

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 :

Achoura MAHFOUDI

Thème

Structure et propriétés de nouveaux matériaux à base de ligand asymétrique

Devant le jury composé de :

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

2015

Laboratoire de Physico Chimie des Matériaux à l'université de Laghouat

Liste des figures

<i>Figures</i>	<i>Titres</i>	<i>Page</i>
I.1	Structure cristalline : a) scheelite, b) wolframite [15].	5
I.2	Spectre DRX de poudres de certains tungstates métalliques bivalents [14].	6
I.3	Photographie de nanocristaux de SrWO_4 [5].	6
I.4	Diffractogrammes des poudres SrWO_4 traités thermiquement à : a) 600; b) 800; c) 900 et d) 1000 °C pendant 2h. JCPDS (85-0587).	7
I.5	Image de CaWO_4 à température 120°C à différent temps de réaction : a) 5min, b) 10 min et c) 15min et d) agrandissement typique [18].	8
I.6	Diagrammes de poudre de CaWO_4 à température 120°C à différent temps de réaction : a) 15min, b) 10 min ; et c) 5min [18].	8
I.7	Structure de PbWO_4 raspite et scheelite [19].	10
I.8	Courbe ATD-ATG du composé PbWO_4 [20].	10
I.9	Spectres FTIR de PbWO_4 [20].	11
I.10	Structure scheelite de AWO_4 ; a) selon l'axe c (001) et b) selon l'axe a (100). (A : Sr, Ca, Pb et Ba) [22].	11
I.11	Comparaison des spectres de Raman des poudres CaWO_4 , SrWO_4 et BaWO_4 [16].	12
I.12	Structure de ZnWO_4 selon l'axe a (100) [20].	13
I.13	Structure wolframite selon l'axe a (100) ; a) AWO_4 (A = Mn, Co, Ni, Cd, Cu, et Mg) [12] ; b) CdWO_4 [24].	13
I.14	Représentation schématique de la coordination du cation B^{3+} avec l'anion O^{2-} dans le composé $\text{AB}(\text{WO}_4)_2$ [26].	14
I.15	Structures des polytungstates [28].	15
I.16	Schéma de la synthèse de molybdate de praséodyme.	17
I.17	Cristaux de molybdate de praséodyme.	17
I.18	Organigramme des techniques utilisées pour la synthèse des tungstates.	18
I.19	Mode de synthèse de $\alpha\text{-PbWO}_4$ et $\beta\text{-PbWO}_4$.	20
I.20	Environnement de Plomb dans la structure scheelite [39].	21
I.21	La structure cristalline de tungstate de fer suivant l'axe c.	23

I.22	Maille élémentaire de MnWO_4 et $\text{Sc}_{0.67}\text{WO}_4$.	24
I.23	Réaction de Kindler.	27
I.24	Rendement obtenu de 1-morpholino-2-phenylethanethione en fonction du % massique du catalyseur.	28
I.25	Efficacité de l'inhibition de la corrosion de la formulation de l'inhibiteur en fonction de concentration de tungstate.	29
I.26	Efficacité d'inhibition de molybdate et DE tungstate DE SODIUM contre la corrosion de l'acier dans 0,2 M HCl à différents températures.	30
I.27	Oxydation d'éthanol à 473K en présence de $\text{Mo}_{0.61}\text{V}_{0.31}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_x/\text{TiO}_2$ comme catalyseur [68].	33
I.28	(O) Taux d'acide acétique et (●) conversion d'éthanol en fonction de temps.	33
II.1	Diffractogrammes de poudre des deux phases amorphe $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$.	37
II.2	Profil thermique utilisé pour les composés $\text{M}_2(\text{WO}_4)_3$ avec M= (Cr et Fe).	37
II.3	Diffractogrammes de poudre des deux phases cristallines du composé $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ synthétisé par les deux méthodes.	38
II.4	Diffractogrammes de poudre de $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ à différents températures.	39
II.5	Diffractogrammes de poudre des deux phases cristallines du composé $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ synthétisé par les deux méthodes.	40
II.6	Diffractogrammes de poudre de $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ à différents températures.	41
II.7	Profil de température suivi lors de la synthèse hydrothermale.	42
II.8	Comparaison des diffractogrammes des deux composés $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ obtenus par voie hydrothermale et par chimie douce traité à 600°C.	43
II.9	Sphère de coordination de l'atome de chrome Cr2.	46
II.10	Environnement de l'atome de chrome avec les six anions tungstates.	47
II.11	Environnement de chrome montrant les chromes voisins les plus proches.	47
II.12	Cycles Cr-O-W-O-Cr avec différentes conformations.	48
II.13	Environnement du tungstène.	48

II.14	Structure de $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ suivant les plans : A(100) ; B(010) et C(001).	50
II.15	Diffractogrammes de poudre des solutions solides $\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$	53
II.16	Diffractogrammes de poudre des solutions solides $\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$ avec zoom des domaines angulaires	54
II.17	Résultats d'affinement de la maille du : a) : $\text{Cr}_{0.33}\text{Fe}_{1.66}(\text{WO}_4)_3$ et b): $\text{Cr}_{0.28}\text{Fe}_{1.72}(\text{WO}_4)_3$.	55
II.18	Evolution des paramètres a , b , c et β en fonction de la teneur en Fe^{3+} des composés $\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$).	57
II.19	Spectre infrarouge des composés $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$.	58
II.20	Evolution du TTG(%) en fonction du temps pour les deux séries de catalyseurs.	60
II.21	Evolution du TT _{acétaldéhyde} (%) en fonction du temps pour les deux séries de catalyseurs.	61
II.22	Evolution du TT _{acide acétique} (%) en fonction du temps pour les deux séries de catalyseurs.	62
II.23	Evolution de la sélectivité Si (%) de production d'acétaldéhyde en fonction du temps pour les deux catalyseurs	63
II.24	Evolution de la sélectivité Si (%) de production d'acide acétique en fonction du temps pour les deux catalyseurs	63

Liste des tableaux

Table s	Titres	Page
I.1	Types et caractérisations des tungstates.	16
I.2	Paramètres de maille pour les deux phases de tungstates de plomb.	21
I.3	Paramètres de maille de tungstates de fer et de cobalt telle que déterminée par différents auteurs (structure monoclinique, groupe d'espace $P2_1/a$).	22
I.4	Données cristallographiques d'études précédentes portant sur les tungstates métalliques.	25
I.5	Effet des différents catalyseurs acides sur la formation de 1-morpholino-2-phenylethanethione.	28
I.6	Nouveaux tungstates comme matériaux lasers.	31
I.7	Oxydation de l'éthanol en acide acétique sur oxyde métallique [79].	32
II.1	Données cristallographiques des composés $M_2(WO_4)_3$ (M : Fe, Cr).	43
II.2	Coordonnées atomiques des composés $Cr_2(WO_4)_3$ et $Fe_2(WO_4)_3$ [82]	44
II.3	Distances interatomiques pour $Cr_2(WO_4)_3$.	45
II.4	Valeurs des angles pour $Cr_2(WO_4)_3$.	45
II.5	Différentes formulations utilisées pour les composés $Cr_{2(1-x)}Fe_{2x}(WO_4)_3$.	52
II.6	Paramètres de mailles affinés des solutions solides $Cr_{2(1-x)}Fe_{2x}(WO_4)_3$.	56
II.7	Evolution du TTG(%) au cours du temps pour les deux séries de catalyseur.	60
II.8	Evolution du TTi (%) en fonction du temps pour les deux catalyseurs.	61
II.9	Evolution de la sélectivité Si (%) en fonction du temps pour les deux catalyseurs.	62

Introduction générale	1
------------------------------	----------

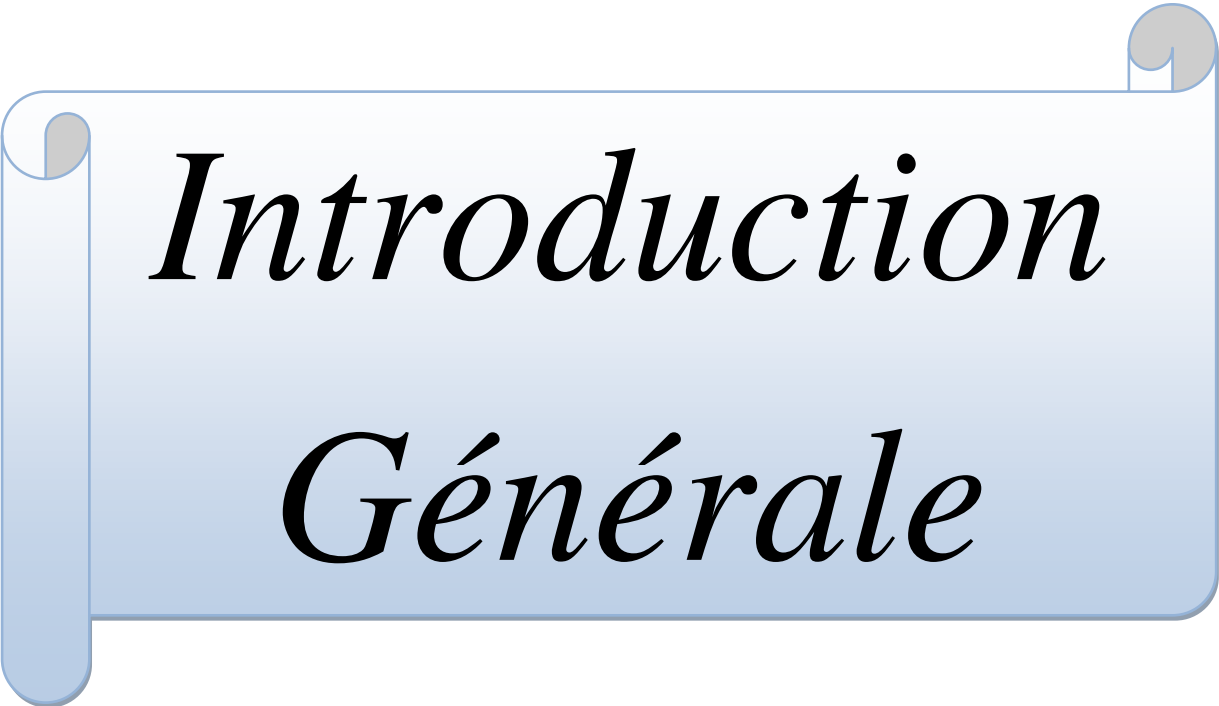
Chapitre I : mise au point bibliographie

I.1. Introduction.....	4
I.2. Chimie des tungstates.....	4
I.2.1. Historique.....	4
I.2.2 Familles des tungstates.....	5
I.2.2.1 Monotungstates	5
I.2.2.1.1 Tungstates du type <i>scheelite</i> et <i>wolframite</i>	5
I.2.2.2 Paratungstates.....	14
I.2.2.3 Métatungstates.....	14
I.2.3 Différentes méthodes de synthèse des tungstates.....	17
I.3 Travaux réalisés sur les tungstates	19
I.4 Propriétés physiques des composés tungstates.....	26
I.4.1 Domaine de la catalyse	26
I.4.1.1 Introduction	26
I.4.1.2 Exemples de tungstate comme catalyseur.....	27
I.4.2 Domaine de la corrosion	29
I.4.3 Domaine de l'optique	31
I.5 Oxydation des alcools	31
I.5.1 Oxydation de l'éthanol.....	31

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des tungstates

II.1. Introduction.....	35
II.2 Synthèses des tungstates de type $M^{III}_2(WO_4)_3$ (M=Cr, Fe).....	35
II.2.1 Synthèse en solution aqueuse.....	35
II.2.1.1 Tungstate de chrome $Cr_2(WO_4)_3$	35
II.2.1.2 Tungstate de fer $Fe_2(WO_4)_3$	36
II.2.2 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre.....	36
II.2.2.1 Cas du tungstate de chrome $Cr_2(WO_4)_3$	38
II.2.2.2 Cas du tungstate de fer $Fe_2(WO_4)_3$	39
II.2.3 Synthèse hydrothermale.....	41

II.2.3.1 Introduction.....	41
II.2.3.2 Protocole de synthèse.....	41
II.2.3.3 Diffractogrammes des produits obtenus.....	42
II .3 Etude structurale des composés type $M_2(WO_4)_3$ (M=Cr ; Fe).....	43
II .3 .1 Enregistrement des données cristallines.....	43
II.3.2. Environnement du chrome dans la structure de $Cr_2(WO_4)_3$	45
II.3.3 Environnement du tungstène.....	48
II.3.4 Description cristalline du composé $Cr_2(WO_4)_3$	49
II.3 Synthèse et caractérisation de la solution solide $Cr_{2(1-x)}Fe_{2x}(WO_4)_3$	50
II.3.1 Introduction.....	50
II.3.2 Synthèse de la solution solide $Cr_{2(1-x)}Fe_{2x}(WO_4)_3$	51
II.3.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre.....	52
II.3.3 Affinement des paramètres de maille.....	54
II.4 Propriétés des tungstates métalliques.....	58
II.4.1 Fenêtre de transparence : Spectroscopie infrarouge.....	58
II.4.2 Test catalytique.....	59
Conclusion générale et perspectives.....	65
Références bibliographiques	67
Annexe	72



Introduction Générale

Les matériaux ont, de tout temps, défini le niveau de développement de notre civilisation. Les premiers pas de l'humanité ont été marqués par l'âge de la pierre, du bronze et de fer. Aujourd'hui, ils jouent un rôle déterminant et critique dans toutes les mutations technologiques. Le progrès technique est en grande partie tributaire de la mise au point de nouveaux matériaux aux performances améliorées.

Au cours des dernières années, avec l'avance de la science et de la technologie dans l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique, la synthèse de matériaux à l'échelle nanométrique ayant des propriétés uniques est de plus en plus importante pour l'étude de la variation de propriétés des matériaux de la taille et de la morphologie [1].

La recherche de nouveaux matériaux à structure ouverte a motivé de nombreux travaux [2, 3]. Un examen bibliographique révèle que la cristallographie des composés à base des tungstates, molybdates a été amplement étudiée pour leurs propriétés catalytiques, pour l'inhibition de la corrosion et également pour l'optique non linéaires (ONL) [4-11].

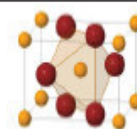
La science des matériaux est l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique, la microstructure et les propriétés des matériaux (la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique et la microstructure).

Il est évident que toutes les propriétés des matériaux solides dépendent de leur structure cristalline. Cette dernière est liée par la technique de synthèse. Pour cette raison, plusieurs voies de synthèse sont utilisées au laboratoire, soit des procédés à température élevée (synthèse à l'état solide, traitement thermochimique de verre et de gel), soit à basse température (Co-précipitation, synthèse hydrothermale).

On trouve certaines structures très simples comme la structure type NaCl, CsCl et les pérovskites. D'autres structures compliquées comme les pyrochlores et les multicouches.

Les oxydes mixtes type multicouche ont été étudiés comme électrode pour le dégagement et la réduction de l'oxygène.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à la synthèse de quelques phases du système $M^{III}_2(WO_4)_3$ par deux méthodes **Chimie douce** et la méthode **Hydrothermale**



puis la caractérisation par la **DRX**, étude structurale. Enfin nous essayons de faire quelques tests sur la catalyse de nos composés.

Notre mémoire comprend deux grands chapitres :

Chapitre I : présente une mise au point bibliographique relative aux tungstates métalliques, chimie des tungstates, méthodes de synthèse des phases, ainsi qu'une partie sur les travaux réalisés sur les tungstates.

Chapitre II : synthèses, caractérisations et propriétés des tungstates.

L'ensemble de ce travail est finalisé par une conclusion générale.





CHAPITRE I

I.1. Introduction.....	4
I.2. Chimie des tungstates.....	4
I.2.1. Historique.....	4
I.2.2 Familles des tungstates.....	5
I.2.2.1 Monotungstates	5
I.2.2.1.1 Tungstates du type <i>scheelite</i> et <i>wolframite</i>	5
I.2.2.2 Paratungstates.....	14
I.2.2.3 Métatungstates.....	14
I.2.3 Différentes méthodes de synthèse des tungstates.....	17
I.3 Travaux réalisés sur les tungstates	19
I.4 Propriétés physiques des composés tungstates.....	26
I.4.1 Domaine de la catalyse	26
I.4.1.1 Introduction	26
I.4.1.2 Exemples de tungstate comme catalyseur.....	27
I.4.2 Domaine de la corrosion	29
I.4.3 Domaine de l'optique	31
I.5 Oxydation des alcools	31
I.5.1 Oxydation de l'éthanol.....	31



I.1. Introduction

Les tungstates ont de différentes applications d'importance technologique grâce à leurs multiples caractéristiques telles que les valeurs élevées de la stabilité thermique, l'indice de réfraction, les coefficients d'absorption des rayons X, la photoluminescence et une large gamme de transmission. A titre d'exemple, BaWO_4 et NaWO_4 sont considérés comme des cristaux promoteurs dans la détection de la radiation Cherenkov et Raman respectivement. Une investigation est menée pour l'usage des nanocristaux comme des photocatalyseurs et conducteurs ioniques.

Ces composés sont essentiellement formés par l'assemblage de petits ligands WO_4^{2-} , et peuvent être préparés par différentes méthodes : en solution, hydrothermale, sol gel.....etc [12].

I.2. Chimie des tungstates

I.2.1. Historique

Les tungstates ont été découverts en même temps que le tungstène, par Schéele en 1781 et étudié successivement par les frères d'Elhuyart et par Berzelius.

Le sel de tungstate de potasse est styptique et caustique, difficilement cristallisable, fusible à une température qui n'est pas très élevée, déliquescent, très soluble dans l'eau. Les acides, à la température ordinaire précipitent de sa dissolution un bi-tungstate qui rougit le tournesol, et se dissout dans 20 fois son poids d'eau bouillante. Ce bi-tungstate est blanc ; il devient jaune sous l'influence des acides qui l'on produit, lorsque la température est élevée.

Le tungstate de soude est acre, caustique, solubles dans quatre parties d'eau à la température ordinaire, et dans deux parties d'eau bouillante, il cristallise en larmes hexaèdres.

Le bitungstate de soude se prépare aussi comme celui de potasse et possède des propriétés analogues. Il peut encore être obtenu en fondant le tungstate neutre avec une quantité convenable d'acide tungstique. Il possède une propriété remarquable ; c'est d'être décomposé par l'hydrogène, au degré de la chaleur rouge, et converti, du moins en partie, en une poudre cristalline presque aussi brillante que l'or, et qui est formée de soude et d'oxyde de tungstène.



I.2.2 Familles des tungstates

I.2.2.1 Monotungstates

Ils se trouvent en solution à l'état d'ions simples $(\text{WO}_4)^{2-}$, 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 d'un pH de 8. L'addition d'un acide minéral fort produit une condensation, à toute concentration en donnant un anion complexe hexatungstique, pentavalent [13].

I.2.2.1.1 Tungstates du type *scheelite* et *wolframite*

Les principaux minerais naturels du tungstène sont formés par des minéraux scheelite : CaWO_4 , de wolframite : FeWO_4 et MnWO_4 . Selon la taille des cations tungstates, il peut se cristalliser sous forme de structure scheelite ou wolframite.

On parle de structure scheelite lorsque le tungstène est en coordination tétraédrique avec de grands cations bivalents comme Ca, Ba, Pb et Sr la structure wolframite se forme en cas de tungstène en coordination octaédrique avec de petits cations bivalents (Fe, Mn, Co, Ni, Mg, Zn) [14].

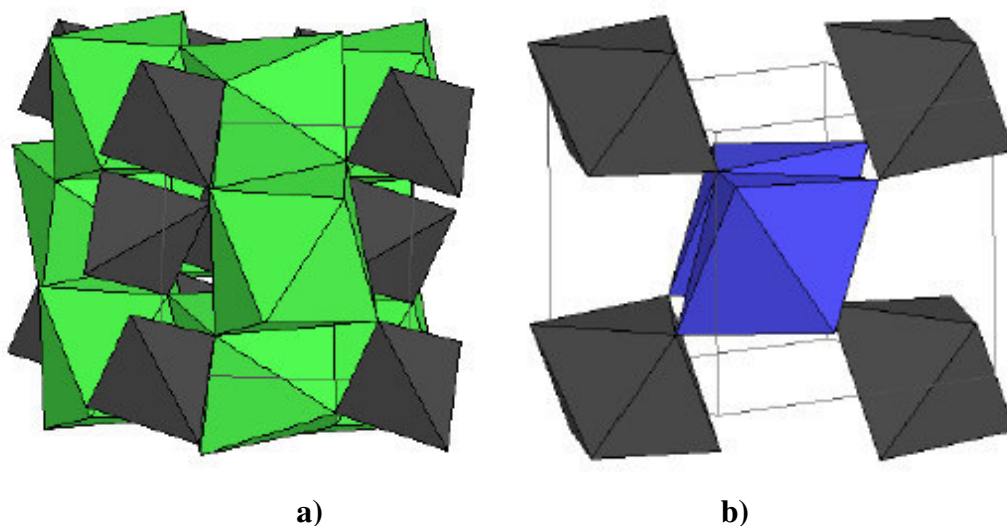
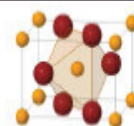


Fig. I.1. Structure cristalline : a) scheelite, b) wolframite [15].



Les diffractogrammes DRX de certains monotungstates sont montrés dans la Fig.I.2.

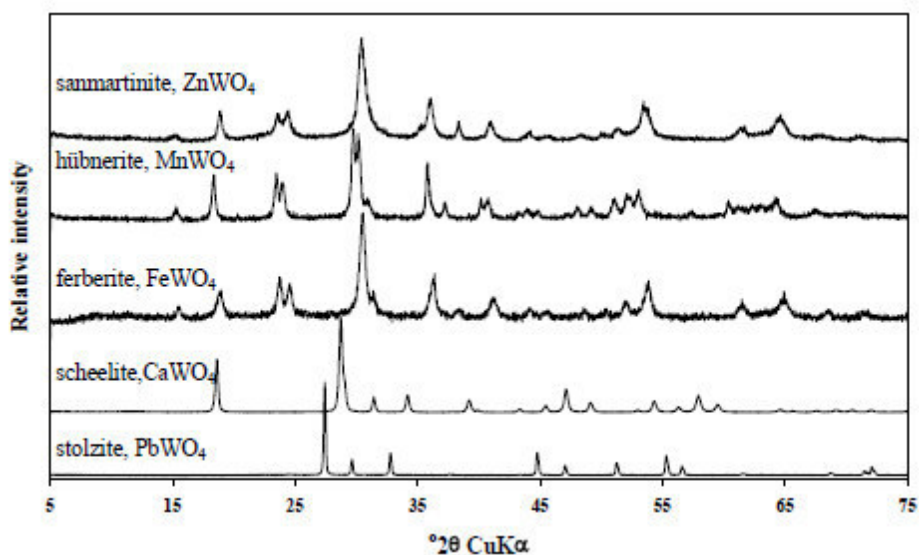


Fig.I.2. Spectre DRX de poudres de certains tungstates métalliques bivalents [14].

- **Tungstate de strontium SrWO_4 « type *scheelite* »**

C'est encore un tungstate du groupe *scheelite* ; sa formation 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, blanc [12].

Le monotungstate de strontium est cristallisé par fusion d'un mélange de $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SrCl}_2 + \text{NaCl}$. Les paramètres de sa maille, quadratique, sont : $a = 5,405 \text{ \AA}$, $c = 11,90 \text{ \AA}$, $c/a = 2,202 \text{ \AA}$.

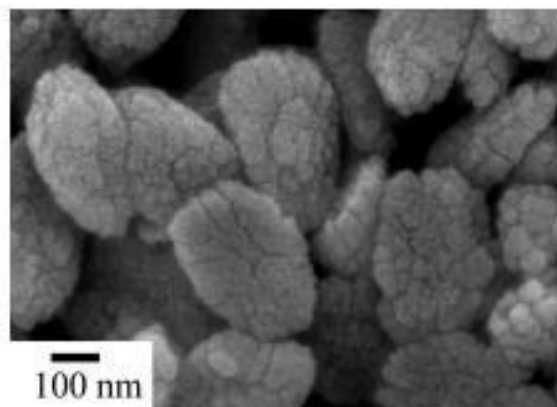
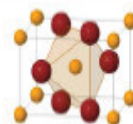


Fig.I.3. Photographie de nanocristaux de SrWO_4 [16].



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

Les poudres de SrWO_4 traitées thermiquement pendant 2 h sont identifiées à l'aide de DRX et montrées sur la fig. I.4. A 600 °C, ces poudres ne sont pas bien cristallisées. Au-dessus de 800 °C, elles pourraient être identifiées comme SrWO_4 , et aucunes phases supplémentaires n'ont pas été détectés [17].

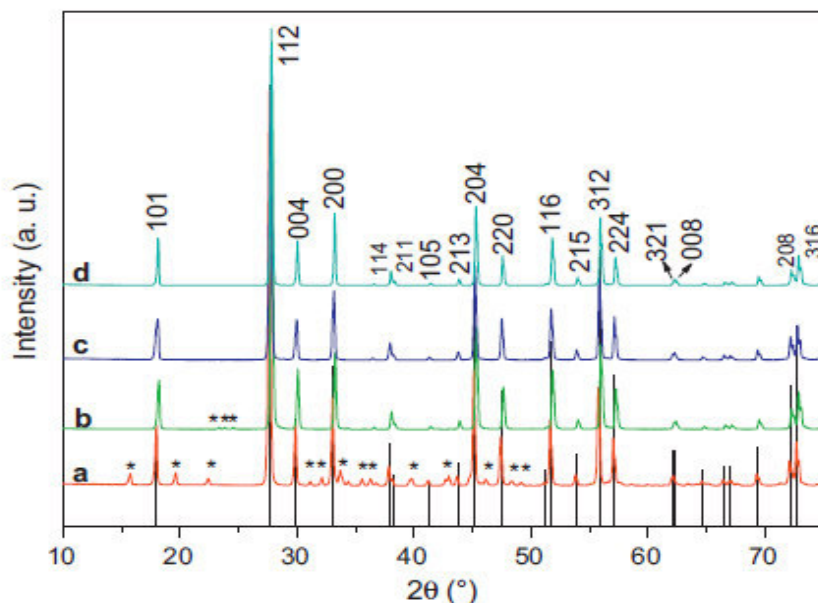
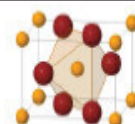


Fig.I.4. Diffractogrammes des poudres SrWO_4 traités thermiquement à : a) 600; b) 800; c) 900 et d) 1000 °C pendant 2h. JCPDS (85-0587).

• 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 chlorhydrique de chlorure de calcium (Schulten) [12]. Le monotungstate de calcium amorphe précipité, fondu avec du chlorure de calcium, ou chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique devient bien cristallisé.



Le CaWO_4 est peu soluble dans l'eau ; la solubilité diminue quand la température croît : 0,0064 à 15°C ; 0,0032 à 50°C et 0,0012g/l à 100°C [12]. La figure I.5 représente une imagerie de poudre de CaWO_4 à différents temps de réaction.

