

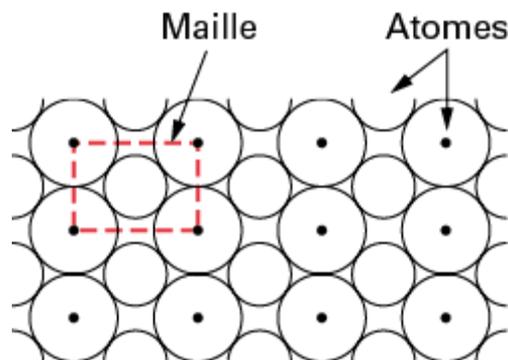
I. Cristallographie géométrique

I.1. Définition des états géométriques de la matière

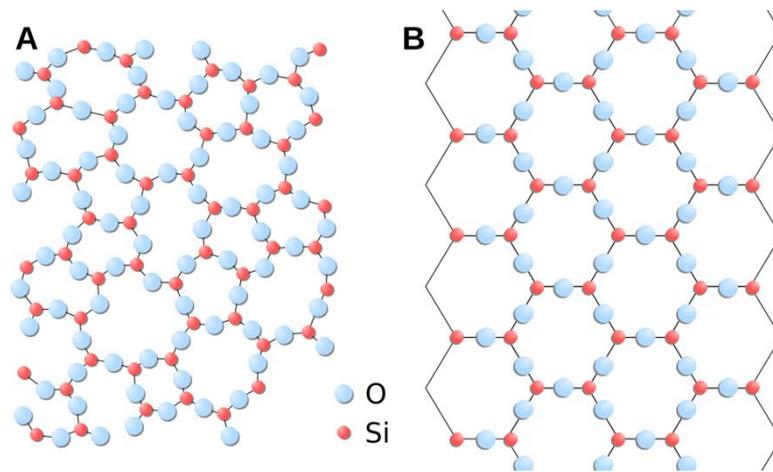
La *cristallographie* permet, de représenter la structure cristalline, d'un minéral suivant un arrangement en trois dimensions de, ses atomes et elle classe les cristaux selon, des règles géométriques. La cristallographie, par définition, est la science des cristaux ; elle s'intéresse à la forme extérieure, à la structure interne, à la croissance et, aux propriétés physiques des cristaux. Le mot cristallographie est composé de deux mots. Le mot « graphie » qui vient, du grec graphia (γραφία) signifiant « écriture, schéma ».

Le mot « *cristal* » vient du grec krystallos (κρυσταλλος) signifiant « glace » où les gens croyaient que le cristal était, constitué d'eau congelée par le froid des montagnes. Un cristal est un solide, homogène et anisotrope, dont la structure microscopique est caractérisée par une répétition périodique en, trois dimensions d'un motif composé d'atomes. Un cristal parfait est un solide sans défaut.

La cristallographie s'intéresse à la structure et aux propriétés de l'état cristallin. Les cristaux font l'objet d'études et de spéculations depuis des centaines d'années, et chacun a une certaine familiarité avec leurs propriétés. Nous nous concentrerons ici sur les aspects de la cristallographie qui sont pertinents pour les chimistes. Nos connaissances en chimie nous aideront à comprendre les structures et les propriétés des cristaux, et nous verrons comment l'étude des cristaux peut fournir de nouvelles informations chimiques.



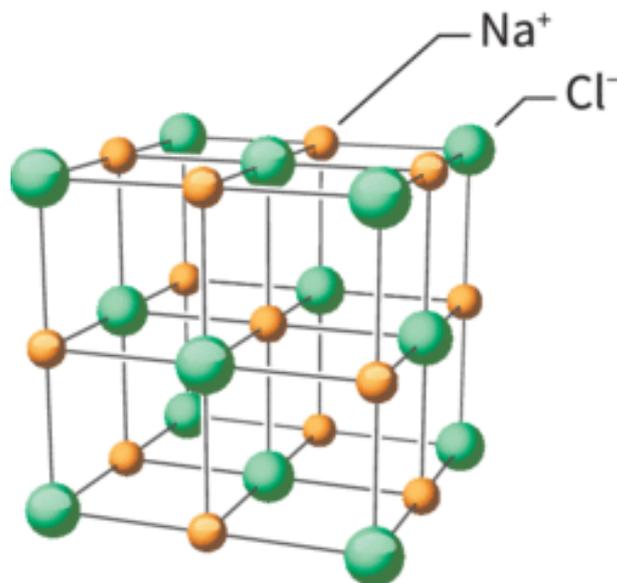
Les cristaux présentent souvent des formes polyédriques caractéristiques, délimitées par des faces planes, et une grande partie de leur beauté est due à ce développement de faces. De nombreuses contributions initiales à la cristallographie étaient basées sur l'observation des formes, et l'étude de la morphologie reste importante pour reconnaître et identifier les échantillons. Cependant, les faces peuvent être usées ou détruites, et elles ne sont pas essentielles à une définition moderne d'un cristal. Par ailleurs, les cristaux sont souvent trop petits pour être visibles sans un microscope puissant, et de nombreuses substances sont constituées de milliers de petits cristaux (polycristallins).



