

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Molécules et Matériaux inorganiques

Par :
Slamat Faiza

THEME

**Etude de la formation de cristaux à base de
sulfate de Nickel par la chimie douce à partir de
solution modifiés par des composés organique**

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

Mr. Gherib Abed El Aziz

M.C.A.

Président

Mr. Taouti Mohammed

M.C.B.

Examineur

Mme. Mouatah Dalila

M.A.A.

Examineur

Mr. Saïdat Boubakeur

M.C.A.

Rapporteur

Année Universitaire 2015/2016

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de recherche de Physico-chimie des matériaux et au département de chimie à l'université de Laghouat, je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Mr Saïdat qui est encadré cette mémoire dans la continuité de mon master.

Merci de m'avoir fait confiance sur ce projet qui vous tenait à cœur, qui m'a permis, avec votre appui et vos compétences scientifiques de mener à bien ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mme S. Ben Arrache pour l'aide qui m'a apporté pour faire les analyses par diffraction R-X. Je lui exprime ici mes sentiments les plus sincères.

J'adresse mes vifs remerciements à Mr Gherib, Mr Taouti et Mm Mouatah pour avoir accepté de juger ce travail et que nous sommes honorés par leur présence.

Mes vifs remerciements à tous les membres du laboratoire de recherche et au département de Chimie. Et pour tous ses savoirs et son aide efficace pour la réalisation de cette thèse. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Merci infiniment

faiza

Dédicaces

Je voudrais dédier ce modeste travail

*A mes très chers parents qui n'ont tant soutenu et encouragé
Dans tous les domaines et surtout pour réaliser ce mémoire.*

*A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de
ce projet :*

A mes chères sœurs : Djahida, Karima, Amina.

A mes frères : Amine, Aziz, Abu-Baker, Massaud.

et bien sur a mon fiancé Mohammed.

A mes ami(e) : Haffsa, Radjaa, Lamia, Asma.

*Mes adorables fleurs et ma joie dans cette vie, mes nièces et mes
neveux : Abd-al-Basset, Djihad, Islam.*

Les listes

Liste des figures

Figure 1-1 : Principe de la méthode de croissance en solution aqueuse	4
Figure 1-2 La cristallisation passe par deux étapes	7
Figure 2-1 : Principe d'établissement de la loi de Bragg	11
Figure 3-1 : Diagramme de comparaison d'ANSH	21
Figure 3-2 : spectre de comparaison d'ANSH	21
Figure 3-3 : Diffractogramme de Ni-Mn	23
Figure 3-4 : spectre de comparaison de Ni-Mn	24
Figure 3-5 : Diffractogramme de Ni-Cd	25
Figure 3-6 : spectre de comparaison de Ni-Cd	25
Figure 3-7 : Diffractogramme de Cd pur.....	26
Figure 3-8 : Spectre de comparaison de Cd pur avec ANSH de 5j	27
Figure 3-9 : Spectre de comparaison de Cd pur avec NH_4SO_4	27
Figure 3-10 : Spectres (IR) d'ANSH	28
Figure 3-11 : Spectre de comparaison de Cd pur avec NH_4SO_4	29
Figure 3-12 : Spectres (IR) de $\text{Cd}(\text{SO})_2 (\text{NH})_2$	29

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : information de la solubilité d'ANSH, urée et thiourée à 20°C	8
Tableau 3-1 : Produits chimiques utilisés	19
Tableau 3-2 : Paramètres de la maille d'ANSH	22

Sommaire

Sommaire

Introduction général	1
-----------------------------------	---

Chapitre I Etude bibliographique

I.1 Généralité sur la croissance cristalline	3
---	---

I.1.1 Introduction	3
---------------------------------	---

I.1.2 La croissance en solution.....	3
--------------------------------------	---

I.1.3 Les méthodes à croissance lente	3
--	---

I.1.3.1 La croissance en solution aqueuse.....	3
--	---

I.1.3.2 La croissance en solvant (flux).....	4
--	---

I.1.3.3 La croissance hydrothermale.....	4
--	---

I.1.4 Les conditions de la croissance	5
--	---

I.1.4.1 La nucléation (ou germination)	5
--	---

I.1.4.2 La sursaturation.....	5
-------------------------------	---

I.1.4.3 La solubilité.....	5
----------------------------	---

I.1.4 la synthèse des cristaux	5
---	---

I.1.1.4 Comment se forment les cristaux ?.....	6
--	---

I.5. Les différents composés du nickel	7
---	---

Chapitre II Matériel et méthode

II.1 Introduction	10
--------------------------------	----

II.2 Diffraction des rayons X (DRX)	10
--	----

II.4.2 Loi de Bragg.....	11
II.2.2 Méthode de diffraction sur poudre.....	12
II.2 Les différentes méthodes de synthèse des cristaux.....	11
II.2.1 synthèse par chimie « douce ».....	11
I I.3 Synthèse hydrothermale	12
II.3.1 Définition	12
II.4 Méthodes de caractérisation de monocristaux.....	12
II.4.4 Diffraction des R X et détermination structurale sur monocristal.....	15
II.4.4.1 Choix du monocristal.....	15
II.5 Spectrométrie infrarouge.....	15
II.5.1 Principes de la spectroscopie infrarouge.....	16
II.5.2 Analyse par spectroscopie infrarouge.....	16
 <i>Chapitre II Partie expérimentale</i> 	
III.1 Introduction	20
III.2 Les méthodes d'analyse	20
III.3 Présentation du matériel et réactifs utilisés.....	22
III.3.1 Réactifs utilisés	22
III.3.2 Matériel utilisé	22
III.4 Analyse et caractérisation d'ANSH	22
III.4.1 Mode opératoire	22
III.5 Résultats et discussion	23
III.5.1 Système du Ni-M.....	26

III.5.2 Système du Ni-Cd	27
III.5.2 Système du Cd pur	29
III.6 Interprétation du spectre infrarouge	31
III.6.1 Spectre d'ANSH.....	31
III.6 .2 Spectre IR de cadmium pur	32
Conclusion générale.....	
Référence bibliographie	

Introduction

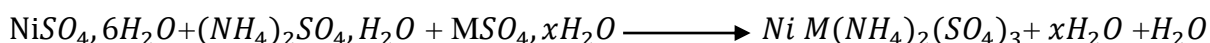
La cristallisation est un processus de transfert de matière entre l'état liquide et l'état solide. Elle s'effectue en plusieurs étapes successives. La cristallisation débute par l'apparition de germes au sein de la solution de façon spontanée ou non. Ces germes grossissent durant la phase de croissance.

Le processus de cristallisation définit tant la pureté chimique que les propriétés physiques des particules. Le contrôle des mécanismes intervenant lors de la cristallisation revient à la maîtrise de la méthode de cristallisation (continue, semi continue, évaporation, etc...) et des paramètres expérimentaux (température, pH, sursaturation, vitesse d'agitation, etc.) dont l'influence est plus ou moins déterminante sur chaque phénomène.

Le manuscrit comporte trois chapitres.

L'objectif de ce travail est de proposer une méthode de synthèse pour la croissance de monocristaux de $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$;

Selon l'équation générale :



Et M = Cd, Mn ce sont des métaux à l'état d'oxydation (+2)

Dans ce travail, la méthode de synthèse retenue repose sur la croissance en solution, la possibilité d'élaborer des monocristaux de grande taille et de bonne qualité est primordiale.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique présente généralement les bases de la croissance en solution et introduira les bases théoriques nécessaires à la compréhension des mécanismes fondamentaux de la cristallisation à savoir, la croissance des cristaux en solution (méthode lente). Nous présenterons ensuite les profils de solubilité, sursaturation et de nucléation. Ensuite des notions fondamentales de la synthèse des cristaux et la cristallisation.

Après quelques rappels des informations générales sur les composés les différents composés du nickel

Dans la partie de l'étude expérimentale (chapitre II), nous décrivons les techniques physico-chimiques d'analyse, cette partie détaillera les techniques et les méthodes expérimentales mises en œuvre pour préparer et caractériser un cristaux.

L'analyse par DRX et FT-IR des composés préparés seront présentés une discussion sera abordée pour essayer d'étudier la structure de nos composés.

Enfin, nous terminons notre étude par une conclusion générale.

Chapitre I :

Etude bibliographique

I.1 Généralité sur la croissance cristalline

I.1.1 Introduction

Les méthodes à croissance rapide (quelques mm/h) opèrent aux températures élevées permettant d'obtenir de gros monocristaux et sont généralement caractérisées par une croissance dirigée à partir d'un bain fondu. Les méthodes à croissance lente (quelques mm/jour) procèdent généralement à des températures plus basses et s'imposent quand la fusion du cristal n'est pas congruente. Ce sont généralement les méthodes de croissance en solution faisant appel à un solvant et la synthèse hydrothermale [1].

I.1.2 La croissance en solution

La croissance en solution se distingue des autres modes de cristallisation par le fait qu'elle est présente dans de nombreux environnements (la nature, l'industrie, les êtres vivants...etc.). Avant d'aborder les aspects pratiques et méthodes de la croissance en solution, plusieurs concepts vont tout d'abord être introduits ici afin d'appréhender le comportement de composés dissous dans un solvant (solubilité, germination spontanée, solution métastable) [2].

I.1.3 Les méthodes à croissance lente

Lorsqu'un matériau ne présente pas une fusion congruente ou bien possède une transition de phase à haute température, il faut utiliser une méthode de croissance en solution qui nécessite l'emploi d'un solvant. Dans ce cas la croissance a lieu à partir d'une solution sursaturée, à plus basse température avec des vitesses très faibles pouvant descendre à quelques millimètres par jour. Les cristaux obtenus sont généralement plus petits mais souvent de bonne qualité, exempts de tensions, mais pouvant être contaminés par le solvant. Les méthodes sont les méthodes de croissance en solution, en solvant aqueux, organique ou inorganique, sels fondus ou la croissance hydrothermale.

I.1.3.1 La croissance en solution aqueuse

La cristallisation en solution aqueuse est utilisée pour tous les cristaux solubles dans l'eau. La sursaturation de la solution peut être obtenue, soit par abaissement graduel de la température, soit par évaporation progressive et contrôlée de l'eau (Fig 1-1). Dans le premier cas il s'agit d'assurer très précisément la décroissance en température (0,01 à 0,1 °C/jour) pendant plusieurs mois. Les cristaux formés peuvent présenter des tensions dues aux variations de température. Dans le second cas, la croissance se fait à température constante, mais il est difficile de contrôler l'évaporation constante pour maintenir avec une précision suffisante la vitesse de cristallisation [1].

