

## Se fixer des objectifs :

- ✚ Visualiser à l'aide d'outils numériques des structures cristallines (parfaites).
- ✚ Se familiariser avec l'observation des différents types de sites et de structures.
- ✚ Bien comprendre les règles de construction de cristaux ioniques.

## S'approprier :

Lancer le logiciel en ligne minusc qui se trouve à l'adresse suivante :

[https://libmol.org/minusc/?fbclid=IwAR1YLtKSOY0Lb6oGphX12HNONXyIAqdMSFDCi77HQnl\\_8Bb4IvX7bYi3-lk](https://libmol.org/minusc/?fbclid=IwAR1YLtKSOY0Lb6oGphX12HNONXyIAqdMSFDCi77HQnl_8Bb4IvX7bYi3-lk)

Remarque importante : En plus de la démarche indiquée ci-après, le logiciel en ligne offre de nombreuses possibilités. Libre à vous de les utiliser (zoom, rotation, affichage des liaisons, des atomes, ...).

Dans l'onglet formule, il est également possible d'afficher uniquement certains types d'atomes.

## Réaliser ; Exploiter :

### I. Etude d'une structure métallique : Exemple de l'argent :

Dans Fichier, recherchez le cristal Argent.

- Quelle est la configuration cristallographique de l'argent ?
- Quelle est la population de la maille ? La coordinence des atomes d'argent ?
- Dans afficher atomes, choisir sphères. Observer la tangence des atomes. Sachant que le rayon métallique des atomes d'argent vaut  $R = 144 \text{ pm}$ , en déduire la valeur du paramètre de maille théorique  $a$ . Le comparer au paramètre de maille réel (les paramètres de la maille sont fournis en haut à gauche dans la fenêtre d'affichage).
- Repérer les sites interstitiels tétraédriques et octaédriques.

### II. Etude de plusieurs structures ioniques :

#### D'après un énoncé de Mines-Pont :

Les règles de construction des cristaux ioniques sont souvent énoncées comme suit (on considère le cas où les ions les plus gros sont les anions) :

◆ Règle 1 : Le cristal est électriquement neutre.

◆ Règles 2 :

✚ Règle 2a : Les anions de rayon  $R^-$  forment un réseau (dit réseau-hôte), dans lequel les cations, de rayon  $R^+$  viennent occuper les sites interstitiels. Linus Pauling a énoncé les deux règles suivantes :

✚ Règle 2b : Les cations sont entourés d'anions, la distance cation-anion la plus courte est déterminée par la somme des rayons ioniques (les ions de signes opposés sont considérés comme des sphères dures en contact).

✚ Règle 2c : Chaque cation est entouré du plus grand nombre d'anions pouvant géométriquement se trouver à son contact (donc la coordinence doit être maximale).

◆ Règle 3 : Toujours selon Linus Pauling, dans une structure donnée, le rapport de la charge sur la coordinence est le même en valeur absolue pour le cation et pour l'anion.

1 – En considérant la 1<sup>ère</sup> remarque, *les ions les plus gros sont les anions*, indiquer une première inégalité du rapport  $\frac{R^+}{R^-}$ , sous la forme  $\frac{R^+}{R^-} < \alpha$ .

#### 2 -Etude de la structure type CsCl :

Dans Fichier, recherchez le cristal CsCl en écrivant chlorure de césium.

- Quel type de site occupe  $\text{Cs}^+$  ? Quel est la coordinence de  $\text{Cs}^+$  ? (On pourra choisir d'afficher 2 mailles par 2 mailles par 2 mailles pour s'aider à visualiser).
- Revenir à 1 maille par 1 maille par 1 maille. Quel type de site occupe  $\text{Cl}^-$  ? Quelle est la coordinence de  $\text{Cl}^-$  ?
- Comment avait-on décrit le chlorure de césium dans le cours ? Quels étaient les sites occupés par les  $\text{Cl}^-$  ? par les  $\text{Cs}^+$  ? Montrer que ces deux descriptions sont équivalentes. Ainsi, la règle 2a est satisfaite.

- Dans afficher atomes, choisir sphères. Observer la tangence des anions et des cations.  $R(\text{Cs}^+) = 169 \text{ pm}$ ,  $R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$ , en déduire le paramètre théorique  $a_{Th}$  de la maille.
- Le comparer au paramètre  $a_{exp}$  réel de la maille, donné par le logiciel. En déduire l'erreur relative commise sur  $a$  quand on utilise le modèle de sphères dures. Cet écart justifie-t-il l'emploi du modèle utilisé ?
- Cette question ne nécessite pas l'utilisation du logiciel : D'après la règle 2b) d'une part, et du fait qu'une structure cristalline est stable à condition qu'il n'y ait pas de contact anion/anion ou cation/cation. En déduire une 2<sup>ème</sup> limite au rapport  $\frac{R^+}{R^-}$  afin que cette structure soit stable.
- En considérant Q1 et l'inégalité précédente, conclure par une double inégalité de la forme :  $\beta < \frac{R^+}{R^-} < \alpha$ , pour cette structure de coordination.
- La condition est-elle vérifiée avec les ions du chlorure de césium ?

