

Chapitre 1 : Les trois états d'ordre de la matière

1.1 Introduction

L'observation des matériaux nous conduit à distinguer trois états fondamentaux de la matière : gazeux, liquide, et solide. L'exemple que tout le monde connaît est celui de la vapeur d'eau, de l'eau, et de la glace, qui désignent trois états d'un matériau composé de la même molécule H_2O .

L'atome est l'élément constitutif de la matière. Etablir un modèle de structure de la matière, c'est décrire l'arrangement des atomes la constituant, en donnant leurs positions et la répartition des différentes espèces.

D'un point de vue structural, on est amené à classer des matériaux en trois catégories correspondant aux états, **désordonné**, **ordonné** et **intermédiaire**.

1.2 Les structures désordonnées

Dans les gaz, on se rend compte facilement que les atomes ou les molécules occupent des positions désordonnées.

1.2.1 Gaz parfaits

Le gaz parfait est, par définition, un assemblage idéal de particules **ponctuelles** n'exerçant entre elles aucune force d'attraction et de répulsion. Le volume propre occupé par ces particules étant nul, leur assemblage ne présente aucun volume exclu. La distribution de leur vitesse est déterminée par les chocs avec les parois du récipient qui les contient. Le gaz parfait composé de molécules sans interaction, s'agitant avec suivant des directions et vitesses parfaitement désordonnées représente le **désordre total**.

1.2.2 Gaz réels

Dans les conditions normales (1,013 bar/ 273 K°), et quelle que soit la nature du gaz, un atome ou une molécule selon les cas, dispose en moyenne d'un volume égal ou très voisin de : $22\ 400 / 6,02 \cdot 10^{23}$ cm³ soit $3,72 \cdot 10^4$ Å³

C'est approximativement le volume d'un **cube de 33 Å de coté**.

Pour mémoire : 1 Å = 10⁻⁸ cm ; le volume molaire est de 22 400 cm³ dans les conditions normales

On verra plus loin que les atomes ont un diamètre de 2,5 Å environ et que les petites molécules occupent le volume d'une sphère ayant un diamètre 3 à 4 Å environ.

Dans ces conditions, un gaz réel est assimilable à un ensemble de particules séparées par des distances grandes ou très grandes par rapport à leurs dimensions propres, c'est-à-dire pratiquement sans interaction.

Toutefois, dans cet ensemble de n particules, le volume occupé par les n-1 premières est interdit à la n^{ème}. Ce volume d'exclusion est négligeable devant le volume de l'enceinte lorsque les particules ont un faible rayon atomique (atomes ou petites molécules) ou lorsque la pression est faible.

On dira que la matière est très diluée et que les particules sont dans un état de **désordre presque total**. Quand sa densité diminue, le gaz tend à devenir un gaz "parfait" et le désordre tend alors vers le désordre total. C'est effectivement ce qui se

passer dans les gaz sous très faible pression. Plus la pression augmente, plus un gaz s'écarte du modèle du gaz parfait.

Remarque : le mouvement permanent des particules du gaz sous l'effet de l'agitation thermique entretient le parfait désordre de leurs positions. C'est un phénomène général, aisément perceptible dans le cas des gaz. Les modèles de structure ne sont jamais statiques à cause de l'agitation thermique.

1.2.3. Liquides

Considérons un système composé d'une seule espèce chimique (un seul constituant).

Les courbes, Fig. 1.1, séparent l'espace pression - température du diagramme en trois régions correspondant aux trois phases que peut prendre le système : gaz, liquide, solide.

