

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTÉ DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE



Mémoire de Master

Domaine: Sciences de la matière

Filière: Chimie

Option : Chimie Inorganique

Présenté Par :

HADJOUJJA Sarah

THÈME

Synthèse et caractérisation des matériaux optiquement actifs

Soutenu publiquement devant le jury composé

Lefkaier Iben Khaldoun

Professeur

UATL

Président

Mouattah Dalila

Maitre de conférences B

UATL

Examinatrice

Benmoulai Hebboul Zoulikha

Professeur

UATL

Rapporteur

Année universitaire : 2023-2024



Dédicace

*Tout d'abord, je tiens à remercier DIEU de m'avoir donné la force et le courage
de mener à bien ce modeste travail.*

Je tiens à dédier cet humble travail à :

À ma tendre mère Hafsa et mon très cher père Ahmed

À ma précieuse sœur Bouchra

À mes frères : Mohamed Lamine et Mohamed El Bachir

*À mes chers professeurs, tous les professeurs de département sciences de la
matière.*

À mes meilleurs amis :

Aicha, Zeyneb, Israa, Fatima Zahraa, Nesrine

À Tous mes amis d'enfance et du long parcours scolaire et universitaire.

À Toute ma famille

Tous ceux qui m'aiment et que j'aime

Hadjoudja Sarah



Remerciements

Tous les éloges et les remerciements à mon Dieu ALLAH qui m'a donnée la force et la vie pour accomplir mes études.

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique du département des sciences de la matière de l'Université Amar Telidji de Laghouat.

*Je remercie tout particulièrement avec ma plus sincère gratitude à ma directrice de mémoire Madame **Benmoulai Hebboul zoulikha**, Professeur à l'université Amar Telidji de Laghouat qui a fait preuve de patience, d'enthousiasme, pour les multiples conseils et pour tout le temps qu'elle a consacré à diriger ce mémoire. J'ai pu bénéficier de son expérience et de sa compétence.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **LEFKAIER Iben Khaldoun**, Professeur à l'Université Amar Telidji de Laghouat d'avoir accepté de présider le jury.*

*J'exprime mes remerciements à Mademoiselle **Mouattah Dalila**, maitre de conférences B au département de sciences de la matière à l'Université Amar Telidji de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur d'être l'examinatrice de ce travail.*

*J'exprime mes remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire pédagogique du département des sciences de la matière, en l'occurrence l'ingénieur Madame **BENMOULAI Sara**, Messieurs **FAIDJEL Ibrahim** et **BOUZIDI Elhadj** et la technicienne Madame **BOUAFIA Amina** qui par leurs compétences et leurs gentillesse m'ont permis de réaliser ce travail dans une atmosphère agréable.*

*Et enfin je remercie mes collègues **TERBEH Hanaa Hassina** et **Elbordj Amel** qui m'ont aidée au cours de mon travail au laboratoire avec une gentillesse très touchante.*

Dans les sciences, le chemin est plus important que le but. Les sciences n'ont pas de fin !!!

« Erwin Chargaff »

Liste des figures

Figure 1. (a) Principe et (b) niveaux d'énergie virtuels lors du processus de GSH.....	1
Figure I.1. Clichés MEB des cristaux des iodates monométalliques $M(\text{IO}_3)_2$ et $\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$	5
Figure I.2. Image MET de nanocristaux de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$	7
Figure II.1. Procédé de synthèse par double décomposition.....	9
Figure II.2. Procédé sol-gel.....	10
Figure II.3. Les composants de l'autoclave (Laboratoire pédagogique SM-Laghouat).....	12
Figure II.4. Four tubulaire (Laboratoire pédagogique département SM -Laghouat).....	13
Figure II.5. Four à moufle (LPCM-Laghouat).....	13
Figure II.6. Les principaux éléments d'un microscope.....	14
Figure II.7. Exemple d'objectif à fort grossissement.....	14
Figure II.8. Le microscope optique avec l'objectif de grandissement ($\times 10$).....	16
Figure II.10. Représentation schématique des différentes vibrations d'un groupement type-XY ₂	17
Figure II.11. Vibrations d'élongation symétrique (ν_s) et antisymétrique (ν_a) du CO_2 , μ moment dipolaire de la molécule.....	17
Figure II.12. Orientation du moment dipolaire μ en fonction du mode de vibration de la molécule d'eau.....	18
Figure II.13. Modes principaux de vibration pour l'anion iodate.....	19
Figure II.9. Spectromètre CARY 630 FT/IR (Laboratoire pédagogique SM – Laghouat).....	21
Figure II.14. Préparation des échantillons a- Mortier b- Pastilleuse c-Control de pression (Laboratoire pédagogique département SM Laghouat).....	21
Figure II.15. Spectre infrarouge. a- Mauvaise qualité. b- Bonne qualité.....	22
Figure III.1. Schéma de principe du mode opératoire.....	24
Figure III.2. Prise de vue des poudres (a) $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ (b) $\text{Cr}(\text{IO}_3)_3$ et (c) $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$	27
Figure III.3. Courbes des mesures de pH des produits obtenus en milieu H_2O	28
Figure III.4. Prise de vue des poudres (a) $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ (b) $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$	31
Figure III.5. Prise de vue des cristaux (a) $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ (b) $\text{Co}(\text{IO}_3)_3$	31
Figure III.6. Courbe des mesures de pH du produit obtenu de $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ en milieu H_2O	34
Figure III.7. Courbes des mesures de pH des produits obtenus en milieu HCl	36
Figure III.8. Prise de vue des poudres (a) $\text{K}_2\text{Cu}(\text{IO}_3)_4$ (b) $\text{K}_2\text{Fe}(\text{IO}_3)_5$	39
Figure III.9. Courbes des mesures de pH des produits obtenus en milieu H_2O	40
Figure III.10. Schéma suivie pour la synthèse hydrothermale	42

Figure III.11. Schéma de principe du mode opératoire pour le traitement thermique	44
Figure III.12. (Li-Co) spectre IR avant et après traitement thermique.....	48
Figure III.12. (Li-Ba) spectre IR avant et après traitement thermique.....	49
Figure III.12. (Li-Cu) spectre IR avant et après traitement thermique.....	50
Figure III.12. (Li-Fe) spectre IR avant et après traitement thermique	51

Liste des tableaux

Tableau I.1. Propriétés physiques de certains iodates métalliques synthétisés.....	4
Tableau III.2. Les différents rendements et les mesures de pH pour chaque réaction.....	26
Tableau III.3. L'évolution du pH du milieu avec le temps	28
Tableau III.4. Les différentes quantités des réactifs utilisées pour chaque réaction en milieu H ₂ O (m _{NaIO₃} = 0,86g).....	30
Tableau III.5. Les différents rendements obtenus dans chaque réaction (en milieu H ₂ O).....	31
Tableau III.6. Les différentes quantités des réactifs utilisées pour chaque réaction en milieu HCl (m _{NaIO₃} = 0,432g).....	32
Tableau III.7. Les différents rendements obtenus dans chaque réaction en milieu HCl.....	32
Tableau III.8. Mesures de pH à t=3jours du milieu H ₂ O (Insert des images MO)	34
Tableau III.9. L'évolution du pH du milieu H ₂ O avec le temps pour Mg(IO ₃) ₂	34
Tableau III.10. L'évolution du pH du milieu HCl avec le temps.....	35
Tableau III.11. Les différentes quantités des réactifs utilisées pour chaque réaction	38
Tableau III.12. Les différents rendements obtenus dans chaque réaction.....	38
Tableau III.13. Mesures de pH à t=3jours (Insert des images MO).....	40
Tableau III.14. L'évolution du pH du milieu avec le temps	40
Tableau III.15. Les rayons ioniques de quelques cations et anions	43
Tableau III.16. Les différentes quantités des réactifs utilisées pour chaque réaction	45
Tableau III.17. Les différentes quantités des réactifs utilisées pour chaque réaction	45
Tableau III.18. Les quantités en masse des réactifs et les produits avant et après le traitement	46
Tableau III.19. Les quantités en masse des réactifs et les produits avant et après le traitement	46

Liste des abréviations

ONL Optique non linéaire

GSH Génération de seconde harmonique

MO Microscope optique

IR Infrarouge

FTIR Infrarouge à Transformé de Fourier

LPCM Laboratoire physico-chimie des matériaux

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Aperçu bibliographique	3
1. Introduction	4
2. Synthèse de quelques iodates monométalliques $M(IO_3)_n$ actifs en ONL	5
3. Du monométallique vers les bimétalliques pour l'ONL (GSH)	7
Chapitre II : Les méthodes de synthèse chimiques et les techniques de caractérisation	8
I. Les méthodes de synthèse en chimie :	9
I-1-Chimie douce	9
1. Synthèse par double décomposition	9
2. Méthode sol-gel	9
a- Principe de la méthode sol-gel	9
3. Méthode solvo/hydrothermale	10
a- Historique	10
I-2-Synthèse par voie solide	12
a- Principe	12
b- Les caractéristiques des chambres de traitement thermique	13
II- Les techniques de caractérisation	14
II-1- Microscope optique (MO)	14
a- Principe	14
b- Description du principal élément l'objectif	14
c- Résolution optique	15
d- Applications : description de MO utilisé pour le contrôle de morphologie	16
II-2- La spectroscopie IR	16
1- Principe	16
2- Les différents types de vibrations moléculaires	16
3- Influence de l'orientation du moment dipolaire sur le spectre IR	18
4- Les différents types de vibration IR dans les matériaux iodates métalliques	19
5- Description de l'appareil utilisé pour faire les mesures IR	20
a- Préparation des échantillons	21
b- Types de spectre IR expérimental obtenu	22
Chapitre III :Etude expérimentale	23
I- Synthèse des iodates métalliques	24

I-1- Protocole expérimental général	24
I-1-1- Synthèse des iodates métalliques à partir des nitrates (Chemin I)	25
1) Mode opératoire	25
2) Observations	25
3) Résultats et discussions	27
I-1-2- Synthèse des iodates métalliques à partir des chlorures (chemin II)	29
1) Mode opératoire	29
2) Observations	29
3) Résultats et discussions	33
I-1-3-Synthèse de $K_2M(IO_3)_{2n}$ (chemin III)	37
1) Mode opératoire	37
a) La synthèse par double décomposition	37
2) Observations	37
3) Résultats et discussions	39
I-2-Synthèse hydrothermale de $K_2Cu(IO_3)_4$	41
II- Synthèse de $LiM(IO_3)_{n+1}$	43
II-1- Protocole expérimental général	44
II-2-Mode opératoire	45
A) Iodate récupéré selon le chemin I	45
B) Iodate récupéré selon le chemin II	45
II-3- Résultats et discussions	45
II-4- Caractérisation par IR	47
Conclusion générale	52
Références bibliographiques	53

Introduction générale

L'optique non linéaire (ONL) concerne les phénomènes qui découlent de la modification des propriétés optiques d'un matériau diélectrique soumis à une onde électromagnétique de forte intensité. Ces phénomènes proviennent de la modification de la distribution des charges à l'équilibre dans le milieu considéré sous l'effet du champ électrique associé à une onde électromagnétique. Le développement de l'optique non linéaire est lié à celui des lasers. Les effets non linéaires majeurs ont en effet été découverts dans les années qui suivirent la découverte de l'effet laser par Maiman et Collins en 1960 [1]. La première observation d'effet optique non-linéaire remonte à 1961 où Franken met en évidence la première expérience non linéaire avec un cristal de quartz (génération de second harmonique). Ainsi un rayonnement laser de longueur d'onde $0.694 \mu\text{m}$ est envoyé sur le cristal qui réémet une nouvelle longueur d'onde $0.347 \mu\text{m}$ [2]. La génération de second harmonique (GSH) fait appel à la notion de niveaux virtuels. Deux photons de pulsation fondamentale ω interagissent avec un matériau non linéaire pour générer simultanément un photon de pulsation double 2ω . Son principe est schématisé sur la figure 1 [3].

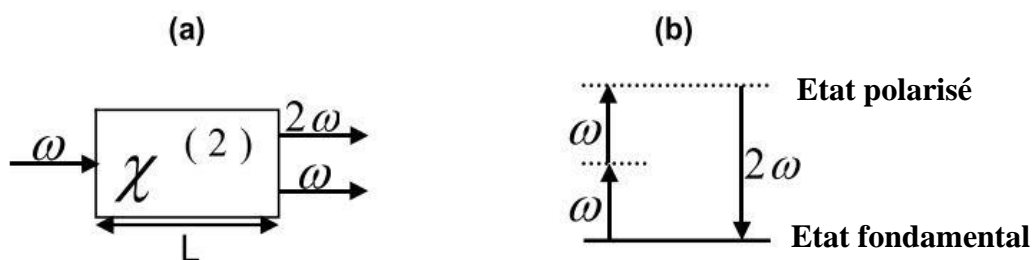


Figure 1. (a) Principe et (b) niveaux d'énergie virtuels lors du processus de GSH.

Un cristal non linéaire soumis à l'action de deux longueurs d'onde aura la possibilité de réaliser la somme ou la différence de fréquences. La condition pour qu'un matériau soit non linéaire, est que sa structure soit non centrosymétrique.

Les phénomènes ONL permettent de nombreuses applications dans les domaines de l'optique intégrée, des télécommunications, du stockage optique de l'information, de la spectroscopie, de la médecine (diagnostics médicaux et scalpels laser), de la télémétrie, de la détection de polluants mais aussi de l'armement [2]. La plupart des cristaux ONL actuellement commercialisés sont utilisés pour des applications dans le domaine du visible au proche infrarouge autour de la première fenêtre de transparence de l'atmosphère utilisée par les télécommunications ($1,33 \mu\text{m}$ et $1,5 \mu\text{m}$) : projection couleur, stockage optique haute densité, communications sous-marines, etc.

L'atmosphère présente deux autres fenêtres de transparence dans l'infrarouge : fenêtre II entre 3 et 5 μm et fenêtre III entre 8 et 12 μm . Ces régions du moyen et lointain infrarouge concernent en particulier les applications militaires en raison des menaces dirigées contre l'observation en infrarouge liées à l'existence de sources optiques variées entre 3 et 12 μm (lampes de fortes puissances, laser divers). De plus, l'aviation militaire mais aussi civile, souhaite équiper les appareils de leurres électroniques plus performants contre les tirs de missiles sol-air [4]. Actuellement, d'autres applications dans le domaine de l'environnement viennent renforcer le besoin et donc la recherche de ces matériaux. Par exemple, ils peuvent être utilisés dans des systèmes comme le LIDAR (Light Detection And Ranging) pour la détection, à distance et in situ, d'aérosols ou d'agents chimiques dans l'atmosphère. Plusieurs gaz toxiques et/ou à effet de serre absorbent dans la gamme de longueur d'onde 3-5 μm offrant ainsi des « signatures » uniques de leur présence. Les sources laser utilisées doivent donc être capables d'émettre à ces longueurs d'onde [4]. Ils peuvent également être utilisés pour le dessalement et le traitement de l'eau [5]. Ce travail s'intéresse à l'étude expérimentale de plusieurs iodates métalliques vu leurs propriétés remarquables en ONL, notamment leurs morphologies et leurs domaines de transparence ainsi l'iodate de lithium possède des bonnes propriétés optiques. Malgré les résultats remarquables obtenus avec ce matériau mais il est instable thermiquement donc de la faible stabilité sous irradiations laser, l'objectif de ce travail est d'essayer d'améliorer les propriétés physiques (mécanique, optique, thermique) de LiIO_3 tout en ajoutant un autre métal en se basant sur le phénomène de synergie.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit on présente un aperçu bibliographique sur les iodates monométalliques, leurs morphologies ainsi que leurs domaines de transparence. Dans le deuxième chapitre nous présentons les différentes méthodes d'élaboration chimiques ainsi les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail : le MO et la spectroscopie IR (FTIR).

