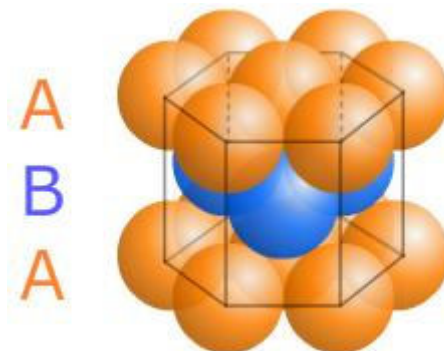

UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI
Ecole Nationale des Sciences Appliquées
Al Hoceima

Travaux pratique de cristalochimie

Filière CP2



Année 2020-2021

LAMHAMDI Abdellatif

Sommaire

- **Généralités**
- **Manipulation 1 : Structures métalliques**
- **Manipulation 2 : Structures ioniques**
- **Application à la représentation des structures cristallines "Crystalline solids"**

Recommandations

Avant de venir en salle de TP, l'étudiant doit préparer la manipulation du jour (bien lire et chercher les bonnes solutions aux questions)

- Chaque étudiant doit être muni d'outils nécessaires : crayon, équerre, gomme,etc.
- Il faut éviter les déplacements inutiles dans la salle, et ne pas quitter la salle sans l'autorisation de l'enseignant.
- Le travail de chaque manipulation doit être conclut par un compte rendu bien propre et lisible que l'on peut corriger.

Généralités

La cristallographie est la science qui se consacre à l'étude des substances cristallines à l'échelle atomique. Les propriétés physico-chimiques d'un cristal sont étroitement liées à l'arrangement spatial des atomes dans la matière. L'état cristallin est défini par un caractère périodique et ordonné à l'échelle atomique ou moléculaire.

Il s'agit d'une science interdisciplinaire : elle est appliquée dans les domaines de la physique, de la chimie, de la biologie et de la minéralogie.

I- Définitions

1- Une maille primitive ou maille simple

Une maille primitive ou maille simple est le motif géométrique le plus simple qui, en se répétant indéfiniment, constitue un réseau cristallin. Les mailles représentées sur la figure sont des mailles primitives fig.1.

Maille primitive 2D : parallélépipède défini par les vecteurs de base a_1 et a_2 .

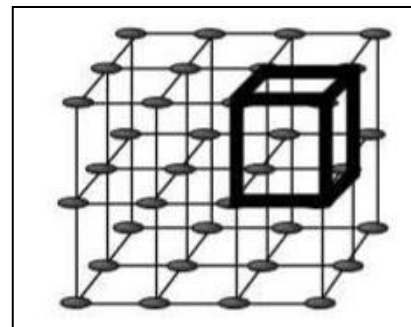
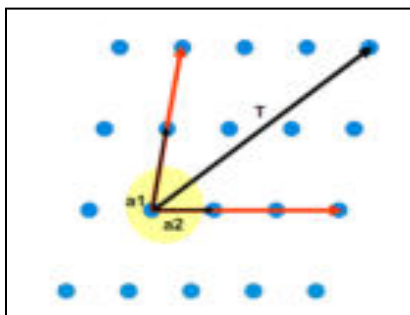
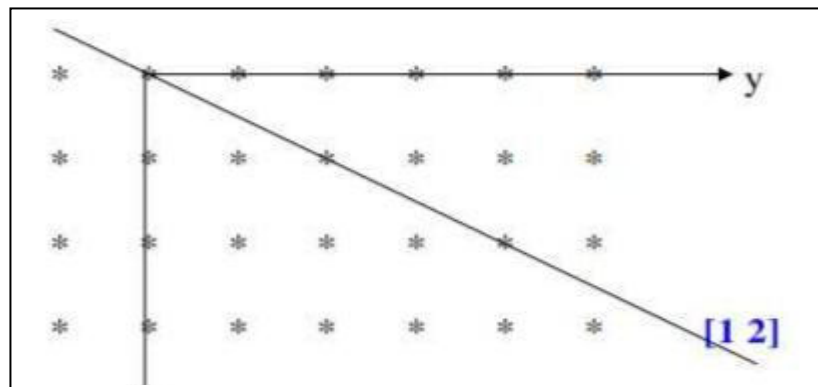


Figure 1 : maille primitive

2- **Rangée** : toute droite passant par deux nœuds définira une rangée



3- Plan réticulaire :

Tout plan passant par trois nœuds non colinéaires est appelé un plan réticulaire du réseau.

