

DES SYMÉTRIES AUX PROPRIÉTÉS :

4 - LES SYSTÈMES MONOCLINIQUE ET TRICLINIQUE

Andrée Harari et Noël Baffier

Andrée Harari (directeur de recherches au CNRS) et Noël Baffier (professeur des universités) ont effectué leurs travaux de recherche au laboratoire de Chimie de la Matière Condensée à Chimie ParisTech et à l'Université Paris 6. Noël Baffier a enseigné la cristallographie et la chimie des matériaux dans ces deux établissements.

Dans les systèmes monoclinique et triclinique, les trois paramètres de maille (longueurs d'arête) ont des valeurs différentes mais, dans le système monoclinique, deux des angles sont égaux à $\pi/2$ (90°) : $\alpha = \beta = \pi/2$, le troisième γ prenant une valeur quelconque, alors que dans le système triclinique, les trois angles α , β , γ sont quelconques. Ce sont donc des systèmes cristallins dits de « basse symétrie ». La maille monoclinique est un prisme droit à base parallélogramme, la maille triclinique est un parallélépipède quelconque.

Le prisme droit à base parallélogramme du **système monoclinique** possède un axe de rotation A_2 passant par le centre de la maille, un miroir M perpendiculaire à cet axe, et un centre de symétrie C (Fig. 1). La symétrie maximum est symbolisée par :

$$A_2/M C.$$

Les cristaux monocliniques ne possèdent pas obligatoirement l'ensemble de ces éléments de symétrie. On peut montrer en effet que la seule présence d'un miroir M induit que le cristal appartient au système monoclinique.

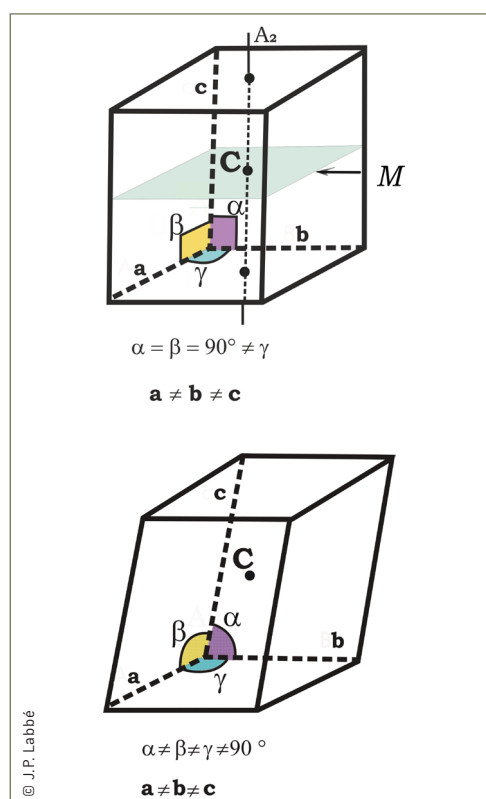


FIGURE 1
Maille monoclinique (en haut)
et maille triclinique (en bas).

Dans le **système triclinique**, le moins symétrique des sept systèmes cristallins, la forme la plus symétrique est un parallélépipède quelconque, caractérisé par la

présence d'un seul élément de symétrie : un centre de symétrie C (Fig. 1). La symétrie maximum est donc symbolisée par : C.

Les cristaux de symétrie triclinique ne possèdent pas obligatoirement cet élément de symétrie. L'absence totale de symétrie induit que le cristal appartient à ce système.

Remarque pratique

Pour repérer l'axe de rotation, prendre un prisme droit à base parallélogramme, le tenir entre 2 doigts matérialisant ainsi l'axe de rotation, repérer l'image que l'on a devant soi, vérifier qu'on retrouve la même image lorsqu'on fait pivoter de 180° le prisme autour de l'axe matérialisé par les 2 doigts.

Compte tenu du degré de symétrie limité dans ces deux systèmes cristallins, très peu de composés minéraux adoptent l'un ou l'autre de ces systèmes. La plupart des cristaux appartenant à ces systèmes sont donc de nature organique, un composé organique sur deux cristallise dans le système monoclinique, un sur trois dans le cas des protéines. La quasi absence d'éléments de symétrie dans le système triclinique ne favorise l'appartenance des composés à ce système, ni dans le milieu inorganique (2 %), ni dans le milieu organique (6 %).