L'étude expérimentale sera l'objectif du troisième chapitre qui correspond à la tentative de synthèse des iodates mixtes $\text{LiM}(\text{IO}_3)_{n+1}$ $\text{M}(\text{Zn, Co, Mn, Mg, Ba, Cu, Ni, Fe et Cr})$ par voie thermique, pour cela une série de manipulations ont été réalisées pour la synthèse des précurseurs $\text{M}(\text{IO}_3)_n$ par la méthode chimie douce contrôler par des mesures de pH enfin on termine par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I

Aperçu bibliographique

1. Introduction

En 1838, Rammelsberg est le premier scientifique à mettre en évidence des iodates métalliques, avec AgIO_3 , $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ et $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$. De nombreuses études sur les iodates métalliques ont eu lieu au cours des années 70 et 80, par le groupe « Bell Laboratoires » qui s'est intéressé à leurs propriétés en optique non linéaire ainsi qu'à leurs propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques [5,6]. Comme souligné par Bergman en 1969, l'entité iodate $[\text{IO}_3]^-$ possède un doublet électronique non liant sur l'iode qui permet de favoriser l'obtention de structures acentriques, condition sine qua non pour avoir des effets non linéaires[7]. Cette famille de matériaux possède des propriétés très importantes : les iodates métalliques présentent une bonne stabilité thermique dépassant dans le cas général les 400°C , un très large domaine de transparence, qui débute de $0.3\mu\text{m}$ dans UV jusqu'au début de l'IR lointain (tableau I.1), les tests GSH sur poudre ont montré qu'ils ont des bons coefficients d'optique non linéaire et un seuil élevé d'endommagement optique [8].

Tableau I.1. Propriétés physiques de certains iodates métalliques synthétisés.

Composés	Température de décomposition ou de transition ($^\circ\text{C}$)	Domaine de transparence (μm)	Références
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	580°C	2.5 – 13	[3] [9]
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$	625°C	2.5 – 12.2	[3] [9]
$\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	425°C	2.5 – 13	[3] [9]
$\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$	580°C	2.5 – 13	[3] [9]
$\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$	480°C	2.5 – 13	[3] [9]
$\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$	520°C	2.5 – 12.5	[3] [9]
$\text{Cr}(\text{IO}_3)_3$	450°C	2.5 – 12.5	[3] [9]
$\alpha\text{-LiIO}_3$	227°C	0.3-6	[3] [4] [9]

2. Synthèse de quelques iodates monométalliques $M(\text{IO}_3)_n$ actifs en ONL

La littérature montre que les méthodes de synthèses pour obtenir des iodates métalliques sont variées. Cependant, les iodates anhydres sont généralement préparés en solution aqueuse acide à basse température (entre 20 et 70°C). La synthèse en milieu aqueux mène le plus souvent à des phases hydratées présentant peu d'intérêt [3,9].

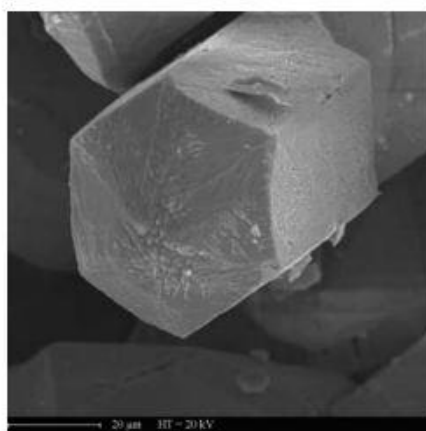
À l'exception de LiIO_3 , les phases caractérisées dans la littérature sont essentiellement obtenues sous forme de poudres polycristallines, ou de monocristaux de faibles dimensions.

De tous les iodates connus, seul $\alpha\text{-LiIO}_3$ est un matériau étudié et utilisé, il s'agit d'un composé uniaxe. Ce matériau non centrosymétrique cristallise dans le groupe d'espace $P6_3$, il est obtenu par croissance cristalline à basse température sous forme de cristaux centimétriques de bonne qualité. Malgré ces propriétés il présente aussi les inconvénients suivants :

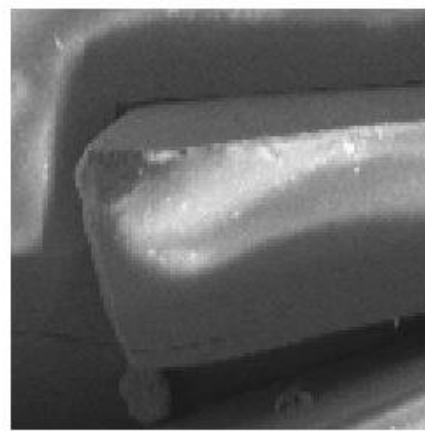
- Grande hygroscopicité
- Faible stabilité thermique : stable jusqu'à 227°C, température à laquelle il se transforme pour donner la phase $\gamma\text{-LiIO}_3$ [10].
- Insertion de protons. En effet, les études menées sur ce matériau ont montré qu'il est particulièrement difficile d'obtenir LiIO_3 pur et que les synthèses, en particulier en milieu acide, conduisent souvent à la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x(\text{IO}_3)$.

Les iodates monométalliques peuvent être synthétisés en utilisant différents sels métalliques (chlorure ou nitrate) mais le choix de la source de l'iodate est important, avec LiIO_3 , les cristaux sont obtenus avec une meilleure qualité cristalline [4,9].

La morphologie des cristaux de l'iodate de cuivre qui se trouvent sous forme de plaquettes et d'autre part les cristaux des autres iodates métalliques $M(\text{IO}_3)_2$ ($M=\text{Mg}$, Mn , Co , Ni et Zn) qui se trouvent sous forme de baguettes à section hexagonale (figure I.1) [9].



$M(\text{IO}_3)_2$



$\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$

Figure I.1. Clichés MEB des cristaux des iodates monométalliques $M(\text{IO}_3)_2$ et $\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$ [9].

-En effet, l'utilisation de NaIO_3 ou KIO_3 conduit à la formation de l'iodate dihydraté $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4] et la formation de l'iodate hydroxy de cuivre $\text{Cu}(\text{IO}_3)(\text{OH})$ [9] si $\text{pH} > 2$ et aux composés $\text{K}_2\text{Zn}(\text{IO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_2\text{Mn}(\text{IO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ si $\text{pH} < 2$ [4].

Pour ce qui est de la synthèse de l'iodate de cobalt, en solution aqueuse, il se forme deux types de monocristaux ; des aiguilles violettes et des blocs roses qui correspondent respectivement à l'iodate anhydre $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ et à l'iodate dihydraté $\alpha\text{-Co}(\text{IO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [11].

En ce qui concerne la synthèse de $\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2$, elle conduit à la formation de petites aiguilles jaunes, ou baguettes dans le cas d'utilisation l'acide comme solvant, l'utilisation d'eau comme solvant conduit à l'obtention d'une phase dihydratée de l'iodate de nickel, $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Elle cristallise sous la forme de blocs verts [4,12].

Les nanoparticules inorganiques non centrosymétriques présentent des caractéristiques optiques non linéaires (ONL), avec génération de plusieurs harmoniques et éventuelle conversion ascendante des signaux. Les nanocristaux ont également été largement développés pour des applications biomédicales potentielles, des dispositifs de détection moléculaire, l'imagerie diagnostique et la localisation sur des sites tumoraux. De nombreuses familles différentes de nanomatériaux ont été étudiées dans le but d'améliorer les applications médicales et ONL. Les iodates métalliques sont considérés comme parmi les nanomatériaux les plus intéressants, non seulement pour l'ONL mais aussi en raison de leurs propriétés diélectriques et de leurs propriétés de liaison inhabituelles, liées à la présence d'un doublet libre d'électrons sur l'atome d'iode [13].

Des rendements élevés de conversion de fréquence en génération de second harmonique ont été observés sur plusieurs nanocristaux comme ZnO , KNbO_3 , BaTiO_3 , KTP et $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$.

L'iodate de fer est un composé connu depuis de nombreuses années. En effet, son emploi dans le domaine médical est mentionné en 1869 par C. A. Cameron, comme substitut de l'iodure de fer. La synthèse de ce composé par co-précipitation de solutions de nitrate de fer et d'acide iodique est décrite par Van Endredy en 1934 qui observe au microscope optique des poudres non cristallisées mais qui ne mentionne pas les propriétés de ce matériau.

Les images obtenues en MET indiquent des tailles de cristaux de quelques dizaines de nanomètres de diamètre et une longueur de 20 à plusieurs centaines de nanomètres (figure I.2) [2].

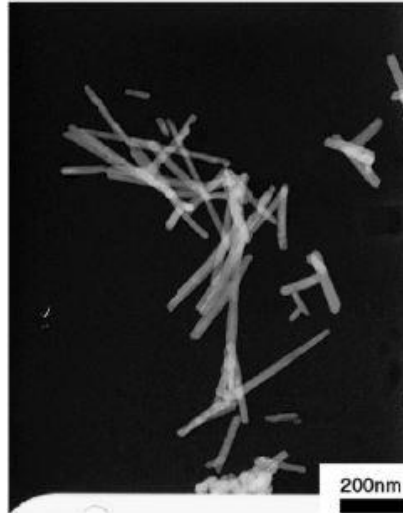


Figure I.2. Image MET de nanocristaux de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ [2].

3. Du monométallique vers les bimétalliques pour l'ONL (GSH)

La synergie est un type de phénomène par lequel plusieurs facteurs agissant en commun ensemble créent un effet global. Il est utilisé pour désigner un résultat plus favorable lorsque plusieurs éléments d'un système agissent en concert. On dit que cette synergie est positive si le résultat d'une action commune est créateur ou autrement meilleur que la somme attendue.

Par exemple :

L'iodate de lithium LiIO_3 a été largement utilisé comme matériaux piézoélectrique, acousto-optique et de génération de second harmonique (GSH), cependant, les cristaux de LiIO_3 ont parfois des inclusions OH qui réduisent leur transparence dans la région infrarouge (IR), affectant leurs performances [14]. De plus, leurs propriétés sont connues pour dépendre fortement des conditions de croissance [15]. Des iodates de matériaux de transition exempts d'inclusions OH, par exemple $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ ont ainsi été développés comme matériaux alternatifs à haute efficacité GSH. Pour cela le matériau $\text{LiZn}(\text{IO}_3)_3$ est synthétisés [16] pour :

1. Elargir le domaine de transparence.
2. Augmenter la stabilité thermique.
3. Amélioration des coefficients non linéaire dij.
4. Eliminer l'effet hygroscopique.

Chapitre II

Les méthodes de synthèse chimiques et les techniques de caractérisation

I. Les méthodes de synthèse en chimie :

I-1-Chimie douce

Chimie douce (soft Chemistry en anglais) désigne un ensemble de méthodes de synthèse solide à basse température qui se structure en champ de recherche au cours des années 1970.

La chimie douce met en jeu des réactions à des températures plus proches de la température ambiante (20-200°C) [17].

1. Synthèse par double décomposition

Une réaction de double décomposition est un type de réaction de décomposition dans laquelle deux réactifs constitutifs échangent des ions positifs et négatifs et forment deux nouveaux composés [18].

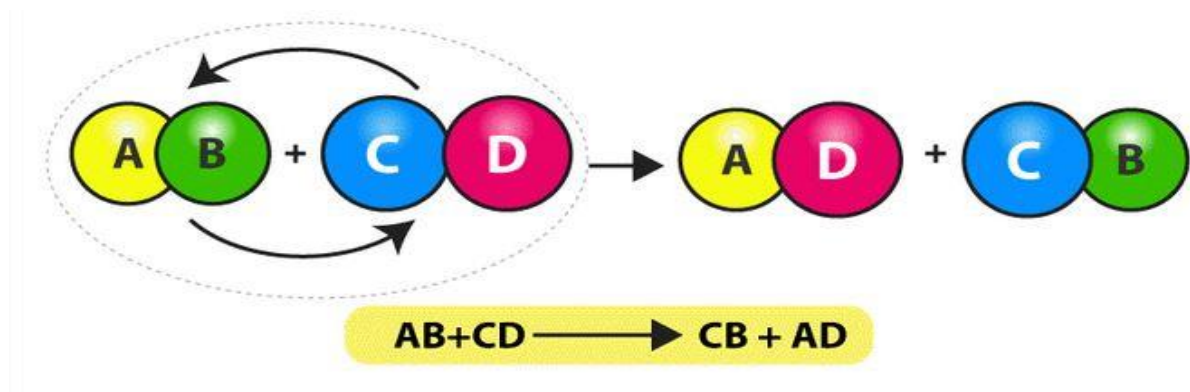


Figure II.1. Procédé de synthèse par double décomposition.

2. Méthode sol-gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un «sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce «sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel » [19].

a- Principe de la méthode sol-gel

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, ... L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications[17].

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [19].

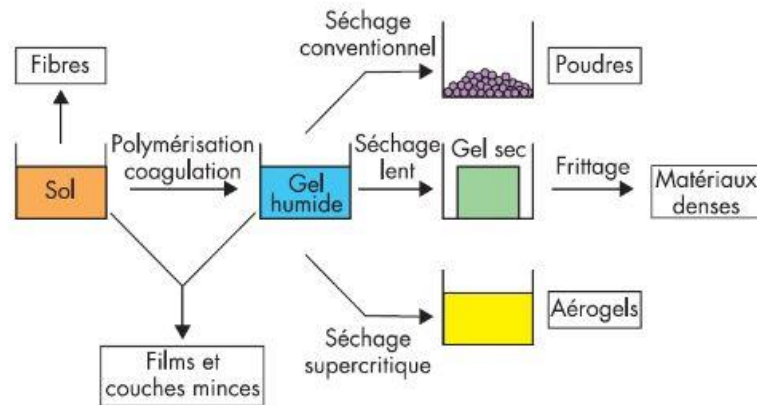


Figure II.2. Procédé sol-gel.

3. Méthode solvo/hydrothermale

a- Historique

La synthèse hydrothermale fut développée à l'origine pour recréer les conditions géologiques de formation de minéraux cristallisés. Les travaux de Morey et al. [MOR53] exposent les théories fondamentales de cette synthèse et l'application de cette dernière à un grand nombre de système minéraux. Son domaine d'application s'est ensuite étendu à la réalisation de monocristaux, de poudres céramiques ou bien encore de couches minces [20].

b- Définition

Rabenau 1985 a défini la synthèse hydrothermale comme les réactions hétérogènes ayant lieu en milieu aqueux et se déroulant au-dessus de 100°C et 1 bar. Compte tenu du nombre considérable de publications faisant état de synthèses réalisées dans des conditions hydrothermales dites moyennes, MM. Byrappa et Yoshimura ont proposé en 2001 [21] [22], que la synthèse hydrothermale soit définie comme toutes réactions chimiques hétérogènes ayant lieu en présence d'un solvant (aqueux ou non-aqueux), au-dessus de la température ambiante et à une pression supérieure à 1 atm, dans une enceinte fermée. Cette définition n'ayant toujours pas fait l'unanimité dans la communauté scientifique, de nouveaux mots sont apparus, tels que « solvothermale » qui regroupe les synthèses réalisées avec des solvants, autres que l'eau dans des conditions supercritiques ou proche de celles supercritiques ou encore des mots, tels que

« glycothermale », « alcothermale » ou encore « ammonothermale » en fonction du solvant utilisé lors des synthèses [22].

