cristallisent dans le même système et ayant des rayons d'atomes voisins.
  - 2) **Par insertion**: dans le cas où il y a des sites interstitiels vides

### Exercice 8:

1) L'argent pur cristallise dans un réseau compact cubique faces centrées (C.F.C).  
Quelle est sa coordinence?

- Dessiner la maille élémentaire.

- Dessiner le plan réticulaire mettant en évidence les atomes tangents;

déduire la longueur de l'arête  $a$  de la maille, en fonction de  $R$

(rayon de l'atome = 0.144 nm),

- Quelle est la masse volumique de l'argent solide?

2) Le cuivre et l'argent donnent à l'état solide des **alliages de substitution**.

Déterminer la taille des sites tétraédriques et octaédriques du réseau de l'argent.

Montrer que les alliages Cu-Ag ne peuvent pas être des **alliages d'insertion**

**Sachant que  $R_{Cu} = 0.128$  nm.**

Pour une composition particulière que l'on déterminera,

- Le solide peut présenter la structure ordonnée suivante:

Les atomes d'argent occupent les sommets et le centre des bases;

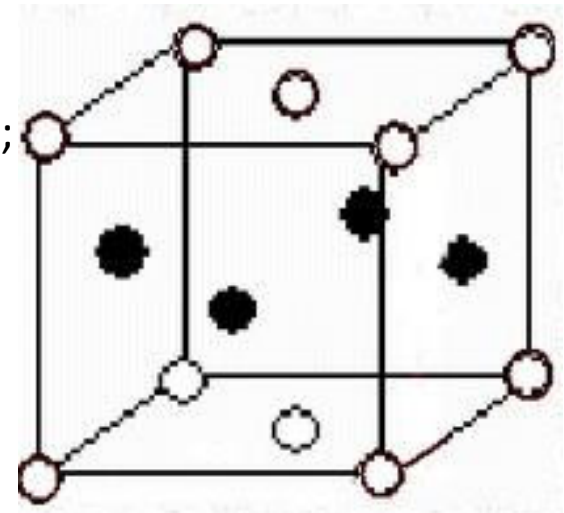
les atomes de cuivre occupent le centre des faces latérales

du **parallélépipède** à base carrée.

- Déterminer les paramètres de la maille de l'alliage,

sachant que les atomes sont tangents suivant les faces.

- Quelle est la masse volumique de cet alliage ?



1) Les atomes sont tangents le long de la diagonale d'une face

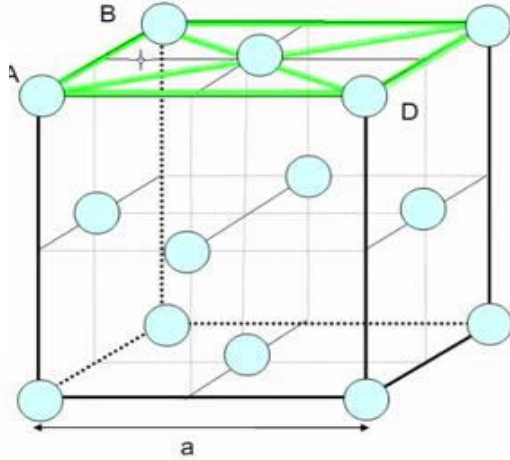
donc  $(4r_{Ag})^2 = a^2 + a^2$  soit

$$a = \frac{4}{\sqrt{2}} r_{Ag}$$

. Numériquement, on obtient

$a = 0.4073 \text{ nm} = 407.3 \text{ pm}$ .

(0 0 1)



Il y a

$$\rho = \frac{4 \cdot M_{Ag}}{N \cdot a^3}$$

- 8 atomes aux sommets du cube, qui comptent chacun pour 1/8 car ils appartiennent à 8 cubes différents;

- 6 atomes aux centres des faces, qui comptent chacun pour 1/2 car ils appartiennent à 2 cubes différents;

on a donc au total  $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$  atomes d'argent par maille.

Le volume du cube est  $a^3$  et la masse d'un cube est  $m = (4 \times M_{Ag})/N$ .

b) La masse volumique est  $\rho = m/a^3$ , on obtient donc  
Numériquement, on obtient

$$\rho = \frac{4 \cdot 107,9 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \cdot (407,3 \times 10^{-12})^3}$$

$10.61 \text{ g/cm}^3 = 10\ 610 \text{ kg.m}^{-3}$ .

