

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI – LAGHOUAT

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE Génie des Procédés



Mémoire de Magister

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister en Génie des Procédés

Option : Ingénierie des Matériaux

Par :

Dalila MOUATTAH

Thème

**Synthèse et étude structurale de nouveaux composés bâtis
autour des ligands asymétriques**

Devant le jury composé de :

| | | | |
|--------------|-------------------------|---------------|--------------|
| S.F. CHABIRA | Maître de conférences A | Président | UAT Laghouat |
| B. SAIDAT | Maître de conférences A | Examineur | UAT Laghouat |
| A. GUIBADJ | Maître de conférences A | Examineur | UAT Laghouat |
| D. BENBERTAL | Professeur | Encadreur | UAT Laghouat |
| M.B. TAOUTI | Maître de conférences B | Co- encadreur | UAT Laghouat |

2011-2012

Laboratoire des sciences fondamentales à l'université de Laghouat

Remerciements

Ce travail de mémoire a été réalisé dans le laboratoire des Sciences Fondamentales à l'Université de Laghouat, et précisément au sein de l'équipe physico chimie des matériaux sous la direction de Monsieur Djamel BENBERTAL, professeur à l'université Amar Telidji de Laghouat. Je tiens à le remercier tous de m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche.

Je remercie tout particulièrement mes deux encadreurs Monsieur Djamel BENBERTAL, Professeur à l'Université Amar Telidji de Laghouat, et Monsieur Mohamed Benabdallah TAOUTI, maître de conférences à l'université Amar Telidji de Laghouat, pour l'encadrement dont j'ai bénéficié, pour leurs aides lors de la rédaction de ce mémoire et pour le soutien moral qu'ils n'ont cessé de m'apporter durant ces années de mémoire. Je tiens à leur exprimer l'assurance de mes sentiments respectueux et dévoués.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Salem Fouad CHABIRA, maître de conférences à l'université Amar Telidji de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury, à Messieurs Boubakeur SAIDAT et Abdenacer GUIBADJ, maîtres de conférences à l'université Amar Telidji de Laghouat, pour avoir bien voulu considérer et examiner ce travail.

Je n'oublie pas tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, en particulier Melle Souad BENARRACHE Ingénieur du laboratoire des analyses de diffraction des rayons X sur poudre et Mme Madjida GUEDDOUDA, Ingénieur des laboratoires au département de génie des procédés.

« Les derniers sont les premiers dans notre réalité ». Je ne saurai conclure sans remercier les personnes les plus chères: Mes parents, mes sœurs et mes frères pour tout ce qu'ils m'ont apporté tant au niveau de mes Études qu'au niveau de la vie de tous les jours.

LISTE DES FIGURES

| La figure | Le titre de figure | La page |
|-----------|---|---------|
| I .1 | .Structure <i>scheelite</i> des composés tungstates de type AWO_4 . | 8 |
| I .2 | la structure <i>wolframite</i> des composés tungstates de type AWO_4 . | 9 |
| I .3 | Organigramme des techniques utilisées pour la synthèse des tungstates | 16 |
| I .4 | <i>schéma résume le mode de synthèse de α-$PbWO_4$ et β- $PbWO_4$.</i> | 18 |
| I .5 | . <i>environnement de Plomb dans la structure scheelite</i> | 19 |
| I .6 | . <i>La structure cristalline de tungstate de fer suivant l'axe c.</i> | 21 |
| I .7 | <i>Maille élémentaire de $MnWO_4$ et $Sc_{0.67}WO_4$.</i> | 22 |
| I .8 | <i>Efficacité d'inhibition de molybdate et DE tungstate DE SODIUM contre la corrosion de l'acier dans 0,2 M HCl à différents températures.</i> | 25 |
| I .9 | <i>Les trois miroirs cavité de Raman laser « D-laser diode ».</i> | 27 |
| II.1 | Diffractogramme expérimental et calculé du composé Ag_2WO_4 enregistré à la longueur d'onde $K\alpha_{moy}$ du cuivre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). | 35 |
| II.2 | Environnement des différents atomes d'argents. | 38 |
| II.3 | Environnement des atomes Ag1, Ag2 et Ag3 entouré des anions tungstates voisins. | 39 |
| II.4 | Mode de coordination des atomes Ag4 et Ag5 dans le composé Ag_2WO_4 . | 40 |
| II.5 | Environnement de l'Ag6 montrant les argents voisins les plus proches. | 41 |
| II.6 | Environnement des différents atomes de tungstène. | 42 |
| II.7 | Structure tridimensionnelle du composé Ag_2WO_4 suivant le plan : (100). | 43 |
| II.8 | Structure tridimensionnelle du composé Ag_2WO_4 suivant les plans : (010) et (001) | 44 |
| II.9 | Photographies sur microscope électronique (x50) du poudre de $CdWO_4$. | 46 |
| II.10 | <i>Diffractogrammes théorique et expérimental de $CdWO_4$.</i> | 47 |
| II.11 | <i>Diffractogrammes théorique et expérimental de $PbWO_4$.</i> | 47 |

| | | |
|-------|--|----|
| II.12 | <i>Diffractogrammes théorique et expérimental de NaNO_3.</i> | 48 |
| II.13 | diagramme de traitement thermique | 49 |
| II.14 | L'organigramme de protocole de la synthèse de NiWO_4 et CoWO_4 . | 49 |
| II.15 | <i>Photographies sur microscope électronique (x50) de la poudre de CoWO_4 « A : avant traitement, B : après traitement ».</i> | 50 |
| II.16 | <i>Diffractogrammes de poudre de CoWO_4 à différents températures.</i> | 50 |
| II.17 | <i>comparaison de diffractogramme théorique et expérimental de CoWO_4.</i> | 51 |
| II.18 | <i>Diffractogrammes de poudre de CoWO_4 à différents températures.</i> | 51 |
| II.19 | <i>Photographies sur microscope électronique (x50) de la poudre de NiWO_4 « A : avant traitement, B : après traitement ».</i> | 52 |
| II.20 | <i>diffractogramme de poudre de précipité de NiWO_4 à différents températures.</i> | 52 |
| II.21 | <i>Comparaison du diffractogramme théorique et expérimental de NiWO_4.</i> | 53 |
| II.22 | <i>diffractogramme de poudre de NiWO_4 à différents températures.</i> | 54 |
| II.23 | <i>Diffractogrammes de poudre des deux composés isostructureux de type wolframite</i> | 55 |
| II.24 | <i>groupement tungstate (WO_4).</i> | 58 |
| II.25 | <i>Sphère de coordination des atomes Plomb et Cadmium.</i> | 60 |
| II.26 | <i>Environnement de l'atome central de Plomb et Cadmium avec les anions tungstates.</i> | 61 |
| II.27 | <i>A : Environnement du Plomb montrant les Plombs voisins les plus proches. B : Environnement du Cadmium montrant les Cadmium voisins les plus proches.</i> | 62 |
| II.28 | <i>Cycles avec différentes conformations.</i> | 62 |
| II.29 | <i>Structure de PbWO_4 et CdWO_4 en projection sur le plan (100).</i> | 63 |
| II.30 | <i>Structure de PbWO_4 et CdWO_4 « A et B : en projection sur le plan (010) ». « C et D : en projection sur le plan (110) ».</i> | 64 |

| | | |
|-------|---|----|
| II.31 | <i>Diffractogrammes de poudre de précipité d'Al₂(WO₄)₃ à différentes températures.</i> | 66 |
| II.32 | <i>Photographies sur microscope électronique (x50) de la poudre de Al₂(WO₄)₃ « A : avant traitement, B : après traitement ».</i> | 67 |
| II.33 | <i>Diffractogramme expérimental et calculé du composé Al₂(WO₄)₃ enregistré à la longueur d'onde $K\alpha_{\text{moy}}$ du cuivre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).</i> | 67 |
| II.34 | <i>Diffractogrammes de poudre d'Al₂(WO₄)₃ à différentes températures.</i> | 68 |
| II.35 | <i>Sphère de coordination de l'atome Aluminium.</i> | 71 |
| II.36 | <i>Environnement de l'atome central d'Aluminium avec les anions tungstates.</i> | 72 |
| II.37 | <i>Environnement de l'Aluminium montrant les Aluminiums voisins les plus proches.</i> | 73 |
| II.38 | <i>Cycles avec différentes conformations.</i> | 73 |
| II.39 | <i>Environnement des différents atomes de tungstène.</i> | 74 |
| II.40 | <i>Structure de Al₂(WO₄)₃ « A et B : en projection sur le plan (100) ». « C et D : en projection sur le plan (010) ».</i> | 75 |
| II.41 | <i>Structure de Al₂(WO₄)₃ en projection sur le plan (001) »</i> | 76 |
| II.42 | <i>Thermogramme DSC du composé PbWO₄.</i> | 78 |
| II.43 | <i>Spectre infra rouge des différents composés de tungstates « Na₂WO₄, Ag₂WO₄, CdWO₄ et PbWO₄ ».</i> | 79 |
| II.44 | <i>Schéma de l'électrode de travail, acier X60.</i> | 81 |
| II.45 | <i>courbe de Tafel $\log(i)=f(E)$ sans inhibiteur.</i> | 83 |
| II.46 | <i>Courbe courant-tension avec 10 ppm de Na₂WO₄·2H₂O.</i> | 83 |
| II.47 | <i>courbe de Tafel $\log(i)=f(E)$ avec 10 ppm de Na₂WO₄·2H₂O.</i> | 84 |
| II.48 | <i>courbe de Tafel $\log(i)=f(E)$ avec 50 ppm de l'inhibiteur (tungstate de sodium bihydraté).</i> | 84 |
| II.49 | <i>Courbes de polarisation pour différentes concentrations en de Na₂WO₄·2H₂O.</i> | 85 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| | | |
| II.50 | <i>variation du taux d'inhibition en fonction de la concentration du tungstate de sodiumbihydraté.</i> | 87 |
| II.51 | <i>Courbes de polarisation pour différentes concentrations en KIO₃.</i> | 89 |
| II.52 | <i>variation du taux d'inhibition en fonction de la concentration du l'iodate de potassium.</i> | 90 |
| II.53 | <i>Les Courbes de polarisation obtenues à 50ppm de tungstates de sodium bihydraté et à différentes concentrations de KIO₃.</i> | 91 |
| II.54 | <i>variation du taux d'inhibition en fonction de la concentration du l'iodate de potassium + 50 ppm de Na₂WO₄ 2H₂O.</i> | 92 |

LISTE DES FIGURES D'ANNEXE

| Le figure | Le titre de figure | La page |
|------------------|--|----------------|
| 1 | <i>A) Diffusion des rayons X par un atome. (B) Principe de la diffraction des rayons X. (C). Diffractomètre Bragg-Brentano. (D) Grains diffractant dans une poudre</i> | 98 |
| 2 | <i>(A) Diffractomètre X'Pert PHILIPS. (B) le générateur de rayons X. (C) le spectromètre de poudres. (D) l'informatique de commande.</i> | 99 |
| 3 | <i>Spectromètre α-Brucker.</i> | 100 |
| 4 | <i>Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).</i> | 100 |
| 5 | <i>(A) appareil NETZSCH DSC 204F1 (B) Principe de DSC.</i> | 101 |
| 6 | <i>Dispositif utilisé pour les mesures de courbes de polarisation.</i> | 104 |
| 7 | <i>Courbe $\log_{10} j = f(E)$ et droites de Tafel..</i> | 105 |

LISTE DES TABLEAUX

| Le tableau | Le titre de tableau | La page |
|------------|--|---------|
| I.1 | <i>Températures de formation de quelques tungstates</i> | 7 |
| I.2 | <i>Types et caractérisations des tungstates.</i> | 12 |
| I.3 | <i>Les paramètres de maille pour les deux phases de tungstates de plomb</i> | 19 |
| I.4 | <i>Paramètres de maille de tungstates de fer et de cobalt telle que déterminée par différents auteurs (structure monoclinique, groupe d'espace $P2/a$).</i> | 20 |
| I.5 | <i>Données cristallographiques d'études précédentes portant sur les tungstates métalliques.</i> | 23 |
| I.6 | <i>Nouveaux tungstates comme matériaux lasers.</i> | 28 |
| II.1 | <i>Données cristallographiques du composé Ag_2WO_4</i> | 35 |
| II.2 | <i>coordonnées atomiques dans le composé Ag_2WO_4.</i> | 36 |
| II.3 | <i>Coordinences et valeurs des distances et des angles dans le composé Ag_2WO_4.</i> | 37 |
| II.4 | <i>Donnés et paramètres cristallographiques des composés $CoWO_4$, $NiWO_4$, $CdWO_4$ et $PbWO_4$.</i> | 56 |
| II.5 | <i>Coordonnées atomiques des composés $CoWO_4$, $NiWO_4$, $CdWO_4$ et $PbWO_4$.</i> | 56 |
| II.6 | <i>Longueurs (Å) et angles (°) de liaison des composés $CdWO_4$ et $PbWO_4$.</i> | 57 |
| II-7 | <i>résultats de calcul de la valence du Cd^{2+} et Pb^{2+} dans la structure des composés $CdWO_4$ et $PbWO_4$.</i> | 59 |
| II-8 | <i>Données cristallographiques du composé $Al_2(WO_4)_3$.</i> | 69 |
| II-9 | <i>coordonnées atomiques dans le composé $Al_2(WO_4)_3$.</i> | 69 |
| II.10 | <i>Longueurs (Å) et angles (°) de liaison dans le $Al_2(WO_4)_3$</i> | 70 |
| II.11 | <i>Composition de l'acier X60</i> | 80 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| II.12 | <i>Paramètres caractéristiques des courbes de polarisation sans inhibiteur pour un pH=6 et une concentration de NaCl (1%,3% et 5%)</i> | 82 |
| II.13 | <i>Paramètres caractéristiques de la courbe de polarisation sans inhibiteur pour un pH=6 et une concentration de 3%.</i> | 82 |
| II.14 | <i>Paramètres électrochimiques des tests obtenus en présence de tungstate de sodiumbihydraté.</i> | 86 |
| II.15 | <i>Paramètres électrochimiques des tests obtenus en présence de KIO₃.</i> | 88 |
| II.16 | <i>Les paramètres électrochimiques et les taux de l'efficacité inhibitrice pour 50ppm de Na₂WO₄ 2H₂O plus différentes concentrations KIO₃.</i> | 91 |

| | |
|----------------------------|---|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
|----------------------------|---|

PARTIE I

Les tungstates

« Mis au point bibliographique »

| | |
|---|----|
| I. 1. Introduction | 4 |
| I.2 définition | 4 |
| I.3 Les tungstates en solution | 4 |
| I.4 Chimie des tungstates | 5 |
| I.4.1 Monotungstates | 6 |
| I.4.1.1 tungstates de type scheelite et wolframite | 6 |
| I.4.1.1.a Tungstate de strontium SrWO_4 « type scheelite » | 7 |
| I.4.1.1-b Tungstates de Zinc « type wolframite »..... | 8 |
| I.4.2 paratungstates | 9 |
| I.4.3 métatungstates | 10 |
| I.4.4 Pertungstates Alcalins | 10 |
| I.4.5 Exemples des monotungstates | 13 |
| I.4.5.1 Tungstates de sodium | 13 |
| I.4.5.2 Tungstate de potassium K_2WO_4 | 13 |
| I.4.5.3 Tungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ | 13 |
| I.4.5.4 Tungstate de rubidium et de césium | 14 |
| I.4.5.5 Tungstate de calcium CaWO_4 | 14 |
| I.5 Méthodes de synthèses des tungstates | 14 |
| I.6 Travaux réalisés sur les tungstates | 16 |
| I.7 Applications industrielles des tungstates | 24 |

| | |
|---|----|
| I.7.1 Utilisation des tungstates comme inhibiteurs de corrosion | 24 |
| I.7.2 Utilisation des tungstates comme catalyseurs | 26 |
| I.7.3 Utilisation des tungstates comme matériaux lasers | 26 |
| Références bibliographiques | 29 |

PARTIE II

« Synthèses et caractérisations des tungstates »

Synthèse et caractérisation du tungstate de type $M^I_2(WO_4)$

| | |
|---|----|
| II.1 Introduction | 34 |
| II.2 Synthèse et caractérisation du tungstate de type $M^I_2(WO_4)$ | 34 |
| II.2.1 Synthèse du tungstate d'argent | 34 |
| II.3 Etude structurale du composé Ag_2WO_4 | 35 |
| II.3.1 Enregistrement des données cristallines | 35 |
| II.3.2 Description structurale | 36 |
| II.3.2.1 Environnement des différents atomes d'argent | 36 |
| II.3.2.2 Structure cristallin d' Ag_2WO_4 | 43 |

Synthèse et caractérisation du tungstate de type $M^{II}(WO_4)$

| | |
|---|----|
| II.4 Synthèse et caractérisation du tungstate de type $M^{II}(WO_4)$ | 46 |
| II.4.1 Tungstates de cadmium $CdWO_4$ et de Plomb $PbWO_4$ | 46 |
| II.4.2 Synthèse de tungstates de cobalt $CoWO_4$ et tungstates de Nickel $NiWO_4$ | 48 |
| II.5 Etude structurale du tungstate de type $M^{II}(WO_4)$ | 55 |
| II.5.1 Enregistrement des données cristallines | 55 |
| II.5.2 Description structurale | 57 |
| II.5.2.1 Groupement tungstate | 58 |
| II.5.2.2 Environnement du Plomb et Cadmium | 58 |
| II.5.2.3 structure cristalline | 63 |

Synthèse et caractérisation du tungstate de type $M^{III}_2(WO_4)_3$

| | |
|---|----|
| II.6 Synthèse et caractérisation du tungstate de type $M^{III}_2(WO_4)_3$ | 66 |
| II.6.1 Tungstates d'aluminium $Al_2(WO_4)_3$ | 66 |
| II.7 Etude structurale du composé $Al_2(WO_4)_3$ | 68 |
| II.7.1 Enregistrement des données cristallines | 68 |
| II.7.2 Description structurale | 70 |
| II.7.2.1 Environnement d'Aluminium | 70 |
| II.7.2.2 Structure cristalline d' $Al_2(WO_4)_3$ | 74 |

Propriétés des composés tungstates synthétisés

| | |
|--|----|
| II.8 Introduction | 78 |
| II.9 Analyse thermique par DSC | 78 |
| II.10 Fenêtre de transparence | 80 |
| II.11 Application des tungstates comme inhibiteurs de corrosion | 80 |
| II.11.1 Lutte contre la corrosion par inhibition au tungstate de sodium bihydraté | 80 |
| II.11.1.1 Inhibiteur testé..... | 80 |
| II.11.1.2 Matériau utilisé | 80 |
| II.11.1.3 Procédures expérimentales | 80 |
| II.11.1.4 Mesures potentiodynamique | 81 |
| II.11.2 Mesure du potentiel de corrosion de l'acier X60 avec l'inhibiteur $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ | 83 |
| A. Mesure des vitesses de corrosion | 83 |
| B. Calcul de l'efficacité de l'inhibiteur | 85 |
| C. Interprétation des résultats | 86 |
| II.11.3 Lutte contre la corrosion par inhibition au l'iodate de potassium | 88 |
| II.11.3.1 Inhibiteur testé | 88 |
| II.11.4 Mesure du potentiel de corrosion de l'acier X60 avec l'inhibiteur KIO_3 | 88 |
| II.11.5 L'étude de L'effet synergétique entre le $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ et le KIO_3 | 90 |

| | |
|--|-----------|
| II.12 Conclusion | 93 |
| Référence bibliographique | 94 |
| | |
| CONCLUSION GENERALE | 95 |

ANNEXE

« techniques expérimentales et logiciels utilisés »

| | |
|---|------------|
| I. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) | 97 |
| I.1. Condition de diffraction | 97 |
| I.2. L'appareillage | 98 |
| II. Spectroscopie infrarouge | 99 |
| II.1 Principe | 100 |
| III. Analyse calorimétrique (DSC) | 101 |
| IV. Logiciels utilisés pour la description structurale | 102 |
| IV.1 POUDRIX | 102 |
| IV.2 GRETEP | 102 |
| IV.3 DIAMOND | 103 |
| V. Méthodes électrochimique | 103 |
| V.1 Les mesures électrochimiques | 104 |
| V.2 Courbe de Tafel | 105 |
| Référence bibliographique | 106 |

La science des matériaux constitue un véritable défi interdisciplinaire. La recherche sur les matériaux nouveaux et existants s'appuie sur un grand nombre de disciplines comme la physique, la chimie, la biologie, la minéralogie ou enfin la géologie. De nombreuses propriétés des matériaux, par exemple thermiques (température de fusion, chaleur spécifique, dilatation thermique, conductibilité thermique), mécaniques (compressibilité, modules d'élasticité), électriques (résistivité électrique), magnétiques, optiques et de surface sont liées à la nature de la cohésion de la structure cristalline et donc à l'énergie de cohésion du matériau [1]. La recherche de nouveaux matériaux pour des applications dans le domaine industriels est un enjeu économique important. Cette recherche est particulièrement orientée vers leur préparation et leur caractérisation. Il importe de maîtriser parfaitement sa préparation et de connaître précisément, entre autres choses, ses caractéristiques structurales et texturales. Toutes ces propriétés sont dépendantes de la structure du matériau. Ce nouveau développement fera donc appel à des matériaux relevant du domaine de la chimie des complexes de coordinations. Ces matériaux sont en effet les seuls à pouvoir être préparés par des méthodes en solutions à basse température [2].

Les matériaux à base de tungstates, sont caractérisés généralement par : Une grande transparence qui s'étalent vers la fenêtre II entre 3 et 5 μm et la fenêtre III entre 8 et 12 μm , des performances physico-chimiques stables, des très bonnes stabilités thermiques et mécaniques et des indices de réfraction importants. Ce qui les laisse être parmi les matériaux choisis comme bons candidats pour plusieurs applications industrielles à savoir : l'optique linéaire et non linéaire, la catalyse, l'inhibition de la corrosion, le magnétisme.....etc [3]. La compréhension de leurs propriétés nécessite une étude approfondie de la structure cristalline.

Dans ce contexte notre travail porte essentiellement sur la synthèse et l'étude structurale de composés tungstates. L'étude de leur structure cristalline sera par la suite réalisée afin de corréliser leurs propriétés. Le manuscrit comporte deux parties. La première est consacrée à une synthèse bibliographique qui fera le point sur la chimie des tungstates, et la deuxième s'articule autour des aspects suivants :

- Synthèse et caractérisation structurale du tungstate d'argent Ag_2WO_4 .
- Synthèse et étude structurale, complétée par une étude spectroscopique Infra rouge des tungstates de la famille « $\text{M}^{\text{II}}(\text{WO}_4)$, où $\text{M} : \text{Pb, Cd, Ni, Co}$ » type *scheelite* et *wolframite*.
- Synthèse et description structurale du tungstate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$.

- Etude de l'inhibition à la corrosion de l'acier au carbone X60 par le tungstate de sodium seul et voir son effet de synergisme avec l'iodate de potassium.
- En conclusion générale, nous avons résumé l'ensemble des résultats obtenus, en soulignant les caractéristiques générales de ces composés. Les techniques expérimentales et les logiciels utilisés pour caractériser les différents phases synthétisées seront présentés en annexe.

Références bibliographiques :

- [1] R. Chipaux, G. Andre, A. Cousson ; *J. Alloys Compd* 325 ; 91 ; **2001**.
- [2] X. Jiasheng, J. Zhang, J. Qian ; *J. Alloys and Compounds* 503; 248–252; **2010**.
- [3] H. Zhou, M.C. Aronson, S. Wong ; *J. Solid State Chemistry* 181 ; 1539– 1545; **2008**.

Partie I

Les tungstates

« Mis au point bibliographique »

I.1 Introduction :

Les composés à base des tungstates sont des matériaux très largement utilisées dans de nombreux domaines d'applications technologiques, spécialement pour l'industrie comme des détecteurs à scintillation, des fibres optiques, des capteurs d'humidité, des photo anodes, des hôtes au laser, des catalyseurs et des pigments . Ils sont considérés comme des novateurs et des matériaux commercialement importantes en raison à leurs diverses propriétés encourageantes : principalement les valeurs élevées de la stabilité thermique, l'indices de réfraction et les coefficients d'absorption des rayons X [1].

I.2 Définition :

La plupart des minéraux industriels, encore appelés minéraux utiles par opposition aux minéraux métalliques, sont des sels, bien que quelques-uns soient des silicates ou des oxydes. On distingue les minéraux peu solubles et celle les minéraux solubles.les tungstates d'une façon générale se sont des minéraux peu solubles.

Ces minéraux sont des sels de métaux multivalents et, en grande majorité, divalents. Ils appartiennent aux familles des carbonates, sulfates, fluorures, vanadates, chromites, phosphates et bien sur les tungstates.ces sels sont remarquables par la variété des proportions dans les quelles ils peuvent se constituer, ils sont transforment par des simples dissolutions et cristallisations [2].

I.3 Tungstates en solution :

La solubilité est une propriété importante car, elle détermine la composition de la phase aqueuse et la charge caractéristique de l'interface minéral/solution. Quand un sel est en contact avec l'eau, les espèces constitutives passent en solution jusqu'à ce que les potentiels chimiques des espèces communes dans le solide et la solution s'équilibrent. Comme de nombreux facteurs sont susceptibles d'affecter les potentiels chimiques, la solubilité des sels varie largement [3].

Les mécanismes conduisant à la formation d'une charge superficielle sont tout-à-fait différents de ceux des oxydes, par suite d'une solubilité des sels comparativement beaucoup plus élevée, de l'hydrolyse des espèces et du vaste domaine de modifications dues à des substitutions ioniques dans le cristal. En conséquence, le pH a une action prépondérante en raison des équilibres chimiques, Au-delà, tous les minéraux de type sels (tungstates) ont une

charge négative donc, l'action de cations multivalents diminue l'électronégativité de la surface et peut même changer le signe de la charge.

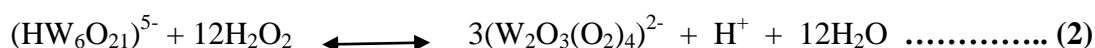
En milieu de pH au moins égale à 8, c'est-à-dire nettement basique, la solution alcaline de l'anhydride tungstique, ou des ses hydrates, ne contient que le seul anion $(\text{WO}_4)^{2-}$, auquel correspondent les tungstates normaux.

Quand on acidifie progressivement une solution de tungstate normale, à toute concentration, sauf peut être en milieu extrêmement dilué qui gêne les condensations, on observe, dès pH = 8 et jusqu'à pH = 5, la présence d'ions en W_6 qui procèdent de l'action des ions H^+ sur les ions $(\text{WO}_4)^{2-}$:



Sans qu'il se produise d'états intermédiaires ; cette dernière transformation est assez lente.

En milieu acide, où domine l'ion hexatungstique $(\text{HW}_6\text{O}_{21})^{5-}$, l'eau oxygénée en excès donnerait lieu à la réaction équilibre [2-3] :



I.4 Chimie des tungstates :

La chimie de tungstates s'est développée rapidement. Malaguti [3], en poursuivant les recherches de Berzelius et de Wöhler, a mis en évidence trois oxydes de tungstène. Anthon a décrit de nombreux tungstates et Laurent a distingué divers acides de tungstène [3].

Les chimistes contemporains, grâce aux techniques modernes, ont pu développer certains chapitres de la chimie de tungstates en leur donnant un aspect nouveau. Les exemples les plus frappants sont : les iso, les hétéros, les polyacides, les composés interstitiels et les tungstates.

Le classement par valeurs du rapport semble ne pas avoir de signification, car il masque la possibilité d'un nombre supplémentaire de types. Pour cela on peut classer les tungstates comme suit : les monotungstates, les paratungstats, les métatungstats et les pertungstats alcalins.

I.4.1 Monotungstates

Ils se trouvent en solution à l'état d'ion simple $(\text{WO}_4)^{2-}$, qui se transforme facilement avec condensation et complexion. Les réactions sont équilibrées et réversibles, et d'une grande mobilité.

La distinction entre les sels simples, comme chromates, molybdates ou sulfates, et les sels condensés, est ici très marquée. Les états de premières condensations, bi, tri, et même tétra, passent inaperçus. L'anion monotungstatique n'est stable en solution aqueuse qu'au-dessus de $\text{pH}=8$. L'addition d'un acide minéral fort produit une condensation, à toute concentration en donnant un anion complexe hexatungstique, pentavalent.

I.4.1.1 Tungstates du type *scheelite* et *wolframite*

D'après Golschmidt [3], la structure des monotungstates dépend du métal. Les composés sont *quadratiques* pour les grands rayons cationiques et *monocliniques* pour les petits. On distingue ainsi, suivant la structure, deux groupes de tungstates isomorphes: Type *scheelite* (CaWO_4) et Type *wolframite* (FeWO_4).

D'après les observations de Jander [3], les tungstates NiWO_4 , MnWO_4 et ZnWO_4 montrent entre 600°C et 1100°C une structure d'oxydes doubles. Les tungstates alcalino-terreux, par contre, dans le même intervalle de température possèdent une structure ionique.

Les réactions entre les oxydes ou carbonates et l'oxyde WO_3 dans l'état solide ont été étudiées en détail par Tammann, Westerhold, Jander et Staman [3].

A titre d'exemple, voici les températures et les rendements de formation de quelques tungstates :

Tableau I.1 : Températures de formation de quelques tungstates.

| Mélange initial | Température de formation en °C | Produit de réaction |
|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| CuO + WO ₃ | 600 – 800 | CuWO ₄ |
| MgO + WO ₃ | 300 – 600 | MgWO ₄ |
| CaO + WO ₃ | 580 – 950 | CaWO ₄ |
| BaO + WO ₃ | 300 – 550 | BaWO ₄ |
| PbO + WO ₃ | 480 – 700 | PbWO ₄ |
| 4CeO ₂ + WO ₃ | 240 – 600 | 2CeWO ₄ + O ₂ |
| CaCO ₃ + WO ₃ | 500 | CaWO ₄ + CO ₂ |
| BaCO ₃ + WO ₃ | 300 | BaWO ₄ + CO ₂ |
| FeO + WO ₃ | 300 - 380 | FeWO ₄ |

Ces données varient beaucoup, le mode opératoire en est la cause. La finesse et la pureté des produits utilisés, compression du mélange initiale, influent fortement sur la vitesse de la réaction.

Ainsi par exemple la réaction du mélange homogène CaO + WO₃ sous haute pression a lieu entre 400-800°C, au lieu de 850-1200°C pour un mélange non comprimé.

a) Tungstate de strontium SrWO₄ « type scheelite » :

Il se forme par double décomposition en solution aqueuse entre un monotungstate alcalin et sel soluble de strontium, acétate par exemple. Le sel formé se sépare en un lourd précipité amorphe et blanc [3].

Le monotungstate de strontium est cristallisé par fusion d'un mélange de Na₂WO₄ + SrCl₂ + NaCl. Les paramètres de sa maille, tétragonale, sont : a = 5,405 Å et c = 11,90 Å.

Ce sel est peu soluble dans l'eau, mais complètement soluble dans une solution aqueuse bouillante d'acide oxalique.

D'après Zambonini [4], un autre exemple de tungstate de type *scheelite* le PbWO_4 . Il est isomorphe des tungstates de terres rares et forme des cristaux mixtes avec eux, le volume moléculaire de $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ « Ln = terre rare » serait trois fois plus grand que celui de PbWO_4 . La maille contient 4 molécules PbWO_4 et a pour paramètres : $a = 5,44 \text{ \AA}$ et $c = 12,01 \text{ \AA}$. Le tungstate de plomb est insoluble dans l'eau, et dans l'acide nitrique à froid. Il est soluble dans les solutions chaudes de potasse.

La figure I.1 représente la structure générale des composés type *scheelite*.

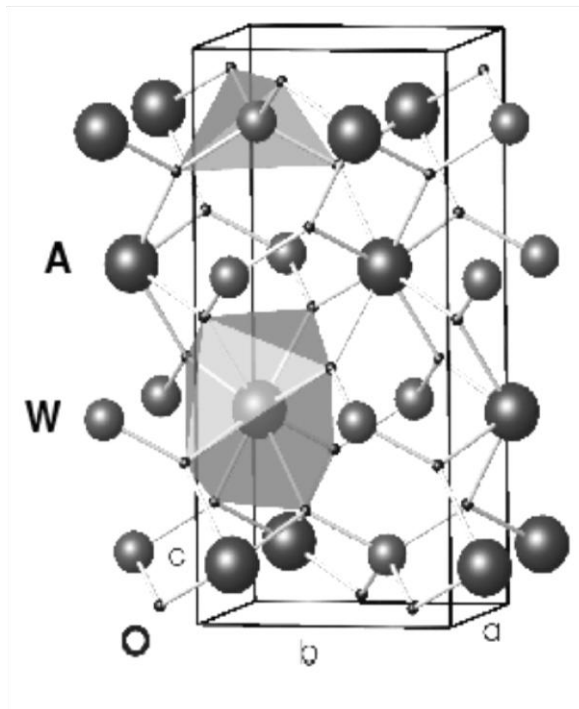


Figure I.1 : Structure *scheelite* des composés tungstates de type AWO_4 .

b) Tungstate de zinc ZnWO_4 « type *wolframite* » :

On l'obtient par dissolution de l'anhydride WO_3 très pur dans l'ammoniaque diluée, dont l'excès est en suite éliminé. C'est un sel blanc, stable jusqu'à 1000°C . il cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de maille suivants [3] : $a = 4,68 \text{ \AA}$, $b = 5,73 \text{ \AA}$ et $c = 4,95 \text{ \AA}$.

Un hydrate $\text{ZnWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été préparé par action de l'acétate de zinc sur le tungstate de sodium en solution, c'est un précipité blanc très volumineux.

La figure I.2 montre une description cristalline tridimensionnelle des composés tungstates type *wolframite*.

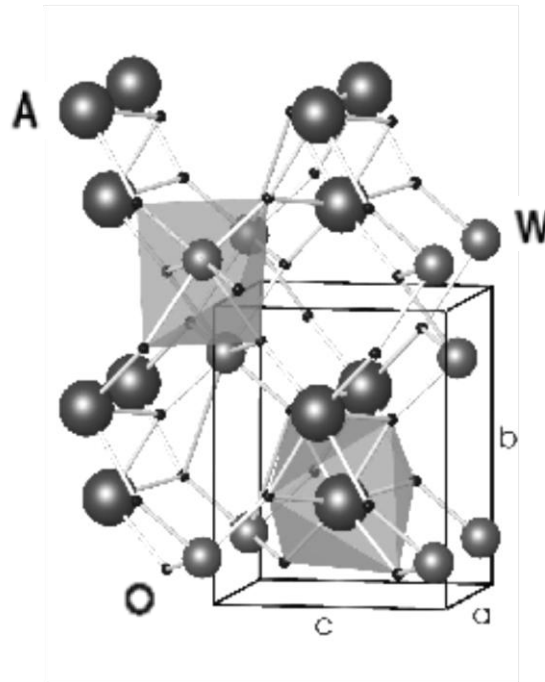


Figure I.2 : la structure *wolframite* des composés tungstates de type AWO_4 .

I.4.2 Paratungstates :

Ce sont des isopolytungstates, sels courants pour sodium, potassium, ammonium. Le rapport moléculaire entre l'oxyde tungstique et l'oxyde alcalin y est $12/5$, soit $2,4$. En générale hydratés, ils sont obtenus à partir des solutions ; les sels alcalins sont préparés par cristallisation des solutions du tungstate normal après addition d'acide chlorhydrique, en restant dans les limites de pH de 7 à $1,5$, qui laissent ces sels stables. Certains autres paratungstates se forment par double décomposition en solution aqueuse.

Britton et German ont étudié l'action des sels $ThCl_4$, $ZrCl_4$, $BeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, $MgSO_4$ et $NiSO_4$ sur les solutions aqueuses de tungstate, paratungstate et métatungstate de sodium. D'après les mesures potentiométriques et l'analyse des phases solides, ils concluent qu'il n'y a pas formation de para ou métatungstates correspondants à ces métaux. En solution de tungstate normal ou paratungstate, des précipités basiques, apparaissent dans un domaine de pH correspondant à la précipitation des oxydes hydratés. Les cations Mg^{2+} et Ni^{2+} ne donnent pas de précipité ; Cr^{3+} et Th^{4+} donnent avec le tungstate normal Na_2WO_4 des tungstates normaux et avec le paratungstate un mélange du sel normal et d'oxyde WO_3 en quantité variable.

Par voie sèche, les paratungstates se décomposent avant la déshydratation complète. Ils sont, à l'exception des sels alcalin et celui de Mg, insolubles dans l'eau, même acidifié

.Comme le paratungstate d'ammonium, les sels d'alcalins sont moins solubles que le tungstate normale correspondant. Le paratungstate d'ammonium obtenir très facilement par dissolution du gel tungstique dans l'ammoniaque, puis cristallisation. Pratiquement, l'ammoniaque est ajoutée jusqu'à dissolution complète, puis la solution est concentrée par évaporation sous pression réduite et refroidie ensuite à 20°C .Très dense, le paratungstate d'ammonium décante bien [3].

I.4.3 Métatungstates :

Dans ces sels, le rapport WO_3/M_2O a la valeur de 4. On en connaît deux espèces : *les métatungstates vrais* et *les pseudométatungstates*. Ces deux sortes de sels diffèrent par la solubilité [2]. Les « vrais » sont très solubles dans l'eau, ceux de sodium, potassium, baryum notamment. Les pseudos ou (ψ) sont au contraire, peu solubles, sauf celui de sodium.

Ainsi, le ψ -métatungstate de potassium $K_3[H_3W_6O_{21}] \cdot 9H_2O$ précipite par addition d'une solution de chlorure de potassium à une solution de tungstate de sodium convenablement acidifiée. Il est soluble dans l'eau bouillante. Le ψ -métatungstate de sodium, $Na_3[H_3W_6O_{21}] \cdot 9H_2O$ très soluble dans l'eau, précipite par addition d'alcool à une solution du monotungstate additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à $pH = 2$.

Les métatungstates « vrais » cristallisent facilement par refroidissement suffisant de leurs solutions aqueuses, car, de solubilité extrême en général, ils donnent des gommages ou des solutions sirupeuses à chaud. On les connaît comme hydrates riches, généralement efflorescents, pour la plupart des éléments métalliques. La densité de leurs solutions saturées peut être considérable ; elle dépasse souvent 3. Le sel le plus courant est celui de sodium, $Na_2O \cdot 4WO_3 \cdot 10H_2O$, il cristallise par saturation à l'ébullition, puis refroidissement à 0°C. La purification par recristallisation dans l'eau est très efficace, car sa solubilité varie fortement avec la température.

Les sels de plomb et les sels mercureux sont remarquables par leur très faible solubilité, ce qui les différencie des tungstates normaux correspondants, et permet un dosage sélectif par gravimétrie. Le sel de baryum, qui est soluble, sert d'intermédiaire pratique pour préparer les autres métatungstates vrais par utilisation du sulfate métallique correspondant [3].

I.4.4 Pertungstates Alcalins :

On distingue par exemple : Le $K_2O, 2WO_3, 0,4H_2O$, ce sel cristallise par refroidissement sous vide d'une solution tiède dans l'eau oxygénée saturée en paratungstate

de potassium. Les cristaux, aiguillés incolores, sont stables et se déshydratent à 100°C sans perte d'oxygène. Ils sont solubles dans l'eau avec décomposition.

Le $K_2WO_8 \cdot 0.5H_2O$: on l'obtient par saturation d'une solution de H_2O_2 à 0°C avec K_2WO_4 anhydre. Les cristaux jaune clair, rapidement séchés à l'alcool, peuvent se conserver pendant 24 heures à 0°C à l'air sec. Le sel correspondant de sodium $Na_2WO_8 \cdot H_2O$ a été préparé dans les mêmes conditions [3].

Le tableau **I.2** résumé tous les types des tungstates selon le classement précédent.

