

Le cristal, joyau de la nature, chef-d'œuvre du chimiste



Dr Jean-Claude Boulliard et Pr Michel Quarton

UPMC - Sorbonne Universités

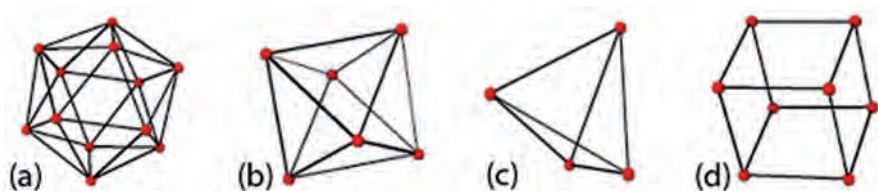
Comprendre la matière

Durant des siècles, l'homme a cherché à transformer le plomb en or. Il n'y est jamais parvenu. Il a fait mieux. Il a réussi à transformer le charbon en diamant !

Cette prouesse est le résultat d'une longue quête, celle du chimiste. Elle consiste à comprendre et maîtriser les transformations de la matière. Cette quête a commencé dans l'Antiquité, elle se poursuit, aujourd'hui encore, plus que jamais, dans les laboratoires de chimie.

L'héritage de l'Antiquité : qualités et formes

L'essentiel de la philosophie grecque de la nature a été fondé sur le concept d'élément. Au V^e siècle av. J.-C., Empédocle propose une théorie de la matière basée sur quatre éléments-principes : l'eau, l'air, le feu et la terre. Environ un siècle plus tard, Platon y introduit la géométrie en associant à chaque élément une figure géométrique remarquable, un polyèdre, que l'on appelle maintenant solide platonicien. A l'eau il associe l'icosaèdre (a), à l'air l'octaèdre (b), au feu le tétraèdre (c) et à la terre le cube (d).



Les quatre solides platoniciens associés aux 4 éléments (le cinquième solide, le pentagonododécaèdre régulier, est associé au Tout, à l'univers).

Après lui, Aristote décrète que chaque élément est dépositaire de deux des quatre qualités suivantes : l'humide, le sec, le chaud et le froid. Pur produit de l'imagination, la philosophie antique a inspiré durant des siècles les savants qui cherchaient à découvrir les arcanes de la matière minérale.

Le tableau de Mendeleïev : l'alphabet du chimiste

Une chimie basée sur les éléments-qualités, qui insuffleraient leurs propriétés à la matière, permettait d'imaginer beaucoup de discours pour expliquer ce que l'on voyait, sans qu'il soit possible de décider lequel était le bon. Au XVII^e siècle, grâce notamment aux travaux de Lavoisier (1743-1794), il est apparu que les éléments qui avaient un sens étaient ces corps chimiques purs qui ne peuvent pas être décomposés en corps plus simples.

Au cours du XIX^e siècle, le nombre d'éléments identifiés s'accroît. Vers 1870, le savant russe Mendeleïev présente les prémices d'un tableau dans lequel il numérote les éléments et les classe selon leurs comportements chimiques. (voir l'article de Françoise Montigny page 18) Il met ainsi en évidence des périodicités. Pour peaufiner son tableau, il est obligé d'introduire des cases vides et il prédit que ces cases annoncent la découverte de nouveaux éléments. Ce qui a été confirmé. Certaines familles forment des colonnes dans le tableau. La colonne la plus à gauche, par exemple, est celle des alcalins.

La colonne la plus à droite est celle des gaz rares qui, très peu réactifs, jouent un rôle mineur en chimie. On établit aussi une séparation entre les métaux (à gauche) et les non métaux (à droite). La frontière est formée par les métalloïdes que sont le bore, le silicium, le germanium, l'arsenic, le tellure et le polonium. Aujourd'hui, on connaît 118 éléments, rangés dans le tableau de Mendeleïev. Pour le chimiste, ce tableau constitue une sorte d'alphabet, dont l'utilisation contribue au charme de la chimie de synthèse dans les 3 états de la matière.

Les états de la matière : Trois chapitres de la chimie

Le XIX^e siècle voit s'explicitier la notion d'état de la matière. Comme un lointain écho de l'Antiquité, chaque état rappelle un élément-principe ancien : l'état gazeux évoque l'air ; l'état liquide, l'eau ; l'état de plasma, le feu ; et enfin, l'état solide, la terre. A chaque état correspond une chimie particulière.

