



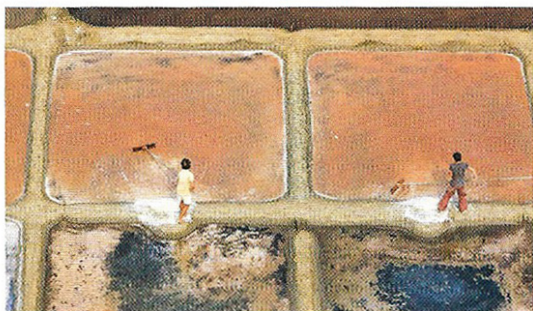
THÈME 1 : UNE LONGUE HISTOIRE DE LA MATIÈRE

CH 2 : DES ÉDIFICES ORDONNÉS : LES CRISTAUX

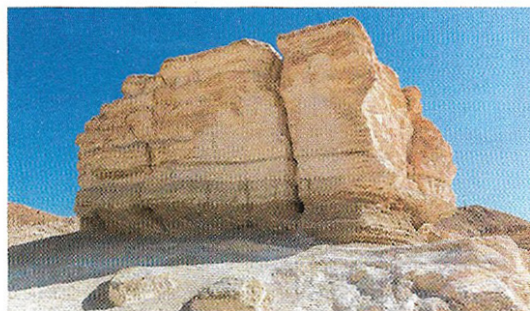
Activité 1 : La structure cristalline du chlorure de sodium

Le sel raffiné, composé principalement de chlorure de sodium de formule chimique NaCl , est un condiment très utilisé en cuisine. Comme la plupart des cristaux, il présente une géométrie particulière.

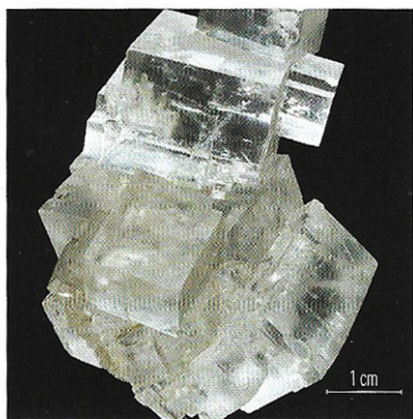
Comment les ions Na^+ et Cl^- sont-ils assemblés pour donner au sel sa structure cristalline ?



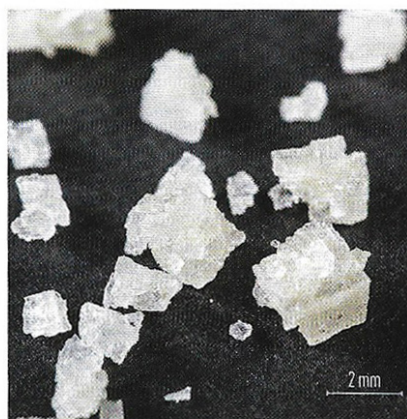
▲ Chlorure de sodium issu de l'évaporation de l'eau de mer dans un marais salant



▲ Le mont Sodom, en Israël, est une chaîne montagneuse constituée de sel (halite)



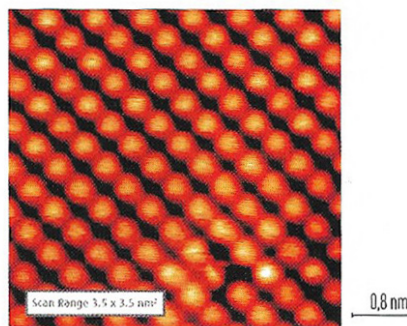
▲ **Cristal** de NaCl (halite) vu à l'oeil nu



▲ Cristaux millimétriques de sel de marais salants vus à la loupe



▲ Cristaux de sel observés au microscope électronique à balayage



▲ Cristal de NaCl observé au microscope à force atomique. Seuls les ions chlorure apparaissent : les ions sodium, deux fois plus petits, n'interagissent pas avec le capteur du microscope

