



OBJECTIF : Notions d'état cristallin, de maille élémentaire. Influence de la structure sur les propriétés. Solides amorphes

1. Petite histoire de la cristallographie

De tous temps, les hommes ont été fascinés par les formes et les couleurs des minéraux que l'on appelait aussi "cristaux". Les Égyptiens connaissaient la turquoise, les gemmes (diamant, saphir, émeraude, rubis) étaient très appréciés au temps de l'antiquité. Le mot "cristal" d'origine grecque (krustallas) signifie "solidifié par le froid", les grecs pensaient que le cristal de roche, le quartz, provenait de la transformation par le froid de la glace.

Les précurseurs

À partir de la fin du XVI^{ème} siècle, l'approche du monde des cristaux va être d'ordre purement géométrique, la géométrie est, à cette époque, l'archétype de la beauté et on y voit la signature de Dieu. Les travaux de Johann Kepler (1609), René Descartes (1637), Robert Hooke (1665), Christiaan Huygens (1690) Jean-Baptiste Louis Romé de L'Isle (1772) font avancer les connaissances et quelques lois (constance des angles notamment) apparaissent.

Réné-Just Haüy

L'abbé René-Just Haüy, initialement amateur de botanique, a déjà constaté la constance des formes des fleurs, des fruits, et ne peut pas concevoir que cette constance ne puisse se retrouver dans les formes des minéraux.

La légende veut qu'en 1781, examinant quelques minéraux il laisse, par maladresse, tomber un beau groupe de spath calcaire cristallisé. L'un des fragments présente l'apparence d'un cristal nouveau tout différent du précédent pour la forme. Cependant en examinant ce fragment (faces, inclinaisons, angles); il découvre que ses caractéristiques sont les mêmes que dans ... le spath d'Islande. Il brise alors d'autres spaths cristallisés, initialement en pyramide ou sous forme lenticulaire, les éclats ont des formes différentes que le minéral d'origine ... mais font apparaître les caractéristiques du spath d'Islande. Il en déduit que les molécules du spath calcaire n'ont qu'une seule et même forme, c'est en se groupant qu'elles composent des cristaux dont l'extérieur apparaît si varié !

Haüy va alors à vérifier que les cristaux d'autres substances suivent le même comportement et identifier les "modèles de base" qu'il appelle les "molécules constituantes" ou "molécules intégrantes". Dans le grenat, c'est un tétraèdre ; dans le spath fluor, c'est un octaèdre ; dans la pyrite, c'est un cube ; dans le gypse c'est un prisme droit à quatre pans. Les faces des minéraux ne sont que de petits escaliers qui se construisent au fur et à mesure de la croissance des cristaux à partir d'un même modèle de base et qui paraissent planes à l'œil à cause de leur ténuité.

Les compléments et confirmations

En 1840 Gabriel Delafosse, dernier élève de l'abbé Haüy, affine la notion de "molécules constituantes". Il explique que l'élément de base d'un cristal n'est pas une brique de matière mais un volume, contenant des atomes, qu'il appelle "maille". Les cristaux aussi appelés réseaux cristallins, sont formés par la répétition périodique d'une maille dans l'espace

Auguste Bravais (1849) introduit la notion de réseau tridimensionnel cristallin et identifie les symétries qui en découlent.

En 1913, s'appuyant sur la découverte des rayons X et des travaux de Max von Laue sur la diffraction, William Henry Bragg, chimiste britannique, décrit la structure cristalline et la maille du chlorure de sodium NaCl (composant majoritaire du sel de cuisine) démontrant que les ions chlorures (Cl⁻) et sodium (Na⁺) s'empilent de façon régulière confirmant ainsi les idées des scientifiques qui l'ont précédé.

- 1.1. Quelle est "l'intuition" initiale de l'abbé Haüy ?
- 1.2. Comment appelle-t-il les éléments de base qu'il a identifiés ?
- 1.3. Ces éléments sont-ils les mêmes quel que soit le minéral ?
- 1.4. Quel est l'apport de Gabriel Delafosse ?
- 1.5. Même question pour Auguste Bravais.

2. Les sept systèmes cristallins

Chacun de ces systèmes est défini par ses axes : trois paramètres de dimensions (longueur des axes appelés a, b et c) et trois paramètres d'angle (angles formés par deux axes appelés α , β et γ). Bravais définit 7 systèmes cristallins.

cubique	hexagonal	quadratique	rhomboédrique
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = 120^\circ \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

monoclinique	orthorhombique	triclinique
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

3. Du graphite ou du diamant ?

Doc 1 :

Les propriétés physiques d'un matériau, liquide, solide ou bien gazeux sont étroitement liées à la nature des interactions entre les atomes, les molécules ou les ions le composant et à l'arrangement de ces entités chimiques au sein même de celui-ci.

Doc 2 :

Le diamant et le graphite sont tous les deux constitués de carbone mais leurs propriétés et leur aspect sont différents !



