

STRUCTURE DE LA MATIÈRE

STRUCTURE & ORGANISATION
DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

<http://ligodin.free.fr>
ligodin@free.fr

◆ Document 1 : Quelques notions de cristallographie

▀ La cristallographie a réellement pris son essor à partir du développement de la méthode d'analyse par diffraction des rayons X, méthode imaginée par Max von Laue.

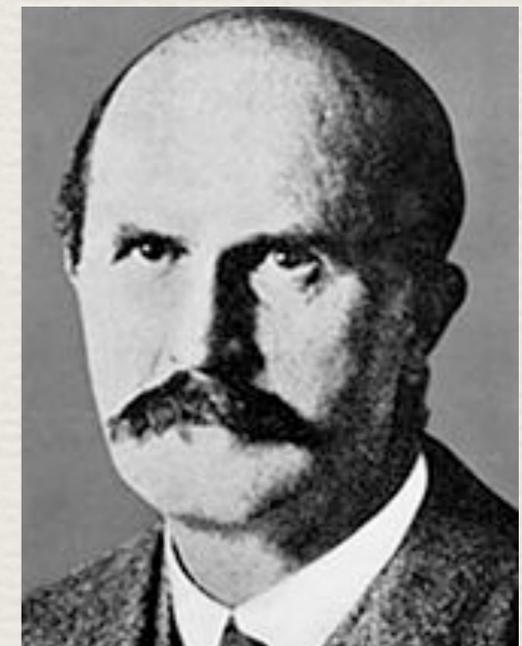
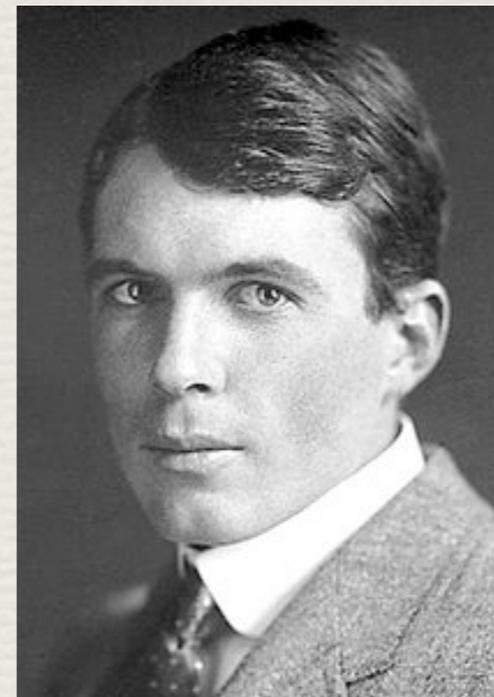
Max von Laue (1879 - 1960) était un **physicien allemand**. Il obtint le **prix Nobel de physique de 1914** «pour sa découverte de la **diffraction des rayons X** par des cristaux».



Cette méthode a été développée par William Lawrence et William Henry Bragg.

William Lawrence Bragg (1890 - 1971), est un **physicien australien**. Il a reçu, conjointement avec son père, **William Henry Bragg** (1862 - 1942), physicien et chimiste britannique, le **prix Nobel de physique de 1915** « pour leurs travaux d'analyse des structures cristallines à l'aide des **rayons X** ».

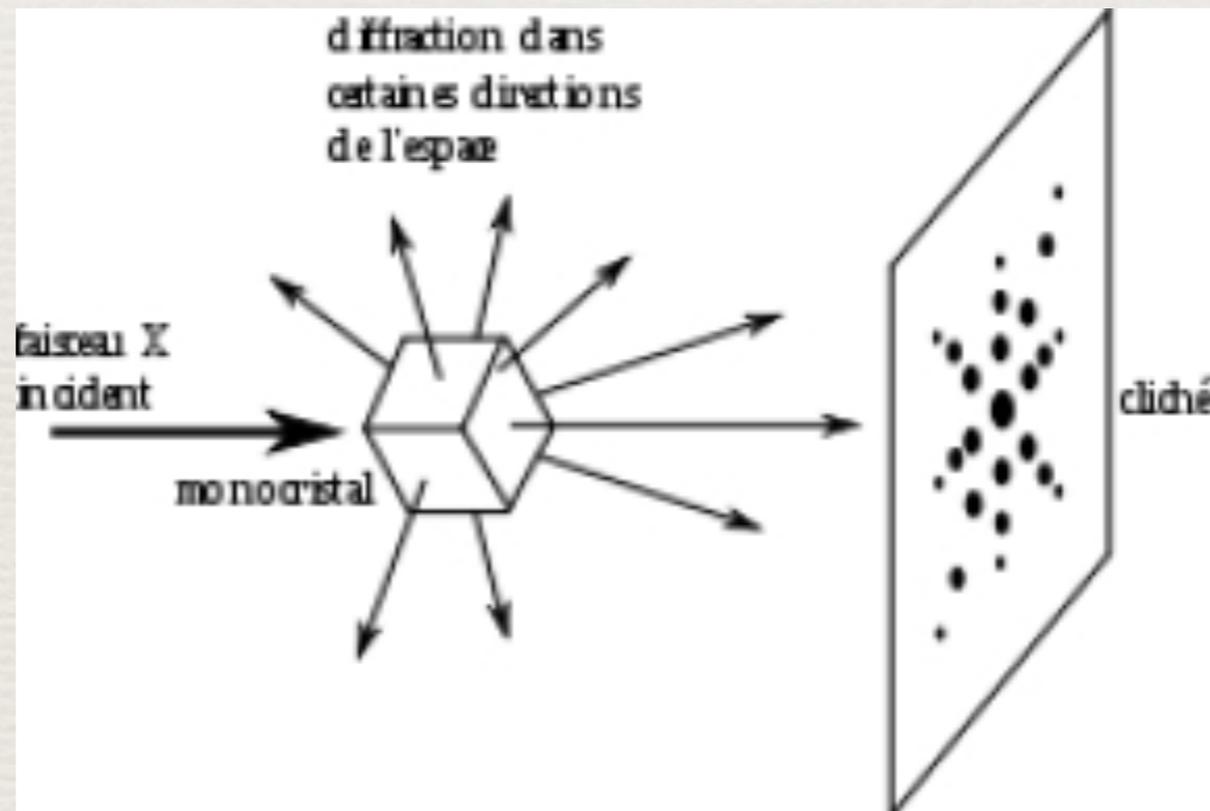
Ils découvrirent ensemble la loi de Bragg, qui interprète le processus de la diffraction des radiations sur un cristal.



▀ Regarder la vidéo suivante :

http://www.dailymotion.com/video/xli2u72_la-cristallographie-la-matiere-revelee_tech

À partir de la vidéo, essayer de décrire simplement comment on peut déterminer la structure tridimensionnelle d'un cristal :

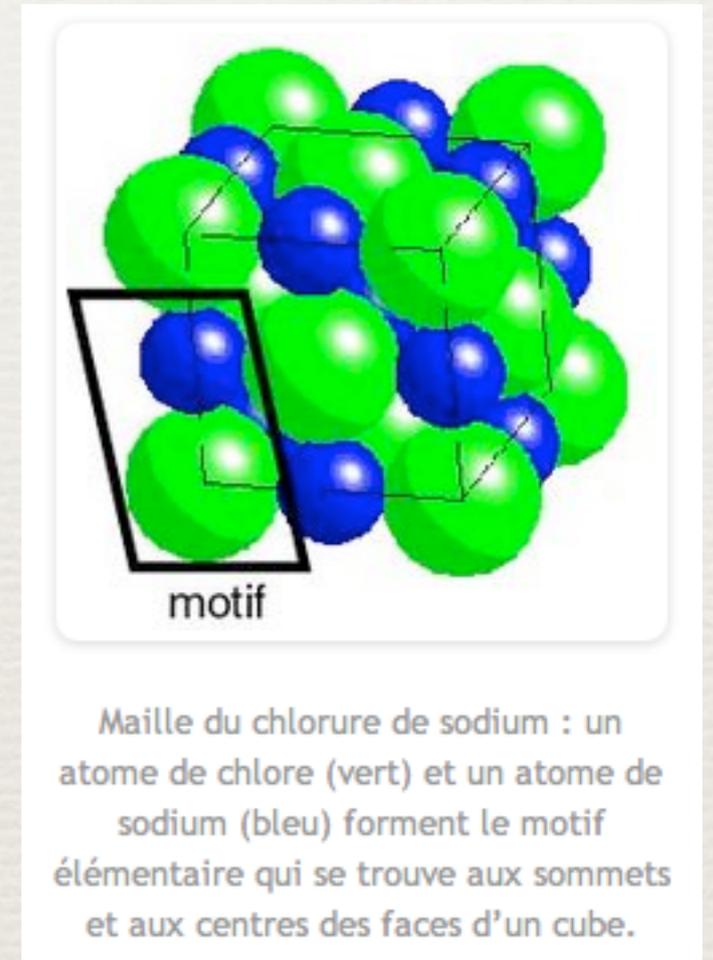


▀ À la suite des travaux de von Laue et de Bragg, l'état cristallin est défini par **arrangement ordonné et périodique** à l'échelle atomique.

C'est sur cette périodicité spatiale que repose toute la théorie traditionnelle de la cristallographie, à laquelle sont associées les définitions fondamentales qui vont suivre.