Ces courbes $P = f(T)$ définissent les valeurs de P et de T pour lesquelles deux phases sont en présence :

- solide + liquide : courbe de fusion
- solide + gaz : courbe de sublimation
- liquide + gaz : courbe de vaporisation (vapeur saturante)

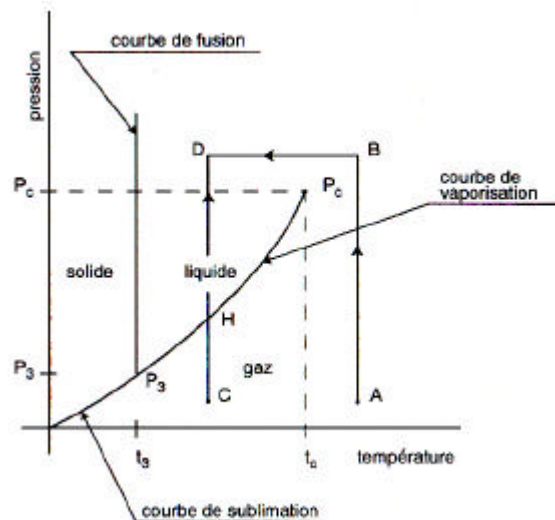


Figure 1.1 : Exemple de diagramme d'équilibre entre phases

La variance V d'un système en équilibre thermodynamique est le nombre de paramètres physiques qui peuvent être modifiés indépendamment sans changer la nature et le nombre de phases présentes dans le système.

Selon la règle des phases : $V = n + c - j$

- n est le nombre de variables
- c est le nombre de constituants
- j est le nombre de phases en présence

Dans le système considéré : ($n = 2$ $c = 1$) : $V = 3 - j$

Dans les domaines limités par les branches de ce diagramme, le constituant se présente sous une seule phase : ou gaz, ou liquide ou solide. La variance V étant égale à 2, deux variables peuvent être modifiées sans entraîner de modification du

système. Par exemple pour un gaz : on choisit P et T dans le domaine considéré et le volume V est alors fixé (pour un gaz parfait $V = nRT / P$).

Le long de chacune des branches de ce diagramme, 2 phases coexistent :

$V = 1$: une seule variable d'état peut varier. A une température donnée correspond une pression (relevée sur les courbes). On peut faire varier le volume du système sans le modifier.

Ces courbes de pression de vapeur, de condensation et de sublimation aboutissent en un même point $P_3 (p_3, t_3)$: c'est le **point triple**, où les trois phases sont simultanément en équilibre : $V = 0$. Elles ne peuvent coexister qu'à une seule pression, une seule température et sous un volume spécifique déterminé.; les proportions de solide, liquide et de gaz sont fixes.

La courbe de pression de vapeur est limitée par le **point critique P_c** , de coordonnées (p_c, t_c) . La température t_c est la limite supérieure du domaine liquide : à $t > t_c$, il ne peut pas exister de liquide.

En s'aidant du diagramme d'équilibre entre phases, Fig. 1.1, on peut montrer qualitativement que les gaz et les liquides appartiennent à la classe des structures désordonnées.

Considérons les transformations thermodynamiques, Fig. 1.1 :

$A \Rightarrow B \Rightarrow D$ et $C \Rightarrow H \Rightarrow D$

- On part de l'état A gazeux à une température supérieure à la température critique T_c , de A à B le gaz est comprimé à température constante sans transformation observable. Le refroidissement à pression constante donne un gaz comprimé dans l'état D.
- On part de l'état C gazeux à la même pression que l'état A mais à une température inférieure à t_c . Après transformation (à pression constante) de la totalité du gaz en liquide au point H, on obtient du liquide comprimé dans l'état D.

Ces deux transformations conduisent au même état : un état où les molécules sont au contact les unes avec les autres. On est passé de l'état gazeux à l'état liquide de façon progressive et sans discontinuité le long du chemin $A \Rightarrow B \Rightarrow D$. Ceci suggère que le liquide doit conserver la structure du même type que celle du gaz : une **structure désordonnée** dans laquelle les particules sont au **contact**.