Chaque plan contient une infinité de nœuds qui forment un réseau bidimensionnel. A tout plan réticulaire, Il existe un nombre infini de plans qui lui sont parallèles. Cet ensemble/famille de plans réticulaires décrit tout le réseau car elle contient tous les nœuds du réseau.

Pour un réseau donné, il existe une infinité de familles de plans réticulaire permettant de le décrire.

Pour chaque famille, les plans réticulaires sont équidistants. Chaque famille de plan se note (hkl) où h , k et l sont des entiers premiers entre eux. h , k et l désigne les indices de Miller de la famille de plans réticulaires.

Suivant cette notation, le plan réticulaire de la famille plus proche du nœud origine coupe l'axe suivant a en a/h , l'axe suivant b en b/k et l'axe suivant c en c/l . Les familles de plans (hkl) équivalentes par symétrie est notée (hkl) .

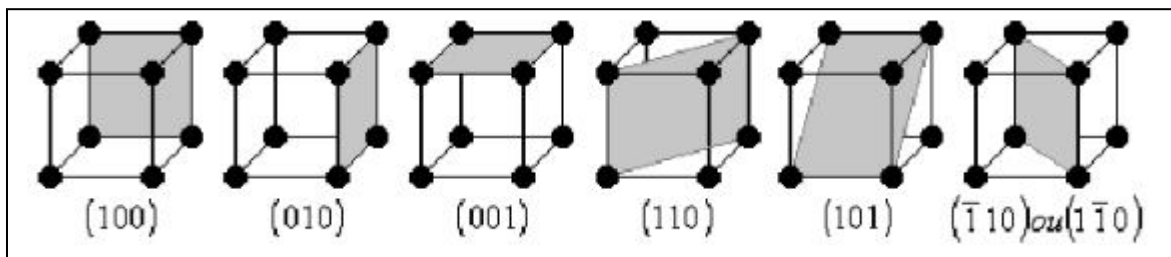
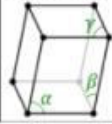
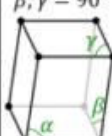
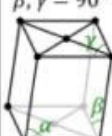
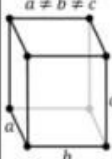
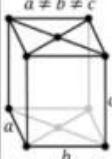
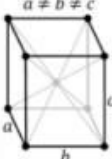
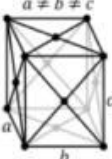
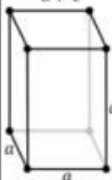
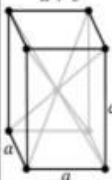
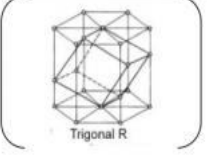
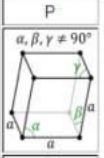
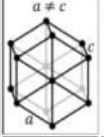
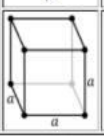
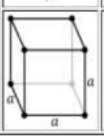
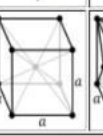
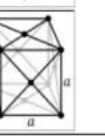


Figure 2 : Quelques plans réticulaires d'une maille cubique

4- Réseau de bravais

Crystal system	Bravais lattices			
triclinic	P $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$			
				
monoclinic	P $\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$		C $\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$	
				
orthorhombic	P $a \neq b \neq c$	C $a \neq b \neq c$	I $a \neq b \neq c$	F $a \neq b \neq c$
				
	P $a \neq c$	I $a \neq c$		
				

rhombohedral (trigonal)	P $a, b, \gamma \neq 90^\circ$			
				
hexagonal	P $a \neq c$			
cubic	P	I	F	
				
	a	a	a	

P : primitive
 C : face centré sur le plan C
 I : corps centré
 F : face centré

II- Caractérisation d'une structure cristalline

1-Description

Une structure cristalline idéale sera décrite en donnant le réseau de Bravais, le motif ou la base ainsi que les coordonnées atomiques de chacun des atomes dans la maille élémentaire ou une maille conventionnelle.