La chimie des gaz a permis de dégager la notion d'atome. C'est la plus petite particule matérielle d'un élément. Ses dimensions sont de l'ordre de 0.000000001 mètre. La chimie des gaz a aussi défini la molécule qui est un assemblage de plusieurs atomes liés entre eux par des liaisons bien précises.

La chimie des liquides concerne notamment l'eau et sa capacité extraordinaire de dissoudre un grand nombre de corps. Les atomes et molécules dissous peuvent présenter une charge électrique excédentaire ou déficitaire : on parle alors d'ions. Les acides (sources d'ions H_3O^+) et les bases (sources d'ions OH^-) jouent un rôle considérable dans la chimie en solution.

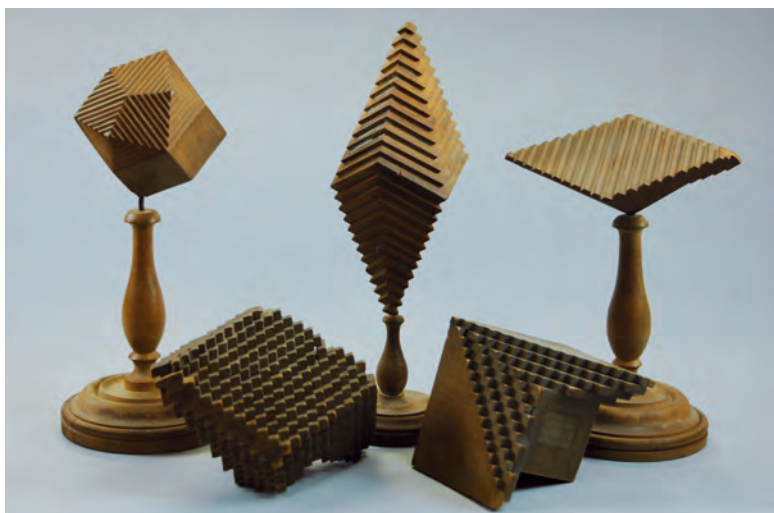
Le plasma désigne un gaz ou un mélange gazeux plus ou moins ionisé.

Le feu est un plasma. Dans l'univers, c'est l'état le plus commun, sur notre planète l'ionosphère est un plasma. Cet état intéresse plutôt le physicien. **L'état solide**, dernier des trois états, présente de grands intérêts pratiques et économiques car il concerne la majorité des matériaux.

Comprendre la matière à l'état solide

A la découverte du cristal

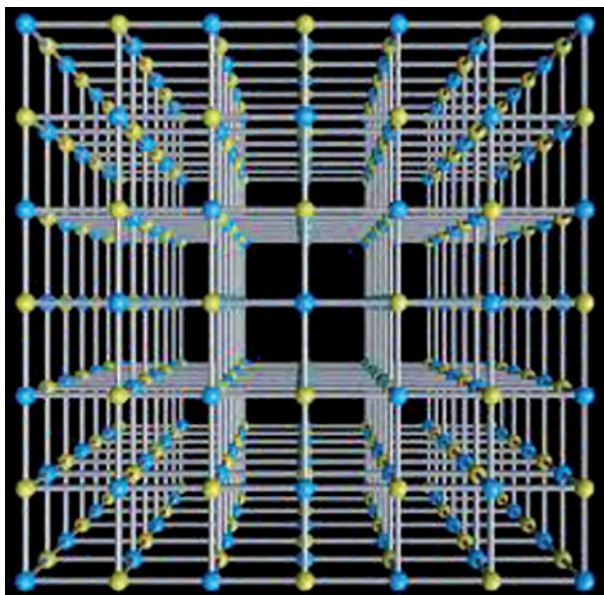
Depuis que l'homme façonne le métal, il sait que ses propriétés varient selon les traitements qu'il a subis. Il sait aussi que la matière solide adopte parfois des formes géométriques aussi parfaites que celles évoquées par Platon : on trouve des minéraux en forme de cubes, de tétraèdres ou d'octaèdres. Depuis le début du XVIII^e siècle, on appelle ces formes, des cristaux. Les cristaux peuplent le monde souterrain : les mines en ont fourni beaucoup. Les activités humaines produisent aussi des cristaux. Les alchimistes les voyaient apparaître lors de l'évaporation de solutions. Leur origine était bien mystérieuse jusqu'aux travaux de Jean-Baptiste Romé de L'Isle (1736-1790) et de René-Just Haüy (1743-1822). A la fin du XVIII^e siècle, ces savants jettent les bases de la cristallographie. Selon le premier : *"il n'est aucune substance qui puisse se soustraire aux lois de la cristallisation."* Selon le second les cristaux sont des empilements réguliers de *"molécules intégrantes"* identiques. Dès cette époque, deux communautés de savants s'intéressent à la cristallographie : les minéralogistes qui y puisent de quoi caractériser et diagnostiquer les minéraux et les chimistes qui essaient de deviner les formes des particules ultimes (les molécules) à partir des cristaux.