2) Site octaédrique: il est centré au milieu du cube et aux milieux des arêtes du cubes.

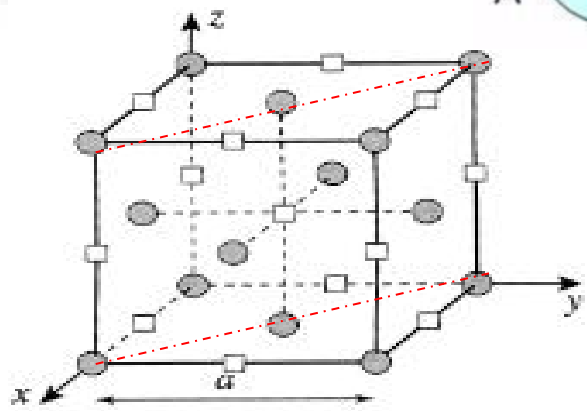
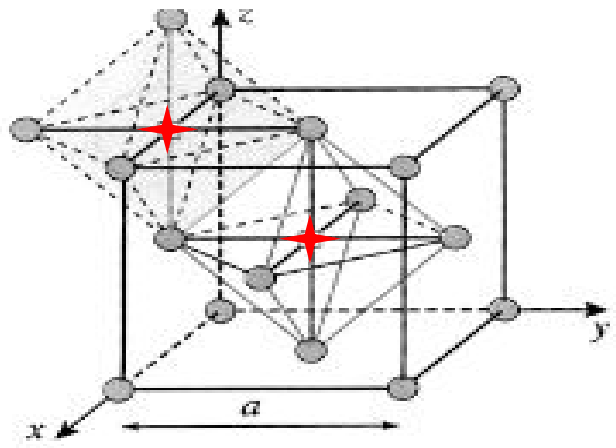
Le contact des atomes se fait le long de la hauteur du cube donc on a

$$a = 2(r_{Ag} + r_{MAX});$$

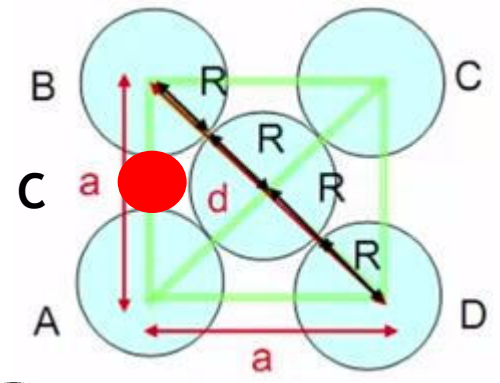
or

$$a = \frac{4}{\sqrt{2}} r_{Ag}$$

donc :  $r_{MAX} = 0.059 \text{ nm}$



Localisation des sites octaédriques O (□) dans une maille cfc :