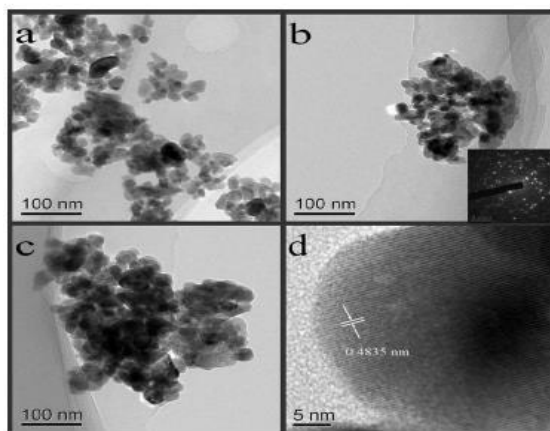


Fig.I.5. Image de CaWO_4 à température 120°C à différent temps de réaction : a) 5min, b) 10 min et c) 15min et d) agrandissement typique [18].

Les diffractogrammes de poudre de ces produits sont présentés dans la Fig. I.6.

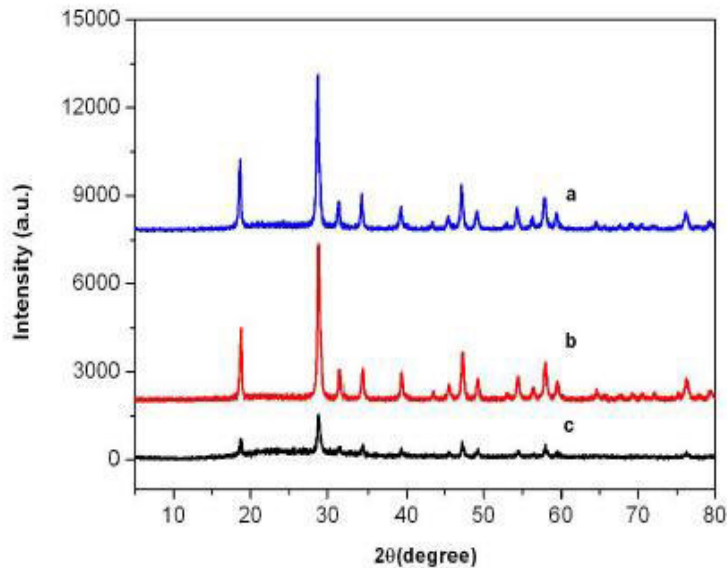
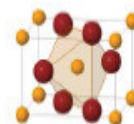


Fig.I.6. Diffractogrammes de poudre de CaWO_4 à température 120°C à différent temps de réaction : a) 15min, b) 10 min ; et c) 5min [18].



Le tungstate de calcium cristallise dans le système quadratique type scheelite. Quatre atomes d'oxygène sont régulièrement répartis autour d'un atome de tungstène. Ces tétraèdres WO_4 et les ions Ca forment le réseau cristallin. La maille élémentaire, $a = 5,24 \text{ \AA}$, $c = 11,38 \text{ \AA}$, contient quatre molécules. Les propriétés optiques de la scheelite n'indiquent aucune modification structurale par variation thermique.

- **Tungstate de plomb PbWO_4**

D'après Zambonini [12], 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 :

$a = 5,0706 \text{ \AA}$; $b = 10,8528 \text{ \AA}$ et $c = 5,0812 \text{ \AA}$.

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.

PbWO_4 a deux différents polymorphes possibles, la structure monoclinique de raspite groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$, et stolzite tétragonale ou une structure de scheelite avec le groupe spatial I41/a . Il est connu que la phase raspite est une forme métastable et minoritaire sous conditions normale. Avec l'augmentation de la pression, la structure tétragonale de scheelite se transforme en une structure fergusonite monoclinique à 9 GPa, et plus tard à la phase isostructurale monoclinique à 15 GPa. La transformation du raspite en scheelite a été identifiée à 538° C .

Les atomes W dans la structure scheelite sont dans les sites tétraédriques et isolés les uns des autres tandis que pour la structure raspite les atomes W sont plus convergents (serrés) le long de l'axe b et deux atomes W partagent deux ions O pour former une chaîne de ponts octaédriques.



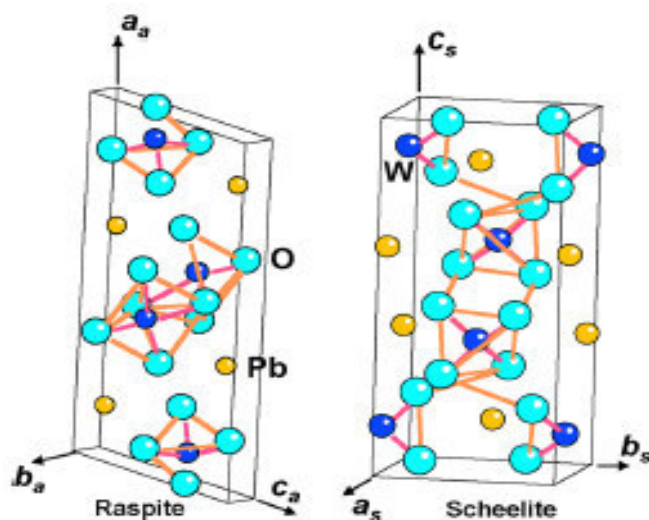


Fig.I.7. Structure de PbWO_4 raspite et scheelite [19].

Les propriétés thermiques de PbWO_4 ont été étudiées à partir des courbes ATG-ATD présentées sur la Fig.I.8. Avec l'augmentation de la température, le poids reste constant dans la courbe ATG, la structure de PbWO_4 est conservée jusqu'à la température 900°C . Dans la courbe ATD, aucun pic n'a été enregistré, ce qui s'explique par l'absence d'une transition de phase et le composé est thermiquement stable [20].

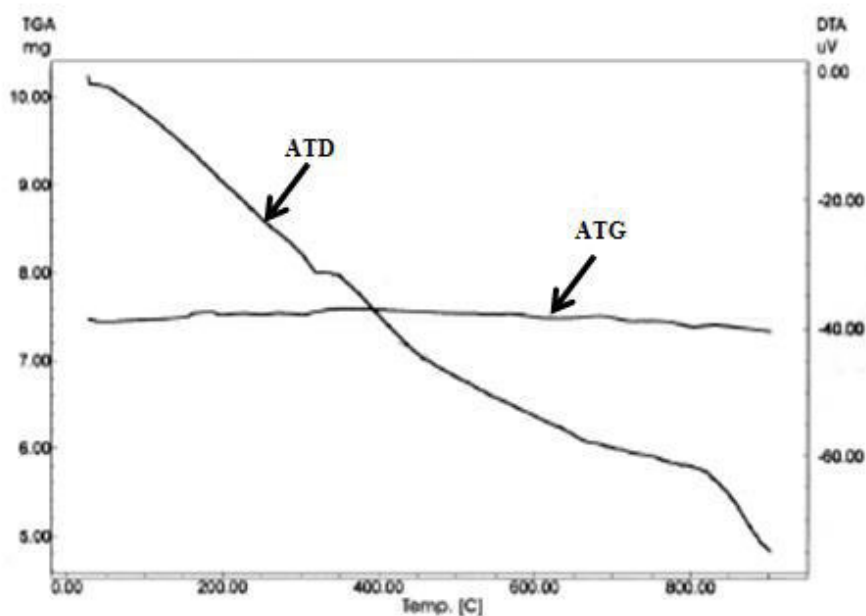
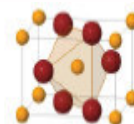


Fig.I.8. Courbe ATD-ATG du composé PbWO_4 [20].



Le PbWO_4 a été également analysé à l'aide de la spectroscopie infra rouge FTIR [21]. Leur spectre est illustré dans la Fig.I.9. Il montre des bandes faibles observées à $3353,61\text{cm}^{-1}$ et à $1630,87\text{cm}^{-1}$ sont dus aux vibrations de molécules d'eau adsorbées sur l'échantillon et une bande à $777,05\text{ cm}^{-1}$ de la vibration de la liaison W-O dans les polyèdres WO_4^{2-} .

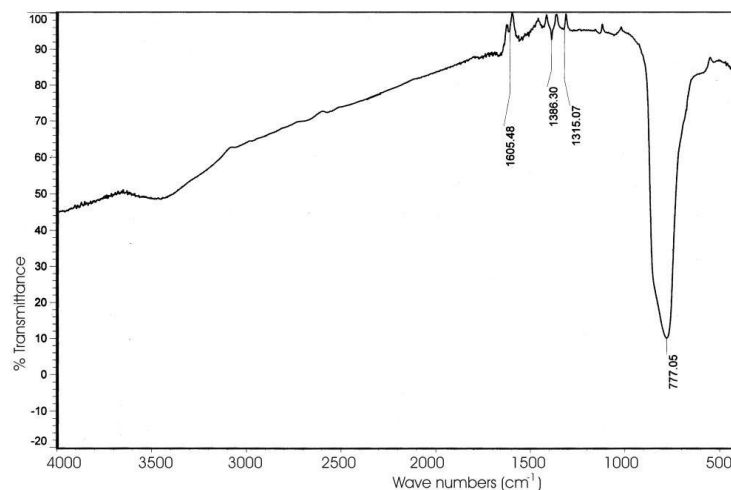


Fig.I.9. Spectres FTIR de PbWO_4 [20].

En conclusion sur les composés tungstates type scheelite, la Fig. I.10 montre une vue tridimensionnelle sur ces composés.

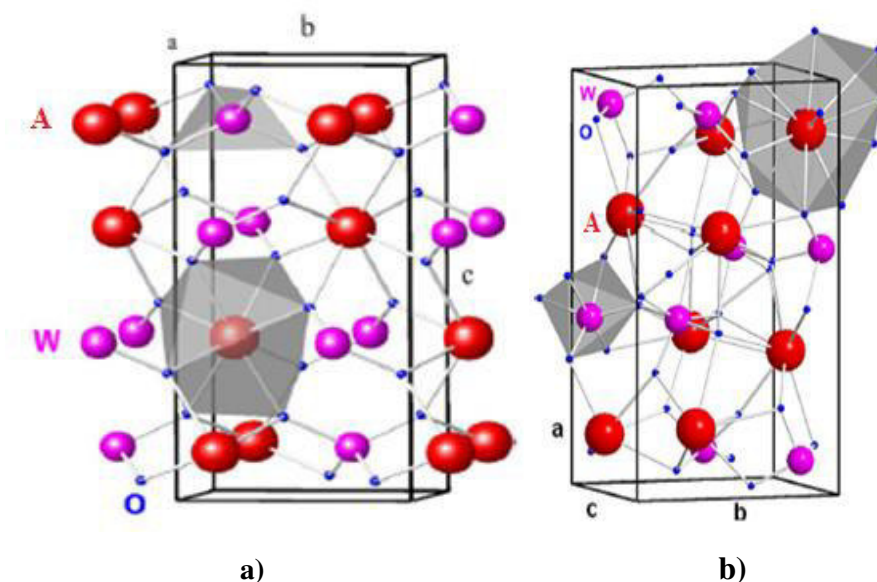
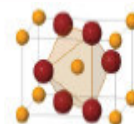


Fig.I.10. Structure scheelite de AWO_4 ;a) selon l'axe c (001) et b) selon l'axe a (100).

(A : Sr, Ca, Pb et Ba) [22].



Les diffractogrammes de ces composés scheelite montrent qu'ils sont isostructuraux.

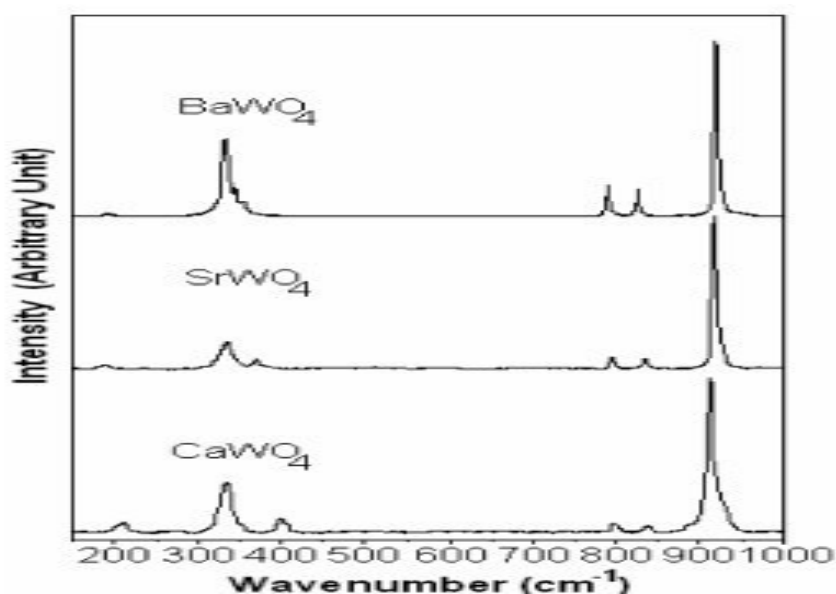
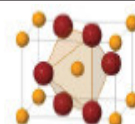


Fig.I.11. Comparaison des spectres de Raman des poudres CaWO_4 , SrWO_4 et BaWO_4 [16].

- **Tungstate de zinc ZnWO_4 « type wolframite » :**

On l'obtient comme suit : dissolution de l'anhydride WO_3 très pur dans l'ammoniaque diluée, dont l'excès est ensuite éliminé ; on procède à la neutralisation de la solution par l'acide acétique ; on précipite à ébullition par le chlorure ou nitrate de zinc en acidifiant légèrement par l'acide acétique. Le précipité obtenu est lavé à l'eau chaude, puis décanté plusieurs fois, séché et calciné [12].

C'est un sel blanc, stable jusqu'à 1000°C , monoclinique, groupe d'espace $\text{P}21/\text{c}$, avec les paramètres de maille suivants: $a = 4,680 \text{ \AA}$; $b = 5,712 \text{ \AA}$; $c = 4,933 \text{ \AA}$ et $\beta = 90.3^\circ$) [20].



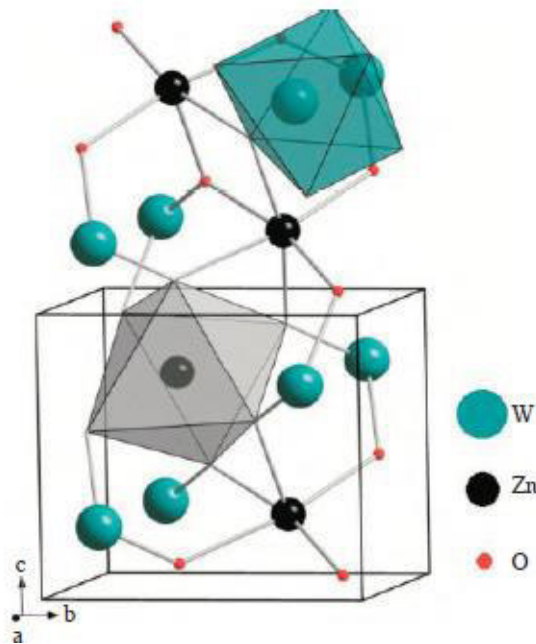


Fig.I.12. Structure de ZnWO_4 selon l'axe a (100) [20].

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 Fig.I.13 représente une description cristalline générale de certains composés tungstates métalliques type wolframite.

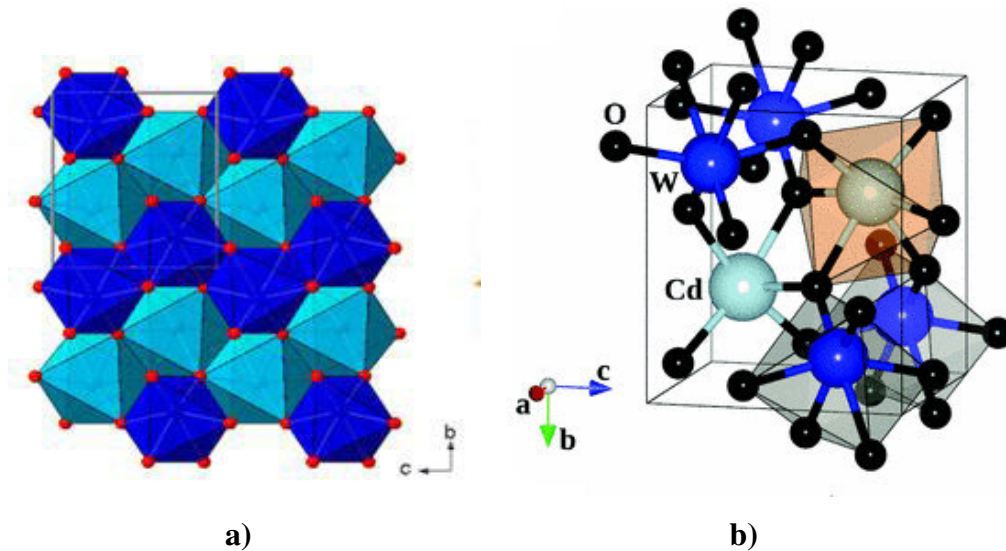
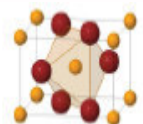


Fig.I.13. Structure wolframite selon l'axe a (100) ; a) AWO_4 (A = Mn, Co, Ni, Cd, Cu, et Mg) [23] ; b) CdWO_4 [24].



- **Tungstates bimétalliques « type scheelite »**

Les monocristaux de ditungstate de dysprosium et sodium $\text{NaDy}(\text{WO}_4)_2$ sont obtenus par réaction à haute température en réagissant Dy_2O_3 , Na_2CO_3 et WO_3 avec un rapport molaire Na: Dy: W = 8:1:10. Le mélange réactionnel est chauffé à une température de 773 K pendant 8 heures pour assurer l'homogénéité et la réactivité [25].

La structure cristalline des composés bimétalliques $\text{AB}(\text{WO}_4)_2$ est représentée sur la Fig.I.14.

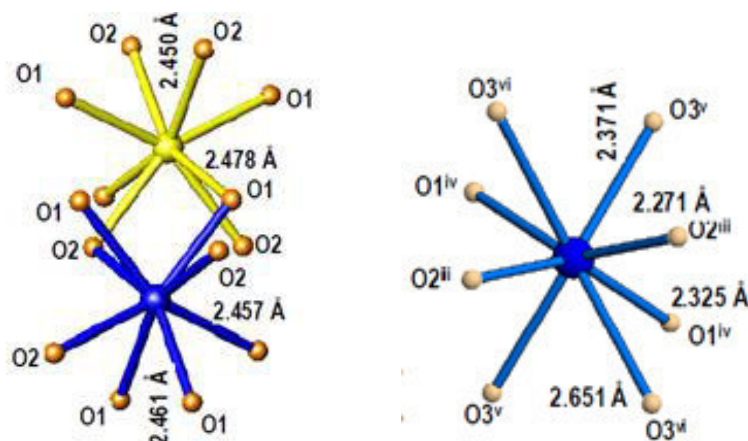


Fig.I.14. Représentation schématique de la coordination du cation B^{3+} avec l'anion O^{2-} dans le composé $\text{AB}(\text{WO}_4)_2$ [26].

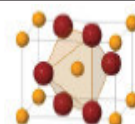
Les composés $\text{AB}(\text{WO}_4)_2$ sont isostructuraux. La coordinence du cation B^{3+} est toujours de 8. Le cation A est monovalent.

I.2.2.2 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 [12].

I.2.2.3 Métatungstates

Dans ces sels, le rapport $\text{WO}_3/\text{M}_2\text{O}$ a la valeur de 4, au lieu 2,4 pour les paratungstates. On en connaît deux espèces : les *métatungstates vrais* et les



pseudométatungstates. Ces deux sortes de sels diffèrent par la solubilité [27] : les « vrais » sont très solubles dans l'eau, ceux de sodium, potassium, baryum notamment ; « les pseudos » ou (ψ) sont au contraire peu solubles.

Les métatungstates « vrais » cristallisent facilement par refroidissement suffisant de leurs solutions aqueuses. Ils donnent des gommages ou des solutions sirupeuses à chaud. Le sel le plus courant est celui de sodium, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 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 mercuriels sont remarquables par leur très faible solubilité, ce qui les différencie des tungstates normaux correspondants, et permet un dosage sélectif par gravimétrie [12].

La figure suivante représente les structures des différents polytungstates.

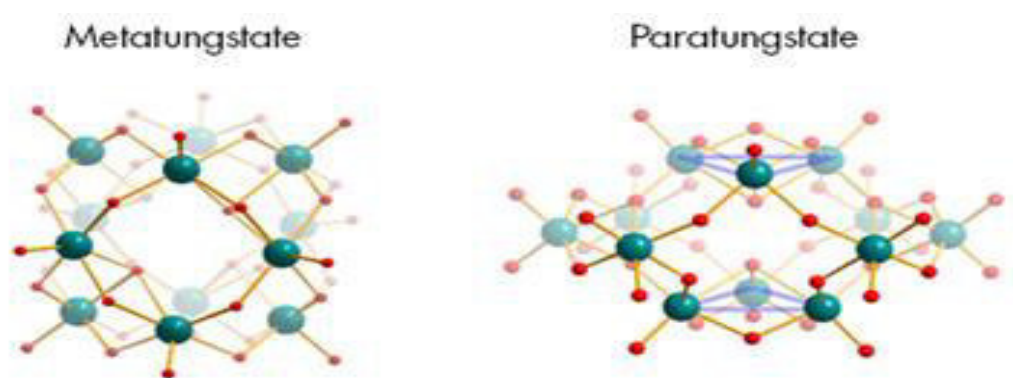


Fig.I.15. Structures des polytungstates [28].

Tous les groupes de tungstène contiennent 12 centres métalliques de tungstène pontés par des atomes d'oxygène [28].

Le tableau **I.1** résume tous les types des tungstates selon leur classement.

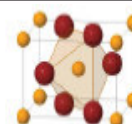
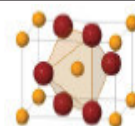


Tableau I.1. Types et caractérisations des tungstates.

Type de tungstates	Caractérisation	Exemples
Monotungstates <i>scheelite</i> <i>wolframite</i>	*se trouvent en solution à l'état d'ions WO_4^{2-} * la structure dépend du métal. ils sont <i>quadratiques</i> pour les grands rayons cationiques et <i>monocliniques</i> pour les petits. * L'anion monotungstatique n'est stable en solution aqueuse qu'au-dessus de $\text{pH}=8$	* <i>scheelite</i> CaWO_4 : SrWO_4, BaWO_4, PbWO_4 * <i>wolframite</i> FeWO_4 : MnWO_4, ZnWO_4, CoWO_4, MgWO_4.
Paratungstates	* Ce sont des isopolytungstates. * 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.	*Para tungstates de sodium : $5\text{Na}_2\text{O}$, 12WO_3, $28\text{H}_2\text{O}$. *Para tungstates de potassium : $5\text{K}_2\text{O}$, 12WO_3, $11\text{H}_2\text{O}$.
Métatungstates <i>les métatungstates vrais</i> <i>les pseudo(ψ) métatungstates</i>	* les vrais sont très solubles dans l'eau; les pseudos ou (ψ) sont au contraire, peu solubles. * leurs propriétés les ont classés à côté des hétéropolytungstates, comme isopolytungstates.	* ψ métatungstates de potassium : $\text{K}_3[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ * métatungstates de sodium : $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



I.2.3 Différentes méthodes de synthèse des tungstates

Plusieurs méthodes de préparation sont présentées dans la littérature, qui conduisent à différentes structures obtenues en fonction des paramètres de synthèse (quantité d'acide, température, temps, nature du solvant, réactifs...). Parmi les plus utilisées : la synthèse hydrothermale, le procédé sol-gel, la réaction à l'état solide et la synthèse en solution aqueuse. Il existe une autre variété de méthodes utilisées ces dernières années pour produire les molybdates, telles que la technique de Czochralski [29], le processus mécano-chimique [30], la synthèse solvothermale [31], et la synthèse par micro-ondes.

Beaucoup de molybdate cités auparavant ont été préparés par voie solide. Sanjay Pandita et collaborateurs [32], ont pu cultiver en utilisant une méthode de croissance de gel colloïdal des cristaux de molybdate de praséodyme (Fig.I.16).

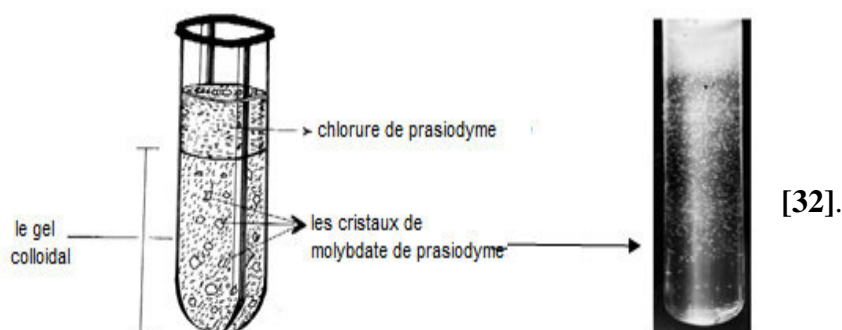
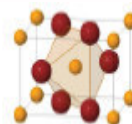


Fig.I.16. Schéma de la synthèse de molybdate de praséodyme.

Le molybdate de praséodyme est obtenu sous forme de cristaux bien définis avec multi faces (Fig.I.17). Il cristallise dans le système triclinique avec les paramètres de maille $a=7.391 \text{ \AA}$, $b=7.510 \text{ \AA}$, $c=11.817 \text{ \AA}$, $\alpha = 88.72^\circ$, $\beta = 96.76^\circ$ et $\gamma = 95.05^\circ$ avec groupe d'espace $P-1$. Ce composé est connu pour ses propriétés piézoélectriques, ferroélectrique, fluorescente et laser.



Fig.I.17. Cristaux de molybdate de praséodyme.



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

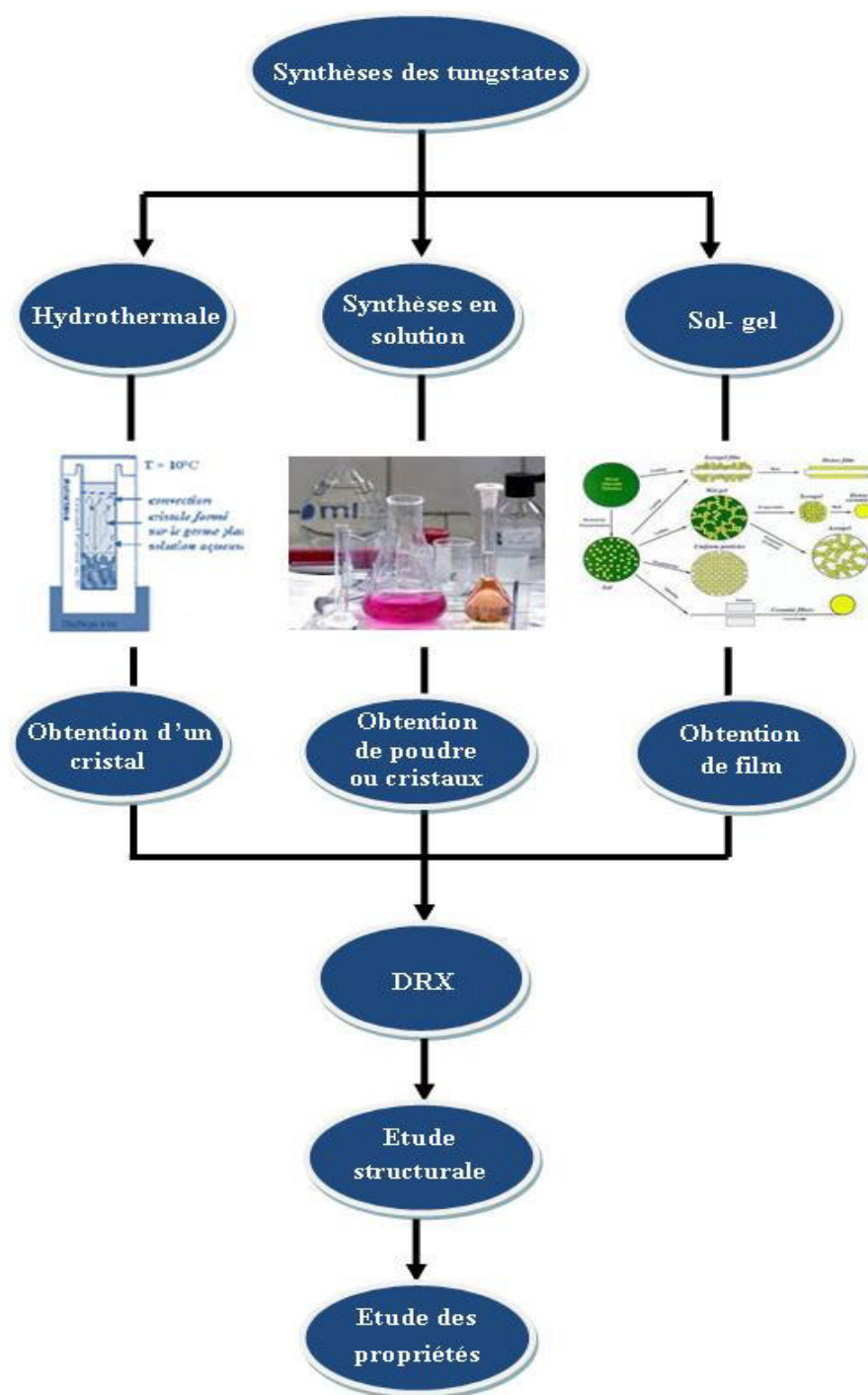


Fig.I.18. Organigramme des techniques utilisées pour la synthèse des tungstates.