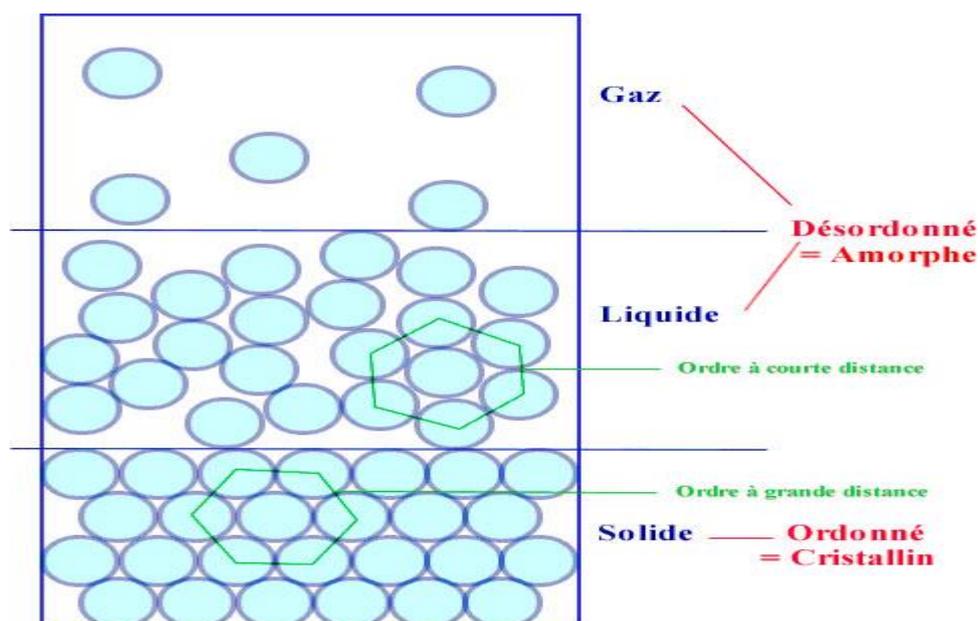
Les métaux sont cristallins, mais les cristaux individuels sont souvent très petits, et les faces ne sont pas apparentes. La définition suivante fournit un critère plus précis pour distinguer la matière cristalline de la matière non cristalline : un cristal est constitué d'atomes arrangés selon un motif qui se répète périodiquement dans les trois dimensions. Ce motif peut être un atome unique, un groupe d'atomes, une molécule ou un ensemble de molécules. La caractéristique essentielle d'un cristal est la périodicité ou la régularité de l'arrangement de ces motifs.

Par exemple, dans le benzène, les atomes sont arrangés selon un motif où six atomes de carbone forment les sommets d'un hexagone régulier, avec un atome d'hydrogène attaché à chaque carbone. Cependant, dans le benzène liquide, il n'y a aucune régularité dans l'arrangement de ces motifs. Le fait que le benzène soit un liquide plutôt qu'un gaz à température ambiante témoigne de l'existence de forces attractives entre les molécules. Dans le cas du benzène, il s'agit de forces de van der Waals relativement faibles, et l'agitation thermique empêche les molécules de s'associer en amas ordonnés. Si le benzène est refroidi en dessous de son point de congélation ($5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), l'énergie cinétique des molécules n'est plus suffisante pour surmonter les attractions intermoléculaires. Les molécules adoptent alors des orientations et des positions fixes les unes par rapport aux autres, et la solidification se produit. Chaque molécule qui rejoint la particule solide en croissance s'oriente de manière à minimiser les forces qui s'exercent sur elle. Chaque molécule entrant dans la phase solide est influencée de manière presque identique à la molécule précédente, et la particule solide consiste en un arrangement ordonné tridimensionnel de molécules ; c'est-à-dire un cristal.

Un autre exemple est fourni par un cristal de chlorure de sodium (sel). Le cristal contient de nombreux ions positifs et négatifs maintenus ensemble par des attractions électrostatiques.



