

# CHAPITRE I.

## CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE

*Dieu a fait les solides, mais les surfaces sont l'œuvre du diable.*

[Wolfgang PAULI]

Des particules élémentaires contenues dans les atomes jusqu'aux amas de galaxies dans l'univers, la matière est assemblée et organisée par quatre forces fondamentales. Les atomes, ions, molécules ont des associations donnant différentes propriétés. Dans les plasmas ou les gaz, les constituants sont mobiles et interchangeables au sein de l'assemblée dont les contours ne sont définis que par le contenant. Dans le cas des liquides, et des solides, les constituants sont fixes et des associations fortes se développent entre constituants, conduisant à une matière condensée. L'assemblage condensé dans un solide peut être désordonné, donnant lieu à un état vitreux comme dans certains verres. Le plus souvent, dans un solide, l'édifice cristallin est ordonné. Il s'établit en reproduisant, avec une périodicité à une, deux, ou le plus souvent à trois dimensions, un motif d'atomes ou d'ions selon un réseau développé dans les trois directions de l'espace. Le réseau de points est défini à partir d'une cellule de base, la maille, contenant toutes les éléments constitutifs (atomes, ions, molécules) et les propriétés de symétries de position du motif. L'édifice obtenu concrètement présente des formes régulières souvent polyédriques : le cristal. Les forces de liaison imposant la régularité de l'assemblage sont ioniques, covalentes, métalliques ou de Van der Waals.

La *structure du solide* est l'agencement relatif des éléments de base à l'échelle de quelques atomes. Dans chacune des régions continues de l'espace où existe une zone solide, l'arrangement peut être régulier (état cristallin et orientation cristallographique unique de cette zone spatiale) ou irrégulier (état vitreux ou amorphe).

Si la régularité de la structure se poursuit de façon parfaite jusqu'aux limites géométriques (surfaces externes) du solide, le solide sera un monocristal. Ceci est assez rare : le plus souvent le cristal observé à l'échelle macroscopique est formé de la juxtaposition de petites *cristallites* chacune de ces cristallites pouvant être considérée comme un petit monocristal.

L'arrangement relatif de ces cristallites s'effectue par accollement entre les zones ordonnées différemment, grâce à des joints de grains, surfaces de contact inter-cristallites, des lignes ou points de contact. L'ensemble obtenu constitue la *texture du solide*, définie au niveau du grain, ou d'un ensemble de grains ou blocs de solide. La Figure I. 1 illustre une échelle macroscopique de texture des solides avec des rochers de l'ordre du mètre cube.

L'ensemble considéré sera un grain, une poudre, ou un ensemble compact.

*Contrairement aux gaz et aux liquides, le propre du grain solide est de posséder une surface invariable dans des conditions normales d'utilisation (contraintes modérées), et un grand nombre de problèmes spécifiques proviennent de cette surface, directement en contact avec l'environnement du solide.*

Pour décrire les propriétés d'un solide réel, deux approches modélisatrices sont utilisées, l'une traitant d'un solide idéalement ordonné, l'autre permettant de traiter les écarts à cette description.



**Figure I. 1** Un exemple de texture de blocs de pierre à taille humaine. Un « chirat » du massif du Pilat (La Croix du Collet, dans la Loire).

La première approche suppose le solide construit de façon régulière, avec un édifice cristallin se reproduisant à l'identique dans les trois directions de l'espace. Un réseau cristallin, notion mathématique, construit à partir d'une cellule de base élémentaire, et un motif d'atomes, sont associés pour caractériser l'édifice cristallin réel. La science traitant de ces propriétés, la cristallographie, permet une détermination pratiquement unique *de la structure* du solide cristallisé, grâce à des techniques expérimentales éprouvées. Cette approche sera développée ci-dessous.

Le solide réel comporte cependant de nombreuses imperfections conduisant à des ruptures de la périodicité de l'édifice. Ces imperfections, source de propriétés particulières du solide seront étudiées dans un deuxième temps.

## 1. Cristal idéal

Le plus souvent, le solide est cristallisé, avec un ordre à l'échelle de l'atome comme à grande échelle, et une cohésion fonction de la nature des liaisons entre les ions, ou les atomes ou molécules. La phase solide, au sens thermodynamique du terme (zone de l'espace où une variation continue des grandeurs intensives du système est observée), ne peut être correctement définie sans l'apport de la cristallographie qui s'intéresse à l'organisation des cristaux. Les caractérisations structurales utilisent des techniques fréquemment rencontrées dans les laboratoires de recherche ou de contrôle industriel.

