

## TD 1 : Histoire de la cristallographie et découverte de la notion de maille

On se propose ici de retracer l'histoire de la découverte des cristaux et de leur structure. Pour se faire, chaque groupe présentera à la classe une partie après avoir étudié les documents proposés.

### I – Histoire de la cristallographie

#### 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 4 L'abbé René Just Haüy et la notion de molécules constituantes.

#### 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.

Résumer ces textes pour faire ressortir l'évolution des connaissances sur le cristal et sa structure.

### II – La structure des cristaux

#### 1 – Sel et neige

- Décrivez la géométrie des cristaux de sel obtenus sur le fil de laine.
- Comparez les formes macroscopiques (halite et trémies) et microscopiques du cristal de sel.
- Faites de même avec la forme des flocons de neige et la structure microscopique de la glace.

## Découverte des cristaux de sel

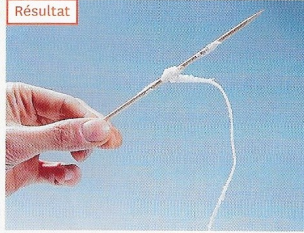
### EXPÉRIMENTATION

- Faites chauffer 200 mL d'eau et dissolvez-y 30 grammes de sel. Versez le mélange dans un verre.
- À un cure-dent, attachez l'une des extrémités d'un fil de laine, puis placez-le en travers du verre de sorte que le fil pende dans l'eau salée.
- Laissez sécher quelques jours et observez.

#### Dispositif



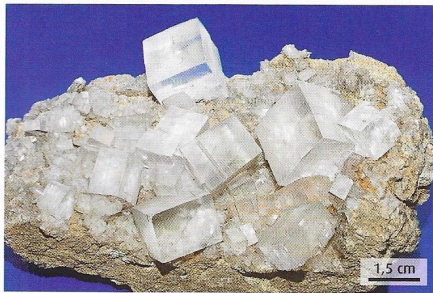
#### Résultat



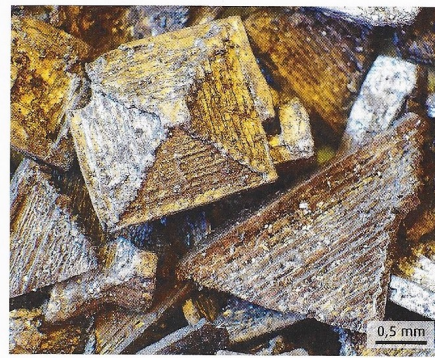
#### Résultat vu au microscope



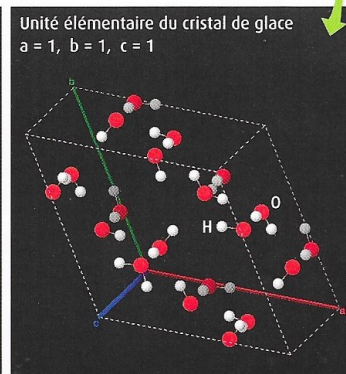
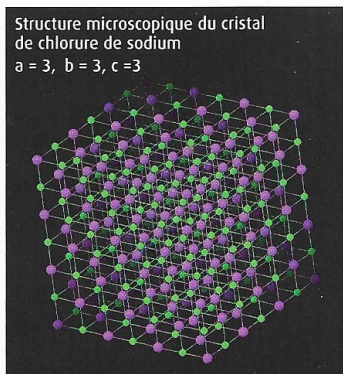
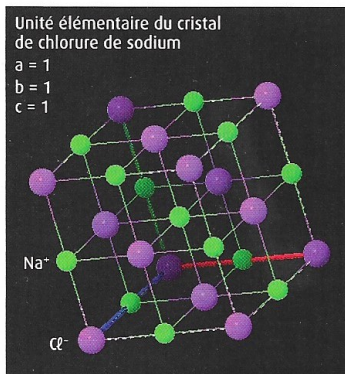
**DOC 1** Fabriquer des cristaux de sel.