Tableau I.2 : Types et caractérisations des tungstates.

| Type de tungstates | Caractérisation | Exemples |
|---|--|--|
| <p>Monotungstates</p> <p style="margin-left: 40px;"> <i>scheelite</i> <i>wolframite</i> </p> | <p>*se trouvent en solution à l'état d'ions WO_4^{2-}</p> <p>* la structure dépend du métal. ils sont <i>quadratiques</i> pour les grands rayons cationiques et <i>monocliniques</i> pour les petits.</p> <p>* L'anion monotungstatique n'est stable en solution aqueuse qu'au-dessus de pH=8</p> | <p>* <i>scheelite</i> $CaWO_4$: $SrWO_4$, $BaWO_4$, $PbWO_4$</p> <p>* <i>wolframite</i> $FeWO_4$: $MnWO_4$, $ZnWO_4$, $CoWO_4$, $MgWO_4$.</p> |
| Paratungstates | <p>* Ce sont des isopolytungstates.</p> <p>* Ils sont hydratés et obtenus à partir des solutions, en restant dans les limites de pH de 7 à 1.5, qui laissent ces sels stables.</p> | <p>*Para tungstates de sodium : $5Na_2O, 12WO_3, 28H_2O$.</p> <p>*Para tungstates de potassium : $5K_2O, 12WO_3, 11H_2O$.</p> |
| <p>Métatungstates</p> <p style="margin-left: 40px;"> <i>les métatungstates</i> <i>vrais</i> <i>les pseudo(ψ) métatungstates</i> </p> | <p>* les vrais sont très solubles dans l'eau; les pseudos ou (ψ) sont au contraire, peu solubles.</p> <p>* leurs propriétés les ont classés à côté des hétéropolytungstates, comme isopolytungstates.</p> | <p>* ψ métatungstates de potassium : $K_3[H_3W_6O_{21}] \cdot 9H_2O$</p> <p>* métatungstates de sodium : $Na_2O \cdot 4WO_3 \cdot 10H_2O$</p> |
| Pertungstates Alcalins | <p>* Ils sont solubles dans l'eau</p> | <p>* $Le K_2O, 2WO_3, 0.4H_2O$</p> <p>* $Le K_2WO_8, 0.5H_2O$</p> |

I.4.5 Exemples des monotungstates :

I.4.5.1 Tungstates de sodium :

Le plus connu est le tungstate bihydraté $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. C'est un produit commercial bien cristallisé, il est obtenue par cristallisation vers 20°C de la solution formée par un mélange équimoléculaire d'oxyde WO_3 et de carbonate de sodium. Le sel anhydre Na_2WO_4 est soluble dans l'eau (42,2g pour 100 à 20°C), avec augmentation thermique faible (49,2g pour 100 à 100°C) [3].

Le bihydrate $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est orthorhombique. D'après krishnamurti, le sel cristallisé montre le même effet Raman que la solution aqueuse. Il est stable à l'air aussi perd son eau et laisse le sel anhydre vers 100°C . La déshydratation ne se fait que très lentement à 15°C en atmosphère sèche, sur acide sulfurique par exemple .le sel est insoluble dans divers liquides organiques : alcool, nitrobenzène, pyridine et le sulfure de carbone [3].

I.4.5.2 Tungstate de potassium K_2WO_4 :

On le prépare par fusion d'un mélange équimoléculaire de WO_3 et de carbonate K_2CO_3 . Le sel cristallise par fusion, se délite par refroidissement .on l'obtient anhydre par refroidissement d'une solution saturée à chaud ; au-dessous de $+10^\circ\text{C}$. Le bihydrate cristallise $\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le bihydrate $\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, très soluble dans l'eau avec fort refroidissement, cristallise en gros prismes brillants.

Le monotungstate de potassium anhydre est dimorphe, ou trimorphe. Le premier point de transformation se trouve entre 338°C et 358°C ; le second vers 600°C ; il fond à 933°C . Il est très soluble dans l'eau et il absorbe le gaz carbonique. A chaud, en solution aqueuse, il se transforme en paratungstate [3].

I.4.5.3 Tungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$:

Il est formé par action de l'ammoniac liquide sur l'hydrate $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3]. On ne peut l'obtenir par évaporation des solutions de l'oxyde WO_3 dans un excès d'ammoniaque, car il s'hydrolyse dès que l'excès de base est évaporé .C'est un sel blanc, très soluble dans l'eau ; peu stable dans l'état solide aussi bien qu'en solution.

I.4.5.4 Tungstate de rubidium et de césium :

Les deux sels Rb_2WO_4 et Cs_2WO_4 sont obtenus par double décompositions entre le chlorure alcalin et le tungstate d'argent Ag_2WO_4 . Ils sont incolores, fortement hygroscopiques, très solubles dans l'eau (80g pour 100g dans le cas du Rb_2WO_4 et 86g pour 100g dans le cas du Cs_2WO_4 à 17°C). Les deux sels fixent facilement l'eau, mais leurs hydrates ne sont pas stables.

Les deux tungstates anhydres sont assez stables thermiquement ; la décomposition ne commence qu'au-dessus de 900°C. A 1200°C, la décomposition est importante avec volatilisation du métal alcalin. L'analyse thermique manifeste deux paliers correspondants à des transformations cristallines réversibles [3] : Rb_2WO_4 : 517-515°C et 502-500°C Cs_2WO_4 : 520°C et 502-500°C.

I.4.5.5 Tungstate de calcium CaWO_4 :

Ce sel constitue le minéral *scheelite*. On l'a reproduit par fusion du sel de sodium Na_2WO_4 avec du chlorure de calcium en excès, la masse fondue est traitée par l'eau. On obtient de gros cristaux en utilisant un mélange moléculaire Na_2WO_4 , CaCl_2 et NaCl dans le rapport 1 : 1,5 : 2. On peut encore opérer par voie humide, en ajoutant à chaud une solution du sel de sodium Na_2WO_4 à une solution de chlorure de calcium [3]. Le monotungstate de calcium amorphe précipité, fondu avec du chlorure de calcium, ou chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique devient bien cristallisé.

Le tungstate CaWO_4 cristallise dans le système quadratique type *scheelite*. Quatre atomes d'oxygène sont régulièrement répartis autour d'un atome de tungstène. Les tétraèdres WO_4 et les ions Ca^{2+} forment le réseau cristallin.

Le CaWO_4 est peu soluble dans l'eau, sa solubilité diminue quand la température augmente [3].

I.5 Méthodes de synthèses des tungstates

Lorsque les applications technologiques des tungstates dépendent de manière significative sur leur qualité, différents techniques sont largement appliquées pour l'obtention de ces composés sous la forme de cristaux en vrac soit unique (par exemple, la méthode de flux [5-6], le transport chimique en phase vapeur [7]) ou matériaux polycristallin (par exemple, une route standard en céramique [8-9] et La méthode de co-précipitation suivante

par frittage à 500°C pour la formation d'un composé monophasique [10]). Avec le développement des nanotechnologies et nanostructures, les tungstates de métaux de transition ont attiré beaucoup plus d'attention par rapport aux matériaux en vrac [11-12].

Dans notre travail nous préférons d'utiliser *la chimie douce* comme méthode de synthèse pour l'obtention des composés désirés. Qu'elle soit « douce » ou « écologique », la chimie des matériaux du futur vise à économiser l'énergie tout en protégeant l'environnement. La chimie douce répond à cette question, elle met en jeu des réactions à des températures plus proches de la température ambiante (20°C).

L'évolution de l'homme est intimement liée à sa maîtrise des matériaux, l'art de copier la nature, de transformer la matière, de lui donner une forme, à la recherche d'une utilité pratique ou esthétique. C'est donc en observant la créativité des microorganismes planctoniques qui savent fabriquer des matériaux à température ambiante, à partir d'espèces dissoutes dans les eaux, que les scientifiques ont eu l'idée de pratiquer la « chimie douce », en modifiant des procédés pour que les températures de réaction soient plus proches de la température ambiante.

Pour la synthèse d'un tel matériau, il faut vérifier certaines conditions à savoir :

- Stabilité du composé à fabriquer dans conditions normales de T et P.
- Forme sous la quelle on veut obtenir le produit « monocristal et homogénéité ».
- Pureté du produit.
- Disponibilité des réactifs.
- Volatilité des réactifs.

L'organigramme suivant indique les techniques les plus utilisées pour la synthèse des composés à base de tungstates :

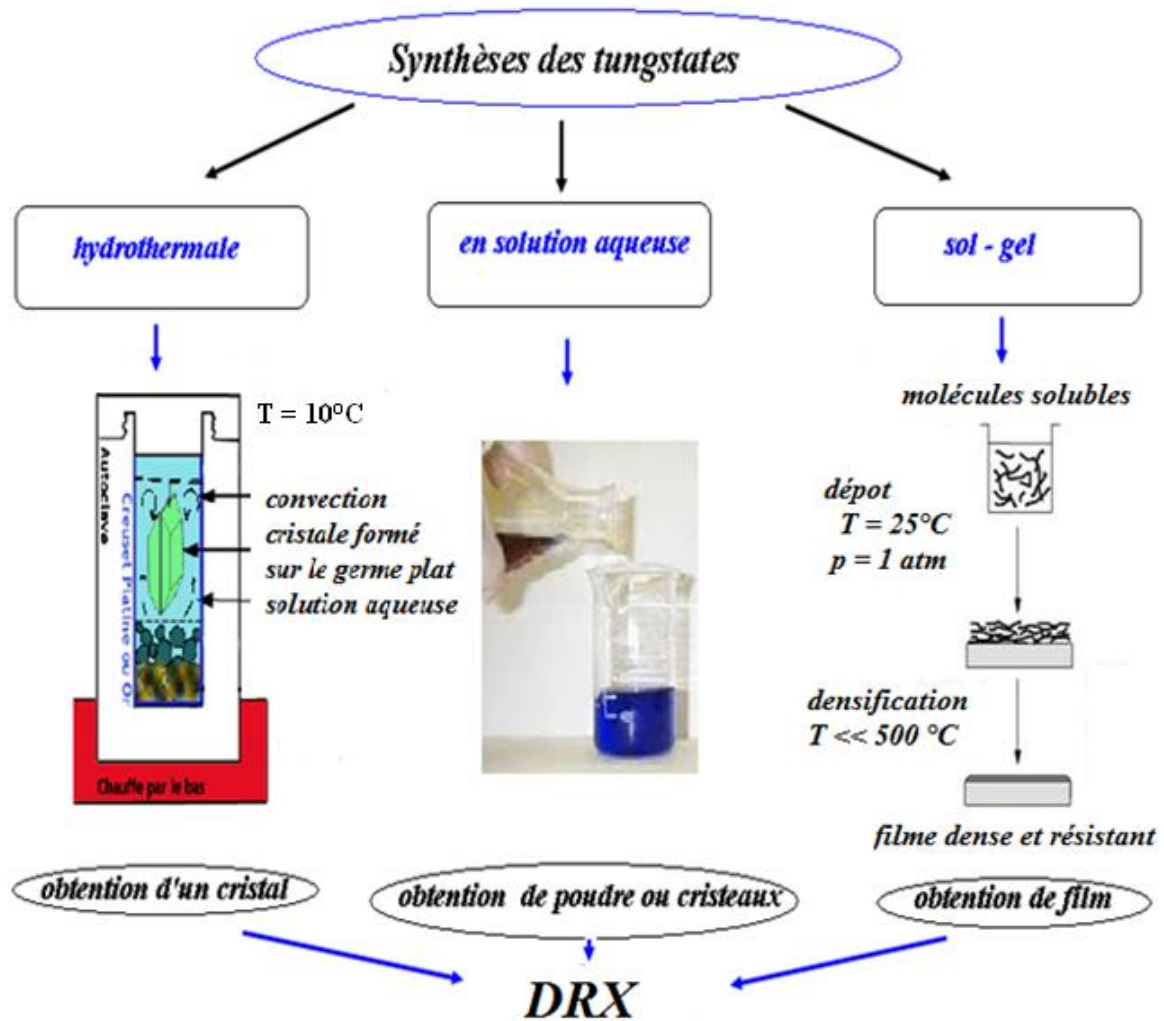


Figure I.3 : Organigramme des techniques utilisées pour la synthèse des tungstates.

I.6 Travaux réalisés sur les tungstates :

Dans cette partie, nous allons présenter quelques travaux effectués sur les composés tungstates. Cette recherche bibliographique fera un point sur la synthèse, la caractérisation structurale et les propriétés de certains composés.

C'est Au cours de vingtième siècle que nombreux chercheurs ont fait des études sur les tungstates et publié leurs résultats. En 1959 P.PASCAL et son groupe de recherche ont pu résumer tout ce qui existe sur les synthèses, les propriétés physico- chimique et les études structurales des composés tungstates [3]. Voici maintenant certain exemples :

La première synthèse du tungstate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ est effectuée en 1974 par J. P. DOUMERC et collaborateurs [13]. Elle se fait, en tube scellé de platine entre 800 et 1000°C à partir des mélanges stœchiométriques des oxydes Al_2O_3 , WO_3 et WO_2 . Les échantillons obtenus ont été soumis à des analyses chimiques et structurales. Cette étude montre que le tungstate d'aluminium se cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de maille suivants : $a = 9,069 \text{ \AA}$, $b = 5,705 \text{ \AA}$, $c = 4,541 \text{ \AA}$ et $\beta = 92,29^\circ$ [13].

Mais l'étude cristallographique menée sur un second monocristal a indiqué la présence de macles. Ceux ci se manifestent par des réflexions supplémentaires sur les plans caractérisés par des valeurs impaires de k entraînant une pseudomaille différente avec un groupe d'espace Cc ou $C2/c$ et des paramètres : $a = 12,9 \text{ \AA}$, $b = 5,8 \text{ \AA}$, $c = 9,1 \text{ \AA}$ et $\beta = 134,5^\circ$ [14].

En 2004 L.Macalik et N.V.Sidorov [15] ont pu déterminer la structure de $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ à l'aide d'un équipement de rayons X à basse température : dans la gamme de température 210-300 K, $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ présente une structure orthorhombique avec un groupe d'espace $Pbcn$ et des paramètres de maille suivants : $a = 12,571 \text{ \AA}$, $b = 9,046 \text{ \AA}$ et $c = 9,129 \text{ \AA}$. à 293 K [15].

Ces études de rayons X à basse température a révélé la présence d'une transition de phase de premier ordre environ 210 K. La phase stable au dessous de 210 K est monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1$. Ces paramètres de maille sont : $a = 8,962 \text{ \AA}$, $b = 9,080 \text{ \AA}$, $c = 12,587 \text{ \AA}$ et $\beta = 90,06^\circ$ à 160 K [15]

Touts ces études montrent que Le tungstate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ appartient au groupe des composés de formule $\text{A}_2(\text{BO}_4)_3$ ($A = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Sc}$, en $B = \text{Mo}, \text{W}$), qui ont été largement étudiés en raison de leurs inhabituelles propriétés chimiques et physiques. Les cristaux peuvent servir d'hôtes de cristal pour les métaux de transition ou de dopage d'ions lanthanides. Pour les raisons ci-dessus, les tungstates de cette famille ont été appliqué dans les électrolytes des piles à combustible, le gaz capteurs [16], les matériaux de laser [17], de l'optoélectronique [18], et comme support de catalyseurs [15].

T. George, et ces collaborateurs [19], ont pu synthétiser deux variétés de tungstate de plomb $\alpha\text{-PbWO}_4$ « *scheelite* » et $\beta\text{-PbWO}_4$ « *wolframite* », en utilisant deux méthodes. $\alpha\text{-PbWO}_4$ est obtenue par chimie douce, dans une solution aqueuse de tungstate de sodium bihydraté avec le nitrate de plomb. Dans ce cas $\alpha\text{-PbWO}_4$ est formé par précipitation. Contrairement, le $\beta\text{-PbWO}_4$ a été synthétisé dans une solution de polyéthylène glycol (PEG) avec les mêmes réactifs et la même température [19].

La figure I.4 résume les modes de synthèse de ces deux phases.

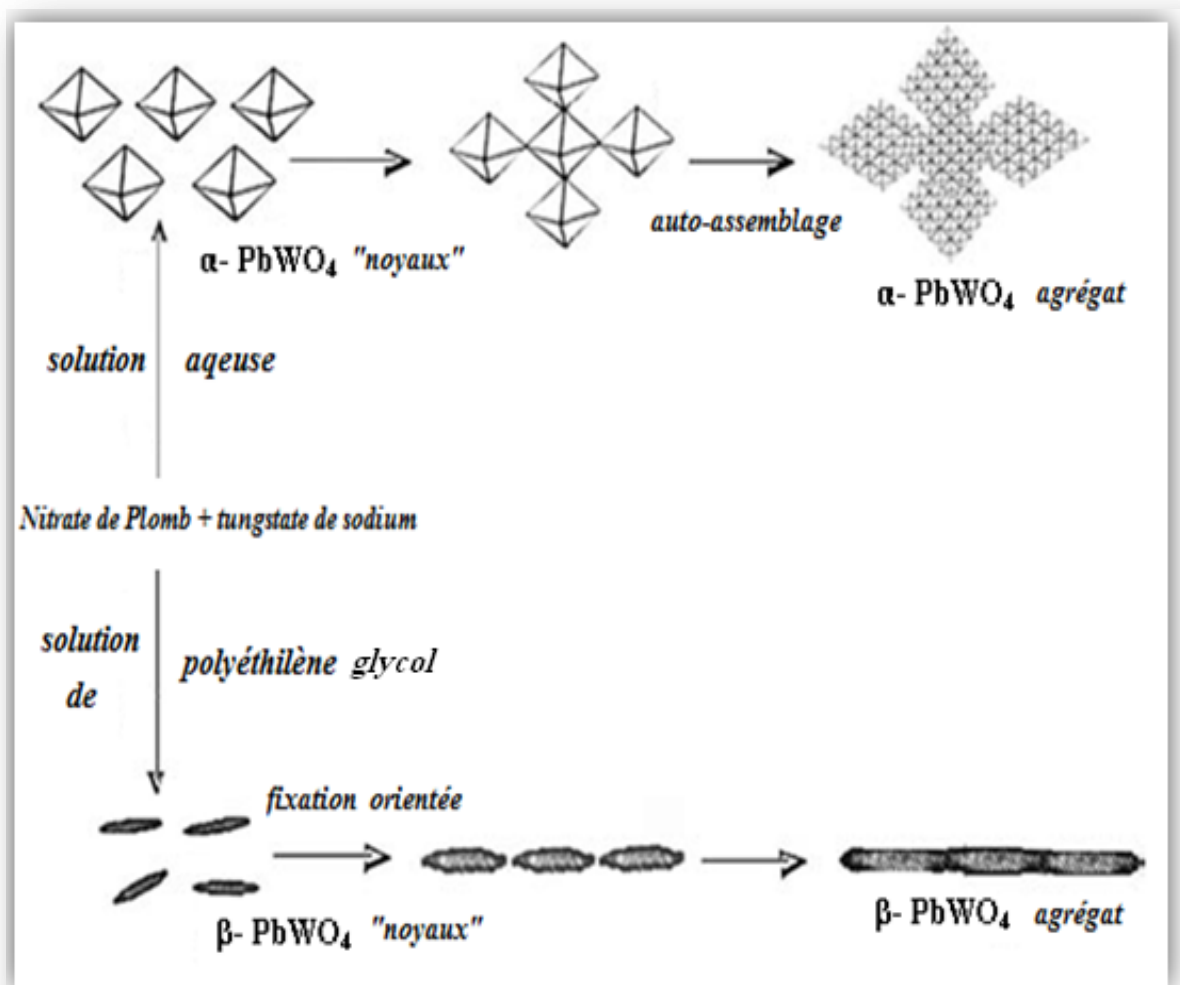


Figure I.4 : schéma résume le mode de synthèse de $\alpha\text{-PbWO}_4$ et $\beta\text{-PbWO}_4$.

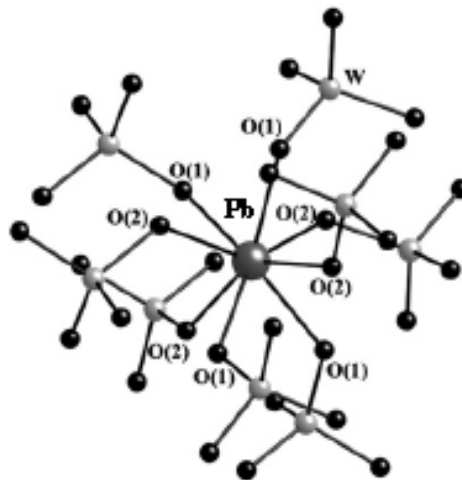
Ces deux variétés de PbWO_4 cristallisent dans des systèmes différents. $\alpha\text{-PbWO}_4$ cristallise dans le système tétragonale sous groupe d'espace $I4_1/a$ et $\beta\text{-PbWO}_4$ dans le système monoclinique avec groupe d'espace $P2_1/a$.

Le tableau I.3 présente les structures de ces deux polymorphes.

Tableau I.3 : Les paramètres de maille pour les deux phases de tungstates de plomb.

| | Paramètres de maille | | | | références |
|-----------------------------|----------------------|--------|---------|-------------|------------|
| | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | |
| α -PbWO ₄ | 5,4680 | 5,4680 | 12,0593 | / | [19] |
| β -PbWO ₄ | 12,141 | 6,8274 | 7,2483 | 89,69 | [19] |

Dans la structure *scheelite* (α -PbWO₄), l'environnement du cation Pb²⁺ est en 8. Les ions W⁶⁺ occupent des sites tétraédriques réguliers ; les tétraèdres étant isolés les uns des autres (figure I.5).

**Figure I.5 :** environnement de Plomb dans la structure scheelite [19].

D'autres composés tungstates des métaux de transition ont été synthétisés et caractérisés. Il s'agit des tungstates de fer FeWO₄ et de cobalt CoWO₄ [20].

Ces deux composés ont été préparés par voie hydrothermale en utilisant comme réactifs les tungstates de sodium bihydraté Na₂WO₄·2H₂O, l'ammonium ferreux sulfate [(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O] et le chlorure de cobalt.

Le FeWO_4 et CoWO_4 sont iso structuraux, ils cristallisent dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2/a$ avec les paramètres de maille suivants :

Pour les FeWO_4 : $a = 4,753 \text{ \AA}$, $b = 5,720 \text{ \AA}$, $c = 4,968 \text{ \AA}$, $\beta = 90,1^\circ$ [21].

Pour les CoWO_4 : $a = 4,670 \text{ \AA}$, $b = 5,687 \text{ \AA}$, $c = 4,951 \text{ \AA}$, $\beta = 90,0^\circ$ [22].

Ces deux résultats [21-22] sont cohérents avec ceux obtenus par d'autres chercheurs [23-27], comme montre le tableau suivant :

Tableau I.4: Paramètres de maille de tungstates de fer et de cobalt telle que déterminée par différents auteurs (structure monoclinique, groupe d'espace $P2/a$).

| Tungstate | Paramètres de maille | | | | références |
|-----------|----------------------|--------|--------|-----------------|------------|
| | a (Å) | b (Å) | c(Å) | $\beta(^\circ)$ | |
| FeWO4 | 4.753 | 5.720 | 4.968 | 90.1 | [21] |
| FeWO4 | 4.7289 | 5.707 | 4.9630 | 90.091 | [25] |
| FeWO4 | 4.753 | 5.720 | 4.968 | 90.8 | [27] |
| CoWO4 | 4.670 | 5.687 | 4.951 | 90.0 | [22] |
| CoWO4 | 4.667 | 5.681 | 4.947 | 90.0 | [23] |
| CoWO4 | 4.666 | 5.680 | 4.948 | 90.0 | [24] |
| CoWO4 | 4.9478 | 5.6827 | 4.6694 | 90.0 | [26] |

Dans la structure de FeWO_4 et CoWO_4 les tungstates existent avec deux formules par maille ($Z = 2$), chaque atome de métal est entouré de six atomes d'oxygène: des chaînes en zigzag de l'oxygène par coordination octaédrique, les ions métalliques sont alignées le long de l'axe \vec{c} « le tungstène et les atomes d'oxygène occupent d'autres sites» [20].

La figure I.6 montre la structure cristalline de FeWO_4 :

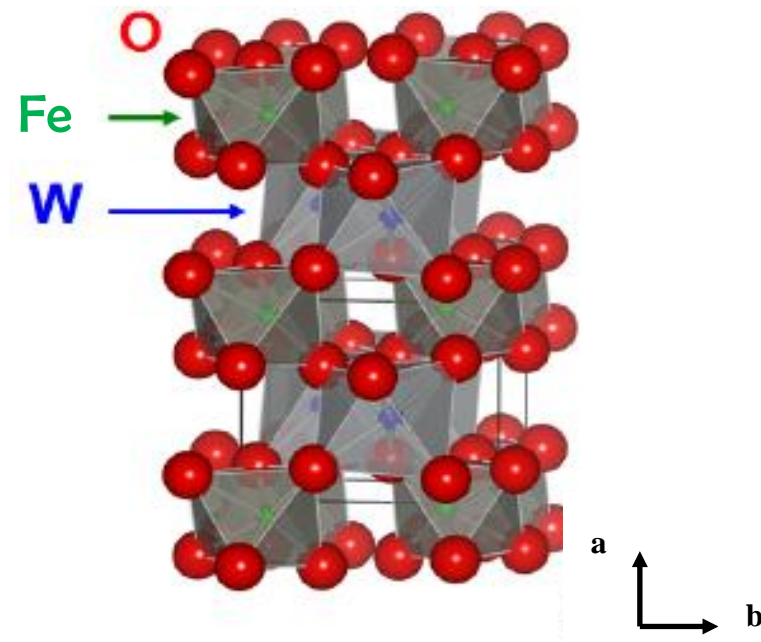


Figure I.6 : La structure cristalline de tungstate de fer suivant l'axe \vec{c} .

Un autre mode de synthèse a été appliqué par Tamas Varga et collaborateur [28], pour la préparation du tungstate de scandium $\text{Sc}_{0.67}\text{WO}_4$. Il s'agit d'une synthèse à très haute pression. Ces chercheurs ont étudié les propriétés électriques et magnétiques d'une série de tungstates métalliques de type AWO_4 *scheelites* et *wolframites*, et la modification de leurs structures électroniques avec une comparaison entre deux tungstates le MnWO_4 et le $\text{Sc}_{0.67}\text{WO}_4$ [28].

Le tungstate de scandium est le premier composé rapporté cristallisant dans la structure de type wolframite trivalent c'est-à-dire une structure monoclinique à un groupe d'espace de $P2/c$ avec des paramètres de maille très proches à ceux du tungstate de manganèse :

Pour $\text{Sc}_{0.67}\text{WO}_4$: $a = 4,8028$ $b = 5,7580$ $c = 4,9861$ $\beta = 91,177$ [28]

Pour MnWO_4 : $a = 4,830$ $b = 5,7603$ $c = 4,994$ $\beta = 91,14$ [29]

Leur structure monoclinique est présentée dans la figure suivante :

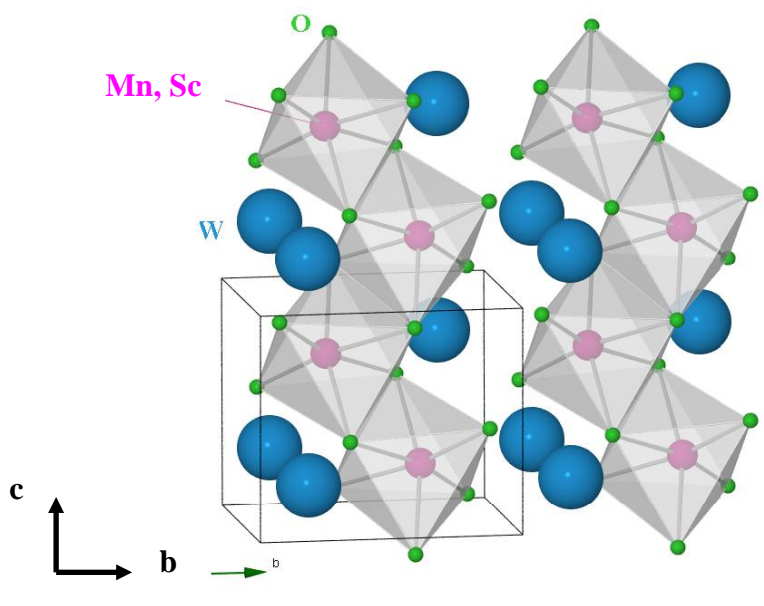


Figure I.7 : Maille élémentaire de $MnWO_4$ et $Sc_{0.67}WO_4$.

En conclusion de cette partie bibliographique sur la synthèse et la caractérisation structurale des composés tungstates, on peut ressortir la pauvreté globale des données structurales puisque les études sont souvent réalisées sur poudre et sont donc parfois multiples et contradictoires.

Le tableau **I.5** regroupe les principaux résultats des études structurales obtenus pour les tungstates métalliques.

Tableau I.5 : Données cristallographiques d'études précédentes portant sur les tungstates métalliques.

| Tungstate | G.E | S.C | Paramètres de maille | | | | Réfés |
|---|-------------------------|-----|----------------------|---------|---------|--------|-------|
| | | | a (Å) | b (Å) | c(Å) | β(°) | |
| FeWO ₄ | <i>P2/a</i> | M | 4.7530 | 5.7200 | 4.960 | 90.1 | [21] |
| CoWO ₄ | " | M | 4.6700 | 5.6870 | 4.9510 | 90.0 | [22] |
| CoWO ₄ | " | M | 4.667 | 5.681 | 4.947 | 90.0 | [23] |
| CoWO ₄ | " | M | 4.666 | 5.680 | 4.948 | 90.0 | [24] |
| FeWO ₄ | " | M | 4.7289 | 5.707 | 4.9630 | 90.091 | [25] |
| CoWO ₄ | " | M | 4.9478 | 5.6827 | 4.6694 | 90.0 | [26] |
| FeWO ₄ | " | M | 4.753 | 5.720 | 4.968 | 90.8 | [27] |
| PbWO ₄ | <i>I4₁/a</i> | T | 5.4680 | 5.4680 | 12.0593 | / | [19] |
| PbWO ₄ | <i>P2₁/a</i> | M | 12.141 | 6.8274 | 7.2483 | 89.9 | [19] |
| Sc _{0.67} WO ₄ | <i>P2/c</i> | M | 4.8028 | 5.7580 | 4.9861 | 9177 | [28] |
| MnWO ₄ | " | M | 4.830 | 5.7603 | 4.994 | 91.14 | [29] |
| MnWO ₄ | <i>C2/c</i> | T | 4.813 | 5.783 | 5.008 | / | [48] |
| Al ₂ (WO ₄) ₃ | <i>I4₁/a</i> | M | 9.069 | 5.705 | 4.541 | 92.29 | [12] |
| BaWO ₄ | " | M | 7.41309 | 7.41309 | 7.4139 | 135.90 | [42] |
| BaWO ₄ | " | M | 5.6134 | 5.6134 | 12.7200 | 90 | [47] |
| BaWO ₄ | " | M | 5.6147 | 5.6147 | 12.7188 | / | [50] |
| CaWO ₄ | " | M | 5.2447 | 5.2447 | 11.3760 | / | [49] |
| SrWO ₄ | " | M | 5.4165 | 5.4165 | 11.9450 | / | [50] |
| SrWO ₄ | <i>P2/a</i> | M | 5.4170 | 5.4170 | 11.9510 | / | [52] |
| MgWO ₄ | <i>Pbcn</i> | M | 4.6950 | 5.6834 | 4.9371 | 90.93 | [53] |
| Al ₂ (WO ₄) ₃ | <i>P2/n</i> | O | 8.962 | 9.080 | 12.587 | 90,06 | [15] |
| LiLu(WO ₄) ₂ | <i>I4₁/a</i> | M | 9.8521 | 5.7933 | 4.9861 | 93.1 | [43] |
| LiY(WO ₄) ₂ | " | T | 9.9980 | 5.7985 | 5.0056 | 94.2 | [43] |
| LiGd(WO ₄) ₂ | " | T | 5.1968 | 5.1968 | 11.2512 | 90 | [44] |
| LiLa(WO ₄) ₂ | " | T | 5.3237 | 5.3237 | 11.5358 | 90 | [44] |
| NaLu(WO ₄) ₂ | " | T | 5.1675 | 5.1675 | 11.1886 | 90 | [44] |
| NaY(WO ₄) ₂ | " | T | 5.2067 | 5.2067 | 11.2814 | 90 | [44] |
| NaGd(WO ₄) ₂ | " | T | 5.2468 | 5.2468 | 11.3819 | 90 | [46] |
| NaLa(WO ₄) ₂ | " | T | 5.3595 | 5.3595 | 11.6648 | 90 | [44] |
| KLa(WO ₄) ₂ | " | T | 5.4450 | 5.4450 | 12.1414 | 90 | [44] |
| KLu(WO ₄) ₂ | " | T | 10.5958 | 10.2387 | 7.5008 | 130.73 | [45] |
| KY(WO ₄) ₂ | <i>C2/c</i> | M | 10.6288 | 10.3417 | 7.5538 | 130.75 | [45] |
| KGd(WO ₄) ₂ | " | M | 10.6844 | 10.4424 | 7.6038 | 130.80 | [46] |
| Na ₄ Th(WO ₄) ₄ | " | M | 11.437 | / | 11.833 | / | [51] |

G.E : groupe d'espace, **S.C** : système cristallin, **M** : monoclinique, **T** : tétragonale, **O** : orthorhombique.

I.7 Applications industrielles des tungstates :

Ces dernières années, La recherche scientifique s'est orientée vers la synthèse de nouveaux matériaux de bonnes propriétés physicochimiques pour les appliquer dans l'industrie. Les tungstates sont actuellement utilisés dans des différents domaines : l'optique, la catalyse, le pigment, les semi conducteurs et la corrosion. Nous allons citer au-dessous, quelques domaines d'application de ces composés.

I.7.1 Utilisation comme inhibiteurs de corrosion :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages ; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude [30]. Donc d'une manière générale un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal
- être stable en présence des autres constituants du milieu,
- être stable aux températures d'utilisation ;
- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- être peu onéreux.

Une recherche bibliographique élargie sur quelques travaux concernant l'emploi du composé de tungstate comme inhibiteur de corrosion a révélé ce qui suit :

Une étude, réalisée par Qing SONG et Xingqi QIU de l'université chinoise de pétrole, sur l'action inhibitrice combinée du complexe : tungstate de sodium et l'Urotropine sur un acier au carbone dans une solution de 3,5% de NaCl, a montré que le tungstate de sodium seul n'est pas efficace mais s'il est combiné à l'Urotropine à une concentration totale de 500 ppm dans un rapport de 7/3, le résultat obtenu est optimum [30].

S.A. Kanimozhi et collaborateurs [31] montre que l'action inhibitrice du Zn^{2+} seul sur l'acier et moins importante que lorsqu'il est combiné au tungstate de sodium. Cette étude a mis en évidence l'effet synergisme de ces deux inhibiteurs, ou' une efficacité de 98% ab été observé [31].

V.Sastri [32], a étudié l'effet du tungstate de sodium sur le comportement à la corrosion de l'acier dans des solutions de chlorures et de sulfate. A pH = 8, 100 ppm de tungstate de sodium seul donne un taux d'inhibition d'environ 87 %. Si on le combine à un autre inhibiteur tel que HEDP (hydroxyethylidene diphosphonicacid) l'efficacité passe à 99 % [32].

En 2006 M. Guannan et collaborateur [33], publient leurs travaux concernant l'effet synergique du molybdate et tungstate de sodium à l'inhibition de l'acier en milieu d'acide chlorhydrique (0,1 à 0,5 M). cette étude a montre que, l'effet de synergisme est efficace dans un milieu acide de 0,2 M d'HCl.

La figure suivante indique l'efficacité de ces deux inhibiteurs à différents températures [33].

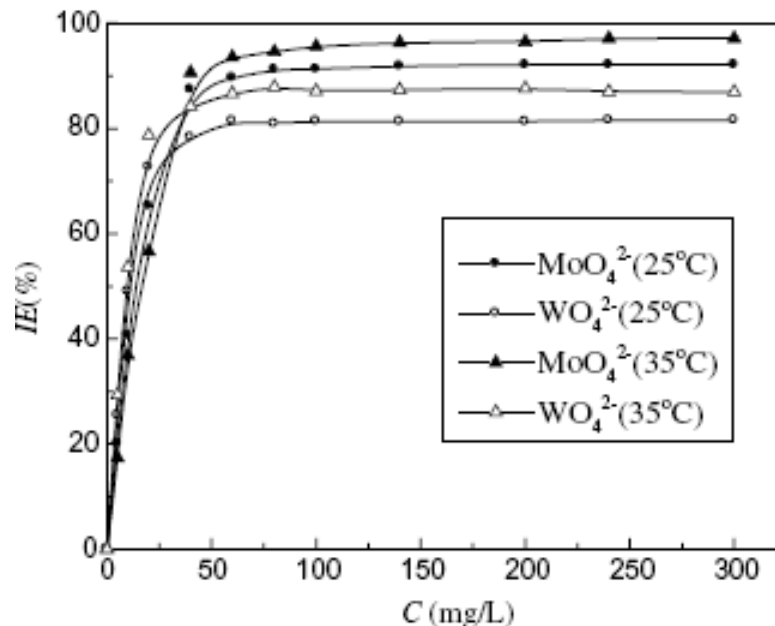


Figure I.8: Efficacité d'inhibition de molybdate et DE tungstate DE SODIUM contre la corrosion de l'acier dans 0,2 M HCl à différents températures.

A des taux supérieurs à 50 ppm, ces deux inhibiteurs commencent à être très efficaces.

Une autre étude réalisée par B.V.Appa Rao, M.Venkateswara, S.Srinivasa et B Sreedhar de : Indian Institute of Chemical Technology rapporte que le tungstate de sodium devient efficace à partir de 300 ppm, et très efficace seulement à partir de 1200 ppm [30], d'où la

nécessité qu'il doit être combiné à d'autres composés pour être efficace à basse concentrations, et que le tungstate de sodium en synergie avec N, N-bis (phosphonométhyl) glycine et Zn^{2+} a donné des taux d'inhibition plus efficaces que le tungstate de sodium seul. [34].

I.7.2 Utilisation des tungstates comme catalyseurs :

Un catalyseur est une substance (solide liquide ou gazeuse) qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux. Première conséquence de cette définition : les caractéristiques thermodynamiques de la réaction ne sont pas concernées puisque le catalyseur ne figure pas dans l'équation stœchiométrique. Dans les conditions choisies, la faisabilité d'une réaction reste la même. Autre conséquence : un catalyseur de l'étape directe d'une réaction réversible est aussi catalyseur de l'étape inverse.

Les tungstates sont des bons exemples pour leur effet catalytique, mais l'utilisation de ces composés seuls ne donne pas des résultats importants, pour cela doit être combiné avec des autres oxydes.

Y.Gata et K. Nakac [35], ont montré que le tungstate de sodium (Na_2WO_4) utilisé avec le peroxyde d'hydrogène, accélère la vitesse des réactions d'oxydation et forme un complexe d'acides peroxytungstiques (H_2WO_5 et H_2WO_8) qui jouent un rôle important sur les effets catalytiques [35].

Une autre étude réalisée par S.G.Zhang et collaborateurs [36], a vérifié que les composés des tungstates présentent une activité catalytique élevée dans la présence d'un oxyde pour les réactions d'oxydation surtout l'oxydation catalytique de cyclohexanone et cyclohexanol [36].

I.7.3 Utilisation des tungstates comme matériaux lasers :

Les cristaux à propriétés optiques non linéaires « ONL » jouent un rôle essentiel dans le développement récent des nouvelles sources laser. Les principales connaissances de base nécessaires à la compréhension de leur fonctionnement ont été introduites à partir des susceptibilités électriques non linéaires d'ordre 2 et 3 des solides donnant naissance aux mécanismes de génération du second harmonique (SHG), d'amplification paramétrique optique (OPA), d'oscillation paramétrique optique (OPO) ou encore d'émission Raman stimulée.