Une réaction solvo/hydrothermale c'est une réaction dans un système fermé en présence d'un solvant à une température supérieur à celle du point d'ébullition du solvant.

Les conditions hydrothermales d'un milieu aqueux correspondent aux températures et aux pressions supérieures à 100°C et 1 bar respectivement. Ces conditions permettent de modifier considérablement les processus chimiques en solution et favorisent par là même la formation de structures métastables et l'accélération des cinétiques de diverses réactions, telle que la transformation de solides en suspension [20].

Selon la température de réaction, les synthèses hydrothermales et solvothermales peuvent être classées en réactions de synthèse sous-critiques et supercritiques.

Synthèse sous-critique : La température est comprise entre 100 et 240 °C.

Synthèse supercritique : La température pourrait atteindre 1000 °C et la pression pourrait atteindre 0,3 GPa.

En utilisant les propriétés particulières de l'eau et d'autres solvants sous une température et une pression supercritiques élevées, diverses synthèses pourraient être réalisées, aboutissant à la formation de nombreux matériaux cristallins ayant des structures simples à très complexes.

En outre, il convient de noter que certains matériaux cristallins ne peuvent pas être obtenus en utilisant d'autres approches de préparation sauf par l'utilisation de la synthèse hydrothermale ou solvothermale. L'état supercritique c'est lorsque le corps pur est soumis à une pression et une température supérieure à celles de son point critique. Les propriétés physiques de l'état supercritique (densité, viscosité, diffusivité, conductivité thermique) sont intermédiaires entre celles de liquide et celles des gaz. Cela a pour conséquence de générer une pression généralement supérieure à une atmosphère dans un système fermé. Cette technique se révèle efficace pour la production de poudre de haute pureté, de haute cristallinité et de distribution de taille. Ces caractéristiques sont notamment influencées par le temps de réaction.

Les réactifs sont introduits dans la chemise en téflon ce qui est ensuite inséré dans un corps en acier inoxydable (figures II.3). La chemise en téflon est utilisée car celui-ci est inerte et stable chimiquement ; en outre, il résiste aux hautes températures et hautes pressions. L'autoclave est fermé hermétiquement et placé dans une étuve à la température désirée [23].

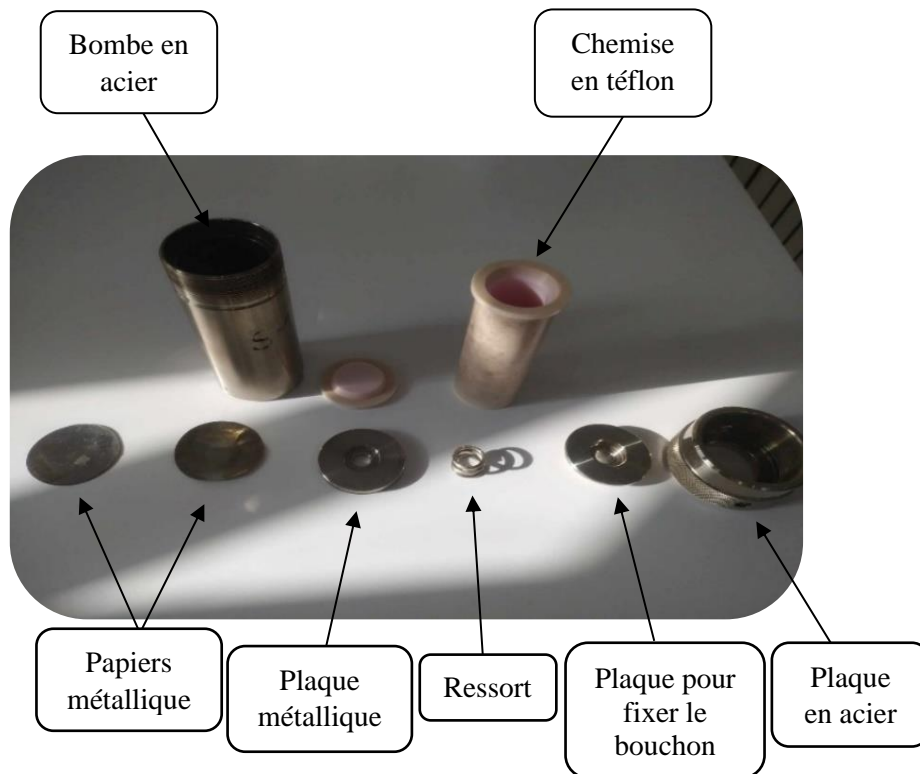
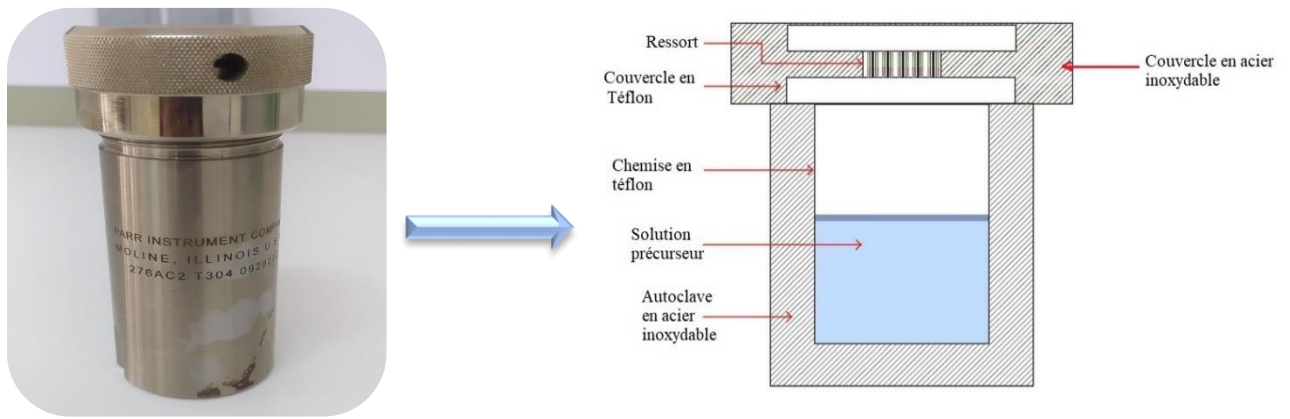


Figure II.3. Les composants de l'autoclave (Laboratoire pédagogique SM-Laghouat).

I-2-Synthèse par voie solide

a- Principe

A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont initialement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme des poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier. L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction [24].

La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. La température retenue avoisine, en général 1000°C.

b- Les caractéristiques des chambres de traitement thermique

Le four tubulaire (figure II.4) et le four à moufle (figure II.5) sont deux équipements de traitement thermique couramment utilisés en laboratoire, ils ont chacun des caractéristiques et des utilisations différentes, ce qui suit présentera principalement la différence entre ces deux fours :

Taille de la chambre : Comme le four à moufle a de meilleures performances d'étanchéité à l'air et une meilleure stabilité de la température, il peut fonctionner dans une atmosphère inerte ou une atmosphère réductrice pour éviter l'oxydation de l'échantillon. Le four tubulaire, quant à lui, est principalement utilisé pour les réactions en phase solide, les dépôts chimiques en phase vapeur et d'autres procédés de réaction thermochimique. Les fours tubulaires ont une gamme d'applications plus large car ils peuvent réaliser une large gamme d'expériences sur les flux de gaz [25].

Performance d'étanchéité au gaz : Les fours tubulaires sont plus étanches aux gaz que les fours à moufle. Si les exigences en matière de vide et d'étanchéité au gaz sont élevées, il est recommandé d'utiliser un four tubulaire [25].

Plage de température : Les fours à tubes et les fours à moufle peuvent atteindre des températures allant jusqu'à 1800 °C. Cependant, la taille de la chambre du four à moufle peut être contrôlée, ce qui le rend adapté à des essais ou à une production plus importante. En revanche, le diamètre des fours tubulaires à haute température est limité, ce qui réduit la capacité de production par rapport aux fours à moufle à haute température [25].



Figure II.4. Four tubulaire (Laboratoire pédagogique département SM -Laghout).



Figure II.5. Four à moufle (LPCM-Laghout).

II- Les techniques de caractérisation

II-1- Microscope optique (MO)

a- Principe

Appelée aussi microscopie photonique. Elle consiste à grossir l'image optique d'un objet de petites dimensions en utilisant un microscope optique. Cet appareil utilise des lentilles optiques pour former l'image en contrôlant le faisceau lumineux et pour illuminer l'échantillon.

Le microscope comporte principalement les éléments suivants : une source lumineuse, un condenseur, un objectif et des oculaires (figure II.6) [26].

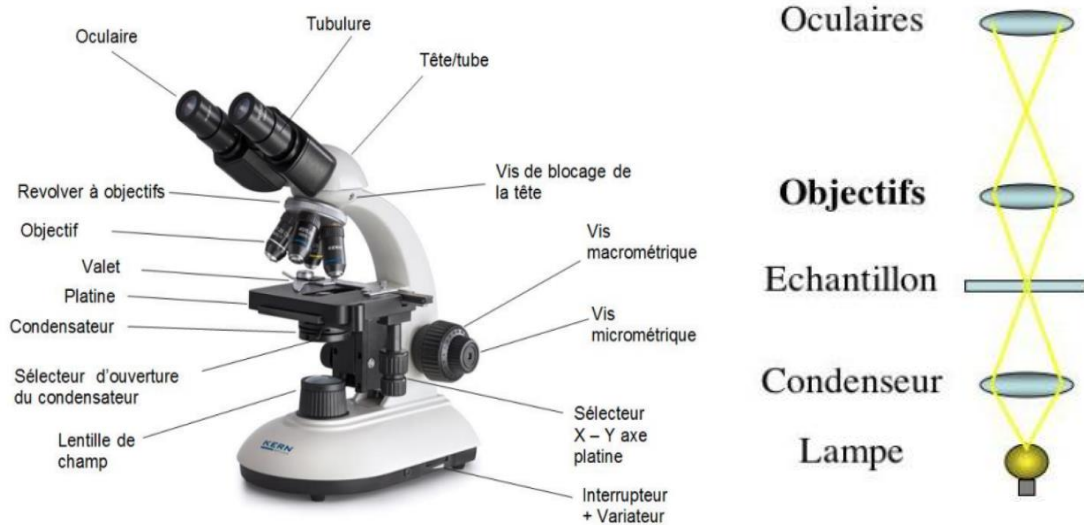


Figure II.6. Les principaux éléments d'un microscope.

b- Description du principal élément l'objectif

L'objectif est le coeur du microscope, l'élément essentiel. Il peut se résumer à une simple lentille à fort pouvoir grossissant. C'est lui qui détermine la résolution optique du microscope. La figure suivante montre un objectif avec un grossissement 60 fois (60x) et une ouverture numérique (N.A. : Numerical Aperture) de 0,95 [26] .



Figure II.7. Exemple d'objectif à fort grossissement.

➤ Grossissement

Ainsi, à l'instar de la loupe, une des propriétés principales de cet appareil est donc son grossissement, c'est-à-dire son aptitude à fournir une image agrandie angulairement de l'objet étudié. Cependant, ce paramètre ne suffit pas à lui seul à caractériser les performances du dispositif. Il faut en effet que cette propriété s'applique à tous les détails de l'objet, y compris les plus fins.

Le grossissement total du microscope est égal au produit du grandissement de l'objectif (un rapport de longueurs) par le grossissement de l'oculaire (un rapport angulaire) (tableau II.1).

Les meilleurs microscopes optiques sont limités à un grossissement de 2000 fois.

Tableau II.1. Le grossissement total du microscope.

Grandissement de l'objectif	Grossissement de l'oculaire	Grossissement total du microscope	Nom commun donné à l'observation
4	10	40	faible grossissement
10	10	100	faible grossissement
20	10	200	grossissement moyen
40	10	400	grossissement moyen
100	10	1000	fort grossissement

Tableau II.2. Les différents couleurs des objectifs avec son grandissement.

OBJ.	1 x	2 x	4x	10 x	20 x	40 x	50 x	60 x	100 x
Couleur	Noir	Marron	Rouge	Jaune	Vert	Bleu clair	Bleu clair	Bleu cobalt	Blanc

Code coloré d'identification des grossissements des objectifs pour microscope

c- Résolution optique

La seconde propriété clef du microscope est donc son pouvoir de résolution ou pouvoir de séparation. Ce dernier point a de très importantes conséquences pratiques puisqu'il implique de travailler avec des optiques de grande ouverture numérique limitées par la diffraction.

Des instruments supplémentaires permettent de régler la quantité de lumière (le diaphragme) ou la mise au point (molettes liées à un système de crémaillère) pour affiner l'observation de l'échantillon placé sur la platine porte-échantillon.

d- Applications : description de MO utilisé pour le contrôle de morphologie

Nous avons visualisé la morphologie des cristaux à l'aide d'un microscope optique de type (Sinal LII00A) de 04 objectifs disponibles au laboratoire pédagogique département des sciences de la matière Université de Laghouat (figureII.8).

Parmi les objectifs on a choisi l'objectif de grandissement ($\times 10$) pour voir la



Figure II.8. Le microscope optique avec l'objectif de grandissement ($\times 10$).

II-2- La spectroscopie IR

1- Principe

Dans la gamme des énergies correspondant au domaine infrarouge, seules les énergies de vibration des atomes et des mouvements de la couche électronique peuvent être perturbés. Le fait que l'état énergétique de la molécule soit décrit par des niveaux discrets d'énergie, implique que l'interaction entre l'onde incidente et la molécule ne se fait que pour des valeurs précises d'énergie, en fréquences précises. Ces deux descriptions permettent de comprendre globalement l'origine du spectre de vibration moléculaire. La spectroscopie d'absorption infrarouge donne donc des informations sur les vibrations moléculaires qui sont caractéristiques de l'environnement local des liaisons chimiques et de leur nature.

2- Les différents types de vibrations moléculaires

Il existe deux grands types de vibration : les vibrations d'élongation (stretching), notées ν , désignées aussi sous le terme de vibration de valence ; et les vibrations de déformation (figure II.9). On distingue également des vibrations antisymétriques et symétriques, qui traduit respectivement une modification ou non de la symétrie de la molécule considérée. À partir du groupe de symétrie auquel appartient une molécule considérée, il est possible, en appliquant la théorie des groupes d'obtenir toutes les vibrations possibles de la molécule. Pour qu'une vibration soit active en infrarouge, il faut qu'elle implique une variation de son moment dipolaire.

Par exemple, seule la vibration d'élongation antisymétrique du CO₂ est active en infrarouge car elle implique une variation du moment dipolaire de la molécule (figure II.10). Ce n'est pas le cas pour la vibration d'élongation symétrique [27].