### **3 – Etude de la structure type NaCl :**

Dans Fichier, recherchez le cristal NaCl en écrivant halite.

- Quel type de site occupe  $\text{Na}^+$  ? Quel est la coordination de  $\text{Na}^+$  ?
- Quel type de site occupe  $\text{Cl}^-$  ? Quelle est la coordination de  $\text{Cl}^-$  ?
- Comment avait-on décrit la maille de chlorure de sodium dans le cours ? Quels étaient les sites occupés par les  $\text{Cl}^-$  ? par les  $\text{Cs}^+$  ? Montrer que ces deux descriptions sont équivalentes. Ainsi, la règle 2a est satisfaite.
- Dans afficher atomes, choisir sphères. Observer la tangence des anions et des cations.  $R(\text{Na}^+) = 95 \text{ pm}$ ,  $R(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$ , en déduire le paramètre théorique  $a_{Th}$  de la maille.
- Le comparer au paramètre  $a_{exp}$  réel de la maille, donné par le logiciel. En déduire l'erreur relative commise sur  $a$  quand on utilise le modèle de sphères dures. Cet écart justifie-t-il l'emploi du modèle utilisé ?
- D'après la règle 2b) d'une part, et du fait qu'une structure cristalline est stable à condition qu'il n'y ait pas de contact anion/anion ou cation/cation. En déduire une 3<sup>ème</sup> limite au rapport  $\frac{R^+}{R^-}$  afin que cette structure soit stable.
- En tenant compte de la règle 2c et de l'inégalité précédente, conclure par une double inégalité de la forme :  $\gamma < \frac{R^+}{R^-} < \beta$ , pour cette structure de coordination...
- La condition est-elle vérifiée avec les ions du chlorure de sodium ?

### **4- Etude de la structure du type ZnS :**

Dans le fichier, recherchez la structure ZnS en écrivant ZnS.

- Observer le type de site occupé par les ions  $\text{Zn}^{2+}$ . Déterminer leur coordination.
- Observer le type de site occupé par les ions  $\text{S}^{2-}$ . Déterminer leur coordination.
- Comparer avec la structure vue en cours. Montrer que ces deux descriptions sont équivalentes. Ainsi, la règle 2a est satisfaite.
- Dans afficher atomes, choisir sphères. Observer la tangence des anions et des cations.  $R(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm}$ ,  $R(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$ , en déduire le paramètre théorique  $a_{Th}$  de la maille. En déduire l'erreur relative commise sur  $a$  quand on utilise le modèle des sphères dures.
- D'après la règle 2b) d'une part, et du fait qu'une structure cristalline est stable à condition qu'il n'y ait pas de contact anion/anion ou cation/cation. En déduire une 4<sup>ème</sup> limite au rapport  $\frac{R^+}{R^-}$  afin que cette structure soit stable.
- En tenant compte de la règle 2c et de l'inégalité précédente, conclure par une double inégalité de la forme :  $\delta < \frac{R^+}{R^-} < \gamma$ , pour cette structure de coordination...
- La condition est-elle vérifiée avec les ions de la Blende ?

### 5 - Etude d'une nouvelle structure ionique : La fluorine :

Dans le fichier, recherchez la structure de la fluorine.

On donne  $R(\text{Ca}^{2+}) = 99 \text{ pm}$ ,  $R(\text{F}^-) = 136 \text{ pm}$ .

- Décrire la maille telle que vous la voyez.
- Quel est le nombre de cations par maille ? d'anions par maille ? La règle 1 est-elle satisfaite ? En déduire la formule chimique de la fluorine.
- Quelle est la coordinence (cation/anion) de  $\text{Ca}^{2+}$  ? Et celle (anion/cation) de  $\text{F}^-$  ? La règle 3 est-elle satisfaite ?
- Observer la tangence des anions et des cations, en déduire le paramètre théorique  $a_{Th}$  de la maille. Le comparer au paramètre réel  $a_{exp}$  fourni par le logiciel. En déduire l'erreur relative commise sur  $a$  quand on utilise le modèle de sphères dures.
- En observant plusieurs mailles, pourriez-vous proposer une autre façon de décrire la maille de fluorine ? La dessiner sur votre feuille ; Vérifier le nombre d'ions de chaque espèce par maille avec cette nouvelle description.

Indication : La valeur du rapport  $\frac{R^+}{R^-}$  peut vous aider à trouver cette nouvelle description.

**Conclure :**