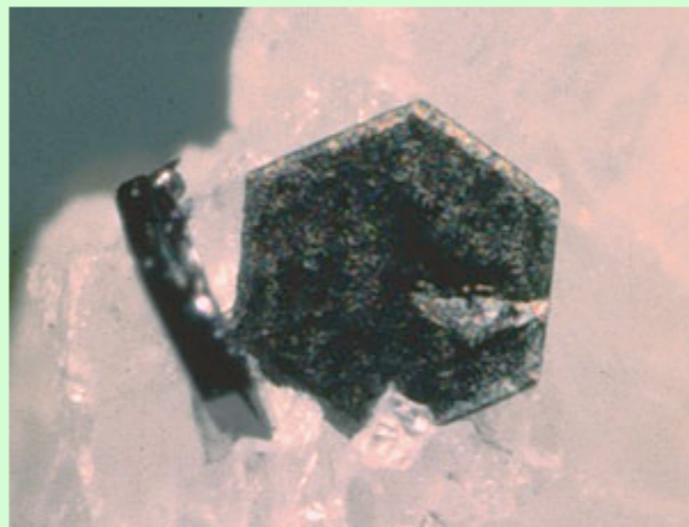
♦ 1) Motif

1) Proposer une définition du motif après avoir examiné l'image ci-dessous :



2) Dans la structure du NaCl, il correspond, en fait, à un ion Na^+ associé à un ion Cl^- .

Qu'en est-il dans le cas du diamant et du graphite ?



Un cristal de graphite (1 mm)...



Et un autre de diamant (3 mm).

2) Réseau

Le réseau est un outil géométrique permettant de décrire la périodicité d'une structure cristalline.

Un exemple de réseau est présenté ci-contre : à l'intersection de ces traits, on trouve les **noeuds du réseau**.

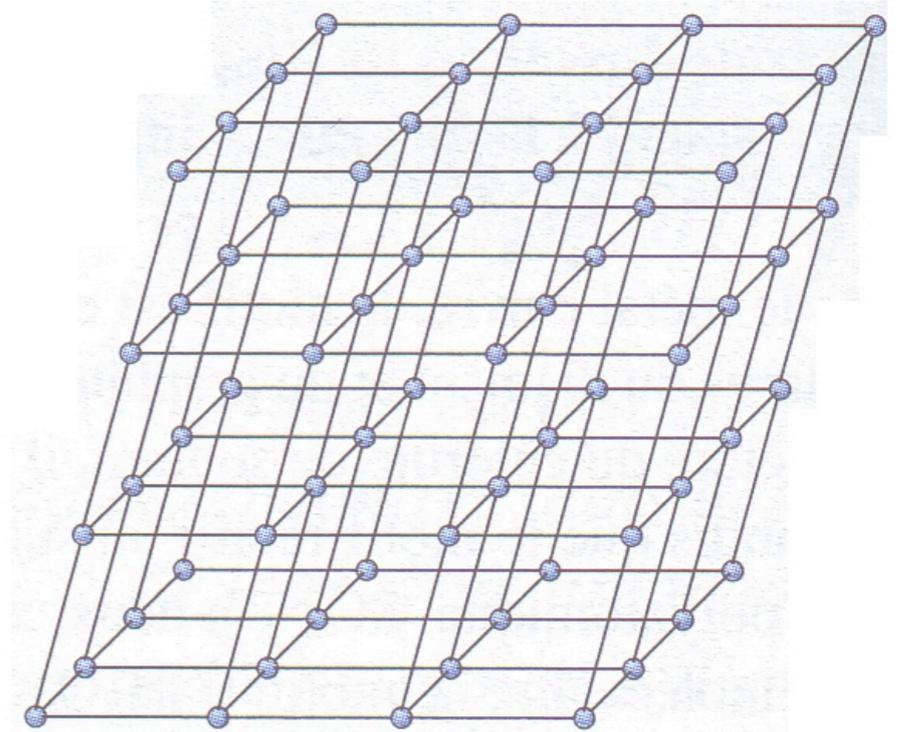
Les droites qui portent des infinités de noeuds s'appellent des **rangées** et les plans qui contiennent des familles de rangées sont des plans du réseau ou encore des **plans réticulaires**.

La relation :

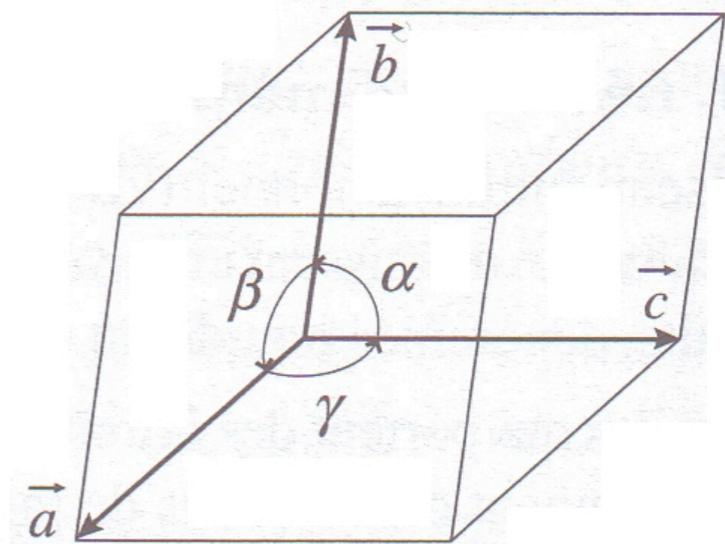
$$\vec{t} = m \cdot \vec{a} + n \vec{b} + p \cdot \vec{c}$$

avec m , n et p appartenant aux entiers relatifs, permet de construire à partir d'un noeud origine O choisi arbitrairement, un réseau tridimensionnel de noeuds venant se placer aux sommets de parallélépipèdes jointifs par leur face assurant un remplissage exact de l'espace du cristal.

3 longueurs a , b et c et 3 angles α , β et γ définissent un parallélépipède, brique élémentaire de la structure chimique.



Réseau tridimensionnel : juxtaposition de parallélépipèdes aux sommets occupés par des noeuds.



Définition d'un réseau à partir d'une maille tridimensionnelle et de ses six paramètres.

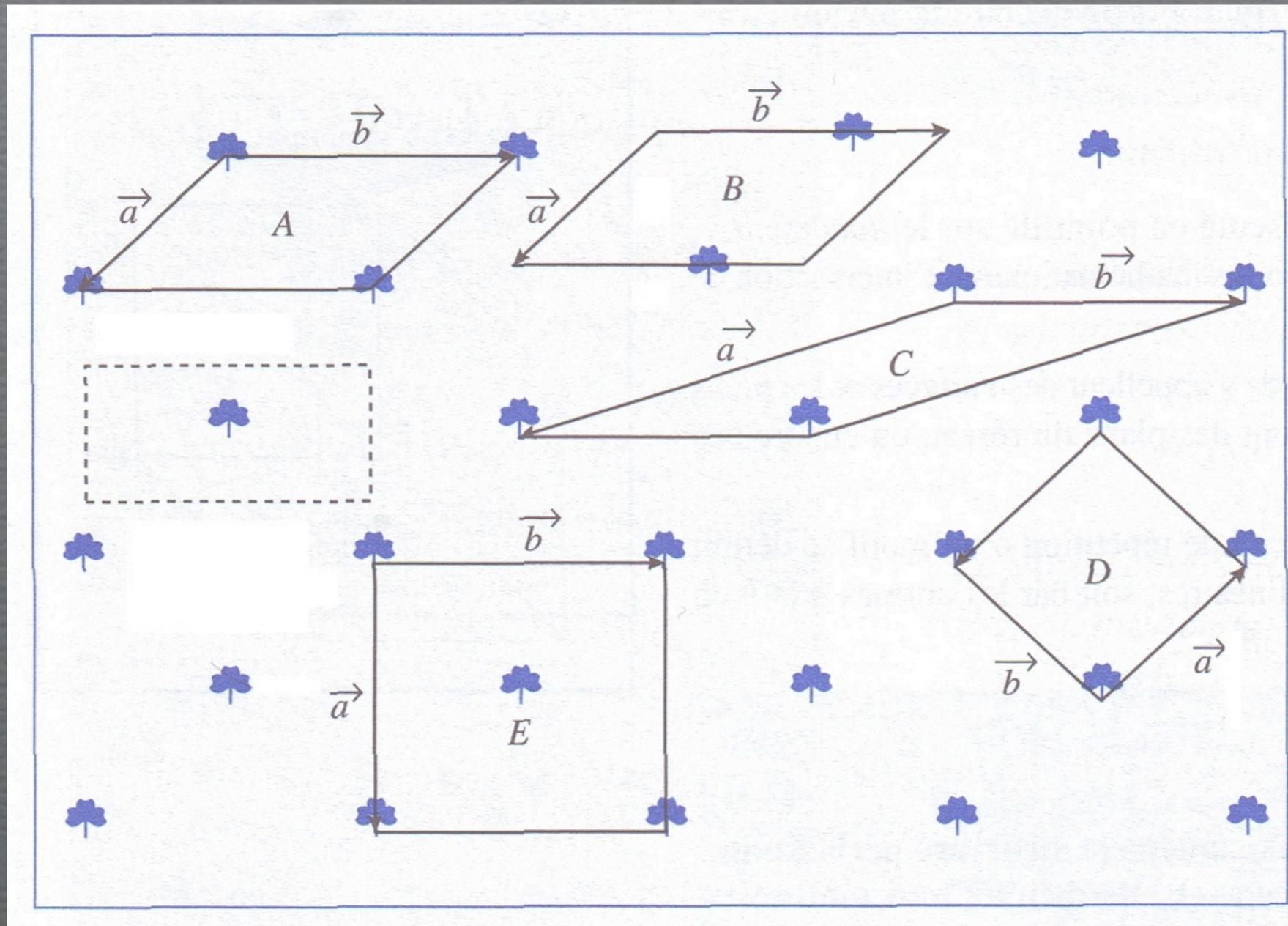
3) Maille dans un espace à 3 dimensions

La description d'une structure chimique cristalline 3D peut se faire à l'aide d'une maille cristalline définie par 6 paramètres cristallins a , b , c , α , β et γ et de son contenu dépendant du nombre de motifs.