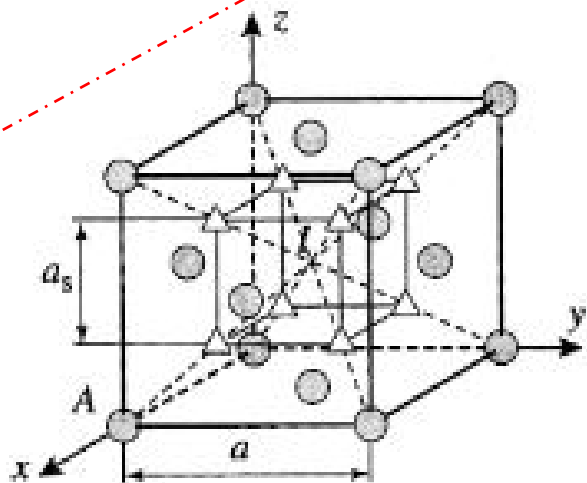
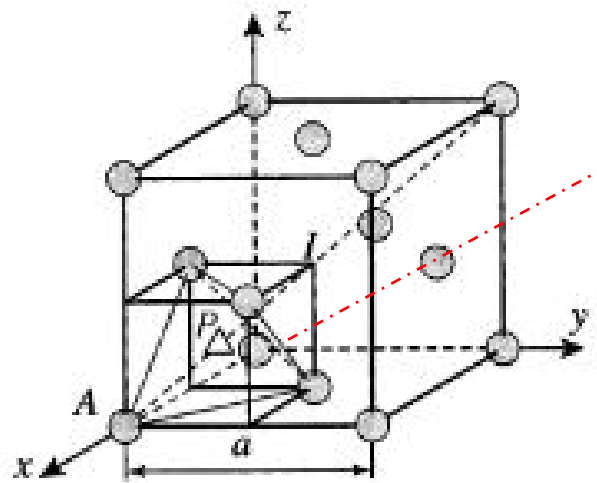
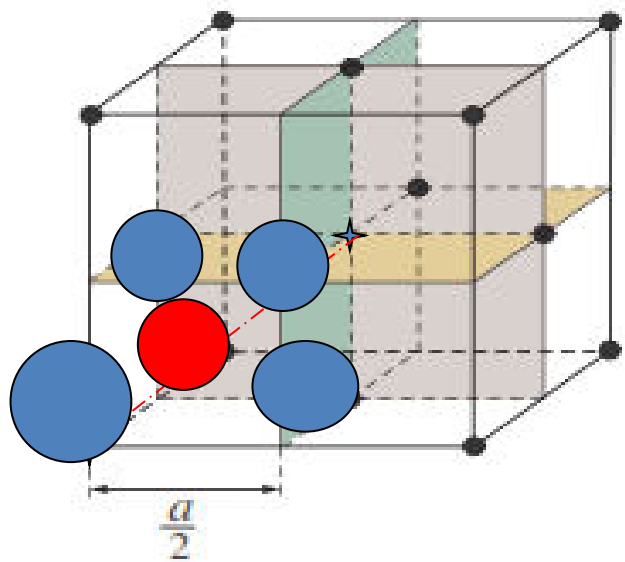
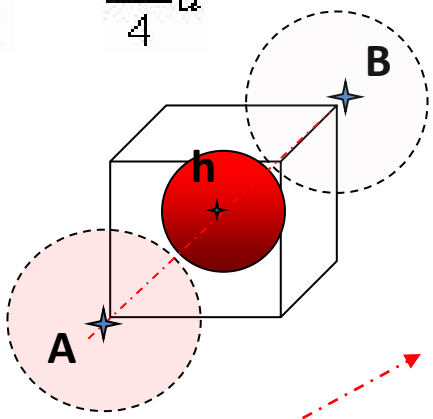
**Site tétraédrique:** ils sont centrés au milieu des cubes de côté  $a/2$   
 Le contact des atomes se fait le long de la diagonale du petit cube d'où

$Ah \leq \frac{1}{2} AB$

$$(r_{Ag} + r_{MAX}) = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

$$r_{MAX} = \left( \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) r_{Ag}$$

soit  $r_{MAX} = 0.0324 \text{ nm}$



Localisation des sites tétraédriques T ( $\Delta$ ) dans une maille cfc :

Le rayon des atomes de cuivre (0.128 nm) est donc trop grand pour qu'un tel atome puisse se placer dans un site octaédrique ou un site tétraédrique. L'alliage n'est donc pas **un alliage d'insertion**.

3) Dans une maille, on a:  $8 \times \left(\frac{1}{8}\right) + 2 \times \left(\frac{1}{2}\right) = 2$  atomes d'argent

$4 \times \left(\frac{1}{2}\right) = 2$  atomes de cuivre

La composition stœchiométrique de l'alliage est donc AgCu.