I.3 Travaux réalisés sur les tungstates

Dans cette partie, nous évoquerons quelques travaux effectués sur les composés tungstates. Cette recherche bibliographique mettra l'accent sur la synthèse, la caractérisation structurale et les propriétés de certains composés.

Les tungstates ont fait l'objet de recherche par un nombre important de chercheurs au vingtième siècle, en 1959 Pascal et col. Ont publié les résultats de leurs travaux sur la synthèse des composés tungstates ; leurs propriétés physico-chimiques et les études structurales de ces composés [12]. Nous citerons quelques exemples ci-dessous

Le tungstate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ a été synthétisé pour la première fois en 1974 par J. P. DOUMERC et collaborateurs [33]. Sa synthèse se réalise 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 subi 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 $\beta = 92,29^\circ$ [33].

L'étude cristallographique menée sur un second monocristal a révélée 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 $\beta = 134,5^\circ$ [34].

En 2004, L.Macalik et N.V.Sidorov [35] sont arrivés à déterminer la structure de $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ par rayons X à basse température, dans une 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 [35].

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 [35]

Les études effectuées montrent que Le tungstate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ appartient au groupe des composés de formule $\text{A}_2(\text{BO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Sc}$, en $\text{B} = \text{Mo}, \text{W}$), 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, les tungstates de cette famille ont été utilisés dans les électrolytes des piles à combustible, le gaz capteurs [36], les matériaux de laser [37], de l'optoélectronique [38], et comme support de catalyseurs [35].

T. George et Col. ont synthétisé deux types de tungstate de plomb α - PbWO_4 « *scheelite* » et β - PbWO_4 « *wolframite* », en suivant deux méthodes. α - PbWO_4 est obtenue par chimie douce, dans une solution aqueuse de tungstate de sodium bihydraté avec le nitrate de plomb. Dans ce cas α - PbWO_4 est formé par précipitation. Contrairement, le β - PbWO_4 a été synthétisé dans une solution de polyéthylène glycol (PEG) avec les mêmes réactifs et la même température [39].

La synthèse de ces deux phases est résumée dans la Fig.I.19.

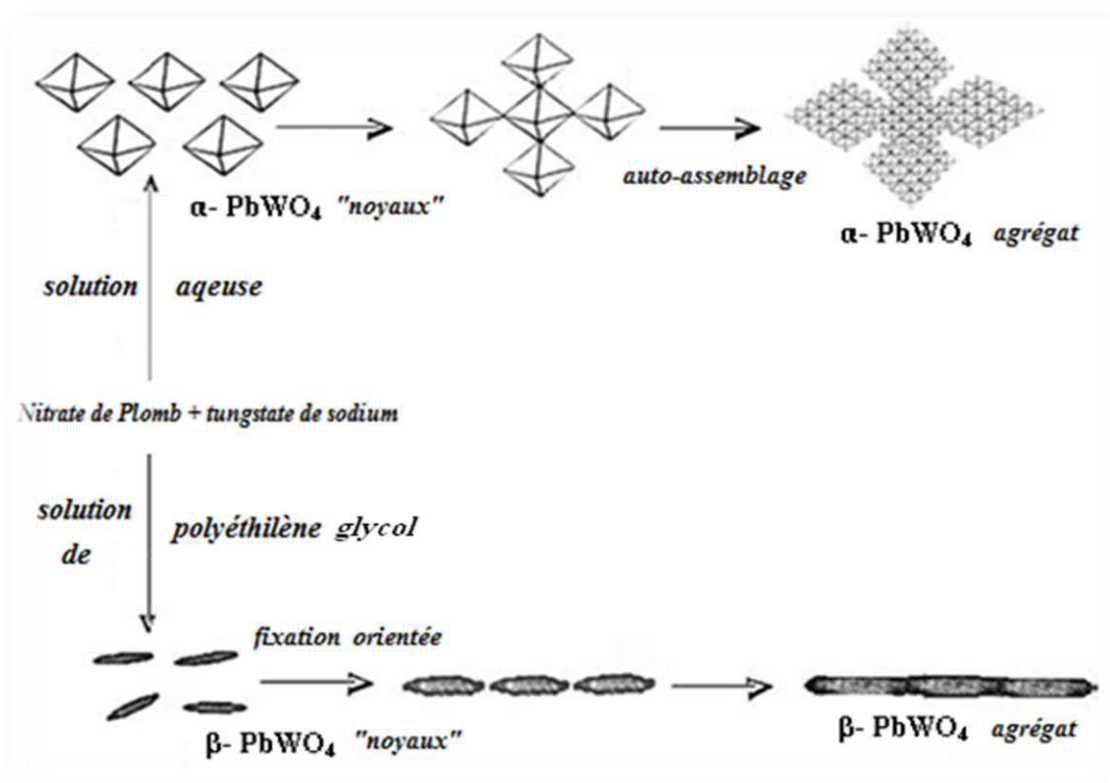
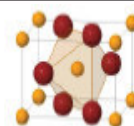


Fig.I.19. mode de synthèse de α - PbWO_4 et β - PbWO_4 .

α - PbWO_4 cristallise dans le système tétragonale sous groupe d'espace $I4_1/a$ et β - PbWO_4 dans le système monoclinique avec groupe d'espace $P2_1/a$.



Le tableau I.2 montre les structures de ces deux polymorphes.

Tableau I.2. Paramètres de maille pour les deux phases de tungstates de plomb.

Composé	Paramètres de maille				Réf
	a (Å)	b (Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	
α -PbWO ₄	5,4680	5,4680	12,0593	/	[39]
β -PbWO ₄	12,141	6,8274	7,2483	89,69	[39]

Pour la forme *scheelite* (α -PbWO₄), l'environnement du cation Pb^{2+} est en 8. Les ions W^{6+} occupent des sites tétraédriques réguliers ; les tétraèdres étant isolés les uns des autres (Fig.I.20).

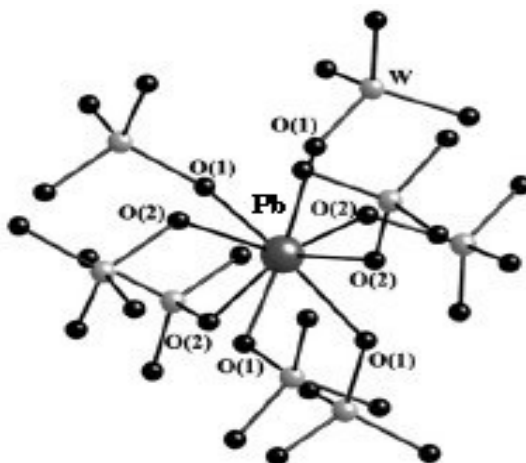
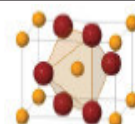


Fig.I.20. environnement de Plomb dans la structure scheelite [39].

Deux autres composés tungstates des métaux de transition; tungstates de fer FeWO_4 et de cobalt CoWO_4 ont été synthétisés et caractérisés [40]. Ces deux composés ont été préparés par voie hydrothermale en utilisant comme réactifs les tungstates de sodium bihydraté $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, l'ammonium ferreux sulfate $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 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 : $a = 4,753 \text{ \AA}$, $b = 5,720 \text{ \AA}$, $c = 4,968 \text{ \AA}$, $\beta = 90,1^\circ$ [41].

Pour les CoWO_4 : $a = 4,670 \text{ \AA}$, $b = 5,687 \text{ \AA}$, $c = 4,951 \text{ \AA}$, $\beta = 90,0^\circ$ [42].

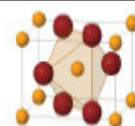
Ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus par d'autres chercheurs [43-47], comme l'indique le tableau suivant :

Tableau I.3. 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)	$\beta(^\circ)$	
FeWO_4	4.753	5.720	4.968	90.1	[41]
FeWO_4	4.7289	5.707	4.9630	90.091	[45]
FeWO_4	4.753	5.720	4.968	90.8	[47]
CoWO_4	4.670	5.687	4.951	90.0	[42]
CoWO_4	4.667	5.681	4.947	90.0	[43]
CoWO_4	4.666	5.680	4.948	90.0	[44]
CoWO_4	4.9478	5.6827	4.6694	90.0	[46]

Dans la structure de FeWO_4 et CoWO_4 les tungstates se présentent sous deux formules par maille ($Z = 2$), chaque atome du métal est entouré de six atomes d'oxygène: les ions métalliques sont alignées le long de l'axe c [40].

La Fig. I.21 illustre la structure cristalline de FeWO_4 :



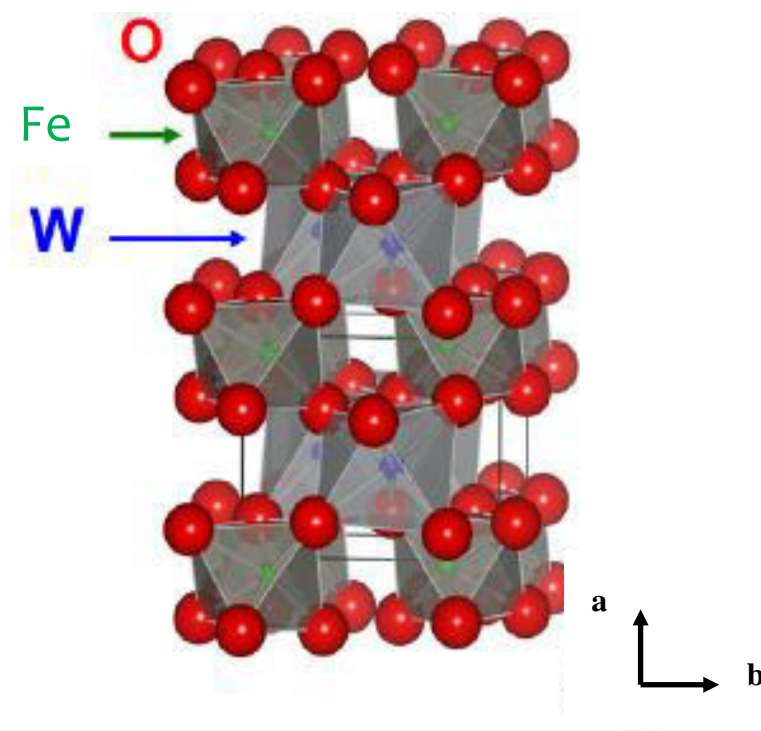


Fig.I.21. La structure cristalline de tungstate de fer suivant l'axe c.

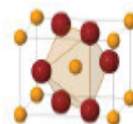
Tamas Varga et col. [48] ont appliqué différents modes de synthèse afin d'obtenir le tungstate de scandium $\text{Sc}_{0.67}\text{WO}_4$, ils sont arrivés à le synthétiser à très haute pression.

Le tungstate de scandium est le premier composé étudié qui cristallise sous forme de 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 $\text{Sc}_{0.67}\text{WO}_4$: $a = 4,8028$ $b = 5,7580$ $c = 4,9861$ $\beta = 91,177$ [48]

Pour MnWO_4 : $a = 4,830$ $b = 5,7603$ $c = 4,994$ $\beta = 91,14$ [49]

Les propriétés électriques, magnétiques et la modification des structures électroniques d'une gamme des tungstates métalliques de type AWO_4 *scheelites* et *wolframites* ont été l'axe d'une étude faite par Tamas Varga et Col. et aussi la comparaison entre deux tungstates, le MnWO_4 et le $\text{Sc}_{0.67}\text{WO}_4$ [48].



La figure suivante montre la structure monoclinique de MnWO_4 et $\text{Sc}_{0.67}\text{WO}_4$:

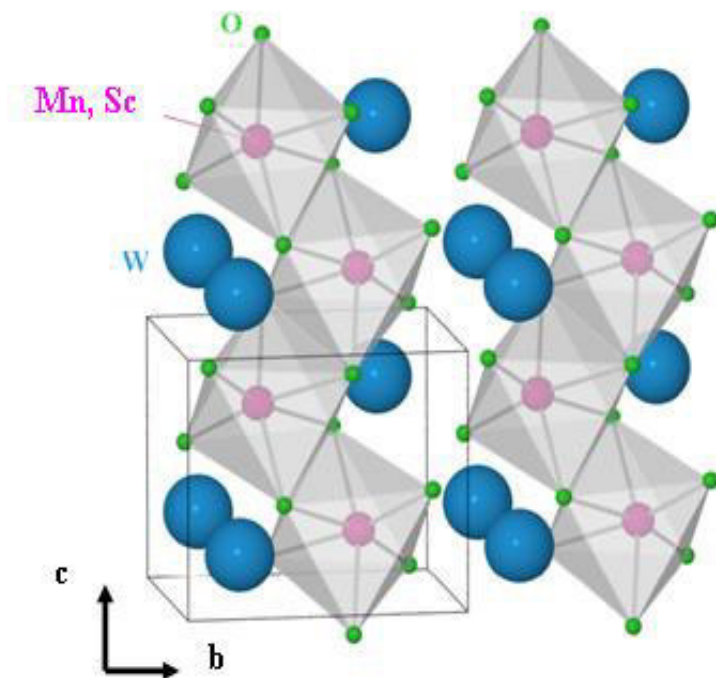


Fig.I.22. Maille élémentaire de MnWO_4 et $\text{Sc}_{0.67}\text{WO}_4$.

De cette partie bibliographique sur la synthèse et la caractérisation structurale des composés tungstates, on peut constater le manque des données structurales et les études qui sont couramment effectuées sur poudre et sont donc parfois multiples et même contradictoires.

Le tableau I.4 rassemble les principaux résultats des études structurales obtenus pour les tungstates métalliques.

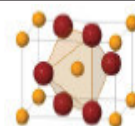
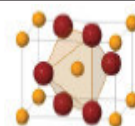


Tableau I.4. Données cristallographiques d'études précédentes portant sur les tungstates métalliques.

Tungstate			Paramètres de maille				Réfé
	G.E	S.C	a (Å)	b (Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	
FeWO ₄	<i>P2/a</i>	M	4.7530	5.7200	4.960	90.1	[41]
CoWO ₄	"	M	4.6700	5.6870	4.9510	90.0	[42]
CoWO ₄	"	M	4.667	5.681	4.947	90.0	[43]
CoWO ₄	"	M	4.666	5.680	4.948	90.0	[44]
FeWO ₄	"	M	4.7289	5.707	4.9630	90.091	[45]
CoWO ₄	"	M	4.9478	5.6827	4.6694	90.0	[46]
FeWO ₄	"	M	4.753	5.720	4.968	90.8	[47]
PbWO ₄	"	T	5.4680	5.4680	12.0593	/	[39]
PbWO ₄	<i>I4₁/a</i>	M	12.141	6.8274	7.2483	89.9	[39]
Sc _{0.67} WO ₄	<i>P2₁/a</i>	M	4.8028	5.7580	4.9861	9177	[48]
MnWO ₄	<i>P2/c</i>	M	4.830	5.7603	4.994	91.14	[49]
MnWO ₄	"	T	4.813	5.783	5.008	/	[50]
Al ₂ (WO ₄) ₃	<i>C2/c</i>	M	9.069	5.705	4.541	92.29	[51]
BaWO ₄	<i>I4₁/a</i>	M	7.41309	7.41309	7.4139	135.90	[52]
BaWO ₄	"	M	5.6134	5.6134	12.7200	90	[53]
BaWO ₄	"	M	5.6147	5.6147	12.7188	/	[54]
CaWO ₄	"	M	5.2447	5.2447	11.3760	/	[55]
SrWO ₄	"	M	5.4165	5.4165	11.9450	/	[54]
SrWO ₄	"	M	4.6950	5.4170	11.9510	/	[56]
MgWO ₄	<i>P2/a</i>	M	8.962	5.6834	4.9371	90.93	[57]
Al ₂ (WO ₄) ₃	<i>Pbcn</i>	O	9.8521	9.080	12.587	90,06	[35]
LiLu(WO ₄) ₂	<i>P2/n</i>	M	9.9980	5.7933	4.9861	93.1	[58]
LiY(WO ₄) ₂	<i>I4₁/a</i>	T	5.1968	5.7985	5.0056	94.2	[58]
LiGd(WO ₄) ₂	"	T	5.3237	5.1968	11.2512	90	[59]
NaY(WO ₄) ₂	"	T	5.1675	5.2067	11.2814	90	[59]
NaGd(WO ₄) ₂	"	T	5.2067	5.2468	11.3819	90	[60]
NaLa(WO ₄) ₂	"	T	5.2468	5.3595	11.6648	90	[59]
KLa(WO ₄) ₂	"	T	5.3595	5.4450	12.1414	90	[59]
KLu(WO ₄) ₂	"	T	5.4450	10.2387	7.5008	130.73	[61]
KY(WO ₄) ₂	<i>C2/c</i>	M	10.5958	10.3417	7.5538	130.75	[61]
KGd(WO ₄) ₂	"	M	10.6844	10.4424	7.6038	130.80	[60]
Na ₄ Th(WO ₄) ₄	"	M	11.437	/	11.833	/	[62]



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

I.4 Propriétés physiques des composés tungstates

L'usage des tungstates dans l'industrie ces derniers temps a dirigé la recherche scientifique vers l'élaboration de méthodes de synthèse de nouveaux matériaux qui répondent aux besoins prépondérants dans les différents domaines technologiques à savoir la catalyse, la semi-conduction, l'optique linéaire, non linéaire et la corrosion

Nous citerons ci-dessous certains exemples des domaines de l'application de ces composés.

I.4.1 Domaine de la catalyse

I.4.1.1 Introduction

Un catalyseur est une substance susceptible d'accélérer par sa présence la transformation chimique d'une masse importante de matière sans qu'il soit, quant à lui, consommé au cours de la réaction [63].

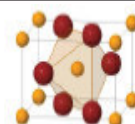
Il ne modifie en aucune façon les possibilités réactionnelles qui sont fixées par la thermodynamique [64], de telle sorte à favoriser la production des produits désirés, au détriment des sous produits, un tel catalyseur est dit sélectif [65].

En présence d'un catalyseur, la réaction est caractérisée par une augmentation de la vitesse de la transformation des réactifs et la réduction de l'énergie d'activation [66].

Le mécanisme catalytique comporte cinq étapes consécutives :

- Diffusion des réactifs sur le catalyseur ;
- Adsorption des réactifs ;
- Interaction des réactifs adsorbés ;
- Désorption des produits de la surface du catalyseur ;
- Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

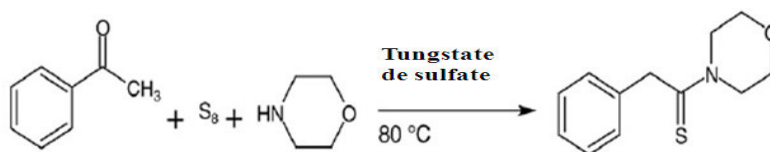
Les étapes une et cinq sont des processus physiques de transfert de masse qui sont régis par les différentes lois de diffusion de **FICK** [67] ; alors que les étapes deux, trois et quatre sont des processus régis par la cinétique chimique [68].



I.4.1.2 Exemples de tungstate comme catalyseur

Suresh D. Salim et all. ont montré que le tungstate de sulfate a été jugé approprié en tant que catalyseur pour réaction de Kindler pour la synthèse des thioamides primaires, secondaires et tertiaires pour des rendements élevés (Fig.I.24). L'activité catalytique remarquable exposée par le tungstate sulfaté est supérieure aux autres méthodes signalées en ce qui concerne le respect de la simplicité opérationnelle, et le profil propre de la réaction.

Le catalyseur est écologique, facile à récupérer et réutilisable et détient un potentiel pour des applications à grande échelle [69].



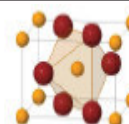
1-morpholino-2-phenylethanethione

Fig.I.23. Réaction de Kindler.

Le tableau ci-dessous montre l'effet de quelques catalyseurs acides (de Bronsted et de Lewis) sur la formation de 1-morpholino-2-phenylethanethione, en catalyse homogène et hétérogène.

Il est facile de constater que le tungstate de sulfate ($\text{WO}_{10}\text{S}_2\text{H}_2$) a un rendement nettement élevé par rapport aux autres catalyseurs étudiés en matière d'effet catalytique pour la synthèse de 1-morpholino-2-phenylethanethione.

La fig.I.24 indique l'évolution de rendement de 1-morpholino-2-phenylethanethione en fonction de pourcentage massique du catalyseur.



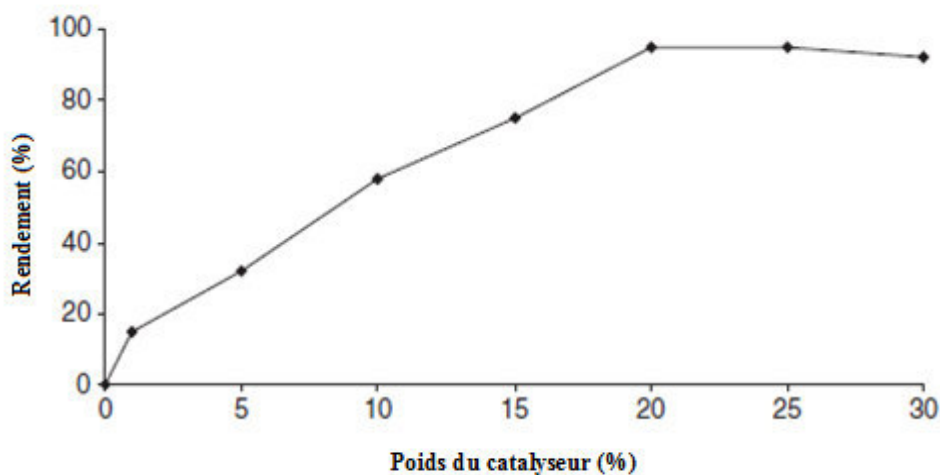
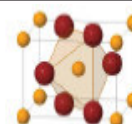


Fig.I.24. Rendement obtenu de 1-morpholino-2-phenylethanethione en fonction du % massique du catalyseur.

Tableau I.5. Effet des différents catalyseurs acides sur la formation de 1-morpholino-2-phenylethanethione.

Entée	Catalyseur	% en poids	Temps h / (min)	Temp.(°C)	Solvant	Rendement(%)
1	Acide acétique	50	6	118	/	10
2	Al ₂ O ₃	50	6	100	dioxane	10
3	SiO ₂	50	6	135	Dioxane	10
4	Acide p-toluène sulfonique	25	5	120	morpholine	80
5	BF ₄	75	3	110	/	92
6	HBf ₄ -SiO ₂	96	(45)	80	/	95
7	SiO ₂ -SO ₃ H	20	3	80	/	81
8	Tungstate de sulfate	20	1	80	/	95



Y.Gata et K. Nakac [70]., ont montre que le tungstate de sodium (Na_2WO_4) utilisé avec le peroxyde d'hydrogène, accélérée la vitesse des réactions d'oxydation et forme un complexe d'acides peroxytungstiques (H_2WO_5 et H_2WO_8) qui jouer un rôle important sur les effets catalytiques [70].

Une autre étude réalisée par S.G.Zhang et collaborateurs [71], 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 [71].

I.4.2 Domaine de la corrosion

Une étude, réalisée par RAO et collaborateurs sur l'action inhibitrice d'un acier au carbone en présence de l'ion Zn^{2+} dans un milieu contenant le tungstate de sodium (Na_2WO_4), le sulfate de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et le chlorure de sodium (NaCl) comme inhibiteurs de corrosion. Le pH de la solution a été ajusté à l'aide de deux solutions de 0,01NaOH et 0,01 H_2SO_4 . Une solution aqueuse de 200 ppm de chlorure de sodium a été utilisé pour le control durant les études [72].

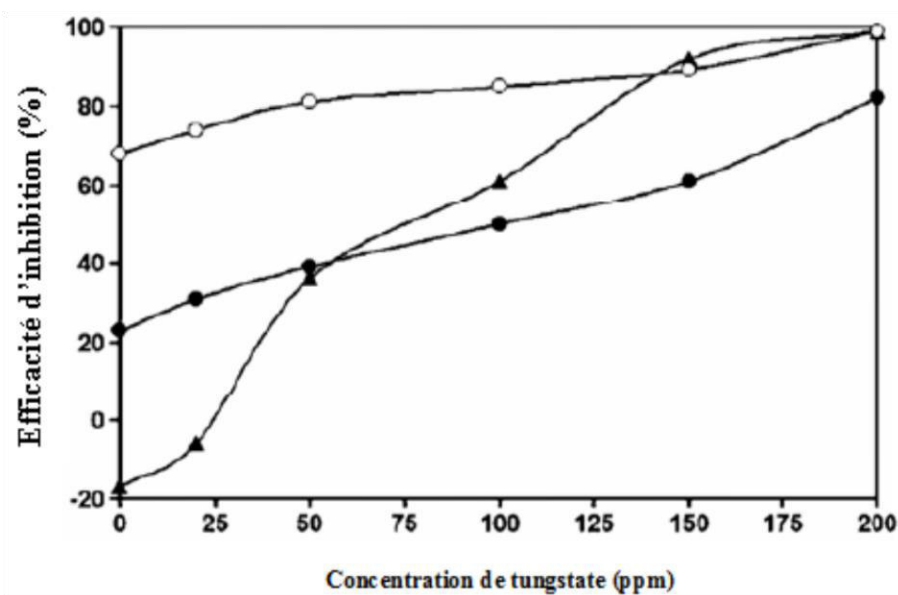
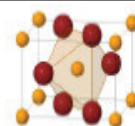


Fig.I.25. Efficacité de l'inhibition de la corrosion de la formulation de l'inhibiteur en fonction de concentration de tungstate.



V.Sastri [73], 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 % [73].

En 2006 M. Guannan et collaborateur [74], 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 [74].