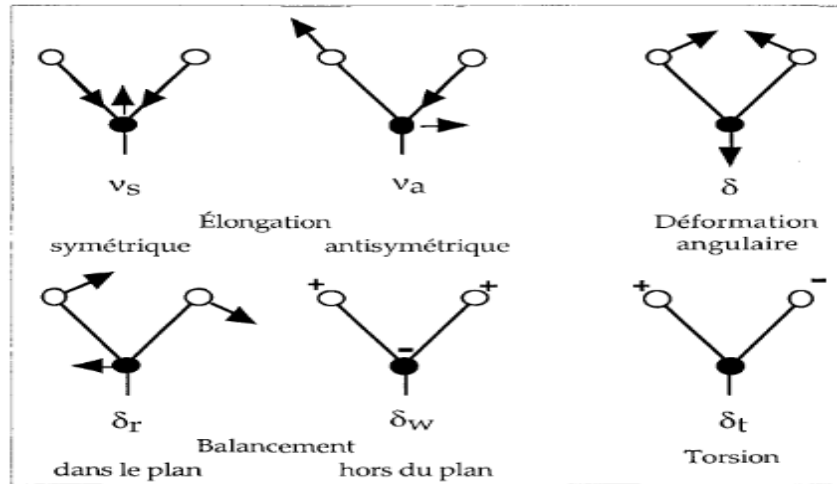


Figure II.9. Représentation schématique des différentes vibrations d'un groupement type -XY₂.

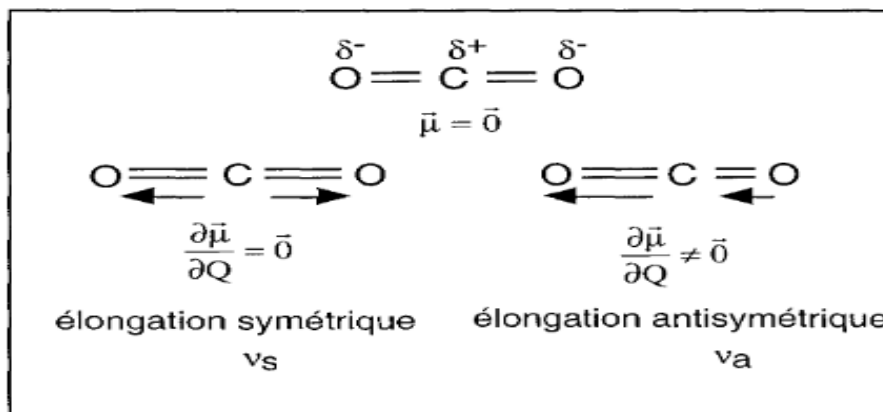


Figure II.10. Vibrations d'élongation symétrique (ν_s) et antisymétrique (ν_a) du CO₂, μ moment dipolaire de la molécule.

À chaque vibration de la molécule, on peut associer un nombre quantique, ν_i qui correspond à cette transition. Une transition est dite fondamentale, lorsqu'un seul nombre quantique augmente d'une unité. Cependant, la transition peut faire augmenter un nombre quantique de plus d'une unité, c'est à dire au lieu d'arriver au niveau ν_{i+n} on passe au niveau ν_{i+n} avec $n \geq 1$. On parle alors de transitions harmoniques. Les transitions de combinaison mettent en jeu plusieurs nombres quantiques à la fois. Sur un spectre, cela se traduit par des bandes de vibrations harmoniques (exemple $2 \cdot \delta_{H_2O}$), et par des bandes de vibrations de combinaisons de certaines vibrations (exemple $\delta_{H_2O} + \nu_{H_2O}$) [27].

3- Influence de l'orientation du moment dipolaire sur le spectre IR

La réponse d'une molécule soumise à un rayonnement infrarouge dépend de l'existence de modes de vibrations actifs en infrarouge, mais également des interactions qu'elle peut avoir avec des molécules voisines, de sa configuration, et de son orientation par rapport au rayonnement incident. En ce qui concerne le rôle des interactions entre les molécules sur leur comportement vibrationnel.

Pour mettre en évidence l'importance de l'orientation de la molécule par rapport au faisceau infrarouge, on a choisi l'exemple de la molécule d'eau (figure II.11). Le moment dipolaire de la molécule d'eau peut être situé sur l'axe C_2 de la molécule, pour les vibrations de déformation et d'élongation symétrique, et perpendiculaire à cet axe pour la vibration d'élongation antisymétrique.

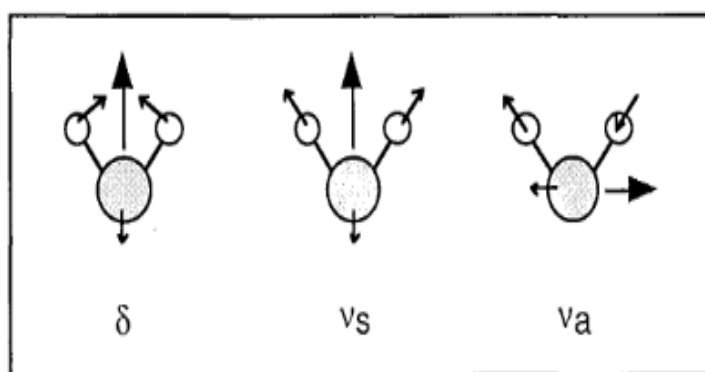


Figure II.11. Orientation du moment dipolaire μ en fonction du mode de vibration de la molécule d'eau.

Dans un faisceau polarisé circulairement, la composante électrique \vec{E} du champ électromagnétique, est comprise dans un disque perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau. Si l'axe C_2 de la molécule d'eau est dans le plan perpendiculaire au faisceau, alors l'interaction sera maximale avec les composantes δ et ν_s , mais aussi pour ν_a . En revanche, si cet axe est dirigé dans la même direction que le faisceau IR, seule la composante ν_a sera visible.

La variation de l'intensité des bandes infrarouges en fonction de l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau IR, est désignée sous le terme de dichroïsme des bandes. Une direction particulière peut être imposée à la composante \vec{E} , en utilisant un polariseur. Si on travaille sur un monocristal, il est possible d'étudier l'orientation des molécules adsorbées en profitant du dichroïsme de certaines composantes. Des auteurs, comme Prost (1975), ou Russell et Fraser (1994), profitent de l'orientation des échantillons de minéraux argileux lorsqu'ils sont sous forme de films ou de dépôts orientés pour déterminer les orientations de certaines liaisons, et ainsi proposer des configurations pour ces molécules.

Comme les échantillons utilisés dans cette étude sont également mis sous ces formes (films et dépôts), l'orientation des molécules doit être prise en compte car elle peut participer aux variations d'intensité observées sur les spectres [27].

4- Les différents types de vibration IR dans les matériaux iodates métalliques

Pour les composés iodates, les bandes d'absorption présentes autour de 750 cm^{-1} sont dues aux vibrations des liaisons I-O du groupement IO_3^- . L'organigramme suivant résume les quatre modes principaux de vibration pour l'anion iodate qui sont actives en infrarouge et en Raman :

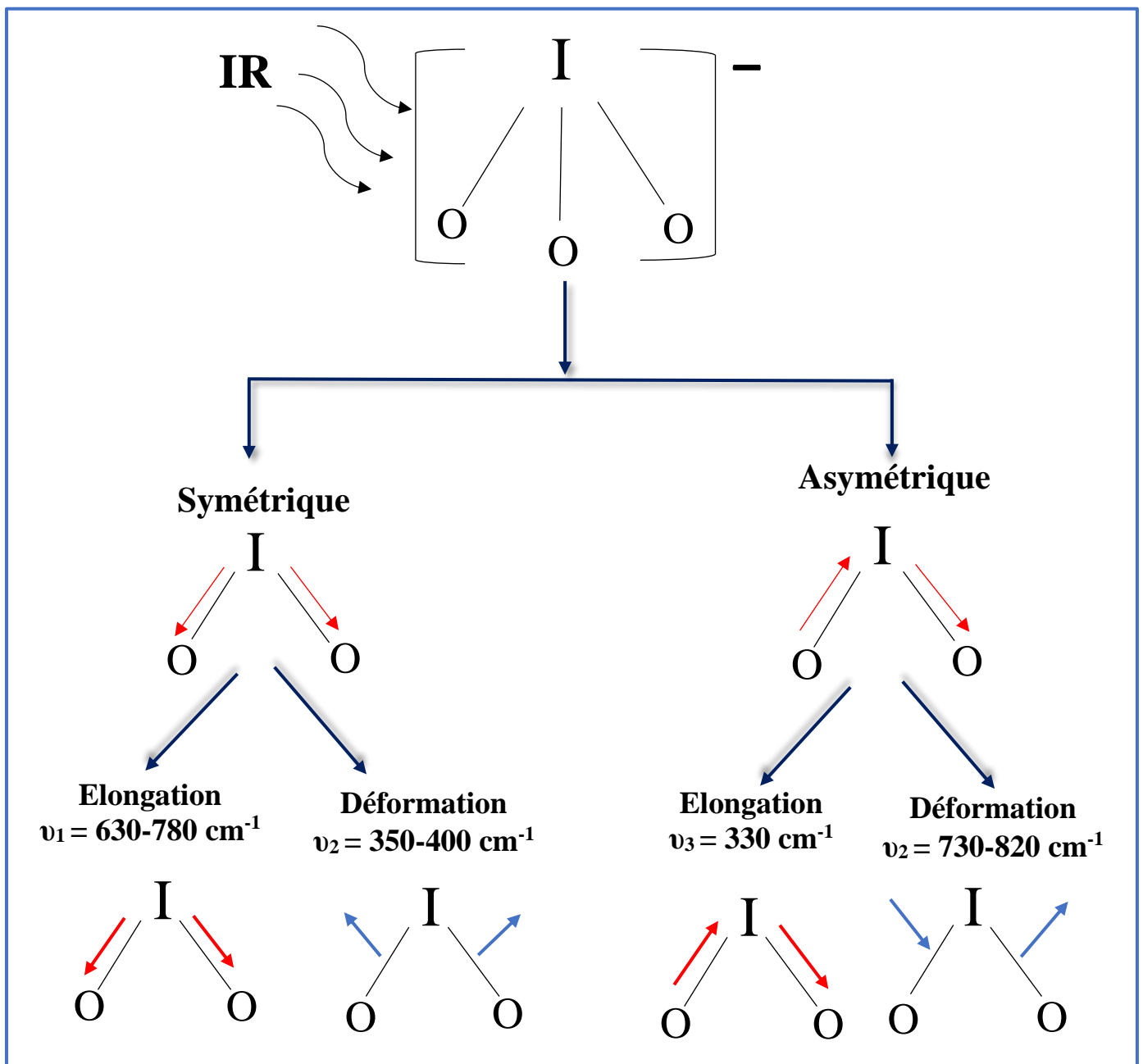


Figure II.12. Modes principaux de vibration pour l'anion iodate.

Dans les composés iodates, les bandes d'absorption dominantes se trouvent entre 700cm^{-1} et 800cm^{-1} , les modes de vibration correspondants sont : ν_1 , $2\nu_2$, ν_3 , $2\nu_4$ et $\nu_2 + \nu_4$. Des travaux ont montré que le mode ν_3 pouvait se fragmenter en deux sous modes ν_{3a} et ν_{3b} . Les bandes de vibration de liaison M-O dans les structures iodates se situent généralement entre 400cm^{-1} et 700cm^{-1} . Les absorptions IR les plus fortes sont souvent dues à des groupes très polaires tels que C=O, N-O, O-H. Un composé est considéré comme transparent lorsque la transmittance est supérieure à 50% [4]. Les spectres infrarouges ont été enregistrés en utilisant la technique de F.T.I.R (Infrarouge à transformé Fourier). Le principe consiste à mettre l'échantillon à analyser en contact avec un cristal de diamant. Il est donc directement placé à la surface du cristal, aucun additif n'est nécessaire, c'est une méthode directe. Cette technique permet donc d'observer exclusivement les différentes bandes d'absorption des produits étudiés, il n'y a pas d'ambiguïté possible. Il n'est donc plus nécessaire de réaliser des pastilles de KBr contenant le composé à analyser, s'affranchissant ainsi des problèmes liés à l'hygroscopicité du KBr. En plus de la rapidité de la mesure, la spectroscopie IR peut être effectuée sur une très faible quantité d'échantillons (quelques milligrammes en transmission). C'est pourquoi l'infrarouge est devenue l'une des techniques les plus utilisées dans l'étude des minéraux argileux. On peut résumer un spectromètre au montage suivant : la source et le dispositif de type Milchelson (Barrès, 1990) ; le compartiment de mesure ; et le détecteur. Pour changer de domaine infrarouge, il suffit de changer la nature de la séparatrice au niveau de l'interféromètre de Milchelson, et de détecteur [27]:

Proche infrarouge	$14285-400\text{cm}^{-1}$	Film de Si
Moyen infrarouge	$4000 - 400\text{cm}^{-1}$	Film de Ge, ou KBr
Infrarouge lointain	$400-10\text{cm}^{-1}$	Mylar

5- Description de l'appareil utilisé pour faire les mesures IR

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier CARY 630 FT/IR dans le domaine $350-7000\text{cm}^{-1}$ disponible au Laboratoire pédagogique département des sciences de la matière Université de Laghouat (figure II-13).

La facilité d'utilisation et la flexibilité du Cary 630 FTIR se poursuivent avec le logiciel Agilent MicroLab. Le logiciel utilise des flux de travail guidés par l'image pour guider les experts et les non-experts à travers chaque étape de l'analyse FTIR. Le Cary 630 FTIR avec le logiciel MicroLab permet aux utilisateurs d'exécuter des échantillons en quelques minutes.

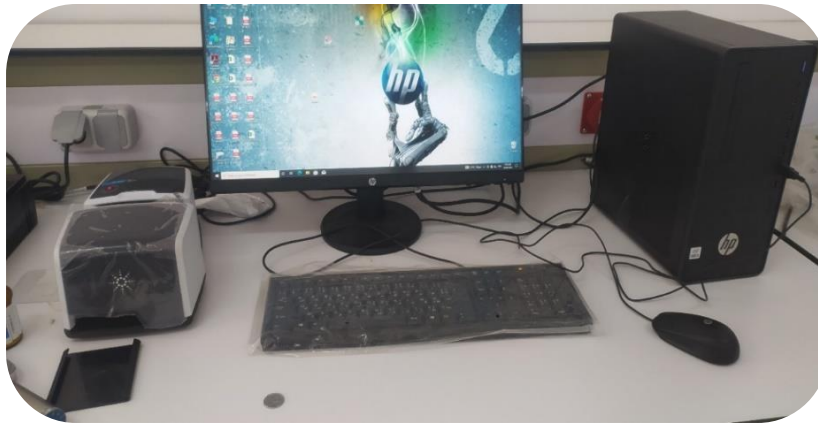


Figure II.13. Spectromètre CARY 630 FT/IR (Laboratoire pédagogique SM – Laghouat).

a- Préparation des échantillons

Un mélange de poudre bien broyé (Echantillon – KBr) (m/m) (1/3) a été réalisé à l'aide d'un mortier en Agate (figure II-14-a), puis placé dans une pastilleuse (figure II-14-b) et mené à une pression 12 bars pendant 2 min (figure II-14-c). La pastille en suite placée dans un porte échantillon adapté au spectromètre et le spectre est enregistrée en suivant les instructions sur l'appareil.