Considérons un liquide de masse volumique μ de l'ordre de quelques g par cm^3 pour une masse molaire M de quelques 10 g / mole

Exemple : H_2O $\mu = 1 \text{ g} / \text{cm}^3$ et $M = 18 \text{ g} / \text{mole}$

Dans 1 cm^3 , il y a $1/18$ de mole soit $3,34 \cdot 10^{22}$ molécules. On en déduit que le volume disponible par molécule est de 30 \AA^3 environ : $(10^{24} / 3,34 \cdot 10^{22} = 29,94)$

C'est le volume d'une sphère ayant un diamètre de $3,85 \text{ \AA}$ environ ; soit en gros le volume occupé par les atomes ou les petites molécules. Celles-ci sont bien au contact.

Remarque : la compressibilité des gaz est très élevée à cause du vide existant entre les molécules qui leur permet de se rapprocher ; celle des liquides est très faible, puisque les molécules sont au contact et ne peuvent donc plus se rapprocher.

1.2.4 Solides amorphes

Si l'on parvient à refroidir un liquide en évitant la formation de germes cristallins, le solide obtenu est dans un état hors d'équilibre appelé état amorphe. Pour la silice ou

les verres, le refroidissement à l'air libre suffit, pour d'autres liquides une trempe ultra-rapide est nécessaire (obtenue en mettant en contact le liquide avec un milieu à température ambiante ou refroidi à l'azote liquide dans un temps de l'ordre de la milli-seconde).

La dissociation d'un composé gazeux du métal considéré au moyen d'une décharge électrique est au aussi un moyen d'élaborer des matériaux amorphes : les atomes de métal dont l'agitation reste faible se collent en désordre sur une paroi maintenue à température ambiante ou refroidie.

Ces procédés montrent qu'on cherche à figer une structure désordonnée pour obtenir un état amorphe. Remarquons que cet état amorphe est exceptionnel pour un solide : de nombreux solides n'existent qu'à l'état cristallisé.

La structure d'un amorphe ne présente pas de changements essentiels par rapport à celle d'un liquide. L'agitation thermique se produit sous forme de vibrations locales autour de centres fixes. Contrairement à l'état liquide les atomes se déplacent difficilement les uns par rapport aux autres.

Un matériau amorphe a une forme propre rigide, qui le fait appartenir à l'état solide. On dit que sa structure est celle d'un **liquide qui serait figé**.

1.2.5 En résumé : Ordre à petite distance

Le désordre est parfait, si autour d'un atome quelconque du matériau pris comme origine, la position d'un second atome est complètement indéterminée. C'est le cas limite des gaz parfaits (dilués). Si la densité du matériau est élevée, par exemple lorsque le gaz est mis sous pression, ou si la matière est condensée, - cas des liquides ou des corps amorphes -, le désordre est parfait seulement à grande distance (de l'atome quelconque pris comme origine). Supposons que les positions des atomes soient connues. En prenant un atome quelconque comme origine, on détermine les distances (de paires) entre cet atome origine et ces proches voisins.

En prenant comme origine les atomes du matériau les uns après les autres, on s'aperçoit qu'on retrouve à peu près les mêmes distances de paires. Ceci est dû aux interactions entre atomes qui leur imposent des conditions géométriques et donc des distances entre atomes proches voisins sensiblement identiques, distribuées autour d'une valeur moyenne, caractéristique du matériau.

On dit alors qu'il existe un ordre partiel à petite distance : cet ordre disparaît à grande distance (distance supérieure à 5 à 12 diamètres atomiques). La diffraction donne accès à ces distances de paires moyennes et au nombre moyen d'atomes situés à une distance de paires donnée d'un atome quelconque pris comme origine.

En résumé, **l'ordre à petite distance** est caractéristique de **l'état désordonné**.

1.3 Les structures ordonnées

Le passage de l'état désordonné à l'état ordonné ne peut se faire que de façon discontinue. La fusion - en sens inverse la solidification - est un changement d'état entre liquide et solide qui se produit pour les corps purs à température fixe et pression déterminée. De même, la condensation - et la sublimation - sont des changements d'état entre gaz et solides. Dans le diagramme d'équilibre pression - température (Fig. 1.2) , les courbes de fusion et de sublimation séparent les états ordonné et désordonné.