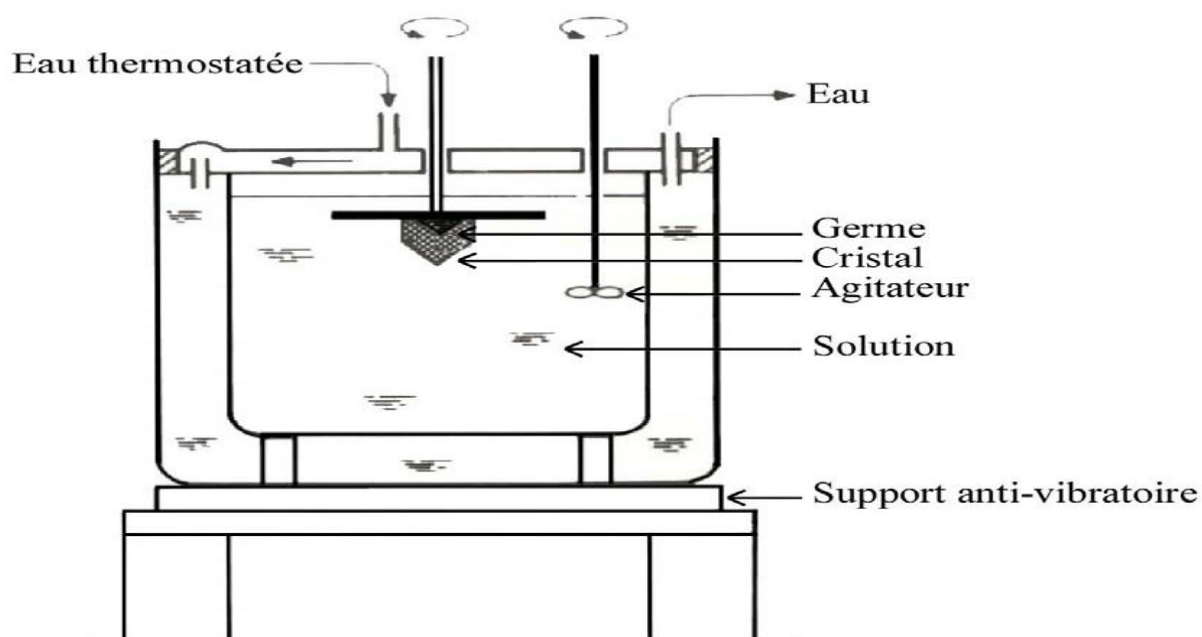


Figure 1-1 : Principe de la méthode de croissance en solution aqueuse.

I.1.3.2 La croissance en solvant (flux)

Les méthodes de croissance en flux sont voisines des méthodes de croissance en solution aqueuse. Le matériau à cristalliser (soluté) est mélangé à un sel (solvant) et le mélange est porté à haute température jusqu'à le rendre liquide. Le solvant est choisi de telle sorte que la température de fusion du mélange soit inférieure à celle du soluté.

I.1.3.3 La croissance hydrothermale

Le terme hydrothermal est utilisé pour décrire l'ensemble des méthodes dans lesquelles la cristallisation de matériaux relativement insolubles dans les conditions ordinaires est obtenue à partir d'une solution aqueuse chauffée sous haute pression. Le matériau à recristalliser (ou corps mère) et une quantité mesurée de solution sont placés dans un autoclave cylindrique en acier fermé hermétiquement. L'ensemble est porté à une température telle que la pression soit suffisante. La combinaison des deux paramètres, température et pression, entraîne une dissolution importante du corps mère. Si la solution devient sursaturée au point de l'autoclave où se trouve un germe, le matériau en excès cristallise sur le germe [3].

I.1.4 Les conditions de la croissance

I.1.4.1 La nucléation (ou germination)

Le processus de nucléation est la formation de nouveaux cristaux dans une solution contenant ou pas des cristaux. L'état de sursaturation est une condition nécessaire mais non suffisante pour que la cristallisation commence au sein de la solution. Les petits cristaux naissants sont appelés germes ou **nuclei** et peuvent croître [4].

Nucléation secondaire

Deux phénomènes peuvent entraîner une nucléation secondaire :

- l'introduction de germes dans la solution;
- ou l'attrition de cristaux déjà présents dans la solution ;

En effet, lorsque la suspension est dense, les chocs entre cristaux libèrent des particules de taille microscopique qui peuvent se mettre à croître. Il y a alors nucléation secondaire. Ce type de nucléation n'existe pas en phase vapeur mais peut avoir une importance considérable en solution [5].

I.1.4.2 La sursaturation

La cristallisation à partir d'une solution correspond à un changement de phase liquide-solide et donc à un transfert de matière entre la solution et les cristaux. Il y a un transfert de matière, car il existe un écart de potentiel chimique entre la solution saturée et la solution qui va cristalliser. C'est cet écart à l'équilibre qu'on nomme sursaturation [6].

I.1.4.3 La solubilité

La solubilité définit pour un composé donné, la quantité maximale de soluté qui peut être dissoute dans un solvant. Elle est donc caractéristique de la nature des interactions entre le solvant et le soluté dans la phase liquide mais aussi de l'interface entre la solution et la phase solide.

I.1.5 la synthèse des cristaux

Le cristal caractérise la forme la plus ordonnée de la matière solide. La majorité des substances solides pures sont cristallines. Cependant, leurs cristaux se présentent sous plusieurs formes: monocristaux, poly cristaux, ou poudre [7].

I.1.5.1 Comment se forment les cristaux ?

La cristallogénèse :

Est la formation d'un cristal, soit en milieu naturel, soit de façon synthétique.

La cristallogénèse permet, à partir d'un composé dissous, fondu ou gazeux, d'obtenir par cristallisation: un cristal. Cela peut se faire naturellement ou sous le contrôle de l'homme.

Cette cristallisation est un changement d'état qui mène à un état ordonné solide avec une structure particulière.

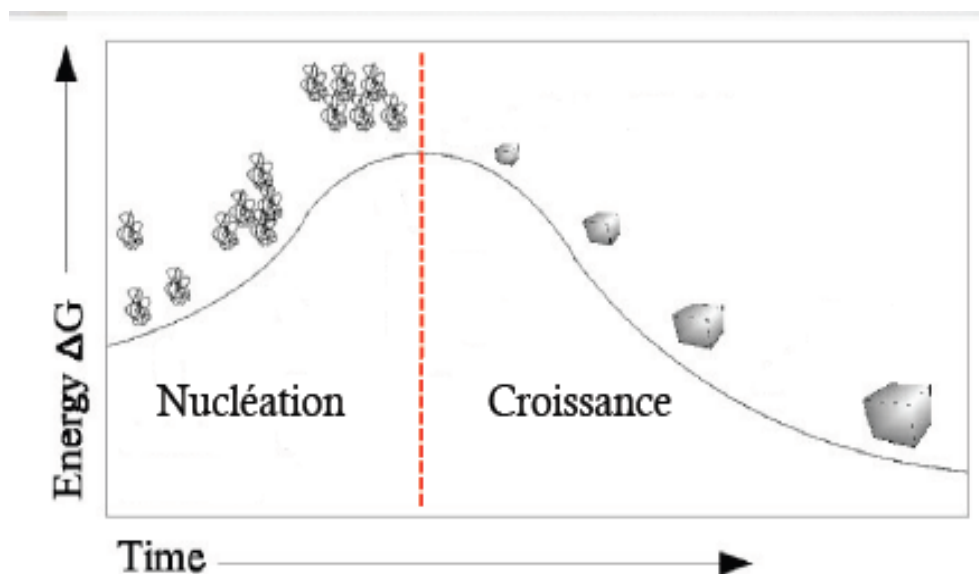
La cristallogénèse contient des étapes incontournables, qui sont:

- la préparation de la "matière première".
- la germination.
- la préparation de la "matière de croissance".
- la croissance [8].

✚ La cristallisation :

Est le passage d'un état désordonné liquide, gazeux ou solide à un état ordonné solide, contrôlé par des lois complexes. La fabrication d'un cristal se déroule sous le contrôle de différents facteurs tels que la température, la pression, le temps d'évaporation [9]. On ne distingue généralement que trois types de cristallisation selon que celles-ci aient lieu en phase gazeuse, en bain fondu et en solution. Les mécanismes fondamentaux de ces trois cristallisations sont cependant similaires, à savoir deux étapes essentielles dans l'apparition du solide. La première étape, la nucléation est celle, au cours de laquelle les cristaux vont apparaître et la seconde étape est celle de leur croissance, les cristaux vont alors se développer dans la solution [4].

Figure 1-2: La cristallisation passe par deux étapes [10].



Principe :

La cristallisation est une opération unitaire de génie chimique. C'est un changement d'état qui conduit, une phase gazeuse ou liquide, à une phase solide appelée cristal, de structure régulière et organisée [11].

Dans ce qui suit, nous traiterons exclusivement la cristallisation en solution bien que les mécanismes fondamentaux des trois soient similaires, à savoir deux étapes essentielles dans l'apparition du solide:

- la nucléation, au cours de laquelle les cristaux naissent.
- la croissance, au cours de laquelle ils se développent [12].

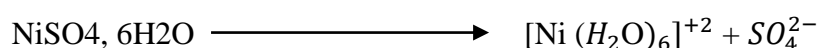
I.1.6 Les différents composés du nickel

Le tableau suivant présente les principaux composés du nickel

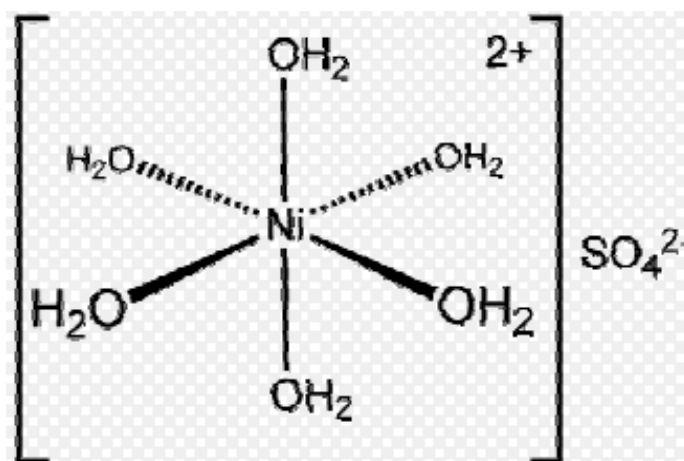
cristaux	nom
NSH	nickel sulfate hexahydrate
ANSH	ammonium nickel sulfate hexahydrate
FSNH	iron nickel sulphate twelvehydrate
ACNSH	Ammonium Cobalt Nickel Sulphate Hexahydrate
KNSH	potassium nickel sulfate hexahydrate crystal
RNSH	Rubidium Nickel Sulphate Hexahydrate

Le meilleur exemple est (NSH) cristal et lui détachements haute efficacité de la transmission (80%)

Le composé NiSO₄, 6H₂O est très soluble dans l'eau (65 g/100mL (20°C)) et l'ammoniaque. La dissociation du sulfate de nickel hexa hydrate se fait suivant l'équilibre suivant :



Les ions nickel étant liés à six molécules d'eau par des liaisons de covalences datives (un hydro-complexe soluble) et le complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ est lié par le biais des hydrogènes des molécules d'eau à l'ion sulfate par des liaisons hydrogènes, de la façon suivante : [10].