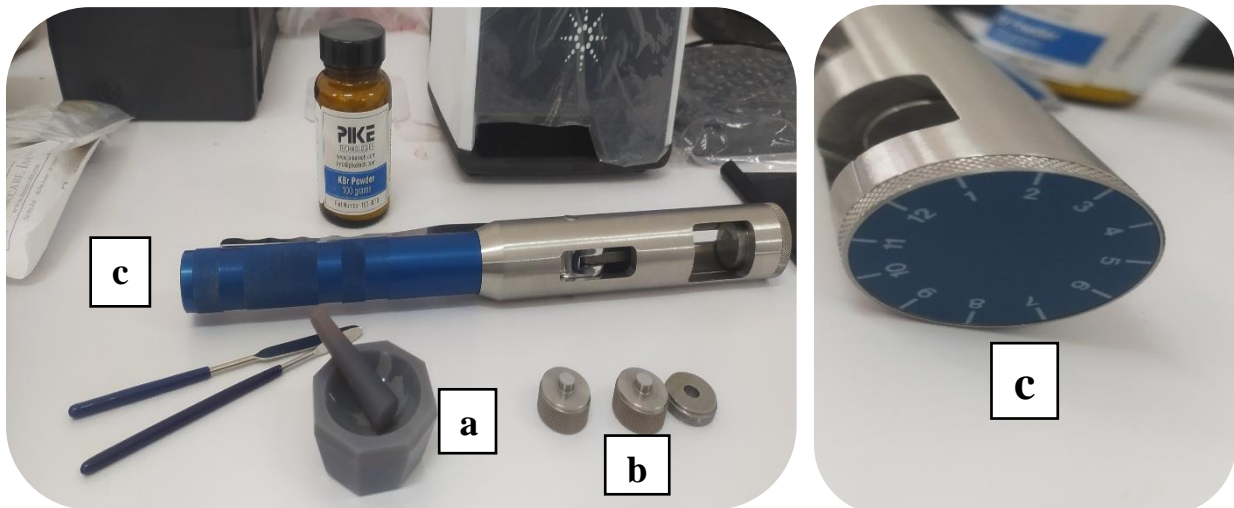


Figure II.14. Préparation des échantillons a- Mortier b- Pastilleuse c- Control de pression (Laboratoire pédagogique département SM-Laghouat).

b- Types de spectre IR expérimental obtenu

La qualité de la pastille détermine la qualité du spectre ainsi que le milieu de la chambre d'analyse. Voici un exemple d'un spectre IR d'un composé solide en pastille de KBr de mauvaise et de bonne qualité (figure II-15-a et II-15-b) successivement.

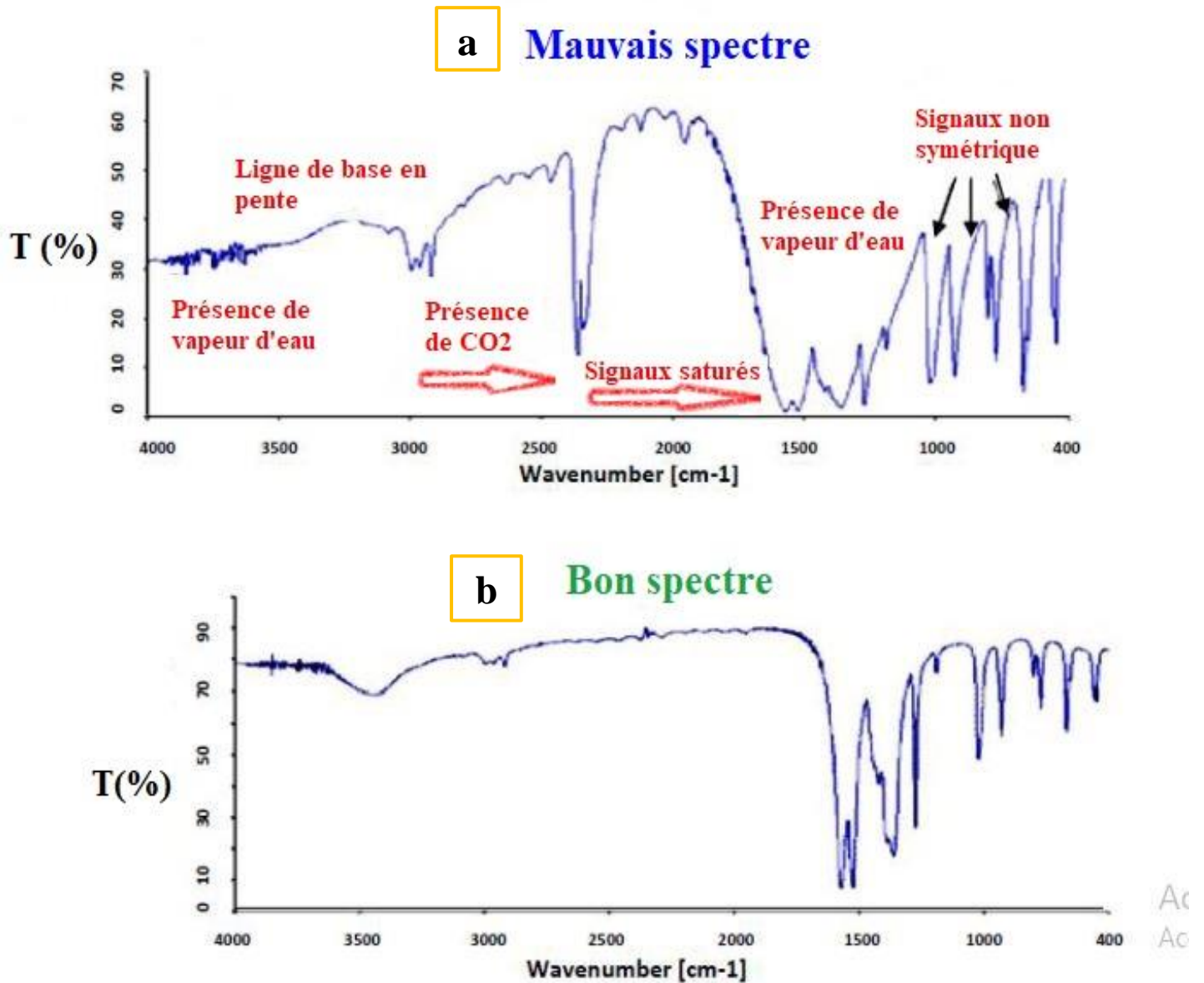


Figure II.15. Spectre infrarouge. a- Mauvaise qualité. b- Bonne qualité.

Chapitre III

Etude expérimentale

I- Synthèse des iodates métalliques

I-1- Protocole expérimental général

Nous avons préparé les iodates métalliques en utilisant l'iodate de sodium et de potassium comme source d'iodate et les nitrates ou les chlorures métalliques dans le milieu aqueux à température ambiante. L'organigramme (figure III-1) résume les conditions et le protocole expérimental suivi.

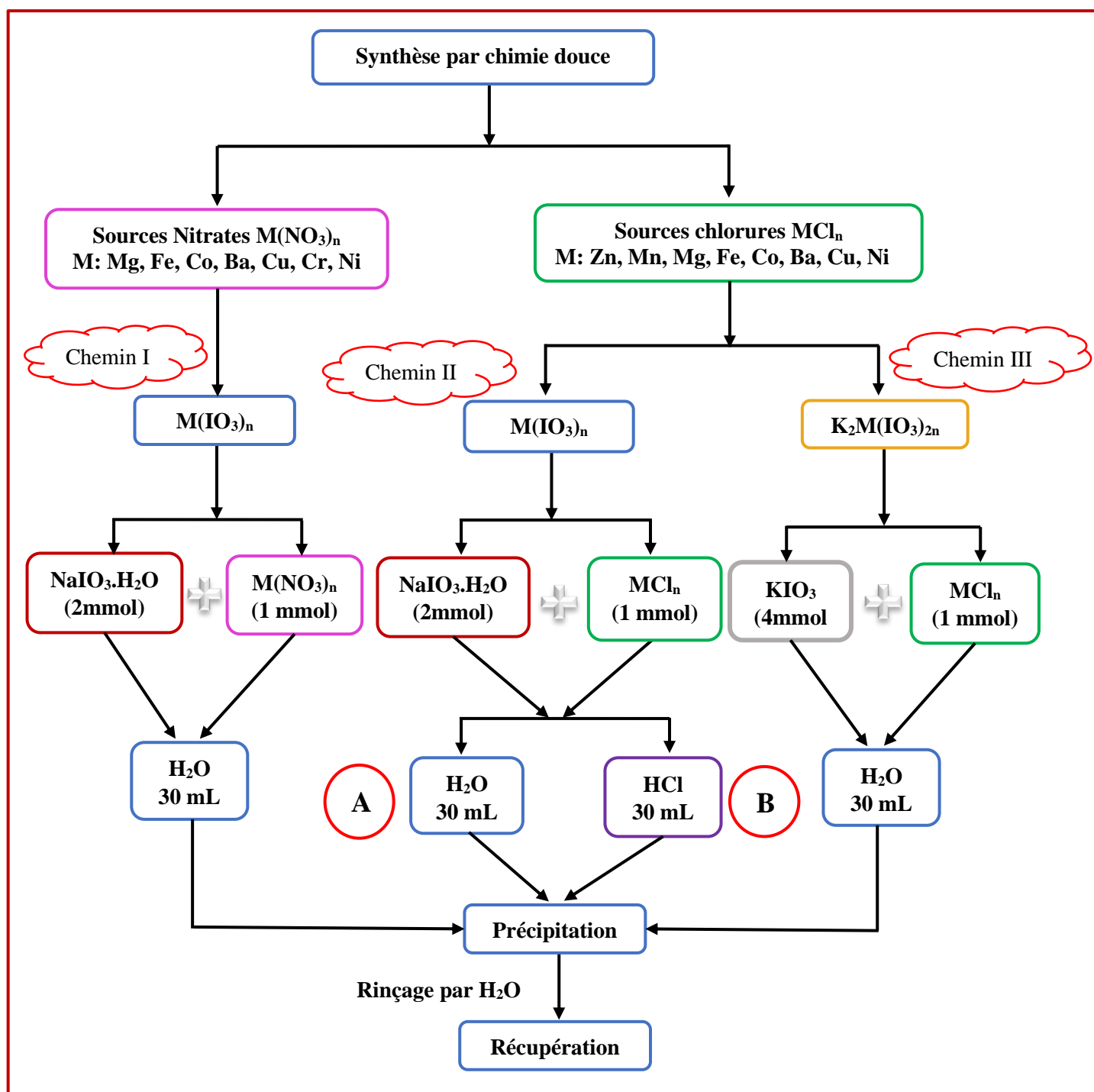


Figure III.1. Schéma de principe du mode opératoire.

I-1-1- Synthèse des iodates métalliques à partir des nitrates (Chemin I)

1) Mode opératoire

On mélange séparément 0,04 mol (ou 0,06 mol) de l'iodate de sodium dans 15 ml d'eau distillée (H₂O) et (0,02 mol) de nitrate métallique « selon le nombre d'oxydation du métal » dans une quantité de 15 ml H₂O. Une fois les réactifs sont solubilisés complètement on mélange les deux réactifs, ensuite le mélange réactionnel est mis à température ambiante pendant un mois. Pendant ce temps, la réaction par double décomposition va se déclencher (réaction 1). Chaque fois on fait des mesures de pH de la solution. Les tableaux III.1 et III.2 rassemblent les quantités en masse des réactifs et les produits et les mesures de pH à t=0 s ainsi que le rendement de chaque réaction.



2) Observations

- **Rendement**

Dans le cas des matériaux iodates Ba, Cu, Cr et Fe, les réactions sont spontanées. Les rendements (%) sont 97.32, 95.07, 80.52 et 99.62 respectivement.

Dans le cas d'iodate de cobalt le rendement dépasse 100%, ce qui signifie que l'iodate de cobalt est peut-être hydraté.

Pour l'iodate de Nickel, le rendement est de 58.38 %.

- **pH de la solution**

Le pH pour les différentes solutions varie entre 2 et 6 donc du milieu acide vers milieu neutre :

Dans les cas de Cu(IO₃)₂, Cr(IO₃)₃ et Fe(IO₃)₃ le pH égale à 4.15, 2.49, et 2.12 respectivement signifie que le milieu est acide à cause de la présence de NaNO₃ concentrée, la réaction est complète dès la première minute.

Malgré la présence d'une précipitation pour la réaction de Ba(IO₃)₂, mais le pH de la solution est neutre de valeur 6.5. On constate donc que la réaction n'a pas eu lieu encore en comparant avec les pH mesurés des autres réactions Mg(IO₃)₂, Co(IO₃)₂ et Ni(IO₃)₂ de valeurs pH= 6.35, 6.2 et 6.07 respectivement

En présence de NaIO₃, on remarque que les trois réactions de Cu, Cr et Fe sont très rapides et spontanées.

Tableau III.1. Les différentes quantités des réactifs utilisées pour chaque réaction
($m_{\text{NaIO}_3} = 0,86\text{g}$).

Nom du réactif	Formule chimique	Masse molaire (g/mole)	Masse mesurée (g)
Nitrate de cuivre trihydraté	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	232,59	0,465
Nitrate de nickel hexahydraté	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,79	0,5846
Nitrate de barium	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261,33	0,524
Nitrate de cobalt hexahydraté	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,04	0,583
Nitrate de magnésium hexahydraté	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256,4	0,5136
Nitrate de chrome (III) nonahydraté	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	400,15	0,804
Nitrate de fer (III) nonahydraté	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404	0,810

Tableau III.2. Les différents rendements et les mesures de pH pour chaque réaction.

Iodates	Masse théorique prévue (g)	Masse expérimentale (g)	Rendement (%)	Observation à t=0	Valeurs de pH (à t=0)
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	0,97426	0,9482	97,32	Précipitation	6,5
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$	0,74822			Rien	6,35
$\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	0,81748	0,8589	105	Rien	6,2
$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$	0,817	0,477	58,38	Rien	6,07
$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	0,8267	0,786	95,07	Précipitation	4,15
$\text{Cr}(\text{IO}_3)_3$	0,86542	0,6969	80,52	Précipitation	2,49
$\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$	1,161106	1,1567	99,62	Précipitation	2,12

- **Morphologie**

Une prise de vue sur les précipités $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{IO}_3)_3$ et $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ (figure III.2) montre la formation de poudres de couleur bleue, verte et orange respectivement. Aucune morphologie significative n'est à noter.

