# TP MPSI 2 observation des cristaux

**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>

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 , en déduire la valeur du paramètre de maille théorique 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 forment un réseau (dit réseau-hôte), dans lequel les cations,

de rayon 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 1ère remarque, *les ions les plus gros sont les anions*, indiquer une première inégalité du rapport , sous la forme .

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

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

## Quel type de site occupe Cs+? Quel est la coordinence de 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 Cl- ? Quelle est la coordinence de Cl- ?

* Comment avait-on décrit le chlorure de césium dans le cours ? Quels étaient les sites occupés par les Cl-? par les 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(Cs+) =169 pm, R(Cl-) =181 pm, en déduire le paramètre théorique de la maille.

## Le comparer au paramètre 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 2ème limite au rapport afin que cette structure soit stable.
* En considérant Q1 et l’inégalité précédente, conclure par une double inégalité de la forme :

, pour cette structure de coordinence.

* 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 Na+? Quel est la coordinence de Na+?

## Quel type de site occupe Cl- ? Quelle est la coordinence de Cl- ?

* Comment avait-on décrit la maille de chlorure de sodium dans le cours ? Quels étaient les sites occupés par les Cl-? par les 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(Na+) =95 pm, R(Cl-) =181 pm, en déduire le paramètre théorique de la maille.

## Le comparer au paramètre 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 3ème limite au rapport 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 : , pour cette structure de coordinence…
* 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 Zn2+. Déterminer leur coordinence.
* Observer le type de site occupé par les ions S2-. Déterminer leur coordinence.
* 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(Zn2+)

= 74 pm, R(S2-) =184 pm, en déduire le paramètre théorique 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 4ème limite au rapport 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 : , pour cette structure de coordinence…
* La condition est-elle vérifiée avec les ions de la Blende ?

## **- Etude d’une nouvelle structure ionique : La fluorine :**

Dans le fichier, recherchez la structure de la fluorine.

On donne R(Ca2+) = 99 pm, R(F-) = 136 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 Ca 2+ ? Et celle (anion/cation) de F- ? La règle 3 est-elle satisfaite ?

## Observer la tangence des anions et des cations, en déduire le paramètre théorique de la maille. Le comparer au paramètre réel 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 peut vous aider à trouver cette nouvelle description.

**Conclure :**