2- Compacité

On appelle compacité ou densité de remplissage C, d'une structure le rapport du volume réellement occupé au volume total de la maille:

$$C = \frac{V_{\text{occupé}}}{V_{\text{maille}}}$$

Dans le cas où les nœuds sont occupés par des atomes ou des ions identiques assimilables à des sphères dures de rayon r , C est définie par:

$$C = \frac{N \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}}$$

N : est la population ou la multiplicité de la maille.

3- Coordinance

Dans le modèle d'assemblage de sphères dures, la coordinance d'une sphère est le nombre de voisins tangent à la sphère envisagée.

4- Masse volumique

Ramenée à une maille, c 'est le rapport de la masse des constituants d'une maille par son volume.

$$\rho = \left(\frac{m}{V} \right)_{\text{maille}} = \frac{NM_{\text{motif}}}{N_A V_{\text{maille}}}$$

N : multiplicité de la maille;

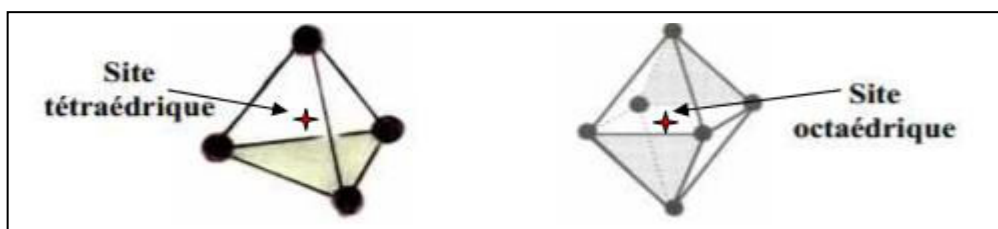
M_{motif} : masse molaire du motif;

N_A : constante d'Avogadro.

5- Existence de sites

Dans le modèle d'assemblage de sphères dures en contact on ne peut pas remplir tout l'espace d'une maille ($C < 1$). Dans ce volume perdu on peut définir des cavités ou des sites, lieux où on pourra éventuellement placer d'autres atomes. On s'intéresse à deux types de sites: les sites tétraédriques et les sites octaédriques.

- On appelle site tétraédrique, noté T , une cavité située au centre d'un tétraèdre régulier défini par 4 atomes en contact.
- On appelle site octaédrique, noté O , une cavité située au centre d'un octaèdre régulier défini par 6 atomes en contact. Par exemple les centres des faces d'un cube forment un octaèdre régulier.



6- Empilements compacts :

Il existe deux manières d'empiler régulièrement des sphères égales de manière à minimiser le volume occupé, l'une du type ABCABC... conduit à une structure à symétrie cubique (réseau cubique à faces centrées) et l'autre du type ABABAB... qui conduit à une symétrie hexagonale, on l'appelle structure hexagonale compacte.

Dans un empilement compact le taux de remplissage (ou compacité: rapport du volume Occupé par les sphères au volume total) est de 74%.