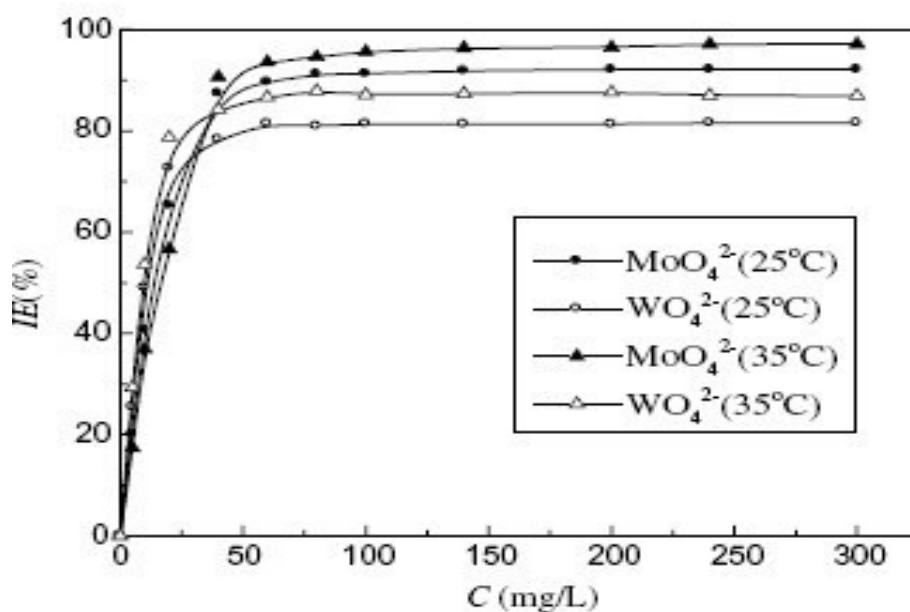
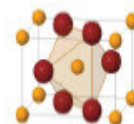


Fig.I.26. Efficacité d'inhibition de molybdate et DE tungstate DE SODIUM contre la corrosion de l'acier dans 0,2 M HCl à différents températures.

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



I.4.3 Domaine de l'optique

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

K. van Dalssen et collaborateurs [75], ont montré que les tungstates doubles 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.

Le tableau suivant résume l'ensemble des travaux réalisés sur des lasers à base de composés tungstates métalliques.

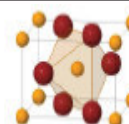
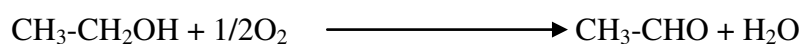
Tableau I.6. Nouveaux tungstates comme matériaux lasers.

Tungstates	années	Références
$\text{KY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}$	2007	[76]
$\text{KY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Lu}^{3+}$	2007	[76]
$\text{KY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Gd}^{3+}$	2007	[76]
$\text{KGd}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}^{3+}$	2009	[77]
$\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}^{3+}$	2009	[77]
$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}^{3+}$	2009	[77]
$\text{KY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Yb}^{3+}$	2010	[78]

I.5 Oxydation des alcools

I.5.1 Oxydation de l'éthanol

L'éthanol peut être oxydé en acétaldéhyde et/ou en acide acétique, selon les réactifs et les conditions opératoires :

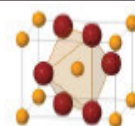


Si le processus d'oxydation se poursuit, l'aldéhyde va se transformer en acide carboxylique.

En 2007 Xuebing Li et Enrique Iglesia [79], ont étudié l'oxydation de l'éthanol en présence de Mo-V-NbO_x comme catalyseur. La conversion de l'éthanol donne les composés CH₃-COH, CH₃-COOH, CH₃COOC₂H₅ et CO_x, mais l'obtention du l'acide acétique est très majoritaire ce qui confirme la sélectivité de réaction à travers ce produit. Le rendement de la réaction peut atteindre 90%, Le tableau I.7 et la Fig. I.27 résument les résultats obtenus suite à cette étude.

Tableau I.7. Oxydation de l'éthanol en acide acétique sur oxyde métallique [79].

Catalyseur	T[K]	Conversion d'éthanol [%]	Sélectivité [%]			
			CH ₃ - COH	CH ₃ - COOH	CH ₃ COO C ₂ H ₅	CO _x
24% Mo _{0.61} V _{0.31} Nb _{0.08} O _x /TiO ₂	481	78	1.7	85	11	2.6
24% Mo _{0.61} V _{0.31} Nb _{0.08} O _x /TiO ₂	510	100	0.04	95	0.5	4
24% Mo _{0.61} V _{0.31} Nb _{0.08} O _x /TiO ₂	533	100	0.05	92	0.01	6
Mo _{0.61} V _{0.31} Nb _{0.08} O _x /TiO ₂	473	57	4	75	17	3
VO _x /TiO ₂	483	100	14	67	0.1	19
MoO _x /TiO ₂	473	17	94	1.5	0.7	3
MoO _x -VO _x /TiO ₂	481	100	6	58	0.5	16



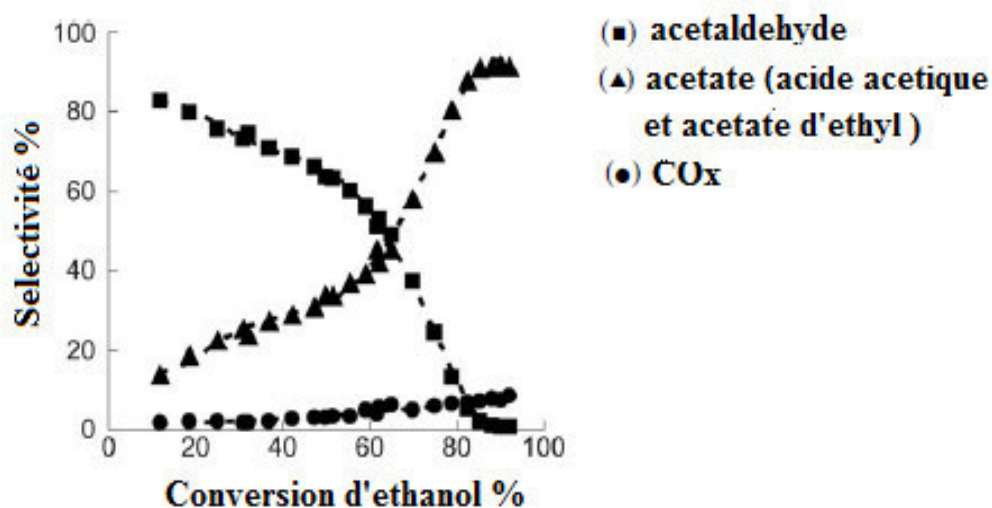


Fig. I.27. Oxydation d'éthanol à 473K en présence de $\text{Mo}_{0.61}\text{V}_{0.31}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_x/\text{TiO}_2$ comme catalyseur [79].

En 2007 Betina Jorgensen et col. [80], ont étudié l'oxydation de l'éthanol en présence du catalyseur Au/TiO_2 . La conversion de l'éthanol en acide acétique ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) est de l'ordre de 95%. La Fig. I.28 résume les résultats de ce travail.

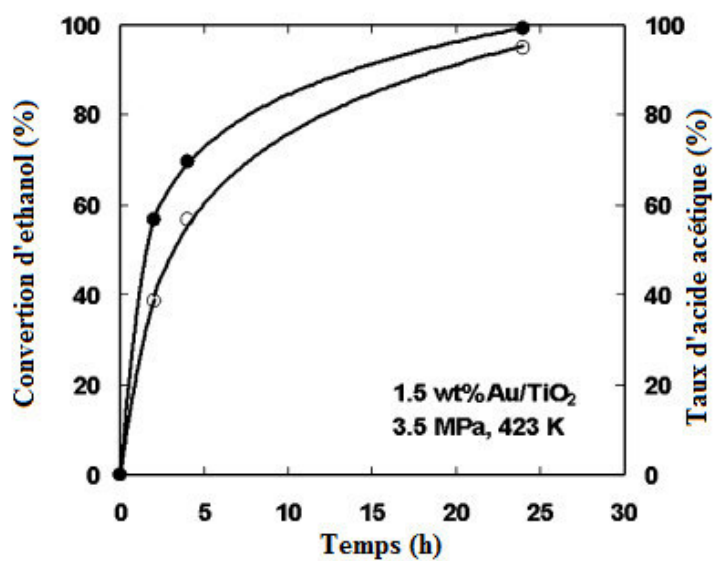
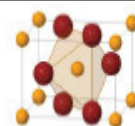


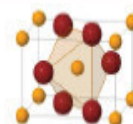
Fig. I.28. (O) Taux d'acide acétique et (●) conversion d'éthanol en fonction de temps.





CHAPITRE II

II.1. Introduction.....	35
II.2 Synthèses des tungstates de type $M^{III}_2(WO_4)_3$ (M=Cr, Fe).....	35
II.2.1 Synthèse en solution aqueuse.....	35
II.2.1.1 Tungstate de chrome $Cr_2(WO_4)_3$	35
II.2.1.2 Tungstate de fer $Fe_2(WO_4)_3$	36
II.2.2 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre.....	36
II.2.2.1 Cas du tungstate de chrome $Cr_2(WO_4)_3$	38
II.2.2.2 Cas du tungstate de fer $Fe_2(WO_4)_3$	39
II.2.3 Synthèse hydrothermale.....	41
II.2.3.1 Introduction.....	41
II.2.3.2 Protocole de synthèse.....	41
II.2.3.3 Diffractogrammes des produits obtenus.....	42
II .3 Etude structurale des composés type $M_2(WO_4)_3$ (M=Cr ; Fe).....	43
II .3 .1 Enregistrement des données cristallines.....	43
II.3.2. Environnement du chrome dans la structure de $Cr_2(WO_4)_3$	45
II.3.3 Environnement du tungstène.....	48
II.3.4 Description cristalline du composé $Cr_2(WO_4)_3$	49
II.3 Synthèse et caractérisation de la solution solide $Cr_{2(1-x)}Fe_{2x}(WO_4)_3$	50
II.3.1 Introduction.....	50
II.3.2 Synthèse de la solution solide $Cr_{2(1-x)}Fe_{2x}(WO_4)_3$	51
II.3.2 Diffraction des rayons X sur poudre.....	52
II.3.3 Affinement des paramètres de maille.....	54
II.4 Propriétés des tungstates métalliques.....	58
II.4.1 Fenêtre de transparence : Spectroscopie infrarouge.....	58
II.4.2 Test catalytique.....	59



II.1 Introduction

Le but de cette partie expérimentale est de synthétiser et caractériser des tungstates métalliques, qui seront utilisés pour de nombreuses applications tels que l'inhibition de corrosion, la catalyse et les systèmes optiques. Les cations choisis sont : Cr^{3+} et Fe^{3+} .

L'étude se déroule en plusieurs étapes :

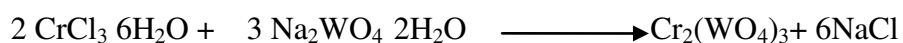
- La maîtrise de la chimie des tungstates métalliques qui commence par le choix du solvant adéquat pour la synthèse.
- La préparation des tungstates $\text{M}_2(\text{WO}_4)_3$ par différentes méthodes :
 - ✓ Chimie douce puis Chimie du solide
 - ✓ Voie hydrothermale
- La caractérisation sur poudre.
- L'étude structurale des phases obtenues.
- L'étude des propriétés physicochimiques de ces composés.

II.2 Synthèses des tungstates de type $\text{M}^{\text{III}}_2(\text{WO}_4)_3$ (M=Cr, Fe)

II.2.1 Synthèse en solution aqueuse

II.2.1.1 Tungstate de chrome $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$

$\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ a été synthétisé par précipitation sous forme de poudre verte, selon la réaction suivante :



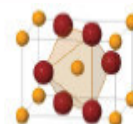
La synthèse a été réalisée selon deux méthodes :

1. Deux solutions ont été préparées séparément :

a/ 20g ($6,10^{-2}$ mole) de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en solution dans 200 ml d'eau.

b/ 16,32g ($4,10^{-2}$ mole) de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en solution dans 200 ml d'eau.

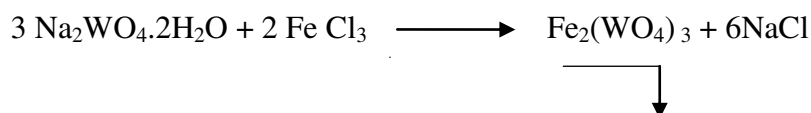
On verse la solution **b** dans **a** lentement avec agitation pendant 30 min. Le mélange réactionnel a été chauffé dans un bain marie jusqu'à séchage. Il en résulte une masse verdâtre, la masse obtenue lavée soigneusement avec de l'eau distillée, en suite introduite dans l'étuve (à 100°C) afin de bien sécher pendant 30 min [81].



2. En réagissant le chlorure de chrome hexahydraté ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 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 $2 \cdot 10^{-3}$ moles de chlorure de chrome et $3 \cdot 10^{-3}$ moles de tungstate de sodium bihydraté dans 20 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 verte. Le précipité obtenu est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée et séché dans une étuve à 50°C pendant 2 heures.

II.2.1.2 Tungstate de fer $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$

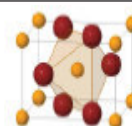
Le tungstate de fer $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ a été synthétisé selon la réaction suivante :



La synthèse du tungstate de fer a été réalisée en suivant les mêmes protocoles cités ci-dessus. Le mélange des deux solutions, nous donne rapidement un précipité amorphe de couleur jaune.

II.2.2 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

L'analyse par un diffractomètre X'Pert PHILIPS, sur les poudres des deux composés synthétisés, montre dans chaque cas la formation d'une phase amorphe.



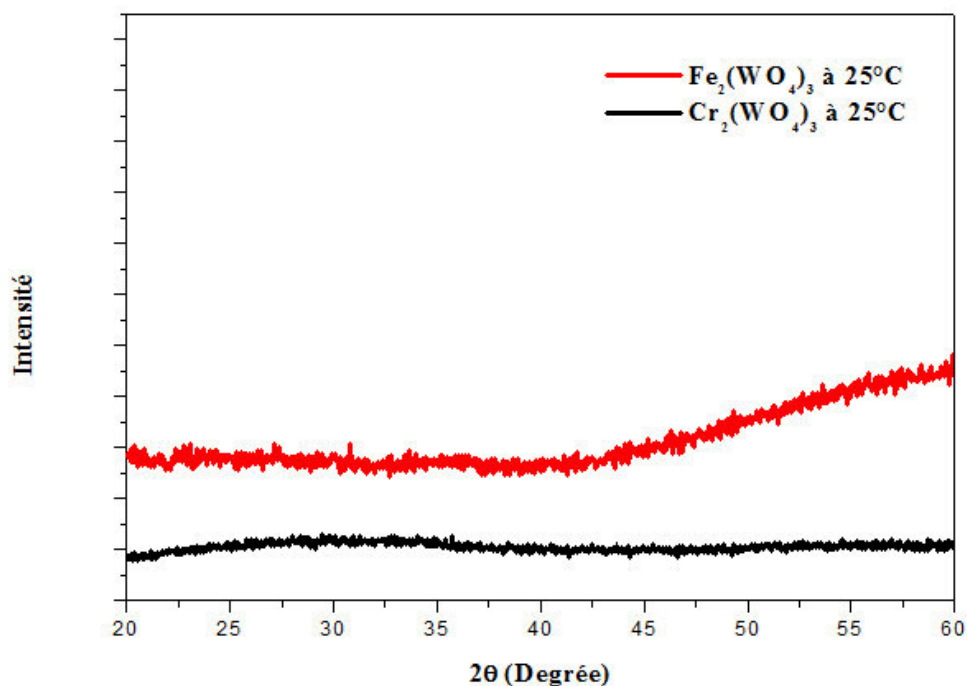


Fig. II.1. Diffractogrammes de poudre des deux phases amorphe $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$.

Afin de tenter la recristallisation de ces deux phases amorphes, on a effectué un traitement thermique selon le profil de température montré dans la fig. II.2.

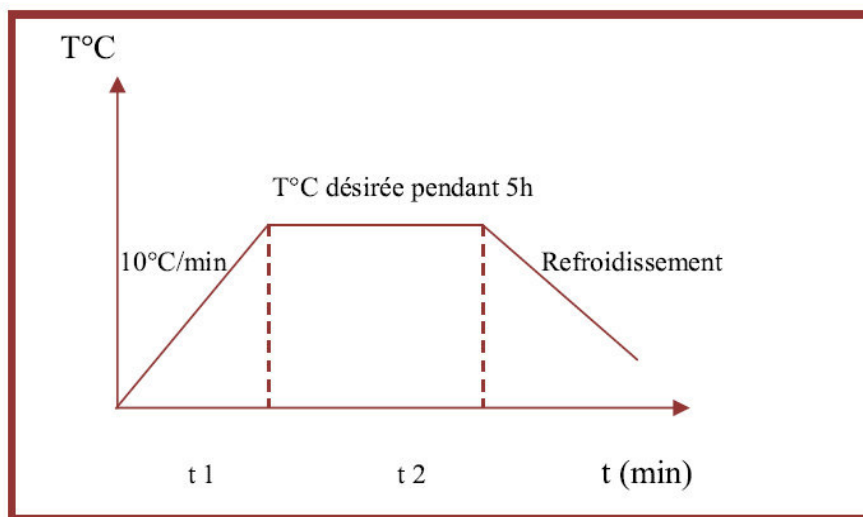
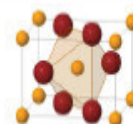


Figure II.2. Profil thermique utilisé pour les composés $\text{M}_2(\text{WO}_4)_3$ avec $\text{M} = (\text{Cr et Fe})$.



II.2.2.1 Cas du tungstate de chrome $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$

Les températures choisies sont : 200, 400, 500, 600, 700 et 800°C avec une montée en température de 10°C/mn. Pour chaque traitement thermique effectué, un diagramme sur poudre a été enregistré.

L'étude du traitement thermique, a montré que la phase obtenue à 600°C était bien cristallisée (Fig. II.3), il s'agit d'une même phase identifiée par W.T.A.HARRISON et col [81].

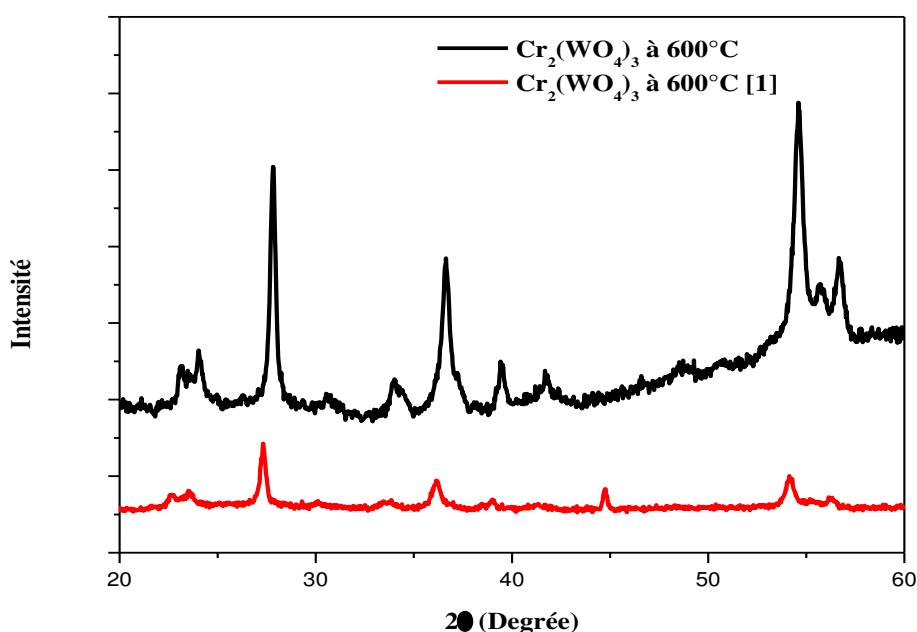
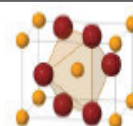


Fig. II.3. Diffractogrammes de poudre des deux phases cristallines du composé $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ synthétisé par les deux méthodes.

Afin de vérifier le domaine de stabilité de cette phase cristallisée, on a essayé de suivre son comportement thermique au-delà de sa température de cristallisation (600°C). Les différents diffractogrammes montrent que le tungstate de chrome n'est pas stable, ce qui est confirmé par sa décomposition en WO_3 , CrWO_4 et Cr_2WO_6 au dessus de 600°C (Fig. II.4).



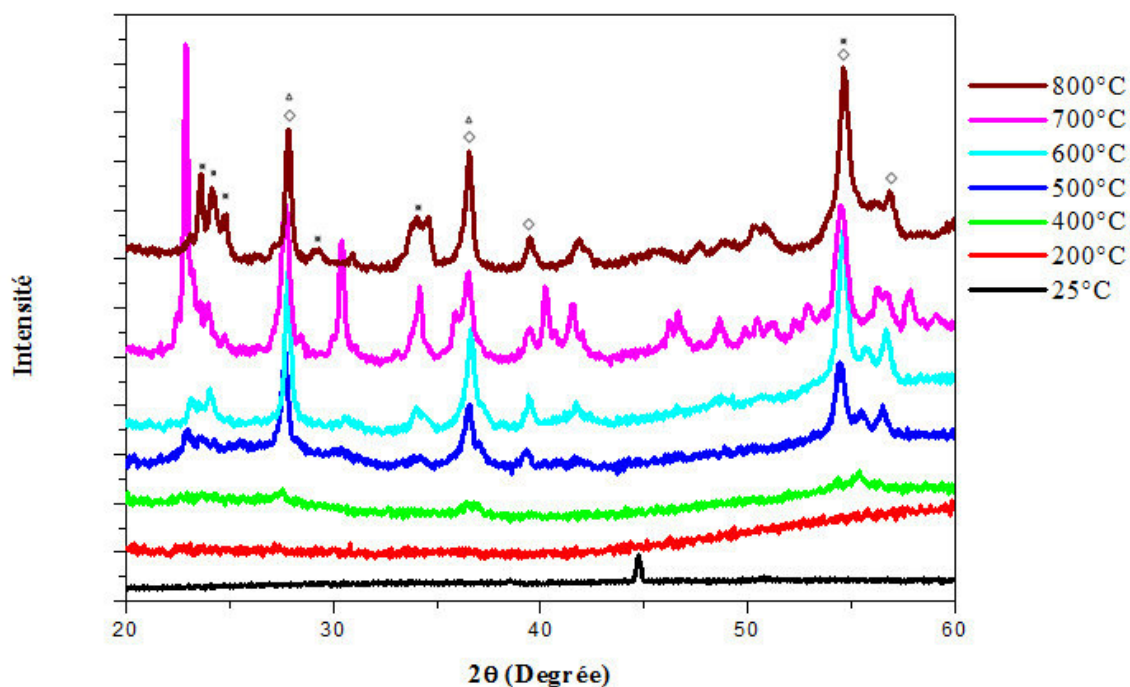


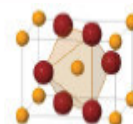
Fig. II.4. Diffractogrammes de poudre de $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ à différents températures.

- * Pic caractéristique du composé WO_3 (Fiche 836-ICSD).
- Δ Pic caractéristique du composé CrWO_4 (Fiche 8269-ICSD).
- ◇ Pic caractéristique du composé Cr_2WO_6 (Fiche 20314-ICSD).

II.2.2.2 Cas du tungstate de fer $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$

Les mêmes températures, que celui du tungstate de chrome, ont été choisies. En gardant toujours la même montée en température soit, $10^\circ\text{C}/\text{mn}$.

L'étude du traitement thermique, a montré que la phase obtenue à 600°C était bien cristallisée (Fig. II.5). Il s'agit d'une même phase identifiée par W.T.A.HARRISON et col [81].



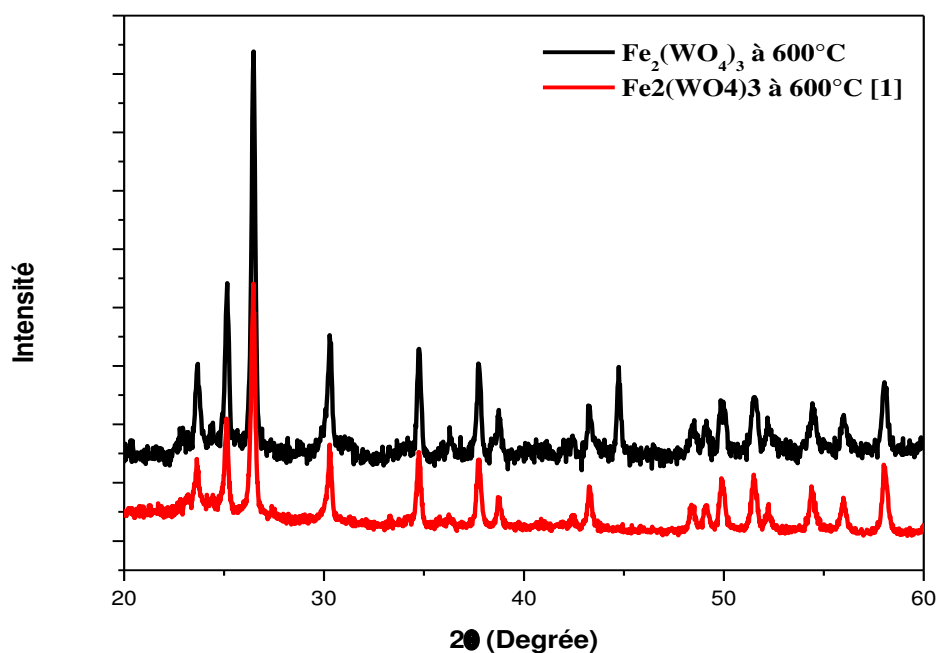
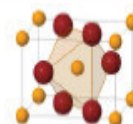


Fig. II.5. Diffractogrammes de poudre des deux phases cristallines du composé $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ synthétisé par les deux méthodes.

Afin de vérifier le domaine de stabilité de cette phase cristallisée, on a essayé de suivre son comportement thermique au-delà de sa température de cristallisation (600°C). Les différents diffractogrammes (Fig. II.6) montrent que le tungstate de fer est stable qu'au-dessous de 600°C , au-delà il se décompose en donnant WO_3 , FeWO_4 et Fe_2WO_6 .



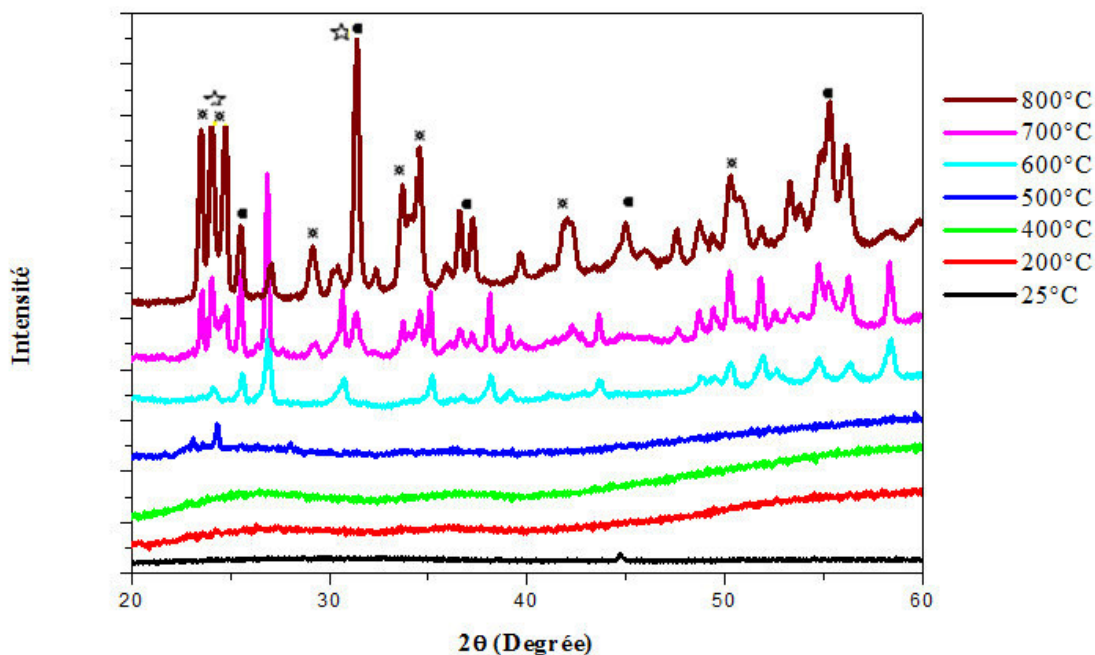


Fig. II.6. Diffractogrammes de poudre de $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ à différents températures.