L'une des applications les plus intéressantes des matériaux ONL se situe dans le domaine de l'environnement. Ces matériaux peuvent être utilisés dans des systèmes comme le LIDAR (Light Detection And Ranging) ou DIAL (Differential Absorption LIDAR) pour la détection, à distance et in situ, d'aérosols ou d'agents chimiques dans l'atmosphère [37].

Les tungstates métalliques ont connu plusieurs applications en tant que matériaux lasers et convertisseurs de fréquences.

K. van Dalfsen et collaborateurs [37], ont montré que les tungstates double de potassium $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, et $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ sont des excellents candidats comme matériaux lasers. Celui-ci, en raison de leurs indices de réfraction élevé qui est de l'ordre 2.0 à 2.1, de la grande transition des sections des ions terres rares qui sont dopés dans ces hôtes, de la possibilité d'insérer des concentrations très importantes des ions des terres rares, la richesse du structure stœchiométrique de $\text{KLn}(\text{WO}_4)_2$, la distance des liaisons ioniques de 0,5 nm et une conductivité thermique relativement importante de $3,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [37].

Une autre étude réalisé par Pavel Cerny, Waldemar Zendzian, Jan Jabczynski sur l'efficacité de « solid-state diode-pumped intracavity Raman laser ». Ce laser a été basé sur trois miroirs cavité linéaire avec des triangulaires Brewster-angle de coupe laser Nd: YAG (figure I.9).

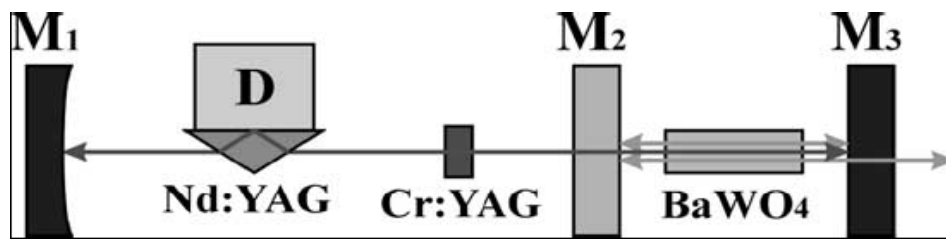


Figure I.9: Les trois miroirs cavité de Raman laser « D-laser diode ».

Dans cette étude les chercheurs ont utilisé le tungstate de baryum BaWO_4 comme un convertisseur Raman. Les résultats montrent que l'utilisation de BaWO_4 augmente le rendement de conversion jusqu'à 55%. Donc le cristal du tungstate de Baryum a été révélé d'être un support fiable, efficace et capable dans tous les états solides Raman aux systèmes laser [38].

Ces dernières années beaucoup d'efforts ont été adressés à l'énergie de la puissance des oscillateurs laser afin de remplacer les systèmes d'amplification complexe qui sont très coûteux. Une grande variété d'applications tels que micro-usinage laser, la spectroscopie non-linéaire, ou la chirurgie au laser bénéficie [39].

Le tableau suivant indique un exemple des composés tungstates qui sont des bons candidats comme des nouvelles sources lasers.

Tableau I.6 : Nouveaux tungstates comme matériaux lasers.

| Tungstates | années | références |
|---|---------------|-------------------|
| $\text{KY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}$ | 2007 | [40] |
| $\text{KY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Lu}^{3+}$ | 2007 | [40] |
| $\text{KY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Gd}^{3+}$ | 2007 | [40] |
| $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}^{3+}$ | 2009 | [41] |
| $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}^{3+}$ | 2009 | [41] |
| $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}^{3+}$ | 2009 | [41] |
| $\text{KY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Yb}^{3+}$ | 2010 | [39] |

Références bibliographiques

- [1] T. A. Bither, J. L. Gillson, H. S. Young ; *Znorg. Chem.* 5, 1559 ; **1966**.
- [2] C. De Marignac, J. Charles ; *Recherches chimiques et cristallographiques sur les tungstates* ; Paris; **1863**.
- [3] P. Pascal, A. Chrétien, W. Freundlich; *Nouveau traité de chimie minérale*; Vol.14; Paris; P 840-861; **1959**.
- [4] Zambonini, Z. *Kryst* ; 58-266; **1923**.
- [5] R. Bharati, R.A. Singh, B.M. Wanklyn ; *J. Mater. Sci.* 16; 775–779; **1981**.
- [6] T. Ejima, T. Banse, H. Takatsuka, Y. Kondo, M. Ishino, N. Kimura, M. Watanabe, I. Matsubara, *J. Lumin.* 119–120; 59–63; **2006**.
- [7] A.W. Sleight ; *Acta Cryst. B* 28 ; 2899–2902; **1972** .
- [8] H. Weitzel ; *Z. Kristallogr.* 144 ; 238–258; **1976** .
- [9] R.C. Pullar, S. Farrah, N. McN. Alford ; *J. Eur. Ceram. Soc.* 27; 1059–1063; **2007**.
- [10] S.J. Naik, A.V. Salker ; *Catal. Commun.* 10 ; 884–888; **2009** .
- [11] C.-L. Li, Z.-W. Fu ; *Electrochim. Acta* 53 (12) ; 4293–4301; **2008** .
- [12] Z. Song, J. Ma, H. Sun, Y. Sun, J. Fang, Z. Liu, C. Gao, Y. Liu ; *J. Zhao, Mater. Sci. Eng. B* 163 ; 62–65; **2009** .
- [13] J. P. Doumerc, M. Vlasse, M. Pouchard, P. Hagenmuller; *J. Solid State Chem* ; 14 ; 144-151; **1975** .
- [14] Y. Wang ; thèse de doctorat ; université de Bordeaux I. P 39-41; juillet **1989** .
- [15] L. Macaliki, J. Hanuza, K. Hermanowicz, P. Godlewska, N. V. Sidorov ; *Materials Science-Poland*, Vol. 22, No. ; **2004**.
- [16] H. Liu, R.A. Secco, N. Imanaka, M.D. Rutter, G. Adachi, T. Uchida ; *J. Phys. Chem. Solids* ; 64 ; 287; **2003** .
- [17] J. Hanuza, M. Maczka, K. Hermanowicz, M. Ruszkiewicz, A. Pietraszko, W. Streck, P. Deren ; *J. Sol. State Chem.*, 105 ; 49; **1993**.
- [18] J.S.O. Evans, T.A. Mary, A.W. Sleight; *J. Sol. State Chem.*, 137 ; 148; **1998** .
- [19] T. George, S. Joseph, A. T. Sunny et S. Mathew ; *J Nanopart Res* ; 10 ; 567–575; **2008** .
- [20] S. Rajagopal, V.L. Bekenev, D. Nataraj, D. Mangalaraj, O.Yu. Khyzhun ; *J. Alloys and Compounds* 496 ; 61–68; **2010** .
- [21] C. Escobar, H. Cid-Dresdner, P. Kittl, I. Dümler ; *Am. Mineral.* 56 ; 489–498; **1971** .
- [22] H. Weitzel ; *Z. Kristallogr.* 144 ; 238–258; **1976** .
- [23] A.W. Sleight ; *Acta Cryst. B* 28 ; 2899–2902; **1972** .

- [24] C.P. Landee, E.F. Westrum Jr. ; *J Chem. Thermodyn.* 8 ; 471–491; **1976** .
- [25] F. Yu, U. Schanz, E. Schmidbauer ; *J. Cryst. Growth* 132 ; 606–608; **1993** .
- [26] L. Zhen, W.-S. Wang, C.-Y. Xu, W.-Z. Shao ; *L.-C. Qin, Mater. Lett*; 62 ;1740–1742; **2008**.
- [27] Y.-X. Zhou, H.-B. Yao, Q. Zhang, J.-Y. Gong ; *S.-J. Liu, S.-H. Yu, Inorg. Chem.* 48 ; 1082–1090; **2009**.
- [28] T. Varga, J.F.Mitchell, J. Wang, L. G. Arnold, B. H. Toby, C. D. Malliakas ; *J. Solid State Chem.* 183 ; 1567–1573; **2010** .
- [29] R. Mittal, S.L. Chaplot, H. Schober, T.A. Mary ; *Phys. Rev. Lett.* 86 ; 4692–4695; **2001** .
- [30] Q. Song, X.Qiu ; *Materials Science Forum* Vol. 689 ; 450-454; **2011**.
- [31] S.Agnesia, Kanimozhi, S. Ragendran ; *International journal of electrochemical science* ; **2008** ; www.electrochemsci.org
- [32] V.Sastri, C.Tian, P.Roberge; *British Corrosion J. Vol.* 26, no. 4; 251-254; **1991**.
- [33] M.Guannan, L. Xianghong, Q. Qing, J. Zhou; *Corrosion Science* 48 ; 445–459; **2006** .
- [34] B.V.Appa Rao, M. Venkateswara, S. Srinivasa, B. Sreedhar ; *J. Chem Sci*, Vol N° 122; 639-649**2010**;
- [35] Y. Ogata, K. Tanaka; *Can. J. Chem.* 59 ; 718; **1981** .
- [36] S. Zhang, H. Jiang, H. Gong, Z. Sun ; *Petroleum Science and Technology* ; Vol. 21, Nos. 1 & 2; 275–282; **2003** .
- [37] M. Pollnau, Y.E. Romanyuk, F. Gardillou, C.N. Borca, U. Griebner, S. Rivier, V. Petrov ; "Double tungstate lasers" ; *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **13** (3) ; 661-671; **2007**.
- [38] P. Cerny, W. Zendzian, J. Jabczynski, H. Jelinkova, J. Sulc, K. Kopczynski ; *Optics Communications* 209 ; 403–409; **2002** .
- [39] G. Palmer, M. Schultze, M. Emons, A. L. Lindemann, M. Pospiech, M. Lederer, U. Morgner ; *Opt. Express* 18, 19095; **2010**.
- [40] S. Rivier, X. Mateos, V. Petrov, U. Griebner, Y. E. Romanyuk, C. N. Borna, F. Gardillou, M. Pollnau ; *Opt. Express* 15, 5885 ; **2007**.
- [41] C. Cascales ; *J. Argent. Chem. Soc.* 97(1) ; 25-38; **2009**.
- [42] R.C. Lima, M. Anicete-Santos, E. Orhan, M.A. Maurera, A.G. Souza, P.S. Pizani, E.R. Leite, J.A. Varela, E. Longo ; *J. Luminescence* .126 ; 741–746; **2007** .
- [43] J.S. Kim, J.C. Lee, C.I. Cheon, H.J. Kang ; *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, (1)* **45** (9B) ; 7397–7400) ; **2006**.

- [44] H. Li, G. Hong, S. Yue ; *Kristallografiya* **17** ; 768–772; **1972** .
- [45] J. Zhang, J. Wang, K. Wang, W. Yu, H. Zhang, Z. Wang, X. Wang, M. Ba ; *J. Cryst. Growth* 292 ; 373–376; **2006** .
- [46] B. Glorieux, V. Jubera, A. Apeceixborde, A. Garcia ; *Solid State Sciences* 13, 2 ; 460-467; **2011** .
- [47] B.N. Roy ; V.K. Handa ; *J. Crystal Growth*. 47 ; 577-582; **1979** .
- [48] H. Zhou ; Y. Yiu ; M.C. Aronson ; S. S. Wong ; *J. Solid State Chemistry* 181 ; 1539-1545; **2008** .
- [49] S. Ivanova; E. Zhecheva; R. Stoyanova; V. Nikolov ; *J. Solid State sciences* 12 ; 2010-2014; **2010** .
- [50] C. Varona ; thèse de doctorat ; université de Pierre et Marie Curie Paris VI. P 145-149; décembre **2006** .
- [51] G.B. Jin ; L. Soderholm ; *J. Solid State Chemistry* 184 ; 337- 342; **2011** .
- [52] V.D. Zhuravlev ; O.G. Reznitskikh ; Y.A. Velikodnyi ; T.A. Patrusheva ; O.V. Sivtsova ; *J. Solid State Chemistry* 184 ; 2785- 2789; **2011** .
- [53] J. Macavei ; H. Schulz ; *Zeitschrift. Kristallographie* 207 ; 193 - 208 ; **1993** .

Partie II

« Synthèse et caractérisation des tungstates »

Synthèse et caractérisation des tungstates de type

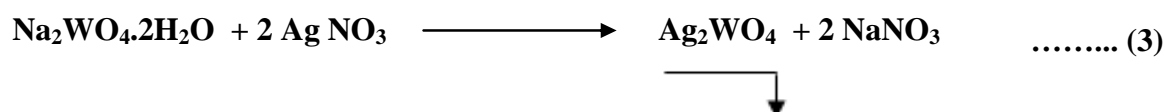
« $M^I_2(WO_4)$ ($M : Ag$) »

II.1 Introduction :

Dans cette partie nous présentons la synthèse, la description structurale et l'étude des propriétés physicochimiques de quelques composés tungstates de types $M^I_2(WO_4)$, $M^{II}(WO_4)$ et $M^{III}_2(WO_4)_3$. Dans tous les cas, la synthèse des composés désirés se fait par la chimie douce.

II.2 Synthèse et caractérisation du tungstate de type $M^I_2(WO_4)$:

II.2.1 Synthèse du tungstate d'argent :



La méthode de synthèse du tungstate d'argent a été réalisée en réagissant le nitrate d'argent (AgNO_3) (99,0 %) avec du tungstate de sodium bihydraté ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Pour cela, on fait dissoudre séparément $4,5 \cdot 10^{-3}$ moles de nitrate d'argent et $2,25 \cdot 10^{-3}$ moles de tungstate de sodium bihydraté dans 10 ml d'eau distillée. Les deux solutions sont mélangées puis agitées pendant 8 minutes et laissées au repos jusqu'à l'apparition de précipitation totale de couleur blanche virant au gris. Le précipité obtenu est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée et séché dans une étuve à 35°C pendant 2 heures.

Le diffractogramme de poudre de ce composé est présenté sur la figure II.1 Par comparaison aux données de la fiche JCPDS (n°4165), cette phase a été identifiée comme étant le tungstate d'argent (Ag_2WO_4). Ce composé cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace $Pn2n$ (N° 34), avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 10,890 \text{ \AA} ; b = 12,030 \text{ \AA} \text{ et } c = 5,920 \text{ \AA} [1].$$

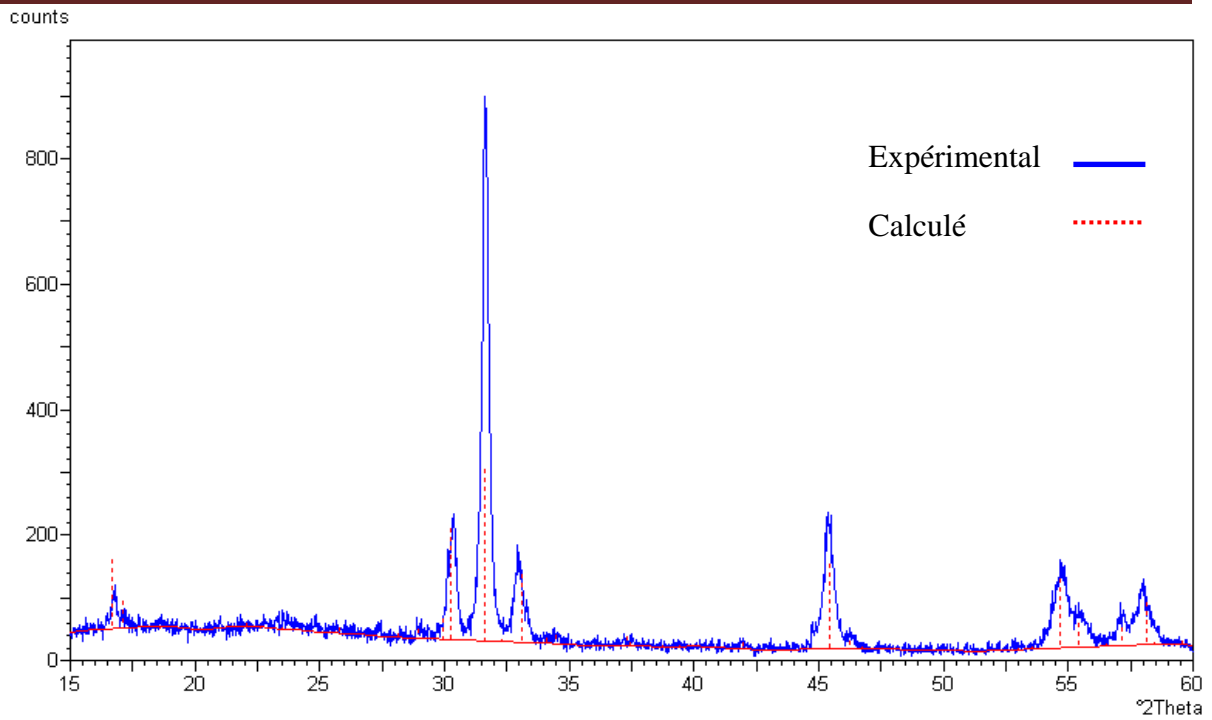


Figure II.1 : Diffractogramme expérimental et calculé du composé Ag_2WO_4 enregistré à la longueur d'onde $K\alpha_{\text{moy}}$ du cuivre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

II.3 Etude structurale du composé Ag_2WO_4

II.3.1 Enregistrement des données cristallines :

Les données cristallographiques ainsi que les positions atomiques du composé Ag_2WO_4 sont regroupés dans les tableaux **II.1**, et **II.2**.

Tableau II .1: Données cristallographiques du composé Ag_2WO_4 .

| Système cristallin | orthorhombique | |
|-------------------------|----------------|--------|
| Groupe d'espace | $Pn2n$ | |
| Paramètres de maille | a (Å) | 10,890 |
| | b (Å) | 12,030 |
| | c (Å) | 5,920 |

Tableau II.2: coordonnées atomiques dans le composé Ag_2WO_4 .

| Tungstate d'argent | | | |
|--------------------|---------|---------|---------|
| Atome | x | y | z |
| Ag1 | 0,75090 | 0,17110 | 0,98770 |
| Ag2 | 0,23490 | 0,81760 | 0,00920 |
| Ag3 | 0,00000 | 0,98720 | 0,00000 |
| Ag4 | 0,00000 | 0,65310 | 0,00000 |
| Ag5 | 0,00000 | 0,31480 | 0,00000 |
| Ag6 | 0,00000 | 0,50920 | 0,50000 |
| W1 | 0,25400 | 0,00000 | 0,52550 |
| W2 | 0,00000 | 0,84750 | 0,50000 |
| W3 | 0,00000 | 0,13800 | 0,50000 |
| O1 | 0,36800 | 0,61200 | 0,19500 |
| O2 | 0,36800 | 0,37800 | 0,18800 |
| O3 | 0,41900 | 0,73500 | 0,81500 |
| O4 | 0,42500 | 0,26300 | 0,79200 |
| O5 | 0,16200 | 0,49400 | 0,28200 |
| O6 | 0,41400 | 0,49600 | 0,84700 |
| O7 | 0,18900 | 0,61200 | 0,85700 |
| O8 | 0,19300 | 0,37900 | 0,90000 |

II.3.2. Description structurale de tungstate d'argent :

II.3.2.1 Environnement des différents atomes d'argent :

Afin de préciser la meilleure coordinaence pour chaque atome d'Argent, le concept de « Bond Valence Sum » a été utilisé.

Ce concept permet de déterminer la valence d'un atome tenant compte des différentes longueurs de liaison ou alors connaissant sa valence il est possible de déterminer sa coordinaence [2]. La valence V_M d'un cation M est donnée par l'expression suivante :

$$V_M = \sum v_{M-O} \dots\dots\dots (4).$$

Où, v_{M-O} est la contribution à la valence de chaque liaison M-O. Elle est calculée à partir de l'expression empirique suivante :

$$v_{M-O} = \exp [(R_{M-O} - d_{M-O}) / b] \dots\dots\dots (5).$$

Avec :

R_{M-O} : valeur de la distance M-O (en Å) standard déterminée à partir des environnements cationiques présents dans la littérature.

d_{M-O} : longueur de la liaison M-O (en Å).

b : constante universelle prise généralement égale à 0,37 [2].

Avec $R_{Ag-O} = 1,805$ Å.

Les environnements des différents atomes d'argent ainsi que les différentes distances Ag-O et les angles sont montrés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Coordinences et valeurs des distances et des angles dans le composé Ag_2WO_4 .

| Tungstate d'argent | | | |
|--------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------|
| Atome | Nombre de coordination « NC » | Distance « Ag-O » (Å) | Angle « O-Ag-O » (°) |
| Ag1 | 7 | 2,260 - 2,992 | 53,41 - 104,36 |
| Ag2 | 6 | 2,324 - 2,752 | 63,62 - 107,09 |
| Ag3 | 6 | 2,260 - 2,753 | 62,35 - 115,24 |
| Ag4 | 4 | 2,280 - 2,324 | 94,72 - 99,46 |
| Ag5 | 4 | 2,275 - 2,316 | 89,91 - 106,44 |
| Ag6 | 2 | 2,193 | 170,44 |

Les géométries qui décrivent mieux l'environnement des six atomes d'argent **Ag1**, **Ag2**, **Ag3**, **Ag4**, **Ag5** et **Ag6** sont comme suit (Figure II.2) :

- Ag1O_7 est un prisme trigonal monocapé, dont O8 est l'oxygène capant
- Ag2O_6 est un prisme trigonal.
- Ag3O_6 est un octaèdre, dont O1 et O2 forment les oxygènes des sommets.
- Ag4O_4 forme un plan carré.
- Ag5O_4 est sous forme d'un tétraèdre régulier.
- Ag6O_2 est sous forme linéaire.

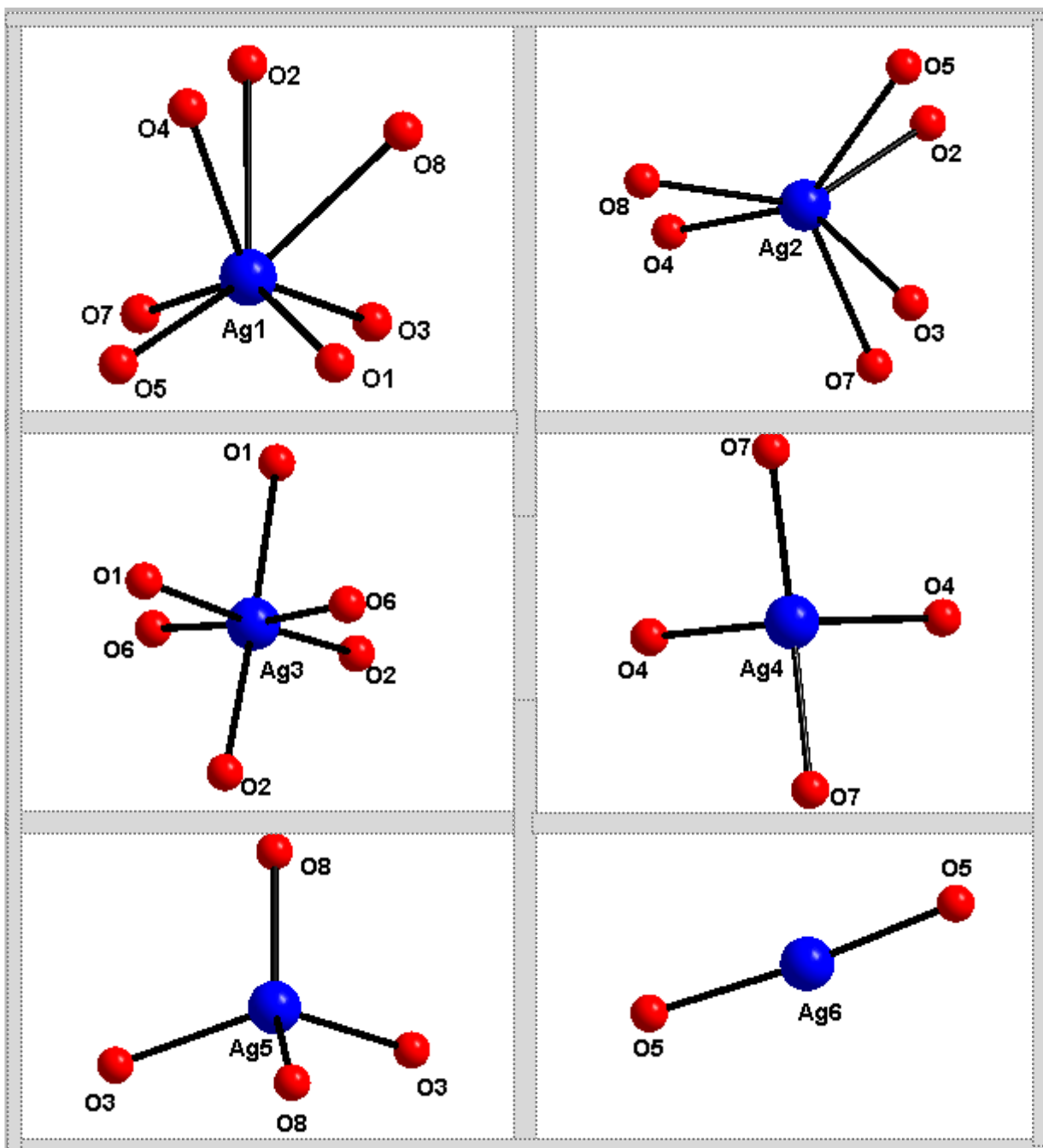


Figure II.2: Environnement des différents atomes d'argent.

Par l'intermédiaire de ces sept (7) oxygènes, l'atome d'argent Ag1 est coordonné à six ponts tungstates différents. Cinq ponts de façon monodente alors que le pont $W(2)O_4^{2-}$ est coordonné de façon bismonodente (ou chélatant). Les valeurs des distances W-O varient entre 1,733 et 1,870 Å. Les atomes Ag2 et Ag3 sont reliés de façon monodente à six oxygènes provenant de six anions tungstates différents (Figure II.3 A,B,C).

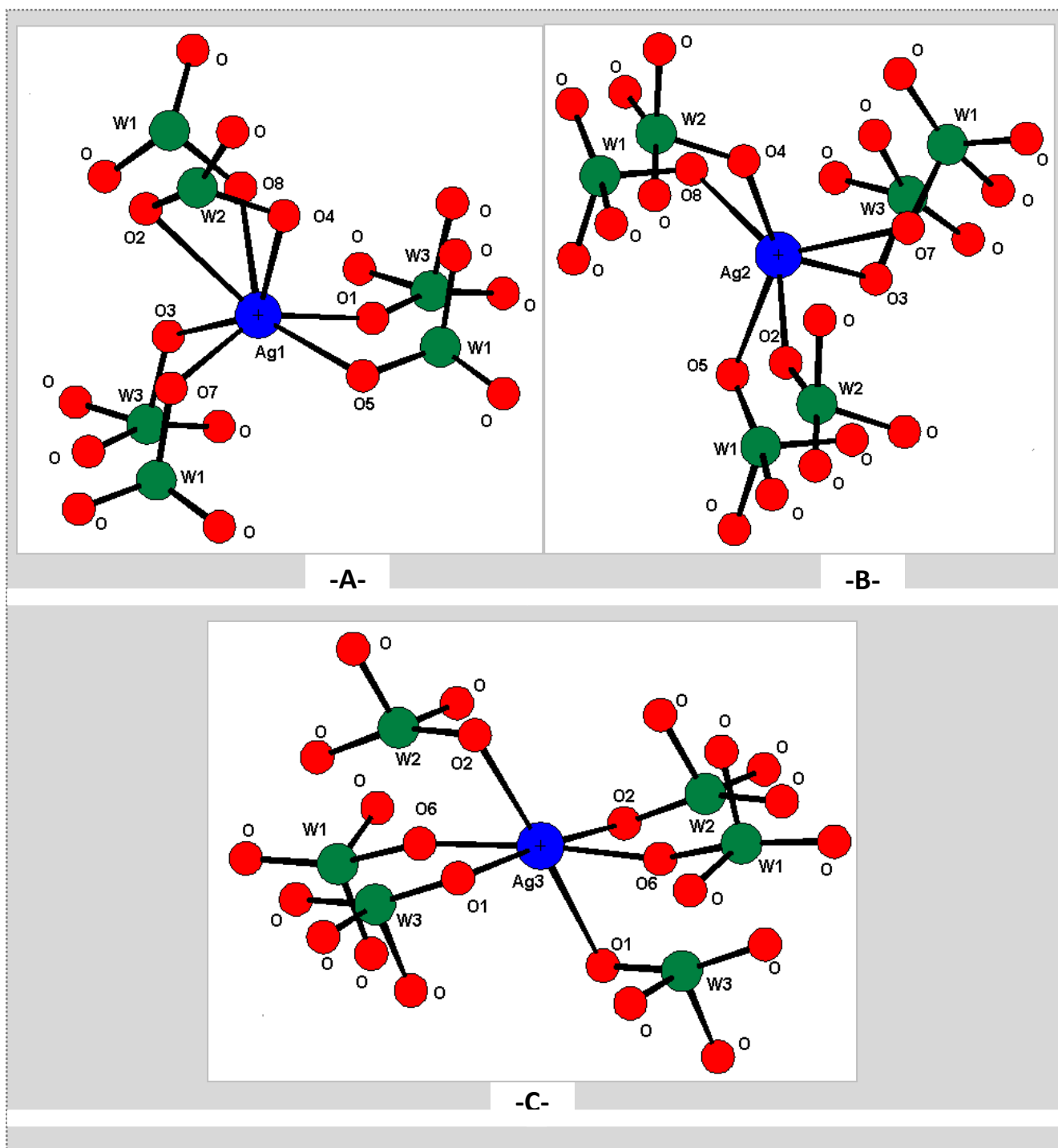


Figure II.3: Environnement des atomes Ag1, Ag2 et Ag3 entouré des anions tungstates voisins.

Les atomes d'argent Ag4 et Ag5 sont environnés de quatre atomes de tungstènes par l'intermédiaire des quatre atomes d'oxygénés de façon monodente, et l'atome Ag6 est relié à deux ions tungstates $W(1)O_4^{2-}$ par ponts de deux atomes d'oxygènes O5 (Figure II.4).

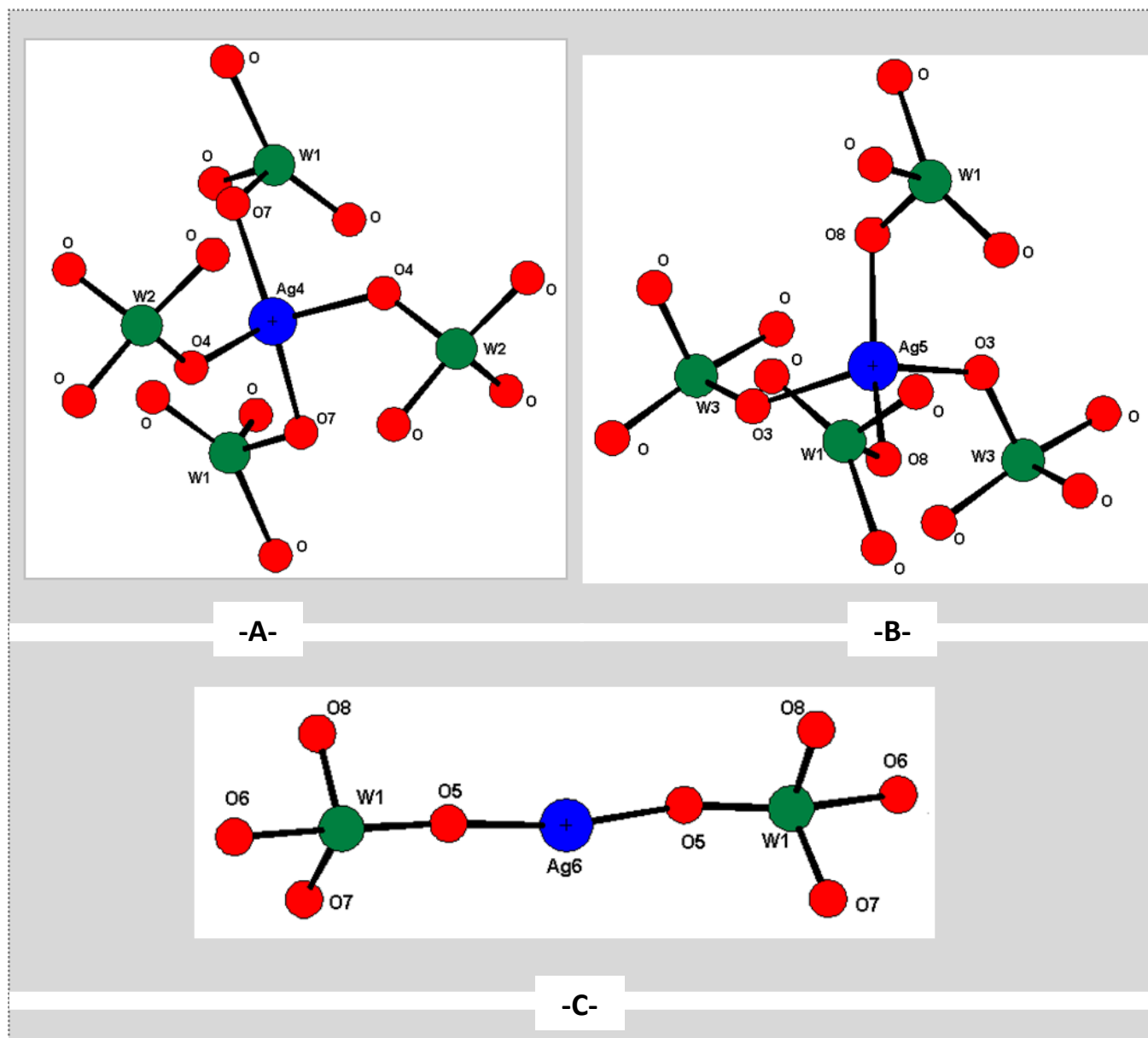


Figure II.4: Mode de coordination des atomes Ag4, Ag5 et Ag6 dans le composé Ag_2WO_4 .

Les différents atomes d'argent comptent d'autres atomes d'argent voisins par l'intermédiaire de ponts tungstates. A titre d'exemple, l'atome Ag6 est coordonné à seize (16) atomes voisins.

Quatre atomes de type Ag1 et Ag2 sont reliés à l'atome Ag6 par l'intermédiaire des oxygènes O5, conduisant aux distances $\text{Ag6}\cdots\text{M}$ les plus courtes allant de 3,356 à 3,429 Å.

A travers les deux ponts tungstates W(1)O_4^{2-} , deux atomes d'argents Ag4 et Ag5 coordonnent l'atome central Ag6. Les distances $\text{Ag6}\cdots\text{Ag4}$ et $\text{Ag6}\cdots\text{Ag5}$ sont courtes et elles ont les valeurs de 3,695 et 3,772 Å respectivement.

Les huit autres atomes d'argent sont reliés par des simples ponts tungstates. Les distances intermétalliques $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ sont équivalentes deux à deux conduisant aux distances les plus longues qui varient de 5,362 à 6,932 Å (Figure II.5).

L'ensemble de ses distances (courtes et longues) montre une structure très compacte du composé Ag_2WO_4 .

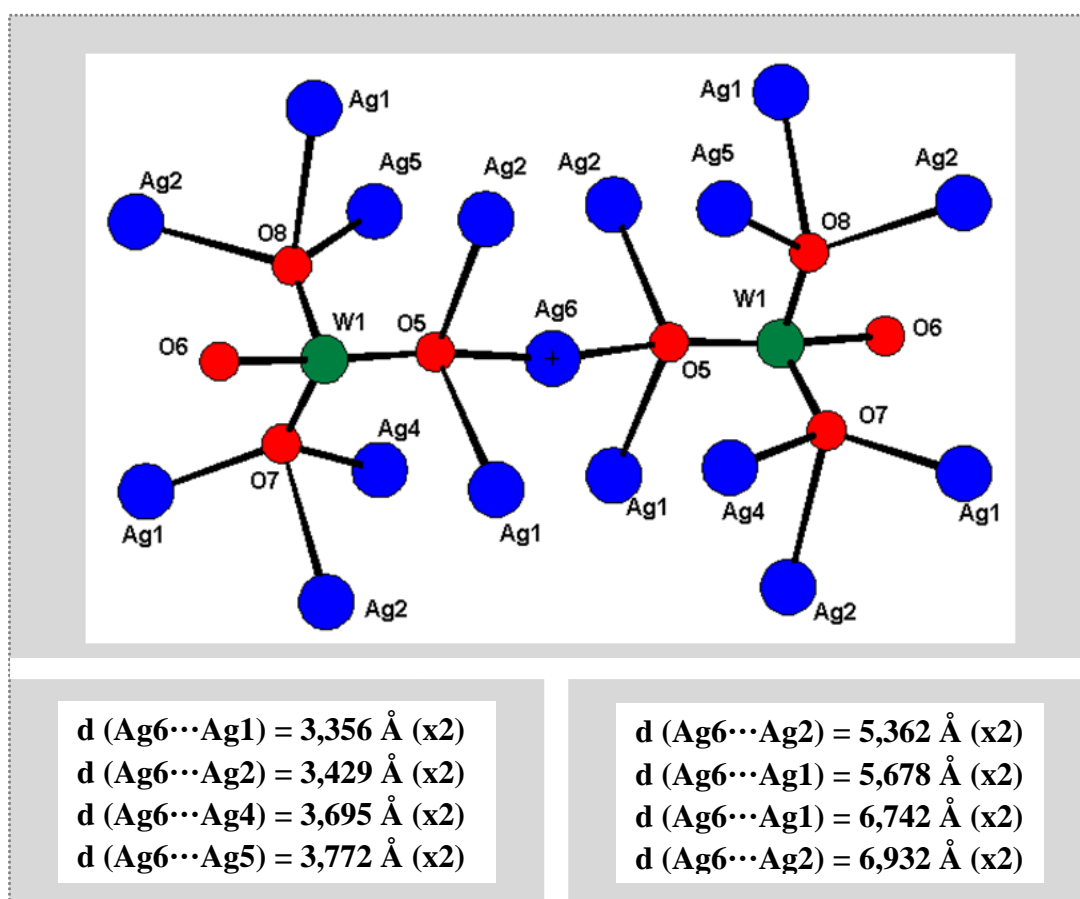


Figure II.5 : Environnement de l'Ag6 montrant les argents voisins les plus proches.

Environnement de Tungstène :

Les atomes de tungstène W1, W2 et W3 disposent d'un environnement habituel AX₄ caractérisé par quatre liaisons covalentes W-O de longueurs allant de 1,733 Å et 1,780 Å.

Le tungstate W(1)O₄²⁻ est coordonné de façon tridente à neuf atomes d'argent par l'intermédiaire des oxygènes O5, O7 et O8 respectivement. L'oxygène O6 est relié à Ag3 de façon monodente (Figure II.6).

