

# Correction du TP

## ✂ Capacités exigibles

- ◇ Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.

## ⊕ 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.

## I 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  $a$  ».

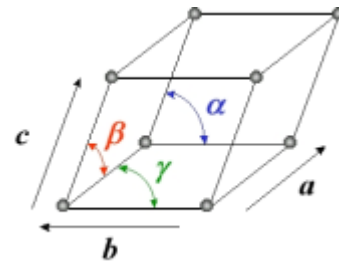


FIGURE TP30.1 – Définition paramètres de maille.

## II Réaliser

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

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

- 1] Quelle est la configuration cristallographique de l'argent ?

Réponse

---

CFC.



- 2] Quelle est la population de la maille ? La coordinence des atomes d'argent ?

Réponse

---

$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ; coordinence de 12 par tangence sur diagonale de face (4 ppv sur une face, 3 faces).



- 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.

Réponse

---

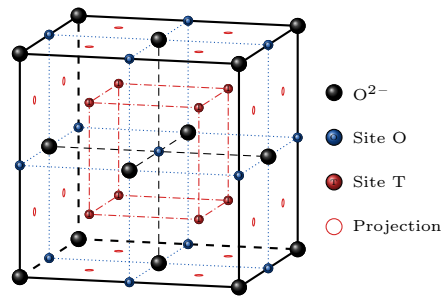
$4r = a\sqrt{2} \Leftrightarrow a_{\text{theo}} = \frac{4r}{\sqrt{2}} = 407 \text{ pm}$ . Or, la valeur expérimentale est  $a_{\text{exp}} = 408,6 \text{ pm}$ , soit  $\varepsilon_r = 0,39\%$ , ce qui est excellent pour un modèle de sphères dures.



- 4 Repérer et représenter les sites interstitiels tétraédriques et octaédriques.

Réponse

On a



## II/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  $\frac{r_+}{r_-} < x$ .

Réponse

$$\frac{r_+}{r_-} < 1$$



### II/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 Où se situe  $\text{Cs}^+$ ? Quelle est sa coordinence? (On pourra choisir d'afficher 2 mailles par 2 mailles).

Réponse

Dans le logiciel,  $\text{Cs}^+$  aux sommets du cube. Sa coordinence est de 8, car il est entouré de 8  $\text{Cl}^-$  des 8 mailles auquel il appartient.



- 7 En visualisation 1 maille par 1 maille, où se situe  $\text{Cl}^-$ ? Quelle est sa coordinence?

Réponse

$\text{Cl}^-$  au centre du cube. Sa coordinence est de 8, car il est entouré de 8  $\text{Cs}^+$  aux sommets.



- 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.

Réponse

On avait décrit la structure inverse, avec  $\text{Cl}^-$  aux sommets du cube et  $\text{Cs}^+$  au centre. C'est équivalent en prenant pour sommets les centres des 8 mailles voisines.



- 9 Dans **afficher atomes**, choisir **sphères**. Observer la tangence des anions et des cations. Sachant que  $r_+ = 169 \text{ pm}$  et  $r_- = 181 \text{ pm}$ , déterminer le paramètre théorique  $a_{\text{th}}$  de la maille.

Réponse

Contact anion/cation sur la **grande diagonale**, soit  $a\sqrt{3} = 2r_+ + 2r_- \Leftrightarrow a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-) = \underline{404 \text{ pm}}$



- 10 Le comparer au paramètre  $a_{\text{exp}}$ . En déduire l'écart relatif sur  $a$  avec le modèle de sphères dures. Est-ce qu'il justifie l'emploi du modèle utilisé?

Réponse

Proche de  $a_{\text{exp}} = 412 \text{ pm}$ , on a  $\varepsilon_r = 2\%$ . C'est correct vu la simplicité du modèle de sphères dures.



- 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.