Le groupe de translations correspondant à l'équation

$$\vec{t} = m.\vec{a} + n\vec{b} + p.\vec{c}$$

appliqué à cette brique élémentaire de matière, permet alors de concevoir un monocristal parfait.



1) Pour les mailles A, C et D, indiquer où se positionne le motif (représenté ici par un arbre) ?
Indiquer combien de motifs appartiennent en propre à chacune de ces mailles :

2) Même question pour la maille B :

3) Même question pour la maille E :

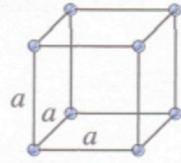
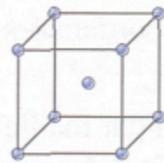
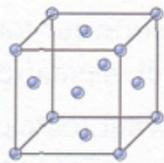
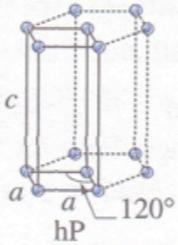
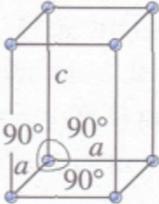
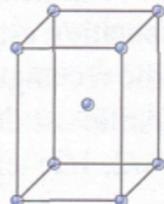
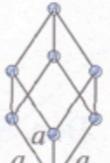
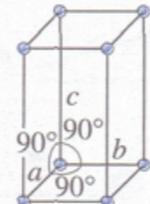
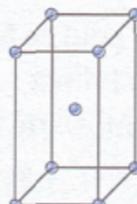
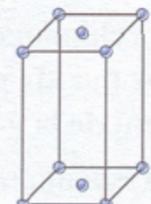
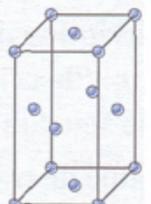
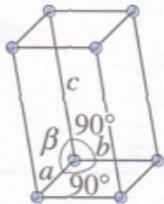
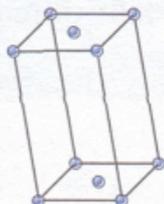
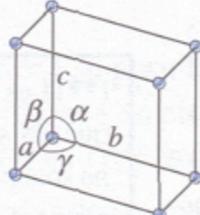
Auguste Bravais, (1811-1863), est un astronome et physicien, minéralogiste et géologue français réputé pour ses travaux fondamentaux en cristallographie, en particulier les réseaux de Bravais. Il a laissé de remarquables observations en géologie, en minéralogie sur les réseaux cristallins, etc...



4) Le système cristallin

Le système cristallin auquel appartient le composé étudié est historiquement lié à la forme du parallélépipède définissant la maille cristalline.

Il en existe 7.

système cristallin	primitif (P)	centré (I)	bases centrées (S)	faces centrées (F)
cubique : $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	 cP	 cI		 cF
hexagonal : $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2$ $\gamma = \pi/3$	 hP			
quadratique ou tétragonal : $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	 tP	 tI		
rhomboédrique : $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$	 R			
orthorhombique : $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	 oP	 oI	 oS (oC)	 oF
monoclinique : a, b, c quelconques $\alpha = \gamma = \pi/2$ $\beta \neq \pi/2$	 mP		 mS	
triclinique ou anorthique : a, b, c et α, β, γ quelconques.	 aP			

Les sept systèmes cristallins et les quatorze modes de réseau de Bravais.

5) Plans nodaux (plans atomiques) et indices de Miller

Définition :

On appelle un **plan nodal** l'ensemble des noeuds situés sur un plan de l'espace.

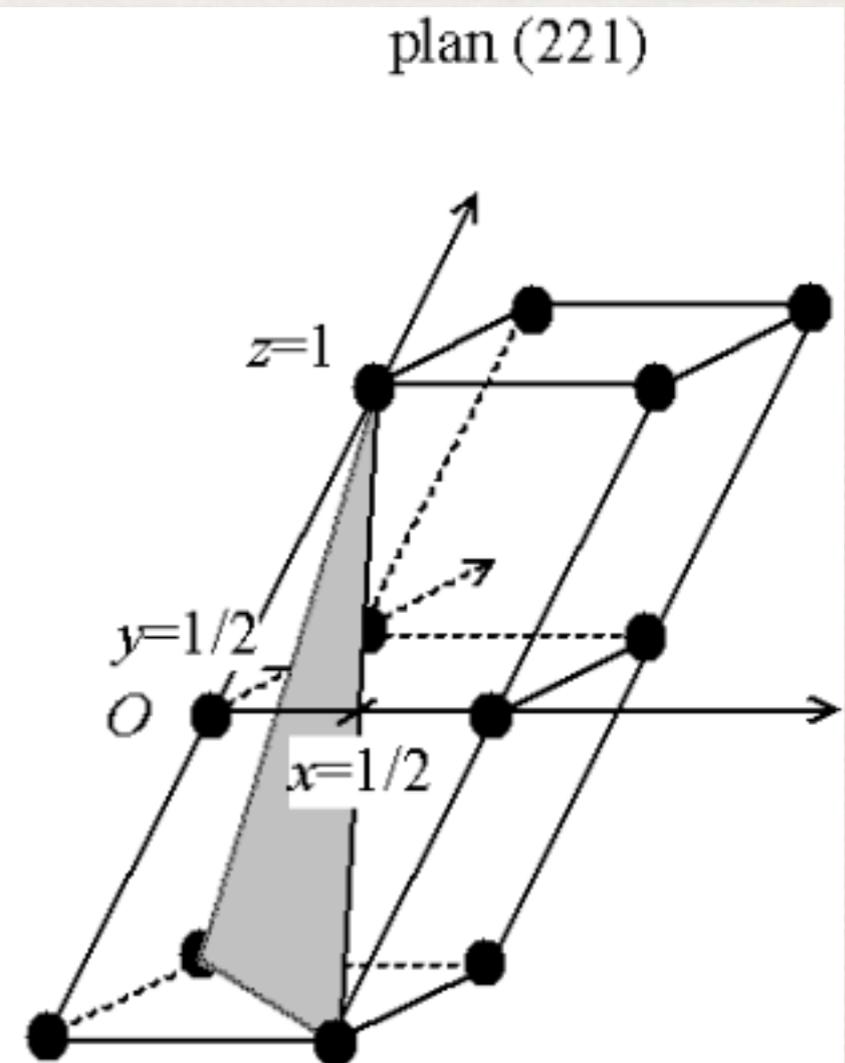
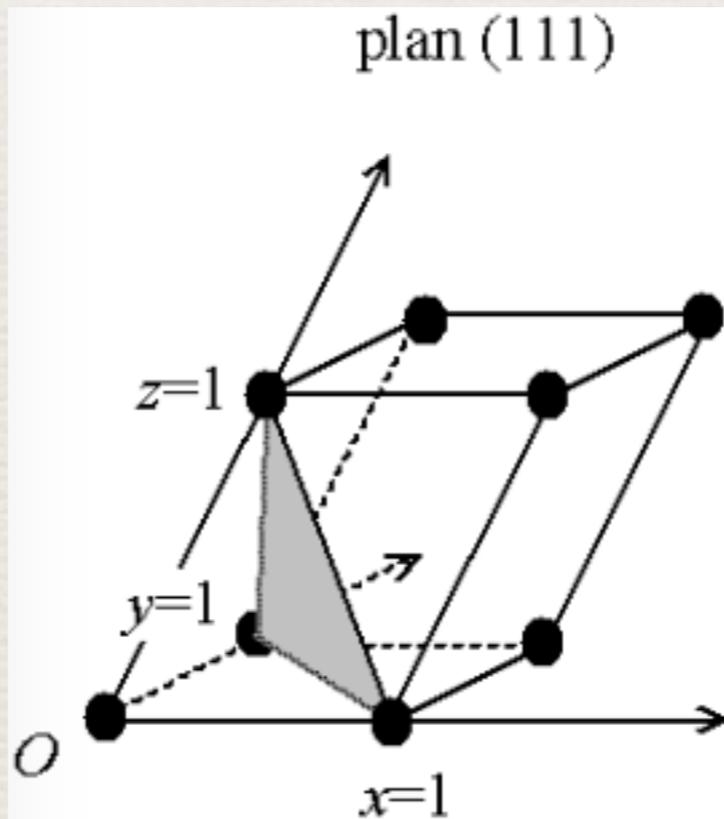
- ▀ Cette notion joue un rôle très important dans les phénomènes de diffraction. Étant donné que la plupart des motifs étudiés sont des atomes uniques, on parle souvent de "plan atomique".
- ▀ Un des problèmes de la cristallographie consiste donc à décrire ces plans, c.a.d notamment à donner leur orientation dans l'espace. Cette orientation est donnée par trois nombres entiers mis entre parenthèse, dits "**indices de Miller**", et traditionnellement appelés **h**, **k** et **l** ; on parle ainsi de plans (100), (110)...
- ▀ La première idée consiste donc à définir une base vectorielle liée au réseau. On prend pour vecteurs de la base les arrêtes de la maille élémentaire ; donc, en dehors des structures cubiques, la base est quelconque, c.a.d ni orthogonale, ni normée. L'orientation d'un plan est décrite, comme en mathématiques, par la donnée de son vecteur normal. Dans le cas d'un réseau cubique, ce vecteur est perpendiculaire au plan. Dans le cas d'un réseau quelconque, il n'est plus perpendiculaire. Ce sont les coordonnées de ce vecteur qui forment les indices de Miller.