Voyage à l'intérieur d'un cristal

Histoire des sciences

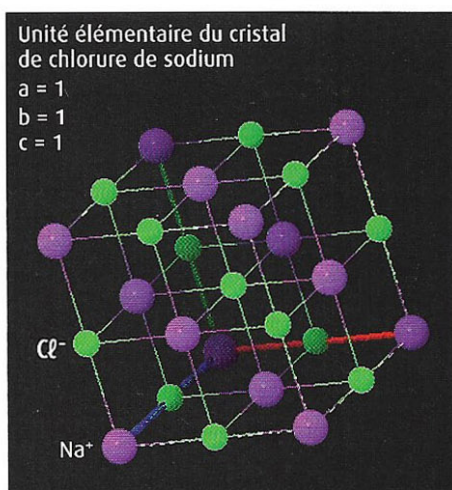


L'abbé René Just Haüy (1743-1822) est un minéralogiste français, fondateur de la cristallographie géométrique. La cristallographie a pour objet de décrire la position des entités chimiques (atomes, ions, molécules) constituant un cristal. L'abbé Haüy propose comme hypothèse que la forme d'un cristal résulte de l'arrangement de briques de matière élémentaires qu'il nomme « molécules constituantes ».

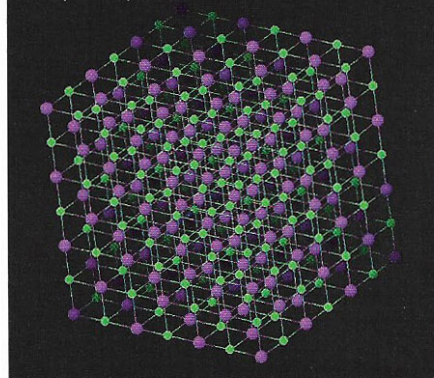
Il affirma également que la forme du cristal à l'œil nu est la même que celle des « molécules constituantes ».

DOC 2 L'abbé René Just Haüy et la notion de molécules constituantes.

DOC 3 Représentations 3D du chlorure de sodium à l'échelle microscopique.



Structure microscopique du cristal de chlorure de sodium
 $a = 3, b = 3, c = 3$



DOC 4 Gabriel Delafosse et la notion de maille.

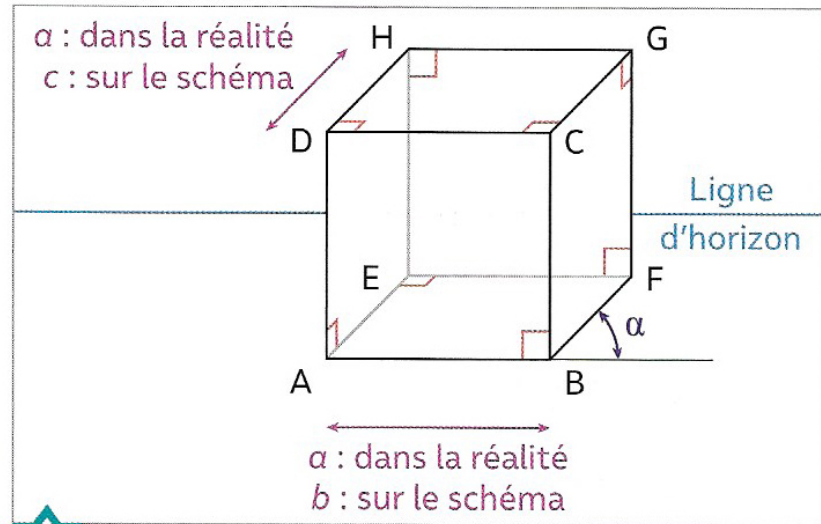
Histoire des sciences



Gabriel Delafosse, né en 1796 et mort en 1878, est le dernier élève de l'abbé Haüy. En 1840, il affine la notion de « molécules constituantes » proposée par son professeur. 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. L'ordre de grandeur de la maille étant le nanomètre (10^{-9} m), on a environ 10^{21} mailles dans un cristal d'un centimètre (10^{-2} m).

Doc 5 Mode d'emploi du logiciel MinUSc.

Quand vous tapez [minusc](#) dans le moteur de recherche google par exemple, cliquez sur MinUSc – Visualisation des minéraux. Vous cliquez sur l'icône **fichier** en haut à droite et cherchez les minéraux demandés dans la liste proposée. Quand vous maintenez un clic gauche sur l'écran central et que vous déplacez la souris, vous pouvez visualiser la structure du minéral en 3D. Vous pouvez zoomer plus ou moins avec la molette de la souris.



