

# Observation numérique de cristaux

## I 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.

## II S'appropriier

Lancer le logiciel en ligne minusc : <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 (distance  $a, b, c$  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 deux motifs peut être mesurée en double-cliquant sur un motif, puis en pointant le second.
- Plusieurs mailles peuvent être affichées en changeant les valeurs de  $a, b, c$  en bas à droite :  $a = 2$  signifie « afficher 2 mailles selon l'axe de  $a$  ».

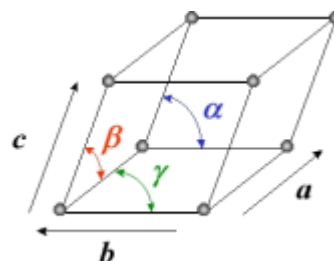


FIGURE 29.1 – Définition paramètres de maille.

## III Réaliser

### A Étude d'une structure métallique : argent

Dans **Fichier**, rechercher le cristal Argent.

- 1 Quelle est la configuration cristallographique de l'argent ?
- 2 Quelle est la population de la maille ? La coordinence des atomes d'argent ?
- 3 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.
- 4 Repérer et représenter les sites interstitiels tétraédriques et octaédriques.

### B Étude de plusieurs structures ioniques

D'après Mines-Pont

- 5 Sachant que les anions sont plus gros que les cations, indiquer une première inégalité du rapport  $\frac{r_+}{r_-}$ , sous la forme  $\frac{r_+}{r_-} < x$ .

#### III.B.1 Étude de la structure type CsCl

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

$r_+ = 169 \text{ pm}$  et  $r_- = 181 \text{ pm}$ .

- 6 Quel type de site occupe  $\text{Cs}^+$  ? Quelle est la coordinence de  $\text{Cs}^+$  ? (On pourra choisir d'afficher 2 mailles par 2 mailles).
- 7 En visualisation 1 maille par 1 maille, quel type de site occupe  $\text{Cl}^-$  ? Quelle est sa coordinence ?
- 8 Comment avait-on décrit le chlorure de césium dans le cours ? Quels étaient les sites occupés par  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Cs}^+$  ? Montrer que ces deux descriptions sont équivalentes.

- 9 Dans **afficher atomes**, choisir **sphères**. Observer la tangence des anions et des cations. Sachant que  $r_+ = 169$  pm et  $r_- = 181$  pm, déterminer le paramètre théorique  $a_{th}$  de la maille.
- 10 Le comparer au paramètre  $a_{exp}$ . En déduire l'erreur relative commise sur  $a$  avec le modèle de sphères dures. Est-ce qu'il justifie l'emploi du modèle utilisé ?
- 11 Sans le logiciel : d'après les règles de stabilité d'une structure ionique, déterminer une deuxième limite au rapport  $\frac{r_+}{r_-}$  pour cette structure.
- 12 Donner donc l'inégalité complète sur  $\frac{r_+}{r_-}$ . Est-ce vérifié pour ce cristal ?

### III.B.2 Étude de la structure type NaCl

Dans **Fichier**, recherchez le cristal NaCl en écrivant **halite**.

Données

$$r_+ = 95 \text{ pm et } r_- = 181 \text{ pm.}$$

Mêmes questions de 13 à 19 que pour CsCl.

### III.B.3 Étude de la structure type ZnS

Dans **Fichier**, recherchez le cristal ZnS en écrivant **ZnS**.

Données

$$r_+ = 74 \text{ pm et } r_- = 184 \text{ pm.}$$

Mêmes questions de 20 à 26 que pour CsCl.

### III.B.4 Étude d'une nouvelle structure : la fluorine

Dans **Fichier**, recherchez la structure de la fluorine.

Données

$$r_+ = 99 \text{ pm et } r_- = 136 \text{ pm.}$$

- 27 Décrire la maille telle que vous la voyez.
- 28 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.
- 29 Quelle est la coordinence de  $\text{Ca}^{2+}$  ? de  $\text{F}^-$  ? La règle 3 est-elle satisfaite ?
- 30 Observer la tangence des anions et des cations, en déduire le paramètre théorique  $a_{th}$  de la maille. Le comparer au paramètre  $a_{exp}$ . En déduire l'erreur relative commise sur  $a$  avec le modèle de sphères dures.
- 31 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.

La valeur du rapport  $r_+/r_-$  peut vous aider à trouver cette nouvelle description...

Aide

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

Dans **Fichier**, sélectionner la structure **Quartz**

- 32 Vérifier la neutralité du cristal. Quelle est la formule brute du quartz ?
- 33 Pour un espace délimité par 3 vecteurs non coplanaires  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , son volume  $V$  s'exprime grâce au produit mixte

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

Calculer la masse volumique du cristal, sachant que les rayons ioniques valent  $r_+ = 27$  pm et  $r_- = 132$  pm, ainsi que  $M_{\text{Si}} = 28,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Comparer à une valeur expérimentale.