▣ Lorsque des coordonnées de vecteur sont négatives, on place une barre au dessus de l'indice de Miller correspondant : par exemple, le plan représenté par le vecteur de composantes $(-1,1,2)$ sera noté $(\bar{1}12)$; cependant, la barre au-dessus ne faisant pas partie des polices informatiques standard, on le verra aussi souvent écrit (-112) .

▣ Du fait de l'invariance par translation du cristal, il y a une infinité de plans parallèles entre eux. La distance qui sépare deux plans parallèles voisins est appelée "**distance inter-réticulaire**", et est notée d_{hkl} . On remarque que plus les indices de Miller sont élevés, plus les plans sont proches (plus d_{hkl} est petit).

▣ Du fait de l'invariance par translation, il y a une infinité de plans atomiques parallèles à un plan atomique donné.

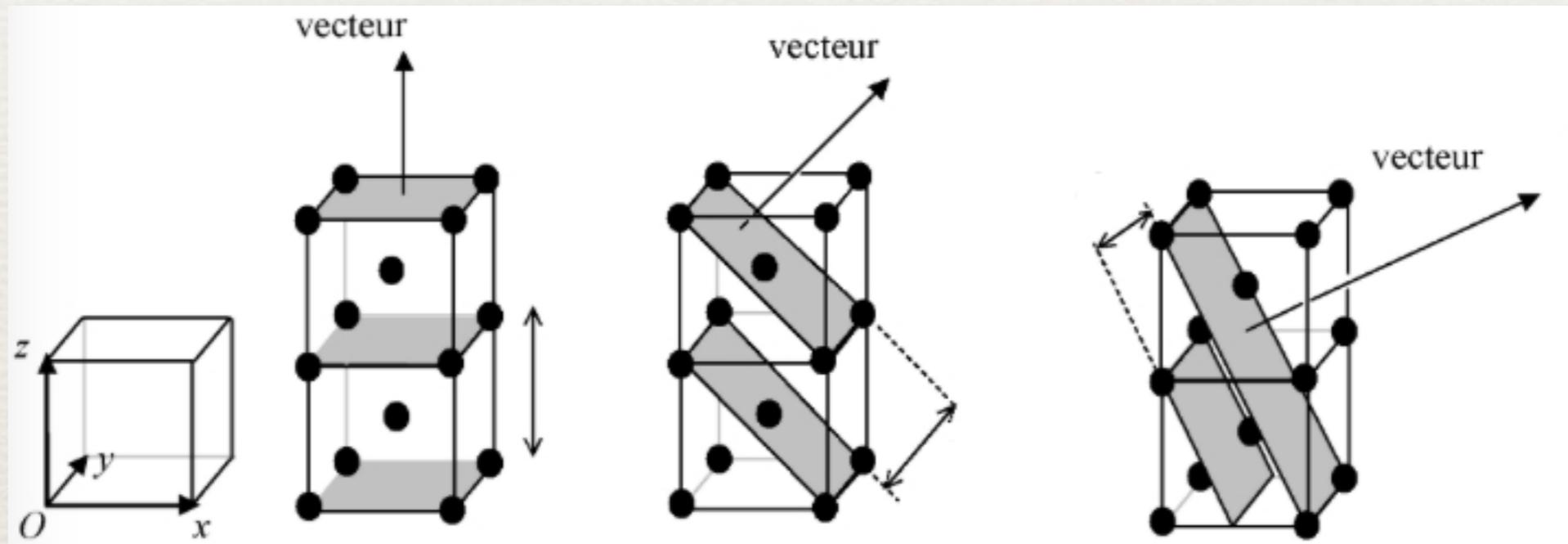
Considérons une maille élémentaire munie de son repère. Alors, le plan d'orientation (hkl) le plus proche de l'origine mais ne passant pas par l'origine, coupe l'axe des x en $1/h$, l'axe des y en $1/k$ et l'axe des z en $1/l$; si l'un des indices est nul, alors le plan est parallèle à l'axe, avec la convention $1/0 = \infty$.



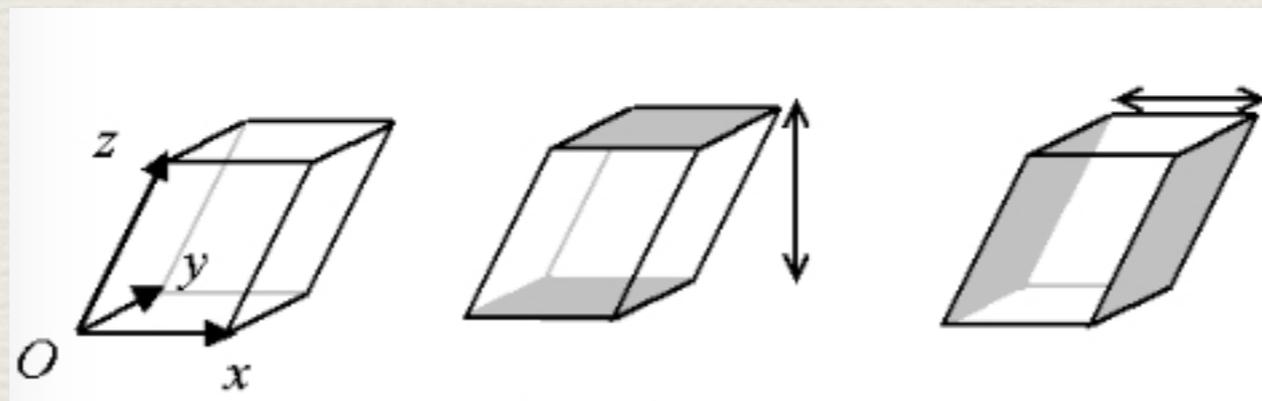
■ Dans le repère de la maille, le plan a pour équation :

$$h.x + k.y + l.z = C \quad \text{où } C \text{ est une constante.}$$

1/ Indiquer les noms des plans nodaux (donc des vecteurs normaux), et des distances inter-réticulaire :