QUELQUES COMPOSÉS DE SYMÉTRIE MONOCLINIQUE OU TRICLINIQUE

Le gypse

Parmi les composés de structure monoclinique, le gypse, sulfate de calcium dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), est un minéral très commun à l'origine du plâtre.

Sa structure peut se décrire comme des feuillets de tétraèdres $[\text{SO}_4]$ avec le soufre au centre et les oxygènes aux sommets, liés entre eux par des ions calcium Ca^{2+} . La cohésion (faible) entre les feuillets est assurée par des molécules d'eau (H_2O) (Fig. 2).

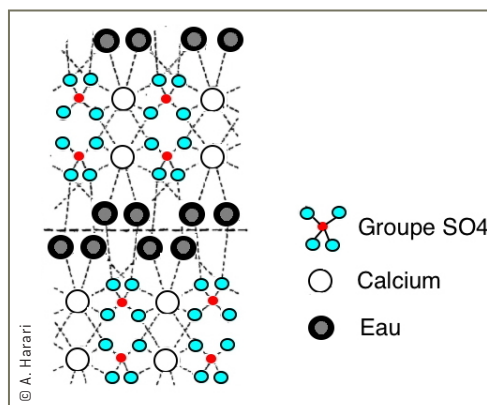


FIGURE 2
Structure schématique du gypse.

Cet agencement peu compact explique :

- ▶ d'une part, le clivage facile du gypse. Dans l'Antiquité, de grands cristaux de gypse très purs ont été utilisés en fines lames translucides, pour faire des vitres ;
- ▶ d'autre part, le départ progressif de l'eau si l'on chauffe le gypse au-dessus de 40°.

Cette dernière propriété conduit à l'application industrielle principale du gypse, le plâtre, par déshydratation partielle en $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. La réhydratation ultérieure de cette poudre de plâtre entraîne la prise en masse en quelques minutes et le durcissement après séchage. Ce procédé a, depuis des siècles, connu de multiples applications en art, en architecture, dans le bâtiment et dans tous les procédés de moulage.

Le gypse est aussi utilisé comme engrais pour l'agriculture sous forme de phosphogypse.

Le faciès cristallin du gypse est facilement reconnaissable, un des (beaux) exemples en est la rose des sables (Fig. 3). Le gypse peut aussi se présenter sous forme de cristaux de très grande taille, dont les plus spectaculaires se trouvent dans la Mine de Naïca au Mexique (Fig. 4).

On trouve là des cristaux de gypse pouvant atteindre 10 mètres de long. Le phénomène s'explique par des conditions de cristallisation particulièrement stables sur une très longue période...



FIGURE 3
Rose des sables.



© Licence CC BY 3.0 réalisé par A. Van Driessche

FIGURE 4
Cristaux géants de la grotte de Naïca (le personnage en bas donne l'échelle).

La montmorillonite : un composé naturel aux applications variées

Les phyllosilicates, également appelés silicates lamellaires, smectiques ou argiles smectites, sont des aluminosilicates dans lesquels les tétraèdres SiO_4 forment des feuillets bi-dimensionnels. Ces feuillets de tétraèdres sont liés à des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Parmi ces composés, la montmorillonite dérive du composé $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, par substitution d'une partie des ions aluminium Al^{3+} par des ions magnésium Mg^{2+} : $\text{SiO}_4\text{Al}^{\text{III}}_{2-x}\text{Mg}^{\text{II}}_x(\text{OH})_2$. La neutralité du composé est alors assurée par la présence de cations dits « compensateurs » situés entre les feuillets (Fig. 5).

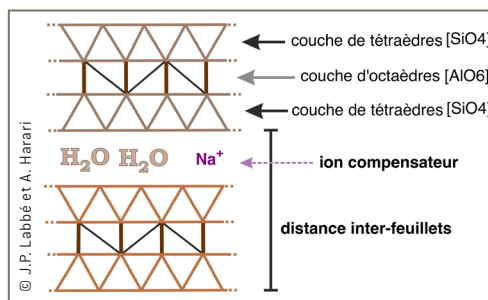


FIGURE 5
Représentation schématique de la montmorillonite.

La montmorillonite appartient au système monoclinique avec pour paramètres :

$$a = 5,19 \text{ \AA}, b = 8,98 \text{ \AA}, c = 9,6 \text{ \AA}, \beta = 99,9^\circ.$$

Le paramètre c correspond à la distance inter-feuillets. Il peut varier de $9,6 \text{ \AA}$ à 20 \AA , voire plus, selon la nature du cation compensateur, le nombre de molécules d'eau d'hydratation inter-feuillets, la nature du solvant inséré entre les feuillets.