- * Pic caractéristique du composé WO_3 (Fiche 836-ICSD).
- ☆ Pic caractéristique du composé FeWO_4 (Fiche 15193-ICSD).
- Pic caractéristique du composé Fe_2WO_6 (Fiche 6143-ICSD).

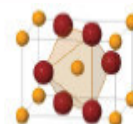
II.2.3 Synthèse hydrothermale

II.2.3.1 Introduction

Afin de mettre en évidence l'effet du mode de synthèse sur la morphologie des composés obtenus, on a essayé de refaire les mêmes conditions opératoires d'obtention par chimie douce mais cette fois par voie hydrothermale.

II.2.3.2 Protocole de synthèse

La synthèse hydrothermale a été faite à partir d'un mélange de tungstate de sodium $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($1,5 \cdot 10^{-3}$ moles) et de chlorure de chrome ou du chlorure de fer (10^{-3} moles) solubilisés dans 10 ml d'eau distillée puis mis dans une cuve en téflon. La cuve est placée



dans un autoclave (bombe hydrothermale) qui sera par la suite mise dans une étuve. Le profil de chauffage est montré sur la figure suivante.

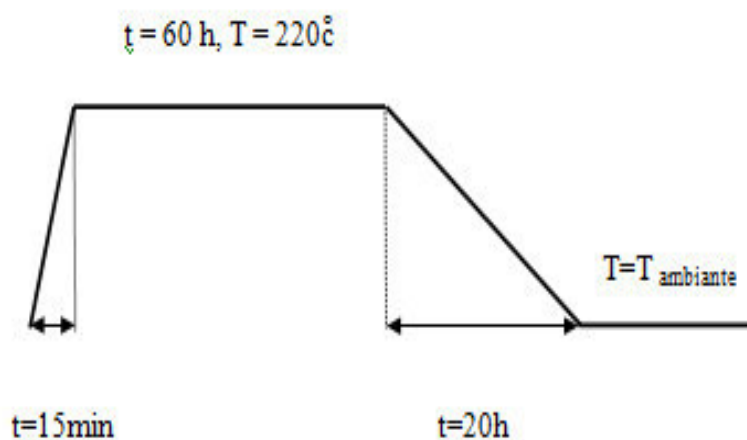


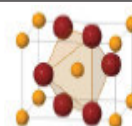
Fig. II.7. Profil de température suivi lors de la synthèse hydrothermale.

Une fois ce profil est établi, les produits de la réaction seront lavés par de l'eau distillée puis filtrés pour éliminer l'excès des produits qui n'ont pas réagi.

II.2.3.3 Diffractogrammes des produits obtenus

Pour chaque produit obtenu lors de la synthèse hydrothermale, un diagramme sur poudre a été enregistré.

Les diffractogrammes de poudres des deux produits obtenus lors des deux synthèses, montrent de nouveaux composés non identifiés. Ces deux phases sont totalement différentes des deux phases $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ déjà synthétisées par chimie douce (Fig. II.8).



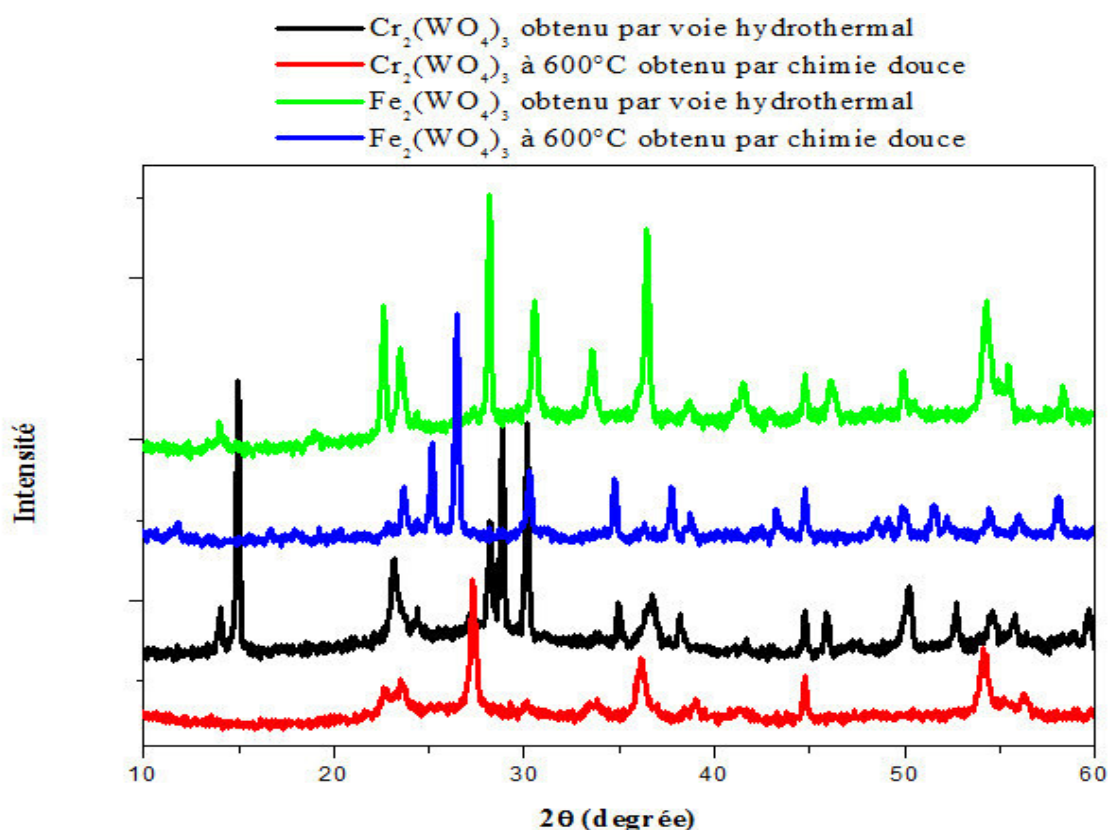


Fig. II.8. Comparaison des diffractogrammes des deux composés $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ obtenus par voie hydrothermale et par chimie douce traité à 600°C .

II .3 Etude structurale des composés type $\text{M}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Cr}$; Fe)

II .3 .1 Enregistrement des données cristallines

Les données cristallographiques, les coordonnées atomiques des composés $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ sont regroupés dans les tableaux II.2 et II.3 [82].

Tableau II.1. Données cristallographiques des composés $\text{M}_2(\text{WO}_4)_3$ (M : Fe , Cr).

Formule	$\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$	$\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$
Système cristallin	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	P121/ A1	P121/ A1
a (Å)	15,5690	15,7070
b (Å)	9,1707	9,2310
c(Å)	18,1410	18,2040
β (°)	125,39	125,25

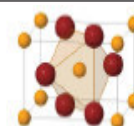


Tableau II.2. Coordonnées atomiques des composés $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ [82].

Tungstate de chrome				Tungstate de fer			
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Cr1	0,381	0,960	0,315	Fe1	0,380	0,695	0,318
Cr2	0,378	0,451	0,047	Fe2	0,370	0,459	0,044
Cr3	0,116	0,477	0,176	Fe3	0,119	0,473	0,185
Cr4	0,108	0,999	0,417	Fe4	0,105	0,983	0,415
W1	0,005	0,256	0,493	W1	-0,007	0,246	0,487
W2	0,361	0,123	0,138	W2	0,360	0,128	0,137
W3	0,141	0,112	0,250	W3	0,139	0,112	0,248
W4	0,152	0,624	0,380	W4	0,151	0,616	0,385
W5	0,351	0,630	0,215	W5	0,351	0,630	0,212
W6	0,001	0,733	0,021	W6	0,002	0,744	0,019
O1	0,581	0,390	-0,007	O1	0,581	0,387	-0,0001
O2	0,988	0,413	0,171	O2	0,988	0,407	0,171
O3	0,834	0,200	0,099	O3	0,828	0,193	0,094
O4	0,768	0,509	0,047	O4	0,774	0,497	0,0544
O5	0,524	0,417	0,143	O5	0,522	0,425	0,144
O6	0,739	0,515	0,282	O6	0,731	0,519	0,272
O7	0,417	0,111	0,407	O7	0,420	0,109	0,413
O8	0,181	0,293	0,247	O8	0,184	0,285	0,246
O9	0,554	0,357	0,452	O9	0,548	0,353	0,443
O10	0,393	0,320	0,982	O10	0,387	0,308	0,975
O11	0,071	0,373	0,072	O11	0,064	0,381	0,067
O12	0,415	0,343	0,509	O12	0,411	0,362	0,501
O13	0,845	0,391	0,229	O13	0,857	0,382	0,232
O14	0,257	0,030	0,516	O14	0,248	0,039	0,512
O15	0,117	0,114	0,332	O15	0,116	0,106	0,332
O16	0,531	0,941	0,360	O16	0,532	0,943	0,362
O17	0,751	0,964	0,198	O17	0,742	0,959	0,192
O18	0,670	0,928	0,298	O18	0,665	0,938	0,300
O19	0,967	0,940	0,315	O19	0,961	0,933	0,311
O20	0,097	0,314	0,592	O20	0,094	0,311	0,593
O21	0,162	0,811	0,393	O21	0,156	0,806	0,391
O22	0,047	0,660	0,122	O22	0,451	0,657	0,121
O23	0,351	0,607	0,114	O23	0,362	0,602	0,122
O24	0,345	0,816	0,225	O24	0,343	0,817	0,225

Les données des tableaux II.1 et II.2 montrent que ces deux composés sont isostructuraux. Pour cela on va se limiter à la description structurale du tungstate de chrome seulement.

Les tableaux II.3 et II.4 résument certaines distances interatomiques et valeurs des angles dans le composé $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$.

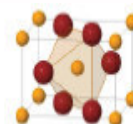


Tableau II.3. Distances interatomiques pour $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$.

Atome	Atome	Distance (Å)
Cr2	O10	1,791
Cr2	O1	1,896
Cr2	O5	1,927
Cr2	O4	1,929
Cr2	O3	2,006
Cr2	O23	2,072
W1	O20	1,606
W1	O9	1,693
W 2	O13	1,721
W 2	O3	1,723
W 2	O2	1,734
W 2	O4	1,876
W 3	O6	1,731
W 3	O8	1,785

Tableau II.4. Valeurs des angles pour $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$.

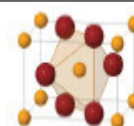
Atome	Atome	Atome	Angle (°)
O1	Cr2	O10	93,60
O5	Cr2	O1	89,31
O5	Cr2	O3	90,50
O3	Cr2	O23	87,72
O5	Cr2	O4	87,74
O23	Cr2	O4	81,47
O4	Cr2	O5	178,04
O3	Cr2	O10	93,26
O5	Cr2	O6	81,05
O23	Cr2	O5	96,63
O1	Cr2	O3	173,13

II.3.2. Environnement du chrome dans la structure de $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$

Afin de préciser la meilleure coordinence pour chaque atome de chrome, 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 coordinence [83].

La valence V_M d'un cation M est donnée par l'expression suivante :

$$V_M = \sum v_{M-O} \dots \dots \dots \text{II.1}$$



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 :

$$v_{M-O} = \exp [(R_{M-O} - d_{M-O}) / b] \dots \dots \dots \text{II.2}$$

Avec :

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

Dans le cas de les liaisons Cr-O et Fe-O : $R = 1,752$ Å et $1,759$ Å respectivement [84].

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

b : constante universelle prise généralement égale à **0,37**.

D'après les calculs issus de ce concept, la meilleure coordinence des quatre cations Cr^{3+} est de 6, où une valence égale à 3,22 a été trouvée. La géométrie qui décrit mieux l'environnement des différents atomes de chrome sont des octaèdres. A titre d'exemple, dans l'atome Cr2, l'environnement de l'atome de chrome est décrit par la géométrie d'un octaèdre avec le plan carré P1 définis par (P1 : O4-O10-O5O23) (Fig.II.9).

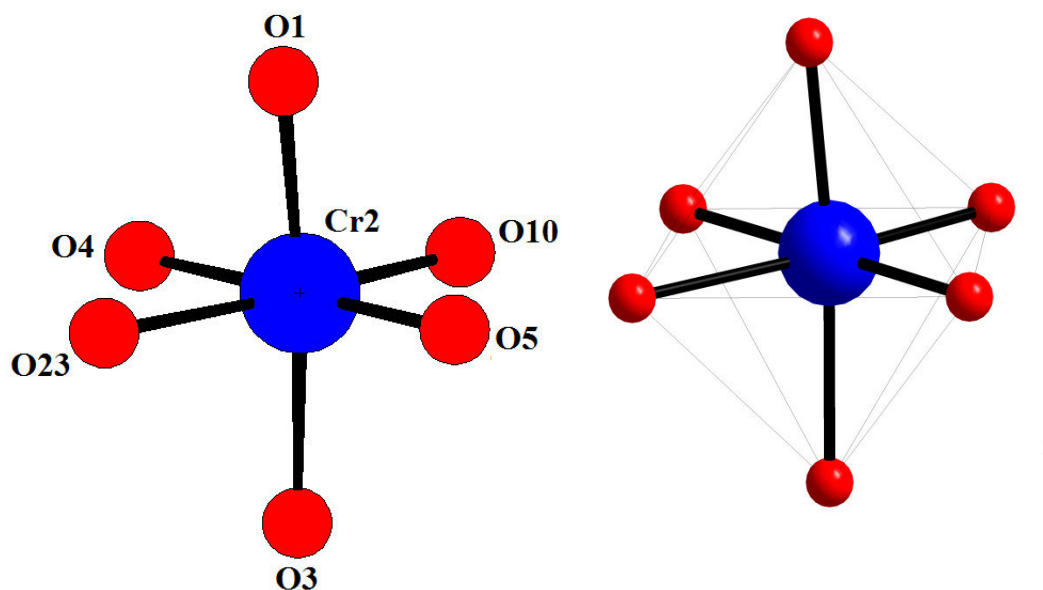
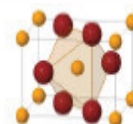


Fig. II.9. Sphère de coordination de l'atome de chrome Cr2.

L'atome de chrome est coordonné de façon monodente à six atomes d'oxygène appartenant à six anions tungstates identiques (Fig. II.10).



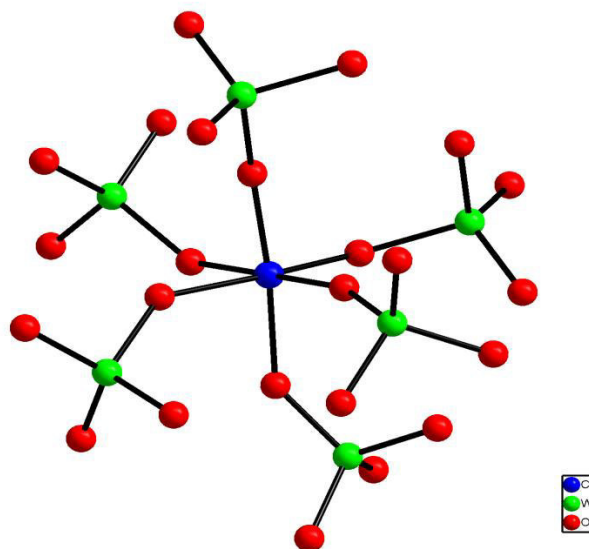
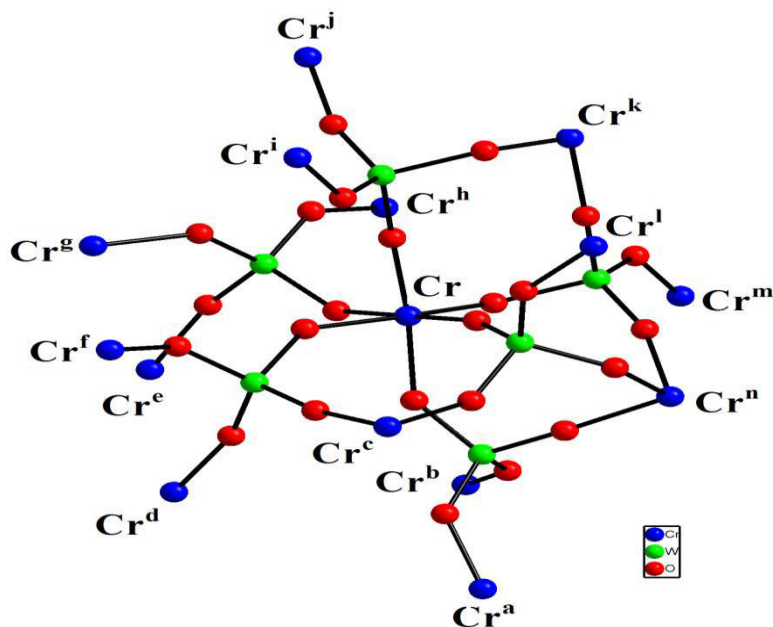


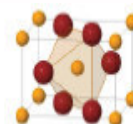
Fig. II.10. Environnement de l'atome de chrome avec les six anions tungstates.

Par l'intermédiaire des ponts tungstates, l'atome central de chrome est relié avec 14 atomes de chrome voisins dont les distances d'interaction $\text{Cr}\cdots\text{Cr}$ sont comprises entre 4,957 Å et 6,721 Å.



$d(\text{Cr}\cdots\text{Cr}^a) = 6.607 \text{ \AA}$
$d(\text{Cr}\cdots\text{Cr}^b) = d(\text{Cr}\cdots\text{Cr}^g) = 5.652 \text{ \AA}$
$d(\text{Cr}\cdots\text{Cr}^c) = 5.500 \text{ \AA}$
$d(\text{Cr}\cdots\text{Cr}^d) = 5.764 \text{ \AA}$
$d(\text{Cr}\cdots\text{Cr}^e) = 6.318 \text{ \AA}$
$d(\text{Cr}\cdots\text{Cr}^f) = 6.721 \text{ \AA}$
$d(\text{Cr}\cdots\text{Cr}^h) = 5.359 \text{ \AA}$
$d(\text{Cr}\cdots\text{Cr}^i) = 6.056 \text{ \AA}$
$d(\text{Cr}\cdots\text{Cr}^j) = 6.331 \text{ \AA}$
$d(\text{Cr}\cdots\text{Cr}^k) = 5.065 \text{ \AA}$
$d(\text{Cr}\cdots\text{Cr}^l) = 6.444 \text{ \AA}$
$d(\text{Cr}\cdots\text{Cr}^m) = 5.976 \text{ \AA}$
$d(\text{Cr}\cdots\text{Cr}^n) = 4.957 \text{ \AA}$

Fig. II.11. Environnement de chrome montrant les chromes voisins les plus proches.



Les atomes de chrome sont reliés à l'atome de chrome centrale par un double pont tungstates O-W-O conduisant à la formation des cycles à huit atomes et à la distance $\text{Cr}\cdots\text{Cr}$, la plus courte soit 4,957 Å et la plus longue soit 5,500 Å. Ces cycles ont des conformations différentes (fig. II.12).

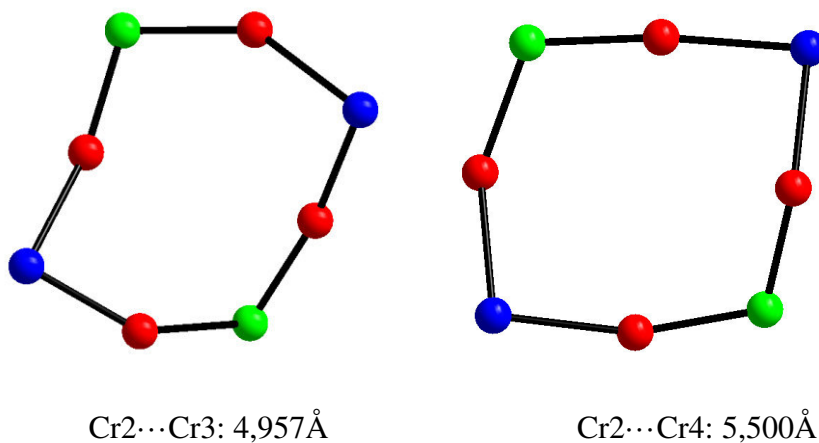


Fig. II.12. Cycles Cr-O-W-O-Cr avec différentes conformations.

II.3.3 Environnement du tungstène

Les atomes de tungstène disposent d'un environnement tétraédrique de type AX_4 caractérisé par quatre liaisons W-O dont les distances sont comprises entre 1,606 Å et 1,876 Å. Dans le cas des six atomes de tungstène, chaque oxygène coordonne de façon monodente à quatre atomes de chrome et les distances $\text{W}\cdots\text{Cr}$ sont comprises entre 3,285 Å et 3,815 Å (Fig. II.13).

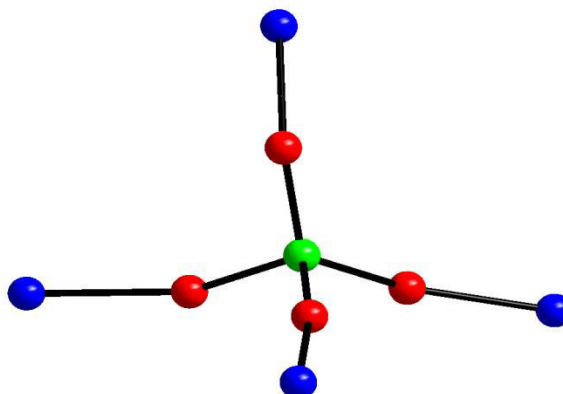
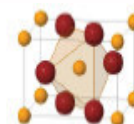
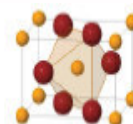
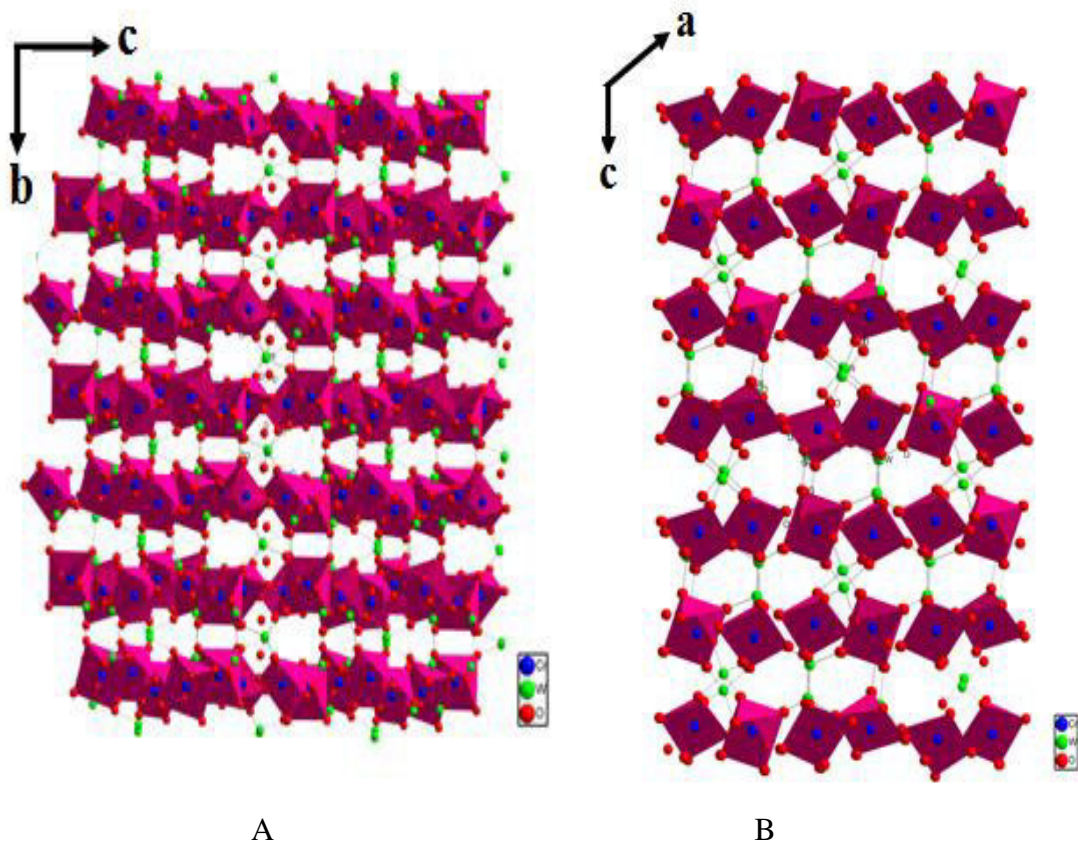


Fig. II.13. Environnement du tungstène.



II.3.4 Description cristalline du composé $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$

L'étude structurale révèle une structure tridimensionnelle dans laquelle les octaèdres CrO_6 sont reliés par l'intermédiaire des tungstates. Par symétrie aux axes a et b , les polyèdres des atomes de chrome forment des cycles à quatre. La connexion est assurée par les sommets de ces polyèdres, les polyèdres du chrome sont isolés les uns des autres et forment des chaînes qui se développent selon la face (001) lorsqu'on considère leurs jonctions via les groupements tungstates (Fig. II.14).