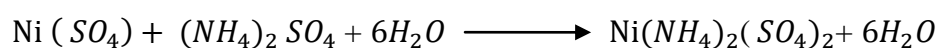


Notre étude ce portera sur la préparation de ANSH dopé le Mn et Cd par la technique de l'évaporation lente de la solution modifié par un couple de composé très soluble l'urée et thiourée.

Le tableau suivant présente les différentes solubilités :

Matériels	Solubilité/g L ⁻¹
ANSH	~25
Urée	~1080
Thiourée	~137

Tableau 1-1: information de la solubilité d'ANSH, urée et thiourée à 20°C [13].



Réaction 1-1: réaction de Sulfate de nickel et d'ammonium hexa hydraté.

Chapitre II :

Technique d'analyse

II.1 Introduction

Dans notre étude nous avons utilisés deux techniques de caractérisation pour analyser nos produits de synthèse la DRX et IR.

II.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La découverte de la diffraction des rayons X par Max Von Laue dans le dernier siècle était un événement véritablement important dans l'histoire de la science. Peu de temps après, c'est la découverte de W.H.Bragg et son fils W.L.Bragg, qui a permis de déterminer la structure cristalline de chlorure de sodium, sulfure de zinc et de diamant [14].

Cette technique basée sur la relation de Bragg permet notamment de comprendre comment sont organisés les atomes dans la matière [15].

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. On utilise un rayonnement électromagnétique en cuivre dont la longueur d'onde est $\text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$. Ce rayonnement pénètre

le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté [16].

Principe

Les rayons -X sont des radiations électromagnétiques de courte longueur d'onde (0.01 et 5 nm environ).

A cause de leurs propriétés, les rayons-X sont utilisés dans divers domaines. Ils sont utilisés plus particulièrement dans le domaine de la détermination des structures cristallines.

Le principe des rayons-X consiste en une interaction de ces derniers avec la matière à Analyser [17].

L'énergie de ce rayonnement est généralement exprimée en eV, la valeur de cette énergie est donnée par la relation suivante :

$$E = \frac{h \times c}{\lambda}$$

h : la constante de Planck.

c : la vitesse de la lumière.

λ : la longueur d'onde des rayons-X.

II.2.1 Loi de Bragg

Bragg proposa une explication simple des angles observés pour les faisceaux diffractés par un cristal .On obtient des rayons diffractés lorsque les rayons réfléchis par les plans parallèles interfèrent de façon additive. Il y'a diffraction d'un rayonnement X par un milieu cristallin, lorsque les rayons réfléchis par deux plans voisins de la même famille de plans (hkl) ont une différence de marche d'un nombre entier de longueurs d'ondes [17].

$$\delta = n \times \lambda$$

Où : δ est la différence de marche entre deux rayons réfléchis sur deux plans voisins et λ la longueur d'onde du rayons-X incident.

$$\delta = BC + CD = 2 d \sin \theta$$

Où d est la distance perpendiculaire entre les plans, et θ l'angle d'incidence du rayon.

Or on a $\delta = n \lambda$, d'où:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

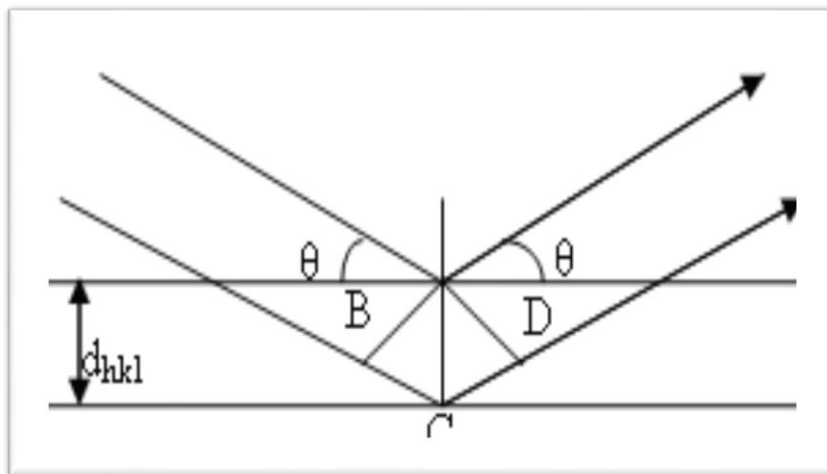


Figure 2-1 : Principe d'établissement de la loi de Bragg.

Avec :

n : ordre de diffraction, $n \in N^*$;

h,k,l : indices de Miller, 1^{er} entre eux ;

d_{hkl} : distance inter réticulaire entre les plans de la famille $\{h,k,l\}$;

θ : angle des diffractions ; [17].

II.2.2 Méthode de diffraction sur poudre

Lorsqu'on étudie la structure d'un composé, on cherche à déterminer l'ensemble des distances inter réticulaires $d_{h,k,l}$ pour en déduire la métrique de la maille cristallographique. En plaçant l'échantillon au centre d'un goniomètre et en fixant la longueur d'onde du rayonnement X incident, on peut facilement envisager de mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . Des raies de diffraction ($hkl \neq 0$) sont alors observées aux angles $2\theta_{hkl}$ et permettent de calculer le $d_{h,k,l}$ correspondant via la loi de Bragg.

Lors d'une expérience de diffraction sur poudre, chaque famille de plans (hkl) génère ainsi un cône de diffraction d'angle $2\theta_{hkl}$. Dans le montage utilisé dans ce TP, on intercepte les anneaux de diffraction à l'aide d'un détecteur ponctuel balayant l'angle 2θ dans le plan vertical. On obtient alors un diagramme de diffraction donnant l'intensité diffractée en fonction de 2θ [18].

Principe

La diffraction X par les poudres est un outil de premier ordre dans l'analyse des solides, inconnus ou partiellement connus. A partir d'un diagramme de diffraction, on peut faire une analyse qualitative ou quantitative. Elle utilise des rayonnements monochromatiques tombant sur un échantillon finement divisé ou poly cristallin.

Il existe parmi ces cristallites un certain nombre qui sont sous une incidence θ compatible avec une réflexion sélective d'ordre n telle que : [19]

$$\sin \theta = n \lambda / 2 d (hkl)$$

II.2.3 Diffraction des RX et détermination structurale sur monocristal

II.2.3.1 Choix du monocristal

Pour obtenir, sans ambiguïté, un grand nombre de rayons diffractés et mesurer leurs intensités, les monocristaux doivent satisfaire à des critères de dimensions et de forme.

- **Monocristallinité:** le cristal choisi doit être monocristallin. Pour cela, il doit présenter des contours nets et transmettre uniformément la lumière polarisée d'un microscope polarisant.
- **Dimensions du cristal :** quand un faisceau de rayons X traverse un cristal, son intensité est atténuée par absorption. Par conséquent, le phénomène d'absorption impose de limiter la taille du cristal. Un cristal suffisamment gros permet d'augmenter l'absorption et d'avoir des taches de réflexion de grande taille, par contre

un cristal trop mince ne diffracte pas suffisamment. Pour cela une certaine épaisseur optimale est imposée [20].

II.3 Spectrométrie infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories :

- le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}).
- le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}).
- le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}).

Les spectres infrarouges sont enregistrés en transmission par un spectromètre à transformée de Fourier (Perkin Elmer, Spectrum one), le domaine infrarouge utilisé en analyse est compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} (IR moyen).

L'énergie du rayonnement IR est suffisante pour produire des changements dans l'énergie de vibration des molécules.

$$E=h\nu = hc / \lambda$$

Le nombre d'onde est l'unité encore le plus couramment utilisée en spectrométrie IR.

$$\text{Nombre d'onde} = 1 / \lambda$$

La spectrométrie infrarouge est la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde [21].

II.3.1 Principes de la spectroscopie infrarouge

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations.

Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison. Il existe différents types de vibrations :

- les vibrations d'élongation, généralement intenses
- les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

Un spectre IR est représenté sur un graphe qui reporte la transmission (T, l'inverse de l'absorption : $T = -\ln I/A$) en fonction du nombre d'onde, l'inverse de la longueur d'onde [22].

II.3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge

Le spectre d'absorption infrarouge a permis, comme étant une étape préliminaire, de caractériser le composé étudié et vérifier la nature des espèces insérées. Il a été enregistré sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante.

L'analyse par spectroscopie infrarouge montre toutes les bandes d'absorptions caractéristiques des groupements présents dans le composé [23].

II.4 Synthèse hydrothermale

II.4.1 Définition

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions ou des transformations de composés chimiques dans un système clos, en présence d'un solvant au-delà de sa température d'ébullition [23], d'une manière générale, elle est une technologie pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, composition ...)

Les solvants les plus utilisés étaient les solutions aqueuses, d'où la dénomination usuelle de "synthèse hydrothermale».

a- La synthèse hydrothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produit purs et bien cristallisés.

b- L'eau est le solvant le plus largement étudié, spécifiquement en raison de la place de la synthèse hydrothermale dans les phénomènes géologiques qui se produisent dans la croûte terrestre, dans ce cas, la chimie des ions en solution est considérablement modifiée car les propriétés de l'eau sont influencées par la température et la pression

Les inconvénients de la synthèse hydrothermale sont principalement liés au grand nombre de variables qui interviennent : les réactifs utilisés, les conditions de la température et de la pression, le temps de réaction, les conditions de pH du milieu,...

Du fait de ce grand nombre de paramètres lors de la synthèse, les réactions sont parfois non-reproductibles et conduisent souvent à l'obtention de produits poly phasiques [24].