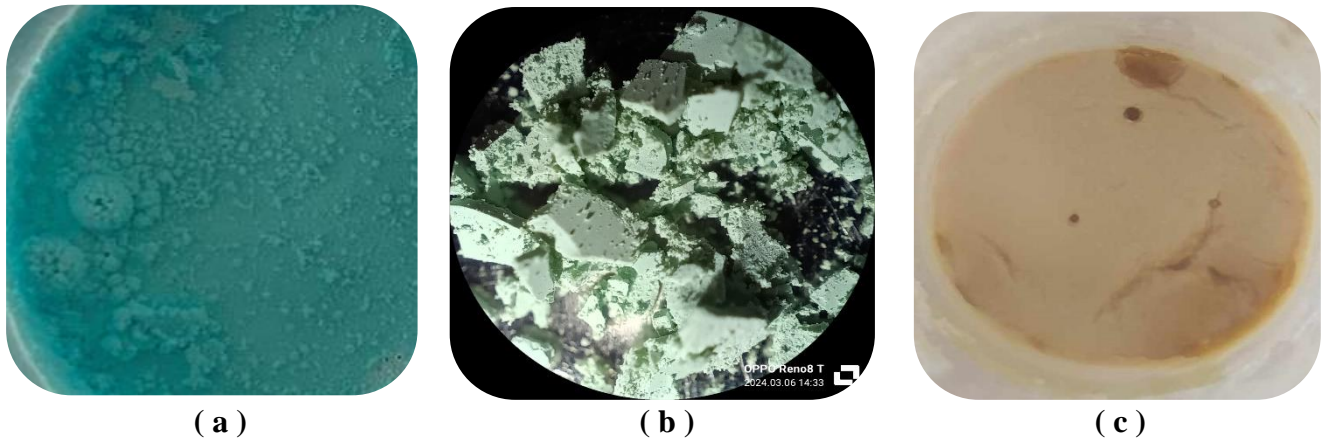


Figure III.2. Prise de vue des poudres (a) $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ (b) $\text{Cr}(\text{IO}_3)_3$ et (c) $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$.

3) Résultats et discussions

Après récupération des précipités, nous avons contrôlé l'évolution de la réaction en mesurant le pH des autres réactions en fonction de temps. Le tableau III.3 « A » montre qu'au cours du temps le pH décroît ce qui signifie la formation du matériau commence avant 04 jours jusqu'au 10ème jour, puis le pH se stabilise à la valeur environ 3.6 après un mois.

Ce qui est pour le $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ et $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$ (voir le tableau III.3 «B » et III.3 « C » respectivement, le pH est presque neutre. Il n'a subi aucun changement significatif. La vitesse de la réaction est très lente pour les deux matériaux (figure III.3).

Le contrôle de taille effectué sur $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$ par MO montre la formation des cristaux dès le 2ème jour pour le $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$, et plus d'un mois pour les autres (figure III.3).

Tableau III.3. L'évolution du pH du milieu avec le temps.

« A » $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$									
Temps (jours)	2	5	7	9	14	19	23	27	30
pH	5.75	5.24	4.29	4.18	4.36	4.3	4.25	3.88	3.6
« B » $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$									
Temps (jours)	4	7	9	14	16	21	24	28	30
pH	6.98	6.01	6.77	6.21	6.63	7.2	7.06	7.77	7.02
« C » $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$									
Temps (jours)	4	7	9	14	16	21	24	28	
pH	6,38	6,38	6,17	6,5	6,58	6,84	6,67	6,35	

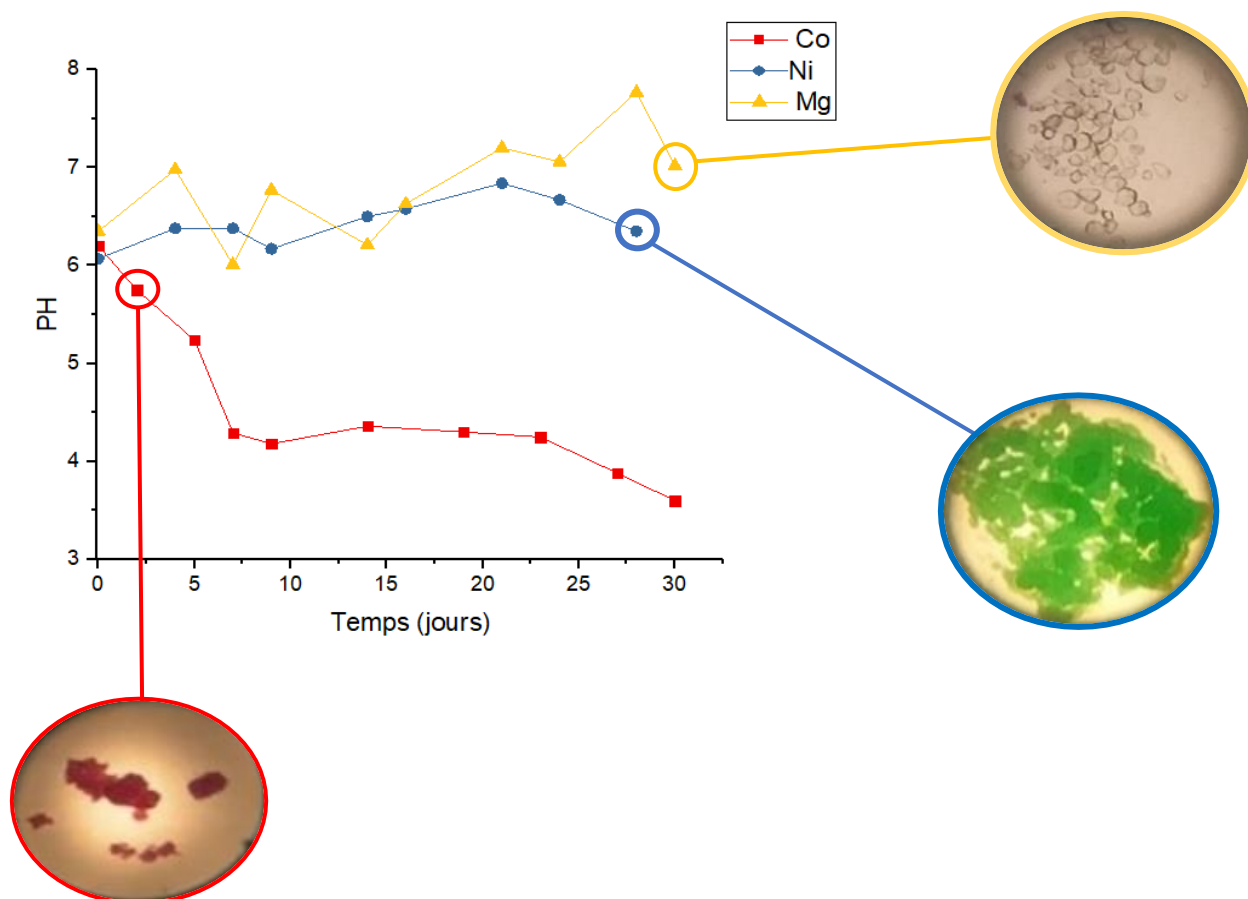


Figure III.3. Courbes des mesures de pH des produits obtenus en milieu H_2O (Insert des images MO).

I-1-2- Synthèse des iodates métalliques à partir des chlorures (chemin II)

1) Mode opératoire

Préparation A :

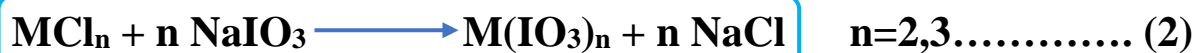
On mélange séparément 0,04 mol (ou 0,06 mol) de l'iodate de sodium dans 15 ml d'eau distillée (H₂O) et (0,02 mol) de chlorure métallique « selon le nombre d'oxydation du métal » dans une quantité de 15 ml H₂O.

Une fois les réactifs sont solubilisés complètement, on mélange les deux réactifs. Ensuite, le mélange réactionnel est mis à température ambiante.

Pendant ce temps la réaction par double décomposition va se déclencher (réaction 2), chaque fois on fait des mesures de pH de la solution. Les tableaux III.4, III.5, III.6 et III.7 rassemblent les quantités en masse des réactifs et les produits et les mesures de pH à t=0 s, ainsi que le rendement de chaque réaction.

Préparation B :

On mélange séparément 0,02 mol (ou 0,03 mol) de l'iodate de sodium cette fois dans une quantité de 15 ml HCl (0.05 N) et (0,02 mol) de chlorure métallique « selon le nombre d'oxydation du métal » puis on respecte le même protocole A.



2) Observations

Préparation « A »

➤ Rendement

Dans le cas de Cu(IO₃)₂, Fe(IO₃)₃ et Ba(IO₃)₂, les réactions sont spontanées. Les rendements (%) sont 99.41, 96.77 et 102.47 respectivement.

Dans le cas de Ba(IO₃)₂ le rendement dépasse les 100 % ce qui signifie que l'iodate de barium formé est hydraté.

Pour le Co(IO₃)₂, Zn(IO₃)₂, Mn(IO₃)₂ et Mg(IO₃)₂ les rendements étaient 91.8, 92.42, 92.6 et 18.72 respectivement à la fin de la réaction.

➤ **pH de la solution**

Le pH pour les différentes solutions varie entre 2 et 6, donc du milieu acide vers le milieu neutre.

Dans les cas de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$, le pH est égale à 2.59. Le milieu est donc acide. On constate que la réaction est complète dès la première minute en comparant avec les pH mesurés des autres réactions $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ et $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ de valeurs 5.12 ,6.54, 5.46, 6.71 et 4.27 respectivement.

Malgré la formation d'une précipitation pour la réaction de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, le pH=6.04 de la solution est neutre. On constate que la réaction n'a pas lieu en comparant avec les pH mesurés des autres réactions $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$ et $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ de valeurs 6.71, 6.54, 5.46 et 5,12 respectivement. Les mêmes résultats sont obtenus pour les nitrates.

Tableau III.4. Les différentes quantités des réactifs utilisées pour chaque réaction en milieu H_2O ($m_{\text{NaIO}_3} = 0,86\text{g}$).

Nom du réactif	Formule chimique	Masse molaire (g/mole)	Masse mesurée (g)
Chlorure de Cuivre dihydraté	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170,48	0,34
Chlorure de barium dihydraté	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	244,28	0,49
Chlorure de magnésium hexahydraté	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	203,31	0,4
Chlorure de cobalt hexahydraté	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237,93	0,47
Chlorure de zinc	ZnCl_2	136,29	0,28
Chlorure de manganèse tétrahydraté	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	197,8	0,28
Chlorure de fer (III) hexahydraté	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270,3	0,55

Tableau III.5. Les différents rendements obtenus dans chaque réaction (en milieu H₂O).

Iodates	Masse théorique(g)	Masse expérimentale(g)	Rendement (%)	Observation (à t=0 jours)	Valeurs de pH (à t=0)
Zn(IO ₃) ₂	0,83042	0,7624	91,8	Rien	5.12
Co(IO ₃) ₂	0,81748	0,7555	92,42	Rien	6.54
Mn(IO ₃) ₂	0,809486	0,7495	92,6	Rien	5.46
Cu(IO ₃) ₂	0,8267	0,8219	99,41	Précipitation	4.27
Fe(IO ₃) ₃	1,161106	1,1237	96,77	Précipitation	2.59
Mg(IO ₃) ₂	0,74822	0,1401	18,72	Rien	6.71
Ba(IO ₃) ₂	0,97426	0,9984	102,47	Précipitation	6.04

➤ **Morphologie**

Une prise de vue sur les précipités Cu(IO₃)₂ et Fe(IO₃)₃ (figure III.4) montre la formation de poudres de couleur bleue et marron clair respectivement, mais aucune morphologie significative n'est à noter.



(a)



(b)

Figure III.4. Prise de vue des poudres (a)Cu(IO₃)₂ (b) Fe(IO₃)₃.

Préparation « B »

➤ **Rendement**

Dans le cas de Zn(IO₃)₂, Mg(IO₃)₂, Co(IO₃)₂, Ni(IO₃)₂ et Mn(IO₃)₂, les rendements ne dépassent pas les 100 % soient : 81, 2.72, 90.37, 29 et 96 respectivement, ce qui signifie que tous les iodates ne sont pas hydratés.

➤ pH de la solution

Il faut signaler que le milieu réactionnel est acide dès le début de la réaction dont le pH varie entre 1 et 2.

On constate aucune précipitation à $t=0$ pour les iodates $Zn(IO_3)_2$, $Mg(IO_3)_2$, $Co(IO_3)_2$, $Ni(IO_3)_2$ et $Mn(IO_3)_2$ et les valeurs de pH sont égales à 1.92, 1.73, 1.84, 1.75 et 1.93 respectivement à la fin de la réaction.

Tableau III.6. Les différentes quantités des réactifs utilisées pour chaque réaction en milieu HCl ($m_{NaIO_3} = 0,432g$).

Nom du réactif	Formule chimique	Masse molaire (g/mole)	Masse mesurée (g)
Chlorure de magnésium hexahydraté	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	203,31	0,2029
Chlorure de cobalt hexahydraté	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	237,93	0,236
Chlorure de zinc	$ZnCl_2$	136,29	0,1384
Chlorure de manganèse tétrahydraté	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	197,8	0,1979
Chlorure de nickel hexahydraté	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	237,71	0,2378

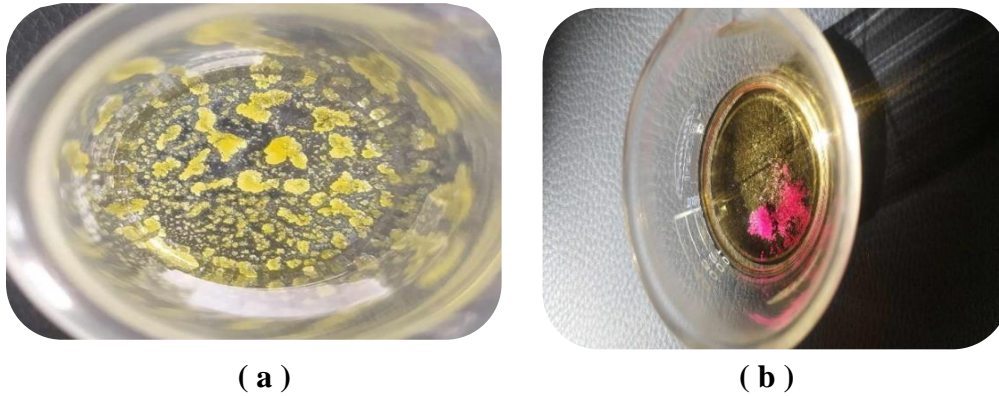
Tableau III.7. Les différents rendements obtenus dans chaque réaction en milieu HCl.

Iodates	Masse théorique(g)	Masse expérimentale(g)	Rendement (%)	Observation (à $t=0$)	Valeurs de pH (à $t=0$)
$Zn(IO_3)_2$	0,41521	0,3361	81	Rien	1,92
$Mg(IO_3)_2$	0,37411	0,0102	2,72	Rien	1,73
$Co(IO_3)_2$	0,40874	0,3694	90,37	Rien	1,84
$Ni(IO_3)_2$	0,4085	0,1187	29	Rien	1,75
$Mn(IO_3)_2$	0,404743	0,3883	96	Rien	1,93

➤ Morphologie

Une prise de vue sur les cristaux $Co(IO_3)_2$ et $Zn(IO_3)_2$ montre la formation d'une couleur jaune après 22 jours (figure III.5) indiquant la dégradation du ligand IO_3^- [3]. En effet des tests de solubilité réalisée au laboratoire CNRS institut Néel-France, ont montré que certaines solutions se dégradent à des températures supérieures à $55^\circ C$ [3]. De même les solutions de synthèses (dans l'acide nitrique concentré) ou de croissance (solution très concentrée en iodate) peuvent se dégrader sous certaines conditions mais pas systématiquement [3].

Ainsi, une filtration pour la récupération des cristaux provoque un déplacement d'équilibre thermodynamique de la solution et déclenche la dégradation du filtrat. Les solutions deviennent orange, probablement due à la formation de diiode I_2 qui se trouve en solution sous la forme I_3^- (I_2 étant insoluble dans l'eau : $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$).