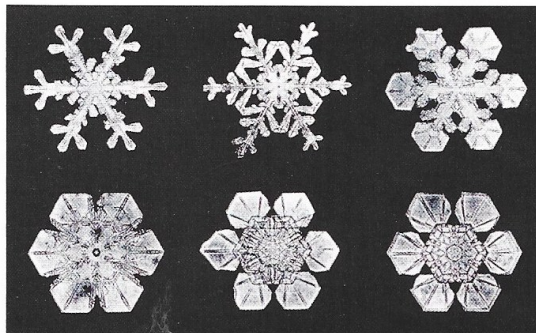
**DOC 2** Cristaux de halite. Le sel, ou chlorure de sodium solide, est constitué d'ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) et sodium ( $\text{Na}^+$ ). La halite (du grec *hals*, «sel», et *lithos*, «pierre») désigne le sel gemme. Les gisements de halite se trouvent dans des grottes et proviennent de l'évaporation de mers ou de lacs salés lors de périodes géologiques chaudes.



**DOC 3** Trémies de sel vues au microscope. Les trémies de sel se forment par évaporation à la surface d'une flaque d'eau de mer.



Représentation 3D du chlorure de sodium et de la glace à l'échelle microscopique



**DOC 6** Différentes formes de flocons de neige vus au microscope. Ces flocons ont été photographiés en 1902 par Wilson Bentley, l'un des premiers photographes connus de flocons.



## 2 – Le verre, le règne du désordre

### → Le verre, ou le règne du désordre

#### 3 Un matériau familier : le verre

Les premiers objets en verre datent d'environ 2500 ans avant J.-C. et ont été retrouvés en Égypte et au Proche-Orient. À l'aide de l'extrémité de son tube en acier creux, appelé « canne du verrier », la souffleuse de verre recueille la pâte de verre en fusion à environ 1300 °C. En soufflant dans la canne, l'artisan donne à l'objet la forme désirée.



Une verrière en plein soufflage du verre.

#### \* VOCABULAIRE

**Amorphe** : terme venant de la racine grecque *morphos* (forme) associée au préfixe privatif « a » pour signifier « sans forme ».

#### Point sciences

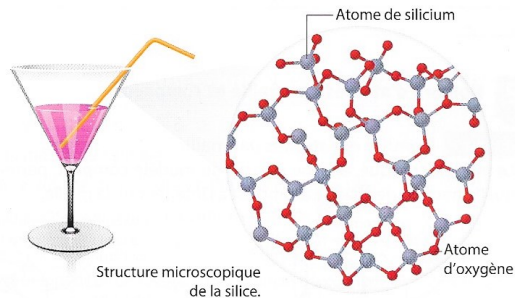
Les diatomées sont des organismes unicellulaires aquatiques (mesurant de 2 µm à 1 mm) constituées d'une « boîte » de verre poreuse à l'intérieur de laquelle vit une cellule. Cet organisme a la faculté de fabriquer le verre constituant sa coque à basse température (celle de l'eau dans lequel il vit) en utilisant la silice dissoute dans l'eau. Reproduire ce procédé offre aux chercheurs de nouvelles avancées technologiques dans la nanomédecine, la lutte contre la pollution des eaux, la fabrication de cellules photovoltaïques...

#### Vidéo

Le verre des diatomées  
[hatier-clic.fr/es1039](http://hatier-clic.fr/es1039)