Ce composé a la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation (Fig. 6) :

- ▶ soit sous forme d'un *seul feuillet* d'épaisseur voisine du nanomètre, avec des dimensions latérales de l'ordre du micromètre ; le feuillet est chargé négativement à raison de 0,3 à 0,4 électron par maille,
- ▶ soit sous forme d'une *particule primaire* constituée de 5 à 10 feuillets empilés, de 8 à 10 nanomètres d'épaisseur,
- ▶ soit sous forme d'un *agrégat*, c'est-à-dire d'un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions, avec une taille variant de 0,1 à 10 micromètres.

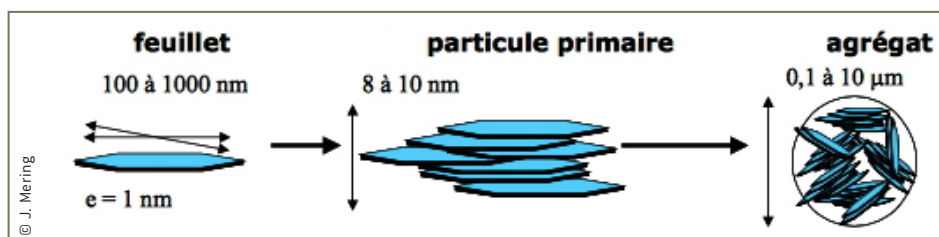


FIGURE 6
Structure multi-échelle de la montmorillonite.

Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement, soit par hydratation des cations inter-feuillets, soit par capillarité au sein des porosités inter-particulaires et inter-agrégats. Si la surface externe est de l'ordre de 20 à 90 m²/g, la surface interne peut atteindre de l'ordre de 800 m²/g.

La montmorillonite présente ainsi des caractéristiques physico-chimiques assez exceptionnelles qui conduisent à des applications particulièrement variées.

Un pouvoir couvrant ou surface spécifique considérable

En milieu liquide, les particules d'argile s'étalent sous forme d'un film continu. En glissant les unes sur les autres comme les tuiles d'un toit, les particules peuvent recouvrir des surfaces considérables : un gramme de poudre de montmorillonite naturelle peut ainsi recouvrir 100 m². L'adhérence est efficace et l'argile, à la manière d'un pansement protecteur, peut recouvrir et/ou enrober un petit ensemble, telle une bactérie par exemple et l'inhiber en l'isolant de son milieu. D'où les propriétés d'une suspension d'aluminosilicates pour former un gel adhérent et durable sur les parois digestives. Même les animaux se soignent avec ces composés, soit en baignant la partie atteinte avec des boues argileuses, soit en ingérant spontanément les argiles.

Une capacité d'échange cationique importante

Cette aptitude correspond à la possibilité de substituer des cations aux cations compensateurs inter-feuillets. La montmorillonite est ainsi un excellent échangeur de cations, utilisable par exemple comme adjuvant de filtration des eaux. On utilise également ces capacités d'échange pour confiner les déchets radioactifs de haute activité dans les gisements argileux de très grande profondeur.

Des propriétés de gonflement notables

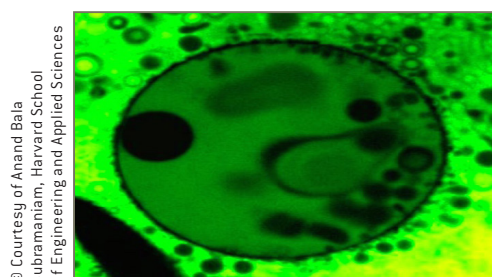
Le gonflement consiste en une séparation des feuillets pouvant atteindre jusqu'à 100 Å pour certaines montmorillonites. Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus ils seront facilement hydratés et plus le gonflement de l'argile sera important.

Une montmorillonite dispersée dans l'eau donne facilement une dispersion colloïdale stable, d'où des propriétés de plasticité et d'imperméabilité très recherchées dans l'industrie.

Cependant, cette aptitude au gonflement et inversement au retrait peut poser des problèmes sur le plan géologique en provoquant des déplacements de terrain parfois importants au gré des variations d'humidité. En revanche, en agriculture, les terrains argileux créent de larges fentes de dessiccation en période de sécheresse, lesquelles fentes assurent ainsi un travail du sol en profondeur.