(a)
Figure III.5. Prise de vue des cristaux (a) $Zn(IO_3)_2$ (b) $Co(IO_3)_2$.

3) Résultats et discussions

Après récupération des précipités, nous avons contrôlé l'évolution de la réaction en mesurant le pH des autres réactions en fonction de temps pour les deux milieux H_2O (A) et HCl (B).

(A) : Après trois jours, le milieu devient acide (tableau III-8). On remarque la formation des trois matériaux $Zn(IO_3)_2$, $Co(IO_3)_2$ et $Mn(IO_3)_2$. Pour ce qui est de $Mg(IO_3)_2$, le pH est resté neutre ce qui nous permet de conclure que la réaction est très lente (tableau III-9).

Le contrôle de taille effectué sur $Zn(IO_3)_2$, $Co(IO_3)_2$, $Mn(IO_3)_2$ et $Mg(IO_3)_2$ par MO montre la formation des cristaux dès le 3^{ème} jour pour $Zn(IO_3)_2$, $Co(IO_3)_2$ et $Mn(IO_3)_2$ (tableau III.8-insert) et après 14 jours pour le $Mg(IO_3)_2$ (figure III.6-insert).

Tableau III.8. Mesures de pH à t=3jours du milieu H₂O (Insert des images MO).

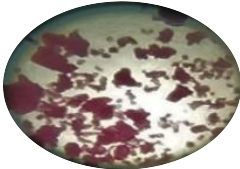

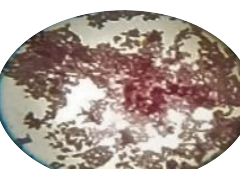
Iodates	pH à t=3 jours	Insert des images MO
Co(IO ₃) ₂	4.8	
Zn(IO ₃) ₂	4.84	
Mn(IO ₃) ₂	4.87	

Tableau III.9. L'évolution du pH du milieu H₂O avec le temps pour Mg(IO₃)₂.

Iodates / Jours	3 jours	8 jours	11 jours	13 jours
Mg(IO ₃) ₂	5.64	7.1	5.17	6.24

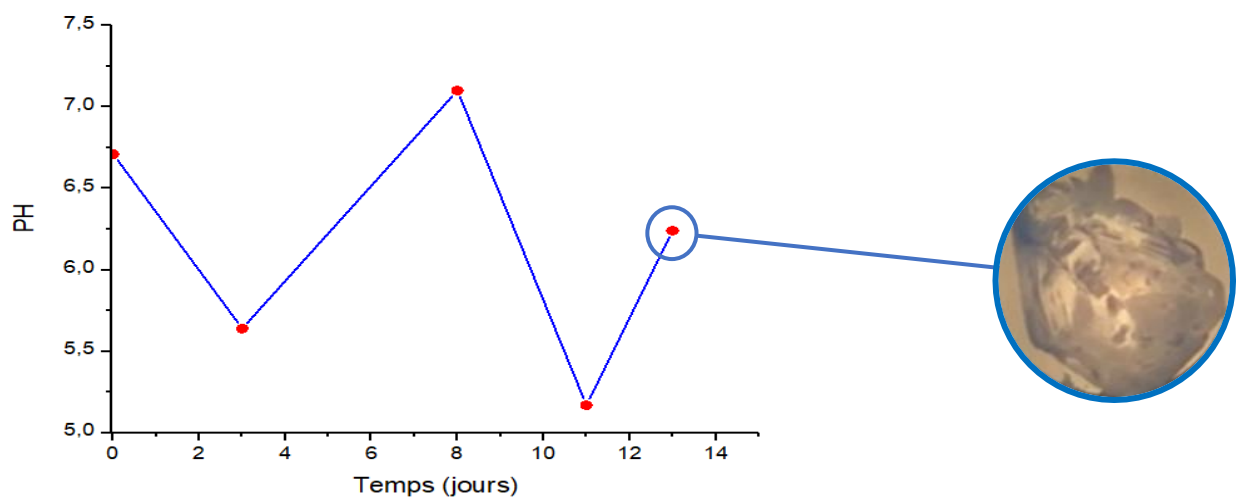


Figure III.6. Courbe des mesures de pH du produit obtenu de Mg(IO₃)₂ en milieu H₂O (Insert image MO).

(B) : Pour le $Zn(IO_3)_2$ et $Mn(IO_3)_2$ les deux réactions sont déclenché dès le 2^{ème} jour, ce qui signifie que la réaction est rapide. Le pH de la solution est de 1.87 et 1.91 respectivement.

Pour le $Mg(IO_3)_2$, $Co(IO_3)_2$ et $Ni(IO_3)_2$, la 1^{ère} apparition était qu'après 22^{ème} jours (tableau - III.10), ce qui signifie que les réactions sont lentes. Le pH diminue pour tous les réactions jusqu'à atteindre la valeur 1.3.

Le contrôle de taille effectué par MO montre la formation des cristaux dès le 2^{ème} jour pour $Zn(IO_3)_2$ et $Mn(IO_3)_2$ et après 22 jours pour le reste. Des cristaux transparents de couleur blanche de morphologie hexagonal ont été formés ($Zn(IO_3)_2$ et $Mg(IO_3)_2$) et des cristaux sous forme d'aiguille de couleur rose pour $Mn(IO_3)_2$ et des aiguilles de couleur violette pour $Co(IO_3)_2$. Le $Ni(IO_3)_2$ est sous forme de sphères de couleur verte (figure III.7).

Tableau III.10. L'évolution du pH du milieu HCl avec le temps.

« A » $Co(IO_3)_2$									
Temps (jours)	2	5	7	11	14	19	22	26	28
pH	1.92	1.94	1.88	1.97	1.98	1.94	1.78	1.46	1.36
« B » $Mg(IO_3)_2$									
Temps (jours)	2	5	7	12	14	19	22	26	28
pH	1.88	1.96	1.89	2.01	1.97	1.94	1.85	1.54	1.77
« C » $Ni(IO_3)_2$									
Temps (jours)	2	5	7	12	14	19	22	26	28
pH	1.94	1.94	1.84	1.94	1.93	1.91	1.8	1.47	1.37
« D » $Zn(IO_3)_2$									
Temps (jours)	2	5	7	12	14	19	22	26	28
pH	1.87	2.02	1.9	1.96	1.92	1.88	1.8	1.64	1.31
« E » $Mn(IO_3)_2$									
Temps (jours)	2	5	7	12	14	19	22	26	28
pH	1.91	1.91	1.87	2.03	1.96	1.98	1.78	1.5	1.36

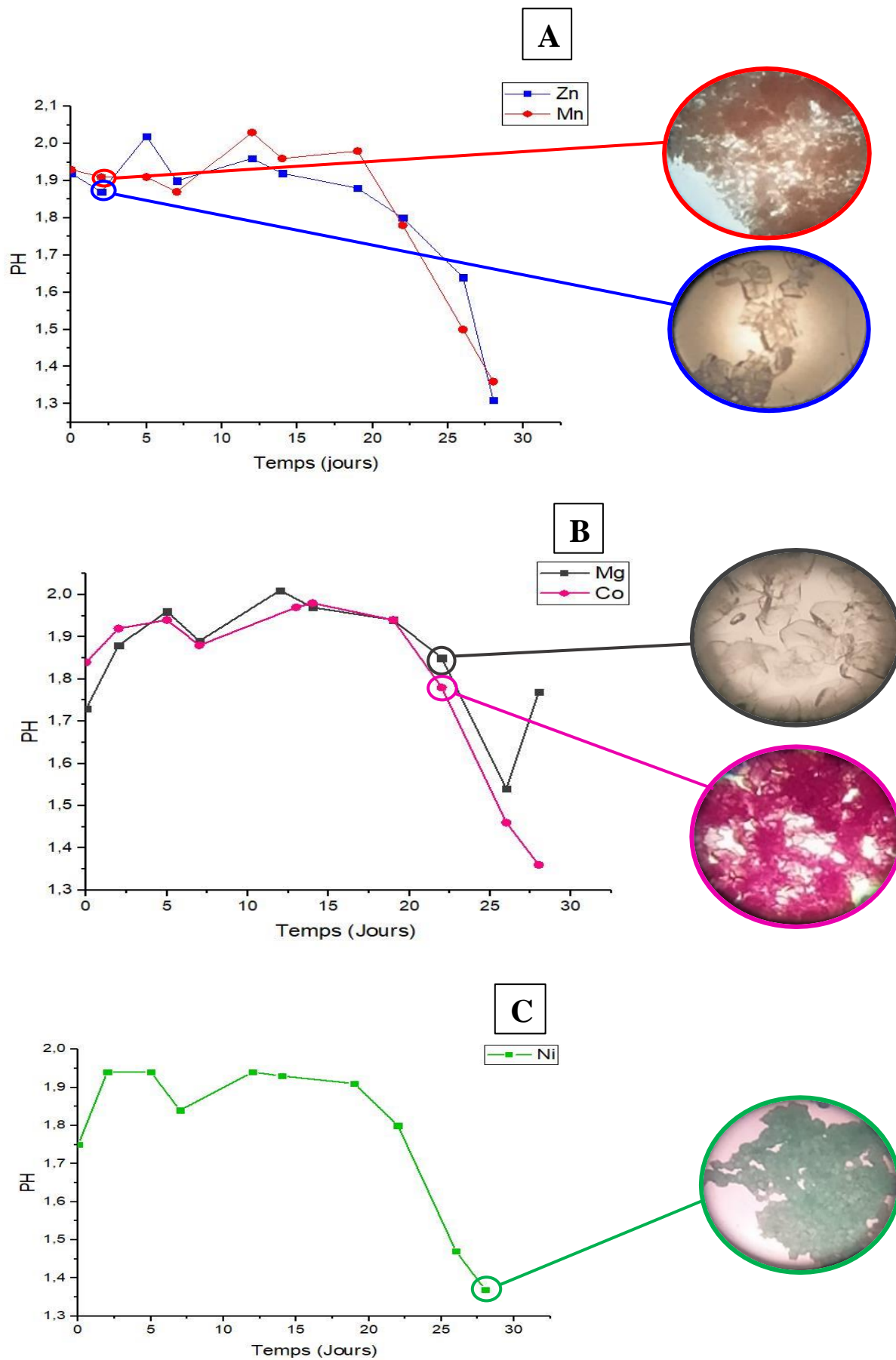


Figure III.7. Courbes des mesures de pH des produits obtenus en milieu HCl.
 (A) $Mn(IO_3)_2$ et $Zn(IO_3)_2$ (B) $Mg(IO_3)_2$ et $Co(IO_3)_2$ (C) $Ni(IO_3)_2$ (Insert des images MO)

I-1-3- La synthèse de $K_2M(IO_3)_{2n}$ (chemin III)

1) Mode opératoire

a) La synthèse par double décomposition

On mélange séparément 0,08 mol (ou 0,1 mol) de l'iodate de potassium dans 20 ml d'eau distillée (H_2O) et (0,02 mol) de chlorure métallique MCl_n (M: Zn, Mn, Mg, Fe, Co, Ba, Cu et Ni) « selon le nombre d'oxydation du métal » dans une quantité de 10ml H_2O . Une fois les réactifs sont complètement solubilisés, on mélange les deux réactifs, ensuite le mélange réactionnel est mis à température ambiante pendant 13 jours. Pendant ce temps, la réaction par double décomposition va se déclencher (réaction 3), chaque fois on fait des mesures de pH de la solution. Les tableaux III.11 et III.12 rassemblent les quantités en masse des réactifs et les produits et les mesures de pH à $t=0$ s ainsi que le rendement de chaque réaction.



Sauf dans le cas de $FeCl_3$ le nombre de mole égale à 5.

➤ Remarque

Une fois le chlorure métallique est solubilisé, on ajoute environ 1mL d'additif, puis on mélange les deux réactifs.

2) Observations

➤ Rendement

Dans le cas de $K_2Cu(IO_3)_4$ et $K_2Fe(IO_3)_5$ les réactions étaient spontanées, les rendements (%) sont 80.7 et 90.54 respectivement.

Pour le $K_2Co(IO_3)_4$, $K_2Zn(IO_3)_4$, $K_2Mn(IO_3)_4$, $K_2Mg(IO_3)_4$ les rendements sont de 92, 88.55, 77.16, 81.62 et 92.73 respectivement à la fin de la réaction et ne dépassent pas les 100 %, ce qui signifie que tous les iodates ne sont pas hydratés.

➤ **pH de la solution**

Le pH pour les différentes solutions varie entre 2 et 6 donc du milieu acide vers milieu neutre :

-Dans les cas de $K_2Cu(IO_3)_4$ et $K_2Fe(IO_3)_5$ le pH égale à 3.58 et 2.15 respectivement, ce qui signifie que le milieu est acide. La réaction est complète dès la première minute.

-Dans le cas de $K_2Zn(IO_3)_4$, $K_2Co(IO_3)_4$, $K_2Mn(IO_3)_4$, $K_2Mg(IO_3)_4$ et $K_2Ni(IO_3)_4$ le pH égale à 5.85, 5.76, 6.26, 6,28 et 6.02 respectivement, ce qui signifie que le milieu est neutre et aucune précipitation observé à $t=0$.

Tableau III.11. Les différentes quantités des réactifs utilisées pour chaque réaction
($m_{KIO_3} = 1,712g$).

Nom du réactif	Formule chimique	Masse molaire (g/mole)	Masse mesurée (g)
Chlorure de magnésium hexahydraté	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	203,31	0,4068
Chlorure de cobalt hexahydraté	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	237,93	0,476
Chlorure de zinc	$ZnCl_2$	136,29	0,2763
Chlorure de manganèse tétrahydraté	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	197,8	0,3955
Chlorure de nickel hexahydraté	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	237,71	0,475
Chlorure de cuivre dihydraté	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	170,48	0,339
Chlorure de fer (III) hexahydraté	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270,3	0,54

Tableau III.12. Les différents rendements obtenus dans chaque réaction.

Iodates	Masse théorique(g)	Masse expérimentale(g)	Rendement (%)	Observation (à $t=0$)	Valeurs de pH (à $t=0$)
$K_2Zn(IO_3)_4$	1,68642	1,4934	88,55	Rien	5,85
$K_2Co(IO_3)_4$	1,67348	1,5501	92	Rien	5,76
$K_2Mn(IO_3)_4$	1,665486	1,2851	77,16	Rien	6,26
$K_2Cu(IO_3)_4$	1,6827	1,358	80,7	Précipitation	3,58
$K_2Fe(IO_3)_5$	2,017106	1,8264	90,54	Précipitation	2,15
$K_2Mg(IO_3)_4$	1,60422	1,3094	81,62	Rien	6,28
$K_2Ni(IO_3)_4$	1,673	1,5515	92,73	Rien	6,02

➤ Morphologie

Une prise de vue des précipités $K_2Cu(IO_3)_4$ et $K_2Fe(IO_3)_5$ (figure III.8) montre la formation de poudres de couleur bleue et marron clair respectivement. Aucune morphologie significative n'est observée.