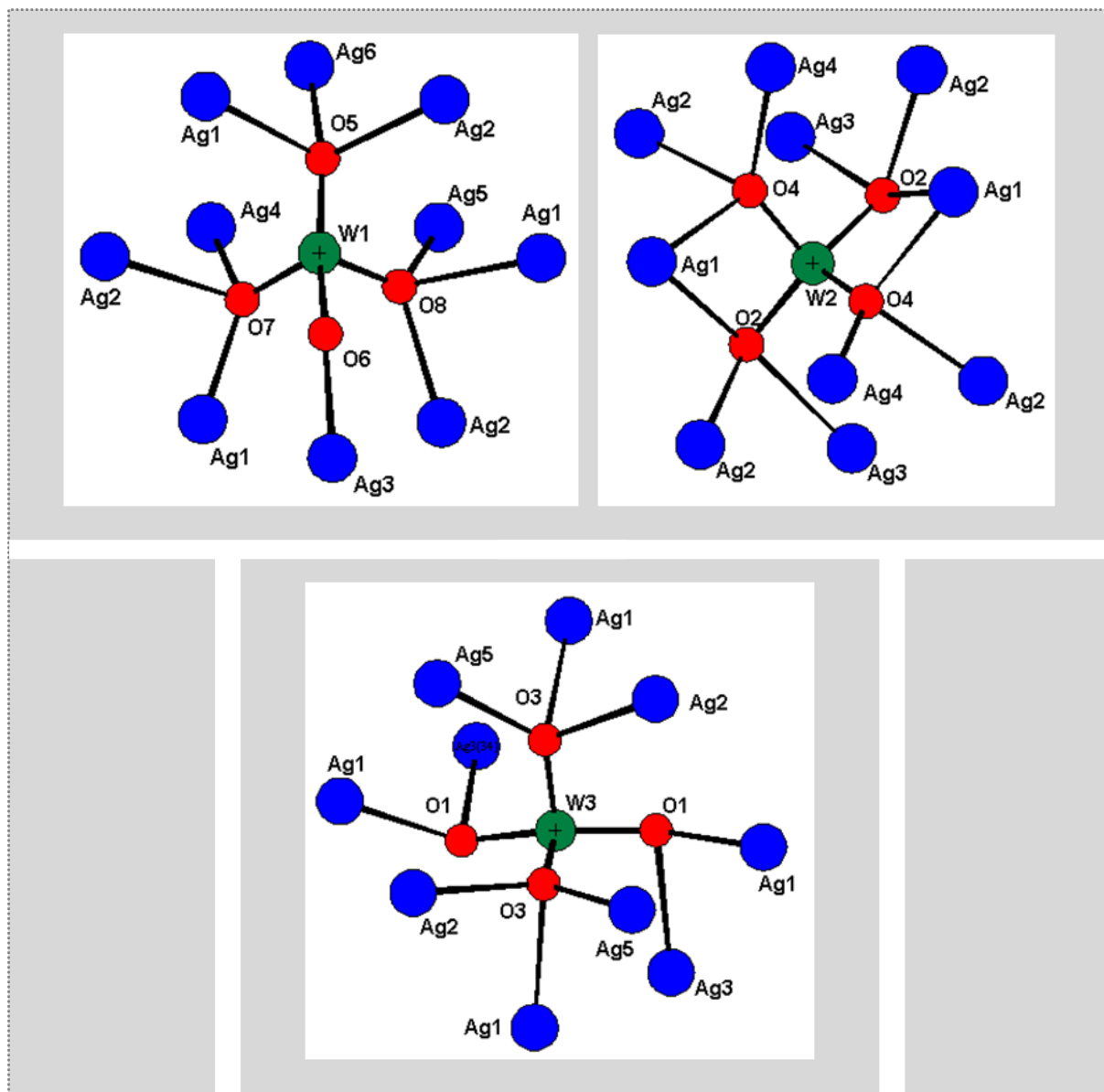


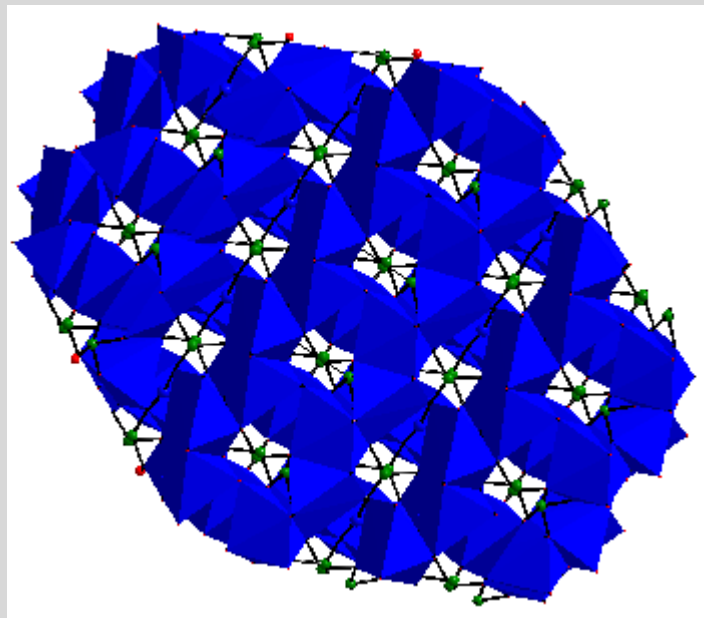
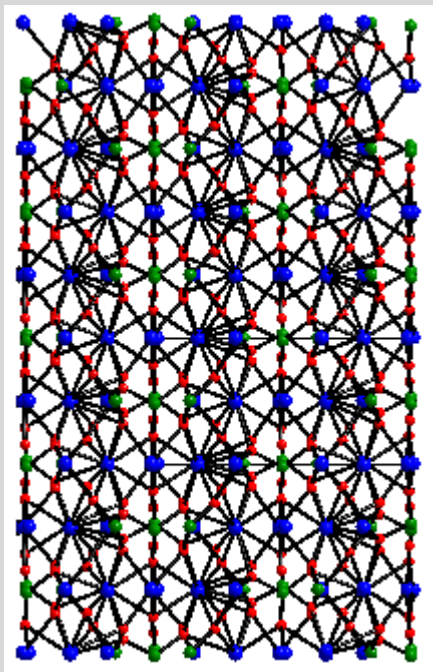
Figure II.6: Environnement des différents atomes de tungstène.

Par l'intermédiaire de ces quatre oxygènes, le tungstate W(2)O₄²⁻ est coordonné de façon tridente et bismonodente à dix atomes d'argent voisins. Enfin, le tungstate W(3)O₄²⁻ est

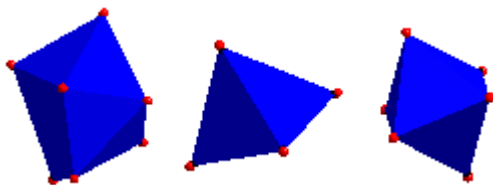
coordonné à dix atomes d'argent de façon tridente et bidente par l'intermédiaire des oxygènes O1 et O3.

II.3.2.2 Structure cristalline du composé Ag_2WO_4 :

L'étude structurale de ce composé révèle une structure tridimensionnelle dans laquelle les atomes d'argent sont liés entre eux aux travers des anions tungstates (Figures II.7 et II.8). Les polyèdres de coordination des atomes d'argent forment des chaînes parallèles aux différents axes.

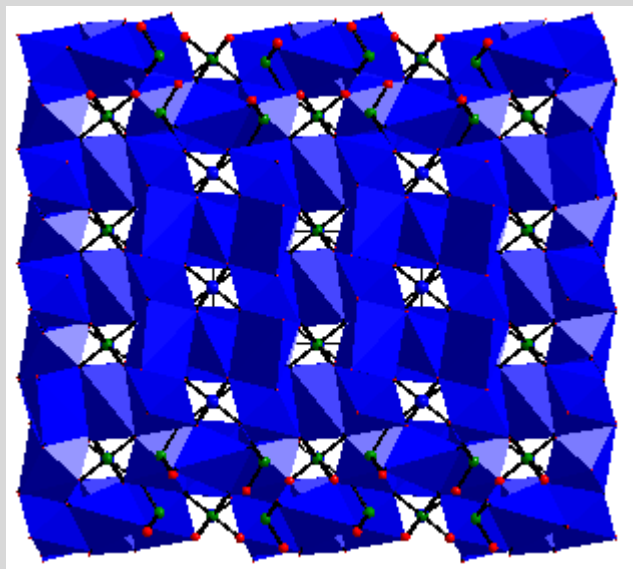
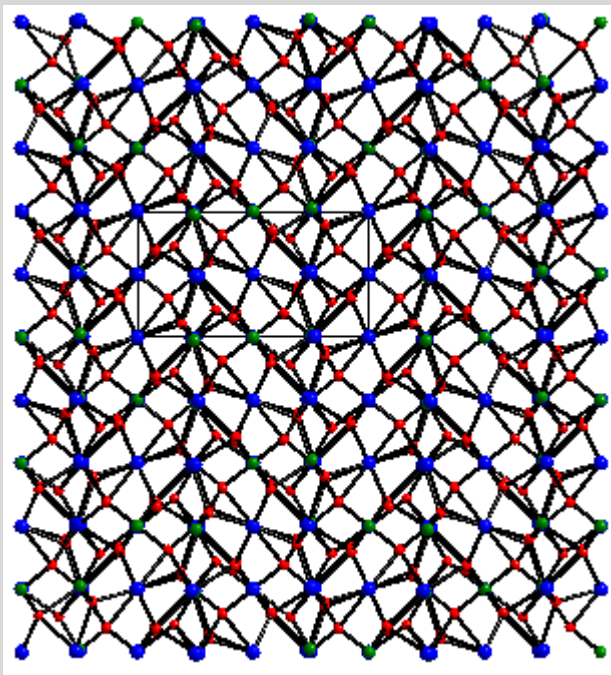


Plan (100).

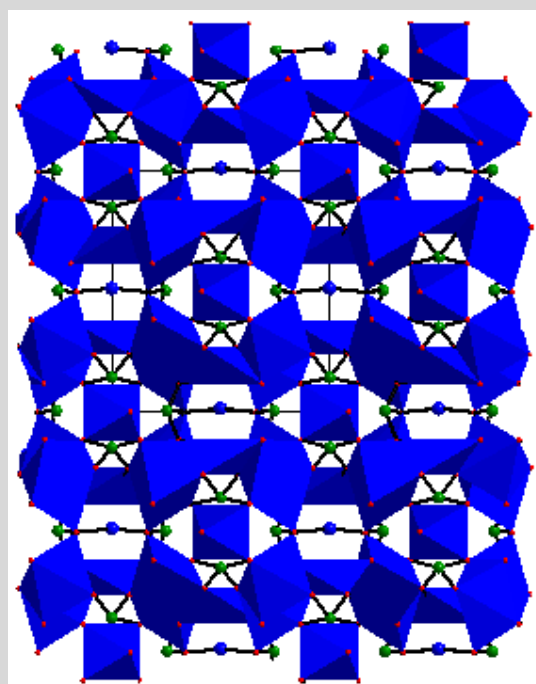
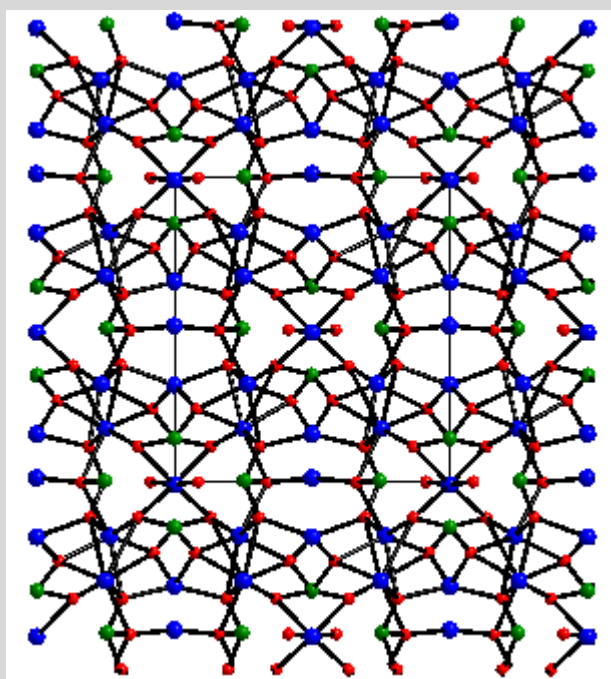


Polyèdres : AgO_7 , AgO_4 et AgO_6 .

Figure II.7: Structure tridimensionnelle du composé Ag_2WO_4 suivant le plan (100).



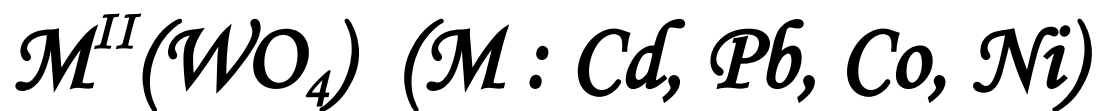
Plan (010).



Plan (001).

Figure II.8: Structure tridimensionnelle du composé Ag_2WO_4 suivant les plans (010) et (001).

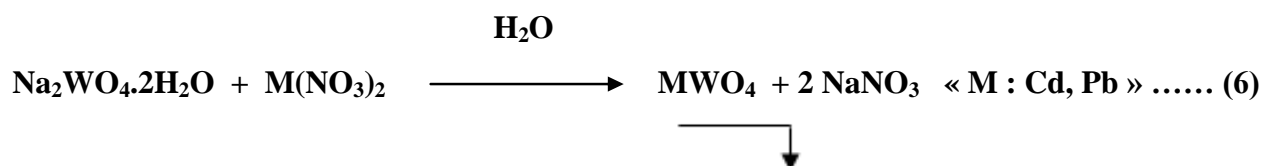
Synthèse et caractérisation du tungstate de type



II.4 Synthèse et caractérisation du tungstate de type $M^{II}(WO_4)$ « M = Pb, Cd, Ni et Co »:

II.4.1 Tungstates de cadmium $CdWO_4$ et tungstates de plomb $PbWO_4$:

$CdWO_4$ et $PbWO_4$ sont deux exemples des tungstates des métaux de transitions type *scheelite* et *wolframite* respectivement. Leur formation se fait par voie humide. Ils ont été obtenus par précipitation sous forme d'une poudre blanche (figure II.9), selon la réaction suivante :



Le protocole de cette synthèse a été révélé de réagir le nitrate $M(NO_3)_2$ « M : Pb, Cd » (10^{-3} mol dans 10ml de H_2O), avec le tungstate de sodium bihydraté $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, (10^{-3} mol dans 10 ml de H_2O). Le mélange de ces deux solutions nous donne rapidement un précipité.

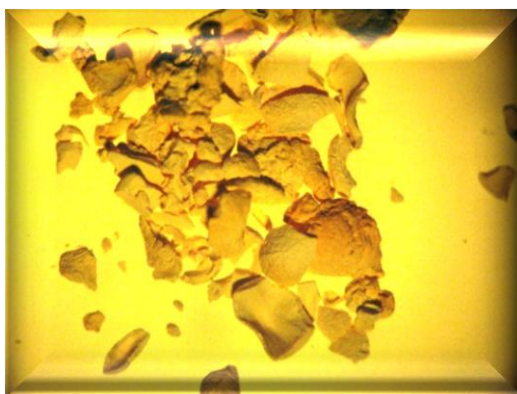


Figure II.9: Photographies sur microscope électronique (x50) du poudre de $CdWO_4$.

Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de ces deux composés sont présentés dans les figures (II.10) et (II.11) respectivement.

La comparaison des spectres obtenus avec ceux de la fiche JCPDS montre que ces phases sont lieu $CdWO_4$ (n°28289) [3] et $PbWO_4$ (n°56110) [4].

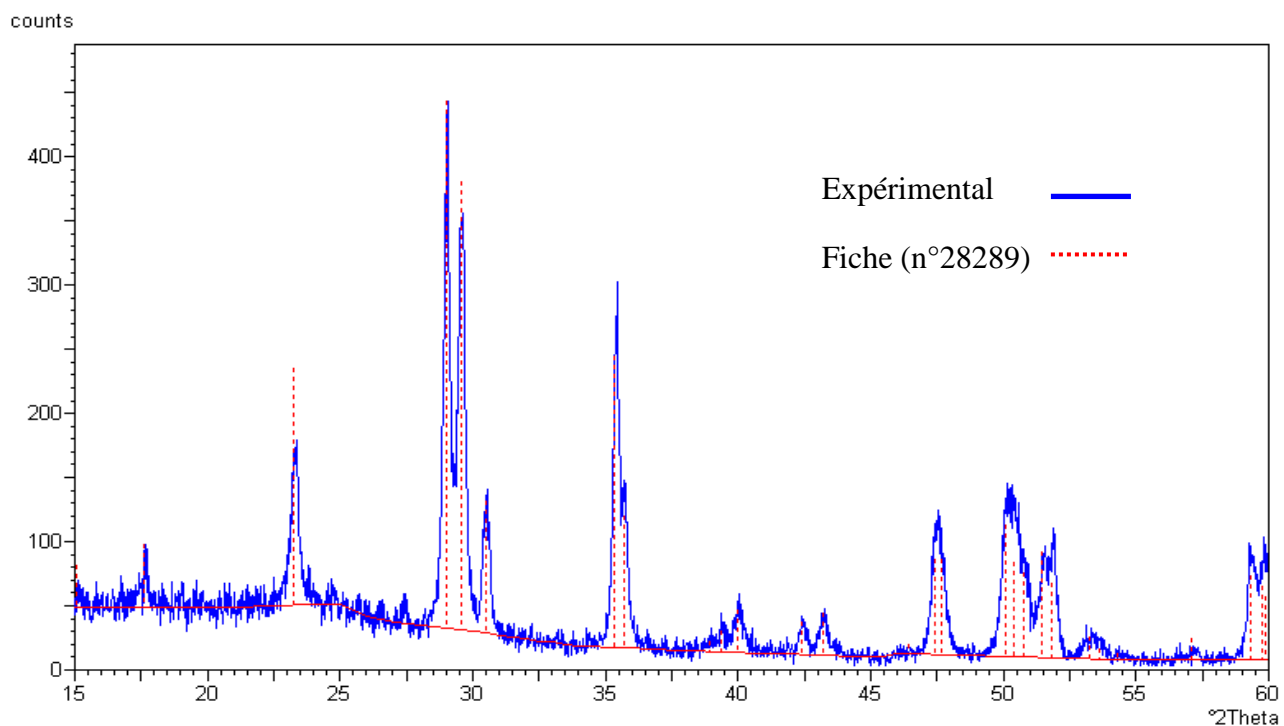


Figure II.10 : *Diffractogrammes théorique et expérimental de CdWO₄.*

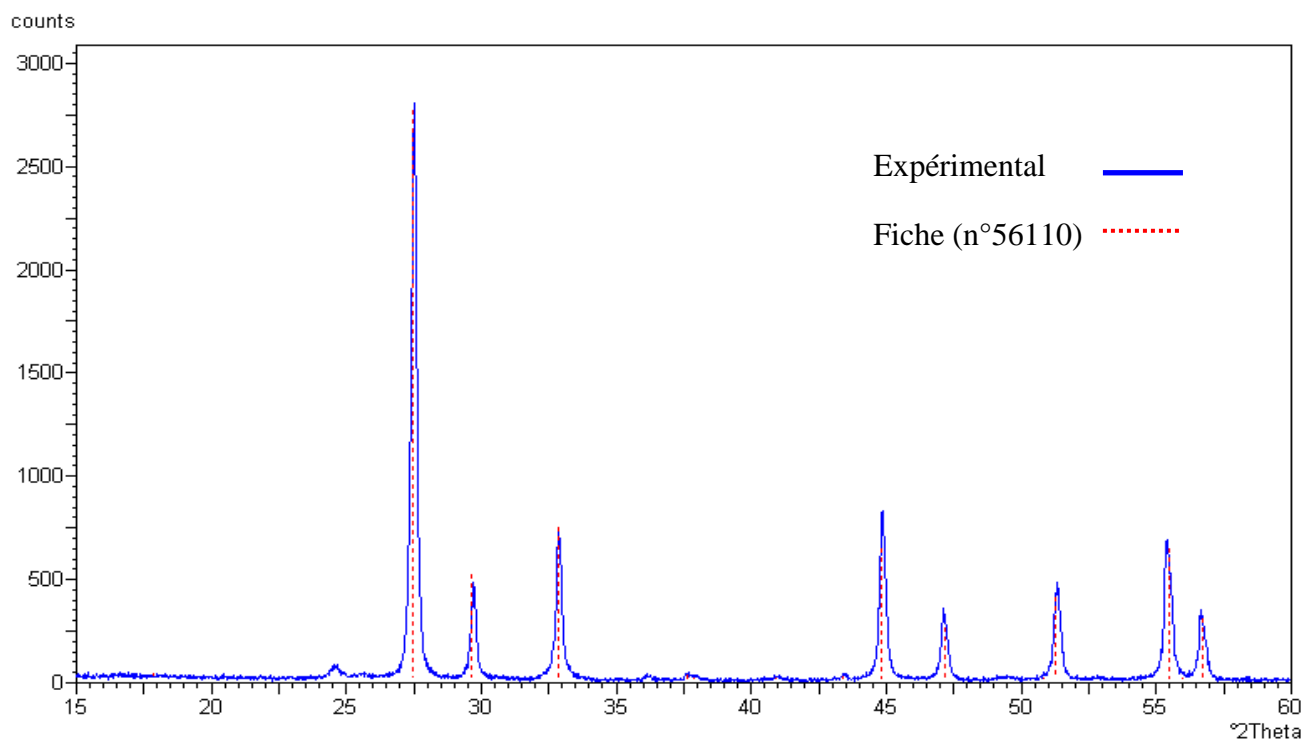


Figure II.11 : *Diffractogrammes théorique et expérimental de PbWO₄.*

Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la solution obtenu après l'évaporation montre la formation du nitrate de sodium (JCPDS n° 2865). Comme montre la figure suivante.

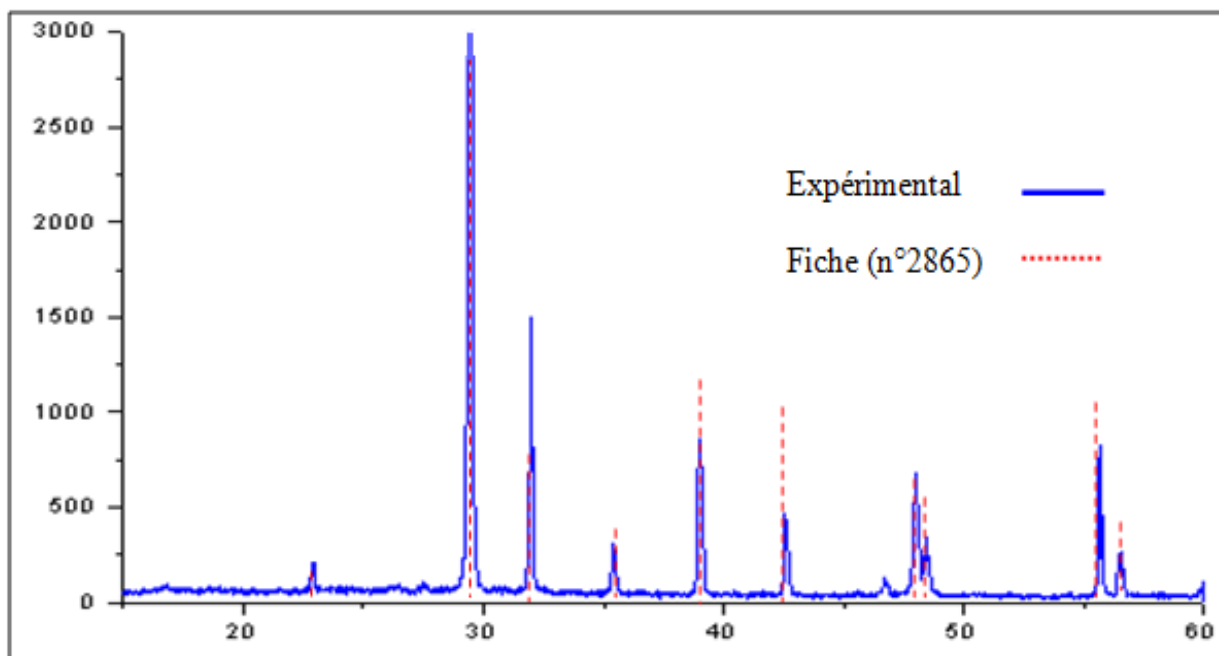
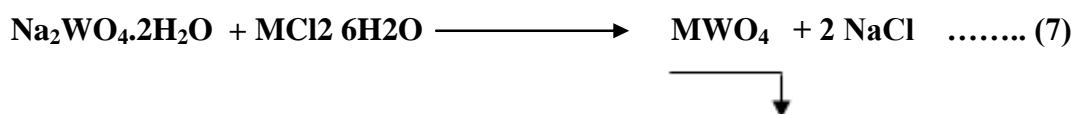


Figure II.12: Diffractogrammes théorique et expérimental de NaNO₃.

II.4.2 Synthèse des tungstates de cobalt CoWO₄ et Nickel NiWO₄ « type wolframite »:

Les synthèses ont été effectuées selon la réaction globale suivante :



On fait solubiliser séparément dans 10 mL d'eau distillée, 10⁻³ moles de chlorure de nickel **CoCl₂ 6H₂O** « chlorure de cobalt **NiCl₂ 6H₂O** » et 10⁻³ moles de tungstate de sodium bihydraté Na₂WO₄·2H₂O. Un filtrat se forme et la solution résultante est transparente. Dans les deux cas, il s'agit d'un précipité sous forme d'une poudre amorphe. La solution restant donne, après évaporation, le chlorure de sodium.

Les précipités amorphes ainsi formés subissent un traitement thermique dans le but d'avoir des composés bien cristallisés. Les conditions de traitement sont montrées dans la figure suivante :

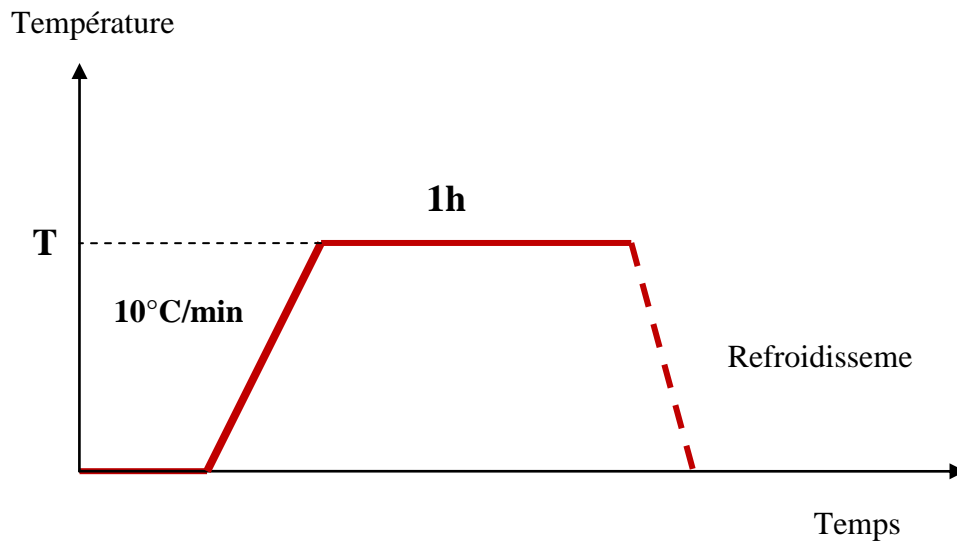


Figure II.13: diagramme de traitement thermique.

Ainsi l'organigramme suivant montre le protocole général de synthèse des composés tungstates CoWO_4 et NiWO_4 :

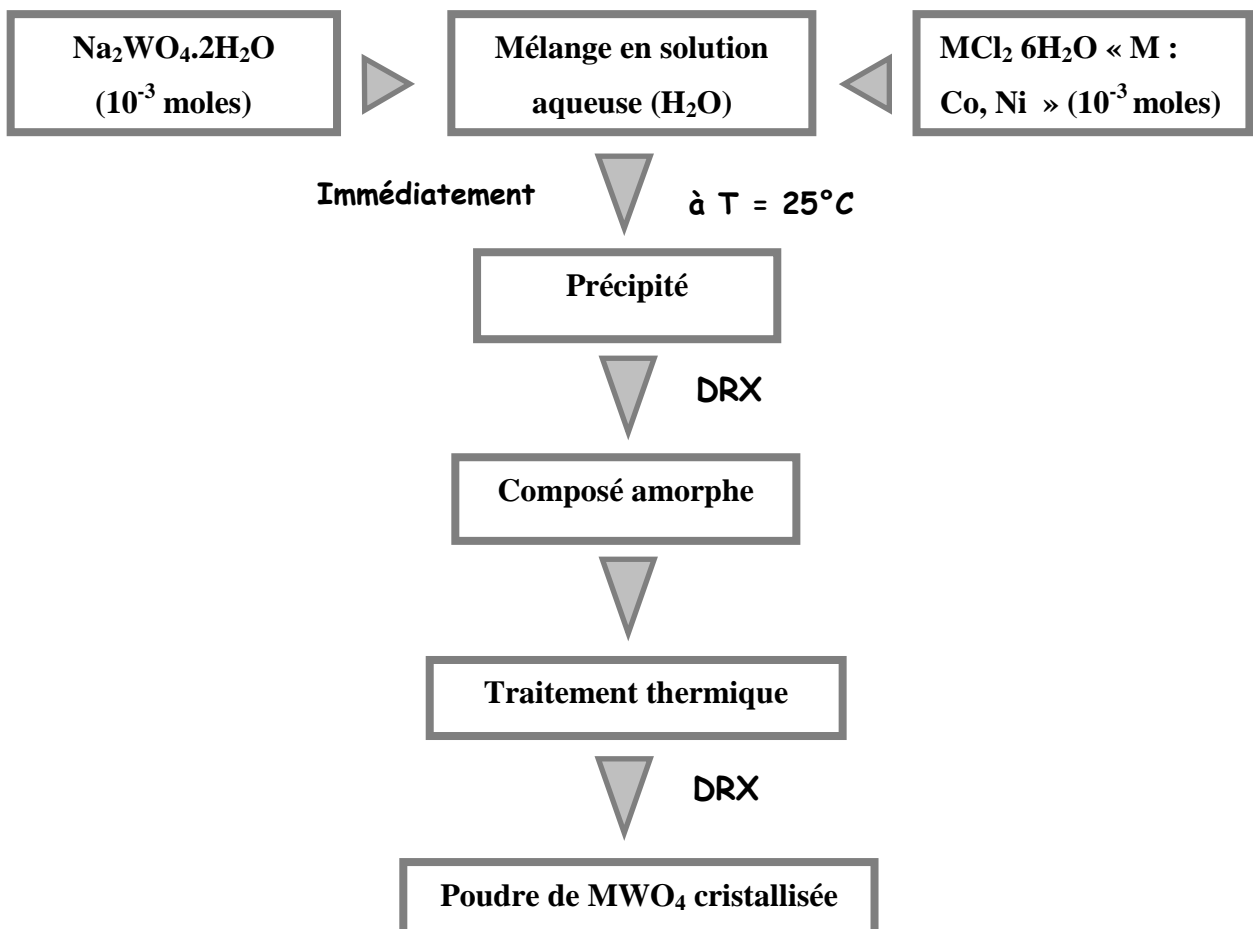


Figure II.14: L'organigramme de protocole de la synthèse de NiWO_4 et CoWO_4 .

Après traitement thermique, CoWO_4 montre une morphologie différente à celle de CoWO_4 amorphe, comme l'indique la figure (II.15).

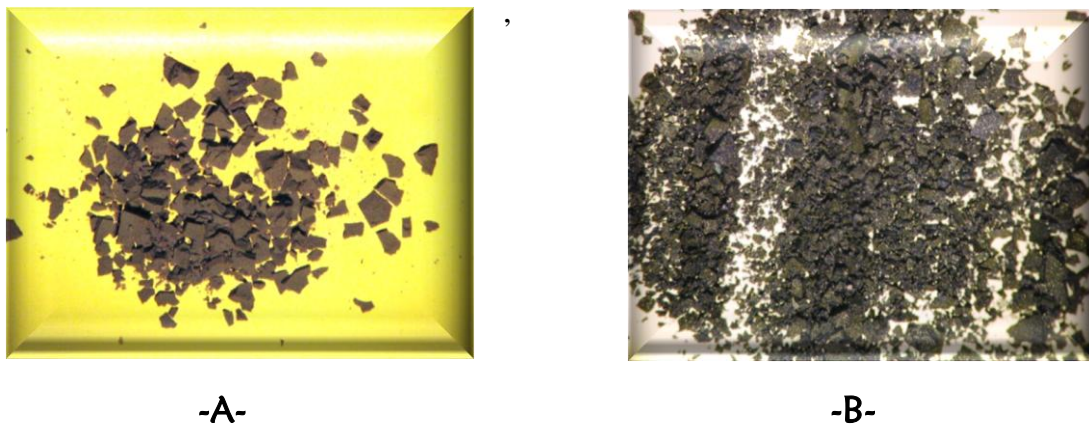


Figure II.15 : Photographies sur microscope électronique (x50) de la poudre de CoWO_4
« A : avant traitement, B : après traitement ».

La figure II.16 illustre les diffractogrammes DRX de poudre du composé CoWO_4 avant et après traitement.

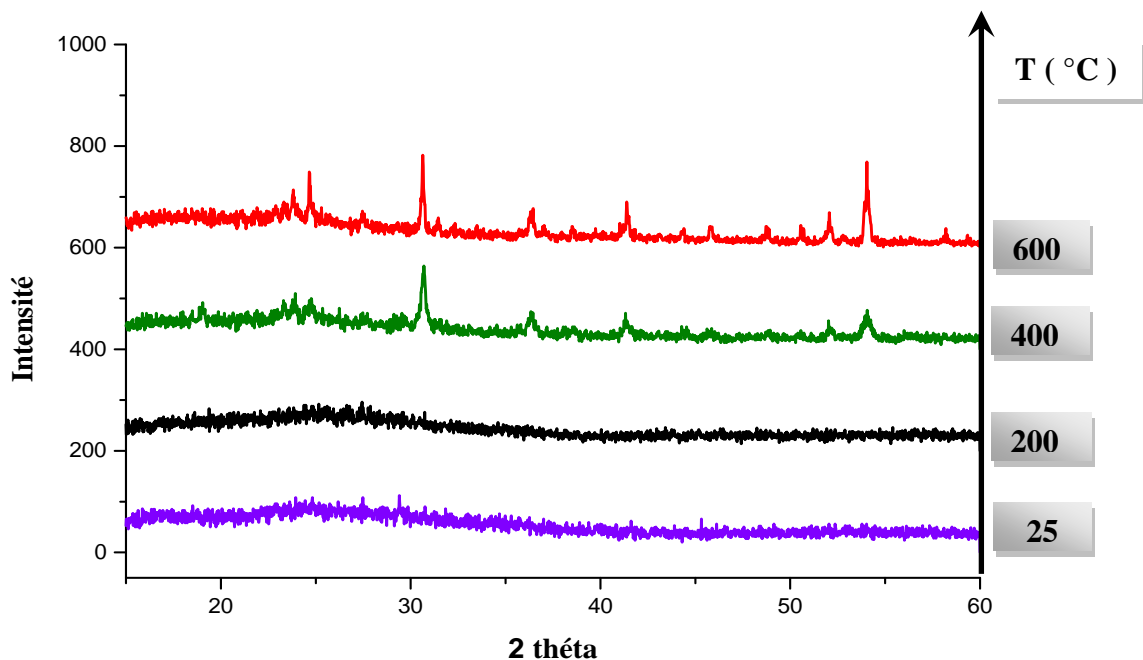


Figure II.16 : Diffractogrammes de poudre de CoWO_4 à différentes températures.

A $T = 600^\circ\text{C}$, une phase bien cristallisée s'est formé.

La comparaison du diffractogramme de la phase obtenue avec les données de la fiche JCPDS (n°15851) [5], montre qu'il s'agit du composé CoWO_4 (figure II.17).

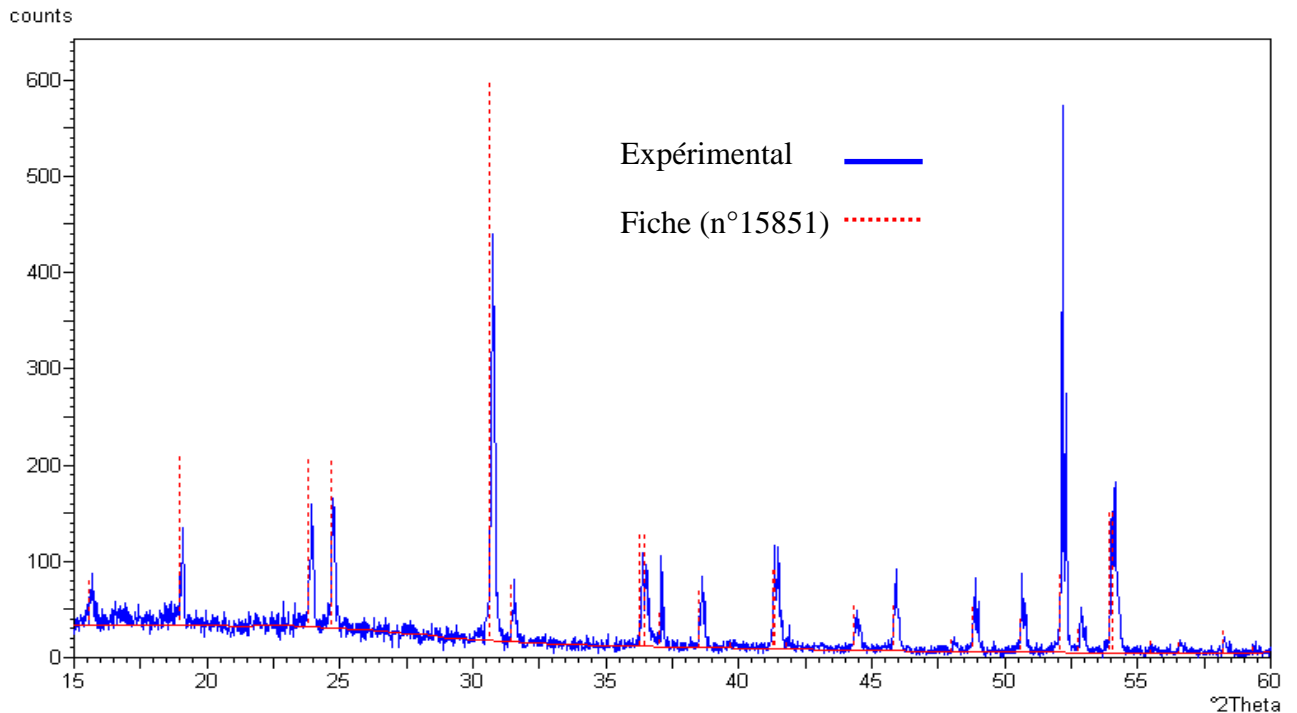


Figure II.17 : comparaison de diffractogramme théorique et expérimental de CoWO_4 .

Afin de vérifier la stabilité du composé CoWO_4 , on a poursuivi le traitement thermique à des températures supérieures à 600°C . La figure II.18 illustre les diffractogrammes issus des traitements.

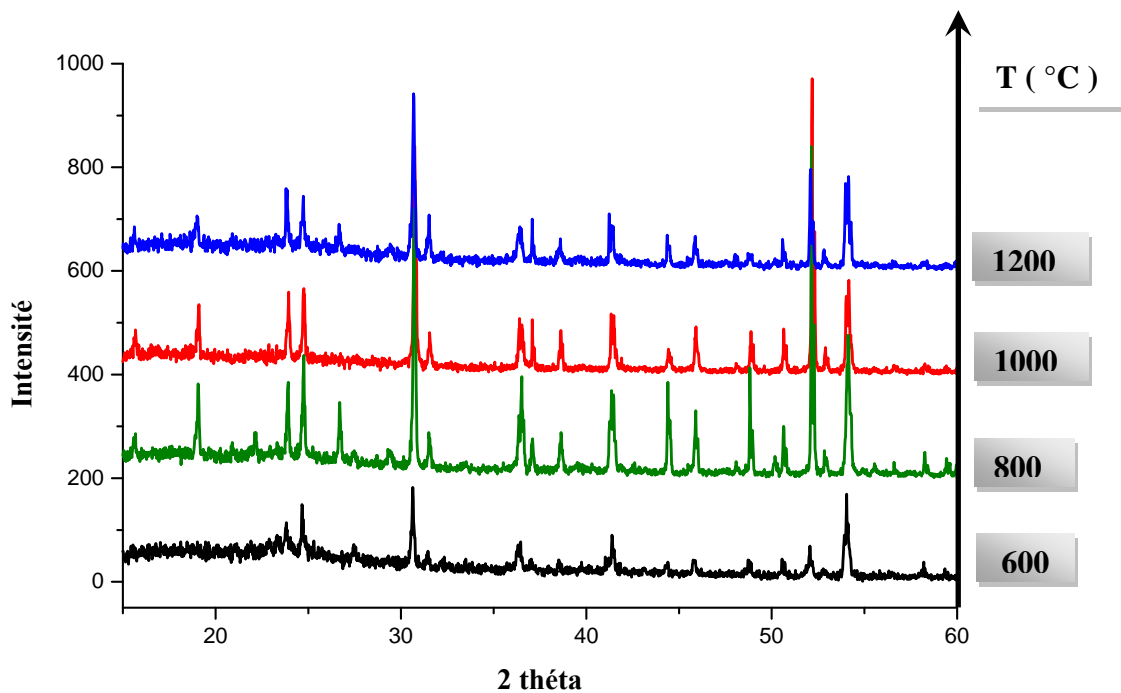


Figure II.18 : Diffractogrammes de poudre de CoWO_4 à différentes températures.