II.5 synthèse par chimie « douce »

De nombreuses méthodes de synthèse par voie dite de chimie « douce » ont été développées. Dans les paragraphes suivants, les synthèses faisant intervenir la réaction d'une base sur un sel métallique en milieu aqueux ou organique ainsi que des méthodes de décomposition d'un précurseur organométallique en présence de solvants à haut point d'ébullition seront présentées [25].

Les réactions de Chimie Douce sont emportées sous conditions modérées (typiquement $T < 500\text{ C}$)

Avantages: les méthodes de chimie douce sont très utiles pour les applications suivantes:

- Modifier la structure électronique de solides (doper).
- Développement de nouveaux composés du métastable (le motif structural peut être sélectionné par choix de précurseur, peut avoir des propriétés exceptionnelles).
- Préparant matières de la région de la surface réactives et/ou hautes usagé dans catalyse hétérogène, piles et sondes

Inconvénients:

On doit trouver le précurseur approprié pour emporter la formation des cristaux [26].

Chapitre III :

Partie Expérimentale

III.1 Introduction

Nous nous restreindrons dans ce chapitre l'ensemble des matériaux et les produits utilisés, ainsi que les détails des différentes étapes réalisées pour synthétiser des monocristaux et la caractérisation d'urée/théourée à base de nickel. Ce travail est effectué au niveau du laboratoire de recherche.

III.2 Les méthodes d'analyse

a) Diffractomètre de rayon X:

Le diffractomètre utilisé au laboratoire de Science de la matière de l'université de Laghouat du type DRX, travaillant sur la radiation monochromatique $K\alpha_1$ du Cuivre (1,5406 Å). Un compteur (PM 8203) enregistre un signal proportionnel à l'intensité du rayon diffracté. Dans l'ensemble du rayonnement diffracté, il sera possible de mesurer les angles 2θ pour chaque famille de plans réticulaires.

Objectifs :

- Qualitatif : identification des phases cristallisées.
- Quantitatif : estimation des proportions relatives des phases identifiées.
- Matériaux d'étude : monocristal ou poudre [26].

Préparation de l'échantillon :

L'échantillon se trouve est à l'état solide sous forme de poudre, il s'agit de prendre une petite quantité de l'échantillon dans le disque pressé du l'appareil

b) Spectroscopie IR-TF :

Le spectromètre utilisé au laboratoire de LPCM de l'université de Laghouat du type IR-TF modèle 4200. Les bandes d'absorption sont données en nombres d'ondes ν (en cm^{-1}). Les spectres ont été réalisés sur pastille de KBr.

Ce spectromètre est relié à un PC par l'intermédiaire port d'USB pour le contrôle automatique de transmission de données.

Il est caractérisé par :

- Domaine spectral : 4000-400 cm^{-1} .
- Résolution meilleure : 0.85 cm^{-1} .
- Précision de Wavenumber : $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$.
- Système de données : Ordinateur compatible.

Préparation de l'échantillon :

L'échantillon se trouve soit à l'état liquide soit à l'état solide.

- A l'état liquide on fait la dilution de l'échantillon dans un solvant organique.
- A l'état solide il s'agit de prendre une petite quantité de l'échantillon dans le disque pressé du l'appareil.

Travail entrepris :

III.3 Présentation du matériel et réactifs utilisés

III.3.1 Réactifs utilisés

Nous avons utilisée les produits suivants :

Nom :		
Urée	NH_2CONH_2	
Théourée	NH_2CSNH_2	
Sulfate de nickel	$\text{Ni}(\text{SO}_4)_6\text{H}_2\text{O}$	Hydraté
Sulfate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_\text{H}_2\text{O}$	Hydraté
Sulfate de cadmium	$3\text{Cd SO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$	Hydraté
Sulfate de manganèse	$\text{Mn SO}_4, \text{H}_2\text{O}$	Hydraté

Tableau 3-1 : Produits chimiques utilisés.

III.3.2 Matériel utilisé

Nous avons utilisée les matériels suivants :

Agitateur, un barreau aimanté, L'étuve, Spectrophotomètre IR, diffractomètre des rayons X. et les programmes utilisés : findit et poudrix.

Synthèse d'ANSH de 1^{ère} méthode:

- Dans un bécher de 150 ml, une solution aqueuse 50 ml d'eau on ajoute urée / thio-urée (0,7851g ; 0,020mol / 1,5053g ; 0,013mol) respectivement.
- On ajoute progressivement à la solution réactionnelle, (1,0508g ; 0,068mol) de sulfate d'ammonium et (1,7937g ; 0,068mol) de sulfate de nickel. La solution est remuée pendant 1h la température de la pièce pour obtenir une solution homogène.
- On remarque qu'il y a une formation d'une solution verte homogène après dissolution complète.
- pendant 5 jours on ajoute un grain d'ANSH (préparé au préalable par la même méthode pour favoriser une bonne germination des cristaux).
- Le mélange est tenu à température ambiante, jusqu'à l'obtention de cristaux après 18-j, les cristaux obtenus ont été lavé quelque fois à l'eau.

Synthèse d'ANSH de 2^{ème} méthode :

Elle consiste à faire évaporer la solution dans l'étuve à 30°C pendant 5j (temps trouvé pour obtenue les nos cristaux) cette méthode à été appliqué pour la synthèse de ANSH et pour le mélange 50/50 avec Cd et Mn. Ainsi que le Cd et Mn pur.

III.4 Résultats et discussion

La diffraction des rayons-X est la méthode d'analyse la plus adéquate pour l'identification d'une phase cristalline telle que le $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dont la structure fondamentale est identique, ont été identifiés Nous avons alors procédé à une comparaison.

- Interprétation du spectre DRX de $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Détermination de la structure cristalline de produit identifié.

La cristallinité de produit d'ANSH indiqué par la présence des pics de diffraction à leurs spectres dans la Figure 3-1.

Préparation d'ANSH

L'analyse de nos composés par DRX on a montré que :

Les composés obtenus par la méthode de 18j et de 5j à 30° sont identique ;

La comparaison de ces diffractogrammes avec la banque de donné de Findit (2009), nous a permis de confirmer l'obtention de notre composé $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ celui le montre la figure 3-2.