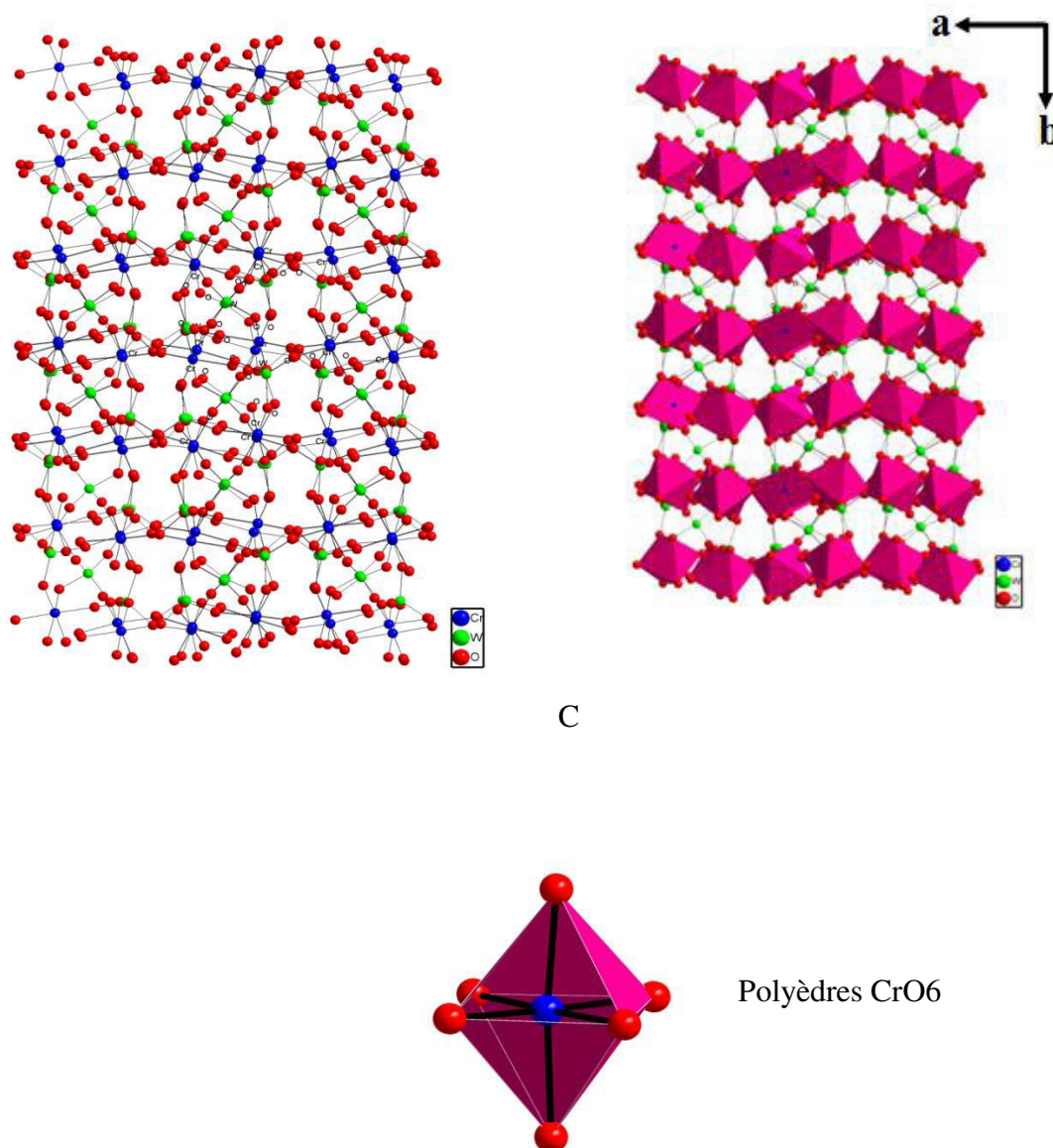
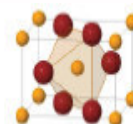


Fig. II.14. Structure de $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ suivant les plans : A(100) ; B(010) et C(001).

II.3 Synthèse et caractérisation de la solution solide $\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$

II.3.1 Introduction

L'étude structurale des tungstates métalliques $\text{M}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Cr}$ et Fe) révèle qu'ils sont isostructuraux. L'analogie structurale de ces composés permet l'obtention d'une solution solide de type $\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$.

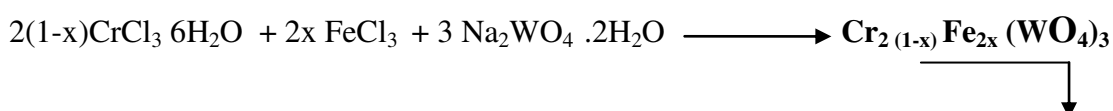


Les solutions solides sont des agrégats, chimiquement homogènes, résultant de l'addition ou la substitution d'un ou de plusieurs éléments étrangers dans une solution. La plupart des solutions solides sont des solutions solides de substitution : les ions étrangers occupent une fraction des sites réticulaires à la place des atomes de base.

Loi de Vegard : Lorsqu'un atome étranger pénètre dans un réseau d'un composé pur, il provoque en général une variation des paramètres cristallins (a pour un cubique, a et c pour un quadratique ou un hexagonal, a, b et c pour un orthorhombique, ...) qui se traduit par une expansion ou une contraction du réseau cristallin, fonction de la taille des atomes. On dit que la variation obéit à la loi de Vegard si elle est linéaire avec le taux de la substitution x. Cependant cette loi n'est pas toujours respectée et on assiste à des variations positives ou négatives par rapport à la droite de Vegard [85].

II.3.2 Synthèse de la solution solide $\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$

La synthèse des composés bimétalliques de formule $\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$ a été réalisée comme suit : les sels métalliques de chrome et de fer et le tungstate de sodium sont solubilisés en différentes quantités dans l'eau. La réaction générale de synthèse est la suivante :



La valeur de x dépend du rapport Cr/Fe utilisé. Le tableau suivant représente les différentes formulations utilisées.

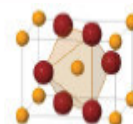
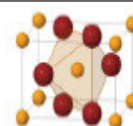


Tableau II.5. Différentes formulations utilisées pour les composés $\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$.

Réaction	Rapport (Cr/Fe)	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($10^{+3} \cdot \text{mol}$)	FeCl_3 ($10^{+3} \cdot \text{mol}$)	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mol)	Résultat théorique
1	1	1	1	$3 \cdot 10^{-3}$	$\text{CrFe}(\text{WO}_4)_3$
2	2	1,33	0,67		$\text{Cr}_{1,33}\text{Fe}_{0,67}(\text{WO}_4)_3$
3	3	1,5	0,5		$\text{Cr}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{WO}_4)_3$
4	4	1,6	0,4		$\text{Cr}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}(\text{WO}_4)_3$
5	5	1,67	0,33		$\text{Cr}_{1,66}\text{Fe}_{0,33}(\text{WO}_4)_3$
6	6	1,72	0,28		$\text{Cr}_{1,71}\text{Fe}_{0,28}(\text{WO}_4)_3$
7	1/2	0,67	1,33		$\text{Cr}_{0,66}\text{Fe}_{1,33}(\text{WO}_4)_3$
8	1/3	0,5	1,5		$\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{WO}_4)_3$
9	1/4	0,4	1,6		$\text{Cr}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}(\text{WO}_4)_3$
10	1/5	0,33	1,67		$\text{Cr}_{0,33}\text{Fe}_{1,66}(\text{WO}_4)_3$
11	1/6	0,28	1,72		$\text{Cr}_{0,28}\text{Fe}_{1,72}(\text{WO}_4)_3$

II.3.21 Diffraction des rayons X sur poudre

Les poudres des différentes compositions $\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$ obtenues ainsi que les composés monométalliques $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ ont été broyées avant enregistrement des diffractogrammes. La figure II.10 montre l'évolution de ces diffractogrammes en fonction de la fraction molaire x en fer. Cette évolution permet de penser qu'il a bien été obtenu des solutions solides et non un mélange de plusieurs composés. A ce titre, certains domaines angulaires ont été agrandis afin de mieux observer les évolutions.



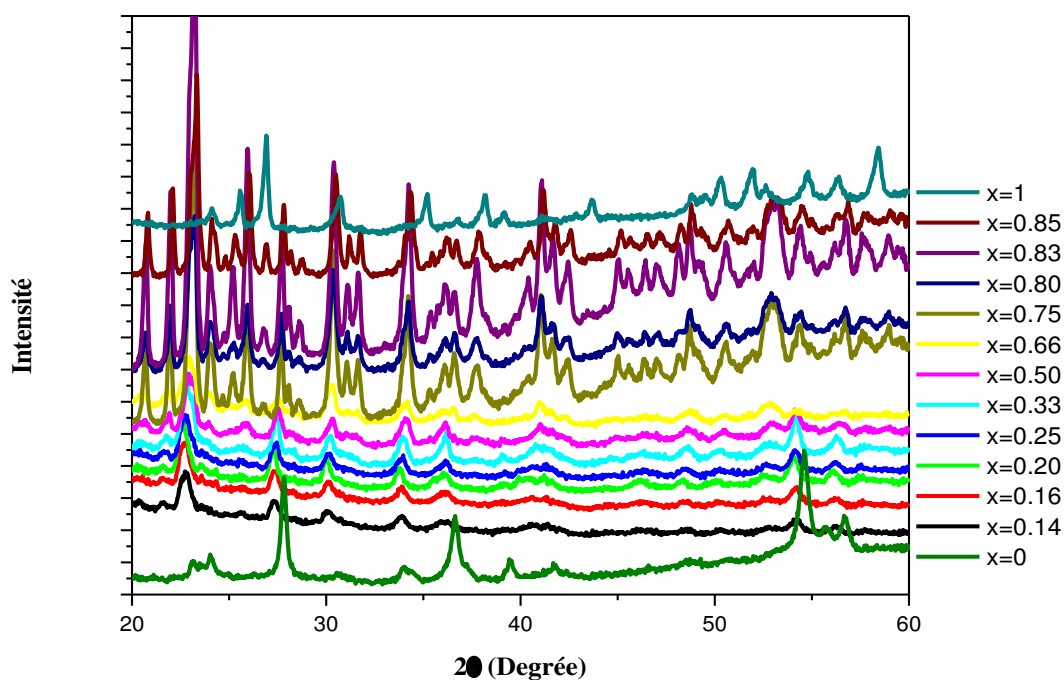
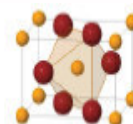
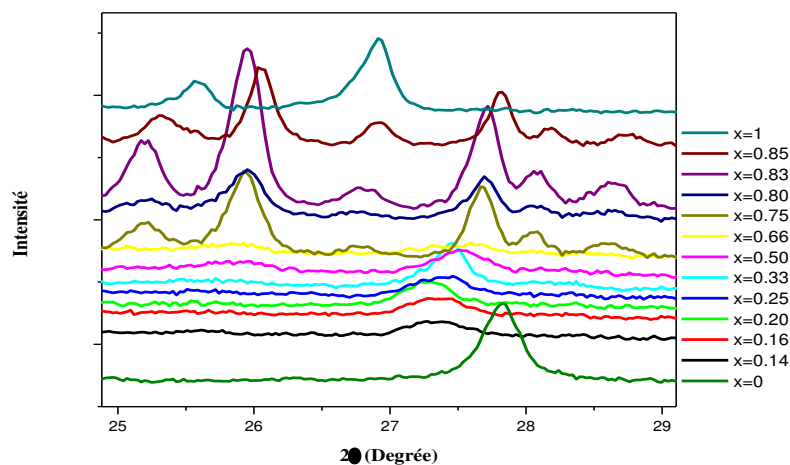


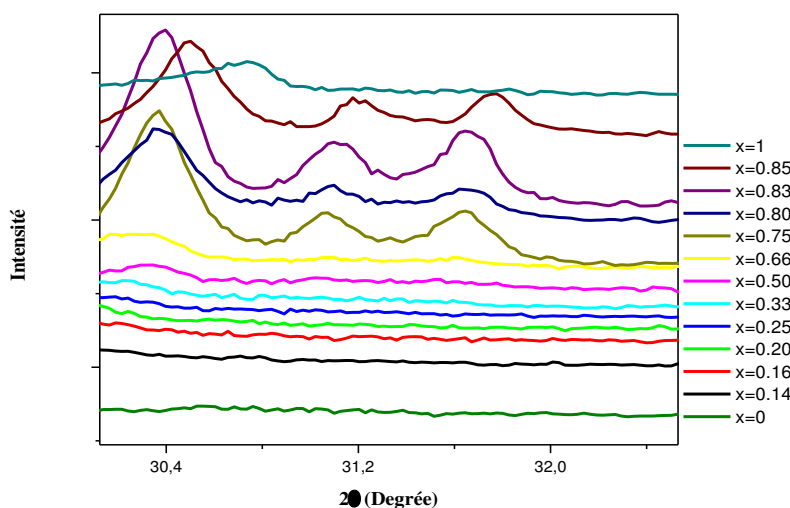
Fig. II.15 . Diffractogrammes de poudre des solutions solides $\text{Cr}_2(1-x)\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$.

Les agrandissements sur certaines domaines angulaires, montre que le comportement des composés mixtes est intermédiaire entre les deux composés monométalliques, ou on voit parfois l'apparition de certaine raies caractéristiques du tungstate de chrome (surtout pour les petites valeurs de x : Fig.II.10 .a) et autre fois l'apparition de certaine raies caractéristiques du tungstate de fer (surtout pour les grandes valeurs de x : Fig.II.10 .b).





a)

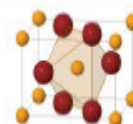


b)

Fig. II.16. Diffractogrammes de poudre des solutions solides $\text{Cr}_2(1-x)\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$ avec zoom des domaines angulaires.

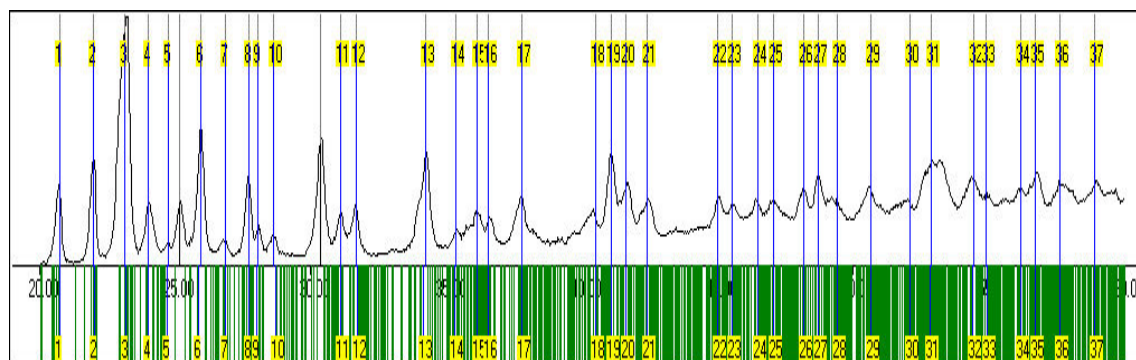
II.3.3 Affinement des paramètres de maille

Afin de suivre l'effet de l'insertion du fer dans la maille du tungstate de chrome, les paramètres de maille des différentes solutions solides $\text{Cr}_2(1-x)\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$ obtenues ont été affinés à l'aide du logiciel CELREF [86]. Différents affinements des paramètres de maille ont été réalisés :

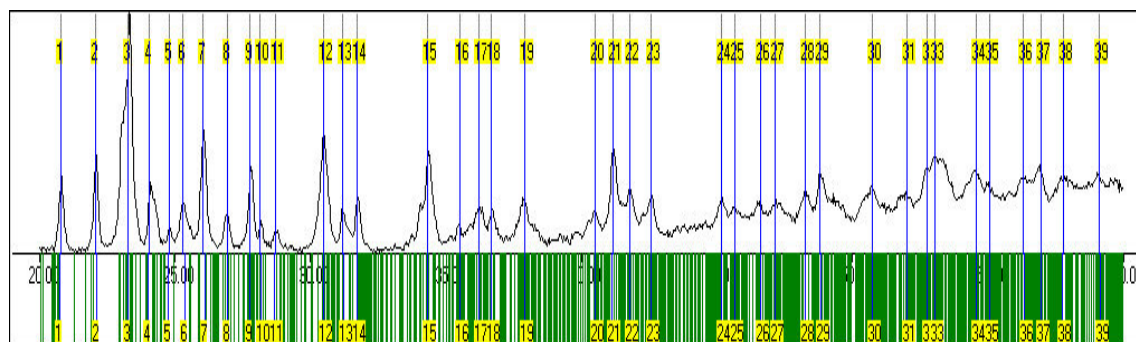


- Un affinement prenant la maille de $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ ($x=0$) comme maille de départ (Système monoclinique), pour les composés mixtes (soit $x= 0,14 ; 0,16 ; 0,20 ; 0,25 ; x= 0,33 ; 0,50$).
- Un affinement prenant la maille de $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ ($x=1$) comme maille de départ (système monoclinique), pour les composés mixtes (soit $0,66 ; 0,75 ; 0,80 ; 0,83 ; 0,85 ; 1$)

Les résultats de l'affinement des paramètres de maille sont satisfaisants. Tout les pics sont indexés 37 pics affiné sur 38 pics pour le composé $\text{Cr}_{0,33}\text{Fe}_{1,66}$ et les pics sont indexés 37 pics affiné sur 39 pics pour le composé $\text{Cr}_{0,28}\text{Fe}_{1,72}(\text{WO}_4)_3$ (Fig. II.17). L'indexation de l'ensemble des raies montre bien que les composés cristallisent dans le système Monoclinique, groupe d'espace $P 1 21/A 1$ ($n^\circ 14$).

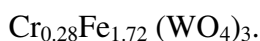


a)



b)

Fig. II.17. Résultats d'affinement de la maille du : **a)** : $\text{Cr}_{0,33}\text{Fe}_{1,66}(\text{WO}_4)_3$ et **b)**:



Les résultats ainsi obtenus des différents affinements sont montrés dans le tableau II.6.

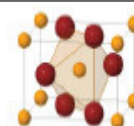


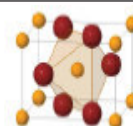
Tableau II.6. Paramètres de mailles affinés des solutions solides $\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$.

x	a (Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	R_p^* (%)
0	15,5601	9.1515	17.98	125,39	1.79
0.14	15,599	9.17	18.02	125,38	2.06
0.16	15,581	9.163	18.05	125,38	1.69
0.20	15,6114	9.16	18.0606	125,38	1.86
0.25	15,64	9.18	18.09	125,36	1.76
0.33	15,6585	9.1899	18.165	125,35	1.73
0.5	15,69	9.1899	18.1946	125,31	2.60
0.66	15,6999	9.24	18.2021	125,29	3.18
0.75	15,7001	9.233	18.24	125,29	2.18
0.80	15,72	9.234	18.2455	125,29	1.88
0.83	15,712	9.23	18.302	125,26	2.74
0.85	15,5601	9.24	18.33	125,26	2.47
1	15,599	9.24	18.35	125,26	1.25

R_p^* : Représente l'écart entre 2θ (expérimentale) et 2θ (calculé).

Le grand problème rencontré, lors de l'affinement des paramètres de maille, est spécialement dû à la qualité des spectres de poudre de ces composés. A noter que pour avoir des bons résultats d'affinement sur Celref, ça nécessite des spectres enregistrés pour des durées importantes. Pour cela on a pris en considération certaines valeurs de x pour vérifier la loi de Vegard.

La fig. II.18 montre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la fraction molaire x en Fe^{3+} des composés bimétalliques $\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$



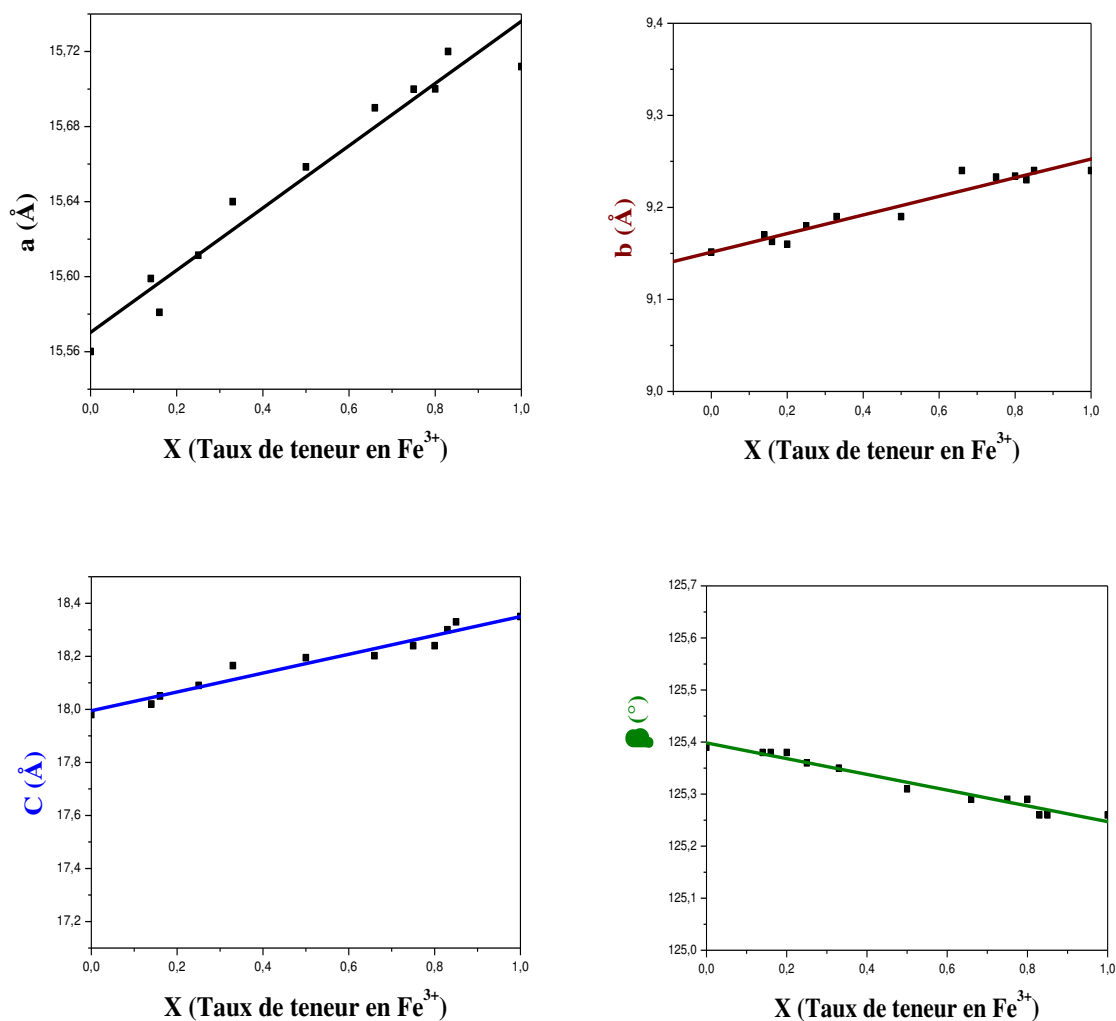
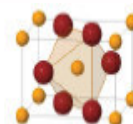


Fig. II.18. Evolution des paramètres **a**, **b**, **c** et **β** en fonction de la teneur en Fe^{3+} des composés $\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

Quand la fraction **x** augmente, les paramètres **a**, **b** et **c** augmentent tandis que **β** diminue. Donc ces paramètres suivent bien la loi de Vegard, d'où l'existence d'une solution solide type $\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$ sur tout le domaine.

Les lois de variation sont les suivantes :

$$\begin{array}{ll}
 \mathbf{a} = 0.165\mathbf{x} + 15.57 & \mathbf{R}^2 = 0.973 \\
 \mathbf{b} = 0.101\mathbf{x} + 9.151 & \mathbf{R}^2 = 0.977 \\
 \mathbf{c} = 0.365\mathbf{x} + 17.99 & \mathbf{R}^2 = 0.980 \\
 \mathbf{\beta} = 0.144\mathbf{x} + 125.3 & \mathbf{R}^2 = 0.974
 \end{array}$$



II.4 Propriétés des tungstates métalliques

II.4.1 Fenêtre de transparence : Spectroscopie infrarouge

L'analyse infrarouge des différents composés a été effectuée sur un spectromètre α -Alphap-Bruker.FTIR dans un domaine spectral comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} , en utilisant la technique de l'ATR. Les spectres ainsi obtenus pour les deux composés $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ sont montrés dans la Fig. II.19.

La fenêtre de transparence a été étudiée dans le but de vérifier le domaine de transparence de nos composés afin de les utiliser dans le domaine d'optique.

Les composés $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ sont transparents jusqu'à 5,7142 μm , ainsi les bandes d'absorption observées après 1000 et 1750 cm^{-1} sont liées à l'ensemble des différentes vibrations des liaisons W-O du groupement WO_4^{2-} [83] et les vibrations des liaisons M-O (M=Fe, Cr).

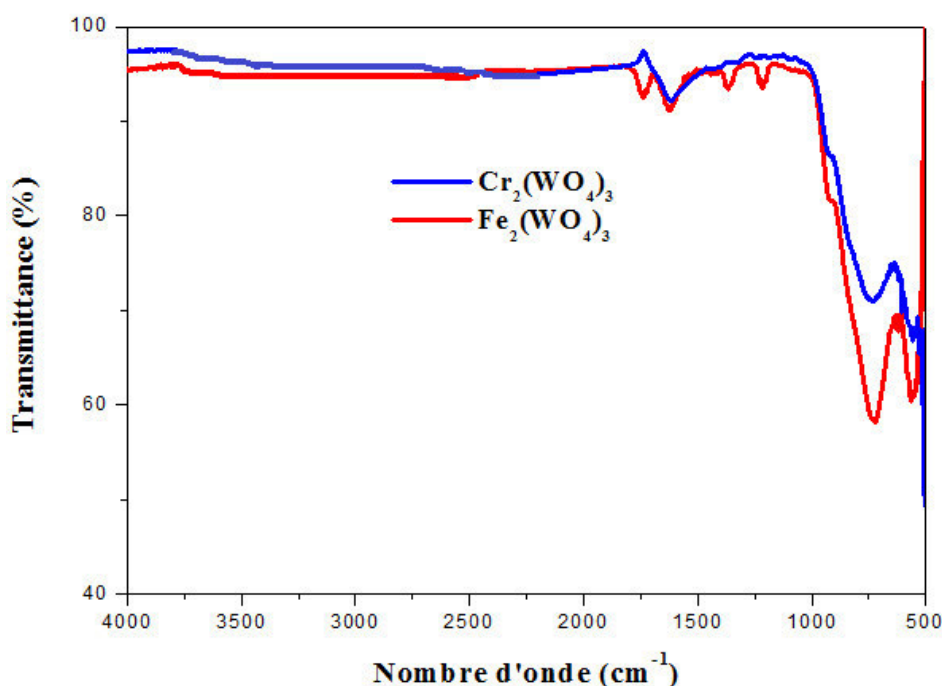
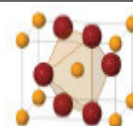


Fig. II.19. Spectre infrarouge des composés $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$.

II.4.2 Test catalytique

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels est un enjeu économique important. Cette partie est particulièrement orientée vers les propriétés catalytiques (activité et sélectivité) des deux composés



$\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ pour la réaction d'oxydation de l'éthanol. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau.

Les tests catalytiques ont été effectués à pression atmosphérique et en système dynamiques dans les conditions opératoires suivantes :

- Masse de la charge catalytique = 0,5 g
- Débit réactionnel de l'éthanol = 2ml/h
- Rapport molaire : $n_{\text{éthanol}}/n_{\text{O}_2} = 1/2$
- Température de la réaction = 350°C

Parmi les produits de la réaction d'oxydation de l'éthanol, nous avons pu identifier l'acétaldéhyde et l'acide acétique comme produit essentiel de la réaction. Nous avons suivi au cours du temps de la réaction l'évolution du taux de transformation globale (TTG) et le taux en transformation en l'acétaldéhyde et l'acide acétique (TTi).

Où :

Taux de transformation en un produit (i) :

$$\text{TTi} = (\text{Ni}/\text{N}_0) \times 100 \dots \text{II.3}$$

- Taux de transformation global de la réaction :

$$\text{TTG} = ((\text{Ni} - \text{Nr}) \times 100) \dots \text{II.4}$$

- Sélectivité d'un produit (i) :

$$\text{Si} = (\text{Ni} / \sum \text{Ni}) \times 100 = (\text{TTi} / \text{TTG}) \times 100 \dots \text{II.5}$$

N_0 : Nombre de moles de l'éthanol à l'entrée par heure.