Les détails de l'arrangement dépendent de l'équilibre entre les forces attractives et répulsives, qui incluent des effets électrostatiques et de taille ionique. Chaque ion est entouré de six ions de charge opposée aux sommets d'un octaèdre régulier, et la structure cristalline représente un arrangement de ces ions qui conduit à un minimum d'énergie potentielle. Le point que nous souhaitons souligner ici est que la formation d'une particule solide conduit naturellement à la cristallinité. Il existe une orientation et une position préférées pour chaque molécule qui s'ajoute au solide, et si la vitesse de dépôt est suffisamment lente pour permettre aux molécules d'atteindre cet arrangement favorisé, la structure correspondra à notre définition d'un cristal. Nous avons un motif constitué d'atomes ou de molécules. Ce motif peut être aussi simple qu'un atome unique ou aussi complexe que plusieurs molécules, chacune contenant de nombreux atomes. Ce motif se répète encore et encore, à intervalles réguliers et avec la même orientation, à travers tout le cristal.



I.2. Lois fondamentales de la cristallisation

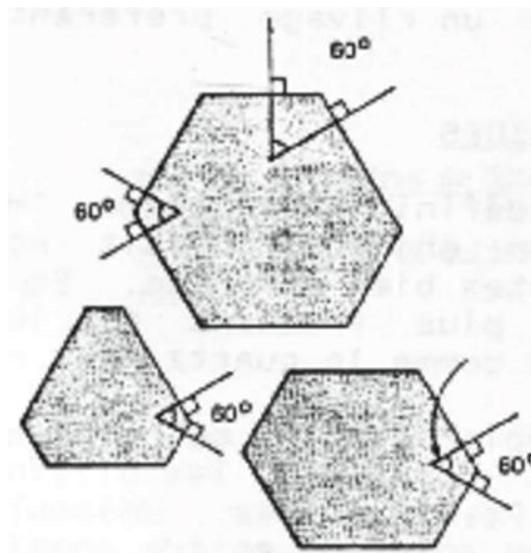
Dès 1669, Nicolas Steno, un médecin et naturaliste danois, a découvert l'une de ces lois. En examinant de nombreux échantillons d'un même minéral, il a constaté que, mesurés à la même température, les angles entre des faces cristallines similaires restent constants, quelle que soit la taille ou la forme du cristal. Ainsi, que le cristal ait grandi dans des conditions idéales ou non, si l'on compare les angles entre des faces correspondantes sur différents cristaux d'un même minéral, l'angle reste identique. Bien qu'il ne sache pas à l'époque pourquoi cela était vrai (les rayons X n'avaient pas encore été découverts), nous savons aujourd'hui que cela s'explique par le fait que la structure atomique d'un minéral est définie par des limites géométriques précises ou des relations spatiales spécifiques.



Nicolas Steno

I.2.1. Loi de Steno : la constance des angles interfaciaux

La loi de la constance des angles interfaciaux (également appelée "première loi de la cristallographie") stipule que les angles entre les faces cristallines d'une espèce donnée sont constants, quelle que soit l'extension latérale de ces faces ou l'origine du cristal, et qu'ils sont caractéristiques de cette espèce. Cette loi a ouvert la voie à la loi des indices rationnels de Haüy.



Goniomètre de contact

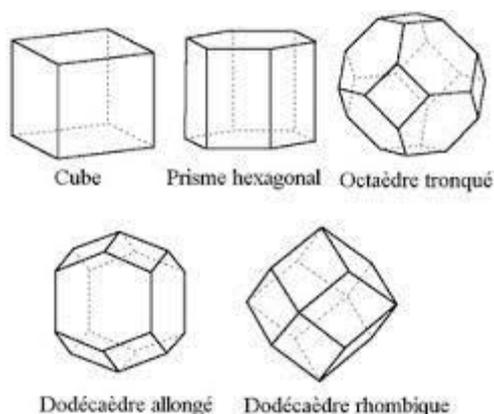
Il est composé d'un rapporteur imprimé auquel est attaché un bras pivotant en plastique, centré sur un axe et muni d'un repère qui peut être lu sur. Le goniomètre est utilisé en plaçant le bord droit du rapporteur en contact avec une face du cristal, et le bord droit de la bande de plastique en contact avec une autre face, tout en maintenant la surface plane du rapporteur et de la bande perpendiculaire aux deux faces cristallines.



Deux valeurs de l'angle interfacial, dont la somme est de 180° , peuvent être lues sur le rapporteur : l'une correspond à l'angle interne, l'autre à l'angle externe.