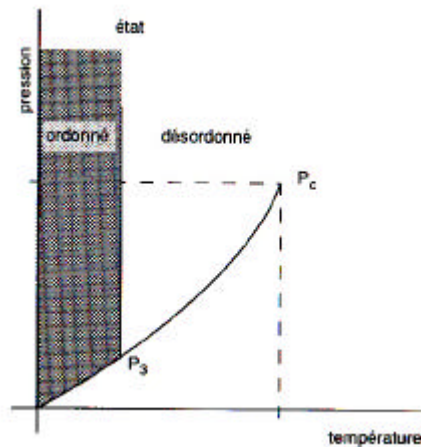


Figure 1.2 : Les courbes de sublimation et de fusion séparent les états ordonnés et désordonnés.

La traversée des lignes de fusion et de sublimation traduit un changement fondamental de structure entre les états ordonnés et désordonnés. Le matériau obtenu est un solide dans un état parfaitement ordonné : c'est un **crystal**.

Autour de chaque atome, les proches voisins sont disposés suivant un arrangement bien défini, et qui se répète rigoureusement à l'identique dans tout le cristal : cet **ordre à grande distance** est caractéristique **de l'état ordonné**

Remarque : A une température donnée, chaque atome de l'édifice cristallin vibre autour de sa position d'équilibre: ces positions restent parfaitement ordonnées même à grande distance.

*Les amplitudes des vibrations atomiques augmentant avec la température, celles-ci deviennent tellement importantes, que les forces de liaison entre atomes (ions) sont brisées. L'ordre cristallin est alors détruit: c'est la **fusion**. Pour tout solide, il existe donc une température de fusion. Elle se produit sans retard lorsque la température croît.*

*Par contre le phénomène inverse, la **solidification**, se produit en général avec un certain retard lorsque la température décroît. Si le liquide ne contient aucun germe cristallin pouvant amorcer un début de cristallisation, il faut "attendre" que le hasard entraîne la formation spontanée d'un germe. Le liquide aura tendance à rester en état de **surfusion**.*

1.3.1 Solide polycristallin

Pour que la cristallisation ait lieu, il faut que des germes soient présents dans le liquide et qu'ils puissent s'y développer. Au cours de la solidification d'un liquide, on observe l'apparition de germes cristallins dans le liquide et la formation de petits cristaux par croissance de ces germes. Ces petits cristaux ou cristallites ont tous la même structure mais en général ils sont orientés différemment les uns par rapport aux autres.

Le matériau obtenu est un solide cristallisé se présentant sous la forme d'agglomérats complexes de cristaux élémentaires, qu'on appellera cristallites pour simplifier, accolés les uns aux autres sans interstice. La plupart des propriétés macroscopiques dépendent fortement des interfaces bordant les cristallites contigus.

Un solide de ce type est un **polycristal** qui est caractérisé par la taille (les dimensions), la forme des cristallites et par leur orientation les uns par rapport aux autres. L'ensemble de ces données constitue la texture du solide.

Les grains ont des dimensions allant de 0.5 à 100 μm . ($1\mu\text{m} = 10^4 \text{ \AA}$)

Les solides polycristallins sont les matériaux les plus courants : pièces métalliques, roches, produits céramiques, ciments, etc...

1.3.2 Solide monocristallin

En ayant recours à des techniques de cristallogénèse ou simplement en prenant quelques précautions au cours de la solidification d'un liquide, on peut obtenir un solide cristallisé composé d'un cristal unique.

D'autres techniques basées sur la condensation des vapeurs atomiques sur des supports convenables, ou sur la précipitation à partir d'une solution sursaturée etc... donnent des dépôts ou des solides monocristallins.

Enfin de nombreux monocristaux existent à l'état naturel : certains deviennent, après une taille convenable et des opérations de polissage, des pierres précieuses . Ces monocristaux naturels ont souvent des formes extérieures remarquables, c'est pourquoi on s'est intéressé d'abord à leur morphologie.