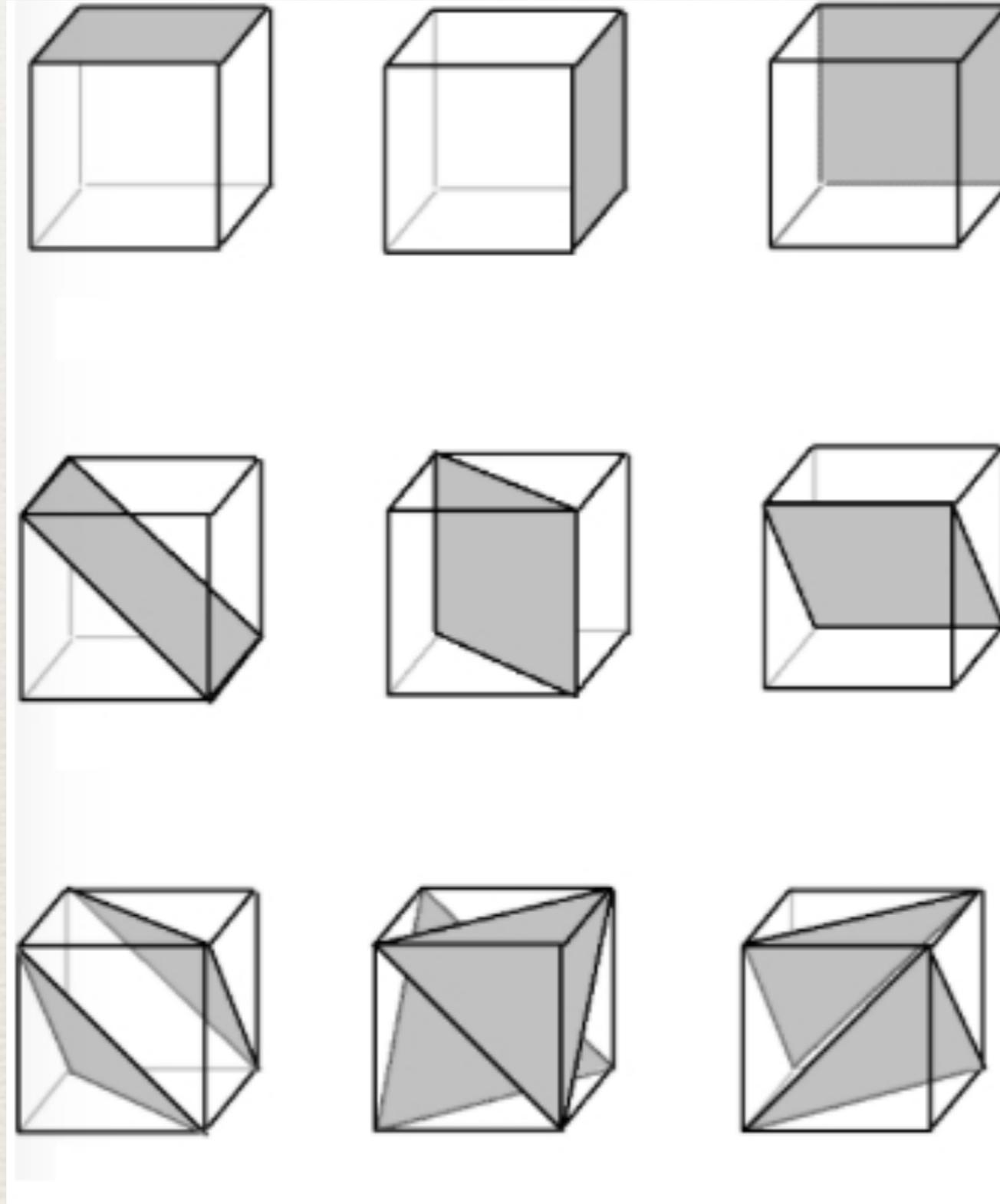


Plans nodaux, vecteurs normaux et distance inter-réticulaire



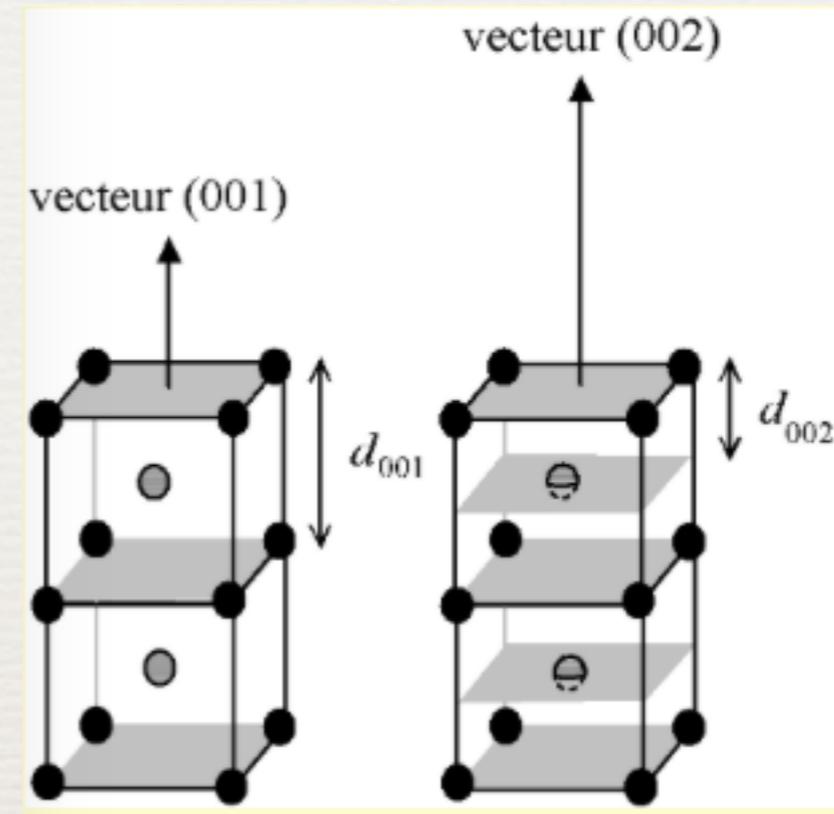
Exemples de plans nodaux dans un réseau triclinique (quelconque)

2/ Indiquer les noms des plans nodaux, dans les cas ci-dessous :



Exemples de plans nodaux dans un réseau cubique

Dans le cas où il y a des noeuds au centre des mailles ou des faces, il peut y avoir des "sous-plans" d'indices supérieurs :



Cas des structures cubiques :

Dans le cas des structures cubiques, on peut appliquer toutes les relations classiques de la géométrie et de la trigonométrie. On peut par exemple calculer aisément la distance inter-réticulaire :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

6) Mode de réseau

▣ Le mode de réseau est le mode de répartition des noeuds dans l'espace.

• Dans le mode **P** ou **mode Primitif**, la maille ne comporte des noeuds qu'à ses 8 sommets, sa **multiplicité $m = 8 \times 1/8 = 1$** .

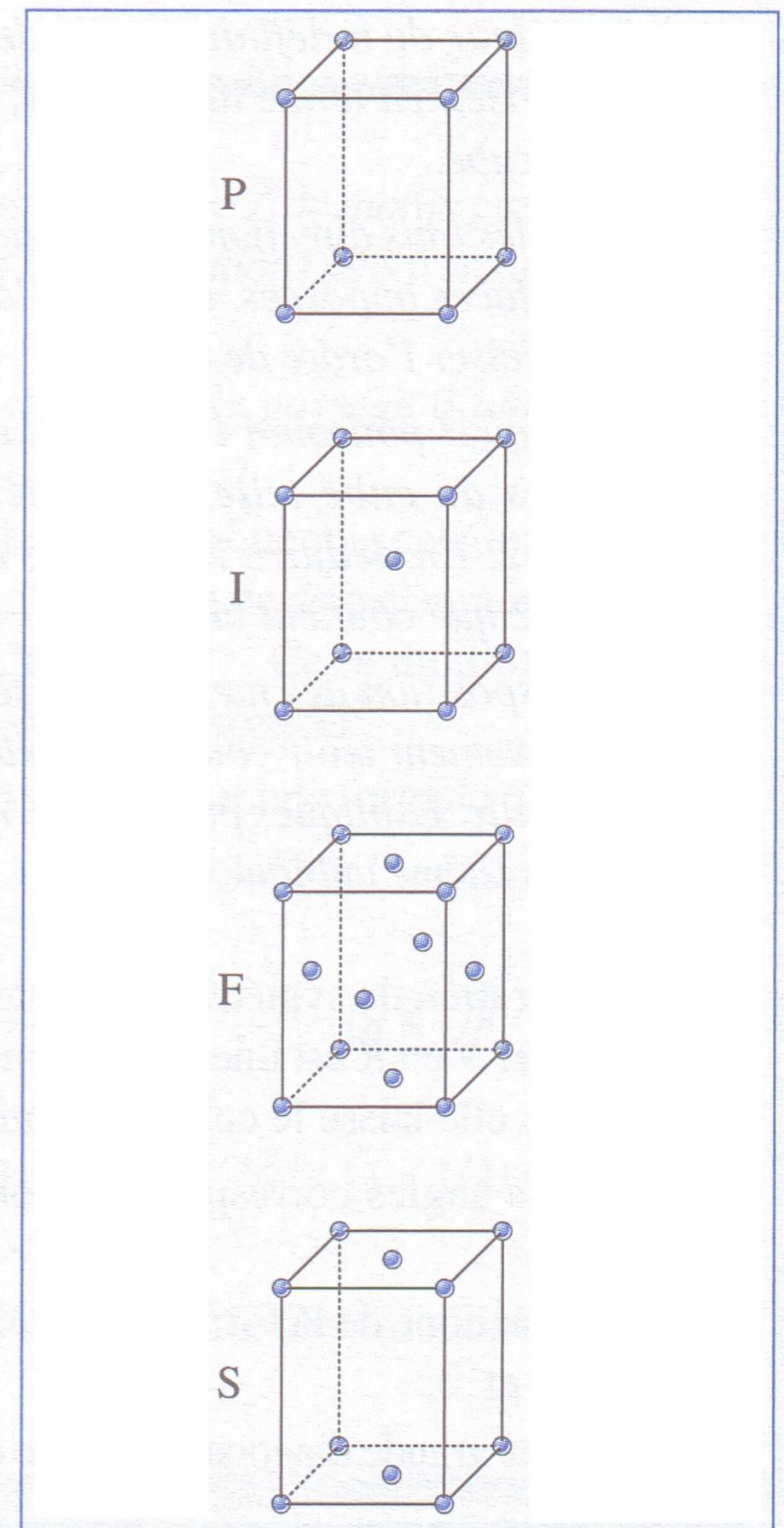
▣ La présence d'un noeud supplémentaire au centre de la maille, en position $(1/2, 1/2, 1/2)$, implique une maille multiple d'ordre 2, **$m = (8 \times 1/8) + (1 \times 1) = 2$** . Le réseau est dit de **mode centré I** (International centered mode).

▣ L'existence de noeuds supplémentaires aux centres de chacune des 6 faces de la maille, en positions équivalentes $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, et $(0, 1/2, 1/2)$ est à l'origine d'une maille multiple d'ordre 4, **$m = (8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4$** .

Le réseau est dit de **mode faces centrées F**.

• Dans certains cas, 2 noeuds supplémentaires peuvent se positionner aux centres de 2 faces // opposées de la maille qui est alors multiple d'ordre 2, **$m = (8 \times 1/8) + (2 \times 1/2) = 2$** .

Ce type de réseau est dit de **mode base centrée S** (Side-face centered mode).



Divers modes de réseau.