Des propriétés particulières d'échange de solvants

Ces échanges se font entre l'eau inter-feuillets et certains solvants organiques de propriétés voisines, permettant ainsi d'obtenir soit des plasticités différentes, soit un milieu susceptible de conduire à des réactions spécifiques. On a ainsi montré que des acides gras pouvaient pénétrer entre les feuillets d'une argile préalablement chargée en éthanol ou méthanol. Il se forme alors spontanément des liposomes, constituants premiers des cellules vivantes (Fig. 7). L'argile montmorillonite pourrait-elle être ainsi le « berceau de la vie » ?



© Courtesy of Anand Bala Subramaniam, Harvard School of Engineering and Applied Sciences

FIGURE 7
Liposomes formés au sein d'une vésicule de montmorillonite.

Certaines propriétés sont dues à l'organisation interne des motifs ou molécules plutôt qu'à la symétrie résultant de l'empilement de ces derniers. Ceci est assez simple à voir dans des composés organiques.

L'acide tartrique

L'acide tartrique est un composé organique monoclinique, qui constitue un jalon dans l'histoire de la symétrie et de la stéréochimie.

En 1848, Louis Pasteur constate que l'échantillon de sel d'acide tartrique qu'il observe au microscope est constitué d'un mélange de deux formes de cristaux. L'orientation des facettes n'est pas toujours la même : il distingue des cristaux « gauches » et des cristaux « droits » (Fig. 8). L'une de ces formes est l'image de l'autre dans un miroir et ne lui est pas superposable : les cristaux sont ce que l'on nomme des objets chiraux. Pasteur trie, manuellement, les deux familles de cristaux et observe leurs propriétés optiques après dissolution dans l'eau. En étudiant séparément les deux formes (dites énantiomères), il constate qu'elles ont des propriétés optiques différentes alors que

leurs propriétés chimiques sont identiques. Il montrera ensuite que les deux formes de la molécule elle-même ne sont pas superposables (Fig. 9).

L'existence de ces formes gauche ou droite pour un même composé ouvre tout le domaine de la stéréochimie en chimie organique et biologique. Dans le domaine des médicaments par exemple, lorsque l'activité est présente chez un seul énantiomère, l'autre peut être inactif mais il peut aussi donner lieu à des effets indésirables voire toxiques.

Le ferrocène

La molécule de ferrocène (Fig. 10) consiste en un atome de fer placé entre 2 cycles formés par 5 atomes de carbone : il existe 2 formes dues à la position relative (éclipsée ou étoilée) des cycles.

Cette molécule « sandwich » a un axe de symétrie d'ordre 5 qui n'existe pas dans la description de la maille cristalline (monoclinique). Ce type de composés a ouvert la voie à une nouvelle chimie, celle des composés organo-métalliques.

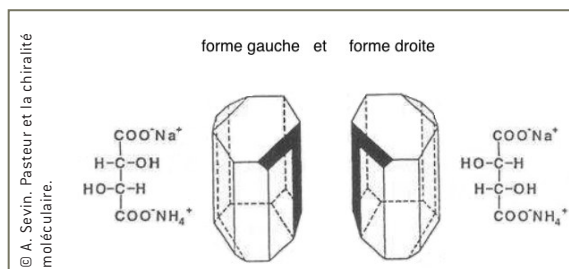


FIGURE 8
Cristaux de tartrate de sodium.

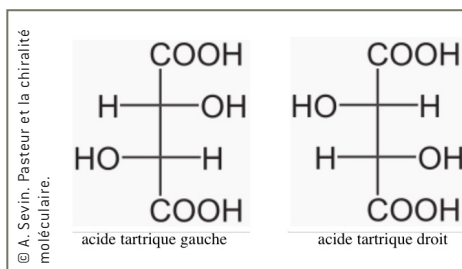


FIGURE 9
Structure de l'acide tartrique.

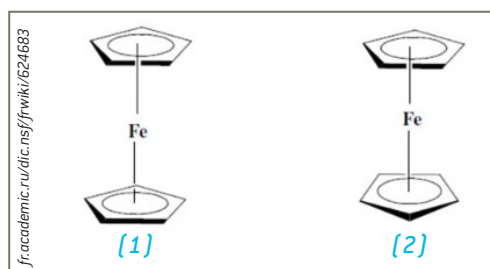


FIGURE 10
*Molécule de ferrocène,
[1] éclipsée, [2] étoilée.*