Nr : Nombre de moles de l'éthanol non consommées.

Ni : nombre de moles de composé (i) à la sortie.

L'évolution des TTG en fonction du temps est illustrée dans le tableau II.7 et la Fig. II.20.

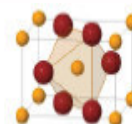
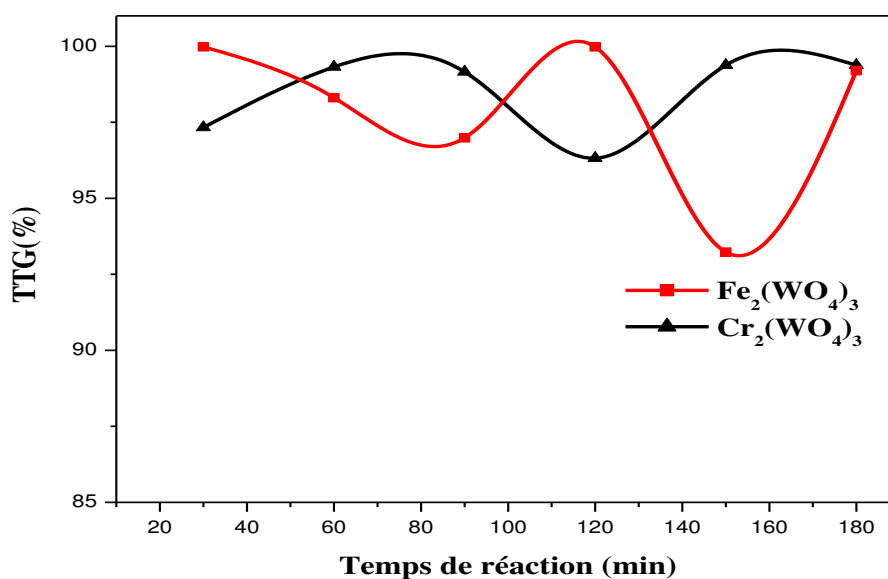


Tableau II.7. Evolution du TTG(%) au cours du temps pour les deux séries de catalyseurs.

Catalyseurs	Temps (min)					
	30	60	90	120	150	180
TTG (%) $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$	97,33	99,32	99,16	96,32	99,38	99,38
TTG(%) $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$	99,98	98,31	96,99	99,98	93,23	99,20

Pour les deux catalyseurs, les constatations montrent que la conversion de l'éthanol vis-à-vis l'oxydation catalytique est presque complète et que le régime stationnaire est atteint dès les premiers temps de la réaction, où on constate une valeur presque constante de TTG.

**Fig. II.20.** Evolution du TTG(%) en fonction du temps pour les deux séries de catalyseurs.

Le tableau II.8 montre l'évolution en production de l'acétaldéhyde et l'acide acétique en fonction du temps de la réaction, pour les deux catalyseurs.

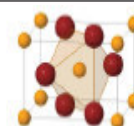
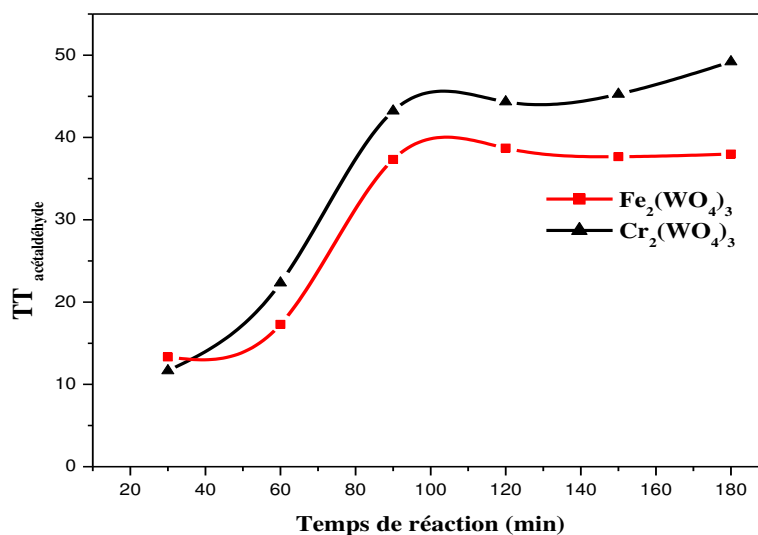
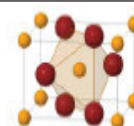


Tableau II.8. Evolution du TTi (%) en fonction du temps pour les deux catalyseurs.

Catalyseurs		Temps (min)					
		30	60	90	120	150	180
$\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$	TT _{acétaldéhyde}	10,76	37,83	47,47	57,84	56,00	57,84
	TT _{acide acétique}	11,66	22,33	43,22	44,33	45,26	49,250
$\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$	TT _{acétaldéhyde}	13,30	17,30	37,33	38,71	37,66	37,99
	TT _{acide acétique}	17,68	13,36	59,20	60,52	61,67	59,43

La Fig. II.21 et Fig. II.22 montre l'évolution en production de l'acétaldéhyde et l'acide acétique en fonction du temps de la réaction, pour les deux catalyseurs.

**Fig. II.21.** Evolution du TT_{acétaldéhyde}(%) en fonction du temps pour les deux séries de catalyseurs.

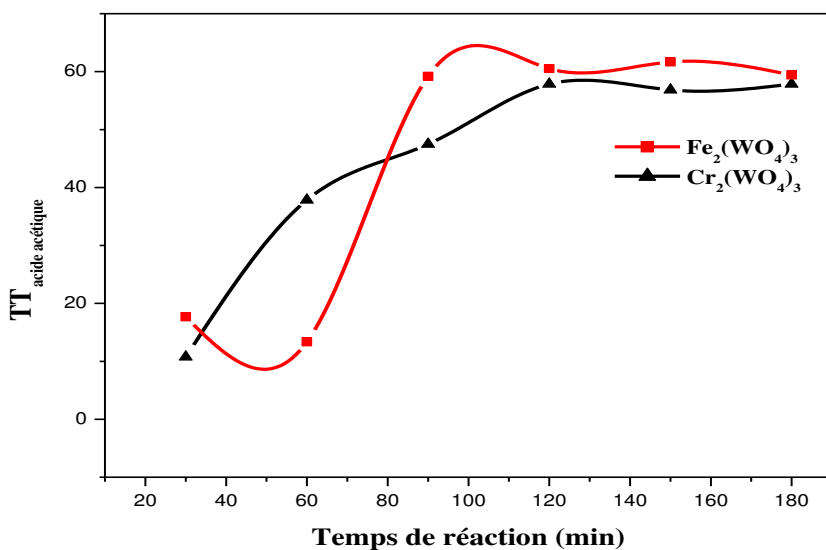


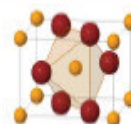
Fig. II.22. Evolution du $\text{TT}_{\text{acide acétique}}$ (%) en fonction du temps pour les deux séries de catalyseurs.

Le tableau II.9 montre l'évolution de la sélectivité Si (%) en fonction du temps pour les deux catalyseurs.

Tableau II.9. Evolution de la sélectivité Si (%) en fonction du temps pour les deux catalyseurs.

Catalyseurs		Temps (min)					
		30	60	90	120	150	180
$\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$	$\text{S}_{\text{acétaldéhyde}}$	92,12	71,18	63,76	59,43	36,41	23,25
	$\text{S}_{\text{acide acétique}}$	7,87	28,81	36,23	40,56	63,58	76,74
$\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$	$\text{S}_{\text{acétaldéhyde}}$	79,76	80,74	74,21	69,30	30,81	37,95
	$\text{S}_{\text{acide acétique}}$	20,23	19,25	25,78	30,69	69,18	62,04

La Fig. II.23 et Fig. II.24 montrent la sélectivité Si (%) en fonction du temps pour les deux catalyseurs.



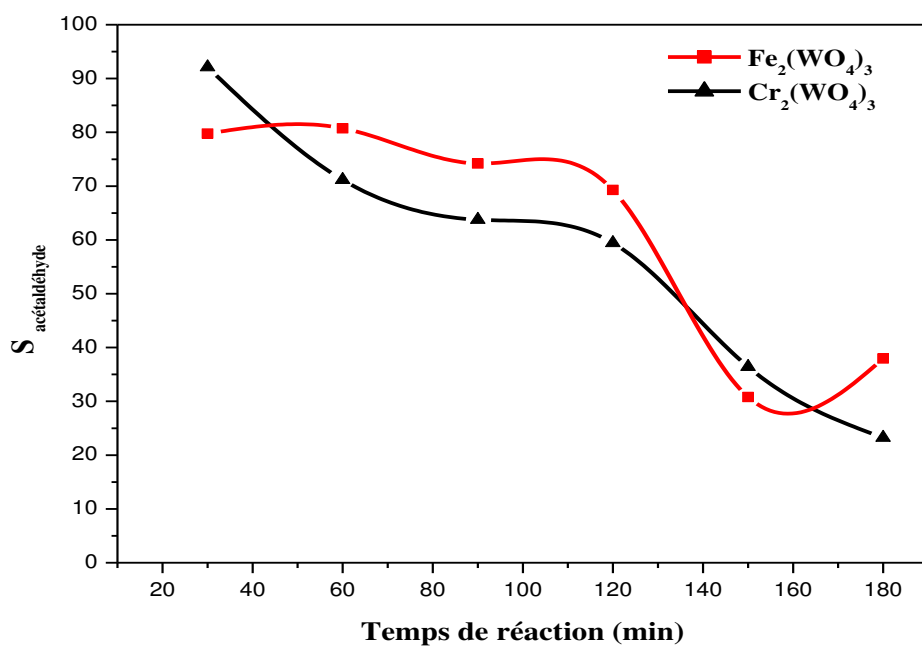


Fig. II.23. Evolution de la sélectivité Si (%) de production d'acétaldéhyde en fonction du temps pour les deux catalyseurs.

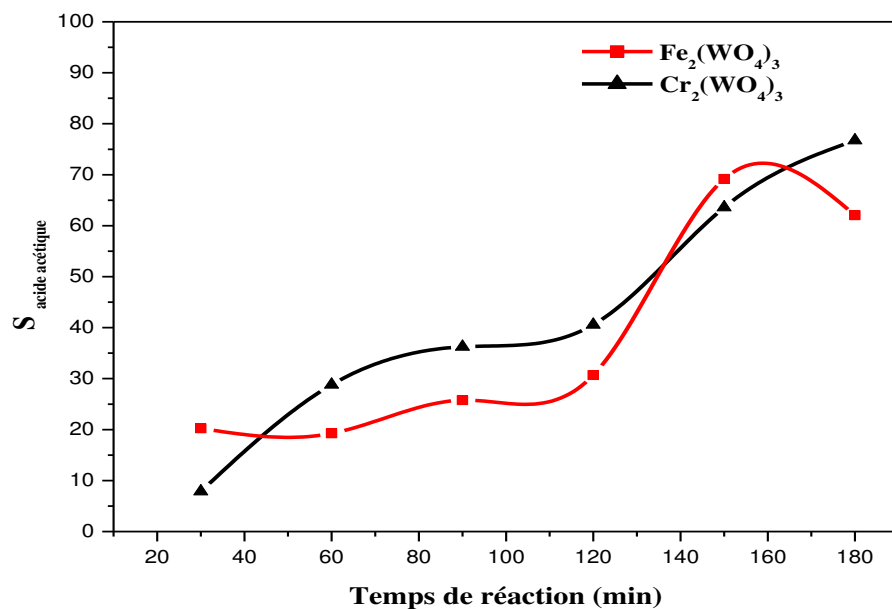
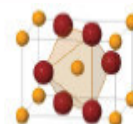
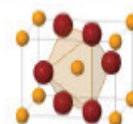
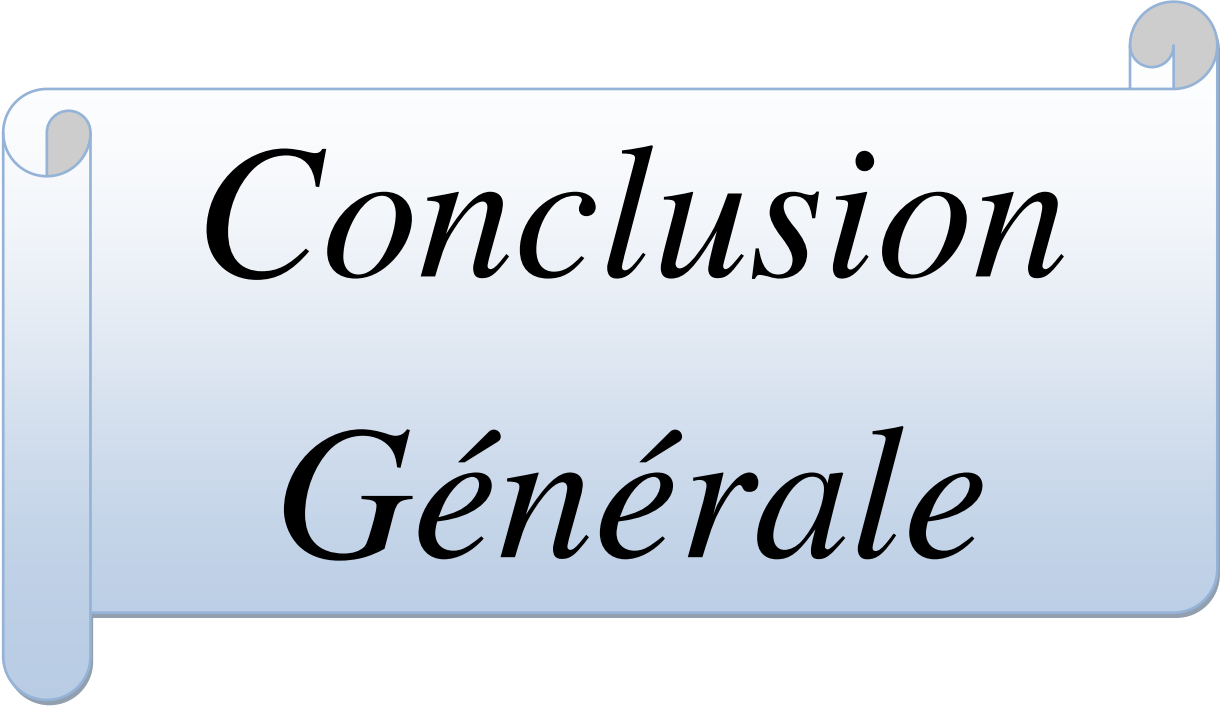


Fig. II.24. Evolution de la sélectivité Si (%) de production d'acide acétique en fonction du temps pour les deux catalyseurs.



Comparer au catalyseur $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ favorise la formation de l'acide acétique, où on observe des valeurs en productions et en sélectivités très importantes (76% et 62% pour les deux catalyseurs $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ respectivement).





Conclusion

Générale

De nombreuses propriétés des matériaux sont liées à la nature de la cohésion de la structure cristalline et donc à l'énergie de cohésion du matériau. D'autres sont déterminées par l'agitation thermique ou par la nature des défauts contenus dans le matériau.

Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse, la caractérisation et les propriétés catalytiques des quelques composés asymétriques à base de l'anion tungstate $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ pour la recherche de nouveaux matériaux.

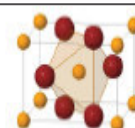
Les résultats obtenus lors ce travail, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La chimie douce et l'hydrothermale sont des méthodes de synthèse.
- La diffraction des rayons X sur poudre a permet l'identification de nos composés.
- Le traitement thermique à 600°C des composés $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ a conduit à la formation des phases bien cristallisées.
- La synthèse de $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ par la méthode hydrothermale a permet l'obtention des nouvelles phases de structure inconnue.
- Les études de l'absorption, des composés synthétisés, ont montré qu'ils sont transparents jusqu'à $5,7142\ \mu\text{m}$. donc on peut dire que : ces composés peut être considéré des candidats en vue de l'application dans le domaine de l'optique.
- L'étude de la sélectivité et l'activité catalytique pour la réaction d'oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde et acide acétique est presque complète et que le régime stationnaire est atteint dès les premiers temps de la réaction.

Les résultats de l'affinement des paramètres de maille des solutions solides $\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) dans les mailles de $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ sont amplement satisfaisants.

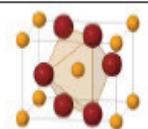
A la suite de ce travail, nous recommandons :

- Refaire la synthèse afin de l'obtention de monocristaux pour des nouvelles études structurales.
- Afin d'augmenter les performances catalytiques de nos composés, il faut voir l'effet de la température et la composition des réactifs.



➤ Etude des propriétés de la solution solide $\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}(\text{WO}_4)_3$

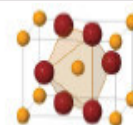
De nouvelles phases ont apparues pour les deux composés $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$, les caractériser et leur étude structurale est suggérée dans des futures horizons pour en découvrir de potentielles applications.





ANNEXE

I. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX).....	73
I.1. Condition de diffraction.....	73
I.2 Appareillage.....	74
II. Spectroscopie infrarouge.....	75
II.1 Principe.....	76
III. Test catalytique et montage utilisé.....	77
III.1 Analyse des produits.....	79
III.2 Calcul.....	81
IV. Logiciels utilisés pour la description structurale.....	82
IV.2. GRETEP.....	82
IV.3. CELREF.....	83
IV.4. DIAMOND.....	84
Références bibliographiques.....	85



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

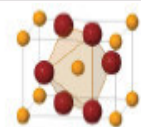
Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, ils interagissent avec le nuage électronique des atomes par diffusion élastique (Fig.1 (A)). Lorsque les rayons X frappent un solide ordonné, ils sont diffusés de façon cohérente (diffractés) par les plans hkl vérifiant les conditions de Bragg (Fig.1 (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 (Fig.1 (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] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \dots\dots\dots(1) \quad \text{où}$$

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 (Fig.1(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

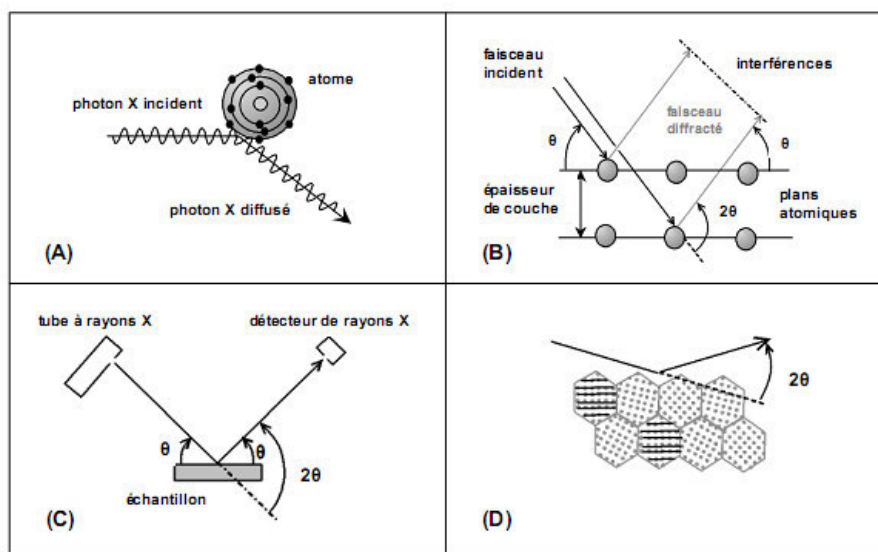
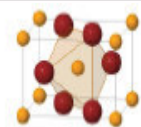


Fig. 1. (A) Diffusion des rayons X par un atome. (B) Principe de la diffraction des rayons X. (C). Diffractomètre Bragg-Brentano. (D) Grains diffractant dans une poudre [1].

I.2 Appareillage

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

- ❖ Générateur de rayons X (40 kV, 40 mA).
- ❖ Anticathode en cuivre.
- ❖ Angle d'émergence du faisceau à la sortie du tube est de 10° .
- ❖ Radiation $K\alpha_1$ du cuivre monochromatique ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).



- ❖ Echantillon est placé verticalement au centre de goniomètre.
- ❖ 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° .
- ❖ Diffractomètre est relié à un micro-ordinateur piloté par le logiciel DIFFRACAT.



Fig.2. Diffractomètre X'Pert PHILIPS.

II. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été effectués sur un spectromètre FTIR type JASCO4200 dans le domaine $4\,000 - 500\text{ cm}^{-1}$ ($2,5\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$) au Laboratoire de physico chimie des matériaux à l'université de Laghouat, (Fig. 3).

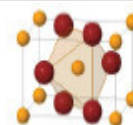




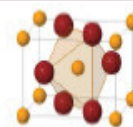
Fig. 3. Spectromètre FTIR 4200.

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 réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre $4\,000 - 500\text{ cm}^{-1}$ ($2,5\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$) 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 Fig. 4.



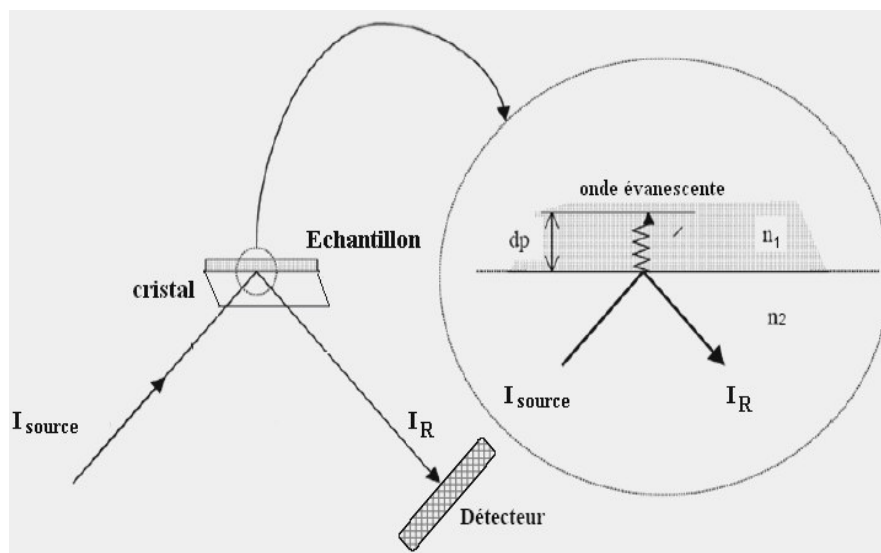
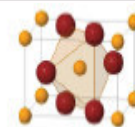


Fig. 4. Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).

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. Test catalytique et montage utilisé

Nous avons effectué des tests catalytiques de la réaction d'oxydation de l'isopropanol en présence des catalyseurs type : $M_2(WO_4)_3$ ou $M = Fe$ et Cr . Le dispositif expérimental est décrit par la Fig.5. Dans ce montage nous disposons d'un réacteur dynamique en verre Pyrex à lit fixe en laine de verre placé à l'intérieur d'un four tubulaire. Le réacteur est alimenté en réactif en quantités doublé en mole.



- L'oxygène à l'aide d'une pompe à air dont le débit est réglé par une micro vanne (20 ml/h).
- L'éthanol à l'aide d'un Perfuseur (2ml/h).
- La température de la réaction est fixée à 350°C.
- Les produits de la réaction sont piégés dans un condenseur refroidi à l'aide de la glace.

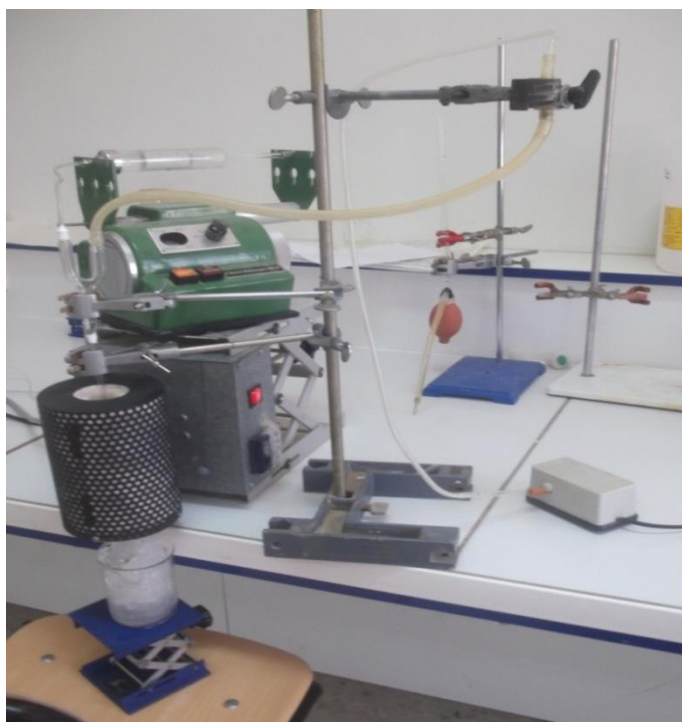
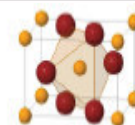


Fig.5. dispositif expérimental du test catalytique.

- **Réacteur :** Nous avons utilisé un réacteur en verre Pyrex à lit en laine de verre sur le quelle on dépose le catalyseur à l'état de poudre.
- **Perfuseur :** Le perfuseur (pousse seringue) comporte un moteur électrique qui déplace un piston de seringue avec des vitesses réglables.
- **Compresseur d'air.**
- **Condenseur :** Le condenseur est constitué d'un ballon mis dans un cristalliseur rempli de glace. Ce système permet de récupérer les produits condensables.



III.1 Analyse des produits

Les analyses des produits de la réaction d'oxydation de l'éthanol ont été effectuées par Chromatographie en phase gazeuse. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode physique qui permet de séparer les constituants d'un mélange gazeux par suite d'équilibres entre une phase mobile gazeuse et une phase stationnaire, qui peut être liquide (partage) ou solide (adsorption). La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est constituée de trois parties importantes :

- Un système d'injecteur
- La colonne
- Un système de détection

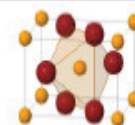


Fig. 6. CPG

Dans notre cas, l'appareil utilisé est un chromatographe C-R8A CHROMATOPAC. La colonne utilisée est une colonne capillaire de type PEG 20 M de longueur 30m et de diamètre 0,32mm.

Les conditions d'analyses sont les suivantes :

- Pression du gaz vecteur (Argon) = 50 kPa



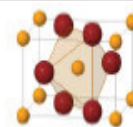
- Température de détecteur = 280°C
- Température de l'injecteur = 250°C
- Température du four programmée :
 - 1) Isotherme à 60°C pendant 15min
 - 2) Dynamique de 60°C à 220°C pendant 16min
 - 3) Refroidissement pendant 1min
- Mode d'injection : split

Pour l'analyse qualitative et quantitative des produits de la réaction, nous avons effectué un étalonnage de l'appareil pour ce faire, nous avons préparé une solution étalon composé de l'éthanol et acide acétique et acétaldéhyde. Ensuite nous avons injecté un volume de 0,1 micro litre. Les paramètres d'étalonnage sont montrés dans le tableau.1.

Tableau.1. paramètres d'étalonnage de la chromatographie.