Modèles en bois représentant la structure cristalline selon la théorie de René-Just Haüy.

Cristaux moléculaires et cristaux réticulaires

Au XX^e siècle, la vision du cristal évolue. Deux grandes familles sont distinguées. La première est celle des cristaux moléculaires qui sont des empilements de molécules qui peuvent exister hors du cristal (la glace par exemple). La seconde est celle des cristaux réticulaires où il n'existe pas de molécule indépendante : le cristal lui-même est une molécule géante dans laquelle les atomes et ions sont agencés de manière régulière (ou périodique si l'on préfère de vocabulaire des cristallographes). Le cristal sel de cuisine, NaCl, est un exemple de cristal réticulaire. Les cristaux de minéraux sont surtout des cristaux réticulaires.

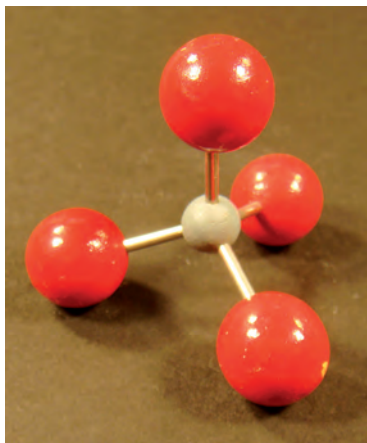


Modèle de la structure cubique du sel, NaCl
(les couleurs indiquent les différents ions, Na⁺ et Cl⁻).

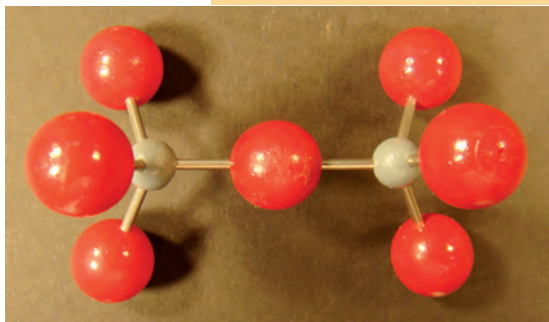
La cristallographie

Dans le cristal réticulaire, le chimiste du solide identifie des arrangements locaux d'atomes, représentés par des polyèdres, qui sont de véritables briques élémentaires avec lesquelles il peut concevoir de nouvelles architectures cristallines. Ainsi la grande famille des silicates (70% du manteau terrestre) est basée sur un groupement qui associe un atome central de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène, le tout formant un polyèdre : le tétraèdre SiO₄. Dans les nésosilicates les tétraèdres sont isolés ; ils ne sont jamais liés à d'autres tétraèdres. Dans les sorosilicates, on a des groupes de deux ou plusieurs tétraèdres, dans les cyclosilicates les tétraèdres se groupent en anneaux, dans les inosilicates en chaînes, dans

les phyllosilicates en feuillets et enfin dans les tectosilicates tous les oxygènes sont partagés entre deux tétraèdres. De nombreuses structures peuvent aussi être représentées comme des arrangements de différents polyèdres.