L'analyse de la structure d'une phase solide cristallisée s'effectue de façon sûre par la diffraction de rayons X. Cette méthode sera décrite après une présentation des données de base nécessaires pour comprendre comment s'établissent les liaisons entre ions, atomes ou molécules, à la base de la structure d'un solide.

### 1.1. Liaisons interatomiques

La cohésion d'un cristal dépend de la nature des liaisons entre ses constituants : ces liaisons covalentes, ioniques, moléculaires ou métalliques assurent la construction et la rigidité plus ou moins prononcée du cristal.

*Les cristaux moléculaires* consistent en un empilement régulier de molécules neutres, comme l'iode  $I_2$ , ou le lactose. La stabilité de l'édifice est assurée par des liaisons électrostatiques de faible énergie ( $5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Ces liaisons de Van Der Waals recouvrent plusieurs types d'interactions (dipôle instantané ou permanent d'une molécule agissant sur un autre dipôle). La densité, comme la stabilité thermique, d'un tel édifice est faible.

*Des liaisons par ponts hydrogène* arrivent lorsque des éléments très électronégatifs comme l'oxygène d'un groupe R-OH attire l'hydrogène d'un groupe R'-OH, avec une énergie de liaison de  $20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  environ.

Les autres cristaux sont liés plus fortement.

La cohésion d'un *cristal ionique* comme le chlorure de sodium NaCl vient de forces d'origines électrostatiques entre les ions  $Na^+$  et  $Cl^-$ . La liaison est non orientée.

*Les cristaux métalliques* sont des édifices compacts d'ions positifs baignant dans un gaz d'électrons délocalisés dans tout le cristal. Les interactions électrostatiques génèrent une très bonne cohésion.

*Les solides covalents* résultent de la mise en commun d'une paire d'électrons entre deux atomes. La liaison est très forte et rigide. Elle est dirigée puisque les orbitales des électrons se superposent autant que possible. Les solides covalents comme le diamant sont donc plus légers que les solides métalliques. La covalence aura comme conséquence la dureté et la fragilité des solides, surtout ceux présentant des plans de clivage facile, comme le talc (hydroxyde lamellaire).

*La périodicité des liaisons* dans un édifice est un facteur déterminant pour les propriétés des cristaux et en particulier leur cohésion. Dans la structure diamant, les liaisons rigides C-C hybridées  $sp^3$  sont régulièrement distribuées dans l'espace. Dans la structure graphite, un empilement de plans horizontaux apparaît. Les plans sont constitués d'atomes de carbone liés par des doubles liaisons covalentes C-C très courtes et fortes, où le carbone est hybridé  $sp^2$  : le plan est formé d'hexagones accolés rigidement. Les plans sont reliés entre eux par des liaisons Van der Waals faibles, avec des distances inter-réculaires  $d_{hkl}$  très grandes, permettant l'insertion de molécules étrangères. Les liaisons entre les plans sont beaucoup plus faibles que les liaisons C-C dans le plan, rendant le clivage (coupure du cristal) facile parallèlement aux plans.

Une périodicité suivant une dimension se rencontre dans des substances fibreuses comme le nylon, la cellulose. La cohésion transverse est assurée par des ponts hydrogène ou des forces de Van Der Waals, moins rigides et donc plus facilement sécables parallèlement aux fibres : le bois se coupe beaucoup plus facilement parallèlement aux fibres de cellulose que perpendiculairement.

L'assemblage cristallin à 3 dimensions, ainsi constitué grâce aux forces d'interactions à l'échelle de l'atome, va maintenant être décrit et caractérisé.



**Figure I. 2** Exemple d'identité de structures à différentes échelles. Le cristal de vanadinite du Maroc montre à l'échelle du centimètre la structure du système cristallin hexagonal défini à l'échelle de l'atome. Ce chlorovanadate de plomb  $Pb_5(VO_4)_3Cl$  est coloré en rouge par des impuretés de chrome.

## 1.2. Édifice et réseaux cristallins

L'*édifice cristallin* se définit comme l'assemblage d'un groupe d'atomes ou d'ions et sa répétition en trois dimensions.