Les atomes d'argent sont en contact le long d'une diagonale d'une base du cube donc  $4r_{\text{Ag}} = a \sqrt{2}$

Les atomes d'argent et de cuivre sont en contact le long d'une diagonale d'un côté vertical du cube donc  $(2r_{\text{Ag}} + 2r_{\text{Cu}})^2 = a^2 + c^2$  d'où

$c = 0.36 \text{ nm}$

$c = \sqrt{4(144 + 128) - 407,3^2}$

La masse de la maille est  $m = (2 M_{\text{Ag}} + 2 M_{\text{Cu}})/N$  et le volume  $V = a^2 \cdot c$  donc

$\rho = \frac{2(M_{\text{Ag}} + M_{\text{Cu}})}{N \cdot (a)^2 \cdot c}$

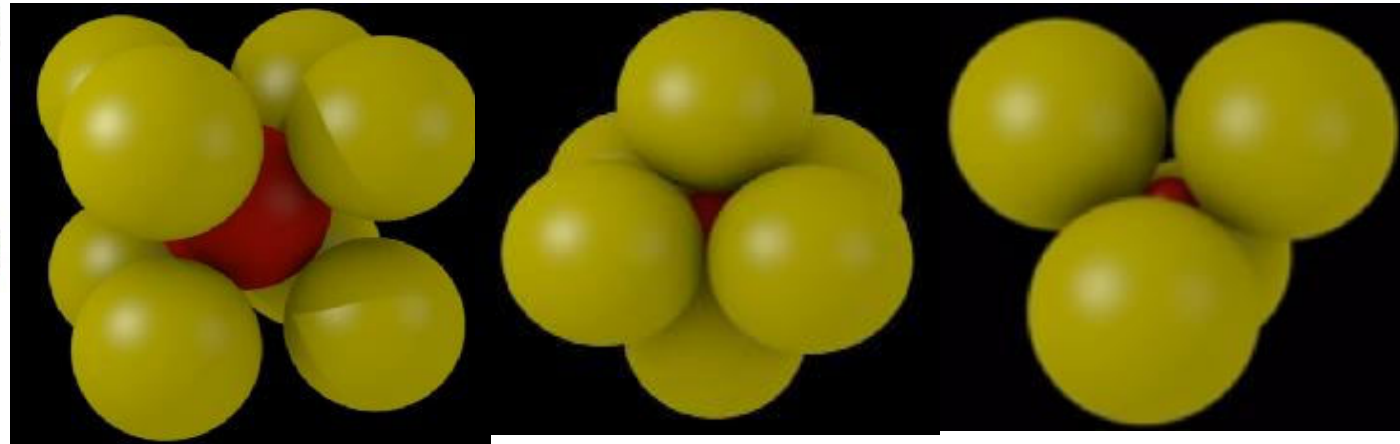
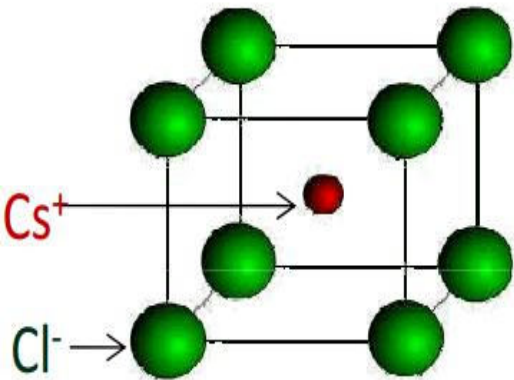
$\rho = \frac{2(107,9 + 63,5)10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \cdot (407,3 \times 10^{-12})^2 \cdot 360,6 \times 10^{-12}}$

$M_{\text{motif}} = Z(\text{Ag}) \cdot M(\text{Ag}) + Z(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu})$

$9522 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 9.52 \text{ g/cm}^3$

## IV-1. Conditions d'occupation de Sites interstitiels

- Pour les structures ioniques:
- Soit  $r_a$  et  $r_c$  les rayons ioniques de l'anion et du cation respectivement:
  - Pour :  $0.225 < r_c/r_a \leq 0.414$ , le cation est un site tétraédrique
  - Si  $0.414 \leq r_c/r_a \leq 0.732$ , le cation est dans un site octaédrique
  - Si  $0.732 \leq r_c/r_a \leq 1$ , le cation se trouve dans un site cubique