La perspective cavalière permet de représenter en deux dimensions un solide à trois dimensions

Afin de dessiner un cube, outre l'échelle du dessin (le nombre b/a), deux paramètres peuvent être choisis par le dessinateur:

- le coefficient de fuite k tel que: $c = k \times b$;
- l'angle de fuite α .

Questions :

1. Indiquer quelle forme géométrique simple se retrouve dans le cristal de chlorure de sodium de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique (documents 1, 3 et logiciel MinUSc).
2. Expliquer en quoi les propositions de Haüy permettent d'interpréter la géométrie d'un cristal (documents 2, 4 et logiciel MinUSc).
3. Indiquer quelles positions les ions chlorure et sodium occupent dans la maille élémentaire du cristal de chlorure de sodium (« mode formule » pour le fichier Halite du logiciel MinUSc).
4. Un ion situé sur un sommet d'une maille cubique appartient à 8 mailles adjacentes. Il ne compte ainsi que pour $1/8$. De même, un ion situé sur une arête compte pour $1/4$ et un ion situé au centre d'une face pour $1/2$. Déterminer le nombre d'ions chlorure et d'ion sodium dans une maille élémentaire à l'aide du mode formule du logiciel MinUSc. Vérifier que leurs proportions sont conformes à la formule chimique du chlorure de sodium.
5. Réaliser un schéma de la maille élémentaire de chlorure de sodium d'arête $a = 0,56 \text{ nm}$, en perspective cavalière à l'échelle 1×10^8 en utilisant un angle de fuite de 60° et un coefficient de fuite $k = 0,4$ (document 6).
6. Justifier que les cristaux sont des édifices ordonnés.



THÈME 1 : UNE LONGUE HISTOIRE DE LA MATIÈRE

CH 2 : DES ÉDIFICES ORDONNÉS : LES CRISTAUX

Activité 2 : La diversité des cristaux

Un cristal résulte de l'arrangement régulier, dans l'espace, des entités microscopiques (atomes, ions et molécules) qui le constituent. La nature et l'organisation de ces entités étant très diverses, il existe une multitude de cristaux différents.

Quelles sont les informations à l'échelle microscopique nécessaires pour définir un cristal ?