Un *réseau cristallin* est défini comme un ensemble de points matériels déduits les uns des autres à partir d'une cellule de base, appelée *maille*. Cette maille est appelée élémentaire si elle contient un groupement formulaire du cristal. Elle représente la plus petite région de l'espace à partir de laquelle la structure peut être reproduite en tenant compte des symétries de position des atomes. Cette reproduction peut s'effectuer à large échelle au contraire des solides amorphes ou vitreux ne présentant qu'un ordre à courte échelle. La matrice du réseau cristallin est constituée de points appelés nœuds.

À chaque nœud est associé *un motif*, ensemble de points représentant les positions des atomes ou ions de l'édifice, et arrangés en accord avec la symétrie du cristal réel.

La reproduction dans les trois directions de ces nœuds conduit à définir des familles de *rangées réticulaires* (rangées caractéristiques du réseau cristallin), et des groupes de *plans réticulaires*. Ces plans parallèles les uns aux autres dans une même famille sont équidistants, séparés d'une distance  $d_{hkl}$ . L'orientation de ces plans dans un repère Oxyz est définie par les indices de Miller  $h, k, l$ , entiers, cosinus directeurs de la famille de plans vérifiant l'équation :

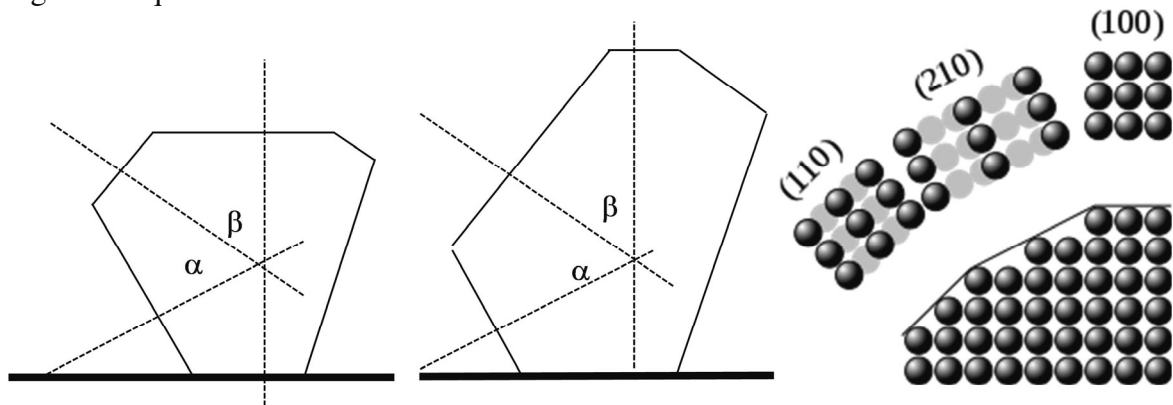
$$hx + ky + lz = 1$$

**I. 1**

Considérons deux cristaux A et B du même solide avec des surfaces orientées parallèlement les unes aux autres. En déplaçant ces surfaces de façon appropriée, tout cristal peut toujours être ramené à une forme géométrique simple, cube, prisme, hexagone, comme

le montre la Figure I. 3. Ce déplacement n'est pas seulement théorique : il peut résulter de chocs, cisaillement, contraintes. Ainsi des cristaux, comme ceux de l'acide acétylsalicylique (principe actif de l'aspirine), présentent des plans de clivage. Sous l'effet d'une compression ou broyage, des plaquettes se forment, illustrant une importante propriété de l'état cristallin : l'anisotropie. Un matériau est anisotrope si certaines propriétés physiques dépendent de la direction choisie pour la mesure : par exemple en mécanique, le module d'élasticité ou en chimie, la vitesse de croissance des faces du cristal.

Le cristal naturel observé à l'échelle millimétrique présente souvent des formes géométriques caractéristiques liées aux *propriétés de symétrie* du réseau de base auquel il est rattaché. Toutes les espèces cristallines et leurs propriétés de symétrie sont classées en 212 groupes d'espaces, 32 classes de symétrie se ramenant à 7 polyèdres de base et 14 réseaux de Bravais. Chaque polyèdre et ses réseaux associés sont caractérisés par les longueurs des vecteurs  $a$ ,  $b$ ,  $c$  définissant la cellule basale, et des angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  formés par ces trois vecteurs. L'angle  $\alpha$  est celui formé entre  $b$  et  $c$ . Les angles sont indiqués sur la Figure I. 4 quand ils diffèrent de  $90^\circ$ .