Constituant	Temps de rétention (min)	Facteur de réponse $K_f \cdot 10^{12}$
Ethanol	4.9	1.75
Acétaldéhyde	9.6	138.76
Acide acétique	24.8	19.24

Les chromatogrammes obtenus lors de l'étalonnage sont représentés dans la Fig.6



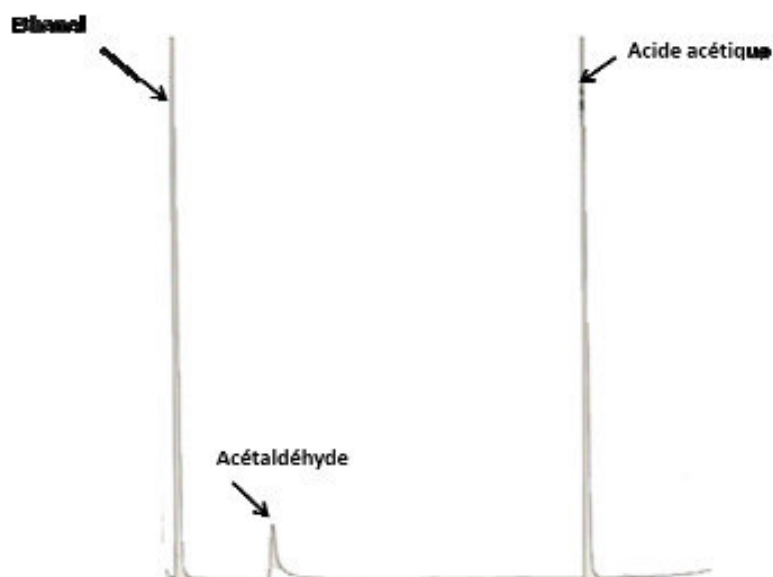


Fig.7. chromatogramme de la solution étalon.

III.2 Calcul

A partir des facteurs de réponse et de la masse de la solution récupérée on peut déterminer le taux de transformation globale de la réaction, le taux de formation de chaque produit ainsi que sa sélectivité. Cela sont calculés à partir des formules suivantes :

- Taux de transformation en un produit (i) :

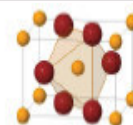
$$TTi = (Ni/N_0) \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

- Taux de transformation global de la réaction :

$$TTG = ((Ni - Nr) \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

- Sélectivité d'un produit (i) :

$$Si = (Ni / \sum Ni) \times 100 = (TTi / TTG) \times 100 \dots\dots\dots(4)$$



N_0 : Nombre de moles de l'éthanol à l'entrée par heure.

N_r : Nombre de moles de l'éthanol non consommées.

N_i : nombre de moles de composé (i) à la sortie.

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:

- 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

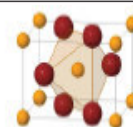
IV.2. GRETEP

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.

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.

La capture d'écran ci-dessous montre une structure de tungstates de Plomb avec une liste des options utilisés, et le plan (XYZ).



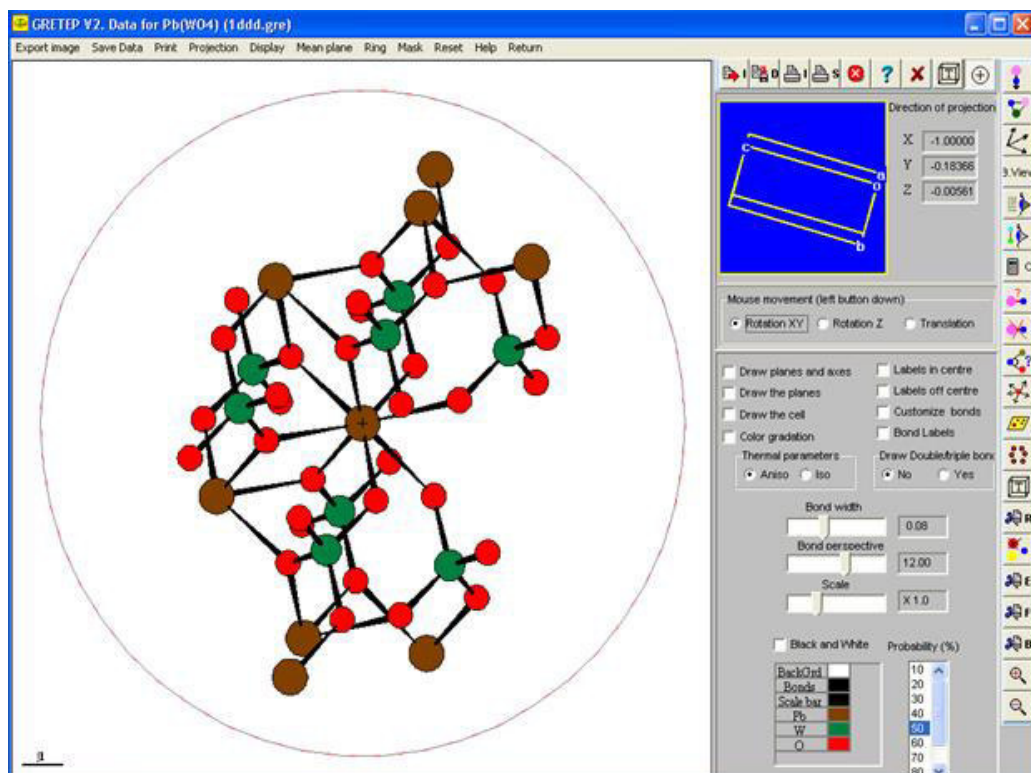
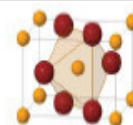


Fig.8. Image de La capture d'écran de logiciel GRETEP.

IV.3. CELREF

CELREF est un logiciel qui permet l'affinement sur poudre des paramètres de la maille : a ; b ; c ; α ; β ; γ , en utilisant une méthode de raffinement des moindres carrés. Les mesures des angles de Bragg peuvent être importées à partir d'une analyse des données du diffractogramme des rayons X (Philips, Bruker) ou à partir d'un profil d'installation du programme.

A partir des données cristallographiques de départ, paramètres de maille, système cristallin et le groupe d'espace, CELREF peut indexer et sélectionner les réflexions et il va les comparer avec celles du diffractogramme original venant de Bruker, Philips, Rietveld. A partir de plusieurs itérations, le programme enfin s'arrête une fois la différence $\Delta 2\theta$ est presque nulle [3].



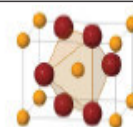
IV.4. DIAMOND

Le diamant 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.

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 structurels (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 structurels, *Diamond* est un outil complet pour les chimistes d'Etat 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.

La capture d'écran ci-dessous montre une structure à deux (le minéral des exemples de fichiers de borax et de la topaze) fenêtres, le borax avec sa feuille de données dans la moitié droite de la fenêtre, et la topaze avec une liste des paramètres atomiques, et tous les atomes de symétrie liées sélectionné dans l'image la structure qui sont dérivés d'un atome choisi dans le tableau:



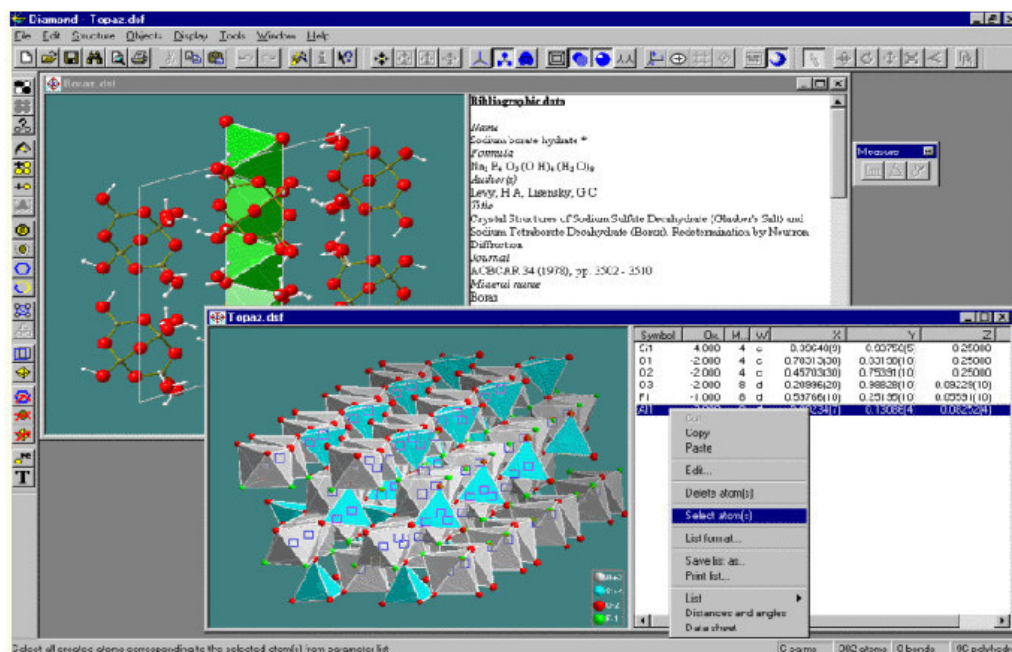
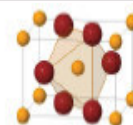
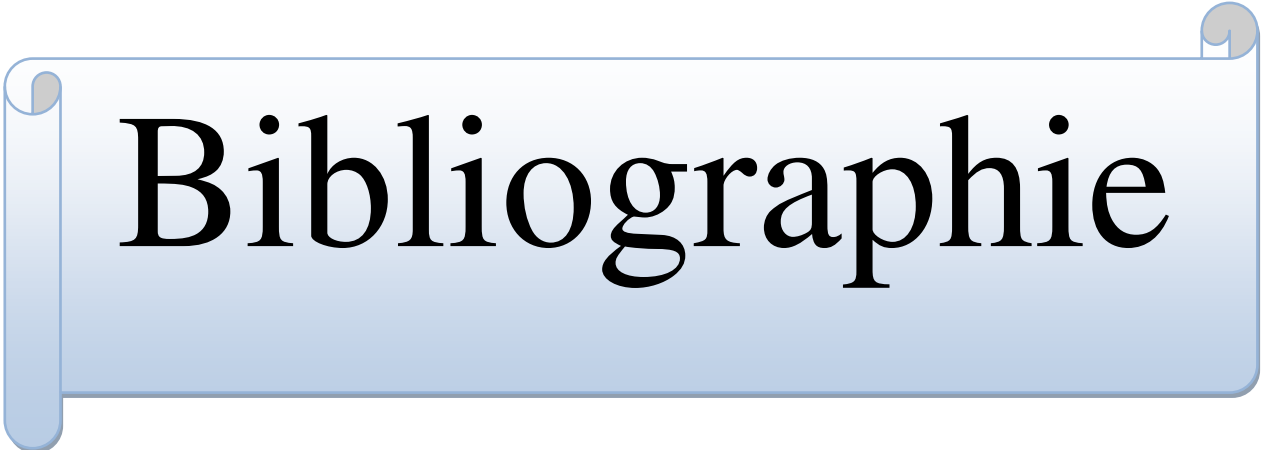


Fig.9. Image de La capture d'écran de logiciel DIAMOND.

Références bibliographiques

- [1] Klug, H.P. & Alexander, L.E., Ed John Wiley et sons ; New York, (1974).
- [2] S. Mukamel ; *Annual Review of Physics and Chemistry* ; 51 ; 691 ; (2000).
- [3] J. Laugier, B. Bochu; LMGP Grenoble- France ; (2003).

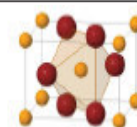




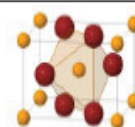
Bibliographie

Références bibliographiques

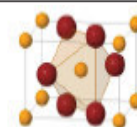
- [1] Quanguo Li, Yanhua Shen, Taohai Li, College of Chemistry, Key Lab of Environment Friendly Chemistry and Application of Ministry of Education, Xiangtan University, Xiangtan, 411105, China.
- [2] R. C. Haushalter and L. A. Mundi, *Chem. Mater.* 4, 31 (1992).
- [3] G. Costentin, A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, and B. Raveau, *Rev. Inorg. Chem.* 13, 77 (1993).
- [4] D. Geskus, K. van Dalzen, F. Ay, K. Wörhoff, S. Aravazhi, and M. Pollnau
- [5] P. Kierkegaard, *Ark. Kemi* 18, 553 (1962).
- [6] P. Kierkegaard and M. Westerlund, *Acta Chem. Scand.* 18, 2217 (1964).
- [7] A. Guesdon, M. M. Borel, A. Leclaire, A. Grandin, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 111, 315 (1994).
- [8] G. Costentin, M. M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 89, 83 (1990).
- [9] R. Masse, M. T. Averbuch-pouchot, and A. Durif, *J. Solid State Chem.* 58, 157 (1985).
- [10] R. Peascoe and A. Clearfield, *J. Solid State Chem.* 95, 83 (1991).
- [11] K. H. Lii, D. C. Johnston, D. P. Goshorn, and R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.* 71, 131 (1987).
- [12] P. Pascal, A. Chrétien, W. Freundlich, *Nouveau traité de chimie minérale*, Vol.14, Paris, P 840-861, (1959).
- [13] M. le Baron L..J. THENARD, *traité de chimie elementaire theorique et pratique*, tome troisieme, paris, (1834).
- [14] Kloprogge, J.T, Weier, M.L, Martens, W.N. and Frost, R.L, *Materials Chemistry and Physics*, 88(2-3), 438-443, (2004).
- [15] Emsley, J,ed. The elements. New York: *Oxford University Press*. p. 218-219.
- [16] Titipun Thongtema, Anukorn Phuruangratb and Somchai Thongtem, *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 9, No, 3, pp. 258~261, (2008).
- [17] P.F.S. Pereira, A.P. de Moura, I.C. Nogueira, M.V.S. Lima, E. Longob, P.C. de Sousa Filhoc, O.A. Serrac, E.J. Nassard, I.L.V. Rosaa, *Journal of Alloys and Compounds* 526, 11– 21, (2012).
- [18] Quanguo Li, Yanhua Shen, Taohai Li



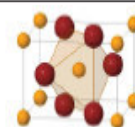
- [19] Xue Wang, Yong Ding, Zhong Lin Wang, and Chenguo Hu, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 109, 124309 (2011).
- [20] D. Errandonea¹, F.J. Manjón², N. Garro³, P. Rodríguez-Hernández⁴, S. Radescu⁴, A. Mujica⁴, A. Muñoz⁴, and C.Y. Tu⁵.
- [21] [T. George, S. Joseph, A. T. Sunny, S. Mathew *First Sharjah International Conference on Nanotechnology and its Applications*, American University of Sharjah, UAE, 10-12 April, (2007).
- [22] Daniel Errandonea a, Francisco Javier Manjon, *Progress in Materials Science* 53 711–773, (2008).
- [23] Swagata Dey, Rebecca A. Ricciardo , Heather L. Cuthbert , and Patrick M. Woodward, *Inorg. Chem.*, 53 (9), pp 4394–4399, (2014).
- [24] J. Ruiz-Fuertes, S. López-Moreno, J. López-Solano, D. Errandonea, A. Segura, R. Lacomba-Perales, A. Muñoz, S. Radescu, P. Rodríguez-Hernández, M. Gospodinov, L. L. Nagornaya, and C. Y. Tu *Phys. Rev. B* 86, (2012).
- [25] Dan Zhao, Feifei Li,^a Wendan Cheng^b and Hao Zhang, *Acta Crystallographica Section E*, 1600-5368 (2009).
- [26] C. Cascales, *The Journal of the Argentine Chemical Society Vol. 97 N° 1*, 25-38 (2009).
- [27] C. De Marignac, J.Charles, *Recherches chimiques et cristallographiques sur les tungstates*, Paris, (1863).
- [28] Jena Bioscience GmbH, JBS Phosphotungstate Cluster Kit, *Manual* (2013).
- [29] A.P. de Azevedo Marques, D.M.A. de Melo, C.A.Paskocimas, P.S. Pizani, M.R. Joya, E.R. Leite and E.Longo *J. Solid State Chem.* 179 ; 671-678 (2006).
- [30] P. Parhi, S.S. Singh, A.R. Ray and A. Ramanan, *Bull.Mater. Sci.* 29 ; 115-118 (2006).
- [31] C. Zhang, E. Shen, E. Wang, Z. Kang, L. Gao, C. Hu and L. Xu, *Mater. Chem. Phys.* 96 ; 240-243 (2006).
- [32] Sanjay Pandita, Vinay Hangloo, K.K. Bamzai , P.N. Kotru , Neera Sahni *International Journal of Inorganic Materials* 3 ; 675–680 (2001).
- [33] J. P. Doumerc, M. Vlasse, M. Pouchard, P. Hagenmuller; *J. Solid State Chem* ; 14 ; 144-151(1975).
- [34] Y. Wang ; thèse de doctorat, université de Bordeaux I. P 39-41; juillet (1989).
- [35] L. Macaliki, J. Hanuza, K. Hermanowicz, P. Godlewska, N. V. Sidorov ; *Materials Science-Poland*, Vol. 22, No. (2004).



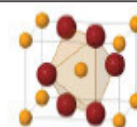
- [36] H. Liu, R.A.Secco, N. Imanaka, M.D. Rutter, G. Adachi, T. Uchida ; *J. Phys. Chem. Solids*, 64, 287 (2003).
- [37] J. Hanuza, M. Maczka, K. Hermanowicz, M. Ruszkiewicz, A.Pietraszko, W.Strek, P.Deren , *J. Sol. State Chem.*, 105, 49 (1993).
- [38] J.S.O. Evans, T.A. Mary, A.W. Sleight; *J. Sol. State Chem.*, 137, 148 (1998).
- [39] T. George, S. Joseph, A. T. Sunny et S. Mathew, *J Nanopart Res*, 10, 567–575 (2008).
- [40] S. Rajagopal, V.L. Bekenev, D. Nataraj, D. Mangalaraj, O.Yu. Khyzhun , *J. Alloys and Compounds* 496 ,61–68 (2010).
- [41] C. Escobar, H. Cid-Dresdner, P. Kittl, I. Dümler ; *Am.Mineral.* 56 , 489–498 (1971).
- [42] H. Weitzel , *Z. Kristallogr.* 144 , 238–258 (1976).
- [43] A.W. Sleight, *Acta Cryst. B* 28, 2899–2902 (1972).
- [44] C.P. Landee, E.F. Westrum Jr. ;. *J Chem. Thermodyn.* 8 ; 471–491 (1976).
- [45] F. Yu, U. Schanz, E. Schmidbauer , *J. Cryst. Growth* 132, 606–608 (1993).
- [46] L. Zhen, W.-S. Wang, C.-Y. Xu, W.-Z. Shao , L.-C. Qin, *Mater. Lett*; 62, 1740–1742 (2008).
- [47] Y.-X. Zhou, H.-B. Yao, Q. Zhang, J.-Y. Gong , S.-J. Liu, S.-H. Yu, *Inorg. Chem.* 48 , 1082–1090 (2009).
- [48] T. Varga, J.F.Mitchell, J. Wang, L. G. Arnold, B. H. Toby, C. D. Malliakas , *J. Solid State Chem.* 183 , 1567–1573 (2010).
- [49] R. Mittal, S.L. Chaplot, H. Schober, T.A. Mary , *Phys. Rev. Lett.* 86 ; 4692–4695 (2001).
- [50] H. Zhou ; Y. Yiu ; M.C. Aronson , S. S. Wong ; *J. Solid State Chemistry* 181 ; 1539-1545 (2008).
- [51] 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).
- [52] 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).
- [53] B.N. Roy, V.K. Handa , *J.Crystal Growth.* 47, 577-582 (1979).
- [54] C. Varona ; thèse de doctorat ; université de Pierre et Marie Curie Paris VI. P 145-149 ; décembre (2006).



- [55] S. Ivanova; E. Zhecheva; R. Stoyanova; V. Nikolov ; *J. Solid State sciences* 12 ; 2010-2014 (2010).
- [56] V.D. Zhuravlev ; O.G. Reznitskikh, Y.A. Velikodnyi , T.A. Patrusheva , O.V. Sivtsova , *J. Solid State Chemistry* 184 , 2785- 2789 (2011) .
- [57] J. Macavei ; H. Schulz ; *Zeitschrift. Kristallographie* 207 , 193 - 208 (1993).
- [58] J.S. Kim, J.C. Lee, C.I. Cheon, H.J. Kang , *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, (1)* **45** (9B , 7397–7400) (2006).
- [59] H. Li, G. Hong, S. Yue ; *Kristallografiya* **17**, 768–772 (1972).
- [60] B. Glorieux, V. Jubera, A. Apheceixborde, A. Garcia , *Solid State Sciences* 13, 2 ,460-467 (2011) .
- [61] J. Zhang, J. Wang, K. Wang, W. Yu, H. Zhang, Z. Wang, X. Wang, M. Ba , *J. Cryst. Growth* 292 , 373–376 (2006).
- [62] G.B. Jin ; L. Soderholm , *J. Solid State Chemistry* 184 , 337- 342 (2011).
- [63] The Mecanism of Catalytic Cracking advances in chemistry series.
- [64] P.BRUN : *Catalyse et Catalyseurs en Chimie Organique. Edition Masson et Cie Paris* (1970).
- [65] J.f. LEPAGE : *Catalyse de Contact. Edition TECHNIP. Paris* (1971).
- [66] A. AZOUZ : *Cinétique Chimique Edition Berti. Alger* (1978).
- [67] J.M. COULSON, J.F. RICHARDSON : *Chemical Engineering* Volume 11. Edition London ,(1976).
- [68] G.C. BOND: *Heterogenous Catalysis. Principals ans Applications.2nd Edition, OXFORD Science Publication.Clarendon Press, Oxford* (1987).
- [69] Suresh D. Salim, Sagar P.Pathar,Krishnacharya G.Akamanchi, Sulfated tungstate : A green catalyst for synthesis of thiomorphlides via Willgerodt-Kinder reaction, Departement of Phamaceutical Science and Technology, Institute of Chemical Technology,Matunga, Mumbai 400019, India.
- [70] Y. Ogata, K. Tanaka,*Can. J. Chem.* 59 ; 718 (1981) .
- [71] S. Zhang, H. Jiang, H. Gong, Z. Sun, *Petroleum Science and Technology* , Vol. 21, Nos. 1 & 2; 275–282 (2003).
- [72] B V APPA RAO, M VENKATESWARA RAO, S SRINIVASA RAO et B SREEDHAR, (2010).



- [73] Streitweiser, Andrew Jr, Heathcock, Claton H. Introduction to Organic Chemistry. MacMillan. ISBN 0-02-418010-6 (1976).
- [74] M.Guannan, L. Xianghong, Q. Qing, J. Zhou; *Corrosion Science* 48 ; 445–459; (2006).
- [75] 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).
- [76] S. Rivier, X. Mateos, V. Petrov, U. Griebner, Y. E. Romanyuk, C. N. Borna, F. Gardillou, M. Pollnau , *Opt. Express* 15, 5885 (2007).
- [77] C. Cascales , *J. Argent. Chem. Soc.* 97(1), 25-38 (2009).
- [78] G. Palmer, M. Schultze, M. Emons, A. L. Lindemann, M. Pospiech, M. Lederer, U. Morgner , *Opt. Express* 18, 19095 (2010).
- [79] Xuebing Li et Enrique Iglesia, Selective Catalytic Oxidation of Ethanol to Acetic Acid on Dispersed Mo-V-Nb Mixed Oxides, *Chem. Eur. J.*, 13, 9324 – 9330, (2007).
- [80] Betina Jørgensen, Sofie Egholm Christiansen, Marie Louise Dahl Thomsen, Claus Hviid Christensen, *Journal of Catalysis*, 251, 332–337, (2007).
- [81] W. T. A. HARRISON, U. CHOWDHRY , C. J. MACHIELS, et A. W. SLEIGHT, *journal of solid state chemistry* 60, 101-106 (1985).
- [82] W.Jeitschko ;*Acta Crystallographic B* ; 24 ;38 ;29 ;2074-2081; (1973).
- [83] E.Brese ,M .O’keeffe ; j.*Acta Crystal* ; vol.47 ; P 192-197 ; (1991).
- [84] Chichagov, A V Demyanets, L N Ilyukhin, V V Belov ; *Kristallografiya* ; vol 11 ;P 686-89 (1966).
- [85] http://www.m3pec.u-bordeaux1.fr/matar/enseign_fichiers/intro.htm.
- [86] J. Laugier, B. Bochu ; *CELREF V3* ; Laboratoire de Matériaux Génie Physique ; (2003).



ملخص: هذا العمل يركز أساسا على اصطناع ودراسة المواد غير المتناظرة. يمكن تحضير هذه المركبات بواسطة طريقتين في المحاليل في درجات حرارة منخفضة (كيمياء الناعمة) و الهيدروحرارية. يهتم العمل بتركيب وتوصيف تنغستات معدنية، التي يمكن استخدامها في العديد من المجالات الصناعية والعلمية، بما في ذلك الاستقرار الحراري، تثبيط لمنع التآكل وتطبيقات التحفيز. تم تصنيع صنفين $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ و $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ ودراسة بنيتهم الخاصة من بيانات الأشعة السينية. مكنت المعالجة الحرارية للأطوار غير المتبلورة الحصول على أطوار متبلورة بشكل جيد وأيضاً تأكيد الاستقرار الحراري لهذه المركبات في درجات حرارة عالية. سمح استخدام التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء تأكيد وجود التنغستات ومدى شفافيتهما الواسع. كما بينت دراسة خصائصها التحفيزية نتائج جيد لتحويل الايثانول إلى حمض الستيك و اسيتيل الديهيد.

2.2 ملابم متناهية: تنغستات معدنية، انحرافية أشعة X على المسحوق، السلوك الحراري، تحويل الايثانول.

Résumé : Le travail présenté dans ce mémoire porte essentiellement sur la synthèse et la caractérisation de matériaux à base de ligand asymétriques. Ces composés peuvent être préparés par deux méthodes en solutions à basse température (chimie douce) et par voie hydrothermale. Le travail consiste donc à la synthèse et à la caractérisation des tungstates métalliques qui pourraient être utilisées dans plusieurs domaines industriels et scientifiques notamment pour leurs stabilités thermiques, pour l'inhibition de la corrosion et pour les applications catalytiques. Deux composés ont été synthétisés : $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ et leurs identifications a été faite par la diffraction des rayons X sur poudre. Le traitement thermique des phases amorphes a permet d'obtenir des phases bien cristallisées et de confirmer par ailleurs la stabilité thermiques de ces composés à hautes températures. L'utilisation de la spectroscopie Infra Rouge (FTIR) dans ce présent travail a permis dans une étape préliminaire de confirmer l'existence des groupements tungstates et d'affirmer leur large domaine de transparence. Ces composés sont considérés comme de bons catalyseurs de la conversion de l'éthanol en acide acétique et l'acétaldéhyde.

Mots-clés : Tungstates métalliques, diffraction des rayons X DRX sur poudre, FTIR, Stabilité thermique, oxydation de l'éthanol.

Abstract : The main theme of this thesis is based on the study of synthesis and characterization of materials based on asymmetric ligand. These compounds can be prepared by two methods in solutions at low temperature (soft chemistry) and hydrothermal way. This work consists in the synthesis and characterization of metallic tungstates, which could be used in many industrial and scientific fields specially for their thermal stabilities, for inhibiting corrosion and for catalytic applications.. Two compounds have been synthesized: $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ and $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$, their identification were confirmed from data of X-ray diffraction by the powder. Heat treatment of amorphous phases allows the obtaining of well crystallized phases and confirms also the thermal stability of these compounds at high temperatures.. The use of infrared spectroscopy (FTIR) in the present work allowed in a preliminary step the confirmation of the existence of tungstate groups and to assert their wide transparency range. These compounds are considered as good catalysts for the conversion of ethanol to acetic acid and acetaldehyde.

Keywords : metal tungstates, X-ray diffraction X DRX on powder, FTIR, thermal behavior, conversion of ethanol.