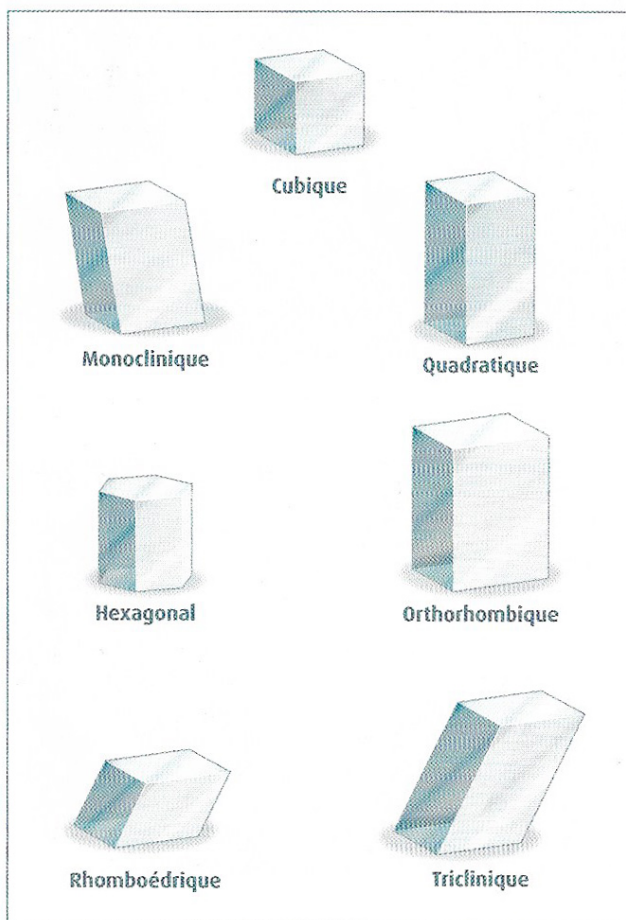
La diversité des mailles

Histoire des sciences

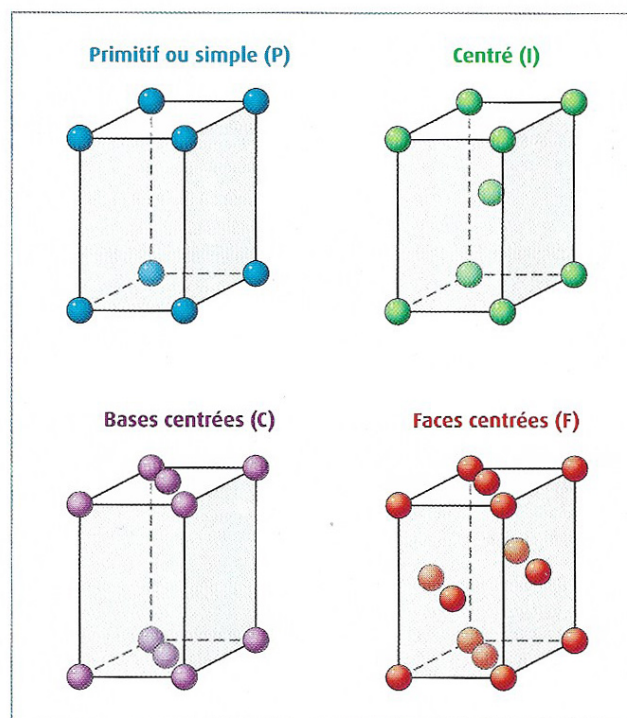


Gabriel Delafosse, né en 1796 et mort en 1878, est le dernier élève de l'abbé Haüy. En 1840, il affine la notion de « molécules constituantes » proposée par son professeur. Il explique que l'élément de base d'un cristal n'est pas une brique de matière, mais un volume contenant des atomes qu'il appelle « maille ». Les cristaux, aussi appelés réseaux cristallins, sont formés par la répétition périodique d'une maille dans l'espace. L'ordre de grandeur de la maille étant le nanomètre (10^{-9} m), on a environ 10^{21} mailles dans un cristal d'un centimètre (10^{-2} m).

DOC 1 Gabriel Delafosse et la notion de maille.

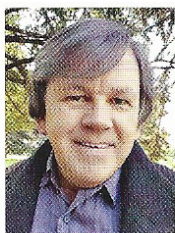


DOC 2 Les sept systèmes cristallins. Il existe sept systèmes cristallins correspondant aux sept formes de mailles possibles. Tout cristal peut être construit grâce à l'un de ces systèmes.



DOC 3 Les quatre types de réseaux. Il existe quatre façons de remplir les sept systèmes cristallins, schématisées ici sur la maille orthorhombique en perspective cavalière. Les boules de couleur représentent les nœuds du réseau, points autour desquels le cristal se construit, et sur chaque nœud est centré un motif. Le motif est la plus petite entité chimique du cristal qui se reproduit périodiquement dans l'espace, et peut donc être un atome, une molécule ou un groupement d'ions. En fonction de la géométrie du motif, il n'y a pas forcément d'atome placé exactement sur le nœud.

Le remplissage des mailles



Interview de Bertrand Toudic,
directeur de recherche CNRS
à l'Institut de Physique de Rennes

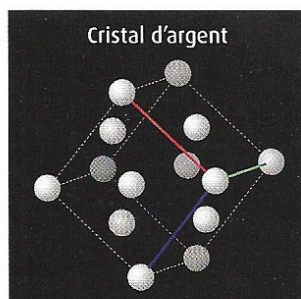
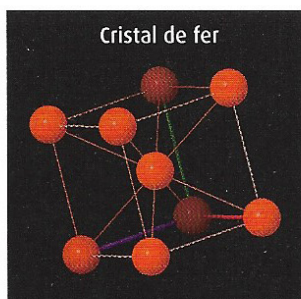
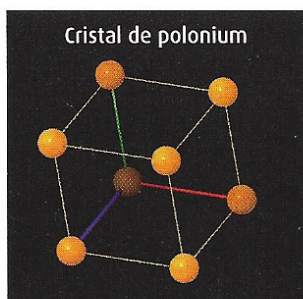
Pour déterminer la structure d'un cristal, il faut commencer par fabriquer un monocristal. Si certains, comme le sel, sont faciles à obtenir, d'autres nécessitent des conditions très particulières qui rendent cette étape compliquée. L'étude de l'arrangement des atomes dans le matériau se fait ensuite par diffraction de rayons X. L'exposition d'un monocristal à des rayons X donne une image constituée de taches de diffraction très fines et parfaitement organisées. La symétrie du cristal étant conservée dans cette image de diffraction, l'analyse de la disposition