7) Position du motif, nombre de motifs Z par maille

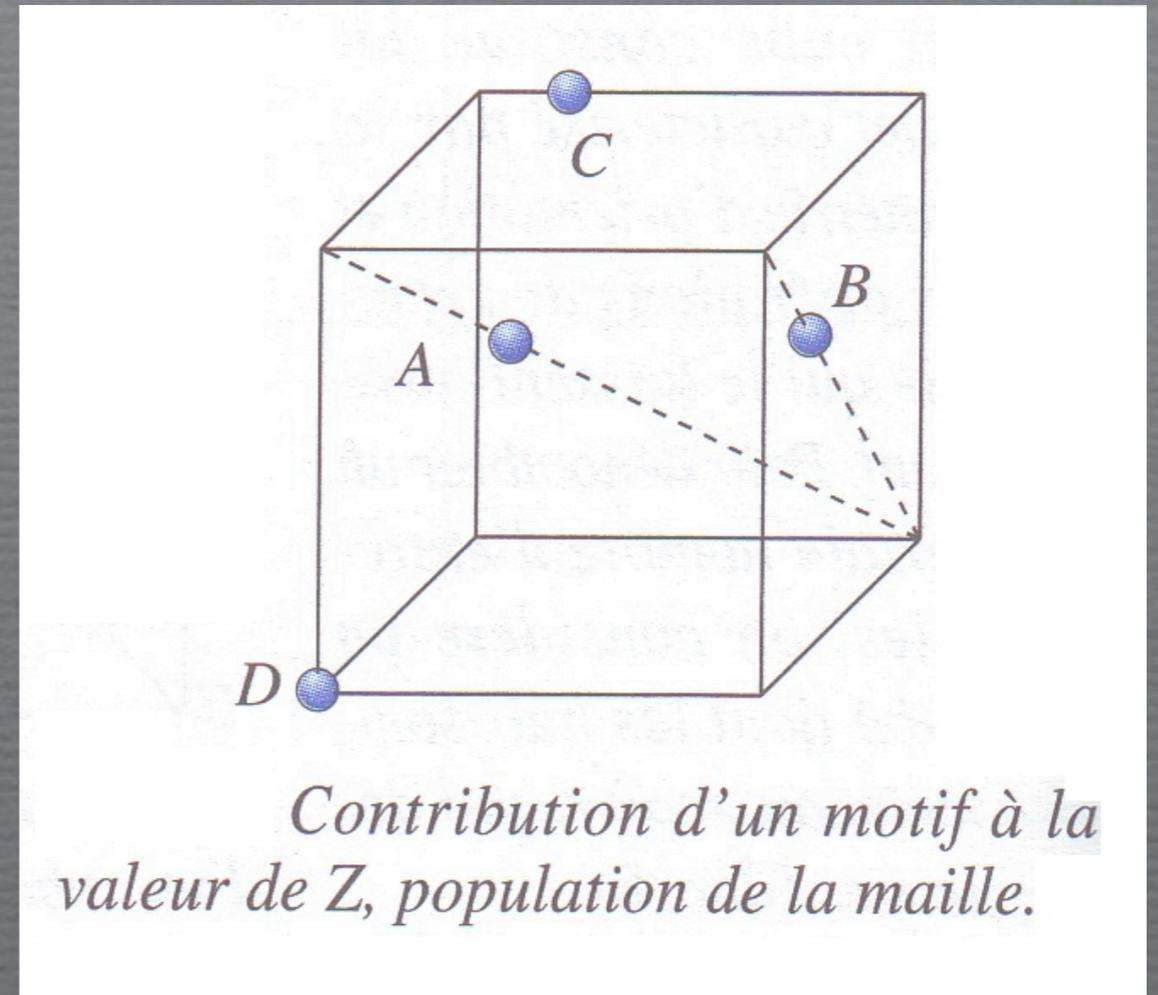
▣ La contribution d'un motif à la valeur de la population Z de la maille dépend de sa position.

1) Si A est au centre du cube, quel est le nombre de motif Z par maille ?

2) Si B est au centre d'une face, quel est le nombre de motif Z par maille ?

3) Si C est au milieu d'une arête, quel est le nombre de motif Z par maille ?

4) Si D est au sommet de la maille, quel est le nombre de motif Z par maille ?



♦ 8) Volume de maille et masse volumique

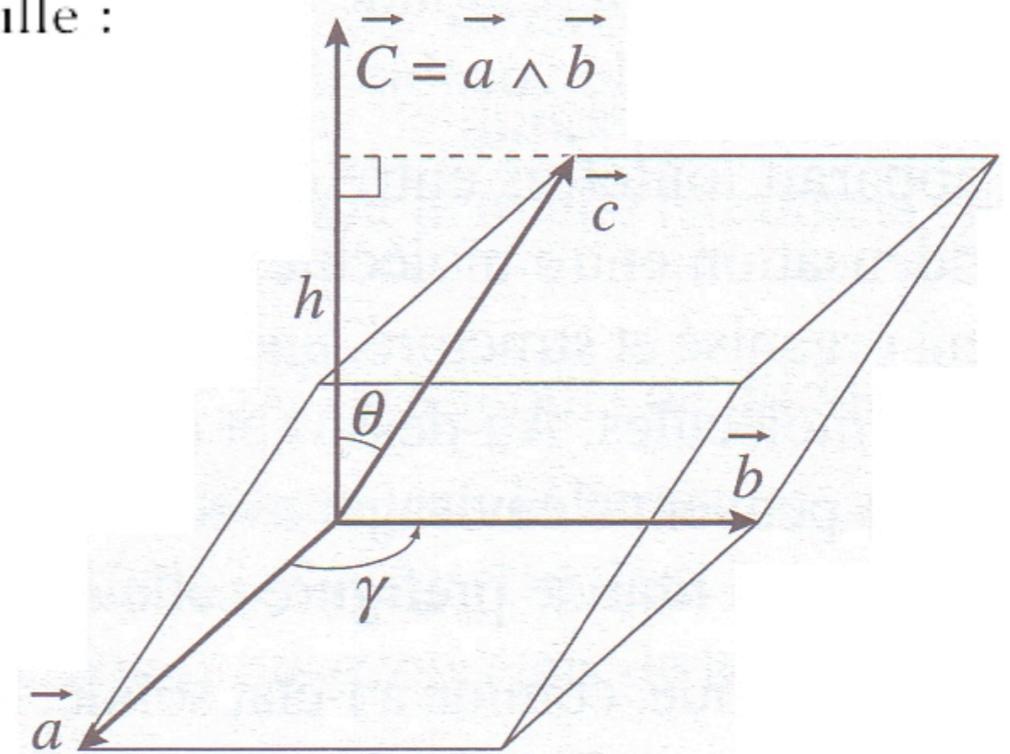
La valeur du produit vectoriel $\vec{C} = \vec{a} \wedge \vec{b}$ est égal à l'aire S du parallélogramme construit sur \vec{a} et \vec{b} .

La projection du vecteur \vec{C} représente la hauteur h du parallélépipède construit sur les 3 vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .

Le produit mixte $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ représente le volume de la maille :

$$V = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$$

1) À partir des définitions du produit vectoriel et du produit scalaire de deux vecteurs, donner une expression générale du volume V en fonction des paramètres de maille a , b , et c et en fonction des angles γ et θ :



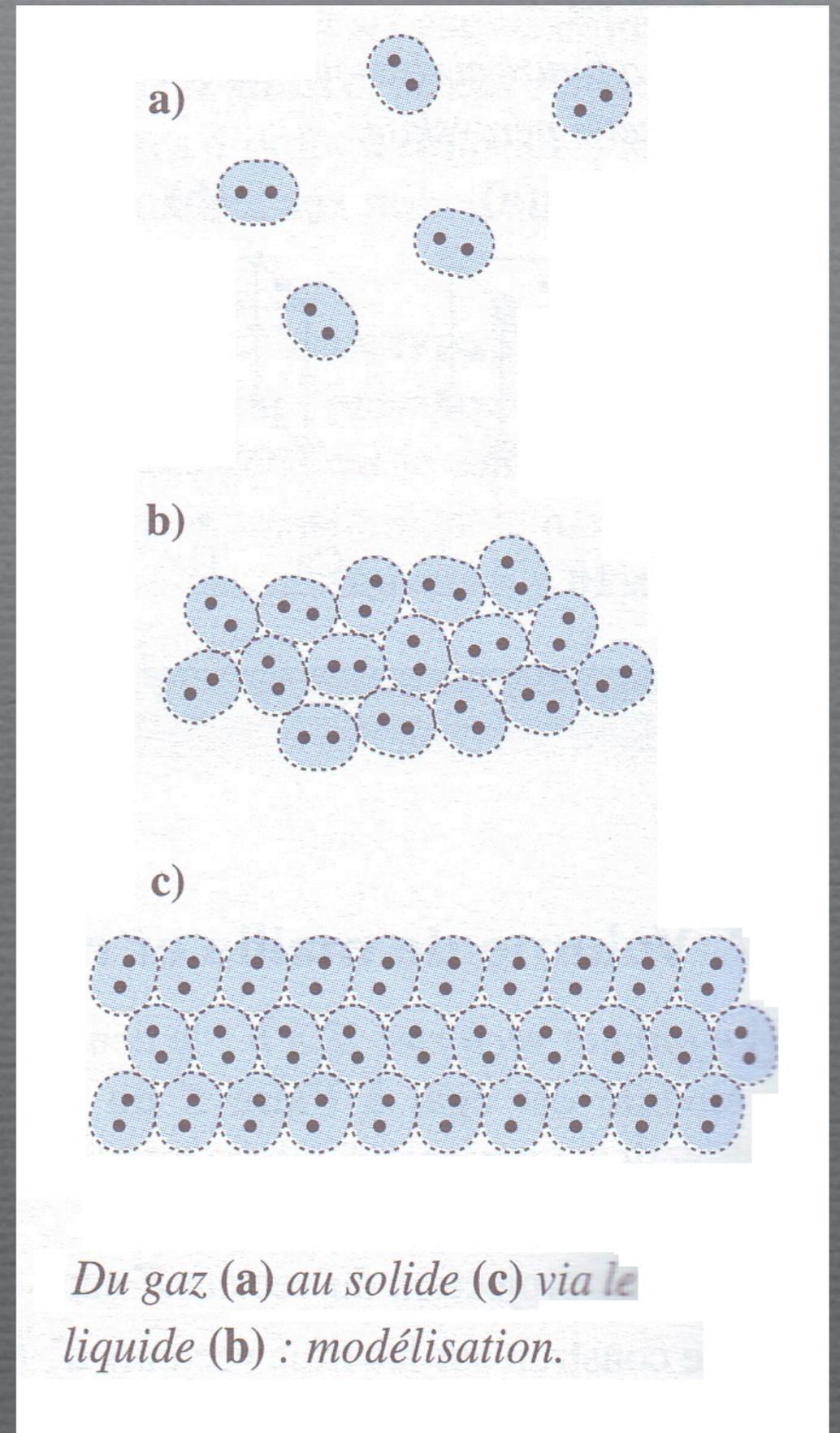
Produit mixte de trois vecteurs.