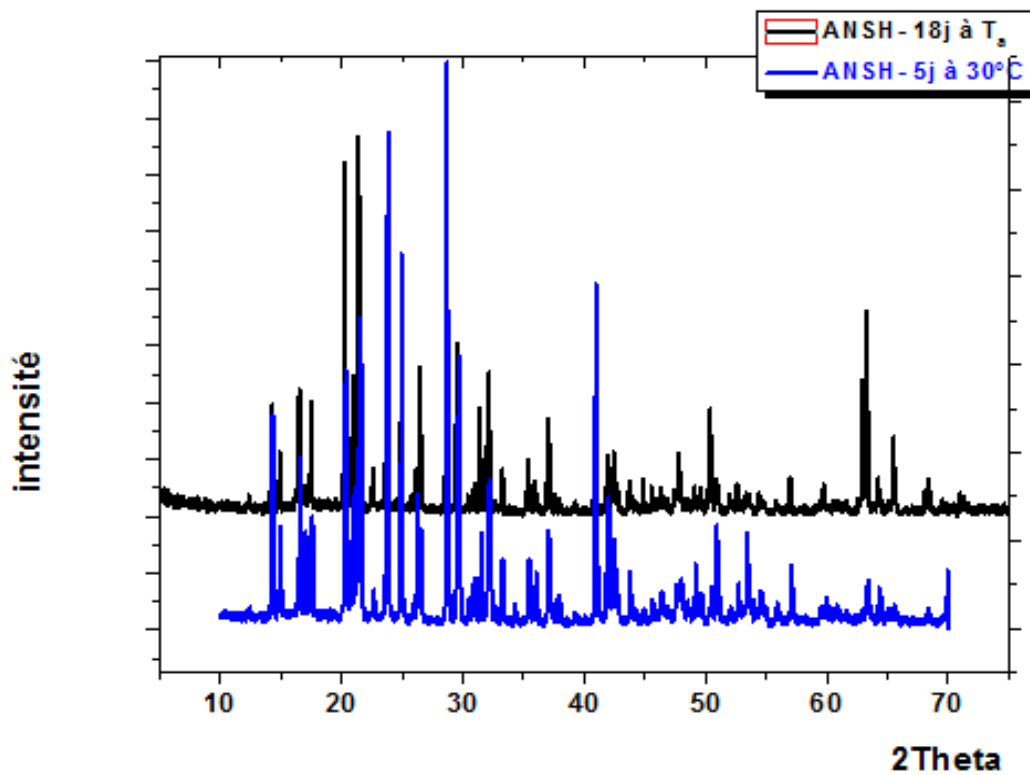


Figure 3-1 : Diagramme de comparaison d'ANSH

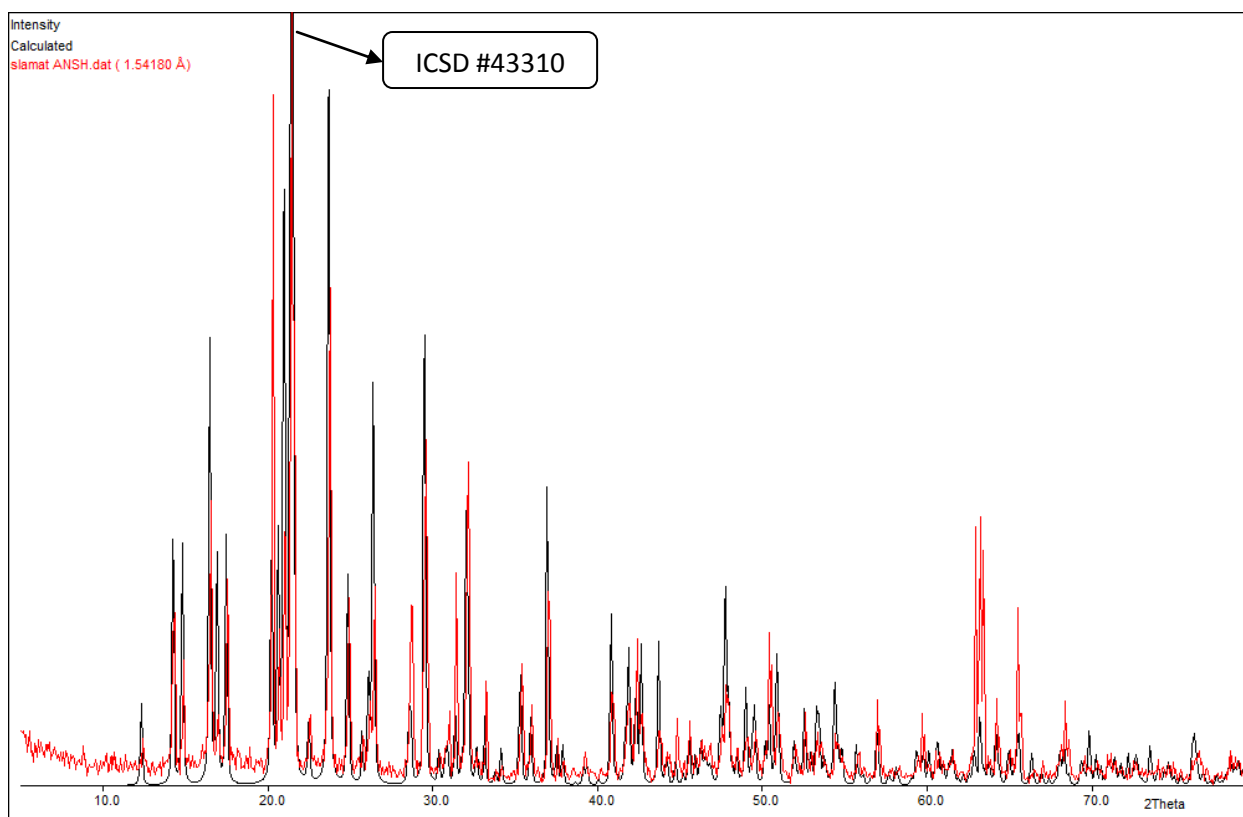


Figure 3-2 : spectre de comparaison d’ANSH

Dans ce cas la structure cristalline de notre composé est assignée dans le tableau suivant d’après le fichier de Findit.

Paramètres	cristal ANSH
Système	monoclinique
Groupe d’espace(Z)	$P_12_1/c, Z=4$
a	6.246
b	12.45
c	9.21
β	106.96°
$\alpha = \gamma$	90°
M g/mol	394.9872

Tableau 3-2: Paramètres de la maille d’ANSH.

Afin de voir la possibilité de préparé des composés mélanges nous vous réalisé des préparations des systèmes suivant Ni-Mn 50/50 et Ni-Cd 50/50 ;

Le tableau suivant présente les conditions de préparation de ces mélanges, ainsi que les composés purs.

les espèces chimiques	Ni	Cd	Mn
% (M)	100	0	0
m (g)	1,05	-	-
n (mol)	0,019	-	-
% (M)	0	100	0
m (g)	-	1,024	-
n (mol)	-	0,019	-
% (M)	0	0	100
m (g)	-	-	0,674
n (mol)	-	-	0,019

système (50/50)	Ni-Cd		Ni-Mn	(NH ₄) ₂ SO ₄
m (g)	2,077		1,727	0,616
n (mol)	0,0039		0,0039	0,068
les espèces chimiques (cas pur)	Ni	Cd	Mn	(NH ₄) ₂ SO ₄
m (g)	0,52	0,512	0,338	0,616
n (mol)	0,068	0,068	0,068	0,068

III.4.1 Système du Ni-Mn

D'après la DRX : le diffractogramme du Ni-Mn est identique à celui du Ni pur, montre que les pics à $2\theta = 39,11$ et $2\theta = 61,43$ sont plus intense que Ni et que Ni calculé (Findit).

D'après ce résultat on peut dire qu'on a deux probabilités :

-soit le système Ni-Mn 50/50 est iso-structuraux.

-ou le Mn n'a pas été incorporé dans le système du Ni cela nous demande une analyse élémentaire (FRX, DRX) pour confirmer.

Concernant la préparation de $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ pur, nous n'avons pas obtenu de produit.

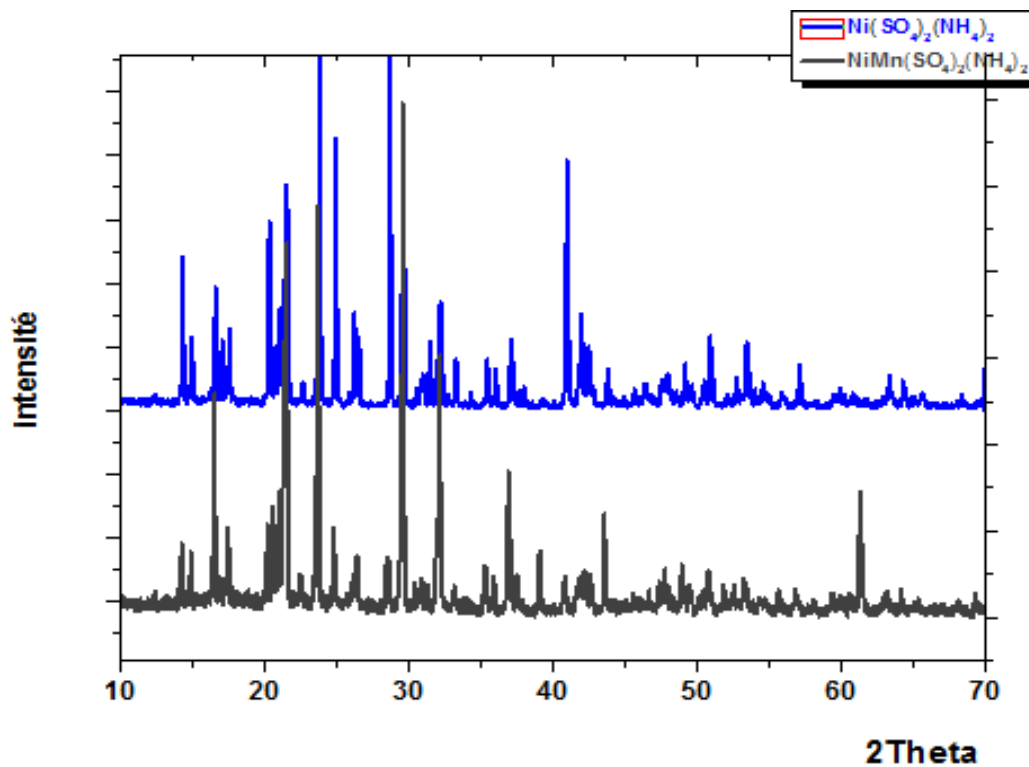


Figure 3-3: Diffractogramme de Ni-Mn.

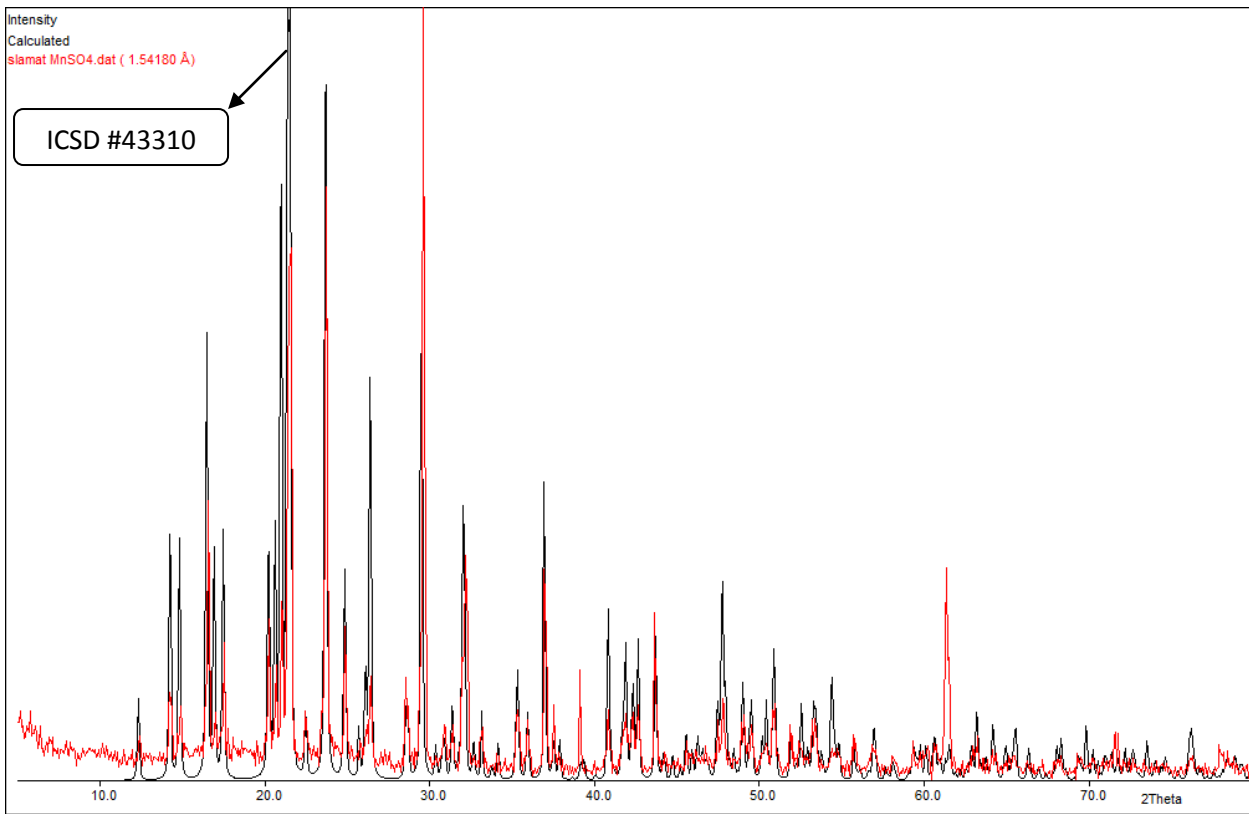


Figure 3-4: spectre de comparaison de Ni-Mn.

III.4.2 Système du Ni-Cd

Nous avons que le diffractogramme de ce système à une faible intensité, au le pic à $2\theta = 16,63^\circ$ $d = 3,562$ est très intense ce qui a influence sur les autres intensités dans autre pic.

En le comparant où fichier Cif des Finit. Il est superposable ;

La même conclusion fait par Mn :

Soit le Cd n'a pas introduit de système Ni, ou le système est iso-structuraux.