Les monocristaux sont aussi utilisés pour des besoins industriels : ils sont fabriqués selon des spécifications précises : on fabrique des barreaux de silicium monocristallin de 10 cm de diamètre (4 pouces) et de plusieurs dizaines de cm de long, ayant des caractéristiques cristallines parfaitement contrôlées et reproductibles. On fait aussi des monocristaux de iodure de sodium ou de césium (Na I et Cs I) de plusieurs dm³ pour les besoins de la détection nucléaire et des rayons X.

1.3.3 Ordre de grandeur des dimensions atomiques

Pour établir ces ordres de grandeur, on a assimilé les atomes à des sphères impénétrables empilés avec la compacité maximale qui est de 74% On obtient ainsi un diamètre D qui donne une estimation des dimensions de l'atome. (Tableau 1.1)

Matériau	Masse volumique g /cm ³	Masse atomique g/mole	Nombres de moles par cm ³	Diamètre D en Å
Mg	1,74	24,30	0,07	3,20
Al	2,69	26,98	0,099	2,86
Fe	7,86	55,85	0,14	2,55
Cu	8,94	63,55	0,14	2,55
Ag	10,5	107,87	0,097	2,89
Pt	21,4	195,08	0,109	2,77
U	18,9	238,03	0,079	3,09

Tableau 1.1 : Estimation des dimensions atomiques 1Å° = 0,1 nm

En conclusion, on retiendra comme ordre de grandeur :

- dans **1 cm³ de matière** à l'état solide il y a **1 / 10 de mole**
- **les diamètres atomiques** sont de 2.5 à 3 Å° (**0.25 à 0.30 nm**) quelle que soit la masse de l'atome.

1.4 Les matériaux dans un état d'ordre intermédiaire

Dans la matière condensée désordonnée, il n'y a pas d'ordre à grande distance mais il existe un certain ordre à courte distance entre proches voisins. D'un autre côté, les défauts cristallins introduisent un certain désordre dans un solide cristallisé. Malgré ces écarts, la distinction entre les deux états d'ordre et de désordre est nette.

Il existe d'autres matériaux très usuels comme les tissus vivants, les matières plastiques, les textiles, les caoutchoucs que l'on peut considérer dans un **état d'ordre intermédiaire** entre l'ordre parfait du cristal et le désordre du liquide.

D'un point de vue structural, on peut regrouper ces matériaux en deux catégories :

- ils sont cristallisés, mais les écarts à l'ordre sont très importants et ils concernent un grand nombre d'atomes.
- ils sont non-cristallins (désordonnés), mais il existe de l'ordre à moyenne distance.

L'élément de base est une très grosse molécule - on dit une macromolécule - elle est formée par la répétition en ligne d'un groupe d'atomes - le monomère -. Cette chaîne polymérique peut compter jusqu'à 10 000 monomères orientés les uns par rapport aux autres presque au hasard, et donc prendre un nombre de configurations quasi infini. Dans ce type de matériaux on distingue deux familles selon que l'ordre ou le désordre domine.

1.4.1 Polymères cristallisés

Entre des domaines ordonnés, qui ne sont pas eux-mêmes des cristaux parfaits, ils contiennent des régions désordonnées dans des proportions importantes (jusqu'à 30%) et variables selon les matériaux. Dans les régions ordonnées, les positions atomiques fluctuent autour des positions moyennes avec des écarts qui restent assez faibles pour conserver un ordre à grande distance.

Exemples : polyéthylène, polypropylène, polybutadiène.

Ces polymères semi-cristallins ont une **structure sphérolitique**, caractérisée par un arrangement de domaines approximativement sphériques de 0,5 à 100 μm de diamètre. Ces "sphérolites" sont eux-mêmes un agrégat de cristaux lamellaires formés de chaînes moléculaires empilées régulièrement. Ces lamelles ont une épaisseur de 5 à 30 nm, une largeur et une longueur de plusieurs centaines de nm ; elles sont reliées entre elles par des zones amorphes qui ne présentent aucun ordre structurel.