**Figure I. 3** Évolution de la forme des cristaux réels à partir d'une même structure. Les angles entre des directions identiques (ex. 110 et 100) restent constants alors que la forme varie ; à droite, pour un cristal monoatomique, des faces différentes présentent des densités atomiques variables (Wikimedia Commons).

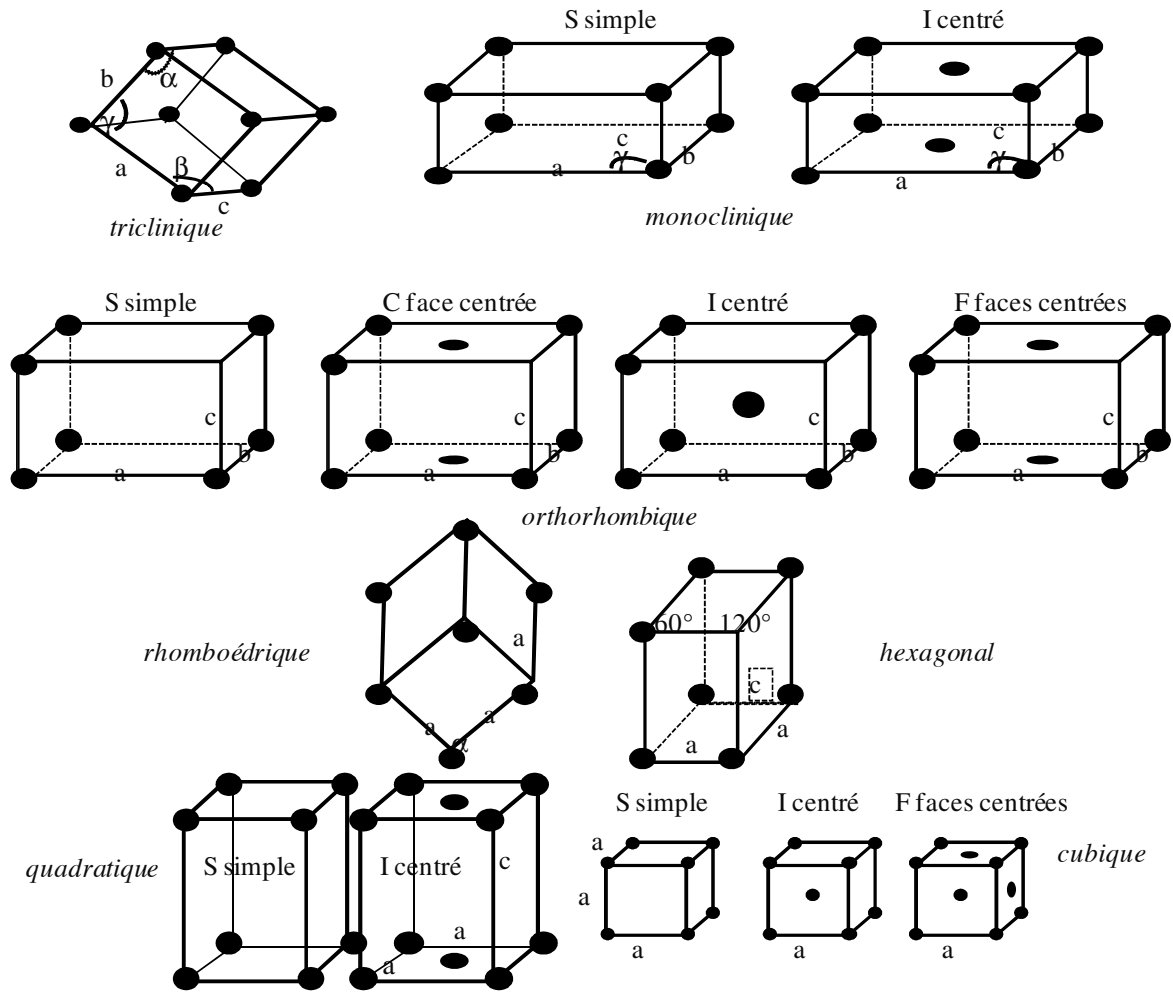
### 1.3. Variétés polymorphes

Les *variétés polymorphes* correspondent à des agencements différents d'un même groupement formulaire. Par exemple le molybdate de nickel  $\text{NiMoO}_4$  existe sous deux formes, la variété basse température, et haute température.

Si un élément existe sous diverses formes, comme le carbone diamant et le graphite, ces formes sont appelées *variétés allotropiques*.