**Exemple:** Soit un composé ionique de système cubique, formé de cation et d'anions dont les rayons sont les suivants:

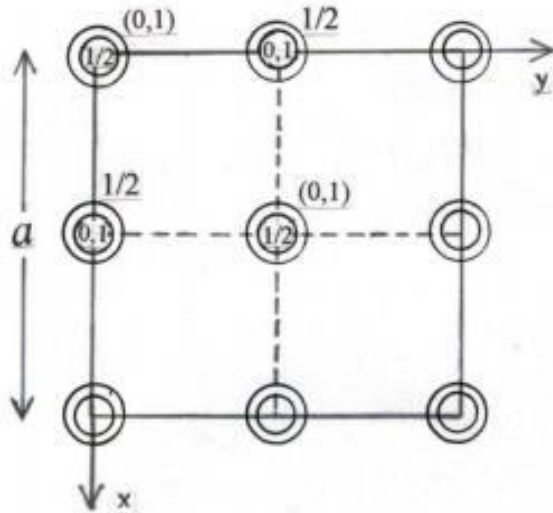
$r_c = 1.35 \text{ \AA}$ ,  $r_a = 1.81 \text{ \AA}$ ; le cation se trouve dans quel type de site.

$$r_c/r_a = 0.74$$

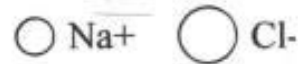
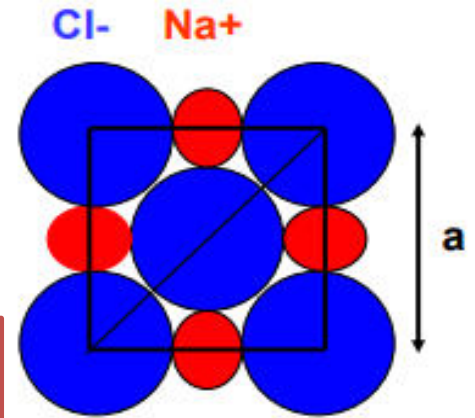


# Exercice 10 :

Projection de la maille NaCl sur le plan xy

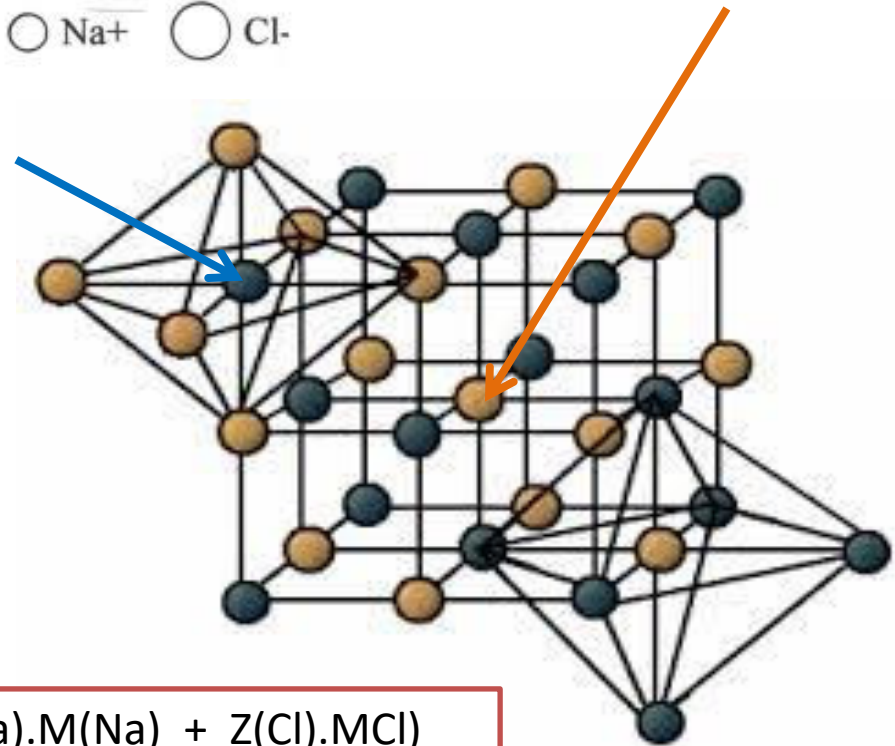


4 NaCl par maille  
coordinnence : 6/6



$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}}$

$$\rho = \frac{Z M_{\text{motif}}}{N V_{\text{maille}}}$$



$$M_{\text{motif}} = Z(\text{Na}) \cdot M(\text{Na}) + Z(\text{Cl}) \cdot M(\text{Cl})$$