de ces taches permet de connaître la forme de la maille du cristal, autrement dit de déterminer son système cristallin. Par ailleurs, chaque atome a une carte d'identité : son nombre d'électrons, qui détermine sa capacité de diffraction des rayons X. L'intensité des taches lumineuses du cliché de diffraction permet donc de connaître la nature et la position des atomes à l'intérieur de la maille. Plus le nombre d'atomes augmente et plus cette deuxième étape est ardue, voire impossible. Ainsi, l'arrangement de cristaux de grosses protéines, contenant jusqu'à des dizaines de milliers d'atomes dans une maille, reste un vaste sujet de recherche à l'heure actuelle.

Cliché de diffraction
du cristal de sel

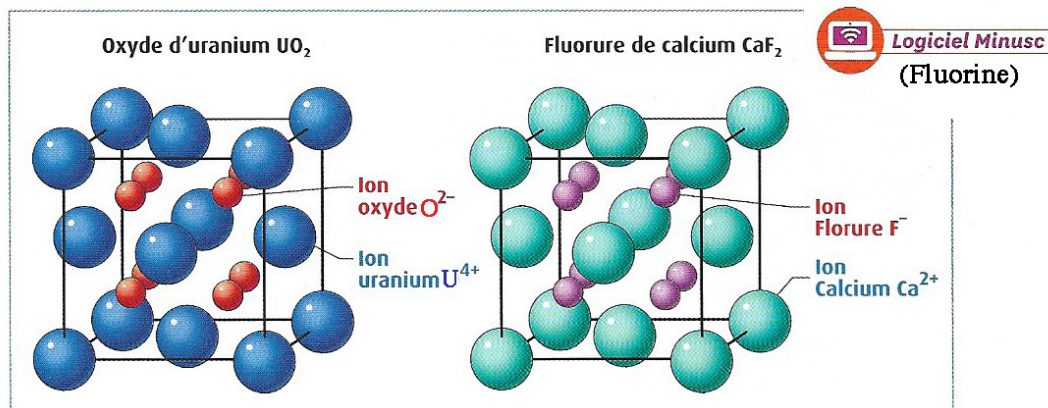


DOC 4 Détermination de la structure d'un cristal.



DOC 5 Représentations 3D des trois types de réseaux cubiques. Le remplissage bases centrées n'existe pas pour la maille cubique.

DOC 6 Représentations 3D de deux cristaux de même structure. L'oxyde d'uranium, utilisé comme combustible dans les centrales nucléaires, et le fluorure de calcium, employé dans la prévention des caries, n'ont pas la même formule chimique mais cristallisent selon la même structure. Des ions positifs forment un réseau cubique faces centrées et des ions négatifs sont présents à l'intérieur de la maille.



ACTIVITÉ GUIDÉE

1. Expliquez, à l'aide du concept introduit par Gabriel Delafosse, la diversité des formes des cristaux (DOCS 1 ET 2).
2. Dessinez un réseau cubique simple et un réseau cubique faces centrées en perspective cavalière (DOC. 3).
3. Déterminez les points communs et différences géométriques entre les cristaux de polonium, de fer et d'argent (DOCS 3 ET 5).
4. Déterminez les points communs et les différences entre le cristal d'oxyde d'uranium et le cristal de fluorure de calcium (DOC. 6).
5. Récapitulez les trois paramètres qui permettent de définir un cristal.
6. Expliquez la technique qui permet de décrire la structure d'un cristal (DOC. 4).