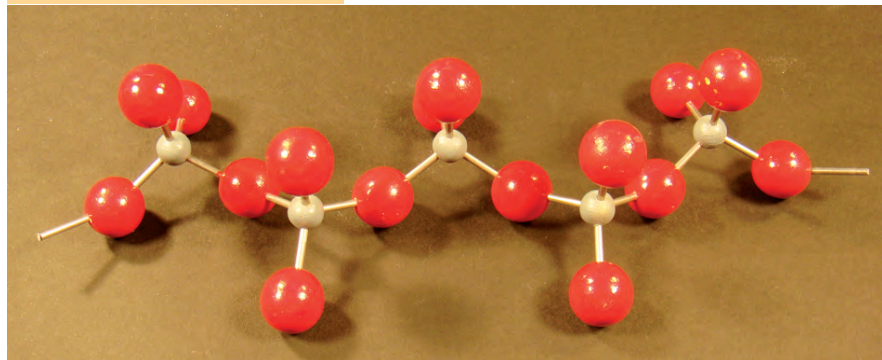


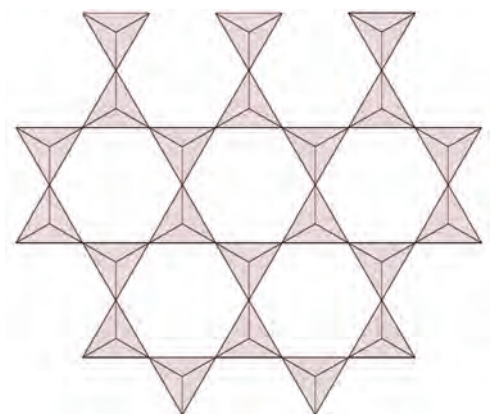
Tétraèdre isolé
(nésosilicates).



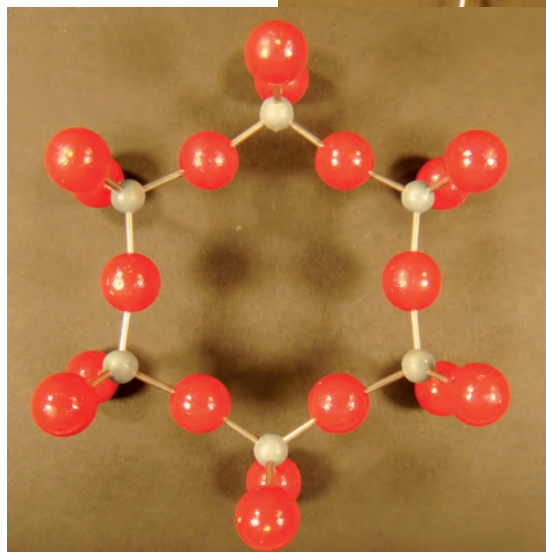
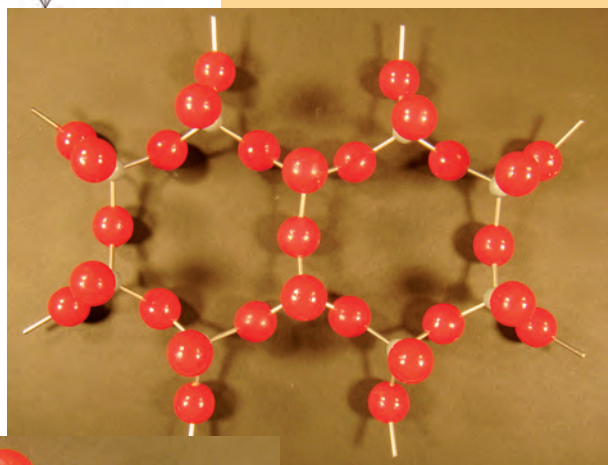
Groupe de deux tétraèdres
(sorosilicates).

Chaine de tétraèdres
(inosilicates).