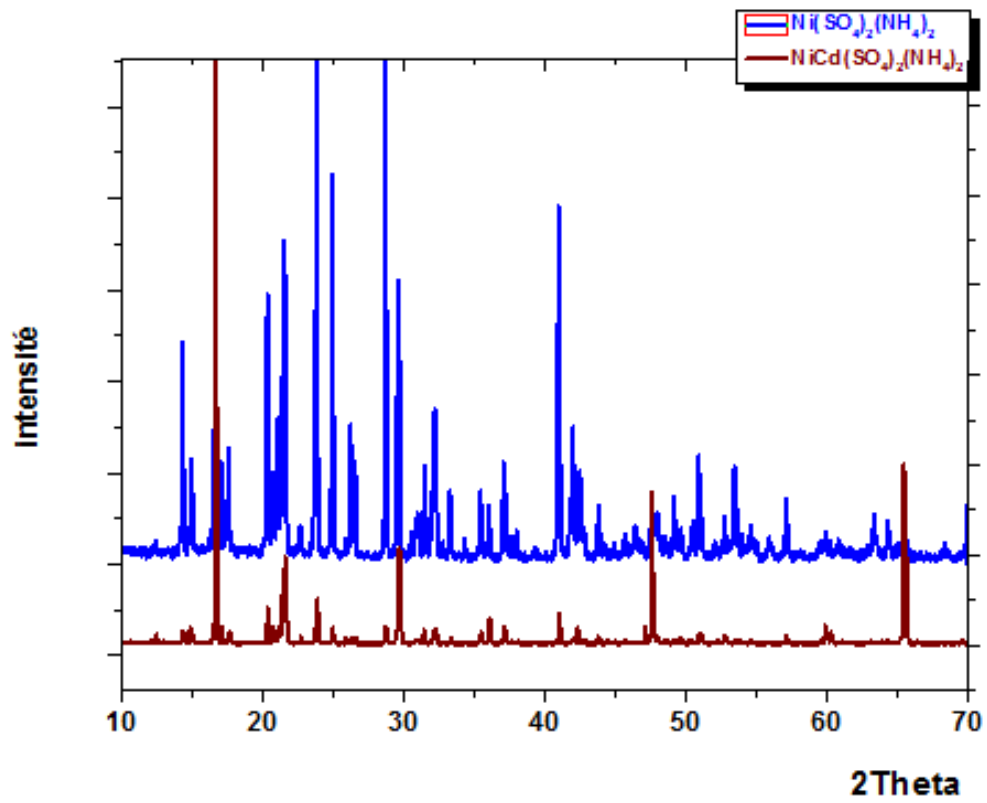


Figure 3-5 : Diffractogramme de Ni-Cd.

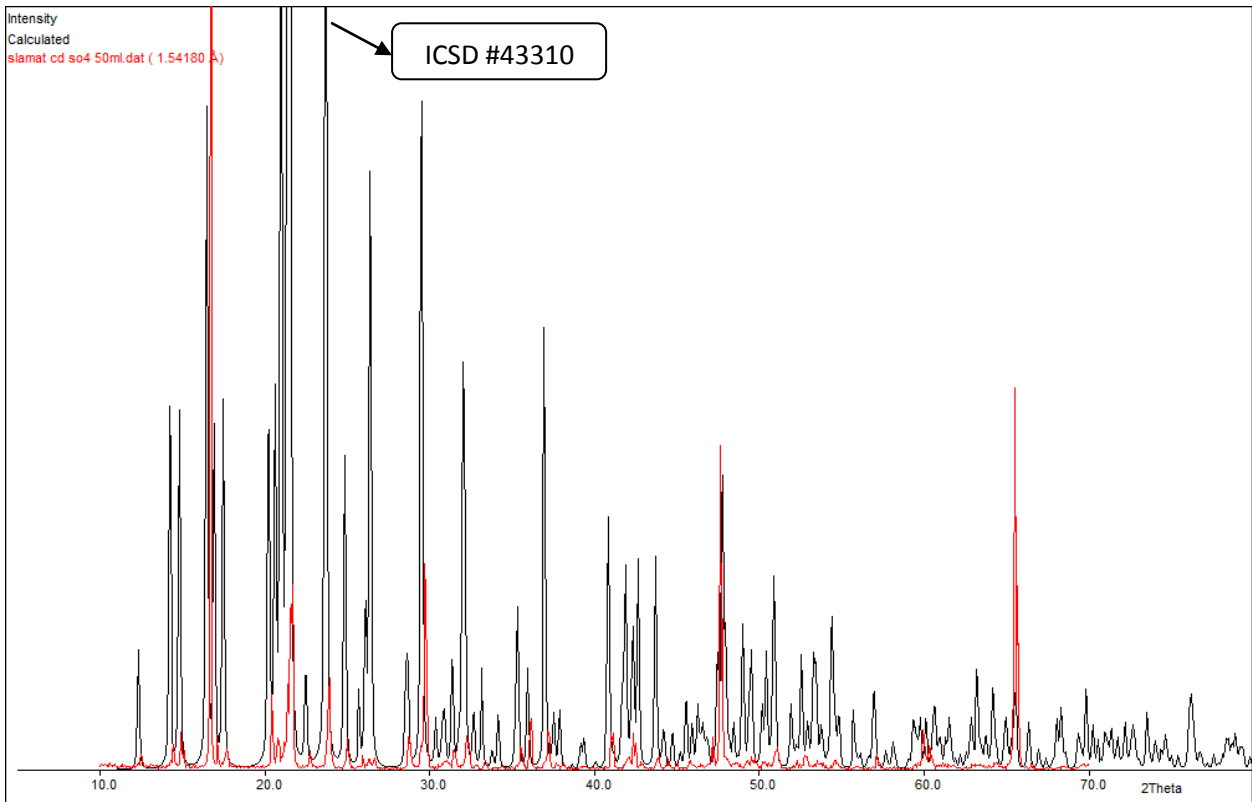


Figure 3-6 : spectre de comparaison de Ni-Cd.

III.4.3 Système du Cd pur

La comparaison entre le diffractogramme de système $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ par rapport celui ANSH, montre que le composé synthétisé est complètement différent de l'ANSH.

Nous avons essayé de le comparer avec des composés CdSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pour vérifier sa structure. La comparaison a montré qu'il est différent de CdSO_4 et présente un pic si mieux que NH_4SO_4 à $2\theta = 16,63^\circ$ avec un décalage.

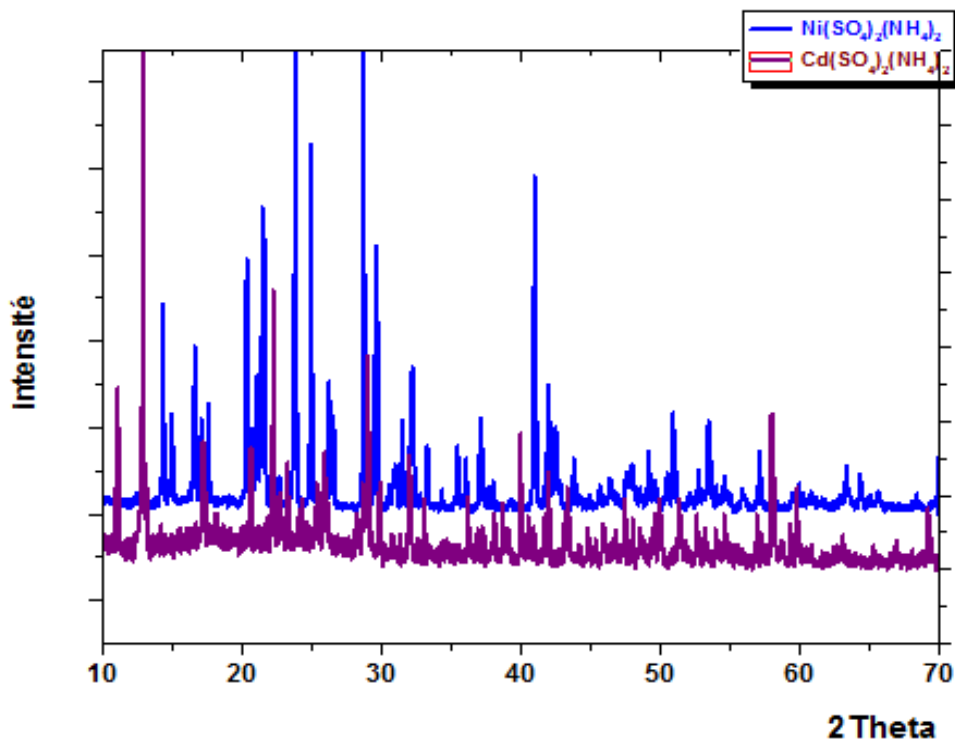


Figure 3-7 : Diffractogramme de système Cd pur.

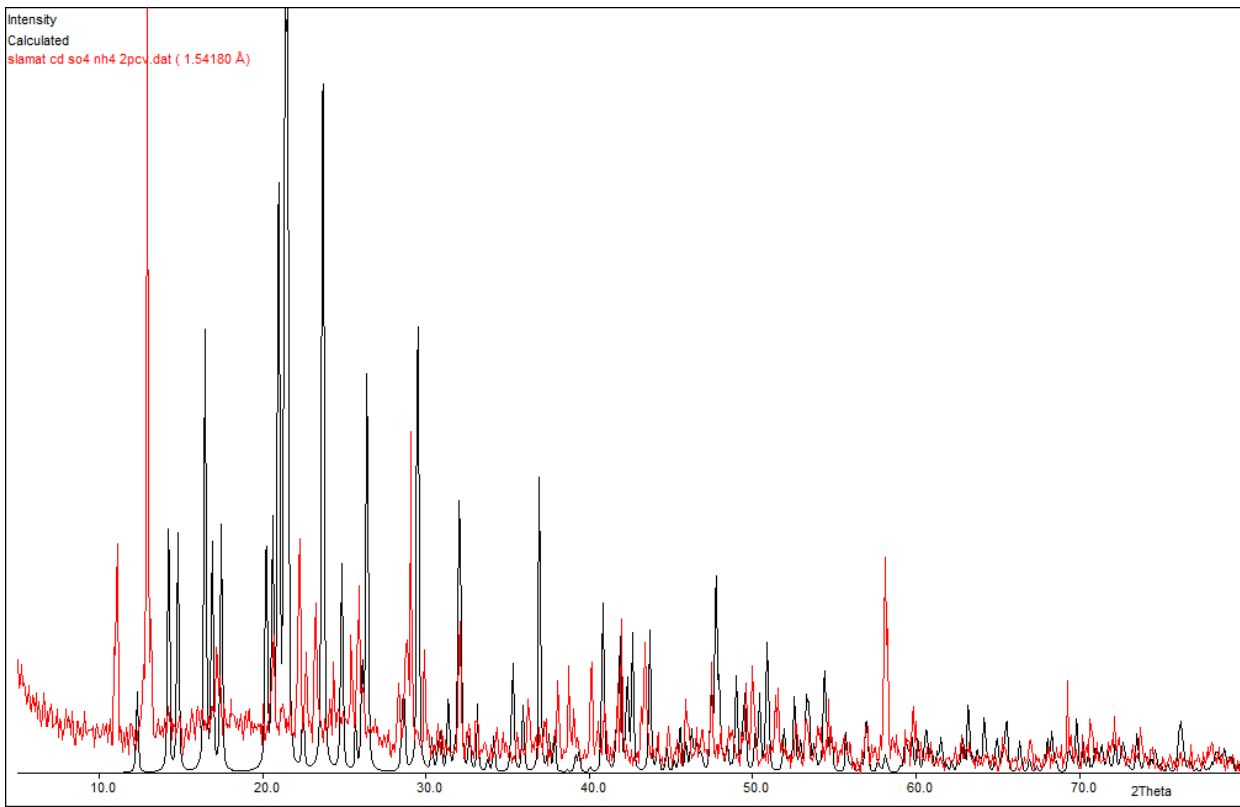


Figure 3-8 : Spectre de comparaison de Cd pur avec ANSH de 5j.