2) La connaissance du volume de la maille cristalline et de son contenu, permet de déterminer la masse volumique ρ de tout composé. Exprimer ρ en fonction de Z , M , N_A et V :

Document 2 : De l'état gazeux à l'état solide : exemple du diiode I_2

- L'iode existe en tant que molécule diatomique pour les 3 états de la matière.

1) Comment évolue les interactions intermoléculaires lorsque I_2 passe de l'état gazeux à l'état liquide, puis à l'état solide ?



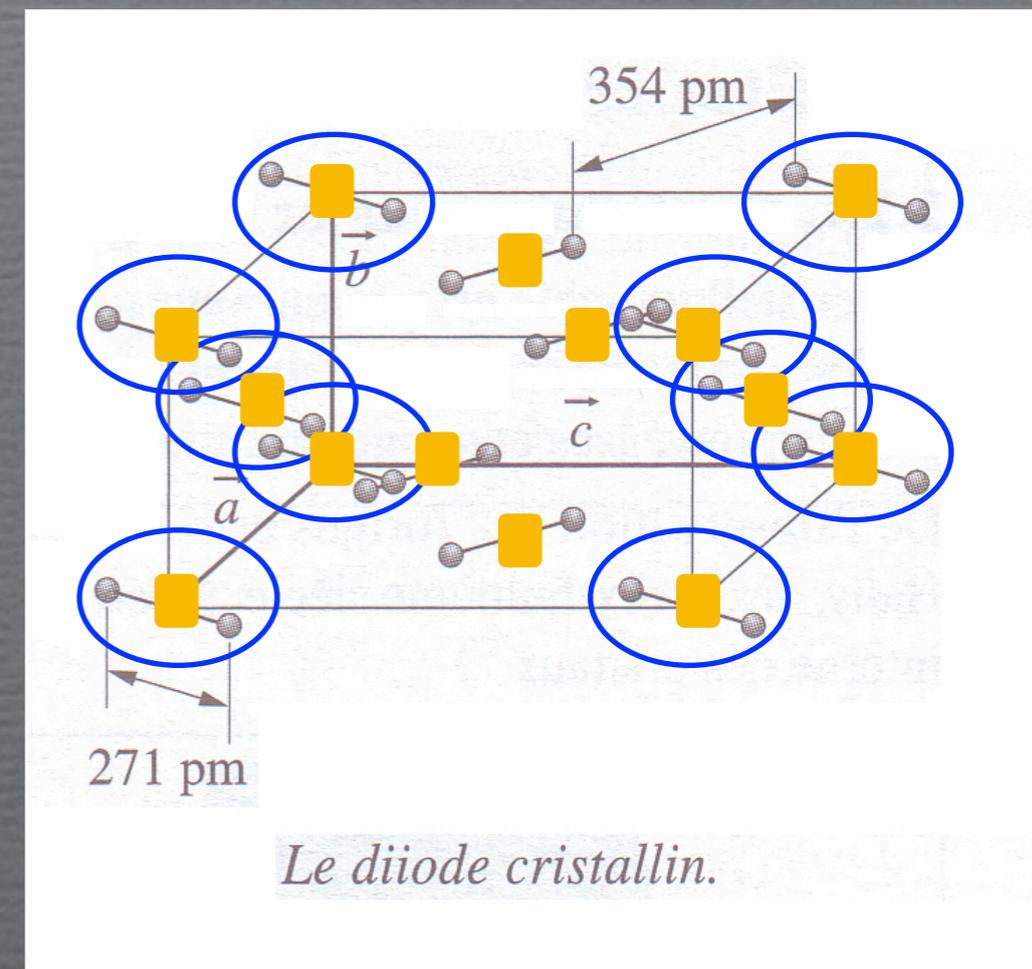
2) Quel est l'état du diiode à température ambiante ?



3) La maille du diiode cristallin est présentée ci-dessous.

Quel est le type de système cristallin ? (cf diapo. 13)

Combien dénombre-t-on de motifs par maille et quel est le mode de réseau ?



4) Si on raisonne sur les centres de gravité des molécules de diiode, quel est alors le mode de réseau ?

♦ Document 3 : État cristallin et état vitreux

♦ 1) L'état solide monocristallin et polycristallin

☛ Un solide cristallin, se présentant sous la forme d'un polyèdre limité par des faces, est appelé un **monocristal**.

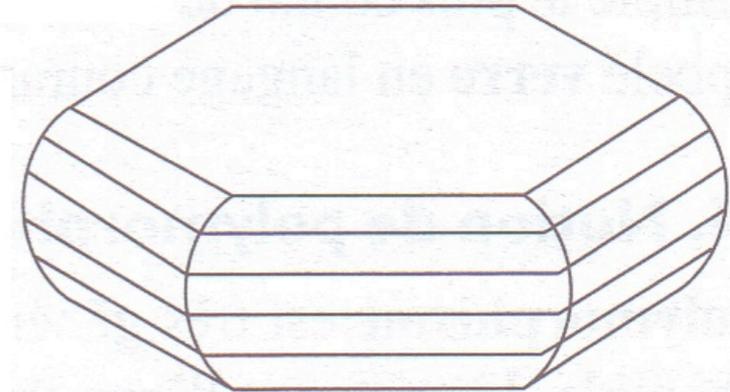
En fonction des conditions d'élaboration d'un cristal, on observe des développements variables des faces. Toutefois, les **angles entre faces ou arêtes sont les mêmes pour tous les cristaux** d'une même espèce chimique.

Un cristal est un solide homogène qui possède des **propriétés scalaires** et des **propriétés vectorielles**.

Les propriétés scalaires sont indépendantes de toute localisation dans le solide et sont représentées par un nombre (ρ , S, H, ...).

Les propriétés vectorielles dépendent de la direction suivant laquelle on les mesure (propriétés élec., méca., magnétique, optique ou thermique).

a)



b)



*Carbone graphite ; a) mono-cristal ;
b) polycristal.*

▣ Une substance est isotrope au regard de toutes propriétés physico-chimiques si la grandeur mesurée est la même dans toutes les directions de l'espace, elle est qualifiée d'anisotrope dans le cas contraire.

▣ Des micro-cristaux peuvent s'associer de manière désordonné pour donner un agrégat ou un cristal de base et ainsi former un bloc polycristallin.

Regarder la vidéo suivante :

http://www.dailymotion.com/video/x1i2rf0_le-cristal-un-solide-a-facettes_tech

1) Indiquer les 4 propriétés des cristaux citées dans la vidéo :

2) Ces propriétés sont-elles scalaires ou vectorielles ?

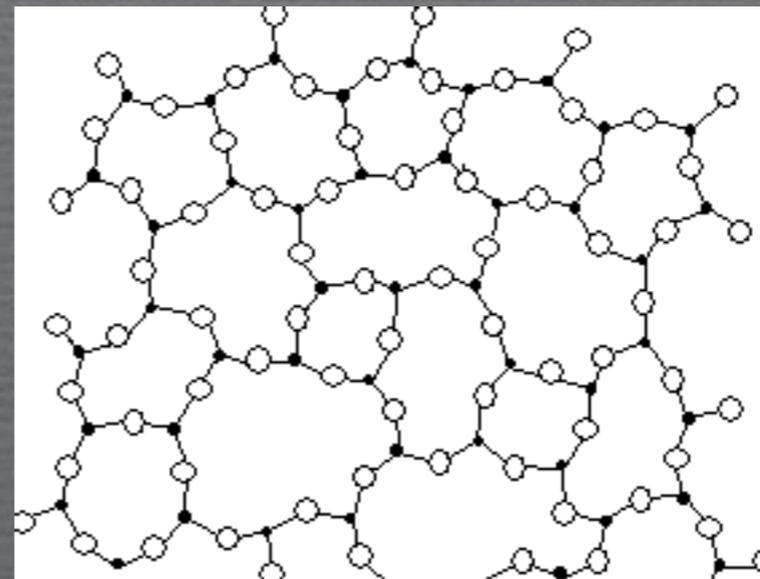
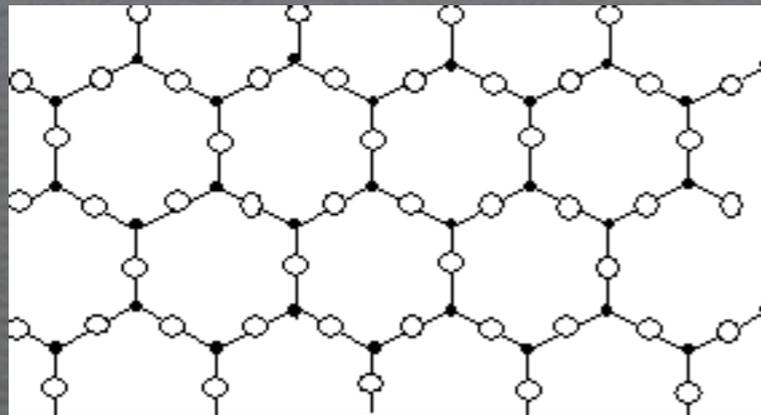
3) Que dire de la calcite ?