I.2.2. Loi des indices rationnels

Cette loi énonce que les intercepts, OP, OQ, OR, des faces naturelles d'un cristal avec les axes de la maille élémentaire a, b, c (voir Figure 2) sont inversement proportionnels à des entiers premiers h, k, l. Ces entiers sont appelés les indices de Miller de la face. Ils sont généralement petits car les plans réticulaires correspondants sont parmi les plus denses et ont donc un espacement interplanaire élevé et des indices faibles (source : dictionnaire de cristallographie).



Deux cristaux d'une même substance peuvent différer considérablement par leur apparence, notamment par le nombre, la taille et la forme des faces individuelles. Pour décrire la

forme externe des cristaux, une méthode mathématique est utilisée pour relier les plans à des lignes imaginaires dans l'espace. La position de tout plan peut être définie de manière unique par les intercepts qu'il fait avec les axes de référence. Le rapport des distances à partir de l'origine, où la face cristalline coupe les axes cristallographiques, est appelé le paramètre d'une face cristalline.

Dans la figure ci-dessus, OX, OY, OZ représentent les axes cristallographiques, et ABC est une face cristalline faisant des intercepts OA sur OX, OB sur OY et OC sur OZ. Les paramètres de la face ABC sont donnés par le rapport OA, OB et OC. Il est pratique de prendre les intercepts relatifs de cette face comme longueur standard pour représenter la position de toute autre face, comme DEF. Dans ce cas, $OD = OA$, $OE = 2OB$, $OF = \frac{1}{2}OC$. Par conséquent, les paramètres de DEF sont exprimés par rapport à la face standard ABC.

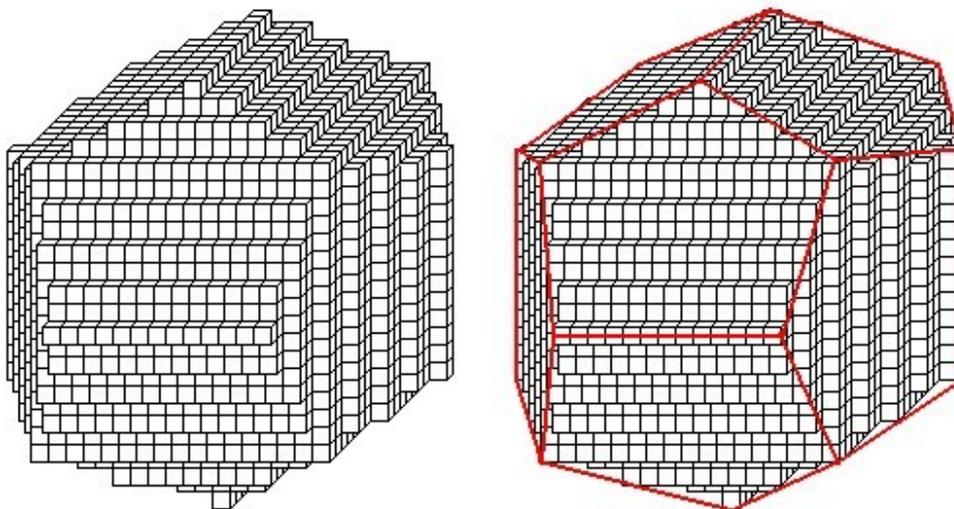


Les inverses des paramètres sont appelés indices. Selon la notation cristallographique de Miller, une loi a été établie, qui stipule que "les intercepts que toute face fait avec les axes cristallographiques sont soit infinis, soit de petits multiples rationnels des intercepts faits par la forme unitaire". Ainsi, le rapport entre les intercepts sur les axes de différentes faces d'un cristal peut toujours être exprimé par des nombres rationnels tels que 1:2, 1:3, 1:4.

I.2.3. Loi du rapport axial

Cette loi énonce que "le rapport entre les longueurs des axes des cristaux d'une substance donnée est constant". Ce rapport est appelé rapport axial. Le rapport axial, qui est le rapport des longueurs des axes cristallographiques, est exprimé en termes de l'un des axes horizontaux, généralement l'axe 'b', pris comme unité. Haüy (1784, 1801) a déduit la loi des indices rationnels à partir de l'observation des lois d'empilement nécessaires pour construire les faces naturelles des cristaux en empilant des blocs élémentaires. Par exemple, des cubes pour construire les faces {110}

du rhombododécaèdre observé dans les grenats, ou des rhomboèdres pour construire le scalénoèdre de la calcite ou les faces {210} du pentagonododécaèdre observé dans la pyrite.



I.2.4. Loi des axes cristallographiques

Les positions des axes cristallographiques sont plus ou moins fixées par la symétrie des cristaux, car dans la plupart des cas, ils coïncident avec des