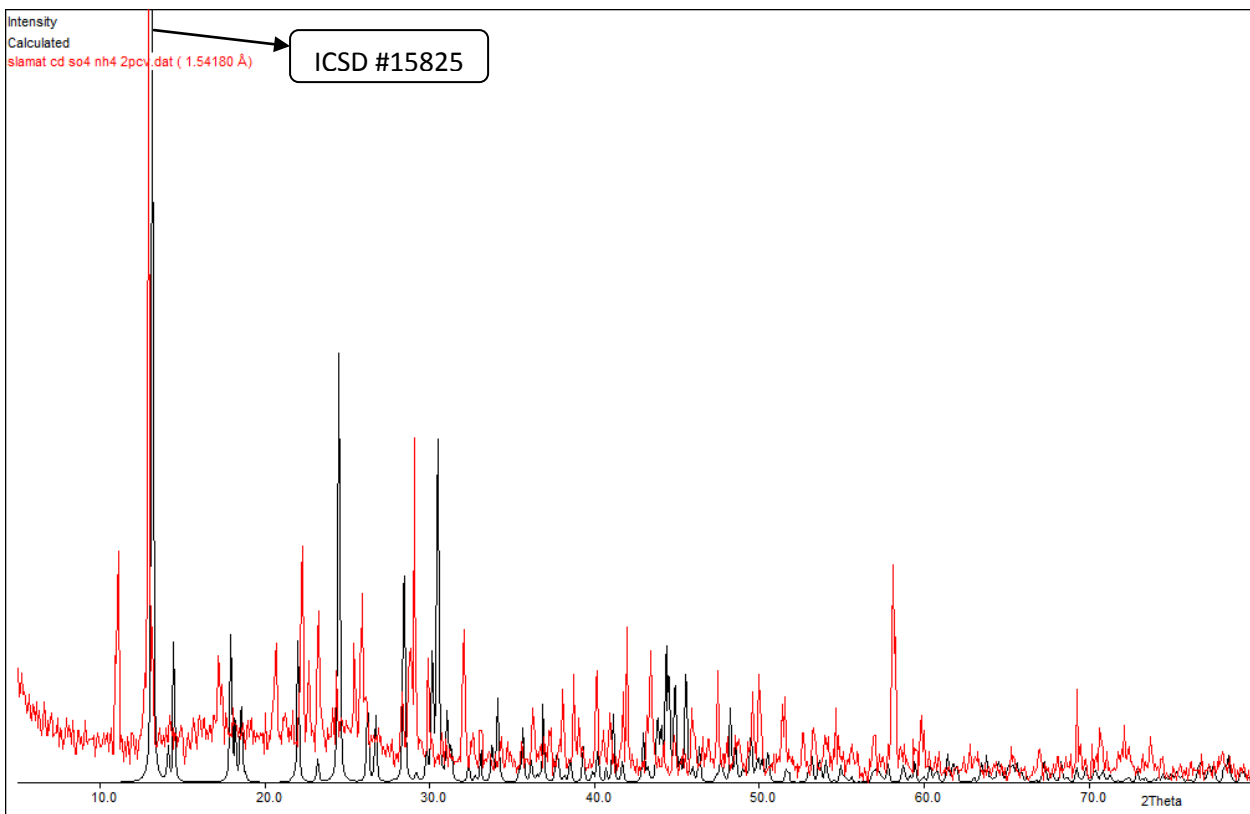


Figure 3-9 : Spectre de comparaison de Cd pur avec $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

III.5 Interprétation du spectre infrarouge

III.5.1 Spectre d'ANSH

L'absorption générale la bande s'est concentrée autour de $3,258\text{ cm}^{-1}$ peut être attribué à OH mode de la vibration. La bande observée autour de 1150 cm^{-1} est dû fréquence à S=O d'extension d'ion du sulfate. La caractéristique de l'urée / thio-urée modèles vibrationnels sont absents [13].

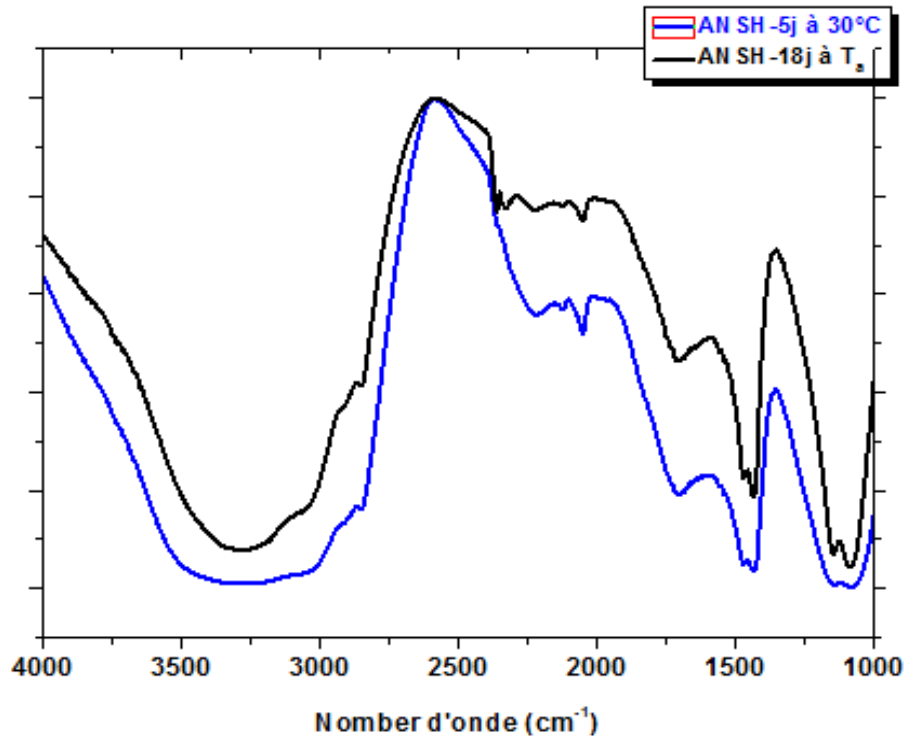


Figure 3-10 : Spectres (IR) d'ANSH.

En comparant les courbes des figures 11, nous constatons que toutes ces spectres sont presque de même allure de Ni, Cd et Mn.

Celui confirmé les résultats de DRX.

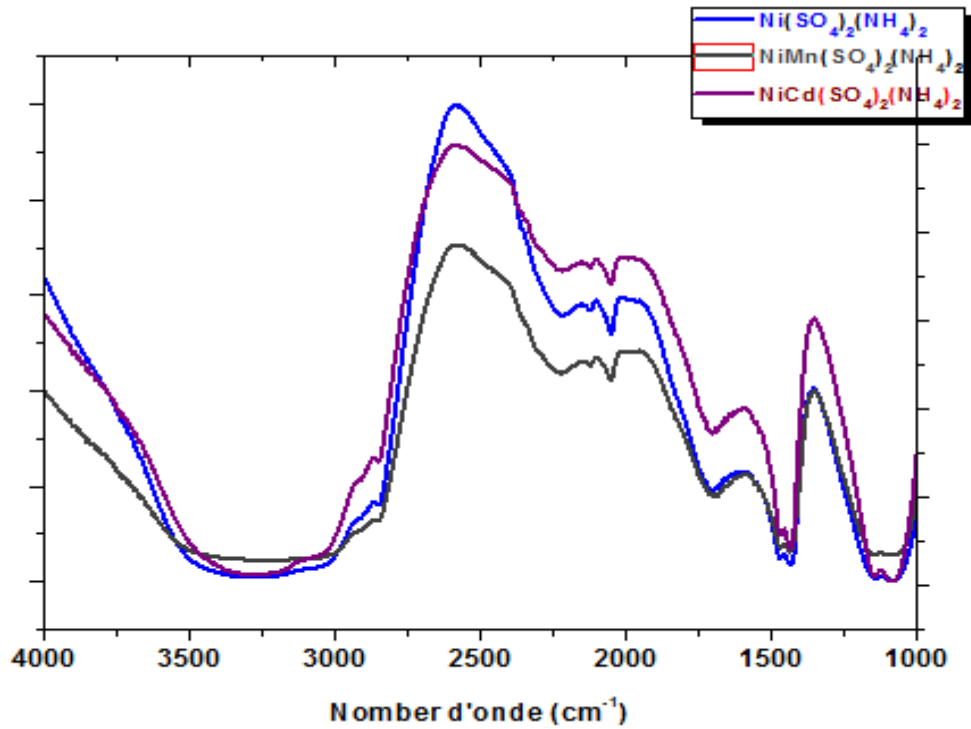


Figure 3-11 : Spectres (IR) pour comparer les deux systèmes 50/50 avec le spectre d'ANSH.