Ce traitement montre que CoWO_4 est stable jusqu'à 1200°C .

Concernant le composé NiWO_4 , le même traitement que celui du CoWO_4 a été suivi.

La figure **II.19** montre la morphologie de poudre de NiWO_4 avant et après traitement thermique.



Figure II.19 : Photographies sur microscope électronique (x50) de la poudre de NiWO_4

« **A** : avant traitement, **B** : après traitement ».

La figure **II.20** illustre les diffractogrammes DRX de poudre du composé NiWO_4 avant et après le traitement thermique.

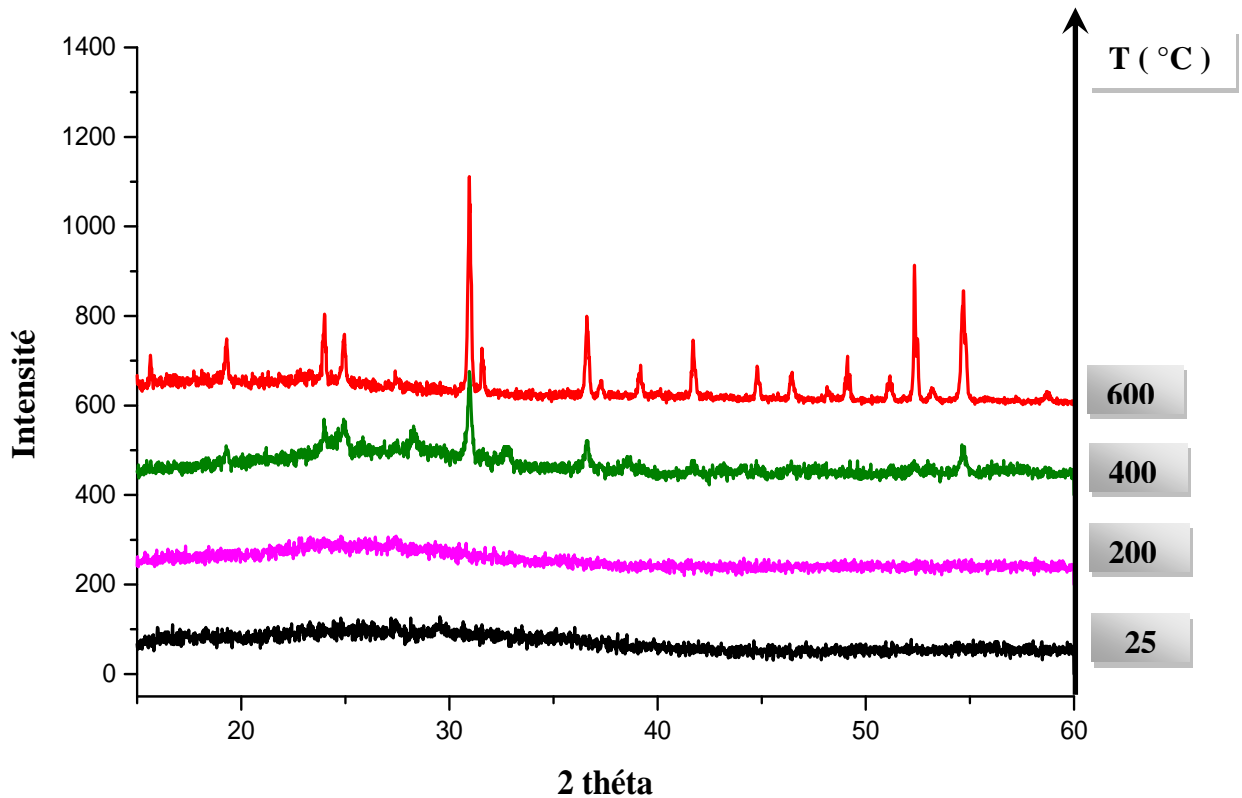


Figure II.20 : diffractogramme de poudre de précipité de NiWO_4 à différentes températures.

A $T = 600^{\circ}\text{C}$, une phase bien cristallisée s'est formé.

La comparaison du diffractogramme de la phase obtenue avec les données de la fiche JCPDS (n°15852) [5], montre qu'il s'agit du composé NiWO_4 (figure II.21).

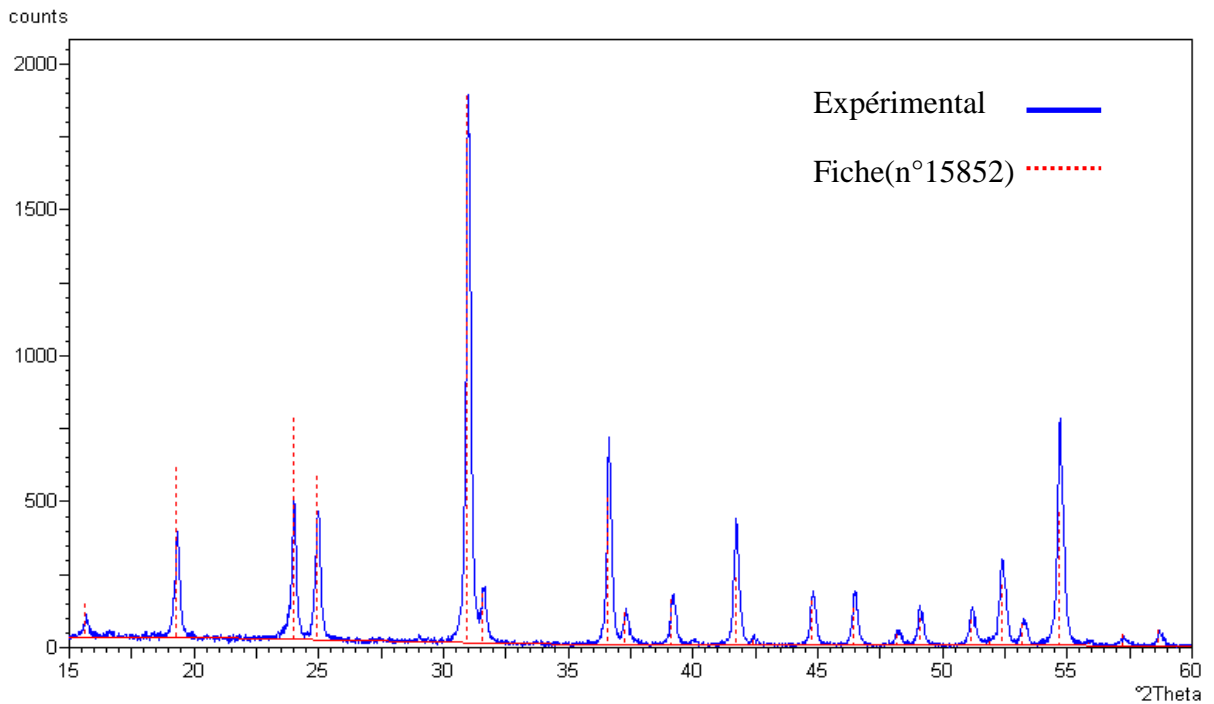


Figure II.21 : Comparaison du diffractogramme théorique et expérimental de NiWO_4 .

Afin de vérifier la stabilité du composé NiWO_4 , on a poursuivi le traitement thermique dans une gamme de températures entre 600°C et 1200°C . La figure II.18 illustre les diffractogrammes issus des traitements.

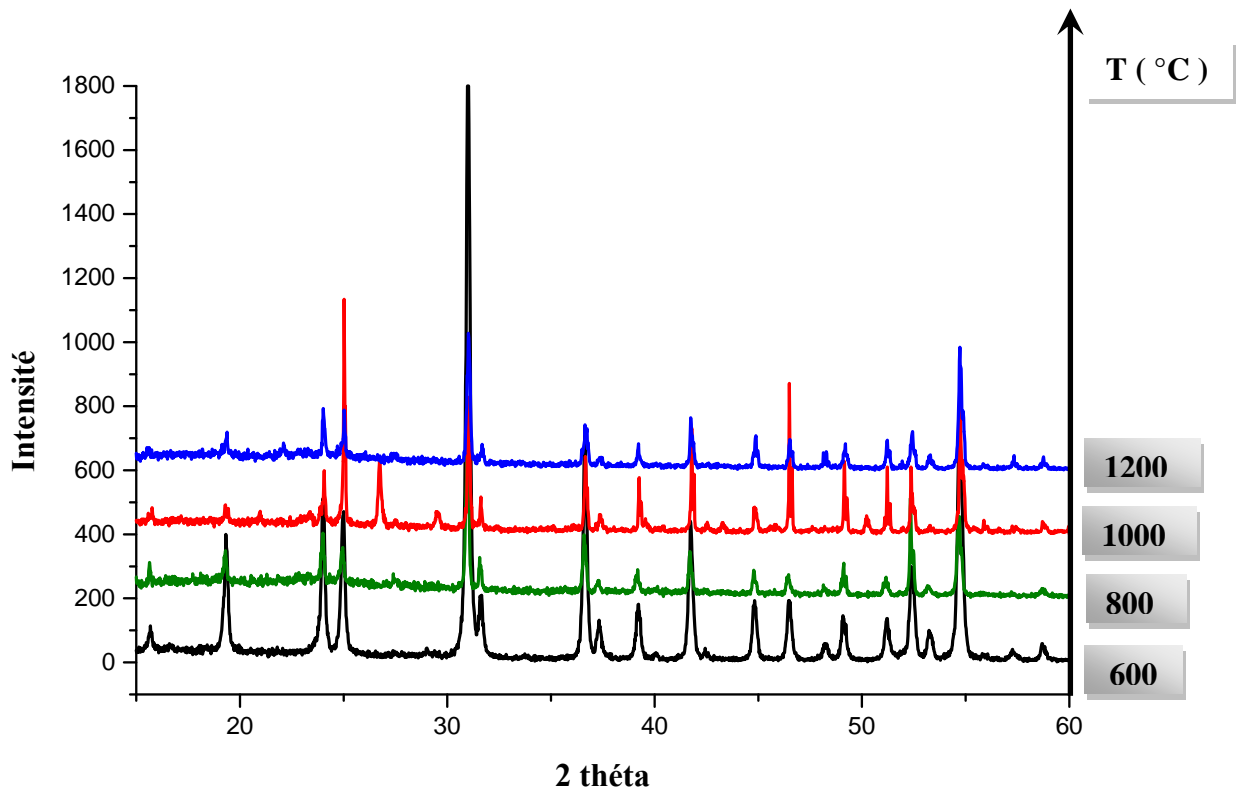


Figure II.22 : diffractogramme de poudre de NiWO_4 à différentes températures.

Ce traitement à révèle un large domaine de stabilité thermique de NiWO_4 « jusqu'à 1200°C » (Figure II.22).

En conclusion de cette partie de synthèse et de caractérisation cristalline des composés type MWO_4 (CdWO_4 , PbWO_4 , CoWO_4 , NiWO_4), ses diffractogramms de poudre des composés de la famille *wolframite* : Co, Ni et Cd montrent qu'ils sont isostructureux surtout les deux composés CoWO_4 et NiWO_4 (figure II.23).

Ils cristallisent dans le même système :

CoWO_4 : cristallise dans le système monoclinique et groupe d'espace $P1_2/C1$ (N°13) avec les paramètres de maille : $a = 4,6698 \text{ \AA}$, $b = 5,6873 \text{ \AA}$, $c = 4,9515 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$.

NiWO_4 : cristallise dans le système monoclinique et groupe d'espace $P1_2/C1$ (N°13) avec les paramètres de maille : $a = 4,6000 \text{ \AA}$, $b = 5,6600 \text{ \AA}$, $c = 4,9100 \text{ \AA}$, $\beta = 90,01^\circ$.

CdWO_4 : cristallise dans le système monoclinique et groupe d'espace $P1_2/C1$ (N°13) avec les paramètres de maille : $a = 5,0200 \text{ \AA}$, $b = 5,8500 \text{ \AA}$, $c = 5,0700 \text{ \AA}$, $\beta = 91,50^\circ$.

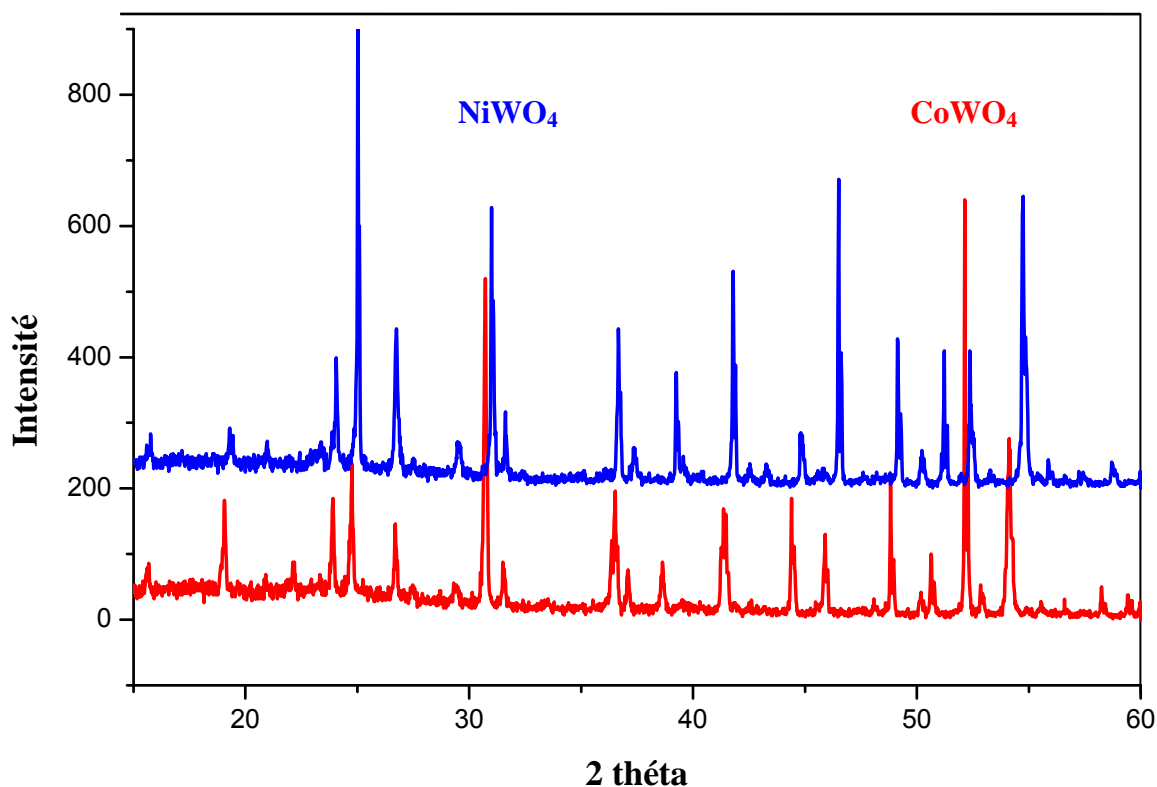


Figure II.23 : Diffractogrammes de poudre des deux composés isostructureux de type wolframite.

II.5 Etude structurale du tungstate de type $M^{II}(WO_4)$:

II.5.1 Enregistrement des données cristallines :

Les données cristallographiques, les coordonnées atomiques et les angles de liaisons des composés $CoWO_4$, $NiWO_4$, $CdWO_4$ et $PbWO_4$ sont regroupés dans les tableaux **II.4** à **II.6**.

Tableau II.4 : Données et paramètres cristallographiques des composés CoWO_4 , NiWO_4 , CdWO_4 et PbWO_4 .

| Composé | | CoWO_4 | NiWO_4 | CdWO_4 | PbWO_4 |
|---|-------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Système cristallin | | Monoclinique | Monoclinique | Monoclinique | Tetragonal |
| Groupe d'espace | | $P1_2/C1$ (N°13) | $P1_2/C1$ (N°13) | $P1_2/C1$ (N°13) | $I4_1/AS$ (N°88) |
| paramètres des mailles élémentaires | a (Å) | 4,6698 | 4,6000 | 5,0200 | 5,4530 |
| | b (Å) | 5,6873 | 5,6600 | 5,8500 | 5,4530 |
| | c (Å) | 4,9515 | 4,9100 | 5,0700 | 12,0350 |
| | β (°) | 90 | 90,01 | 91,50 | / |

Tableau II.5 : Coordonnées atomiques des composés CoWO_4 , NiWO_4 , CdWO_4 et PbWO_4 .

| Tungstate de Cobalt | | | | Tungstate de Nickel | | | |
|----------------------|--------|--------|--------|---------------------|--------|--------|--------|
| Atome | x | y | z | Atome | x | y | z |
| Co | 0,500 | 0,6712 | 0,25 | Ni | 0,500 | 0,6616 | 0,25 |
| W | 0 | 0,1773 | 0,25 | W | 0 | 0,1786 | 0,25 |
| O ⁽¹⁾ | 0,2176 | 0,1080 | 0,9321 | O ⁽¹⁾ | 0,2241 | 0,1105 | 0,9204 |
| O ⁽²⁾ | 0,2540 | 0,3757 | 0,3939 | O ⁽²⁾ | 0,2644 | 0,3772 | 0,3953 |
| Tungstate de Cadmium | | | | Tungstate de Plomb | | | |
| Atome | x | y | z | Atome | x | y | z |
| Cd | 0,500 | 0,692 | 0,25 | Pb | 0 | 0 | 0,50 |
| W | 0 | 0,18 | 0,25 | W | 0 | 0 | 0 |
| O ⁽¹⁾ | 0,21 | 0,90 | 0,46 | O | 0,15 | 0,25 | 0,32 |
| O ⁽²⁾ | 0,24 | 0,38 | 0,38 | | | | |

Tableau II.6 : Longueurs (Å) et angles (°) de liaison des composés $CdWO_4$ et $PbWO_4$.

| | Liaison | (Å) | Angle | (°) |
|----------------------|---------|-------|----------|--------|
| Tungstate de Plomb | Pb-O | 2,492 | O1-Pb-O1 | 96,56 |
| | Pb-O | 2,687 | O1-Pb-O1 | 140,48 |
| | W-O | 1,799 | O1-W-O1 | 102,66 |
| | | | O1-W-O1 | 124,16 |
| Tungstate de cadmium | Cd-O2 | 2,296 | O1-Cd-O1 | 112,64 |
| | | | O1-Cd-O2 | 85,07 |
| | Cd-O1 | 2,194 | O2-Cd-O1 | 97,35 |
| | | | O2-Cd-O2 | 77,98 |
| | Cd-O2 | 2,348 | O2-Cd-O2 | 158,86 |
| | | | O2-Cd-O2 | 86,35 |
| | W-O1 | 1,890 | O1-Cd-O2 | 161,43 |
| | | | O1-Cd-O2 | 94,33 |
| | W-O2 | 1,793 | O2-W-O2 | 98,51 |
| | | | O2-W-O1 | 165,91 |
| | | 2,207 | O1-W-O1 | 85,55 |
| | | | O1-W-O2 | 93,63 |

II.5.2 Description structurale de deux composés types *scheelite* et *wolframite* :

On à décrire maintenant en détaille deux exemples de structures l'une type *wolframite* (cas de $CdWO_4$) et type *scheelite* (cas de $PbWO_4$), en montrant la différence existante entre ces deux structures.

II.5.2.1 Groupement tungstate :

Le groupement (WO_4) se représente sous une forme tétraédrique dans les deux composés CdWO_4 et PbWO_4 (voir figure II.24).

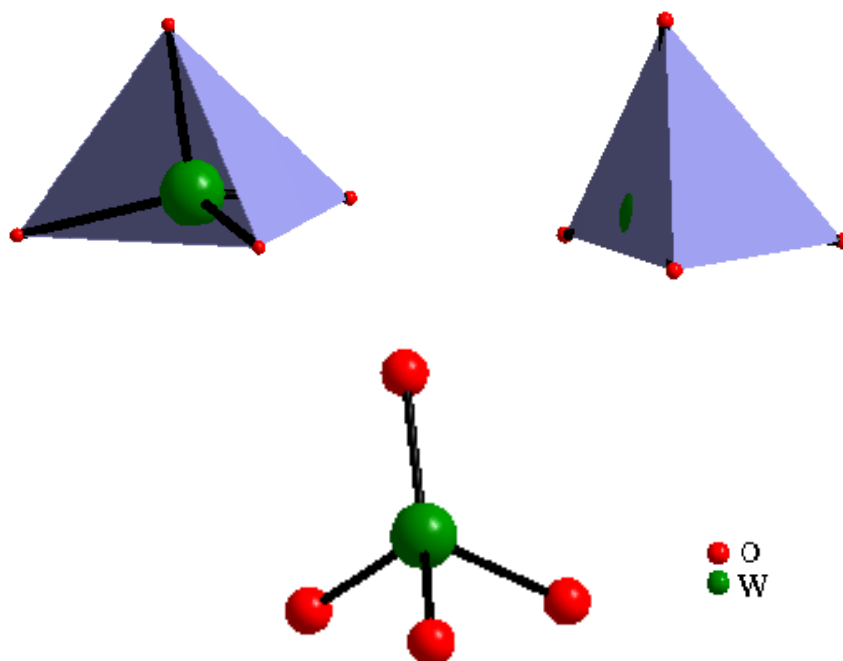


Figure II.24 : groupement tungstate (WO_4).

Dans ce ligand WO_4^{2-} , l'atome de tungstène se trouve sous une seule forme où elle est attachée à quatre atomes d'oxygènes par des liaisons presque égales où trois atomes forment un plan triangle et le quatrième oxygène occupe le sommet.

Les longueurs de liaison **W-O** varient de :

1,793 Å à 2,207 Å (cas de CdWO_4).

2,492 Å à 2,687 Å (cas de PbWO_4).

II.5.2.2 Environnement des cations Cd^{2+} et Pb^{2+} :

Afin de préciser la meilleure coordination pour les deux cations (Cd^{2+}) et (Pb^{2+}), le concept de « Bond Valence Sum » a été utilisé.

Selon ce concept, et après les calculs on a trouvé une coordination de 6 pour Cd^{2+} et de 8 pour Pb^{2+} . Les résultats de calculs sont montrés dans le tableau II.7.

Tableau II.7 : résultats de calcul de la valence du Cd^{2+} et Pb^{2+} dans la structure des composés $CdWO_4$ et $PbWO_4$.

| Tungstate de Cadmium | Tungstate de Plomb |
|---|---|
| $R_{Cd-O} = 1,904 \text{ \AA} ; b = 0,37 \text{ \AA}$ | $R_{Pb-O} = 2,112 \text{ \AA} ; b = 0,37 \text{ \AA}$ |
| Si : CN= 5 $V_{Cd} = 1,907$ | Si : CN= 7 $V_{Pb} = 2,066$ |
| Si : CN= 6 $V_{Cd} = 2,209$ | Si : CN= 8 $V_{Pb} = 2,277$ |

Au vue des résultats, la valeur de la valence du cation Plomb la plus proche de 2 est obtenue pour la coordinence 7 (2,066) alors que la meilleure coordinence à considérer est de 8 (2,277). Par ailleurs, la 7^{ème} et la 8^{ème} distance de Pb-O sont égaux (2,687 Å) ; il est donc raisonnable de considérer que la coordinence du cation Plomb (II) est 8. Les distances **Pb-O** varient de 2,492 à 2,687 Å.

Pour le cation cadmium, malgré que la valeur de valence la plus proche de 2 est obtenue pour coordinence 5 (1,907), néanmoins la meilleure coordinence c'est de 6 (2,209) où la 5^{ème} et la 6^{ème} distance de Cd-O aussi de même valeur (2,348 Å). Les distances **Cd-O** varient de 2,194 à 2,348 Å.

Les polyèdres **CdO₆** et **PbO₈** sont décrits comme un octaèdre pour le premier et un prisme trigonale bicapé pour le deuxième. Pour l'octaèdre « **CdO₆** », quatre oxygènes occupent la base et les deux restes occupent les deux sommets. Tandis que pour le prisme trigonale bicapé « **PbO₈** » six atomes d'oxygène forment deux plans trigonaux en parallèles et les deux oxygènes capots gardent les plus longs distances (figure II.25).

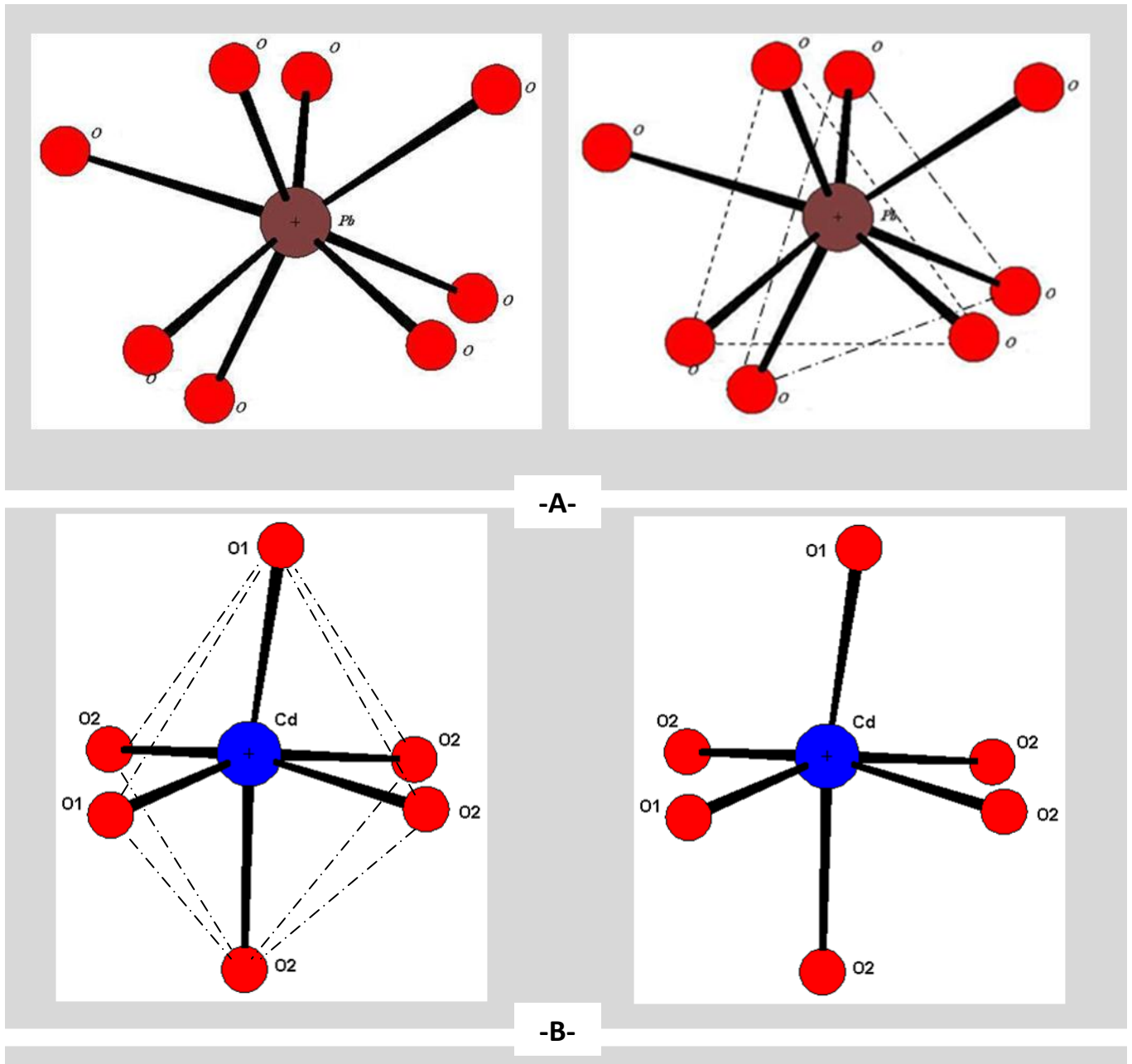


Figure II.25 : Sphère de coordination des atomes Plomb et Cadmium.

A : Plomb pour $CN=8$, vue comme un prisme trigonal bicapé.

B : Cadmium pour $CN=6$, vue comme un prisme trigonal simple.

Le cation Pb^{2+} coordonné à huit anions tungstates différents par l'intermédiaire de ces huit oxygènes. Les valeurs des angles O-Pb-O varient de $96,56^\circ$ à $140,48^\circ$. D'autre façon les six atomes d'oxygène qui coordonnent le Cation Cd^{2+} appartiennent à six anions tungstates aussi différentes. Les valeurs des angles O-Cd-O varient de $77,98^\circ$ à $161,43^\circ$. (voir figure II.26).

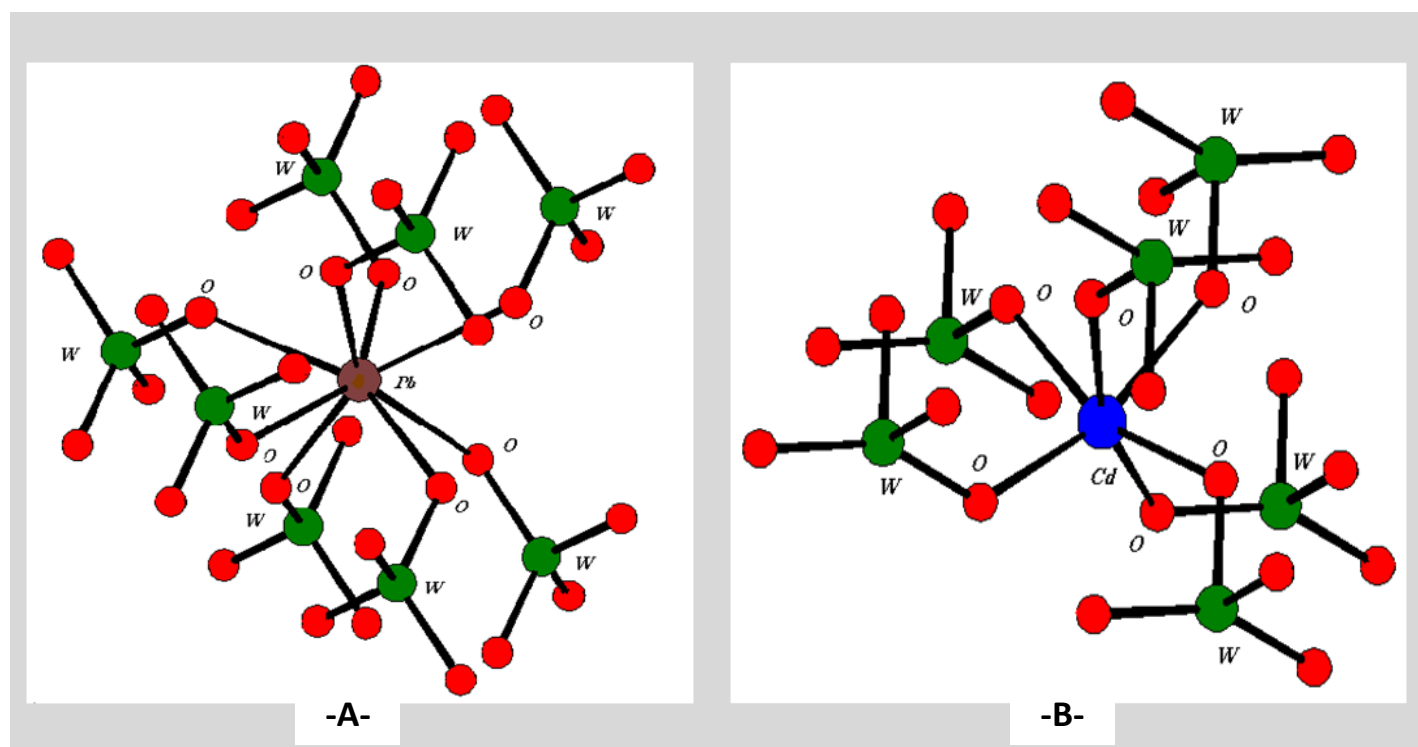


Figure II.26 : Environnement de l'atome central de Plomb et Cadmium avec les anions tungstates.

A : Environnement de l'atome central de Plomb avec les huit anions tungstates.

B : Environnement de l'atome central de Cadmium avec les six anions tungstates.

Chaque cation de Plomb est relié à huit autres atomes de Plomb par l'intermédiaire de ponts tungstates, au parallèle chaque atome de Cadmium rassemblé à six atomes de Cadmium par l'intermédiaire de ponts tungstates (voir figure II.24).

Finalement la structure complète de ces deux composés PbWO_4 et CdWO_4 s'établit au travers des contacts des ponts tungstates (WO_4) ou quatre atomes de Cadmium, quatre de Plomb reliés à l'atome centrale de façon bidents et deux atomes de cadmium, quatre atomes de Plomb connectés par trois ponts de tungstates de façon tridents, dont les distances :

Pb...Pb : varie de 4,060 à 6,799 Å « quatre de distance 6,799, deux de distance 5,453 et deux autres de distance 4,060 Å »

Cd...Cd : varie de 5,070 à 6,111 Å « deux de distances 5,070, deux de distance 6,001 et les deux qui restent de distance 6,111Å ». (Voir **Figure II.27 et II.28**)

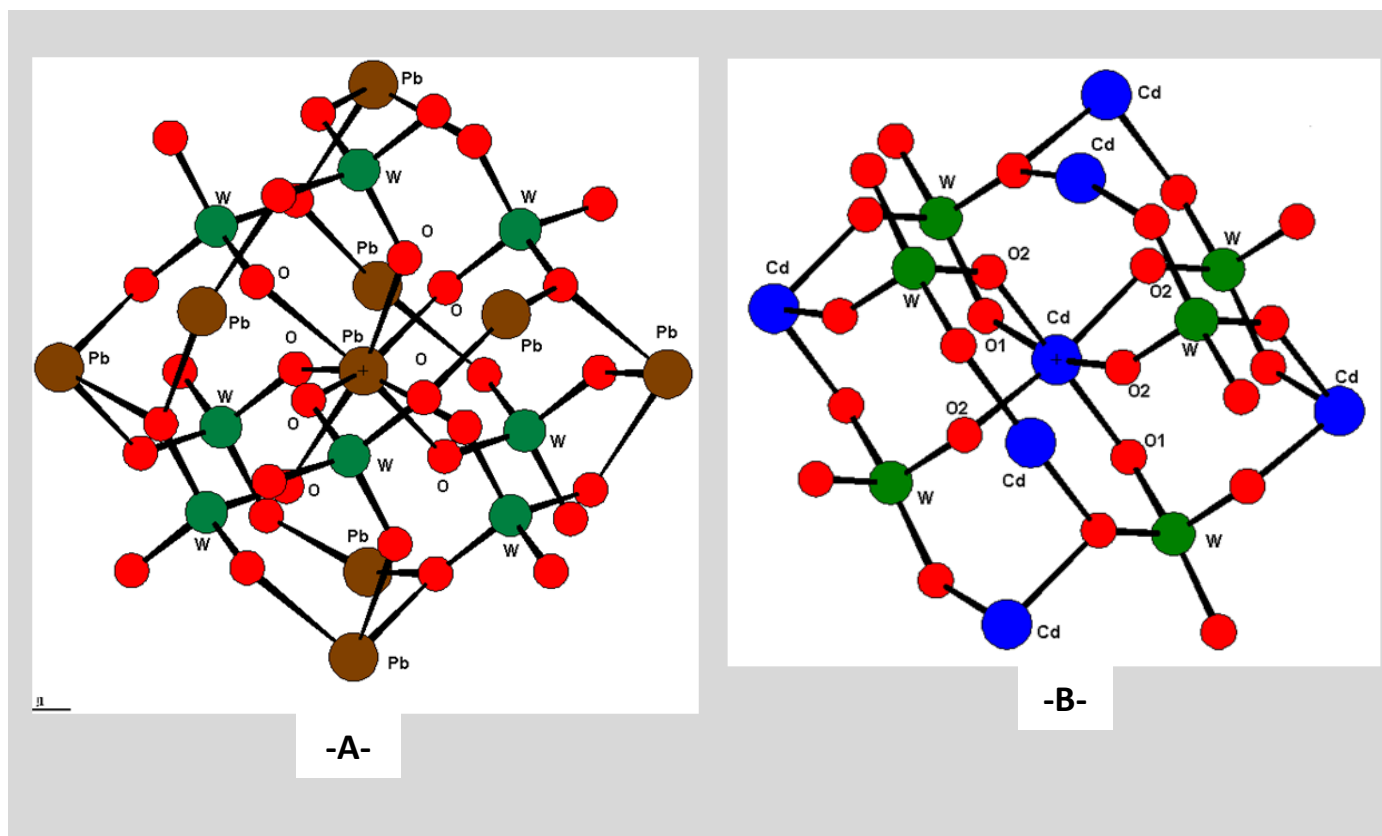


Figure II.27 : A : Environnement du Plomb montrant les Plombs voisins les plus proches.

B : Environnement du Cadmium montrant les Cadmium voisins les plus proches.

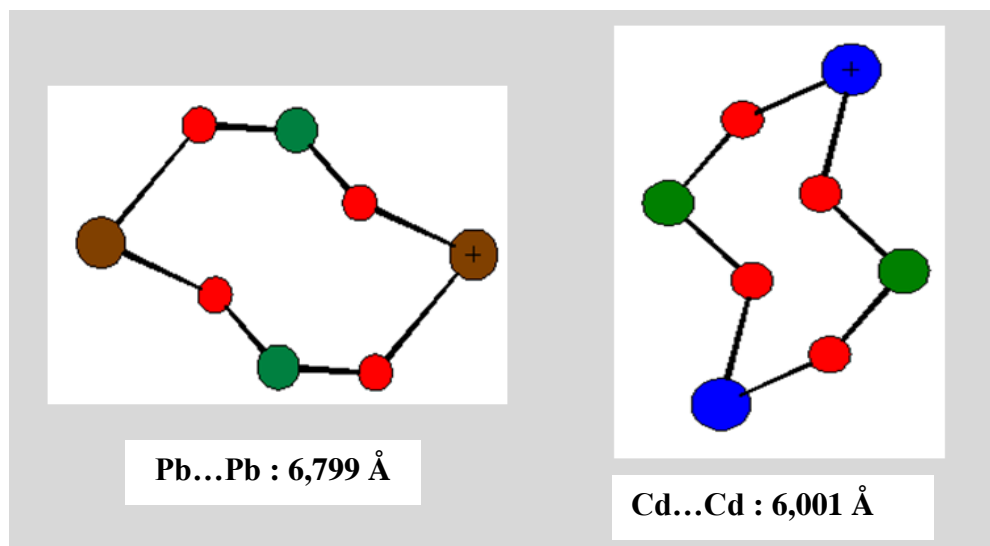


Figure II.28 : Cycles avec différentes conformations.

II.5.2.3 Structure cristalline :

Comme décrit précédemment, l'étude structurale de ces deux composés révèle une structure tridimensionnelle pour le composé PbWO_4 , dans laquelle les Plombs sont connectés aux travers des anions tungstates et une structure bidimensionnelle pour le composé CdWO_4 , où les polyèdres de coordination des cations Cadmium forment des chaînes parallèles à l'axe $[100]$ reliés entre eux par des interactions (**Figure II.29**).