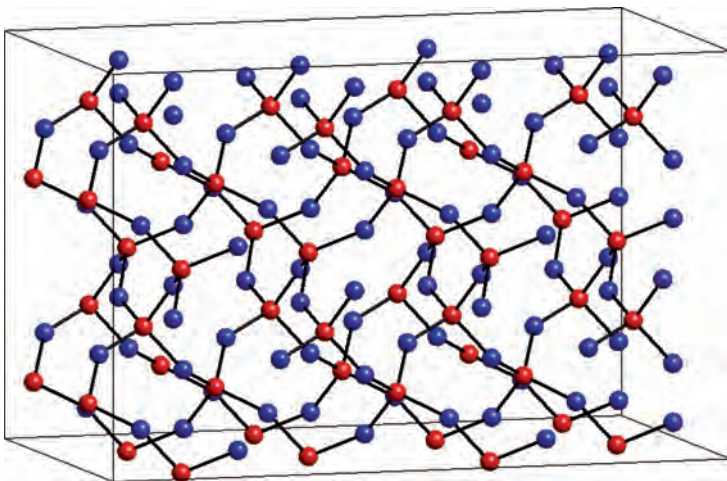




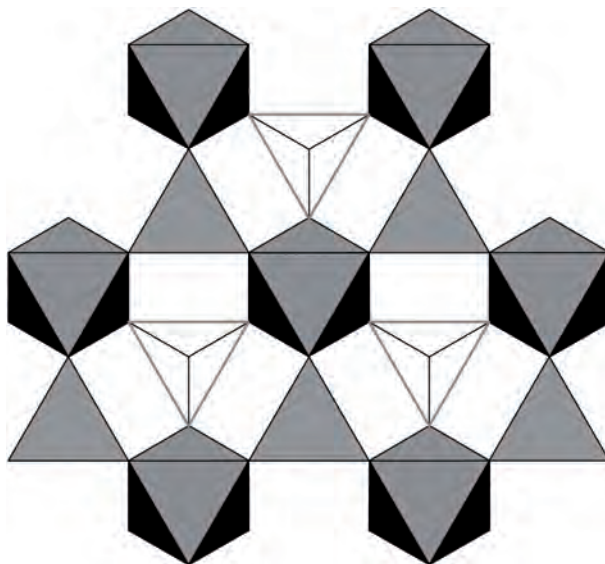
Tétraèdres en feuillets
(phyllosilicates).



Groupes SiO_4 en anneau
(cyclosilicates).



Structure où tous les groupes SiO_4 sont reliés
(tectosilicates, ici du quartz).



Structure du spinelle représentée par un arrangement périodique d'octaèdres
(en gris et noir) et de tétraèdres (pointant soit vers le bas, triangles pleins,
soit vers le haut).

Le défi des cristaux !

Des objectifs divers

Au XIX^e siècle, l'obtention de cristaux devient une spécialité des chimistes (français surtout) : Frémy obtient des rubis, Hautefeuille de l'émeraude, Verneuil de grands rubis. Le but ne se limite pas à la production de pierres précieuses ou à la recherche. Les cristaux possèdent des propriétés originales et utiles qui sont d'autant mieux exprimées qu'ils sont parfaits. Cette perfection est rarissime car des défauts perturbent l'arrangement régulier des atomes. Il est donc essentiel (mais difficile) d'obtenir des cristaux de qualité. Ces cinquantes dernières années, la fabrication de cristaux

s'est considérablement développée afin de satisfaire les besoins technologiques : semi-conducteurs (électronique, photovoltaïque), optique (lasers, diodes électroluminescentes), horlogerie, joaillerie, usinage.



Emeraude
de synthèse.



Quartz de synthèse
coloré en bleu
par du cobalt.

Le diamant : d'un extrême à l'autre

Revenons au diamant évoqué au début du texte. En 1908, le chimiste Le Châtelier pouvait écrire : “*La production du diamant est un problème pour le chimiste moderne, le pendant de la pierre philosophale pour les alchimistes.*” Depuis plus d'un siècle on savait que le diamant est du carbone plus dense que le graphite : leurs différences viennent de leurs structures cristallines. Il y eut beaucoup de tentatives de synthèse cristalline. Il faudra encore près de cinquante ans pour concevoir des presses permettant d'atteindre les pressions et les températures suffisantes pour que la transformation du graphite en diamant advienne. A l'époque, vers 1950, la fabrication nécessitait des pressions de 100 tonnes/cm² à la température de 2000° C environ.

A la fin du XX^e siècle, des méthodes de croissance plus douces se développent. Plutôt que de comprimer et chauffer du graphite, on part du gaz méthane CH₄ que l'on excite (avec des micro-ondes par exemple). Les liaisons C-H sont brisées et les atomes de carbone isolés se greffent un par un sur la surface de diamant. Les pressions sont maintenant de l'ordre d'un dixième de la pression atmosphérique ! Seule ombre au tableau : pour faire des bonnes synthèses, dites CVD (pour *chemical vapor deposition*), il faut de bons germes, et donc sacrifier de bons cristaux de diamants qui, naturels, ont beaucoup plus de valeur que les synthétiques !

J.C. B. et M.Q.

Pour en savoir (un peu) plus

Jean-Claude Boulliard : *Minéraux remarquables de la collection UPMC - La Sorbonne*
photographies : Orso Martinelli
Editions Le Pommier - COLLECTION : Beaux-livres

Jean-Claude Boulliard : *Le cristal et ses doubles*
Photographies : Jean-Pierre Boisseau et Alain Jeanne-Michaud
Editions du CNRS

Le site :
http://www.impmc.upmc.fr/fr/collection_de_mineraux.html

Exposition temporaire : *Le cristal, joyau de la nature, chef-d'oeuvre du chimiste*
à la collection de minéraux de l'UPMC - 4, place Jussieu, 75005 PARIS
du 16 février au 10 décembre 2011