III.5.2 Spectre IR de cadmium pur :

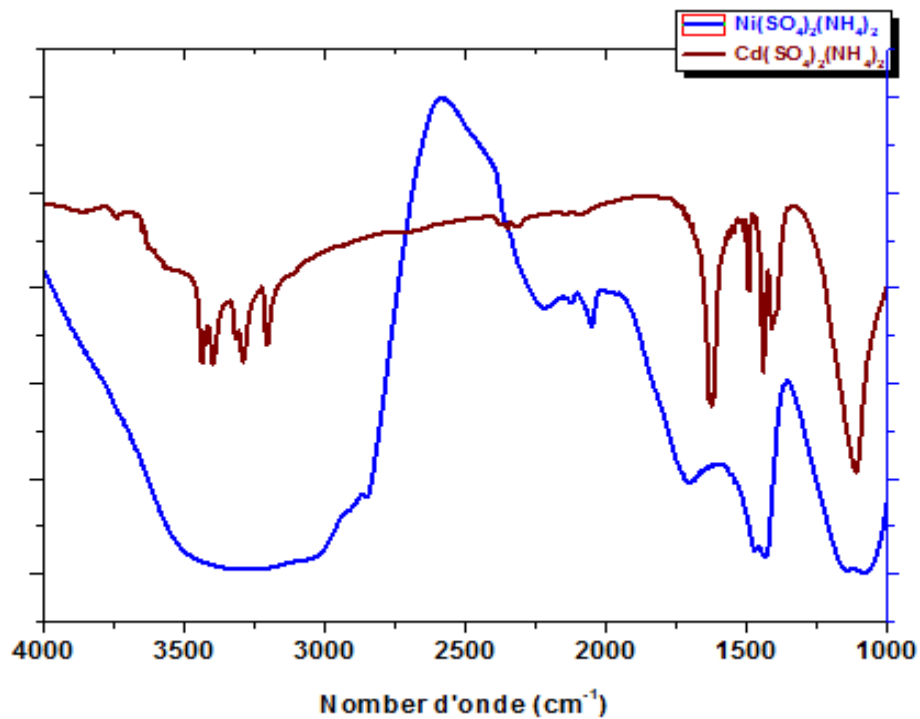


Figure 3-12 : Spectres (IR) de $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2$

La spectroscopie infrarouge révèle les groupes fonctionnels du complexe. Les bandes correspondant aux élongations N-H sont visibles à 3435, 3396, 3287 et 3208 cm^{-1} . Il y a une bande à 1623 cm^{-1} peut être attribuée à la OH, la bande de l'apparition observée à 1400 et 1108 cm^{-1} c'est le mode vibration de SO_4^{2-} .

Conclusion

Conclusion générale

L'objet de ce travail est d'évaluer l'intérêt de la croissance en solution comme technique de synthèse de monocristaux de $(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Comme but la généralisation d'une approche de synthèse par voie douce, à température ambiante ou à une température ne dépassant pas $60^\circ C$ où les solvants sont des solutions modifiées par un couple de composé très soluble l'urée et thiourée. Nous avons choisi $30^\circ C$ comme température pour la 2^{ème} méthode dans une étuve pendant 5 jours.

Nous avons étudié dans ce travail par évaporation lente et l'essai de synthèse des composés de $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$ ou dopé avec Mn et Cd.

Ensuite, les produits obtenus ont été caractérisés par DRX et IR.

Dans un diagramme de poudre la position et le profil des raies de diffraction constituent les éléments fondamentaux pour la détermination de la structure cristalline.

L'analyse des diffractogrammes par DRX du produit ANSH a montré que les composés obtenus par la méthode de 18j et de 5j à 30° sont identiques et la comparaison de ces derniers avec la banque de données de Findit, nous a permis de confirmer l'obtention de notre composé $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$.

Ainsi l'étude de la préparation du système Ni-Mn (50/50) a montré que :

Soit le système Ni-Mn 50/50 est iso-structuraux ou le Mn n'a pas été incorporé dans le système du Ni cela nous demande une analyse élémentaire (FRX, DRX) pour confirmer.

Ensuite l'étude de deuxième système Ni-Mn donne la même conclusion de Ni-Mn :

Soit le Cd n'a pas introduit de système Ni, ou le système est iso-structuraux.

Pour la comparaison entre le diffractogramme du système $Cd(NH_4)_2(SO_4)_2$ par rapport à celui de l'ANSH, a montré que le composé synthétisé est complètement différent, mais avec la présence d'un pic appartenant à $(NH_4)_2SO_4$.



Sommaire

- [1] F.Mercier, **2010**.Cristallogenèse de carbure de silicium cubique en solution à haute température. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Grenoble Français.
- [2] B.Ferrand, **2003**.Méthodes d'élaboration de cristaux massifs pour l'optique. Article scientifique. France
- [3] R.A. Laudise et J.W. Nielsen, **1961**.Hydrothermal crystal growth, Solid State Physics.
- [4] T. Libelle, (**2007**).Modèles de connaissance de la cristallisation de troisième jet en sucrerie de cannes (Expérimentations et simulations).Thèse de doctorat. Université de la Réunion.
- [5] C. R. Demazeau, Acad. Sci. Paris, T, 2. Iic (**1999**) 685.
- [6] Walton, A.G, **1969**. Nucleation in liquids and solutions, A.C. Zettlemoyer, M. Dekker Inc., New York.
- [7] L.Naa, **2007**. Redetermination structurale de $Al_2(WO_4)_3$, synthèse et caractérisation par diffraction X de composée du système A-P-W-O (A=Cd,Y,La).Thème de Magister. Université Annaba.
- [8] C. Grossias, N. Krasousky, É. Lucas, **2014**. Les étudiants Nîmois aux cristallogènes. Société chimique de France.
- [9] Article Le site de géologie Géo forum , **2010**. Comment se forment les cristaux.
- [10] M.L.Garron, **2013-2014**. Introduction de la cristallographie.
- [11] A.Bouhali, **2005**. Synthèse caractérisation et étude structurale par diffraction des RX des oxalates mixtes à base de Plomb de Lanthane et de Strontium. Thèse de Magister. Université Mentouri de Constantine.
- [12] N.Gherras, 2012. Etude expérimentale et modélisation par bilans de populations des cinétiques de nucléation de croissance d'opérations discontinues de cristallisation par refroidissement en absence et en présence d'impuretés. Thèse Doctorat. École nationale supérieure des mines de Saint-Étienne.
- [13] K. Meena,K.Muthu, M. Rajasekar,G. BhagavannarayanamS. P. Meenakshisundaram, S. C. Mojumdar, **2014**. Urea/thiourea induced crystal growth of ammonium nickel sulfate hexahydrate and characterization studies. Journal of Crystal Growth. Akademiai Kiado', Budapest, Hungary.
- [14] M. Lifa Said, **2009**.Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale Par DRX de l'oxalate mixte de Cuivre et de Sodium $Na_2Cu(C_2O_4) \cdot 2H_2O$, et de l'acide oxalique $2[1/2(C_2H_2O_4)] \cdot C_2H_1O_4 - (H_3O^+) \cdot 2(H_2O)$..Thèse de Magister.

- [15] A.Guinier, **1956** . Théorie et technique de la radiocristallographie, édition Dunod.
- [16] R. Jenkins, RL Snyder, **1996**. L'analyse chimique: Introduction à rayons X sur poudre
Diffractométrie (New York).
- [17] N.Serkhane, 2014. Synthèse, caractérisation microstructurale et propriétés mécaniques
de composés nanolamellaires de type Max. Thèse de Doctorat.
- [18] M. Foudia, **2011** . Contribution à l'étude du rôle de l'eau de structure dans le mécanisme
de formation de α -PbO₂.Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas-Sétif.
- [19] N. Bettahar, **2001**. Cristallographie, journal Elbayan.
- [20] H. Bouchareb,**2010**. Synthèse et étude structurale des phosphates mixtes des métaux à
valence I et II. Memoir de Magister. University Mentouri Constantine.
- [21] J.Umber, **2004** Cours de chimie organique, minérale et structural (article
spectrophotomètre IR).
- [22] J. Chem, **1994**. The fundamental rotational-vibrational Band of CO and NO. *Ed.*, 71, p.
771-774.
- [23] R.A. Laudise et J.W. Nielsen, **1961**. Hydrothermal crystal growth, Solid State Physics
12, P : 149.
- [24] R. E. Riman, W. L. Suchanek, M. M. Lencka. Ann, Chem. Sci Mat. 27(**2002**) 15.
- [25] A.Glaria, **2007**.Généralisation d'une approche de synthèse par voie organométallique à
température ambiante, de nanoparticules monocristallines d'oxydes métalliques. Etude de
leurs propriétés optiques ou magnétiques. Université Toulouse, P:17.
- [26] Cet article est partiellement ou en totalité issu de l'article de Wikipédia en anglais intitulé
(*Chimie Douce* (Soft Chemistry)).
- [27] La diffraction de rayon-X. ISITV Matériaux 1ère année, celine.martias@univ-tln.fr.

Résumé

Le thème principal de ce mémoire repose sur la synthèse et la caractérisation des composés $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$ à préparer par la chimie douce. Nous avons préparé les systèmes suivants : Ni-Cd (50%), Ni-Mn (50%), Cd pur et Ni pur.

Le résultat obtenu a montré que le composé $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$ est bien identifié, pour les mélanges équimolaires Ni-Cd et Ni-Mn ont obtenu la même structure cristalline. Nous concluons qu'ils sont iso-structuraux que $Ni(NH_4)_4(SO_4)_2$.

Mots clé : structure cristalline ; iso-structuraux ; $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$.

Abstract

The main theme of this memory rests on the synthesis and the characterization of the compounds $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$ to be prepared by the soft chemistry. We prepared the following systems : Ni-Cd (50%), Ni-Mn (50%) ; Cd pure and Ni pure.

The gotten result showed that the compound $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$ are to be identified well, for mixed molar Ni-Cd and Ni-Mn. got the same structure crystalline. We conclude that they are iso-structural that $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$.

Key words : Crystal structure ; isostructuraux ; $(NH_4)_2(SO_4)_2, 6H_2O$

المخلص

يعتمد موضوع الأساسي لهذا البحث على اصطناع و دراسة المركب $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$ المحضر بطريقة الكيمياء العذبة.

قمنا بتحضير Ni, Ni-Cd (50%), Ni-Mn (50%) و Cd نقيين

النتيجة المتحصل عليها للمكون $(NH_4)_2(SO_4)_2$ كانت جد محققة, من أجل الخليط المتناسب مولايا Ni-Cd و

Ni-Mn تحصلنا على نفس البنية البلورية و منه نستنتج ان لهما بنية متماثلة بالنسبة ل $Ni(NH_4)_4(SO_4)_2$

الكلمات المفتاحية : بنية البلور , تماثل البنية : $Ni(NH_4)_4(SO_4)_2$,