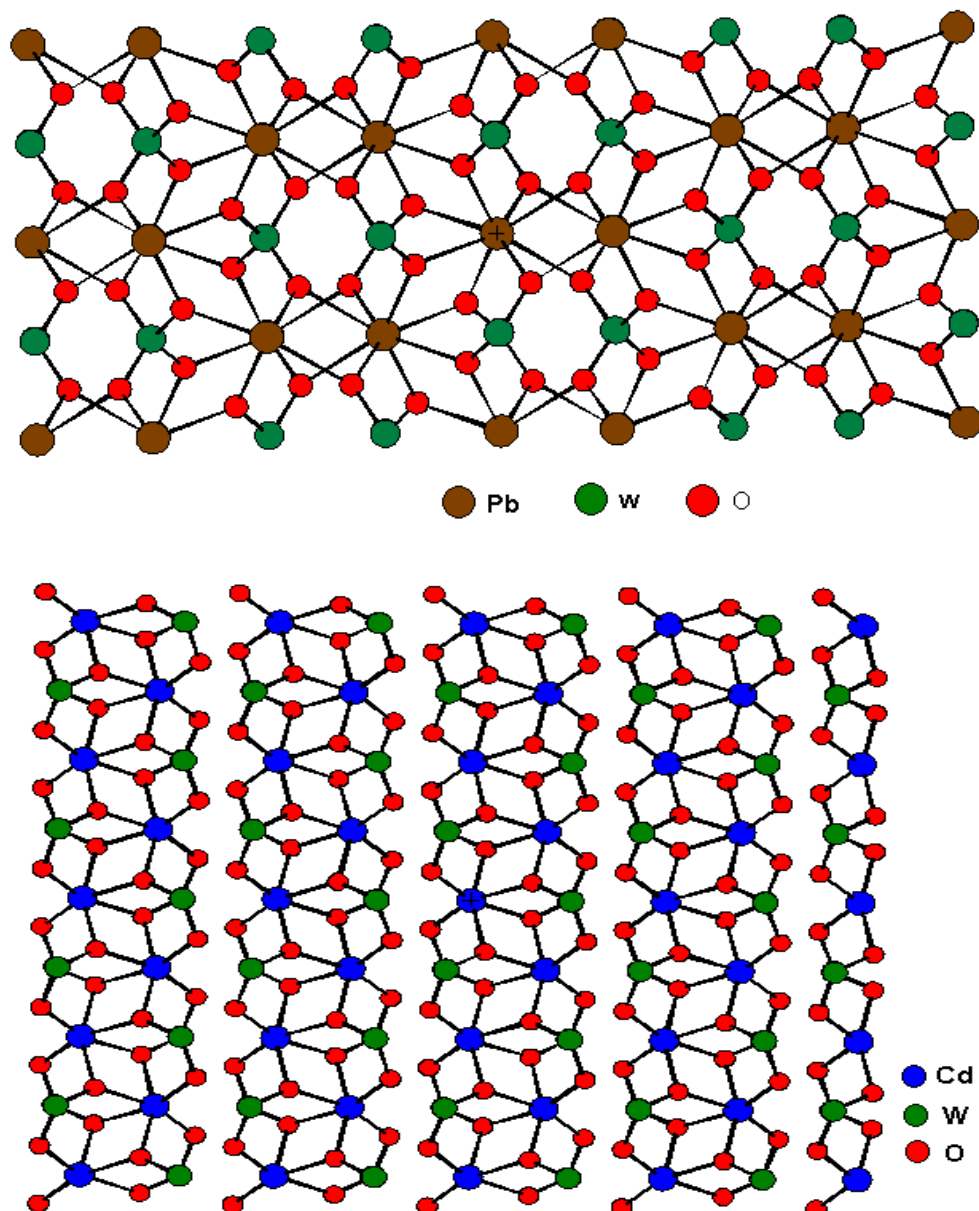
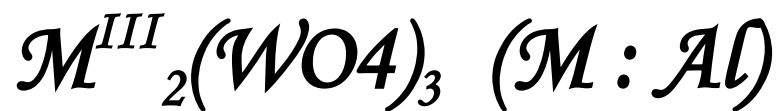


Figure II.29 : Structure de PbWO_4 et CdWO_4 en projection sur le plan (100) .

La figure **II.30** montre la forme des structures de ces deux composés selon différents plans.

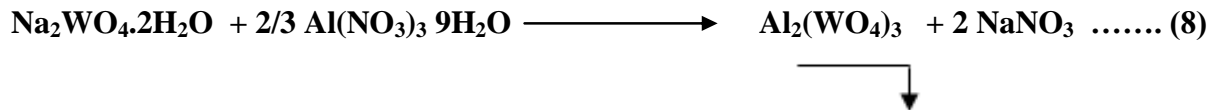
Synthèse et caractérisation du tungstate de type



II.6 Synthèse et caractérisation du tungstate de type $M^{III}_2(WO_4)_3$:

II.6.1 Tungstates d'aluminium $Al_2(WO_4)_3$:

Le $Al_2(WO_4)_3$ a été synthétisé par précipitation sous forme d'une poudre blanche « amorphe » selon la réaction suivante :



Le protocole de cette synthèse a été révélé de réagir le nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ($2/3 \cdot 10^{-3}$ moles dans 10ml de H_2O), avec tungstates de sodium bihydraté $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, (10^{-3} moles dans 10 ml de H_2O), le mélange de ces deux solutions nous donne rapidement un précipité amorphe de tungstates d'aluminium et la solution donne le nitrate de sodium.

Le précipité amorphe résulte est subi à un traitement thermique à des températures différents dans un four programmé dans les mêmes conditions précédents. Le tungstate d'aluminium est cristallisé à température de 600 °C (figure II.31).

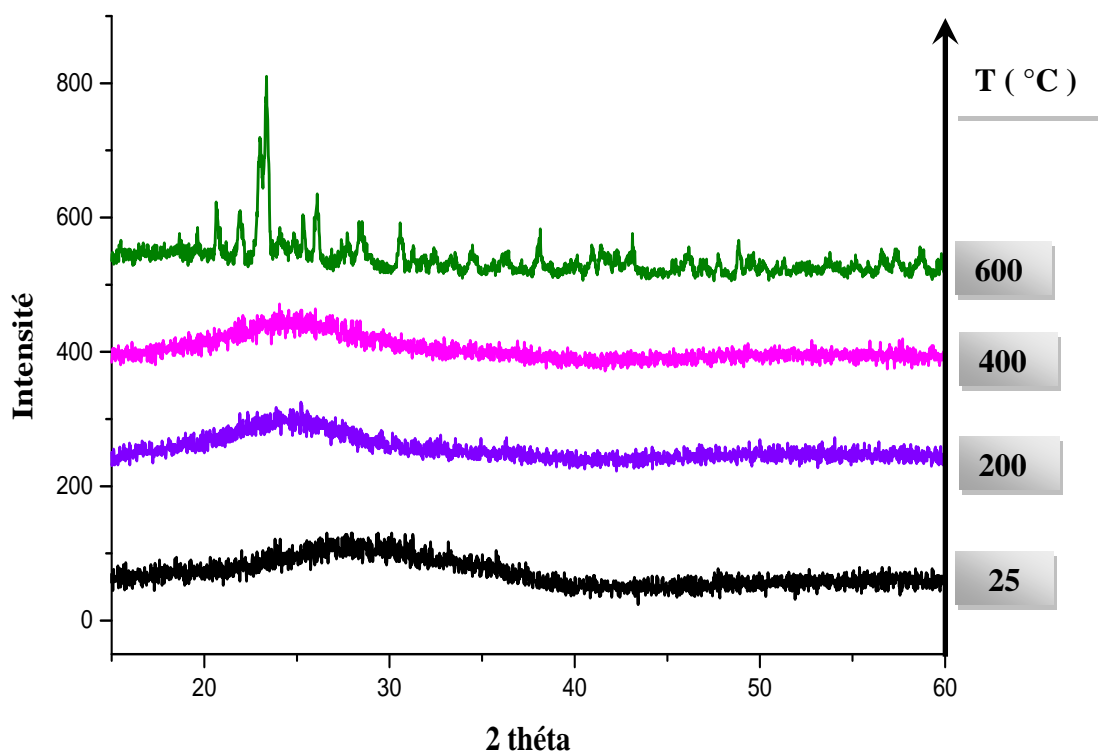


Figure II.31 : Diffractogrammes de poudre de précipité d' $Al_2(WO_4)_3$ à différents températures.

L'étude de la stabilité thermique de ce composé a été suivie à différentes températures de 600°C, 800°C, 1000°C et 1200°C comme représente la figure suivante :

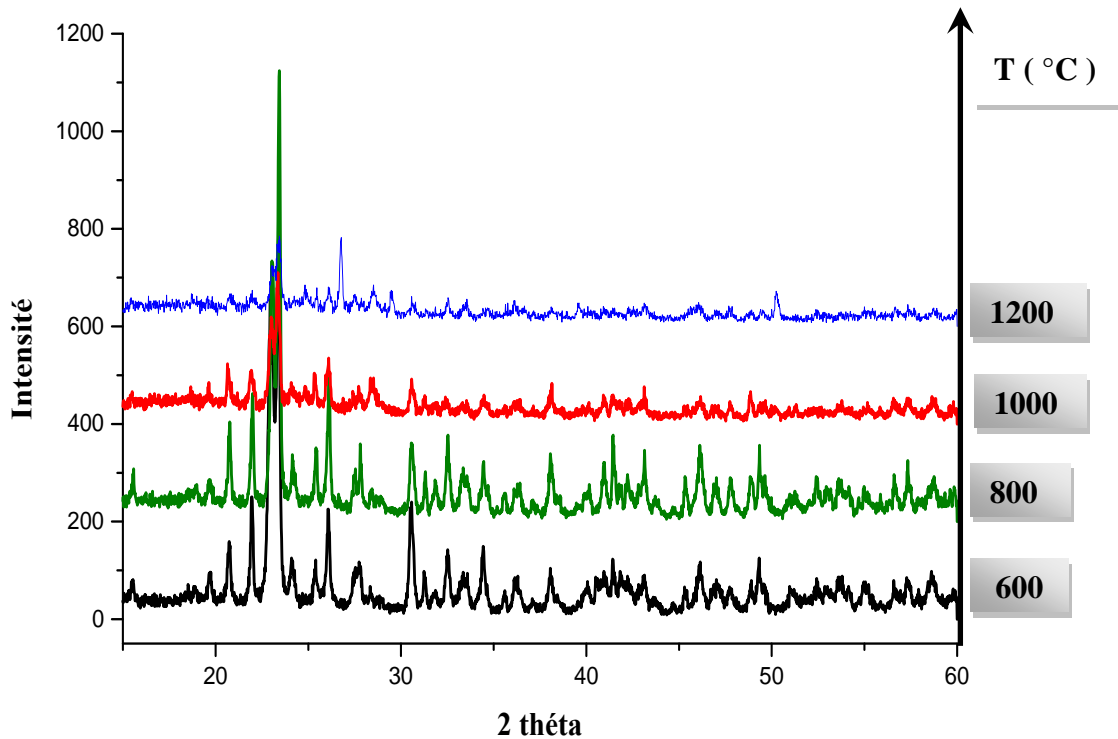


Figure II.34 : *Diffractogrammes de poudre d' $Al_2(WO_4)_3$ à différentes températures.*

Cette étude a vérifié que la structure de tungstate d'aluminium $Al_2(WO_4)_3$ est stable thermiquement jusqu'à 1200 °C.

II.7 Etude structurale du composé $Al_2(WO_4)_3$:

II.7.1 Enregistrement des données cristallines :

Les données cristallographiques ainsi que les positions atomiques du composé $Al_2(WO_4)_3$ sont regroupés dans les tableaux **II.8** et **II.9**. Les liaisons et les angles sont regroupés dans le tableau **II.10**.

Tableau II.8: Données cristallographiques du composé $Al_2(WO_4)_3$.

| Composé | | Tungstate d'aluminium | |
|-------------------------------------|-------|-----------------------|--|
| Formule | | $Al_2(WO_4)_3$ | |
| Système cristallin | | orthorhombique | |
| Groupe d'espace | | $-P 2N 2AB$ | |
| Paramètres des mailles élémentaires | a (Å) | 12,5740 | |
| | b (Å) | 9,0450 | |
| | c (Å) | 9,1210 | |

Tableau II.9 : coordonnées atomiques dans le composé $Al_2(WO_4)_3$.

| Tungstate d'argent | | | |
|--------------------|---------|---------|---------|
| Atome | x | y | z |
| W1 | 0,0000 | 0,4745 | 0,2500 |
| W2 | 0,3554 | 0,39580 | 0,1179 |
| Al | 0,3806 | 0,2497 | 0,4468 |
| O1 | 0,1400 | 0,0894 | 0,0911 |
| O2 | 0,0651 | 0,3549 | 0,1218 |
| O3 | 0,4069 | 0,3172 | 0,00730 |
| O4 | 0,25400 | 0,0882 | 0,3377 |
| O5 | 0,4794 | 0,3194 | 0,0682 |
| O6 | 0,3318 | 0,3607 | 0,3058 |

Tableau II-10: Longueurs (Å) et angles (°) de liaison dans le $Al_2(WO_4)_3$

| Tungstates d'aluminium | Liaison | (Å) | Angle | (°) |
|------------------------|---------|----------|----------|--------|
| | Al-O2 | 1,977 | O1-Al-O2 | 81,96 |
| | Al-O3 | 1,901 | O1-Al-O6 | 64,78 |
| | Al-O4 | 1,798 | O2-Al-O3 | 85,69 |
| | | | O2-Al-O5 | 84,01 |
| | Al-O5 | 1,875 | O3-Al-O4 | 93,90 |
| | | | O3-Al-O1 | 85,58 |
| | Al-O1 | 1,979 | O4-Al-O6 | 122,51 |
| | | | O4-Al-O2 | 89,69 |
| | Al-O6 | 1,743 | O5-Al-O1 | 85,65 |
| O5-Al-O4 | | | 93,45 | |
| W1-O2 | 1,791 | O6-Al-O5 | 118,26 | |
| | | O6-Al-O3 | 65,62 | |
| W1-O4 | 1,752 | O2-W1-O2 | 105,68 | |
| | | O2-W1-O4 | 111,22 | |
| W2-O6 | 1,768 | O6-W2-O1 | 108,49 | |
| | | O3-W2-O1 | 110,14 | |

II.7.2 Description structurale :

II.7.2.1 Environnement d'Aluminium :

Afin de préciser la meilleure coordinence pour nôtres cations (Al^{3+}), le concept de « Bond Valence Sum » a été utilisé.

Au regard des résultats, la valeur de la valence du cation Aluminium la plus proche de **3** est obtenue pour la coordinence **5** (2,8972) alors que la meilleure coordinence à considérer est de **6** (3,3098). Par ailleurs, la 5^{ème} et la 6^{ème} distance de Al-O sont identiques (1,977Å) ; il est donc raisonnable de considérer que la coordinence du cation Aluminium (III) est **6**.

Le polyèdre AlO_6 décrit comme octaèdre à base carré de plans (**P3 : O4-O2-O1-O6**) (figure **II.35**).

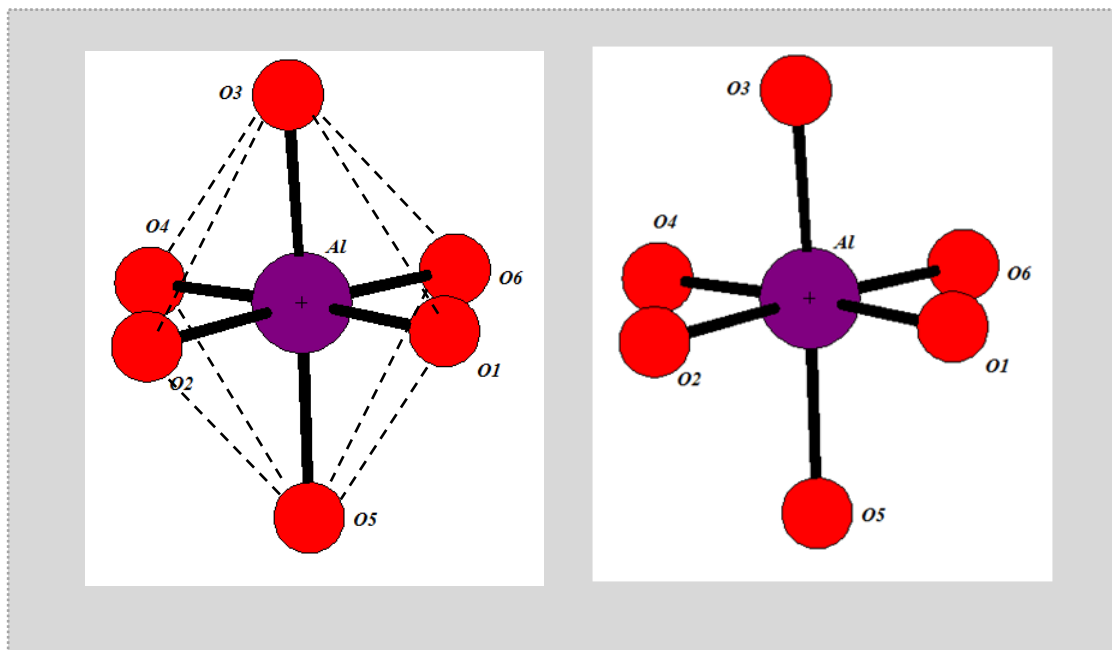


Figure II.35 : Sphère de coordination de l'atome Aluminium.

Les six atomes d'oxygène appartiennent à six anions tungstates différents de façon monodente. Ces anions tungstates sont isolés les uns des autres. Les valeurs des angles O-Al-O varient de $64,78^\circ$ à $122,51^\circ$ (voir figure **II.36**).

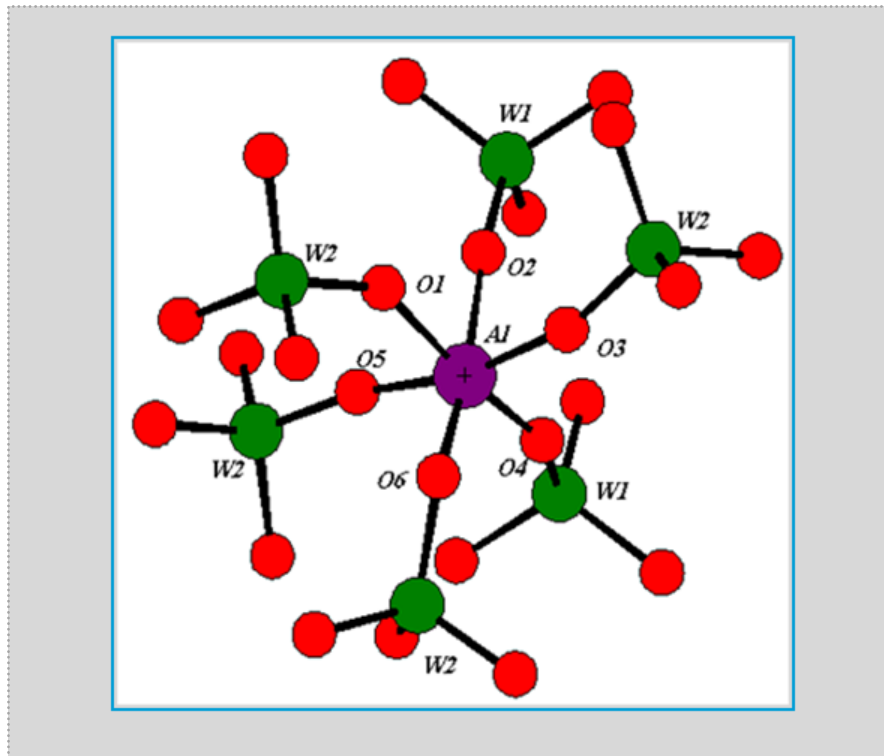


Figure II.36 : Environnement de l'atome central d'Aluminium avec les anions tungstates.

L'atome d'aluminium compte douze (12) autres atomes d'aluminium voisins par l'intermédiaire de ponts tungstates.

Deux atomes Al(a) et Al(b) sont reliés à l'atome centrale de façon bimonodente par l'intermédiaire des oxygènes O2, O4, O5 et O6, conduisant aux distances Al...Al les plus courtes allant de 5,519 à 5,589 Å (figure II.38).

Les dix autres atomes d'aluminium sont reliés par des simples ponts tungstates de façon tridente. Les distances intermétalliques Al...Al sont équivalentes deux à deux conduisant aux distances variant de 5,519 à 6,427 Å (Figure II.37).

L'ensemble de ses distances (courtes et longues) montre une structure très compacte du composé $Al_2(WO_4)_3$.

$$\begin{aligned}
 d(\text{Al}\dots\text{Al}) &= 6,427 \text{ \AA} \text{ (x 2)} \\
 d(\text{Al}\dots\text{Al}) &= 6,419 \text{ \AA} \text{ (x 2)} \\
 d(\text{Al}\dots\text{Al}) &= 6,361 \text{ \AA} \text{ (x 2)} \\
 d(\text{Al}\dots\text{Al}) &= 5,620 \text{ \AA} \text{ (x 2)} \\
 d(\text{Al}\dots\text{Al}) &= 5,589 \text{ \AA} \text{ (x 2)} \\
 d(\text{Al}\dots\text{Al}) &= 5,519 \text{ \AA} \text{ (x 2)}
 \end{aligned}$$

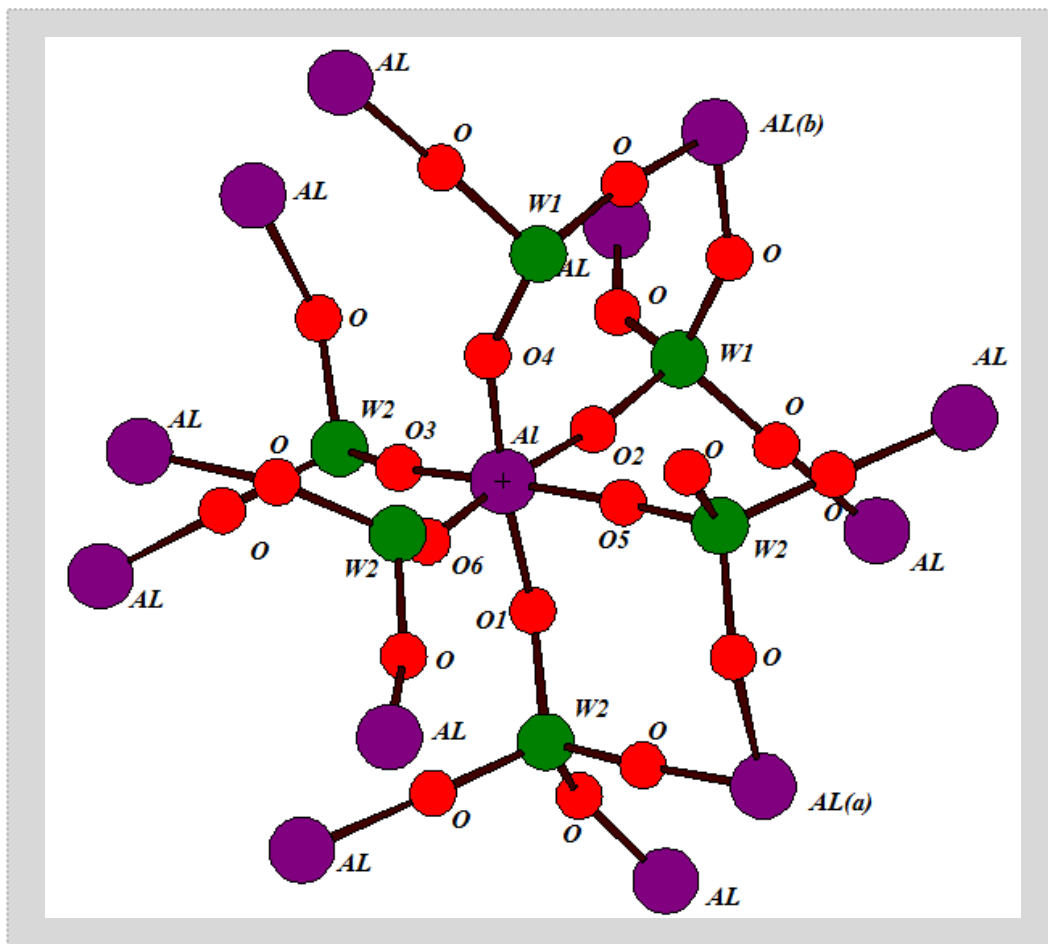


Figure II.37 : Environnement de l'Aluminium montrant les Aluminiums voisins les plus proches.

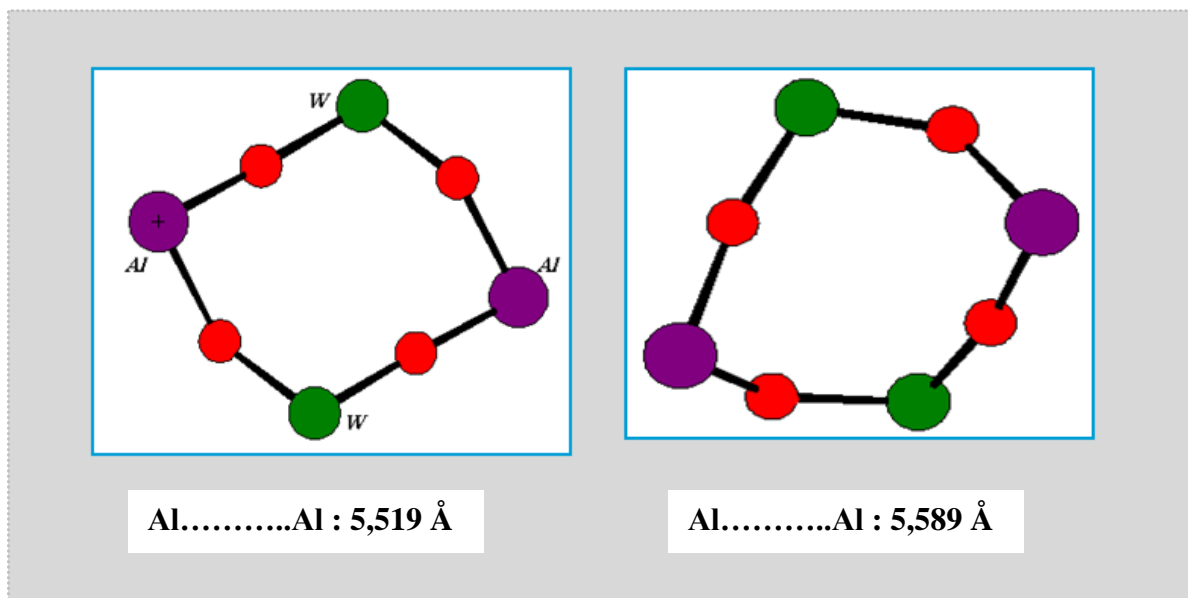


Figure II.38 : Cycles avec différentes conformations.

Environnement de Tungstène :

Les atomes de tungstène W1 et W2 disposent d'un environnement tétraédrique AX_4 caractérisé par quatre liaisons covalentes W-O de longueurs allant de 1,752 Å et 1,791 Å. Ces deux atomes de tungstènes reliés à quatre polyèdres AlO_6 de façon monodente (Figure II.39).

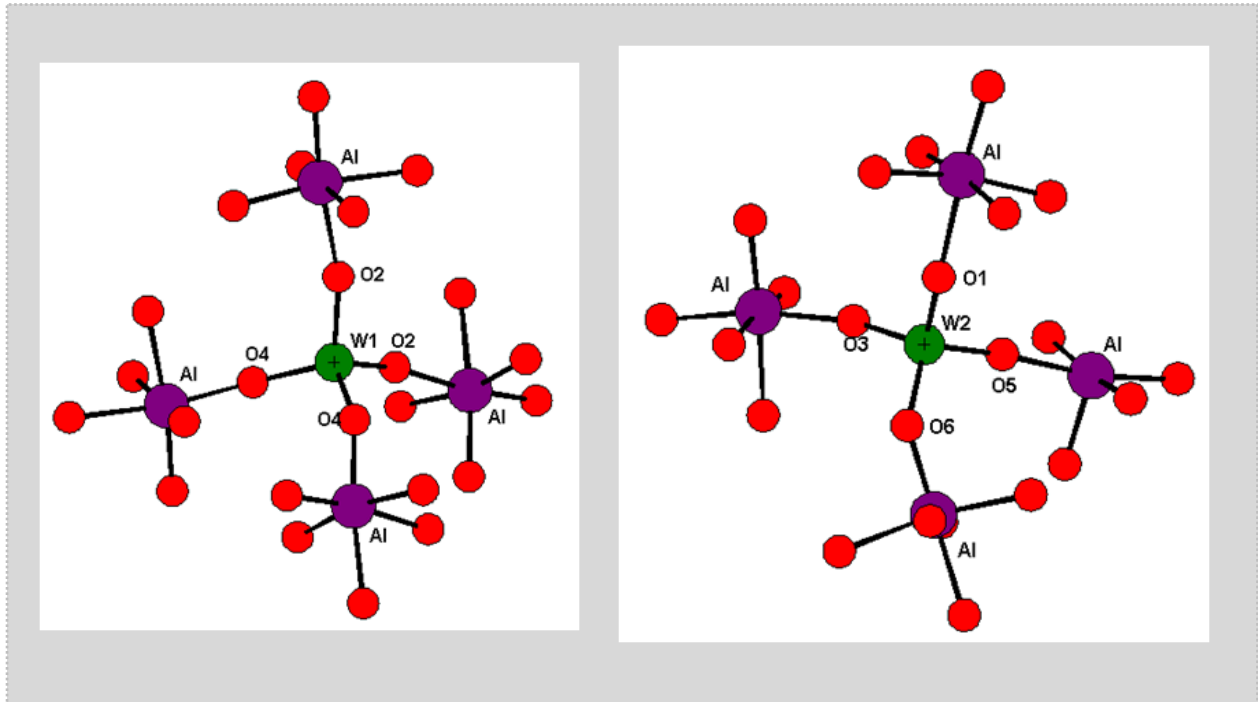


Figure II.39: Environnement des différents atomes de tungstène.

II.7.2.2 Structure cristalline d' $Al_2(WO_4)_3$:

Les polyèdres de AlO_6 sont isolés et forment des chaînes infinies qui se développent selon la diagonale de la face (010). D'un autre côté, ces polyèdres sont aussi reliés entre eux par les anions tungstates.

La figure II.40 montre l'enchaînement des polyèdres AlO_6 le long des axes a, b et c. L'enchaînement se développe en spirale suivant le plan (100).

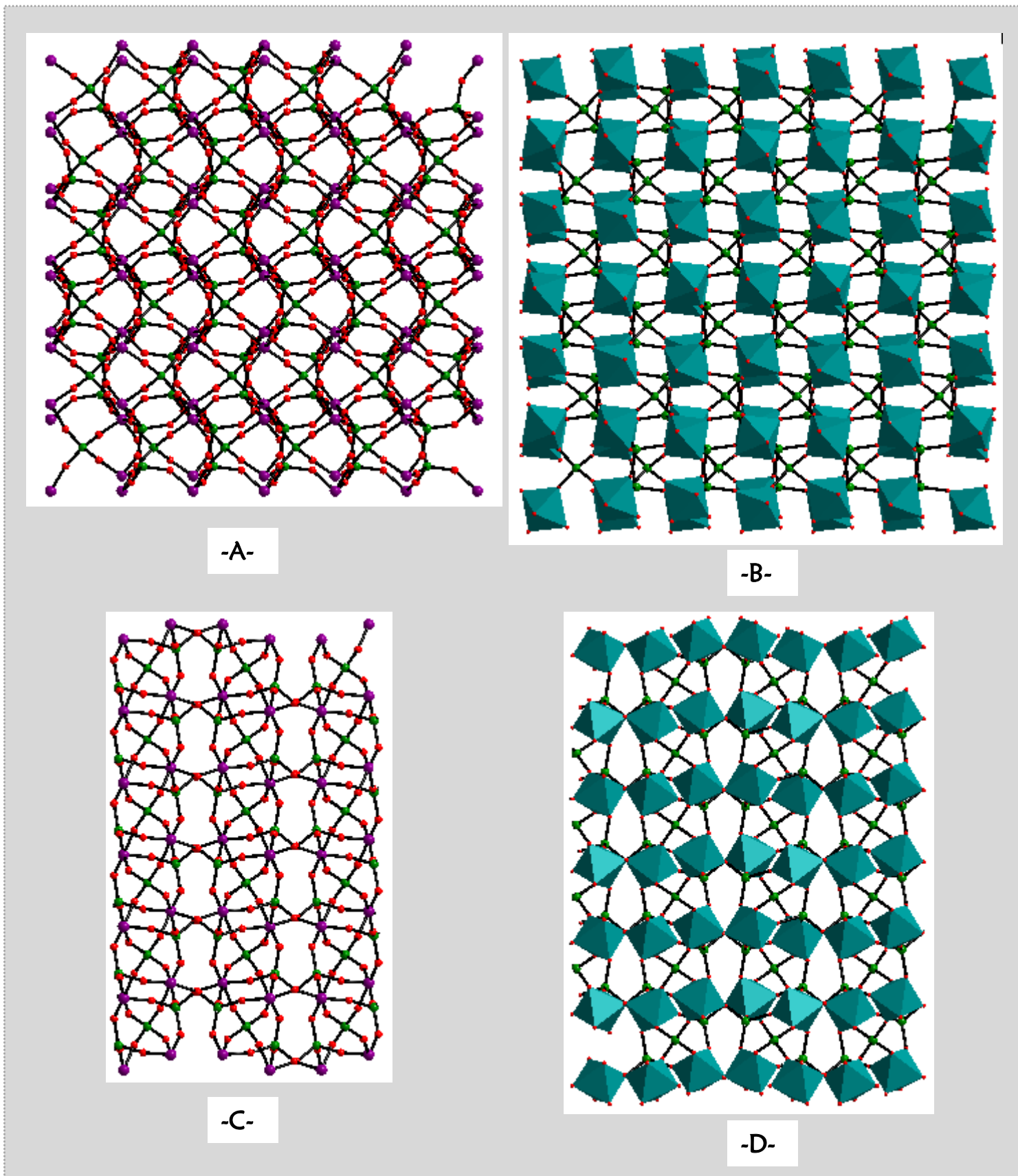


Figure II.40 : Structure de $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ « A et B : en projection sur le plan (100) ».

« C et D : en projection sur le plan (010) ».

- L'étude structurale de ce composé révèle une structure tridimensionnelle où les atomes d'Aluminium reliés entre eux par des ponts tungstates (**Figure II.41**).

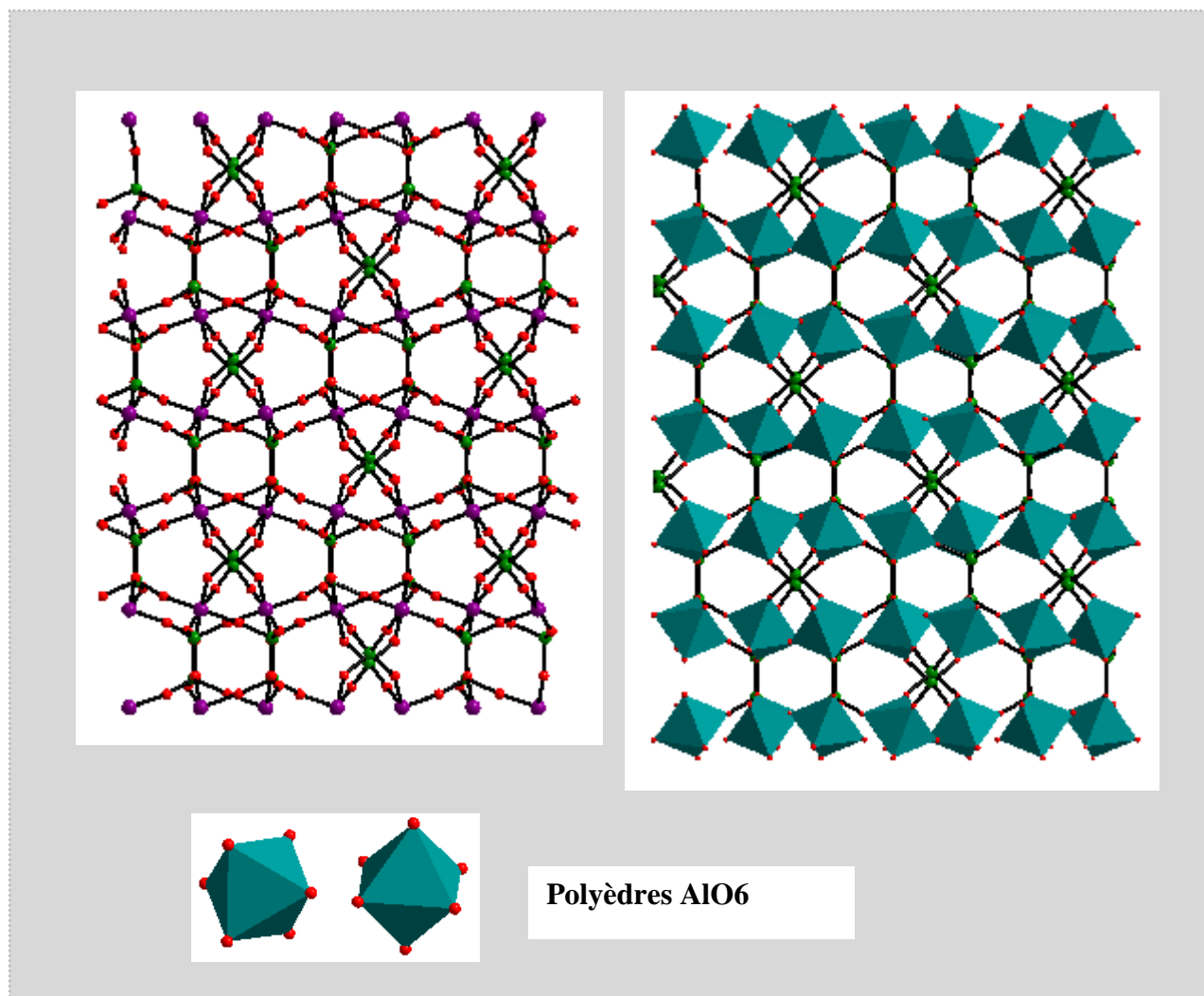


Figure II.41 : Structure de $Al_2(WO_4)_3$ en projection sur le plan (001) ».

*Propriétés
des composés tungstates
synthétisés*

II.8 Introduction :

L'étude bibliographique sur les tungstates métalliques montre que ces composés sont des bons candidats pour plusieurs applications industriels à savoir : l'optique, catalyse et l'inhibition de corrosion ... etc. »

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à étudier certains propriétés :

- Analyse thermique.
- La fenêtre de transparence.
- Inhibition à la corrosion d'un acier au carbone.

II.9 Analyses thermiques par DSC :

L'étude du comportement thermique du composé PbWO_4 a été suivie par DSC sur l'appareil **NETZSCH DSC 204F1** avec les Conditions d'une vitesse de montée égale à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et de La montée en température qui a été faite jusqu'à 500°C .

Le thermogramme DSC du composé PbWO_4 est illustré sur la figure **II.42**. Elle montre aucun pic endothermique ou exothermique le long de la courbe, se qui vérifié que notre composé est stable thermiquement au de la 500°C .

