

INTRODUCTION GENERALE

La cristallographie est la science des cristaux. Elle concerne la forme extérieure, la structure interne, la croissance et les propriétés physiques des cristaux.

Jusqu'au début du XX^{ème}, la cristallographie était purement axiomatique. Les premières expériences de diffraction des rayons X réalisées en 1912 par W. Friedrich et P. Knipping selon les idées de M. von Laue, puis les travaux de W. et L. Bragg sont venus confirmer la justesse du postulat de Bravais. Les mesures de diffraction ont apporté la preuve expérimentale directe de la nature ordonnée et périodique de l'arrangement cristallin [1].

La technique des poudres a été utilisée pour une application traditionnelle comme l'identification des phases, la mesure précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfection structurale à partir du profil des raies de diffraction.

A la fin des années 60, H. Rietveld proposa une méthode d'affinement de structure à partir du profil global d'un diagramme de diffraction de neutrons, la méthode s'est ensuite étendue au domaine de la diffraction des rayons X. le principe étant de comparer un diagramme observé avec un diffractogramme calculé en n'utilise non seulement les intensités diffractées mais la globalité du profil. La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement de moindres carrés de structure, elle repose donc entièrement sur une hypothèse structurale de départ, bien que l'évolution des techniques d'acquisition et l'apparition de nouvelle source synchrotron rendent possible les déterminations structural *ab initio*, à partir de données obtenus sur poudre [2].

L'invention de nouvelles techniques expérimentales de diffraction allait permettre un développement rapide de la radiocristallographie. Enfin depuis 1960 on utilise de manière systématique les outils informatiques pour le traitement des données obtenues dans les expériences de diffraction par cristaux.

Au plan des applications, un domaine privilégié de l'usage de la diffraction par les poudres à l'aide de sources conventionnelles de rayons X, est celui de l'étude des réactions de décomposition de solides à faible stabilité thermique, tels que les composés contenant des groupements nitrate, oxalate, ... ect [3]. De manière schématique, une investigation approfondie de ces systèmes implique une succession d'étapes :

1. la synthèse des matériaux ;
2. l'établissement des chemins réactionnels conduisant aux oxydes ;
3. la caractérisation cristallographique des phases rencontrées ;
4. la détermination structurale de ces phases.

L'objet du présent travail concerne l'étude de précurseurs d'oxalate mixte Calcium, Zirconium. La littérature montre que la chimie des oxalates mixtes de ces éléments est peu connue. Pour chaque précurseur, la diffraction par les poudres est utilisée au plan structural et dynamique pour comprendre les chemins réactionnels qui conduisent à l'oxyde ou à la phase dérivée. Les méthodes traditionnelles d'analyse thermique et de caractérisation thermodynamique sont également mises en œuvre. La présente étude visera à montrer l'impact de la diffraction par les poudres sur la chimie de ces systèmes.

Ce mémoire se divise en cinq chapitres. Les deux premiers sont consacrés respectivement à une description des méthodes de diffraction des rayons X par poudre, des techniques expérimentales d'analyses de caractérisation des poudres utilisées dans notre travail ainsi les analyses thermiques comme ATG, ATD, DSC, puis à une présentation détaillée des développements modernes de la cristallographie des poudres.

Le troisième chapitre, exposera quelques données bibliographiques relatives à la synthèse et la caractérisation structurale des oxalates à base Zirconium et de Calcium.

Le quatrième chapitre a été consacré à l'étude structurale, de la nouvelle variété d'oxalate de Calcium à partir des données de la diffraction par la poudre. L'accent y est mis sur les diverses techniques d'affinement de profil qui constituent actuellement les méthodes les plus puissantes d'analyse des diagrammes de diffraction par les poudres.

Le cinquième chapitre porte sur la synthèse de nouvelle variété d'oxalate mixte de Calcium et de Zirconium $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ selon un mode opératoire original à partir de la diffraction des rayons X par poudre. La première partie de ce chapitre est consacrée à la détermination de la maille élémentaire. La seconde partie est relative aux l'étude thermique (ATG) et spectroscopique IR.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Jacques Rousseau, Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie, (2000).
- [2] C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2002).
- [3] A. Bouhali, Thèse de Magistère, Université de Constantine, (2005).