Exemples : coton, rayonne, nylon.

Dans les fibres de polymères, les chaînes polymériques sont étirées suivant l'axe de la fibre. Les domaines cristallisés qu'elles forment ont aussi un axe commun le long de la fibre mais des orientations quelconques autour de cet axe. Ces régions cristallisées sont entremêlées de régions amorphes.

1.4.2 Polymères amorphes

Dans ces matériaux, le désordre peut avoir plusieurs origines, soit que les chaînes polymériques ont perdu leur régularité, par exemple par branchement au hasard de

chaînes parallèles, soit que les chaînes restent emmêlées les unes aux autres ce qui leur donne la possibilité de mouvements relatifs importants.

Exemple : le méthacrylate de méthyl (nom commercial : plexiglas ou altuglas) le caoutchouc.

1.4.3 Les cristaux liquides

Ce sont des liquides ordonnés. Au cours de la fusion du cristal certains matériaux passent par un état intermédiaire entre le liquide et le solide, cette phase est dite **mésophase** ou plus couramment **cristal liquide**.

Les matériaux qui transitent par une phase mésomorphe sont composés de molécules ayant la forme de bâtonnets allongés (typiquement section $6 \text{ \AA} \times 4 \text{ \AA}$, longueur 25 \AA et rigides (au centre).

A basse température les molécules s'arrangent en couches parallèles et forment un cristal ordonné. Lorsque la fusion se produit, l'ordre ne disparaît que partiellement et on peut observer différents types de phases : smectique, nématique, cholestérique. Ce sont les trois principales (Figure 1.3B à 1_3D).

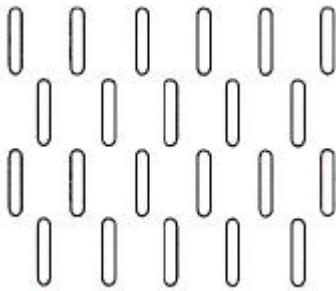


Figure 1_3A : phase **CRISTALLINE**

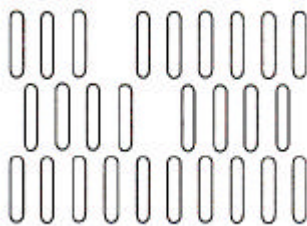


Figure 1_3B : Phase **SMECTIQUE** : les molécules restent en couches

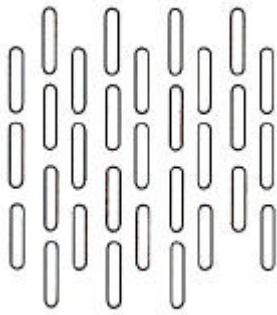


Figure 1_3C : Phase **NEMATIQUE** : les molécules restent alignées

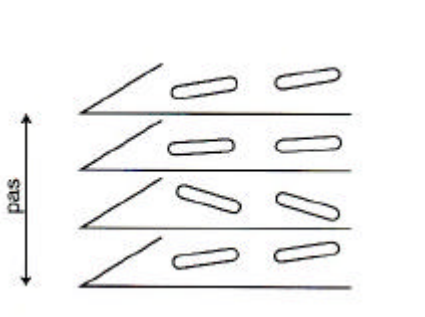


Figure 1_3D : phase **CHOLESTERIQUE** .

La structure est hélicoïdale, le pas est la distance minimale correspondant à une rotation de 180° des molécules

Lorsque la lumière polarisée traverse le cristal liquide, on observe que sa direction de polarisation est tournée de 90° par cette structure hélicoïdale, et qu'elle demeure inchangée si l'empilement hélicoïdal est détruit, par l'application d'un champ électrique par exemple.

Ces propriétés sont à la base des dispositifs d'affichage par cristaux liquides

Référence : "La structure de la matière : du ciel bleu à la matière plastique."

A. Guinier - Hachette Collection : Liaisons scientifiques.