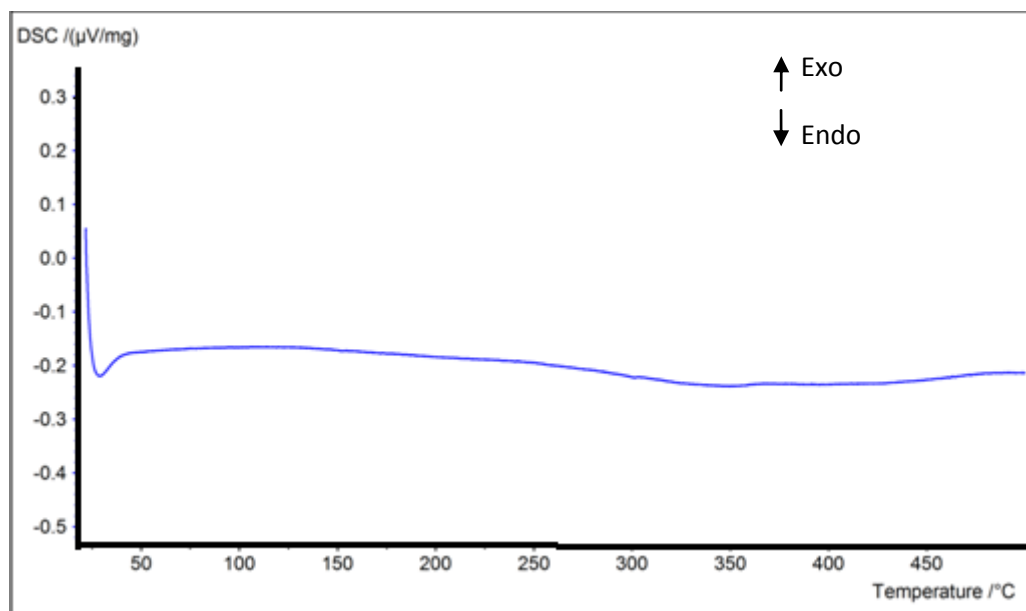


Figure II.42 : Thermogramme DSC du composé PbWO_4 .

II.10 Fenêtre de transparence :

L'analyse infrarouge des différents composés de tungstates « Na_2WO_4 , Ag_2WO_4 , PbWO_4 et CdWO_4 » a été effectuée sur un spectromètre α -AlphaP-Bruker dans un domaine spectral compris entre 4000 et 600 cm^{-1} , en utilisant la technique de AT-IR. Les spectres ainsi obtenus sont montrés dans la figure II.43.

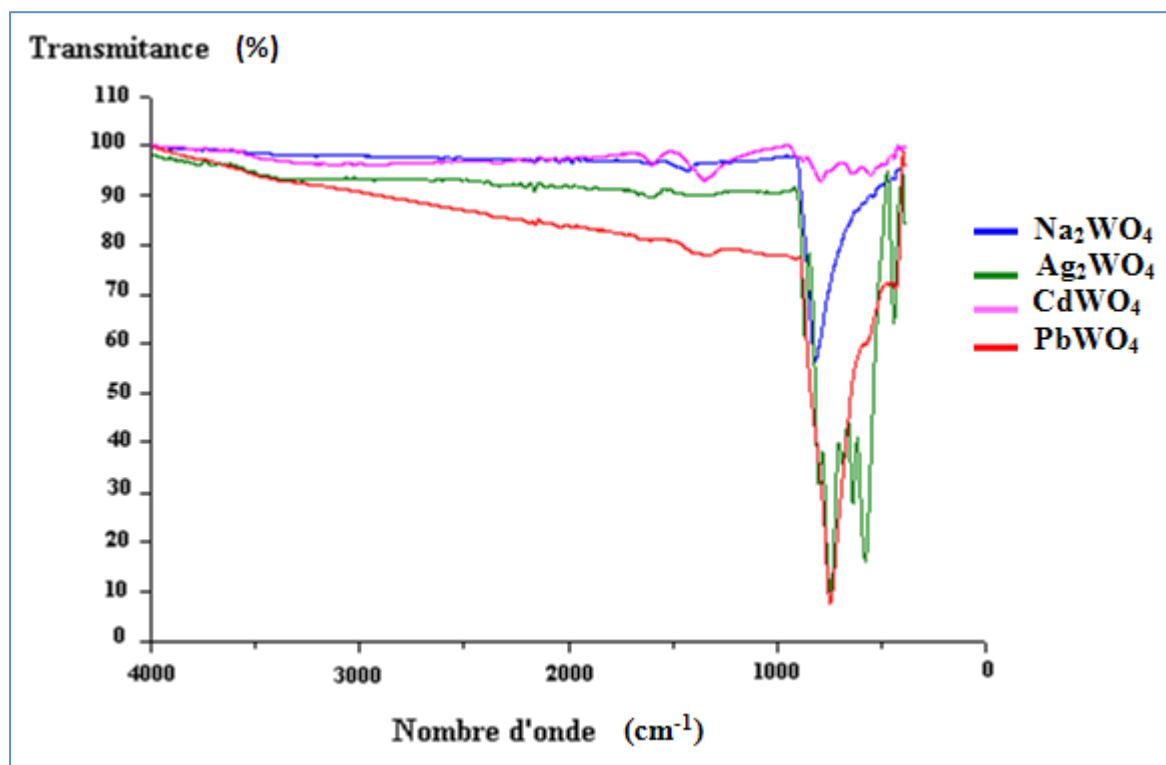


Figure. II.43: Spectre infra rouge des différents composés de tungstates « Na_2WO_4 , Ag_2WO_4 , CdWO_4 et PbWO_4 ».

Les bandes d'absorption observées après 940 cm^{-1} sont liées à l'ensemble des différentes vibrations des groupements tungstates $(\text{WO}_4)^{2-}$ [7]. Les composés Na_2WO_4 , Ag_2WO_4 , CdWO_4 et PbWO_4 sont transparents jusqu'à $13,41\mu\text{m}$.

Pour le composé CdWO_4 le spectre montre deux bandes à 1600 et 1348 cm^{-1} , qui peuvent être attribuées à des modes de vibrations de déformation de la liaison O-H [8]. Ces bonds peuvent être attribué tout simplement aux molécules d'eau se trouvant à la surface du composé (car le CdWO_4 est anhydre).

II.11 Application des tungstates comme inhibiteurs de corrosion :

II.11.1 Lutte contre la corrosion par inhibition au tungstate de sodium bihydraté :

II.11.1.1 Inhibiteur testé

Le tungstate de sodium bihydraté $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est généralement utilisé comme source de tungstène. Il est préparé à partir de minerais de tungstène, et est utilisé pour la fabrication du tungstène par réaction de réduction. ce composé commercial est soluble dans l'eau, c'est aussi un agent oxydant fort. Il peut être utilisé comme un inhibiteur possible de la phosphatase de protéine-tyrosine. Il est également utilisé comme agent ignifugeant (anti-flamme) [9].

II.11.1.2 Matériau utilisé :

Le matériau étudié est l'acier au carbone X60 dont la composition est donnée dans le **tableau II.11** . Il s'agit d'un acier faiblement allié qui est généralement utilisé dans la fabrication de moulage, arbre de transmission et petites pièces d'outillages.

Tableau II-11: Composition de l'acier X60

| Elément | C | S | P | Mn | Fe |
|-----------|------|------|------|------|---------|
| % (mass.) | 0,26 | 0,03 | 0,03 | 1,35 | Balance |

Les échantillons d'acier sont préparés, avant immersion dans les solutions, par polissage sous eau au papier abrasif (carbure de silicium) de granulométrie décroissante allant jusqu'au grain 1200. Ces échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'acétone et séchés à l'air ambiant avant utilisation.

II.11.1.3 Procédures expérimentales :

Nous avons entrepris dans une première étape d'étudier le comportement de l'acier X60 dans une solution à différentes concentrations (1%, 3% et 5%) de NaCl à pH=6. La seconde étape consiste à étudier l'effet de l'inhibiteur sur ce même acier à la concentration et pH choisi, puis comparer les vitesses de corrosion avant et après l'inhibition et enfin discuter les résultats et tirer les conclusions nécessaires.

II.11.1.4 Mesures potentiodynamique :

Le principe repose sur la mesure de la vitesse de corrosion par méthode électrochimique ou la vitesse de corrosion varie linéairement avec la densité du courant.

La mesure de la densité de courant en fonction du potentiel $i=f(E)$ nous donne un tracé appelé courbe de polarisation, on appelle cette méthode de mesure : Méthode potentiodynamique.

$$i = I/A \quad [10] \quad \dots\dots\dots (9)$$

I: Intensité du courant mesuré

A: Surface de l'électrode de travail

Le dispositif expérimental pour les mesures potentiodynamique est un ensemble Potentiostat / Galvanostat PGZ 201 associé au logiciel «VoltaMaster1». Pour le tracé des courbes intensité-potential en mode potentiodynamique, nous avons opté pour une vitesse de balayage de 30 mV/mn, cette vitesse permet d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats. L'électrode de travail est maintenue a son potentiel d'abondant pendant 30 min.

La cellule expérimentale consiste en une cellule conventionnelle à trois électrodes, l'électrode de travail est constitué d'un coupon rond d'acier (API 5L-X60) ayant une surface de contact de 0,5024 cm² dont le reste est complètement couvert de résine (**Figure II.44**), la contre électrode est une électrode de platine et c'elle de référence est une électrode saturée au calomel (ESC), dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique, aussi la vitesse de l'agitation est constante pour l'ensemble des essais.

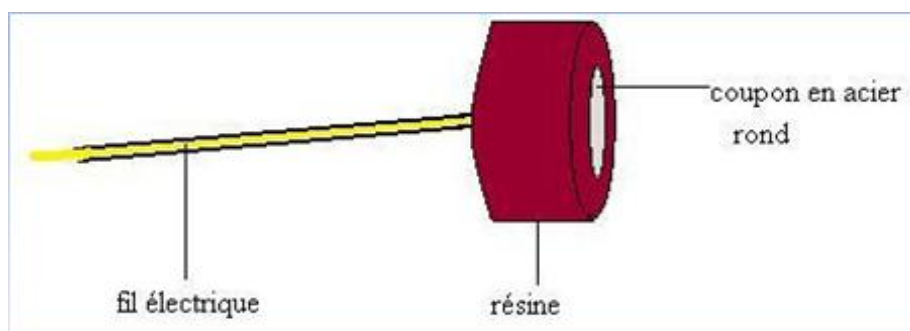


Figure II.44: Schéma de l'électrode de travail, acier X60.

Les expériences à différentes concentrations de NaCl (1% ,3% et 5%) à pH=6, ont données les résultats tels que résumés dans le tableau suivant :

Tableau II-12: Paramètres caractéristiques des courbes de polarisation sans inhibiteur pour un pH=6 et une concentration de NaCl (1%, 3% et 5%).

| C (%) | Ecorr (mV) | Vcorr (mm/an) | Icorr (mA/cm ²) | βa (mV) | Bc (mV) |
|-------|------------|---------------|-----------------------------|---------|---------|
| 1 | -3,668 | 3,347 | 0,5723 | 3,474 | -128,9 |
| 3 | -581,7 | 5,369 | 0,4589 | 134,0 | -973,9 |
| 5 | -451,5 | 6,112 | 1,0449 | 299,8 | -142,6 |

Finalement notre choix s'est fixé sur la concentration de 3% de NaCl. Ce choix n'est pas fortuit, car la valeur de la vitesse $V = 5,369$ mm/an est presque une moyenne entre les deux autres valeurs, et aussi parce que ces valeurs (3 % et pH=6) se rapprochent de celles du milieu marin.

On a réalisé plusieurs expériences pour la même concentration, cela nous a permis de voir la reproductibilité des résultats et ainsi mieux étudier le phénomène de corrosion.

Les valeurs des résultats obtenues sont montrées dans ce tableau.

Tableau II-13: Paramètres caractéristiques de la courbe de polarisation sans inhibiteur pour un pH=6 et une concentration de 3%.

| C (%) | Ecorr (mV) | Vcorr (mm/an) | Icorr (mA/cm ²) | βa (mV) | Bc (mV) |
|-------|------------|---------------|-----------------------------|---------|---------|
| 3 | -581,7 | 5,369 | 0,4589 | 134,0 | -973,9 |

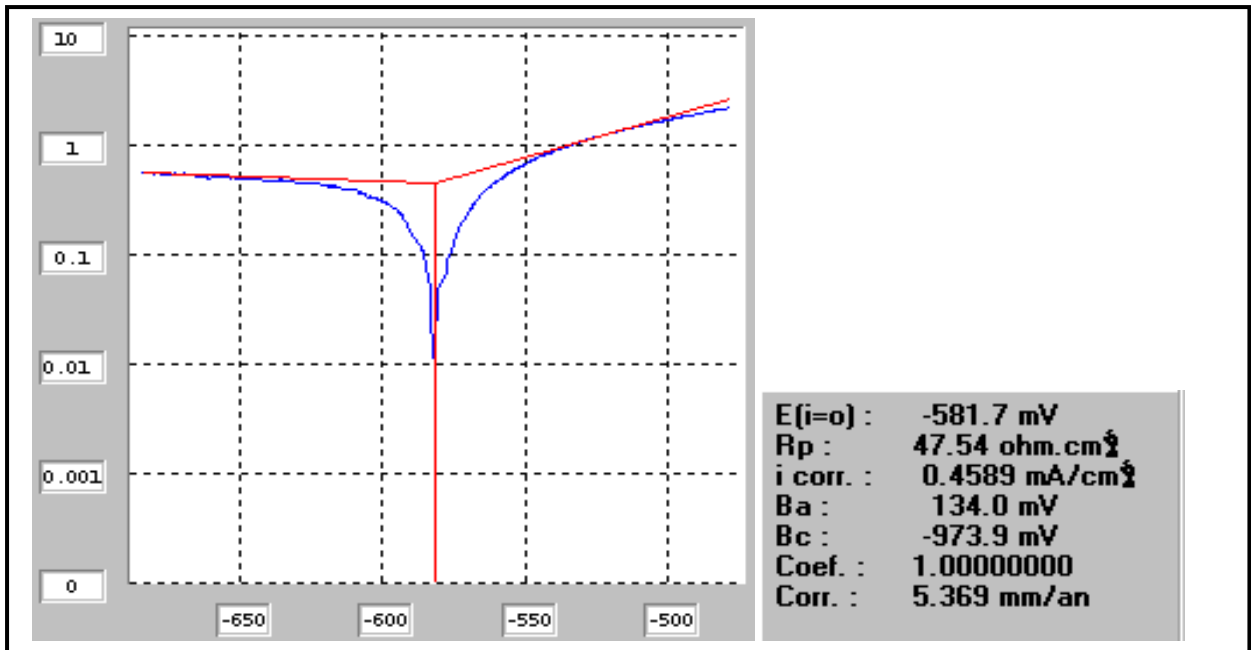


Figure II.45: courbe de Tafel $\log(i)=f(E)$ sans inhibiteur.

II.11.2 Mesure du potentiel de corrosion de l'acier X60 avec l'inhibiteur $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans une solution de NaCl à 3% et pH=6 :

A- Mesure des vitesses de corrosion :

La deuxième partie expérimentale consiste à la mesure des vitesses de corrosion de l'acier X60 avec inhibition au tungstate de sodium. Les courbes courant-tension et Tafel suivantes ont été choisies parmi plusieurs autres effectuées.

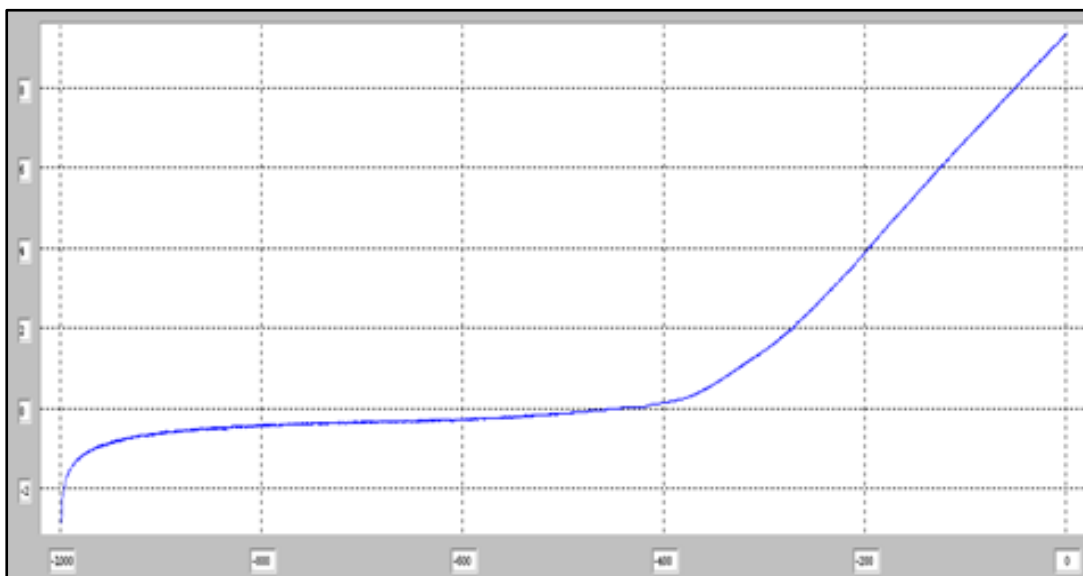


Figure II.46 : Courbe courant-tension avec 10 ppm de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

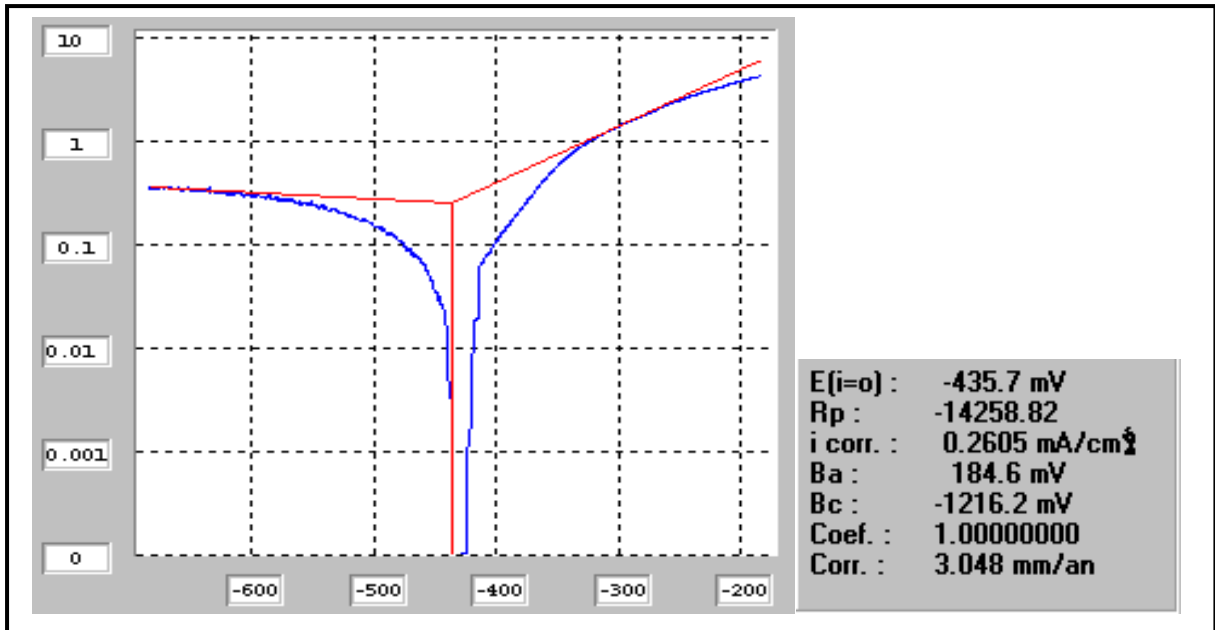


Figure II.47: courbe de Tafel $\log(i)=f(E)$ avec 10 ppm de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$.

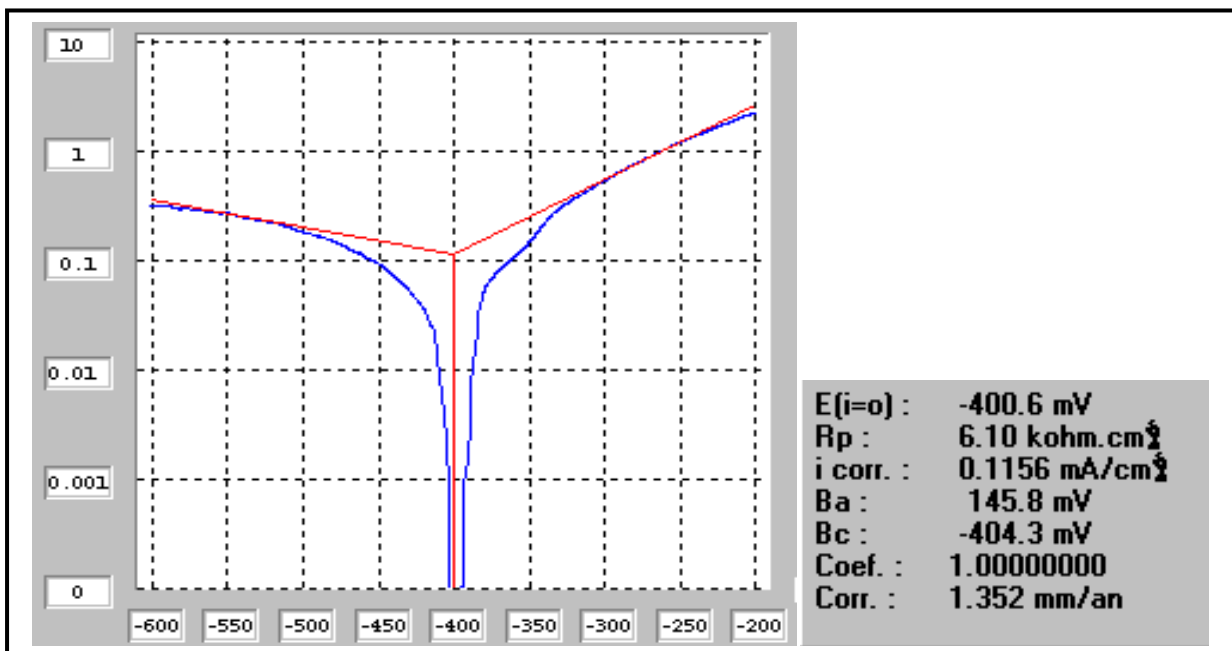


Figure II.48: courbe de Tafel $\log(i)=f(E)$ avec 50 ppm de l'inhibiteur (tungstate de sodium bihydraté).

À l'examen des branches cathodiques des courbes de polarisation, nous constatons qu'il n'y a pas de différence importante entre les courbes avec et sans inhibiteur.

Par contre dans le domaine des branches anodiques, l'ajout du *de Na₂WO₄·2H₂O* modifie l'allure de la courbe par comparaison à celle obtenue sans inhibiteur.

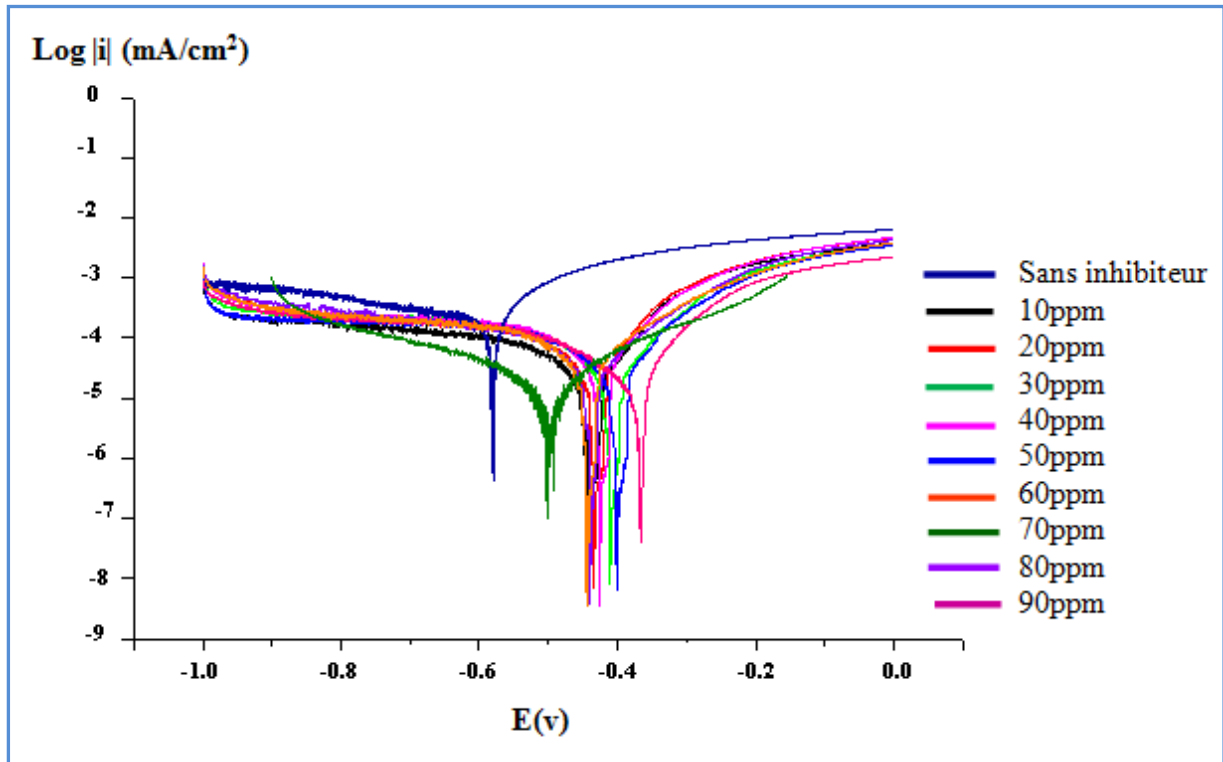


Figure II.49: Courbes de polarisation pour différentes concentrations en *de Na₂WO₄·2H₂O*.

Les pentes anodiques des droites de Tafel sont affectées par l'addition de l'inhibiteur, de ce fait la diminution de la densité de courant partiel anodique.

On remarque le déplacement du potentiel vers des valeurs plus positives. Toutes ces constatations plaident en faveur d'une action inhibitrice anodique.

Il est possible que WO_3 réagisse avec le Fe_2O_3 présent sur la surface du métal pour produire le tungstate de fer : [11], selon le mécanisme suivant.



B- Calcul de l'efficacité de l'inhibiteur :

Rappelons que le taux d'inhibition est calculé par la formule suivante:

$$R\% = \frac{U_o - U}{U_o} \times 100 \quad [12] \dots\dots\dots (11)$$

Où u_0 est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en l'absence d'inhibiteur, et u la mesure en présence d'inhibiteur.

Tableau II-14: Paramètres électrochimiques des tests obtenus en présence de tungstate de sodiumbihydraté.

| Concentration en ppm de Na ₂ WO ₄ | E (mV) | I _{corr} (Ma/cm ²) | V _{corr} (mm/an) | β _a (mV) | β _c (mV) | R (%) |
|---|--------|---|---------------------------|---------------------|---------------------|--------|
| 0 | -581,7 | 0,4589 | 5,369 | 134,0 | -973,9 | 0 |
| 10 | -435,7 | 0,2605 | 3,048 | 184,6 | -1216,2 | 43,229 |
| 20 | -409,6 | 0,2240 | 2,620 | 189,2 | -1044,9 | 51,201 |
| 30 | -440,1 | 0,1735 | 2,030 | 162,3 | -1301,1 | 62,190 |
| 40 | -425,1 | 0,1382 | 1,617 | 128,7 | -371,4 | 69,882 |
| 50 | -400,6 | 0,1156 | 1,352 | 145,8 | -404,3 | 74,818 |
| 60 | -443,5 | 0,0974 | 1,139 | 162,7 | -443,5 | 78,785 |
| 70 | -501,2 | 0,0603 | 0,705 | 130,7 | -183,4 | 86,86 |
| 80 | -430,5 | 0,0938 | 1,097 | 130,8 | -252,1 | 79,567 |
| 90 | -452,6 | 0,0937 | 1,096 | 105,0 | -203,8 | 79,586 |

C- Interprétation des résultats :

Il s'avère d'après les valeurs du tableau et l'allure de la courbe que les deux paramètres à savoir, courant de corrosion et vitesse de corrosion diminuent avec l'ajout de l'inhibiteur de corrosion jusqu'à 70 ppm où on remarque une stabilisation de la vitesse de corrosion.

Pour une concentration optimale de 70 ppm le taux d'inhibition est de 86,86 %. Donc on peut dire que le tungstate de sodium a une bonne action inhibitrice sur la corrosion de l'acier X60 jusqu'à 70 mg/l.

- Ces résultats montrent que les tungstates se sont des bons candidats pour la lutte contre la corrosion,

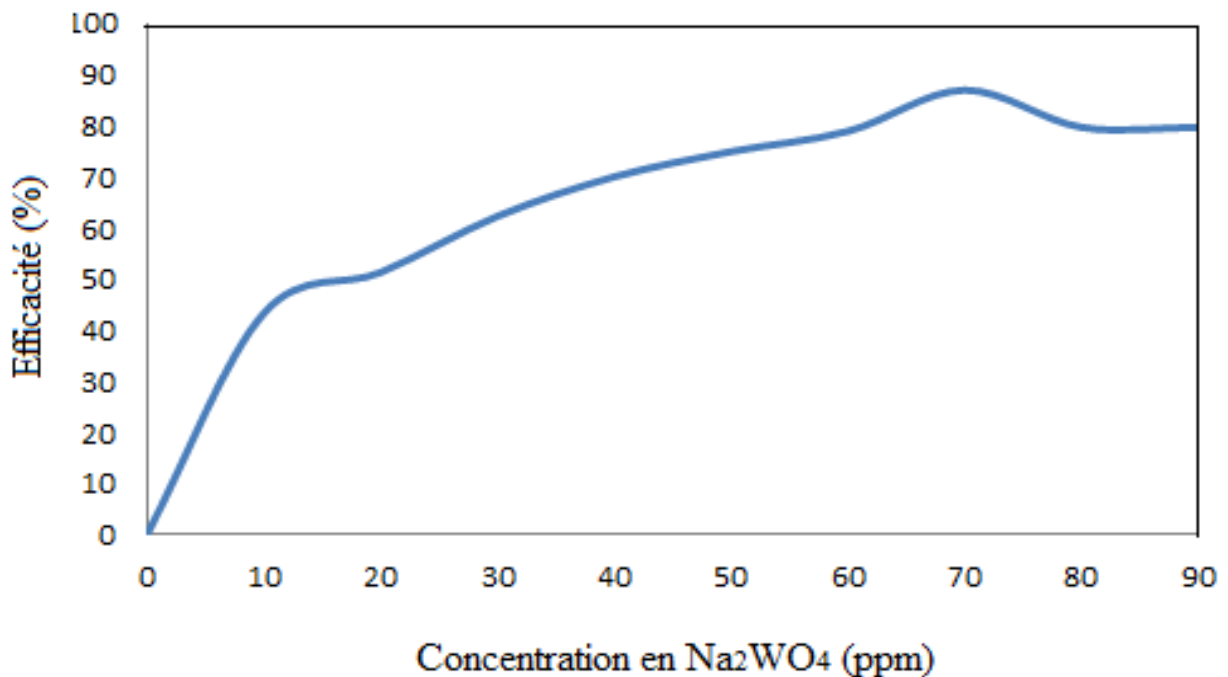


Figure II.50: variation du taux d'inhibition en fonction de la concentration du tungstate de sodiumbihydraté.

- Ces résultats sont même meilleurs que ceux des travaux analogues à celles de B.V.Appa Rao, et ses collaborateurs[13] qui rapportent que le tungstate de sodium devient efficace, sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone que pour des concentrations supérieures à 1200 ppm, d'où la nécessité qu'il doit être combiné à d'autres composés pour être efficace à basses concentrations, et que le tungstate de sodium en synergie avec N, N-bis (phosphonométhyl) glycine et Zn²⁺ a donné des taux d'inhibition plus efficaces que le tungstate de sodium seul. [14].
- Certains auteurs [1] ont montré qu'il n'est pas utile d'utiliser seul le tungstate de sodium comme inhibiteur de corrosion avec les aciers et qu'il est préférable de le combiner avec l'iodate de potassium.

A ce moment, il nous a été utile de vérifier l'effet synergique de deux inhibiteurs commerciaux tels que : le tungstate de sodium bihydraté et l'iodate de potassium.

II.11.3 Lutte contre la corrosion par inhibition au l'iodate de potassium :

II.11.3.1 Inhibiteur testé :

L'iodate de potassium KIO_3 est un composé préparé commercialement de pureté 98%. ce composé est un agent oxydant et comme tel, il peut causer un incendie si en contact avec des matières combustibles ou les agents réducteurs. Il peut être préparé par réaction d'une base contenant du potassium tels que l'hydroxyde de potassium avec l'acide iodique.

- Dans les mêmes conditions nous avons étudié l'efficacité inhibitrice de la corrosion de ce composé.

II.11.4 Mesure du potentiel de corrosion de l'acier X60 avec l'inhibiteur KIO_3 dans une solution de NaCl à 3% et pH=6 :

Tableau II-15: Paramètres électrochimiques des tests obtenus en présence de KIO_3 .

| Concentration en ppm de KIO_3 | E (mV) | I _{corr} (Ma/cm ²) | V _{corr} (mm/an) | β _a (mV) | β _c (mV) | R (%) |
|---------------------------------|--------|---|---------------------------|---------------------|---------------------|-------|
| 0 | -581,7 | 0,4589 | 5,369 | 134,0 | -973,9 | 0 |
| 10 | -546.5 | 0.0940 | 1.100 | 86.6 | 123.6 | 79.51 |
| 20 | -604.5 | 0.0696 | 0.814 | 89.6 | -92.9 | 84.83 |
| 30 | -578.1 | 0.0462 | 0.541 | 51.5 | -60.1 | 89.92 |
| 40 | -572.6 | 0.0586 | 0.685 | 74.0 | -91.7 | 87.24 |
| 50 | -556.6 | 0.0585 | 0.684 | 66.4 | -87.8 | 87.26 |
| 60 | -565.1 | 0.0590 | 0.690 | 78.1 | -92.4 | 87.14 |
| 70 | -563.6 | 0.0601 | 0.703 | 70.6 | -95.9 | 86.90 |
| 80 | -525.8 | 0.0824 | 0.963 | 78.3 | -129.8 | 82.06 |
| 90 | -556.4 | 0.0920 | 1.077 | 90.7 | -161.1 | 79.94 |

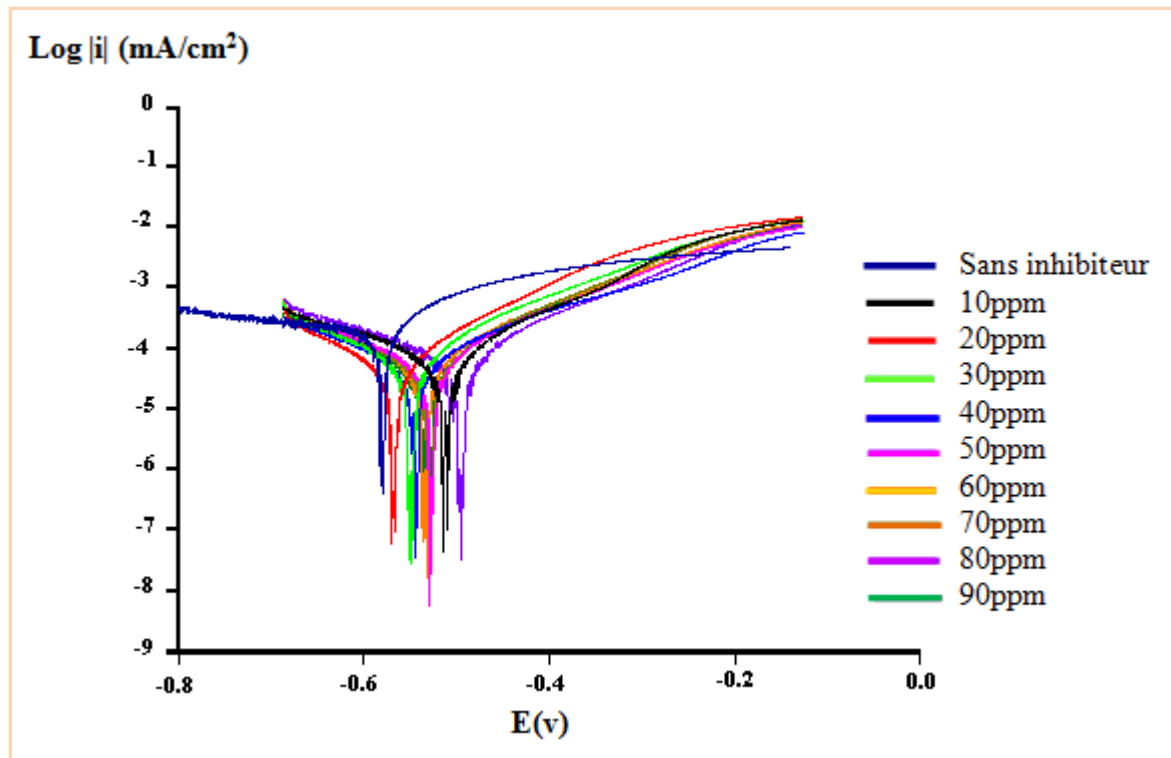


Figure II.51: Courbes de polarisation pour différentes concentrations en KIO_3 .

Nous remarquons que dès les premières additions de KIO_3 , il y a une diminution du courant de corrosion voir le tableau (IV.5). Ce qui montre bien l'action KIO_3 tant que substance inhibitrice dans ce milieu corrosif; nous pouvons conclure que:

- La vitesse de corrosion diminue lorsque la concentration en inhibiteur augmente Jusqu'à 0,541 mm/an pour une concentration optimal 30 ppm d'inhibiteur.
- L'efficacité $E\%$ augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur (89,92% pour 30ppm), l'efficacité est importante à des concentrations supérieure a 20ppm.
- La variation du potentiel est déplacé vers le sens des valeurs plus positives, le KIO_3 peut être considéré aussi comme un inhibiteur anodique.

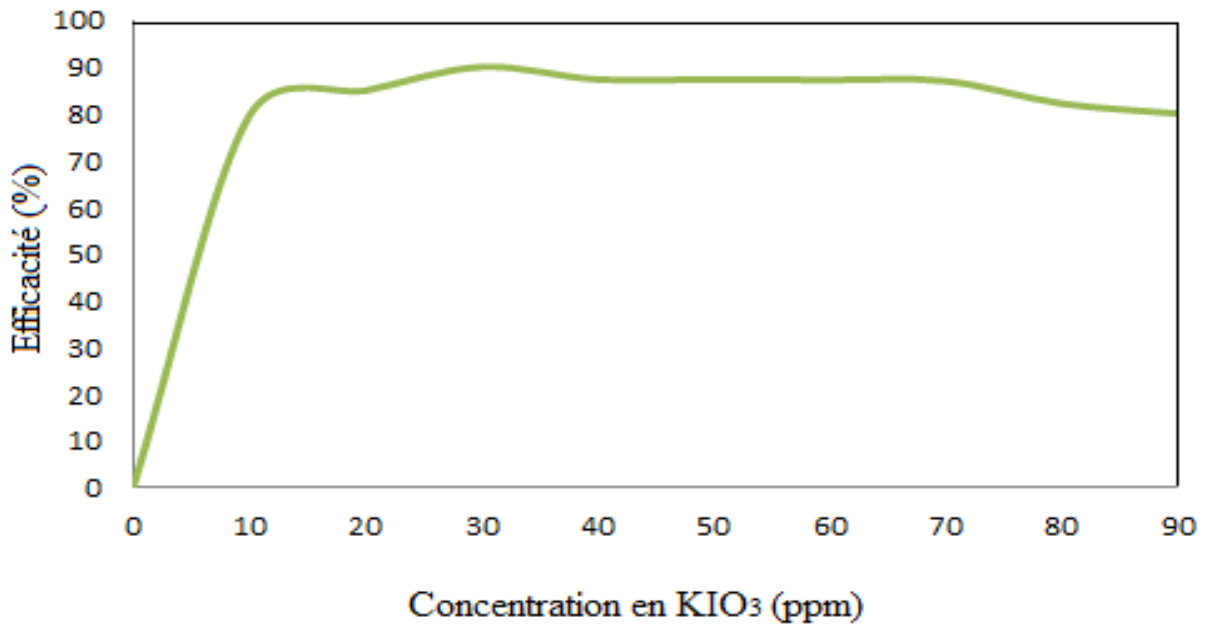


Figure II.52: variation du taux d'inhibition en fonction de la concentration du l'iodate de potassium.