THÈME 1 : UNE LONGUE HISTOIRE DE LA MATIÈRE

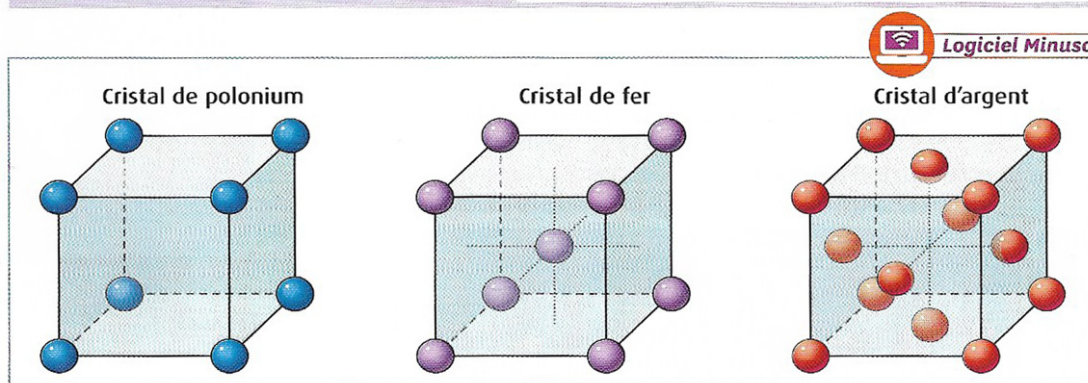
CH 2 : DES ÉDIFICES ORDONNÉS : LES CRISTAUX

Activité 3 : Les propriétés des cristaux

La connaissance de la forme géométrique de la maille, de la nature et de la position dans cette maille des entités chimiques, permet de décrire complètement un cristal. L'utilisation de ces informations permet également de déterminer certaines de ses propriétés.

Comment déterminer les propriétés macroscopiques d'un cristal grâce à une approche géométrique ?

Calcul de la multiplicité



DOC 1 Trois exemples de réseaux cubiques monoatomiques. Le motif du cristal de polonium est un atome de polonium et tous les nœuds du réseau sont occupés par un atome. Il en est de même pour les cristaux de fer et d'argent avec leurs atomes respectifs.

Tableau de contribution d'un atome à la maille en fonction de sa position		
Place d'un atome dans la maille	Nombre de mailles qui se partagent l'atome	Contribution de l'atome à la maille
Centre		1
Face		$\frac{1}{2}$
Arête		$\frac{1}{4}$
Sommet		$\frac{1}{8}$

La multiplicité Z d'une maille est égale au nombre total d'atomes par maille. Une maille est dite primitive si $Z=1$. Sinon elle est dite multiple.

Exemple de calcul pour le fer :

Dans le cas du cristal de fer, un atome au sommet de la maille est partagé entre 8 mailles. Sa contribution à la maille est donc de $\frac{1}{8}$ d'atome. Or, dans une maille, il y a des atomes aux 8 sommets donc leur contribution totale est de $8 \times \frac{1}{8} = 1$. L'atome au centre de la maille n'est partagé avec aucune autre maille et a donc une contribution de 1. La multiplicité étant égale à la somme des contributions des atomes, on obtient donc :

$$Z = (8 \times \frac{1}{8}) + (1 \times 1) = 2.$$

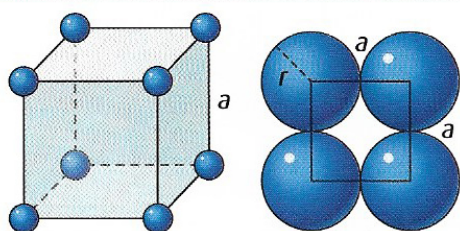
La multiplicité du cristal de fer vaut 2.

Contribution des atomes de fer à la maille

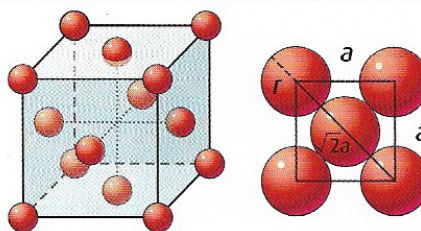
Représentation de la maille de fer remplie d'atomes.

DOC 2 Définition de la multiplicité.

Calcul de la masse volumique et de la compacité



Cristal de polonium : $a = 2r$



Cristal d'argent : $a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$

DOC 3 Longueur des arêtes des mailles pour les cristaux de polonium et d'argent. En considérant que les atomes ont une forme sphérique et sont tangents, on peut exprimer la longueur a d'une arête d'une maille en fonction du rayon r des atomes.