#### 4 Le verre à l'échelle microscopique

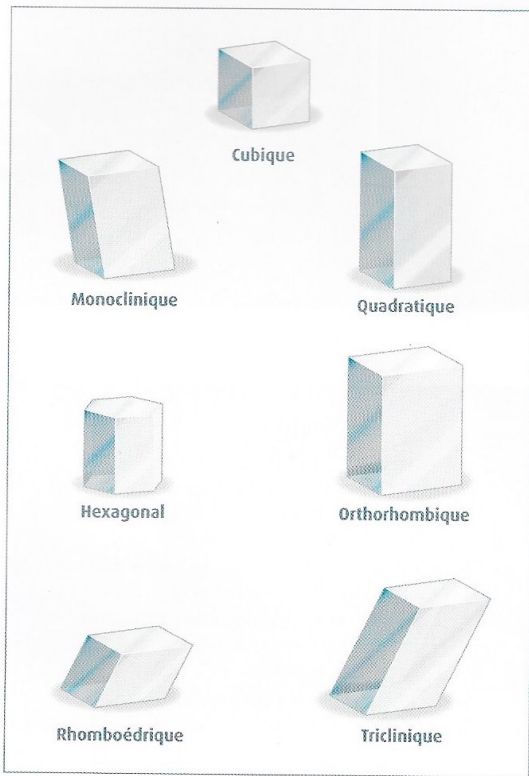
Le verre n'est pas un solide cristallin car les atomes qui le constituent sont disposés de façon totalement désordonnée : c'est un solide amorphe\*. L'analyse microscopique de la silice (SiO<sub>2</sub>), principal constituant du verre, montre que les atomes de silicium et d'oxygène ne suivent pas un arrangement ordonné.



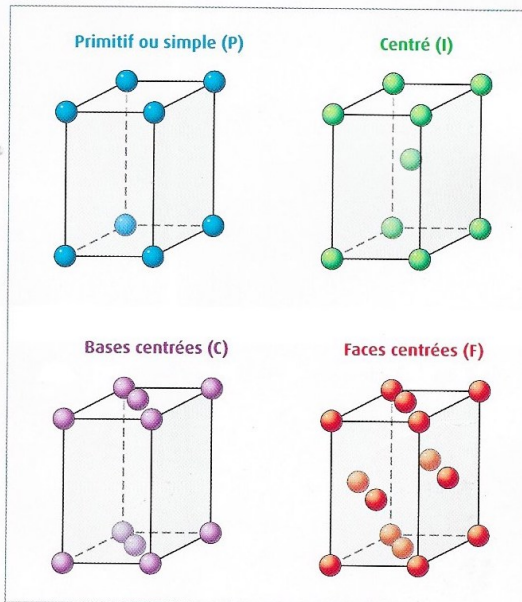
- Pourquoi dit-on que le verre est un solide amorphe ?
- En quoi un solide amorphe se différencie-t-il d'un solide cristallin ?

## III – La diversité des cristaux

- A partir de l'étude des documents ci-dessous, définir la notion de maille.
- Déterminez les points communs et différences géométriques entre les cristaux de polonium, de fer et d'argent.
- Déterminez les points communs et différences entre le cristal d'oxyde d'uranium et celui de fluorure de calcium.
- Récapituler les 3 paramètres qui permettent de définir un cristal.



**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, schématisés 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 (voir la glace, unité 1, doc 5).

## Le remplissage des mailles

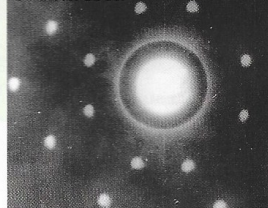


**Interview de Bertrand Toudic, directeur de recherche CNRS à l'Institut de Physique de Rennes**

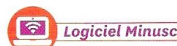
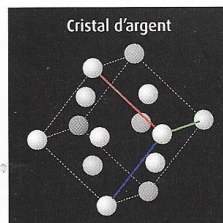
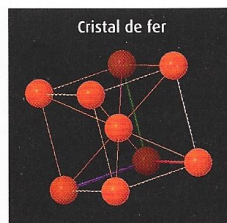
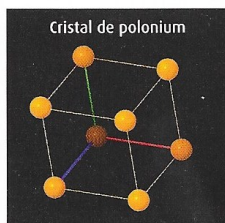
Pour déterminer la structure d'un cristal, il faut commencer par fabriquer un monocristal. Si certains, comme le sel, sont faciles à obtenir, d'autres nécessitent des conditions très particulières qui rendent cette étape compliquée. L'étude de l'arrangement des atomes dans le matériau se fait ensuite 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.