II.11.5 L'étude de L'effet synergétique entre le tungstate de sodium bihydraté et l'iodate de potassium :

Dans les mêmes conditions nous avons étudié l'efficacité inhibitrice de la corrosion de tungstate de sodium en concentration 50 ppm plus des différents concentrations de l'iodate de potassium.

Tableau II-16: Les paramètres électrochimiques et les taux de l'efficacité inhibitrice pour 50ppm de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ plus différentes concentrations KIO_3 .

| 50 ppm de Na_2WO_4 + C de KIO_3 | E (mV) | I_{corr} (Ma/cm^2) | V_{corr} (mm/an) | β_a (mV) | β_c (mV) | R (%) |
|--|--------|---|---------------------------|----------------|----------------|--------|
| 0 | -400,6 | 0,1156 | 1,352 | 145,8 | -404,3 | 74,818 |
| 5 | -527,9 | 0,0392 | 0,458 | 113,5 | -132,0 | 91,469 |
| 10 | -494,8 | 0,0446 | 0,521 | 110,8 | -182,8 | 90,296 |
| 15 | -489,2 | 0,0592 | 0,693 | 114,4 | -178,5 | 87,092 |
| 20 | -532,1 | 0,0597 | 0,699 | 116,2 | -145,5 | 86,980 |
| 25 | -537,3 | 0,0701 | 0,821 | 142,1 | -131,7 | 84,708 |
| 30 | -499,6 | 0,0547 | 0,640 | 117,0 | -183,1 | 88,07 |
| 35 | -470,8 | 0,0589 | 0,689 | 125,2 | -217,9 | 87,167 |

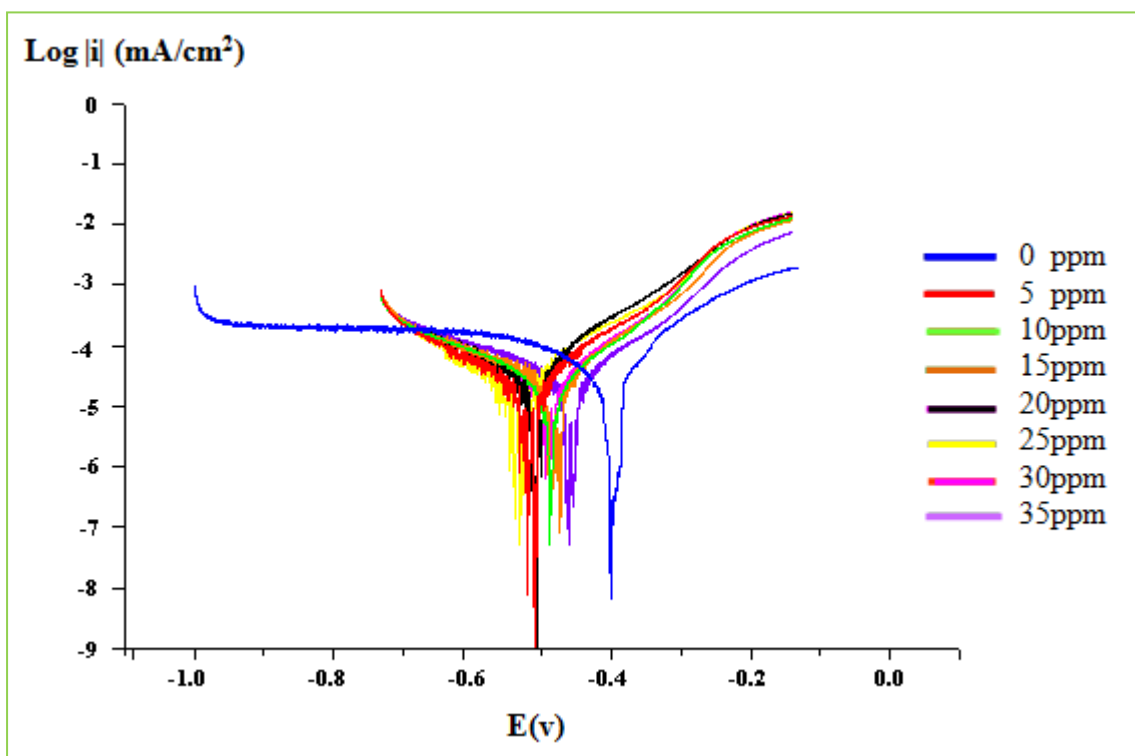


Figure II.53: Les Courbes de polarisation obtenues à 50ppm de tungstates de sodium bihydraté et à différentes concentrations de KIO_3 .

Nous remarquons que dès les premières additions de KIO_3 , il y a une diminution de la vitesse de corrosion. Cette diminution a été maximum à concentration de 5 ppm ce qui montre bien l'action synergétique entre le tungstate de sodium bihydraté et l'iodate de potassium, d'après les résultats obtenus tableau (IV.6) nous pouvons conclure que:

- L'efficacité inhibitrice de la corrosion augmente avec l'addition de l'iodate de potassium jusqu'à 91,46% pour une concentration optimale de 5 ppm de KIO_3 avec 50 ppm de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- L'addition de KIO_3 change la valeur de B_c (de l'ordre 270 mv pour 5 ppm de KIO_3) qui prouve la modification de mécanisme et la nature des réactions électrochimiques mises en jeu.
- Le potentiel de corrosion se déplace vers le sens négatif (partie cathodique) qui montre l'effet cathodique de l'addition de KIO_3 .

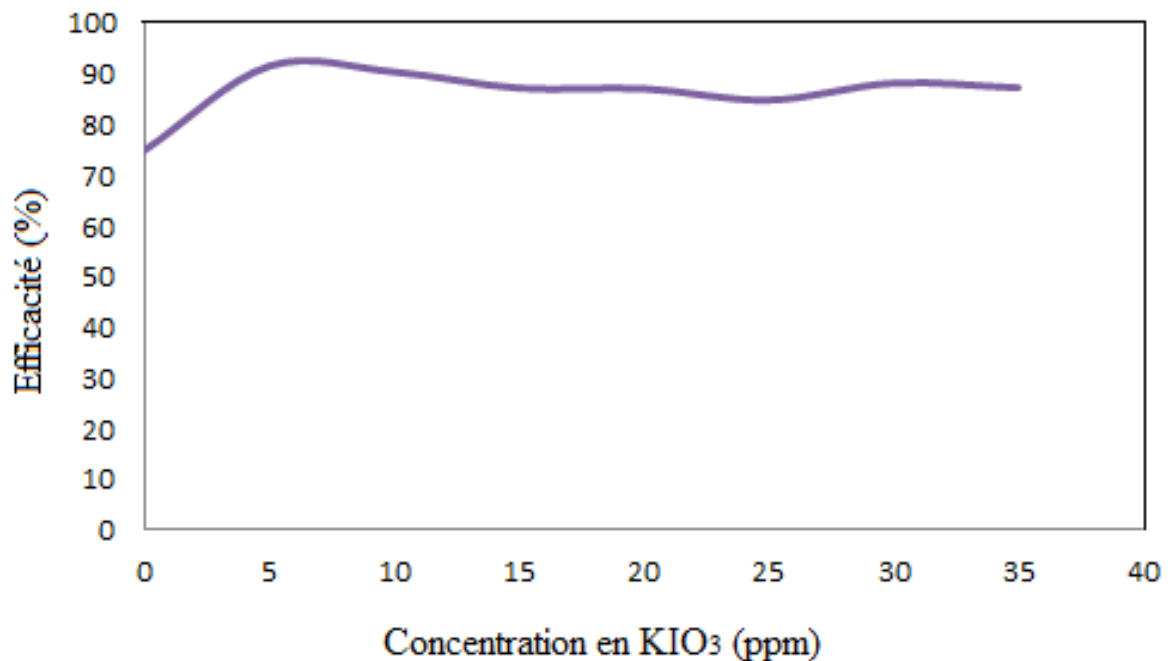


Figure II.54 : variation du taux d'inhibition en fonction de la concentration du l'iodate de potassium + 50 ppm de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

II.12 Conclusion :

Dans cette partie nous avons présenté la synthèse par la chimie douce et la description structurales des composés de tungstate de type : $M^I_2(WO_4)$ « tungstate d'argent : Ag_2WO_4 », $M^{II}(WO_4)$ « M : Pb, Cd, Ni et Co » et $M^{III}_2(WO_4)_3$ « M : Al » et l'étude de quelques propriétés de ces composés, en conséquence nous pouvons conclure que :

- les tungstates sont des matériaux stables thermiquement.
- Ces composés possèdent un large domaine de transparence.
- L'étude de l'inhibition à la corrosion de l'acier X60 par le tungstate de sodium bihydraté $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ montre que ce composé possède une bonne action inhibitrice jusqu'à 70 ppm.
- L'étude de l'effet synergétique de tungstate de sodium bihydraté avec l'iodate de potassium montre une efficacité inhibitrice de 91,46% .

Référence bibliographique :

- [1] PM .Skarstad, S. Geller; *J.Materials research bulletin*, n° 10; 791-800; **1975**.
- [2] Z.Zambonini ; *j.Cryst* ,58; 266; **1923**.
- [3] A.V.Chichagov ; V.V. Ilyukhin.; *primary Doklady Akademii Nauk SSSR* ; 166 ; **1966** .
- [4] L.Vegard ; A. Refsum ; '*Golden Book of Phase Transitions* ; 1-1123; **2002**.
- [5] H.Weitzel.; *Kristallchemie* ; 144; **1977**.
- [6] J.J .Boer; *primary 'Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982)* ; 1878- 1880; **1974**.
- [7] E.Zhecheva ; R.Stoyanova ; S.Ivanova ; V.Nikolov ; *solide state sciences.12* ;2010-2014; **2010**.
- [8] H.Zhou ; Y.Yiu ; M.C.Aronson ; S.S.Wong ; *J.solide state cemistry .181* ; 1539-1545; **2008**.
- [9] A. R. Patel et al ; *Journal of Crystal Growth* 23; 95-100; **1974**.
- [10] Souchay. Bull ; *j. Soc. Chim* ; vol n° 5; 9,289; **1942**.
- [11] Pak J-J Bahgat M ; M.K Paek; *J. Alloy Compd*; 477-357; **2009**.
- [12] B. Wyrouboff; *J.Soc. Min*; 15-63; **1892**.
- [13] Q. Song et X.Qiu ; *Materials Science Forum Vol. 689* ; 450-454; Jun **2011**.
- [14] B.V.Appa Rao; M.Venkateswara; S. Srinivasa and B. Sreedhar; *J. Chem Sci; Vol N° 122* ; 639-649; July **2010**.

Depuis quelques d'années un effort considérable a été porté sur la recherche de nouveaux matériaux présentant de bonnes stabilités thermique, mécanique, physico-chimique et de surface qui seront par la suite utilisés comme matrices hôtes pour certaines propriétés physiques telles que les propriétés optiques, catalytique, inhibitrices, magnétiques....et. Ainsi les chercheurs et les compagnies concernent leurs efforts au développement de ces matériaux. Les tungstates sont des bons exemples où les besoins de la recherche expérimentale dans l'ingénierie des matériaux ont lancé un défi par le développement de la synthèse des nouveaux matériaux.

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la synthèse et l'étude des propriétés structurales et physicochimiques de quelques composés métalliques à base du ligand tungstate WO_4^{2-} . Ces composés sont synthétisés par chimie douce et caractérisés par diffractions des rayons X sur poudre. L'étude de leur structure cristalline a été par la suite réalisée afin de corréliser leurs propriétés. L'étude des propriétés physicochimiques a été effectuée d'une part par infrarouge pour déterminer le domaine de transparence et d'autre part par potentiométrie afin d'étudier l'effet inhibitrice à la corrosion de l'acier X60.

Au cours de ce travail, trois variétés des composés de tungstates ont été synthétisées: $\text{M}^{\text{I}}_2(\text{WO}_4)$, $\text{M}^{\text{II}}(\text{WO}_4)$ et $\text{M}^{\text{III}}_2(\text{WO}_4)_3$.

Les résultats obtenus montrent que :

- Le composé Ag_2WO_4 se prépare, en solution aqueuse, par double décomposition de sels métallique. L'étude structurale montre une structure tridimensionnelle très compacte. Les différents polyèdres des cations $\text{Ag}(\text{I})$ forment des enchaînements qui se développent le long des axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .
- L'étude comparative entre deux composés tungstates, le premier *wolframite* CdWO_4 et le second *scheelite* PbWO_4 , montre qu'ils ne sont pas isostructuraux. La première structure est bidimensionnelle alors que la deuxième est tridimensionnelle. Le cation Cd^{2+} est en coordination de 6 alors que Pb^{2+} est en coordination de 8. La synthèse des composés CoWO_4 et NiWO_4 a conduit à la formation des phases amorphes, ce mode opératoire a été suivi par un traitement thermique afin d'obtenir des phases bien cristallisées. Le comportement thermique, des composés synthétisés, a conduit à la conclusion que ces deux composés CoWO_4 et NiWO_4 sont stables au-delà de 1200°C .
- Le tungstate d'aluminium : $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ a été synthétisé par voie humide sous forme d'une phase amorphe. Cette synthèse a été suivie par un traitement thermique, jusqu'à 600°C ,

afin d'obtenir une phase bien cristallisée. Le traitement a été suivi même au-delà de 600°C, le composé $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ a montré qu'il est stable jusqu'à 1200°C.

- Le suivi du comportement thermique du tungstate de plomb, par DSC, montre que le PbWO_4 est stable au delà de 500°C.
- L'utilisation de la spectroscopie Infra Rouge (FTIR) a confirmé que Les composés des tungstates possède un large domaine de transparence qui s'étend jusqu'à 13 μm . Comme conclusion, ces composés peuvent être considérés comme des bons candidats en vue de l'application dans le domaine de l'optique.
- l'inhibition à la corrosion de l'acier X60 par le tungstate de sodium $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ montre que ce composé possède une action inhibitrice moyenne de 86 % jusqu'à 70 ppm. Cette efficacité inhibitrice augmente, à 91,5%, par ajout de 5 ppm d'iodate de potassium.

En fin de ce travail, on recommande :

- Obtention de monocristaux des phases obtenues afin de prédéterminer leurs structures exactes, car les structures déjà publiées sont parfois contradictoires.
- Synthèse de nouveaux composés mono ou bimétalliques qui peuvent être dopés par des ions luminescents dans le but d'obtenir des matériaux bifonctionnels, qui pourraient être à la fois luminescents pour générer la source de lumière laser et non linéaires au second ordre afin de convertir la fréquence de l'émission initiale.

I. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX. Un faisceau incident de rayon X tombe sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées. Les raies intenses peuvent devenir diffusées et mal résolues avec l'augmentation du désordre structural. Les composés synthétisés peuvent comporter des défauts cristallins ou plusieurs phases et donner des diagrammes de diffraction bien ou mal résolus.

I.1. Condition de diffraction

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, ils interagissent avec le nuage électronique des atomes par diffusion élastique (Figure 3 (A)). Lorsque les rayons X frappent un solide ordonné, ils sont diffusés de façon cohérente (diffractés) par les plans hkl vérifiant les conditions de Bragg (Figure 3 (B)). Ces plans sont parallèles à la surface de l'échantillon. A chaque famille de plans (hkl) de distance inter-réticulaire d_{hkl} , correspond à un pic du diffractogramme donné par l'angle 2θ , θ étant le demi-angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (Figure 3 (C)). Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Les ondes diffusées interfèrent alors entre elles. Dans le cas d'un cristal, les atomes sont ordonnés, ils sont placés à des intervalles réguliers, les interférences peuvent alors être constructives dans certaines directions de l'espace (les amplitudes s'additionnent) et destructives dans d'autres (les amplitudes s'annulent). Les angles de déviation correspondant aux interférences constructives, sont donnés par la loi de Bragg [1].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \text{où}$$

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.

θ : angle de diffraction

n : Ordre de réflexion

d_{hkl} : distance interoculaire caractérisant une famille de plans repérés par les indices de Miller h, k, l.

Dans le cas d'une poudre, les orientations des grains sont aléatoires, toutes les orientations cristallines sont présentes. Pour une incidence donnée, quelques cristallites, pour lesquelles les conditions de Bragg sont respectées, vont diffracter les rayons X incidents (Figure 3 (D)). L'organisation de la matière cristalline peut être sondée : les symétries cristallines, les paramètres de maille, la taille des cristallites. Une analyse plus poussée peut permettre de décrire les micro-distorsions des matériaux cristallins voire même la position des atomes.

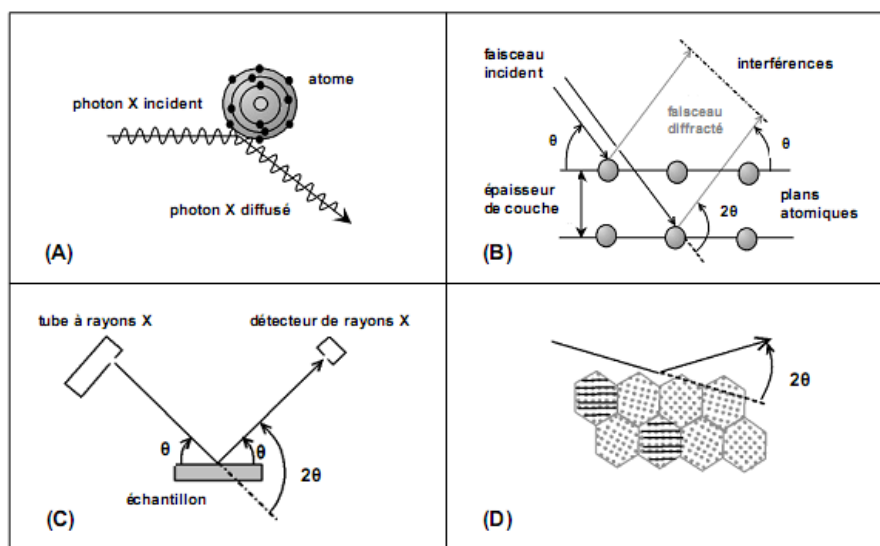


Figure (1) : (A) Diffusion des rayons X par un atome. (B) Principe de la diffraction des rayons X. (C). Diffractomètre Bragg-Brentano. (D) Grains diffractant dans une poudre [1].

I.2 L'appareillage

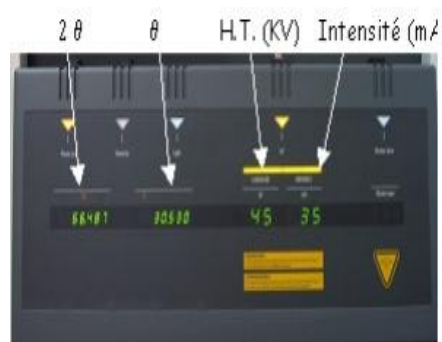
L'analyse radio cristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée avec le diffractomètre X'Pert PHILIPS de géométrie de Bragg de caractéristiques suivantes :

- ❖ le générateur de rayons X (40 kV, 40 mA).
- ❖ l'anticathode en cuivre.
- ❖ l'angle d'émergence du faisceau à la sortie du tube est de 10° .
- ❖ la radiation $K\alpha_1$ du cuivre monochromatique ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).
- ❖ l'échantillon est placé verticalement au centre de goniomètre.
- ❖ le diffractomètre est équipé d'un compteur qui tourne de 2θ quand l'échantillon tourne d'un angle θ , et la fente d'analyse a une ouverture 0.04° .

- ❖ le diffractomètre est relié à un micro-ordinateur piloté par le logiciel DIFFRACAT fourni par SIEMENS.



A



B



C



D

Figure (2) : (A) Diffractomètre X'Pert PHILIPS. (B) le générateur de rayons X. (C) le spectromètre de poudres. (D) l'informatique de commande.

II. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge ont été effectués sur un spectromètre α -Brucker dans le domaine $4\,000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ($2,5\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$) au Laboratoire de la chimie des polymères à l'université Es-senia, Oran (figure 2).



Figure (3) : Spectromètre α -Bruker.

II.1 Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés en utilisant la technique de réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection). Le principe est détaillé sur la figure 9.

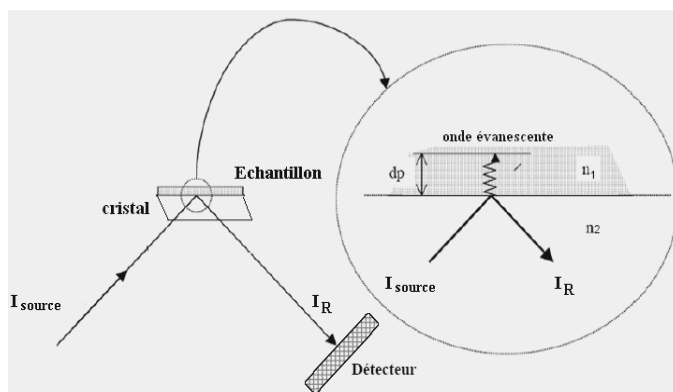


Figure (4) : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).

Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal de diamant transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon (n_1). En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité $I(\text{source})$ traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers le détecteur [2]. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée **évanescence**. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée. L'intensité de la lumière réfléchie **IR** est mesurée par un détecteur de réflexion.

III. Analyse calorimétrique (DSC)

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique servant à étudier les transitions thermiques d'un matériau (fusion, transition vitreuse, cristallisation,...).

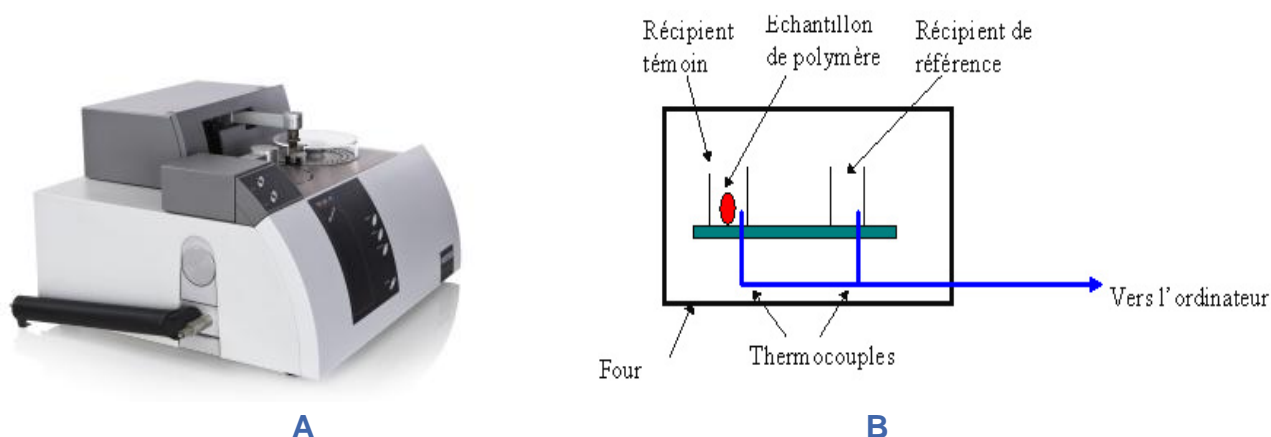


Figure (5) : (A) appareil NETZSCH DSC 204F1 (B) Principe de DSC.

La mesure consiste à déterminer la variation de flux de thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur : la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et d'en quantifier la chaleur. Ces mesures fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur les transformations physiques et chimiques entraînant des échanges de chaleur endothermiques ou exothermiques [3].

IV. Logiciels utilisés pour la description structurale

Une étude structurale par diffraction des rayons X sur poudre ou sur monocristal doit respecter les étapes suivantes:

- Choix du monocristal
- Détermination du système cristallin et affinement des paramètres de maille
- Détermination du groupe d'espace
- Mesure et traitement de l'intensité des réflexions $h k l$
- Détermination et affinement de la structure

IV.1 POUDRIX

POUDRIX est un programme de calcul de facteurs de structure et de simulation de diagramme de poudre pour rayons X (anticathode ou synchrotron) et Neutrons, fonctionnant sous Windows95 ou Windows NT. Il a été écrit en langage Pascal et développé sous le système Delphi2 [4]. Il permet de lire les données cristallographiques à partir de fichiers de type CIF (*.cif) en plus des fichiers d'entrée des programmes Poudrix (*.cry), ShelX (*.inp), Powder Cell (*.cel) et Lazy-Pulverix (*.lzy). Il permet de plus le calcul, à partir des données cristallographiques, d'un diagramme simulé et de le superposer à un diagramme observé.

Il permet de plus:

- d'Acquérir les données de façon conversationnelle.
- de Calculer le diagramme et le dessiner sur l'écran ou sur une imprimante. Pour les rayons X, cette version peut tenir compte des états d'ionisation des atomes ($3 < Z < 92$) et de la diffusion anormale pour des énergies comprises entre 4 et 40 Ev. En revanche pour les neutrons, elle ne prend pas en compte les isotopes.
- d'éditer ou imprimer les résultats. Imprimer le diagramme.
- de superposer au diagramme simulé, un diagramme observé.
- de Générer un fichier contenant le diagramme simulé (actuellement format Diffrac-AT).

IV.2 GRETEP

GRETEP est un logiciel interactif sous Windows, qui permet de dessiner les structures cristallographiques en représentant les atomes par des ellipsoïdes (facteurs de température anisotropiques), ou par des sphères (facteur isotropique). Il a été programmé en langage pascal, et développé sous le système Delphi3. L'utilisateur peut avoir les données en introduisant ou, en sortant, les fichiers ShelX, les fichiers PowderCell, les fichiers Lazy-

Pulverix, ainsi que fichiers des informations cristallographiques (CIF). Les données peuvent aussi être introduites par le clavier [5].

Il permet :

- D'éditer ou modifier le contenu des atomes de l'unité asymétrique, supprimer des atomes par bloc ou par des éléments.
- De sélectionner les différents codes de symétrie.

IV.3 DIAMOND

Diamond est une application MS *Windows* pour l'exploration et le dessin de structures cristallines. Il intègre une multitude de fonctions, qui permettent de surmonter le travail avec les données de structure cristalline - dans la recherche et l'éducation ainsi que des publications et des présentations [6].

Diamond ne pas seulement faire de beaux dessins de structures moléculaires et cristallines comme la plupart de ses programmes de compétition ne. Il offre un ensemble complet de fonctions qui vous permettent de facilement modéliser une partie arbitraire d'une structure cristalline à partir d'un ensemble de base de paramètres structuraux (cellule, groupe d'espace, des positions atomiques). Avec sa capacité de données élevé, sa large gamme de fonctions commençant par la production de molécules atteignant jusqu'à la construction de complexes inorganiques et non cadres structuraux, *Diamond* est un outil complet pour les chimistes à la fois moléculaires et solides ainsi que pour les scientifiques de surface et le matériel.

Le *Multiple Document Interface* (MDI) permet "simultanée" la manipulation de structures multiples. Comme une application state-of-the-art *Windows*, il utilise orientées objet menus, barres d'outils et sensibles au contexte locaux popup-menus. Un panneau d'édition peut être ouvert juste au-dessous de la structure de photo pour voir une fiche de données du composé ou d'une table avec des paramètres atomiques, des atomes d'créés, polyèdres, les distances et les angles, etc .

V. Méthodes électrochimique

Cette méthode utilise le phénomène de polarisation électrochimique pour déterminer un courant de corrosion. Les courbes de polarisation sont obtenues soit par la méthode potentiostatique ou par la méthode intensiostatique [7]. Ces deux méthodes nécessitent

l'utilisation d'un montage comprenant trois électrodes: une électrode de travail (métallique), une électrode de référence (calomel saturé "ECS platine). (Figure 6)

La méthode potentiostatique consiste à appliquer un potentiel variable à l'électrode métallique par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité de courant qui circule entre l'électrode métallique et l'électrode auxiliaire. Avec la méthode intensiostatique, c'est le courant qui est imposé et la variation potentiel de l'échantillon est mesuré pour chaque valeur de courant correspondant. Ainsi, chacune des réactions anodique et cathodique est représentée par une courbe de polarisation $i = f(E)$. Ces courbes traduisent les mécanismes de polarisation qui gouvernent ces réactions [7].

V.1 Les mesures électrochimiques

Le dispositif expérimental utilisé l'ensemble Potentiostat / Galvanostat de marque TACUSSEL de type PGP 201 relié à un micro-ordinateur (P-IV) associé au logiciel Voltmaster 1 qui permet l'acquisition des données. Figure (6).

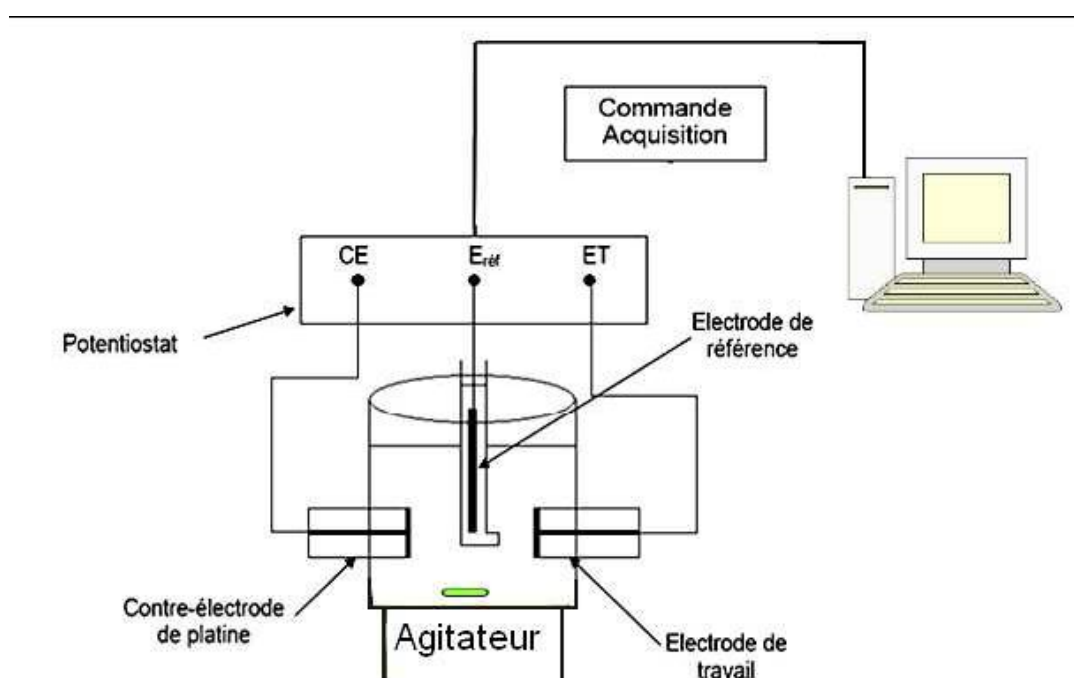


Figure (6) : Dispositif utilisé pour les mesures de courbes de polarisation.

Le tracé des courbes de polarisation nécessite pour la connaissance du potentiel libre. Différents essais et après une immersion de l'échantillon pendant un temps fixe de cette durée est suffisante variation de potentiel libre est alors inférieure à 1mV/min.

Le logiciel **volamaster1** fournit une interface commode pour faire des domaines de Tafel, calculant des pentes de Tafel et des taux de corrosion. Le choix de l'étiquette d'analyse de pente de Tafel dans la section d'analyse des résultats de la fenêtre de présentation des données dans un domaine automatique de Tafel. Les utilisateurs peuvent également indiquer le poids équivalent, la densité du matériau d'électrode et la valence comme représenté [7].

V.2 Courbe de Tafel :

Les domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les **domaines de Tafel** anodique et cathodique figure 15.

Si la surtension est grande et positive :

Elle traduit les variations de la densité de courant anodique J_a en fonction de la surtension positive appliquée à l'électrode. On l'appelle **branche anodique** des courbes de Tafel pour un système Ox /Red étudié [7].

la surtension est grande et négative :

Elle traduit les variations de la densité de courant cathodique $|J_c|$ en fonction de la surtension négative appliquée à l'électrode. On l'appelle **branche cathodique** des courbes de Tafel pour un système Ox /Red étudié [7].

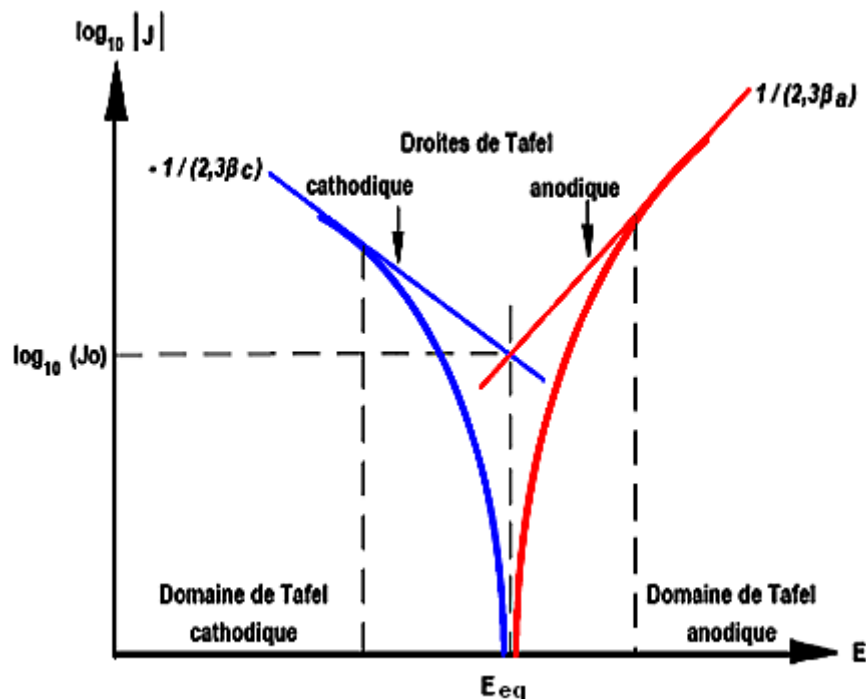


Figure (7) : Courbe $\log_{10} |j| = f(E)$ et droites de Tafel.

Références Bibliographiques

- [1] Klug, H.P. & Alexander, L.E.; *Ed John Wiley & sons*; New York; **1974**.
- [2] S. Mukamel; *Annual Review of Physics and Chemistry*, vol. 51; p. 691; **2000**.
- [3] R.BOUAZIZ, A-P.ROLLET; *L'analyse thermique : tome 2* ; Editions GAUTHIER-VILLARS; **1972**.
- [4] POUDRIX: J. Laugier, B. Bochu; LMGP Grenoble- France; **2000**.
- [5] GRETEP: J. Laugier, B. Bochu; LMGP Grenoble- France; **2003**.
- [6] K. Brandenburg; Diamond version 21c; *Crystal and Molecular Structure Visualization*; **1999**.
- [7] D. Landolt, *corrosion et chimie de surface des métaux. Presses polytechniques et Universitaires de Romandes* ; lausanne ; **1993**.

Résumé :

Les matériaux susceptibles de couvrir les besoins pour les applications scientifiques et industrielles doivent posséder non seulement des bonnes propriétés physicochimiques mais aussi de bonnes stabilités chimique, mécanique et thermique. Ainsi les matériaux à base de tungstates, sont caractérisés généralement par : des performances physico-chimiques élevées, des très bonnes stabilités surtout thermiques, des indices de réfraction importants, de très bon pouvoir d'inhibition à la corrosion et un large domaine de transparence dans l'infrarouge. Ce travail porte essentiellement sur la synthèse des composés métalliques à base du ligand asymétrique WO_4^{2-} . La description de leur structure cristalline a été par la suite réalisée. Trois variétés de composés ont été synthétisées : M_2WO_4 (M=Ag), MWO_4 de type scheelite et wolframite (M=Pb, Cd, Ni et Co) et $M_2(WO_4)_3$ (M=Al). Ces composés sont stables thermiquement et possèdent un large domaine de transparence dans l'infrarouge qui peut atteindre jusqu'à $13\mu m$, ces deux propriétés peuvent les sélectionner comme bons candidats en vue de les appliquer dans le domaine de l'optique. L'étude de la corrosion de l'acier X60 a montré que l'utilisation du tungstate de sodium bihydraté $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ pur ou combiné avec l'iodate de potassium KIO_3 comme inhibiteurs donne de bon résultat.

Mots clés : tungstates métalliques/ structure/ diffraction X sur poudre / inhibition à la corrosion.

ملخص:

إن المواد التي تطبق في العديد من فروع العلم والصناعة حالياً، غالباً ما تتميز بعدة خصائص فيزيائية وكيميائية جيدة. في عملنا هذا ركزنا على مركبات التنغستات المعدنية التي تتصف بالكثير من هذه الخصائص على غرار استقرارها فيزيائياً و حرارياً، ومعامل امتصاصها للأشعة السينية و تحت حمراء الجيد. فقد عملنا على تحضير بعض المركبات ذات الأساس WO_4^{2-} باستعمال الكيمياء اللينة و من ثم دراسة تركيبها البلوري بعد تصنيفها إلى ثلاثة أنواع : النوع الأول « $M^{II}(WO_4)$; (M : Pb, Cd, Ni, Co) » النوع الثاني « $M^{I}_2(WO_4)$; (M : Ag) » النوع الثالث « $M^{III}_2(WO_4)_3$; (M : Al) ». وقمنا بدراسة عدة خصائص منها : الاستقرار الحراري باستعمال تقنية DSC، مجال الشفافية هذه المركبات باستعمال تقنية الأشعة تحت الحمراء IR و استعمالها كمثبطات لتآكل معدن الحديد الصلب X60 وحدها أو بتحفيظها بإضافة ايودات البوتاسيوم. إن هذه المركبات هي مستقرة حرارياً و تملك مجال واسع للشفافية الأشعة تحت الحمراء التي يمكن أن تصل إلى $13\mu m$ ، و هذا يثبت أن هذه المركبات تعتبر مرشحاً جيداً للاستعمال في مجال البصريات. و قد أظهرت دراسة التآكل للحديد الصلب X60 أن استخدام تنغستات الصوديوم $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ وحده أو جنباً إلى جنب مع ايودات البوتاسيوم KIO_3 كمثبطات يعطي نتائج جيدة و محفزة لاستعمال التنغستات في مجال تثبيط التآكل.

كلمات مميزة : تنغستات المعادن / التنغستات الأحادية / دراسة بنيوية / خصائص تنغستات / تثبيط التآكل .

Abstract :

A material capable for applications in many branches of science and industry must not only have good physicochemical properties but also good chemical stabilities, mechanical and thermal. The tungstates, are generally characterized by: A performance physicochemical stability, high values of the thermal stability, the large refractive indices and absorption coefficients of X-rays and wide area IR transparency. This work focuses on the synthesis of compounds of metal-based asymmetric ligand WO_4^{2-} . The description of their crystal structure was subsequently performed. Three varieties of compounds were synthesized: M_2WO_4 (M = Ag), MWO_4 scheelite and wolframite type (M = Pb, Cd, Ni and Co) and $M_2(WO_4)_3$ (M = Al). These compounds are thermally stable and have a wide field of transparency in the infrared which can reach up to $13\mu m$, these two properties can be selected as good candidates for implementation in the field of optics. The study of corrosion of steel X60 showed that the use of sodium tungstate hydrate $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ pure or combined with potassium iodate KIO_3 as inhibitors gives good results.

Keywords: monotungstates / structures / X-ray diffraction powder / properties of tungstates.