MASSE VOLUMIQUE

La masse volumique ρ d'un cristal s'exprime en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}}$$

La maille étant cubique, $V_{\text{maille}} = a^3$

Avec a = longueur de l'arête de la maille en cm

Par ailleurs, $m_{\text{maille}} = Z \times m_{\text{atome}} = Z \times \frac{M_{\text{atome}}}{N}$

Avec : N = Nombre d'Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

M_{atome} = masse molaire de l'atome en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Donc :

$$\rho = \frac{Z \times \frac{M_{\text{atome}}}{N}}{a^3}$$

COMPACTITÉ

La compacité C mesure l'occupation du volume de la maille par les atomes. C'est un nombre sans dimension, compris entre 0 et 1.

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

Les atomes étant sphériques, $V_{\text{atome}} = \frac{4}{3} \pi r^3$

Avec r = rayon d'un atome en cm

Donc :

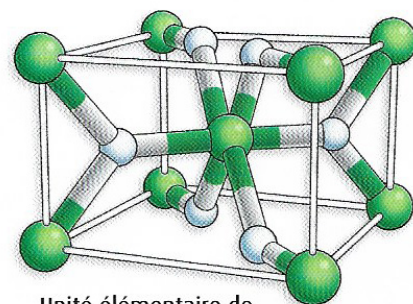
$$C = \frac{Z \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

DOC 4 Calcul de la masse volumique d'un cristal cubique monoatomique.

DOC 5 Calcul de la compacité d'un cristal cubique monoatomique.

L'hydrogène est utilisé en grandes quantités dans certains procédés industriels, et commence à être employé comme carburant pour les véhicules. Le stockage sous forme gazeuse ou liquide présente des risques puisqu'une fuite peut entraîner une explosion. C'est pourquoi une méthode de stockage solide a été mise au point, en hébergeant l'hydrogène dans des

métaux comme le magnésium. Une solution plus sûre et qui permet de stocker plus d'hydrogène par mètre cube. Le magnésium est d'abord broyé en une fine poudre afin d'obtenir de petits cristaux, puis l'hydrogène gazeux et envoyé sur ces cristaux qui « absorbent » les atomes d'hydrogène pour former un hydru de magnésium (MgH_2).



Unité élémentaire de l'hydru de magnésium

DOC 6 Stocker de l'hydrogène dans des cristaux.

Questions :

1. Calculez la multiplicité de la maille du cristal de polonium (DOCS 1 ET 2).
2. Sachant que $M_{\text{polonium}} = 209 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $r_{\text{polonium}} = 0,168 \text{ nm}$, calculez la masse volumique du polonium (DOCS 3 ET 4).
3. Calculez la compacité de la maille de polonium (DOC. 5).
4. Reprenez les questions 1 à 3 pour le cristal d'argent, sachant que $M_{\text{argent}} = 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $r_{\text{argent}} = 0,145 \text{ nm}$.
5. Vérifiez vos calculs à l'aide du logiciel Minusc (mode formule).
6. Donnez un exemple d'utilisation par les humains du vide dans les cristaux (DOC. 6).



THÈME 1 : UNE LONGUE HISTOIRE DE LA MATIÈRE

CH 2 : DES ÉDIFICES ORDONNÉS : LES CRISTAUX

SYNTHÈSE

1. Les cristaux, des solides organisés > UNITÉS 1 ET 2

- Les **cristaux** sont caractérisés par la répétition régulière dans l'espace d'entités chimiques (atomes, ions ou molécules).
- Un cristal est caractérisé par la répétition périodique d'une **maille** élémentaire. Le **système cristallin** est défini par la forme géométrique de la maille. On distingue 7 types de maille.
- On définit la **multiplicité** Z d'une maille comme le nombre d'atomes contenus dans une maille élémentaire.

2. Quelques propriétés des cristaux > UNITÉ 3

- La **compacité** C mesure l'occupation du volume de la maille par les atomes. C'est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1: $C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}}$
- La **masse volumique** ρ d'un cristal exprime le rapport entre la masse d'un cristal et son volume, exprimé en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.
- Pour un cristal de maille cubique:

$$C = \frac{Z \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

avec:
 r rayon de l'atome ou de l'ion; a longueur de l'arête de la maille cubique;
 r et a dans la même unité.

$$\rho = \frac{Z \times \frac{M_{\text{atome}}}{N}}{a^3}$$

avec: Z multiplicité de la maille;
 M masse molaire du composé ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$);
 $N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
 a longueur de l'arête de la maille cubique (cm);
 ρ masse volumique ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

3. Les cristaux dans les roches > UNITÉ 4

- Un composé de formule chimique donnée peut cristalliser sous différents types de structures selon les conditions de cristallisation (pression, température, etc.). Ainsi un minéral se caractérise par sa composition chimique et son organisation cristalline.
- Une roche est formée de l'association de cristaux d'un même **minéral** ou de minéraux différents.
- Dans un basalte (roche volcanique), les minéraux sont entourés par un **verre**, dans lequel les entités chimiques ne présentent pas d'arrangement géométrique régulier et répété: c'est un solide amorphe. La présence de verre résulte d'une solidification très rapide de la lave.

