

# TP29 - Visualisation de cristaux

## Objectif :

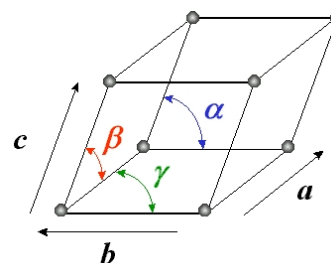
- Visualiser à l'aide d'outils numériques des structures cristallines (parfaites).
- Se familiariser avec l'observation des différents types de sites et de structures.
- Bien comprendre les règles de construction de cristaux ioniques.

## 1 Prise en main du logiciel

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

<https://libmol.org/minusc/>.

- L'onglet **commandes** permet de modifier l'affichage de la maille.
- L'onglet **fichier** permet de changer de structure cristalline
- L'onglet **formule** permet d'afficher seulement certains atomes de la maille. Pour revenir à la maille complète, on peut cliquer sur **désactiver le mode formule** en bas à gauche.
- Les paramètres de maille (distances  $a, b, c$  et angles  $\alpha, \beta, \gamma$ ) sont affichés en haut à gauche de l'écran. Les distances sont données en Angström :  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ .
- La distance entre 2 motifs peut être mesurée en double-cliquant sur un moti, puis en pointant le second.
- Plusieurs mailles peuvent être affichées en changeant les valeurs  $a, b, c$  en bas à gauche ( $a = 2$  veut dire 2 mailles selon l'axe de  $a$ ).



Le logiciel en ligne **minusc** offre de nombreuses autres possibilités (zoom, rotation, affichage des liaisons, des atomes, ...). Profitez en pour bien visualiser les structures 3D.

On rappelle la constante d'Avogadro  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

## 2 Etude d'une structure métallique : l'argent.

2. Dans l'onglet **fichier**, sélectionner la structure Argent.
3. Déterminer la population de la maille et la coordinence des atomes d'argent.
4. Sélectionner l'option **Spheres** dans l'onglet **commandes**. Observer la tangence des atomes. Sachant que le rayon métallique des atomes d'argent vaut  $R_{\text{Ag}} = 144 \text{ pm}$ , en déduire la valeur du paramètre de maille théorique  $a$ . Le comparer au paramètre de maille réel fourni par le logiciel.
5. Repérer les sites interstitiels tétraédriques et octaédriques.

## 3 Étude de quelques structures ioniques

Tout les structures ioniques dans le logiciel **minusc** sont décrites par un réseau hôte de cations dans lequel les anions s'insèrent. Il s'agit de la convention utilisée par les géologues, inverse de celle utilisée par le chimistes...

### Stabilité d'un cristal ionique

Dans un cristal ionique, il y a contact cation/anion (attraction) mais pas anion/anion ni cation/cation (répulsion).

### 3.1 Chlorure de Césium CsCl

6. Dans l'onglet **fichier**, sélectionner la structure **Chlorure de Césium**.
7. Quel est la coordinence de  $\text{Cs}^+$  et de  $\text{Cl}^-$  ? On pourra choisir d'afficher 2 mailles par 2 mailles par 2 mailles pour s'aider à visualiser.
8. Sélectionner l'option **Spheres** dans l'onglet **commandes**. Observer la tangence cation/anion. Sachant que les rayons ioniques valent  $R(\text{Cs}^+) = R^+ = 169 \text{ pm}$  et  $R(\text{Cl}^-) = R^- = 181 \text{ pm}$ , en déduire la valeur du paramètre de maille théorique  $a$ . Le comparer au paramètre de maille réel fourni par le logiciel.
9. Donner une condition sur le rapport  $R^+/R^-$  pour que la structure soit stable ? Est-elle vérifiée pour CsCl ?

### 3.2 Chlorure de Sodium NaCl

10. Dans l'onglet **fichier**, sélectionner la structure **Halite**.
11. Quel type de sites occupent les ions  $\text{Cl}^-$  ?
12. Quelle est la coordinence de  $\text{Na}^+$  et de  $\text{Cl}^-$  ?
13. Sélectionner l'option **Spheres** dans l'onglet **commandes**. Observer la tangence cation/anion. Sachant que les rayons ioniques valent  $R(\text{Na}^+) = R^+ = 95 \text{ pm}$  et  $R(\text{Cl}^-) = R^- = 181 \text{ pm}$  et les masses molaires  $M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ , en déduire la valeur théorique  $\rho$  de la masse volumique. Le comparer à la valeur expérimentale  $\rho_{\text{exp}} = 2163 \text{ kg.m}^{-3}$ .
14. Donner une condition sur le rapport  $R^+/R^-$  pour que la structure soit stable ? Est-elle vérifiée pour NaCl ?

### 3.3 Blende ZnS

15. Dans l'onglet **fichier**, sélectionner la structure **ZnS Blende**.
16. Décrire la maille (réseau de cations et sites occupés par les anions) et vérifier la neutralité du cristal. Quelle est la coordinence de  $\text{Zn}^{2+}$  et de  $\text{S}^{2-}$  ?
17. Sélectionner l'option **Spheres** dans l'onglet **commandes**. Observer la tangence cation/anion. Sachant que les rayons ioniques valent  $R(\text{Zn}^{2+}) = R^+ = 74 \text{ pm}$  et  $R(\text{S}^{2-}) = R^- = 184 \text{ pm}$  et les masses molaires  $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_{\text{S}} = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}$ , en déduire la valeur théorique  $\rho$  de la masse volumique. Le comparer à la valeur expérimentale  $\rho_{\text{exp}} = 4100 \text{ kg.m}^{-3}$ .
18. Donner une condition sur le rapport  $R^+/R^-$  pour que la structure soit stable ? Est-elle vérifiée pour ZnS ?

### 3.4 Fluorine

19. Dans l'onglet **fichier**, sélectionner la structure **Fluorine**.
20. Décrire la maille (réseau de cations et sites occupés par les anions) et vérifier la neutralité du cristal. Quel est la formule brute de la Fluorine ?
21. Sélectionner l'option **Spheres** dans l'onglet **commandes**. Observer la tangence cation/anion. Calculer la compacité du cristal sachant que les rayons ioniques valent  $R(\text{Ca}^{2+}) = R^+ = 99 \text{ pm}$  et  $R(\text{F}^-) = R^- = 133 \text{ pm}$ .

## 4 Étude d'une structure non cubique : le quartz

22. Dans l'onglet **fichier**, sélectionner la structure **Quartz**.
23. Vérifier la neutralité du cristal. Quel est la formule brute du quartz ?

Pour une maille délimité par 3 vecteurs non coplanaires  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ , son volume  $V$  s'exprime grâce au produit mixte

$$V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$$

24. Calculer la masse volumique du cristal sachant que les rayons ioniques valent  $R(\text{Si}^{4+}) = R^+ = 27 \text{ pm}$  et  $R(\text{O}^{2-}) = R^- = 132 \text{ pm}$  et les masses molaires  $M_{\text{Si}} = 28,1 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$