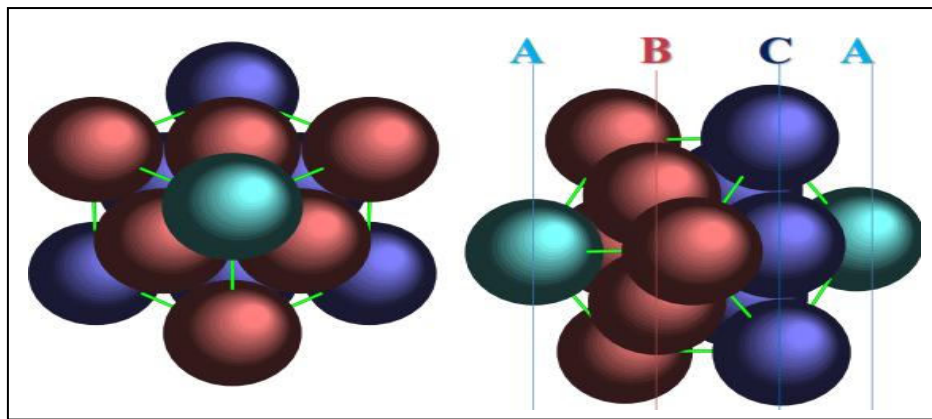


Figure 3 : Empilement compact des plans dans le réseau CFC

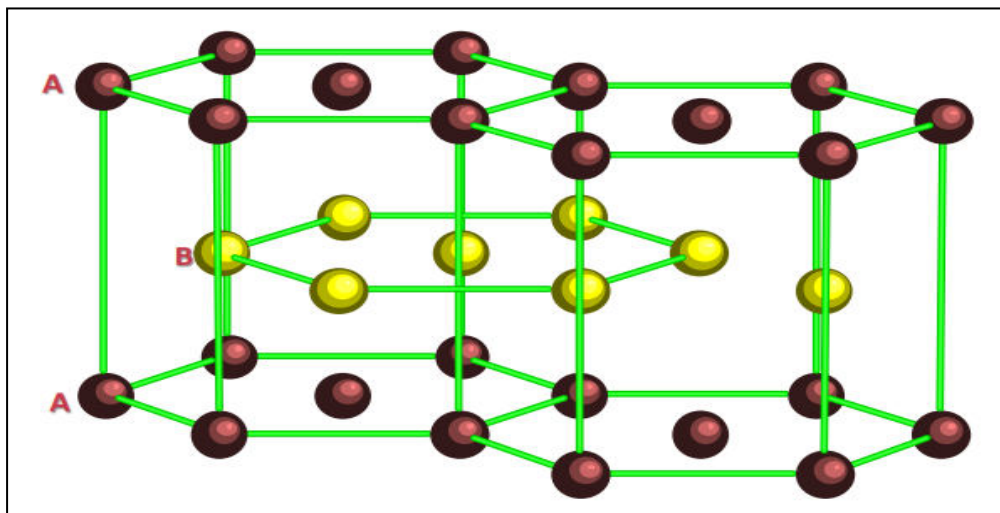


Figure 4 : Empilement ABAB dans une structure hexagonal compact

Manipulation 1

Etude de quelques structures métalliques

I- Structure métallique du cuivre :

Le cuivre cristallise dans le système cubique à face centrées dont le paramètre de maille est $a = 3.615 \text{ \AA}$.

- 1- Faire les schémas de la maille en perspective et en projection dans le plan xoy.
- 2- Représenter sur le schéma les rangées : [100], [010]
- 3- Représenter sur un autre schéma les plans (100), (010) et (111)
- 4- Déterminer la multiplicité, et les coordonnées réduites.
- 5- Représenter sur deux autres schémas les sites tétraédriques et octaédriques, faire les projections sur le plan xoy, donner leurs nombre et leurs coordonnées réduites.
- 6- Calculer la compacité
- 7- calculer la masse volumique du cuivre sachant que sa masse molaire est : 63.54 g/mol

II- Structure métallique du tungstène(W) :

Le tungstène cristallise dans la structure cubique centrée dont le paramètre de maille est $a = 3.165 \text{ \AA}$ et dont la masse atomique est : 183.84 g/mol.

Construire à l'aide du modèle la structure cubique centrée (C.C) du tungstène et en vous aidant des généralités, répondre aux mêmes questions (de 1 à 7) comme dans le cas du cuivre.