\_\_\_\_\_ Réponse \_\_\_\_\_

**Non-contact** sur une face avec les anions (plus restrictif) soit  $a > 2r_-$  :

$$\frac{2}{\sqrt{3}}r_+ + \frac{2}{\sqrt{3}}r_- > 2r_- \Leftrightarrow r_+ + r_- > r_- \sqrt{3} \Leftrightarrow \boxed{\frac{r_+}{r_-} > \sqrt{3} - 1 = 0,732}$$



- 12 Donner donc les 2 inégalités sur  $\frac{r_+}{r_-}$  (cf. question 5). Est-ce vérifié pour ce cristal ?

\_\_\_\_\_ Réponse \_\_\_\_\_

$$0,73 < \frac{r_+}{r_-} < 1 \quad \text{or ici} \quad \frac{r_+}{r_-} = 0,93$$

\_\_\_\_\_ donc OK \_\_\_\_\_



### II/B) 2 Étude de la structure type NaCl

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

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

Mêmes questions de 13 à 19 que pour CsCl.

On prendra pour limite haute de l'inégalité la limite basse de l'étude précédente.

### II/B) 3 Étude de la structure type ZnS

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

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

Mêmes questions de 20 à 26 que pour CsCl.

On prendra pour limite haute de l'inégalité la limite basse de l'étude précédente.

### II/B) 4 Étude d'une nouvelle structure : la fluorine

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

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

- 27 Décrire la maille telle que vous la voyez.

\_\_\_\_\_ Réponse \_\_\_\_\_

On observe une CFC de  $\text{Ca}^{2+}$  avec des  $\text{F}^-$  sur tous les sites T.



- 28 Quel est le nombre de cations par maille ? d'anions par maille ? La règle de neutralité est-elle satisfaite ? En déduire la formule chimique de la fluorine.

\_\_\_\_\_ Réponse \_\_\_\_\_

4 calcium, 8 fluor. On a bien la neutralité :  $N_{\text{F}^-} \cdot q(\text{F}^-) + N_{\text{Ca}^{2+}} \cdot q(\text{Ca}^{2+}) = -8 + 2 \times 4 = 0$  ; ainsi on a  $\boxed{\text{CaF}_2}$ .



- 29 Quelle est la coordinence de  $\text{Ca}^{2+}$  ? de  $\text{F}^-$  ?

\_\_\_\_\_ Réponse \_\_\_\_\_

- ◇ Le calcium a 8  $\text{F}^-$  plus proches voisins (pour un centre de face, 4 sites T maille dessinée, 4 sites T maille voisine) ;
- ◇ Le fluor a 4  $\text{Ca}^{2+}$  plus proches voisins (par construction du tétraèdre).



- 30 Observer la tangence des anions et des cations, en déduire le paramètre théorique  $a_{\text{th}}$  de la maille. Le comparer au paramètre  $a_{\text{exp}}$ . En déduire l'erreur relative commise sur  $a$  avec le modèle de sphères dures.

————— Réponse —————

Tangence cation-anion sur la **grande diagonale** d'un petit cube, soit

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_+ + r_- \Leftrightarrow a_{\text{th}} = \frac{4}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-) \Rightarrow \underline{a_{\text{th}} = 542 \text{ pm}} \approx \underline{a_{\text{exp}} = 546 \text{ pm}} \quad \text{soit} \quad \varepsilon_r = 0,73\%$$



- 31 En observant plusieurs mailles, 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.

————— Réponse —————

On peut décrire la maille comme des  $\text{F}^-$  aux sommets d'un petit cube d'arête  $a/2$ , alors que les  $\text{Ca}^{2+}$  occupent la moitié des centres de cubes. On a  $N_{\text{F}^-} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 8$  et  $N_{\text{Ca}^{2+}} = 4$ , comme précédemment.



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

Aide

## II/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 ?

————— Réponse —————

La formule brute est  $\text{SiO}_2$ , car on a 1 atome de silicium pour 2 atomes d'oxygène.



- 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  $r_+ = 27 \text{ pm}$  et  $r_- = 132 \text{ pm}$ , 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.

————— Réponse —————

solu