Chaque variété forme une phase unique au sens thermodynamique du terme. Plus les différences structurales sont importantes, plus marquées seront les différences de comportement physico-chimique.

Toutes les variétés cristallines peuvent être analysées et distinguées par la méthode d'analyse suivante, très sélective.



**Figure I. 4** Les sept réseaux cristallins et les quatorze réseaux de Bravais. De bas en haut : les réseaux cristallins cubique, quadratique, rhomboédrique, hexagonal, orthorhombique, monoclinique, triclinique ; les réseaux de Bravais précisent les symétries possibles dans chacun des sept réseaux : C une face centrée, F toutes faces centrées, I centré, S simple.

## 1.4. Caractérisation des solides par diffraction X

La caractérisation par diffraction de rayons X de solides cristallisés –divisés ou non– repose sur le phénomène d'interférences constructives de rayonnement X diffractés par cette structure périodique.

Comme un réseau cristallin est constitué d'un ensemble de nœuds, une famille  $hkl$  de plans réticulaires équidistants, séparés d'une distance  $d_{hkl}$ , définis à partir de ces nœuds vont se comporter comme un réseau optique et donner une figure de diffraction à condition que la longueur d'onde utilisée  $\lambda$  soit du même ordre de grandeur que  $d_{hkl}$ , soit environ 0,1 nm. Le *diffractogramme* sera donné par la variation de l'intensité diffractée  $I$  en fonction de l'angle de Bragg  $\theta$ . La courbe  $I(\theta)$  présente des raies spécifiques (maximum d'intensité) pour certaines directions privilégiées.

- **Position des raies dans un diffractogramme**

Bragg a démontré la condition de diffraction. Soit  $\theta$  l'angle d'incidence sur les plans hkl du rayonnement X de longueur d'onde  $\lambda$  (Figure I. 5). Pour obtenir un maximum d'intensité de l'onde diffractée, il faut que la différence de marche  $\delta = NA' + A'M$ , entre deux rayons frappant le cristal sur deux plans successifs, soit un nombre entier de fois  $\lambda$  :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad \text{I. 2}$$

La distance inter-réticulaire est fonction de la direction hkl de plans choisie et des paramètres de maille. Ainsi pour un cristal dans un système cubique :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{I. 3}$$

L'ordre  $n$  de la réflexion est choisi égal à 1 dans les expériences de diffraction (raie très intense).

- **Intensité des raies dans un diffractogramme**

L'intensité reçue à la position  $\theta$  considérée dépend, entre autres choses, de hkl et de la nature et du motif des atomes.

- **Analyse qualitative et quantitative**

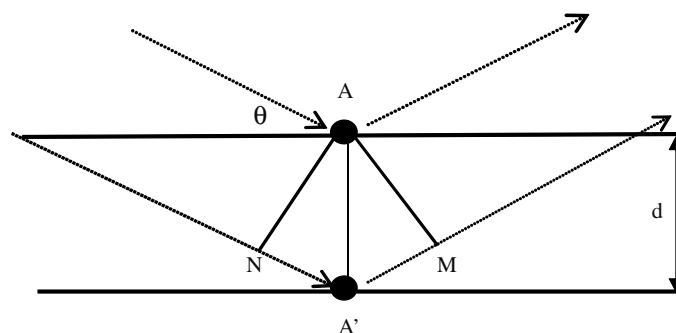
Ces expériences permettent une identification rapide des solides pulvérulents. En connaissant la longueur d'onde et en faisant varier  $\theta$ , nous obtenons des diffractogrammes, diagrammes reportant l'intensité en fonction de  $\theta$ . Nous repérons les maxima d'intensité  $I_j$  obtenus dans les directions particulières  $\theta_j$ . À partir des  $\theta_j$ , nous pouvons obtenir, grâce à la formule de Bragg, les valeurs  $d_j$  des distances entre plans hkl caractéristiques d'un ensemble de paramètres de maille  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ .

Chaque cristal présente un édifice cristallin et un réseau associé qui lui sont propres. L'intensité  $I$  des raies dépend de la position des atomes dans la maille, de leur position  $\theta$ , et des paramètres de maille. La sélectivité d'une telle mesure est très grande, autorisant ainsi des *analyses structurales qualitatives très sélectives* et précises des phases solides, et offrant des possibilités de *dosage quantitatif* de mélanges de phases solides.