III- Empilement hexagonal compact : structure du magnésium (Mg)

Le magnésium cristallise dans le système hexagonal compact avec les paramètres de mailles : $a = b = 3.209 \text{ \AA}$ et $c = 5.210 \text{ \AA}$

Sa masse molaire est $M = 24.305 \text{ g/mol}$.

- 1- Représenter les schémas de la maille en perspective et en projection dans le plan xoy.
- 2- Déterminer le nombre d'atomes par maille et donner les coordonnées réduites.
- 3- Dessiner sur d'autres mailles les sites octaédriques et tétraédriques et faire la projection sur le plan xoy.
- 4- Calculer la compacité
- 5- Calculer la masse volumique du magnésium

Manipulation 2 : étude de quelques structures ioniques

Les composés ioniques sont de plusieurs types : AX, AX₂, AX₃, A₂X, A₂X₃

On va étudier uniquement les composés de type AX et AX₂

Les structures ionique dépendent de plusieurs facteurs : parmi ces facteurs, le facteur géométrique lié au rapport des rayons ioniques :

Soient R⁺ et R⁻ les rayons ioniques du cation et de l'anion respectivement

- Pour $0.225 \leq R^+/R^- \leq 0.414$, le cation se trouve dans un site tétraédrique du réseau anionique.
- Pour $0.414 < R^+/R^- \leq 0.732$, le cation se trouve dans un site octaédrique
- Pour $0.732 < R^+/R^- < 1$, le cation se trouve dans un site cubique.

Partie A : Structure de type AX :

I- Structure CsCl :

Une maille de chlorure de césium est formée d'un césium entouré par huit ions chlorure.

Cette maille pourrait être dessinée d'une autre façon avec un ion chlorure au centre et les ions césium aux sommets du cube.

La structure de CsCl est formée de deux réseaux cubiques primitifs (simple) interpénétrés.

Les rayons ionique des deux ions sont : R (Cs) = 1.7A°, R(Cl) = 1.81 A°

Le paramètre de la maille cubique est a = 4.11 A°.

- 1- Prévoir à l'aide du rapport des rayons ioniques le type de site occupé par le cation
- 2- Donner les coordonnées réduites des deux ions
- 3- Dessiner la maille en perspective
- 4- Déterminer le nombre de motifs par maille
- 5- Calculer la masse volumique sachant que les masses molaires, M(Cl) = 35.5 g/mol
M(Cs) = 132.9 g/mol.

II- Structure NaCl :

La maille de chlorure de sodium est cubique et la structure est formée par deux réseaux à face centrées(F) interpénétrés. Chaque ion sodium est entouré par six ions chlorure équidistants situés aux sommets d'un octaèdre, et de même chaque chlorure est entouré par six ions sodium.

Les rayons ioniques des deux ions Na⁺ et Cl⁻ sont R (Na⁺) = 0.98 A° et R (Cl⁻) = 1.81 A°

Le paramètre de la maille cubique est $a = 5.63 \text{ \AA}$.

- 1- Prévoir à l'aide du rapport des rayons ioniques le type de site occupé par le cation.
- 2- Donner les coordonnées réduites des deux ions
- 3- Déterminer le nombre de motifs par maille
- 4- dessiner la maille en perspective.
- 5- Calculer la masse volumique sachant que les masses molaires : $M(\text{Cl}) = 35.5 \text{ g/mol}$
 $M(\text{Na}) = 23 \text{ g/mol}$.

III- Structure ZnS blende :

La structure de la blende peut être considérée comme un arrangement CFC, d'ions sulfure dont la moitié des sites tétraédriques est occupée par des ions Zinc.

Les rayons ioniques des deux ions Zn^{2+} et S^{2-} sont : $R(\text{Zn}) = 0.75 \text{ \AA}$; $R(\text{S}) = 1.855 \text{ \AA}$

Le paramètre de la maille cubique est $a = 5.46 \text{ \AA}$.