2) État amorphe ou vitreux

▣ La distinction entre état amorphe et état cristallin de la matière ne peut se faire qu'au travers d'une analyse structurale allant de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique, de l'ordre atomique ou moléculaire local à un **ordre infiniment étendu (état cristallin)** ou à un **désordre à longue distance (état amorphe)**.

L'exemple le plus connu de cet état de la matière est le **verre**.

Indiquer ci-dessous la structure de la **silice** (SiO_2) cristalline (sous sa forme **crystalobalite**) et celle de la silice vitreuse :



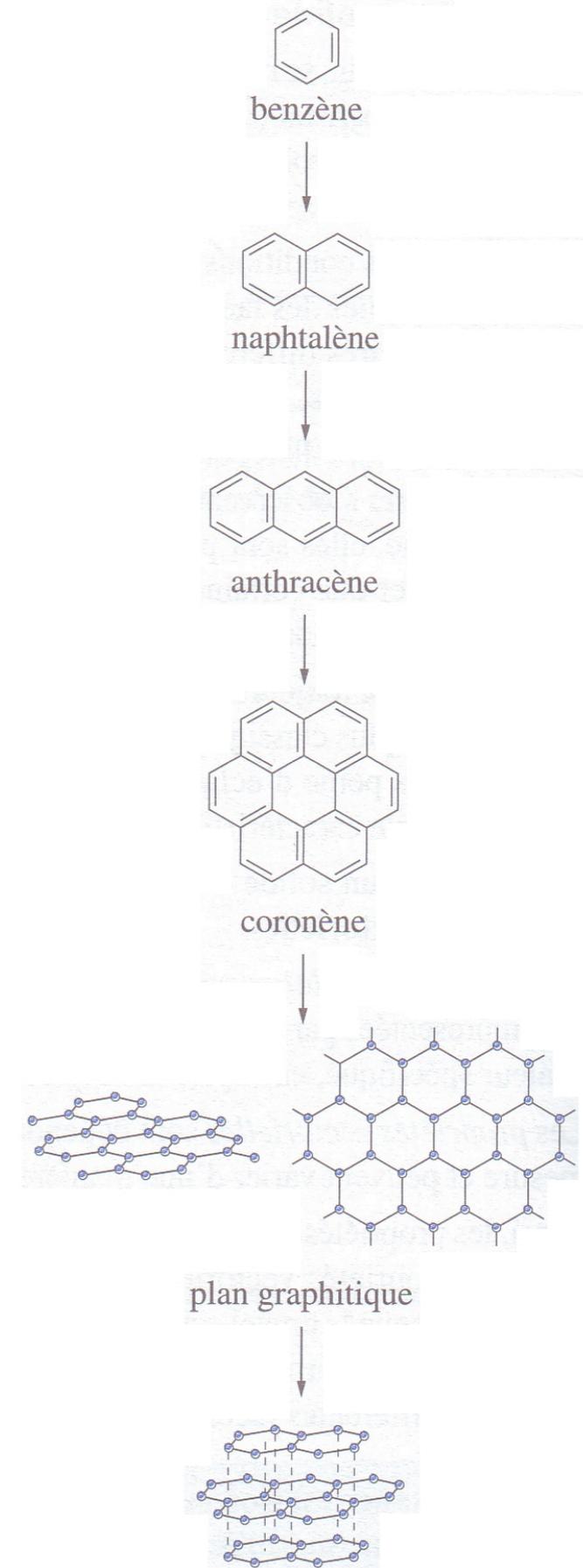
3) Notion de polymorphisme

Le **polymorphisme** est la faculté que possède une substance de cristalliser dans des structures différentes selon les conditions ambiantes.

L'existence d'une **variété allotropique** au regard d'une autre dépend de multiple facteurs (T, p, nature du solvant de cristallisation ...).

Le document ci-contre montre comment il est possible d'obtenir la structure des plans graphitiques à partir du benzène. On obtient des plans parfaitement ordonnés.

Dans les graphites amorphes, ces empilements ne sont que partiels et donnent naissance à des blocs de feuillets \pm désordonnés entre eux, à l'origine de structures telles que les nanotubes.



De la molécule de benzène au graphite.

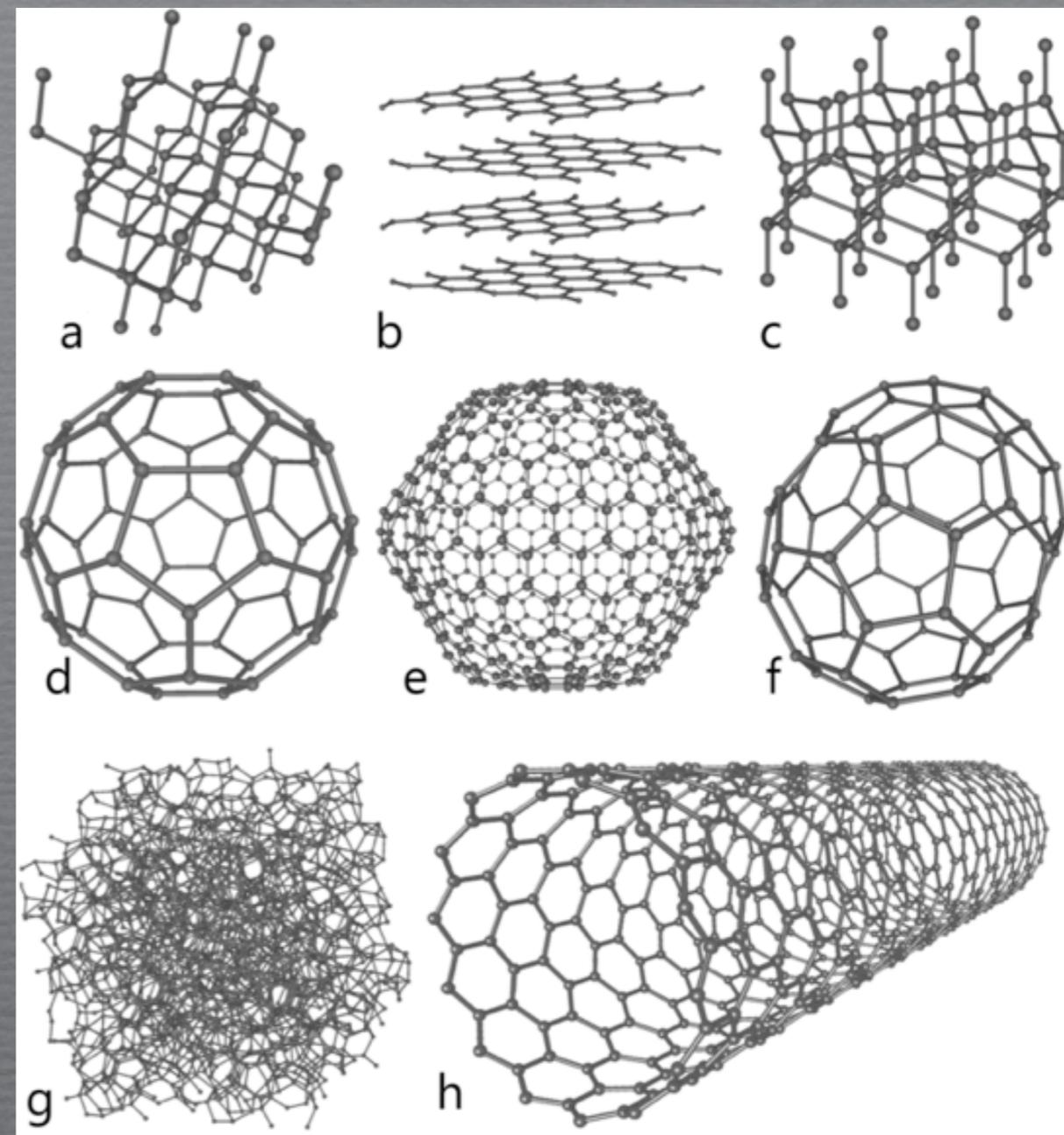
Le carbone existe sous forme de plusieurs variétés cristallines : le C diamant, le C graphite et le C moléculaire C_{60} (fullerène).

Au côté du graphite cristallin, il existe des graphites amorphes : noir de C, suie ...

Voici nom des formes allotropiques présentées ci-contre :

Huit formes allotropiques du carbone.

a) **diamant**, b) **graphite**, c) **lonsdaléite**,
d) **C_{60}** e) **C_{540}** f) **C_{70}** g) **carbone amorphe** h) **nanotube**.



4) Cristal parfait, cristal réel

Le cristal parfait n'existe pas ; c'est un modèle idéal.

Cristal parfait et **état amorphe complet** constituent 2 limites du niveau d'organisation de la matière à l'état solide.

Dans la pratique, un cristal sera considéré comme parfait, si l'ordre atomique est respecté sur une cinquantaine de distances interatomiques, soit sur une distance d'au moins 5 nm.