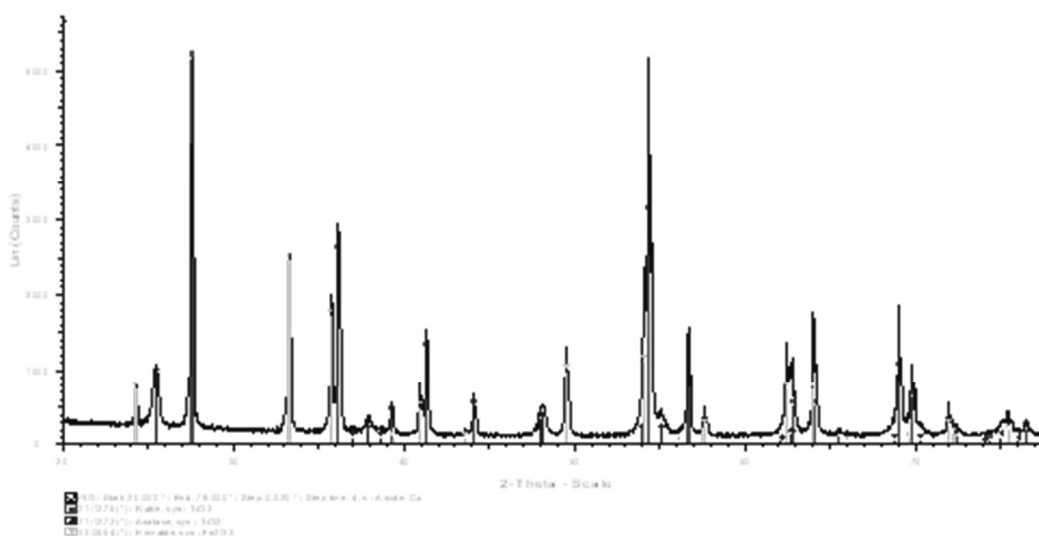
Une comparaison du diffractogramme expérimental et de ceux répertoriés dans le fichier de données « JCPDS » (plus de 150 000 fiches en 2010) permet une *identification* pertinente et rapide du solide ou du mélange de solides, comme le montre la Figure I. 6 obtenue après une expérience menée avec une anticathode de cuivre de longueur d'onde  $\lambda=0,15418$  nm.

Comme l'intensité reçue sur le compteur de photons est proportionnelle à la quantité de solide présent dans le mélange, un *dosage quantitatif des phases* est possible. Pour cela des dosages précis peuvent être réalisés par des méthodes éprouvées comme celle de Rietveld, en rendant minimum les écarts entre le diffractogramme réel et celui recalculé par superposition pondérée des diffractogrammes de chaque constituant. La limite de détection est de l'ordre de 1 %.

Enfin, parmi les très nombreuses applications de cette technique, indiquons l'apport de l'étude de largeur de raies : si la taille des cristaux diminue ( $< 1 \mu\text{m}$ ) les raies subissent un élargissement inversement proportionnel à cette taille. Des déformations produisent des effets analogues.



*Figure I. 5 Condition de Bragg pour obtenir des rayons diffractés cohérents.*



*Figure I. 6 Diffractogramme de rayons X d'un mélange de phases solides. Le tracé de l'intensité du rayonnement X diffracté en fonction du double de l'angle de Bragg  $\theta$  présente des raies caractéristiques du rutile  $\text{TiO}_2$ , de l'anatase  $\text{TiO}_2$  et de l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ces raies coïncident avec celles données par recherche automatique de phases.*

## 1.5. Caractérisation de structures par spectrométrie IR

Que le solide soit cristallisé ou non, les groupes chimiques, dans lesquels des liaisons existent, peuvent donner lieu à des interactions spécifiques avec un rayonnement photonique de longueur d'onde adaptée pour générer des transitions entre niveaux d'énergie (de vibration, de rotation, électronique,...) entre les atomes ou ions concernés au sein de la molécule ou du groupement.

Le rayonnement infrarouge IR est bien adapté pour générer et suivre ces transitions par absorption d'énergie lumineuse lors de transitions entre niveaux de rotation-vibration. Le rayonnement Ultra-violet UV plus énergétique permet de mettre davantage en évidence les transitions électroniques. Les spectrométries Infrarouge IR (et Raman) présentent l'avantage d'une mise en œuvre expérimentale assez facile.

Pour l'IR, le principe est simple : un rayonnement incident à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée est envoyé sur l'échantillon avec une intensité connue  $I_0$ . Une partie seulement  $I$  du