- 1- prévoir à l'aide du rapport des rayons ioniques le type de site occupé par le cation
- 2- donner les coordonnées réduites des deux ions
- 3- déterminer le nombre de motifs par maille
- 4- dessiner la maille en perspective
- 5- calculer la masse volumique sachant que les masses molaires sont :
 $M(\text{Zn}) = 65.38 \text{ g/mol}$; $M(\text{S}) = 32.065 \text{ g/mol}$

Partie B: Structure de type AX₂

1- Structure CaF₂ fluorine:

La fluorine est un minérale dont la structure peut être décrite comme un arrangement CFC d'ions calcium, ou les ions fluorure occupent tous les sites tétraédriques.

Cette description pose cependant un problème car les ions calcium sont plus petits que les ions fluorure et ceux-ci ne peuvent donc pas garnir les sites tétraédriques d'un empilement d'ions calcium.

Néanmoins cette description donne une indication exacte des positions relatives des ions.

On peut déplacer l'origine sur un ion fluorure et redessiner, la maille pour que cela soit clair.

La maille est à présent divisées en huit plus petits cubes appelés octants, dont un sur deux est occupé par un calcium.

Les rayons ioniques des deux ions sont :

$$R(\text{Ca}) = 1.06 \text{ \AA} ; R(\text{F}) = 1.36 \text{ \AA}$$

- 1- Prévoir le type de site occupé par le cation
- 2- Déterminer le nombre de motifs par maille
- 3- Dessiner la maille en perspective
- 4- Calculer la masse volumique sachant que les masses molaires sont :
 $M(\text{Ca}) = 132.9 \text{ g/mol} ; M(\text{F}) = 19 \text{ g/mol}$.

TP 3- Application à la représentation des structures cristallines "Crystalline solids"

"Crystalline solids" affiche en trois dimensions les représentations de réseaux cristallins en perspective.

Crystalline Solids Permet de voir:

- 1- les sites interstitiels des structures cubiques et hexagonales: cliquer sur "**close-packed**" et choisir le réseau). ensuite Cliquer sur "**Interstitial sites**" et choisir entre tétraédrique et octaédrique.
- 2- Dix réseaux d'éléments chimiques.
- 3- Dix-huit réseaux de composés chimiques.
- 4- les Informations concernant chaque réseau, y compris la classification du réseau, les dimensions physiques, les angles, et une image de la forme minérale du réseau (cliquer sur **file/properties**).
- 5- Vous pouvez afficher une maille élémentaire ou plusieurs(**show multipls cells**), avec de grandes ou de petites sphères. Vous pouvez faire pivoter la structure à l'aide de la souris, et vous pouvez zoomer ou dézoomer.

MANIPULATION: CONSTRUCTION ET ETUDE DE QUELQUES STRUCTURES METALLIQUE

I) Le magnésium métal(Mg) cristallise dans une structure hexagonale compacte qu'on admettra idéale, avec les paramètres de maille: $a = b = 3.209 \text{ \AA}$ et $c = 5.210 \text{ \AA}$.

- 1- En vous aidant du logiciel "Crystalline solids", représenter la maille élémentaire de cette structure (prisme droit à base losange) en perspective et la projection dans le plan xoy.
- 2- Dessiner les sites tétraédriques et faire une projection dans le plan xoy.
- 3- Dessiner sur une autre maille les sites octaédriques.
- 4- Calculer la compacité ou coefficient de remplissage de la structure sachant que $c = 1.63*(a)$
- 5- Calculer la masse volumique du magnésium. On donne :
 $M(\text{Mg}) = 24 \text{ g.mol}^{-1}$, $N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

II) Le cuivre cristallise dans le système cubique à face centré dont le paramètre $a = 3.615 \text{ \AA}$. en vous aidant du logiciel "Crystalline solids", répondre aux questions comme dans l'exercice précédent. $M(\text{Cu}) = 63.54 \text{ g/mol}$.

- Représenter sur un schéma les rangées : [100], [010], [001][110] et sur un autre schéma les plans : (100) (010), (110) et (111).