

TP 9 - CRISTALLOGRAPHIE

Le but de ce TP est de vous familiariser avec les structures cristallines les plus simples fréquemment rencontrées aux sujets de concours. Les structures cristallines correspondent à seulement une partie des solides : les solides sont définis par des entités chimiques fixes les unes par rapport aux autres, fortement en interaction. Dans un solide, les entités peuvent alors être organisées de manière totalement aléatoire, on parle de solide amorphe ou de manière périodique, il s'agit alors d'un cristal.

Dans ce TP, nous ne nous intéresserons qu'aux cristaux, et en particulier au modèle du cristal parfait (parfaitement périodique dans les 3 directions de l'espace).

I Réseaux cristallins

Objectifs : Connaitre les trois systèmes CC, CS et CFC.

I.1 Vocabulaire

Rappels :

- Un cristal parfait est la répétition périodique d'un même motif.
- Le **réseau** est l'ensemble des points régulièrement ordonnés (les **nœuds**) sur lesquels se répète le motif (ces points sont obtenus par translation de combinaisons linéaires des vecteurs de base)
- la **maille** est la brique élémentaire qui est répétée à chaque point du réseau (on ne considèrera ici que des mailles cubiques)

Question (I.1.1)

Ouvrez le logiciel *ChimGéné*. Passez en mode cristallographie en cliquant successivement *Simulation* puis *Cristallographie*.

Question (I.1.2)

Ouvrez une structure en cliquant sur *Collection*, puis sélectionnez le cuivre dans l'onglet *[02] Cubique faces centrées*. Cliquez en bas sur *Tracer*, le logiciel vous affiche alors une maille.

Question (I.1.3)

Pour mieux voir la structure de ce cristal, essayez de réduire la taille des atomes. Essayez ensuite de faire apparaître plusieurs mailles en revenant sur l'onglet *Simulation* et en entrant 2 dans le nombre de translation selon x, y et z. Combien de mailles obtenez-vous ?

Question (I.1.4)

Revenez à l'affichage d'une seule maille. Combien d'atomes apparaissent à l'écran ? Où sont-ils positionnés ?

Question (I.1.5)

SI vous affichez plusieurs mailles, on peut voir que des atomes appartiennent à plusieurs mailles. Combien d'atomes contient cette maille en propre ?

Question (I.1.6)

Décrivez le motif de cette structure cristalline.

I.2 Réseaux de Bravais

Le physicien français Bravais a classé les différents réseaux possibles en trois dimensions et en a trouvé 14 différents. Parmi ces 14, nous nous intéresserons aux trois systèmes *Cubique simple*, *Cubique centré* et *Cubique faces centrées*.

Question (I.2.1)

Ouvrez chacun de ces 3 systèmes et visualisez les sous forme compacte (atomes à 100 %). Le long de quelle ligne les atomes sont en contact ?

Question (I.2.2)

Dessinez sur le compte rendu chacun d'eux (avec des atomes réduits afin que la structure soit bien visible).

Question (I.2.3)

Quel est le réseau le plus compact à votre avis ? Si vous avez le temps calculez les 3 compacités en fonction de l'arête de la maille cubique a et r le rayon de l'atome.

Question (I.2.4)

Les réseaux les plus compacts ont une compacité de 74 %, il y a donc de l'espace entre les entités dans lequel on peut placer d'autres entités : on parle de **sites interstitiels**. Si vous avez du temps, rouvrez la structure du cuivre et cochez affichage des sites octaédriques avant de *Tracer*. Ensuite, vous utiliserez le clic droit puis *sites*. Faites ensuite de même pour les sites tétrédriques.

II Exemples de structures cristallines

Objectifs :

- Décrire une structure cristalline avec le vocabulaire adapté.
- Déterminer la formule chimique à l'aide d'une structure cristalline donnée.

II.1 Cristaux métalliques

Dans les métaux, les entités chimiques qui sont ordonnées sont des atomes, liés entre eux par une mer d'électrons communs à tous les atomes.

Question (II.1.1)

Ouvrir la structure du magnésium dans *Hexagonal compact (HC)*. Il s'agit du deuxième système compact (avec une compacité de 74 %).

Question (II.1.2)

Ouvrir la structure de Al_2Au dans le type *fluorine et dérivés*. Décrivez cette structure avec le vocabulaire adapté (réseau, motif, etc). Comptez le nombre d'atomes par maille pour chaque espèce. La formule chimique vous paraît-elle adaptée ?

Question (II.1.3)

Ouvrez la structure de $MgAgAs$ (type fluorine et dérivés) et observez l'occupation des sites. La formule chimique vous paraît-elle adaptée ?

Question (II.1.4)

Mêmes questions pour Cu_2AlMn (type NaCl et dérivés)

II.2 Cristaux ioniques

Dans ces cristaux, les entités chimiques sont des ions, liés entre eux par interaction coulombienne. Ils sont fréquemment utilisés en chimie car on peut les dissoudre facilement dans un solvant polaire (comme l'eau).

Question (II.2.1)

Ouvrez la structure du sel de table $NaCl$ et décrivez la (en faisant apparaître plusieurs mailles si nécessaire).

Question (II.2.2)

Même question pour $CsCl$, Cu_2O (type CsCl) puis ZnS (type blende).

II.3 Cristaux covalents

Les entités sont des atomes liés par des liaisons covalentes (les cristaux covalents sont plus rares que les deux précédents).

Question (II.3.1)

Ouvrez les deux structures diamant et graphite. Notez les différences.

Question (II.3.2)

Ces deux cristaux sont fait uniquement d'atomes de carbone. Commentez sur l'importance de la structure cristalline par rapport aux propriétés physiques des cristaux.