Diamant	dur	transparent	non conducteur	tranchant	grande valeur
Graphite	mou	opaque	conducteur	lubrifiant	valeur modérée

Observer (ENT et paillasse professeur) les mailles du diamant et du graphite

3.1. A quel système cristallin correspond le diamant ?

3.2. Même question pour le graphite

3.3. Cela confirme-t-il ce qui est indiqué dans le Doc 1 ?

Doc 3 : Sur un document incomplet, on trouve l'extrait de description suivante :

"Cette structure forme des feuillets parallèles d'atomes de carbone. Ces feuillets, appelés sont entassés les uns sur les autres à approximativement 0.34nm les uns des autres. Au sein d'un même feuillet, chaque atome de carbone est lié à trois autres par des liaisons covalentes fortes. Les électrons qui ne sont pas mobilisés par ces liaisons (un par atome de carbone) sont engagés dans des liaisons bien plus faibles qui lient les feuillets entre eux. De ce fait, les feuillets ne sont pas aussi bien « attachés » que les atomes, si bien qu'ils peuvent glisser les uns par rapport aux autres."

3.4. La description précédente correspond-elle au diamant ou au graphite ? Argumenter.

3.5. Quelle(s) propriété(s) cette structure permet-elle d'expliquer ?

4. Le soufre

Doc 1 :

Le soufre peut se rencontrer sous plusieurs formes et notamment 2 phases cristallines différentes :

Le soufre alpha, de basse température, cristallise dans le système orthorhombique et forme des cristaux en forme de plaquettes ou de prismes assez massifs, et de couleur jaune clair.

Le soufre bêta, de haute température, cristallise dans le système monoclinique et forme des cristaux en aiguille, de couleur jaune assez foncé.

La transition de phase se fait à environ 95,5°C, alors que le soufre fond aux environs de 115°C.

Image 1



Image 2



4.1. Identifier quelle forme cristalline de soufre est associée à chacune des deux images

Doc 2 :

Au sommet de l'île sicilienne de Vulcano, on peut observer des fumerolles qui sortent du cratère du volcan à des températures voisines de 300 °C. Elles sont composées notamment de sulfure d'hydrogène



En présence du dioxygène de l'air le sulfure d'hydrogène donne naissance à du soufre qui peut être liquide si la température reste supérieure à 115°C, ou cristalliser pour des températures inférieures. Il forme alors de jolies aiguilles fines Mais quand on le ramasse, il devient rapidement une poudre assez quelconque

4.2. Proposer une explication à ce "phénomène"

5. Le verre

Un composé amorphe est un composé dans lequel les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance, ce qui le distingue des composés cristallisés. Les liquides, par exemple, sont des composés amorphes.

Doc 1 :

Les premiers verres fabriqués par l'Homme remontent à l'Antiquité et sont originaires de Mésopotamie de Syrie ou d'Égypte. Ensuite, Les fours permettent d'obtenir de plus hautes températures, la matière est mieux affinée.



On attribue l'invention de la technique de soufflage du verre aux Phéniciens ou aux Babyloniens entre les III^{ème} et I^{er} siècles av. J.-C. L'invention de la canne à souffler permet de fabriquer des objets en verre plus facilement, plus rapidement et donc à moindre coût, ce qui démocratise l'usage du verre pour les récipients.

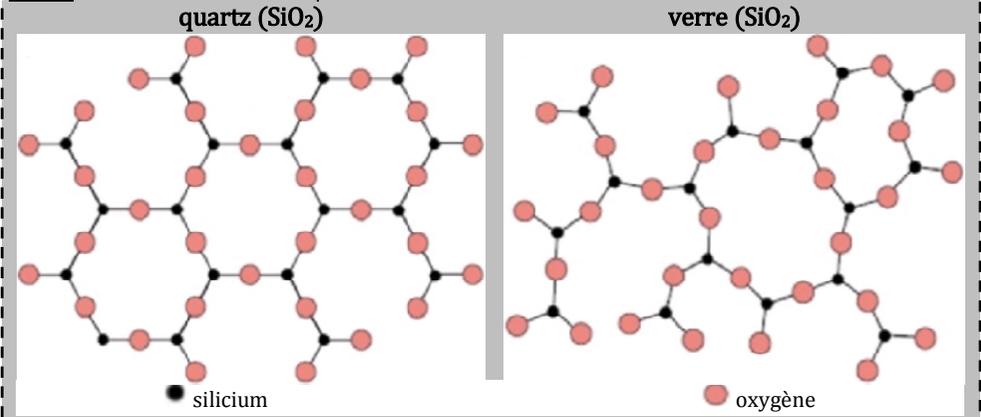
Le verre à vitre apparaît lui au I^{er} siècle av. J.-C. Les siècles qui suivent continuent d'améliorer les conditions de production, les propriétés et les diversités du verre.

Aujourd'hui, le verre est toujours en usage dans la construction, dans l'habitat, dans l'automobile. Il utilise des nouvelles propriétés avec des nouveaux adjuvants: il est "photochrome", "électrochrome", "opacifiant" pour répondre à des besoins de modernité et de confort et visibilité.

Doc 2 :

Un composé amorphe est un composé dans lequel les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance, ce qui le distingue des composés cristallisés. Les liquides, par exemple, sont des composés amorphes.

Doc 3 : Structures cristallines du quartz et du verre



5.1. Comment se différencient le quartz et le verre ?

5.2. Qu'est-ce qu'un solide amorphe ?

5.3. Le verre est-il un solide cristallisé ou un solide amorphe ?