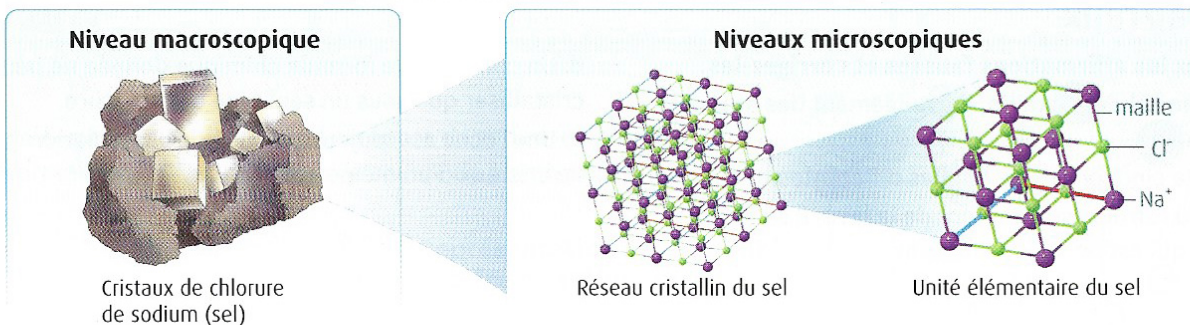
4. Les cristaux dans le vivant > UNITÉ 5

- Les êtres vivants peuvent posséder des structures cristallines qui jouent des rôles variés. Par exemple, des cristaux sont responsables de propriétés mécaniques des coquilles de mollusques ou des os des vertébrés. Quant aux cristaux présents dans certaines cellules végétales, ils sont toxiques pour les herbivores.

Les mots-clés du chapitre

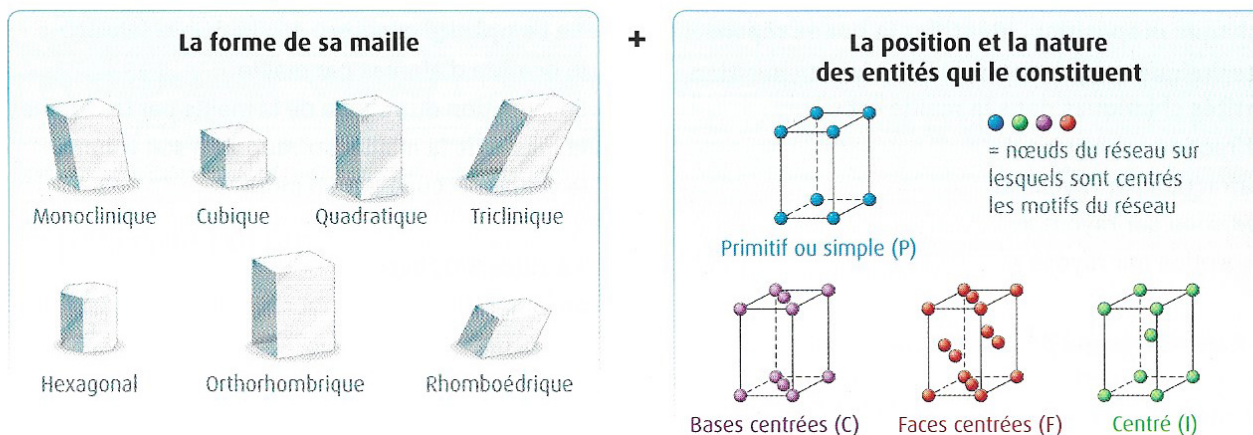
Compacité • Cristal • Maille • Masse volumique • Minéral • Multiplicité • Système cristallin • Verre

L'organisation du cristal de sel



La définition d'un cristal

Un cristal est défini par :



Cristaux et verre