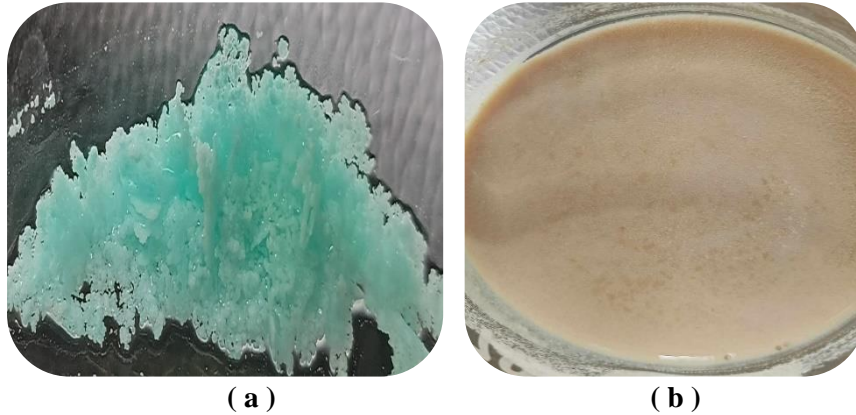


Figure III.8. Prise de vue des poudres (a) $K_2Cu(IO_3)_4$ (b) $K_2Fe(IO_3)_5$.

3) Résultats et discussions

-Après récupération des précipités, nous avons contrôlé l'évolution de la réaction en mesurant le pH des autres réactions en fonction de temps, le tableau III.13 montre que la formation du matériau commence avant 03 jours pour $K_2Zn(IO_3)_4$ et $K_2Mn(IO_3)_4$ avec des valeurs de pH de 5.28 et 6.02 respectivement.

Pour ce qui est de $K_2Ni(IO_3)_4$, $K_2Mg(IO_3)_4$ et $K_2Co(IO_3)_4$ respectivement, le pH est presque neutre (tableau III.14) et n'a subi aucun changement significatif. La vitesse de la réaction est très lente pour les trois matériaux.

Le contrôle de taille a été effectué sur $K_2Cu(IO_3)_4$, $K_2Zn(IO_3)_4$, $K_2Mn(IO_3)_4$, $K_2Ni(IO_3)_4$, $K_2Mg(IO_3)_4$ et $K_2Co(IO_3)_4$ par MO montre la formation des cristaux dès le 3ème jour pour le $K_2Mn(IO_3)_4$ et $K_2Zn(IO_3)_4$ (tableau III.13) et après 13 jours pour $K_2Ni(IO_3)_4$, $K_2Mg(IO_3)_4$ et $K_2Co(IO_3)_4$ (figure III.9-insert).

Pour le $K_2Zn(IO_3)_4$ et $K_2Mn(IO_3)_4$, la morphologie des deux sont sous forme poudre de couleur blanche et des cristaux sous forme des sphères maclés de couleur rose.

Pour ce qui est de $K_2Ni(IO_3)_4$, $K_2Mg(IO_3)_4$ et $K_2Co(IO_3)_4$, les cristaux formés sont des aiguilles très fines de couleur verte et des sphères maclés de couleur rose et blanche respectivement (figure III.9-insert).

Tableau III.13. Mesures de pH à t=3jours (Insert des images MO).


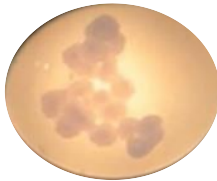
Iodates	pH à t=3 jours	Insert des images MO
$K_2Zn(IO_3)_4$	5.28	
$K_2Mn(IO_3)_4$	6.02	

Tableau III.14. L'évolution du pH du milieu avec le temps

Réactions / Jours	3 jours	6 jours	10 jours	13 jours
$K_2Ni(IO_3)_4$	6,26	6,47	6,47	6,47
$K_2Mg(IO_3)_4$	7,02	7,12	7,12	7,12
$K_2Co(IO_3)_4$	6,54	6,3	6,3	6,3

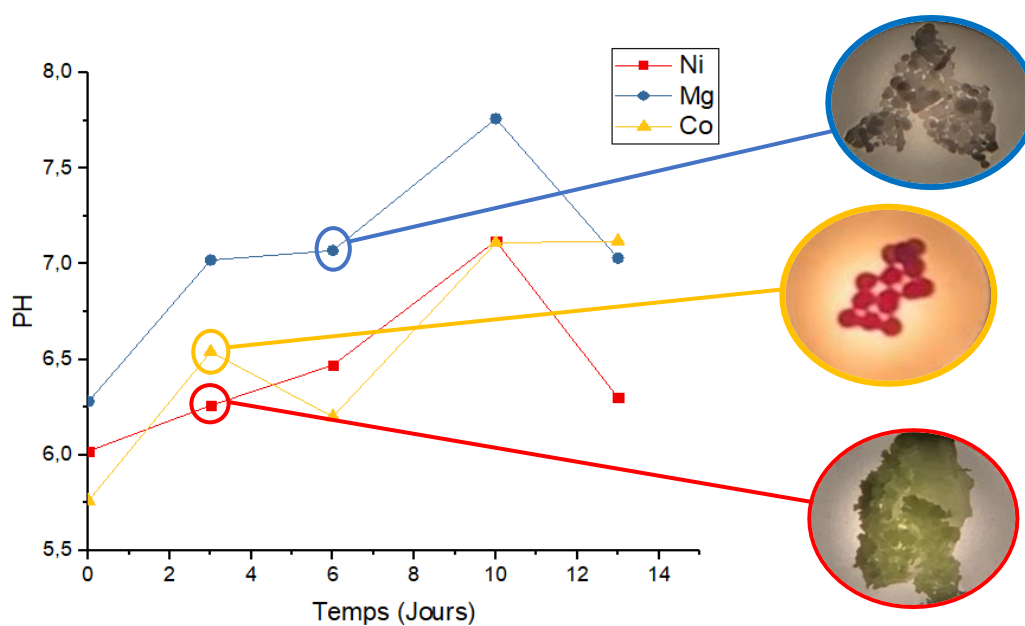


Figure III.9. Courbes des mesures de pH des produits obtenus en milieu H₂O (Insert des images MO).

Afin d'améliorer la taille de $K_2Cu(IO_3)_4$ d'avantage, une synthèse par voie hydrothermale a été effectuée dans une autoclave de capacité 25 mL.

I-2- Synthèse hydrothermale de $K_2Cu(IO_3)_4$

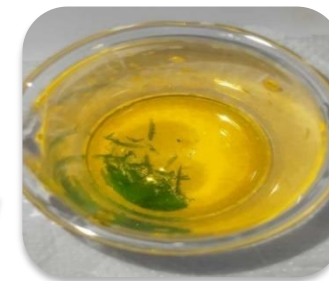
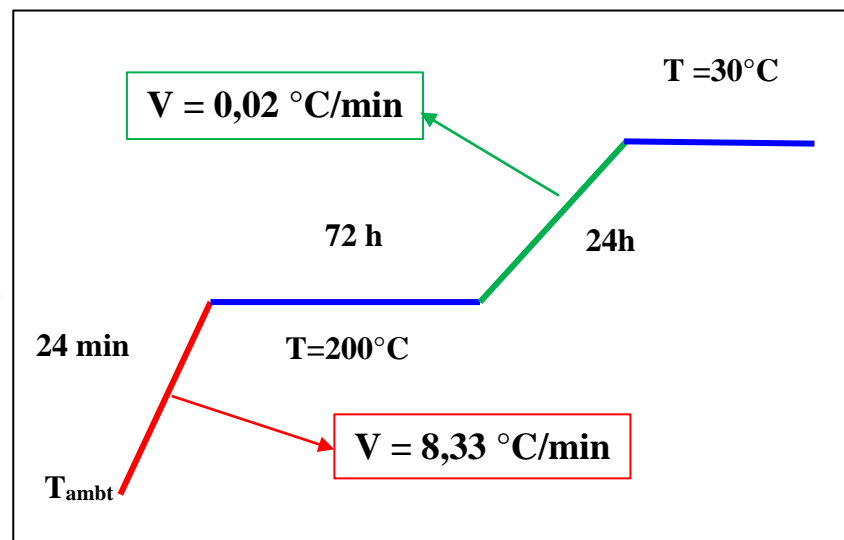
On mélange 0,03 mol (0,6422g) d'iodate de potassium avec 0,01 mol (0,1701g) de chlorure de cuivre dihydraté de masse molaire 170,48 g/mole dans une quantité de 10ml d'eau distillé, puis on met le mélange dans un autoclave bien fermé. L'autoclave est placé dans l'étuve pendant 4 jours selon des conditions pour un traitement thermique contrôlé selon la figure III.10.

La masse initiale du mélange est de 0,8123 g, la masse récupérée est de 0,4002 g et la masse prévue théorique est de 0,62735 g. Le rendement de la réaction est de 63.79 %.

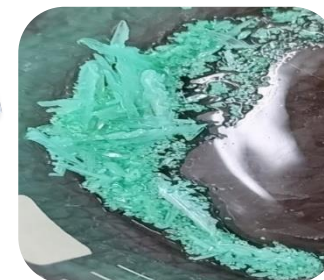
Une prise de vue des cristaux de $K_2Cu(IO_3)_4$ montre une amélioration de la taille des cristaux. Leurs morphologies sont des aiguilles de couleur bleu (figure III.10). Ces cristaux sont baignés dans une solution de couleur jaune, ce qui signifie qu'il y a eu un craquage partiel de l'ion IO_3^- . Cet est résultat justifié par la différence de masse.



Autoclave



Solution



Cristaux

Figure III.10. Schéma suivie pour la synthèse hydrothermale.























II- Synthèse de $\text{LiM}(\text{IO}_3)_{n+1}$

Le lithium, comme tous les métaux alcalins, possède une orbitale extérieure occupée par un seul électron. L'électron de valence, par suite de l'effet d'écran d'une couche complète sur le noyau, est faiblement retenu. Il en résulte que la chimie du lithium est essentiellement ionique. Cependant, le lithium peut aussi donner des liaisons covalentes avec des composés organiques. Les propriétés atomiques du lithium sont les suivantes [28] :

- Configuration électronique, $1s^2 2s^1$.
- Rayon covalent, 1,34 Å.
- Rayon ionique de Li^+ , 0,60 Å.
- Rayon métallique, 1,55 Å.

L'énergie d'ionisation du lithium (5,39 eV) est plus élevée que celles des autres métaux alcalins et son potentiel d'électrode est relativement bas (-3,02 V) du fait de la forte chaleur d'hydratation de l'ion, due à sa petite dimension et à un effet d'écran peu marqué sur la charge nucléaire [28].

Tableau III.15. Taille relative des ions de quelques cations et anions.

IA	IIA	IIIA			VIA	VIIA
Li^+	Be^{2+}				O^{2-}	F^-
						
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}			S^{2-}	Cl^-
						
K^+	Ca^{2+}	Ga^{3+}			Se^{2-}	Br^-
						
Rb^+	Sr^{2+}	In^{3+}			Te^{2-}	I^-
						
Cs^+	Ba^{2+}	Tl^{3+}			Po	At
						
cations					anions	

II-1- Protocole expérimental général

Nous avons fait un traitement thermique dans lequel le but est l'insertion de LiIO_3 dans les iodates métalliques en utilisant l'iodate de fer, de barium, de cuivre et de cobalt avec l'iodate de lithium dans un four tubulaire à des températures de décomposition spécifiques pour chaque iodate métallique. L'organigramme résume les conditions et le protocole expérimental suivie (figure III-11).

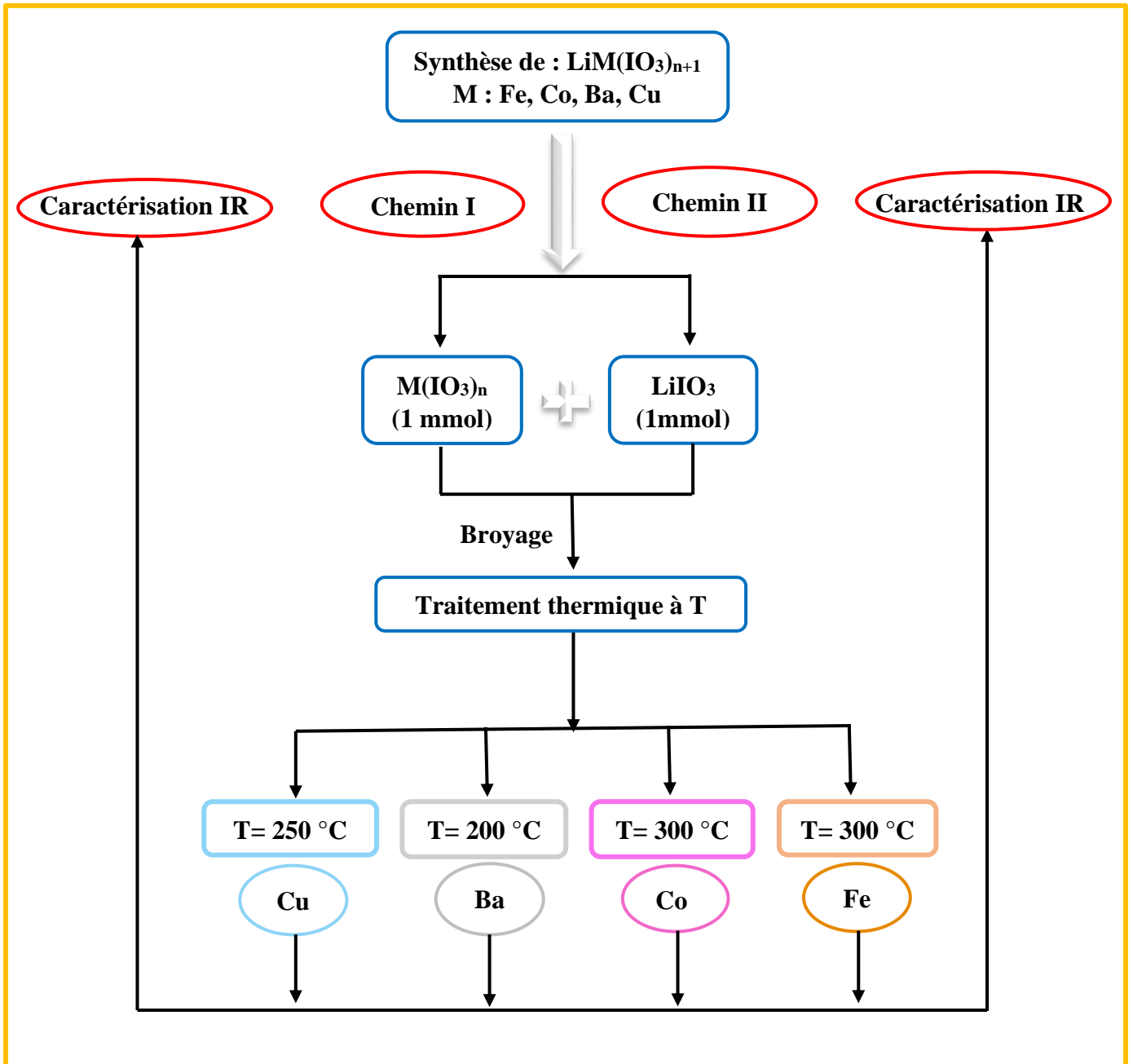


Figure III.11. Schéma de principe du mode opératoire pour le traitement thermique.

II-2- Mode opératoire

On mélange 0,01 mol de l'iodate métallique et (0,01 mol) d'iodate de sodium, puis on fait le broyage. Ensuite, on met le mélange dans un four tubulaire pendant 2h. Pendant ce temps, la réaction par l'insertion de LiIO_3 et la décomposition d'iodate métallique vont se déclencher comme suit :



Les tableaux III.16 et III.17 rassemblent les quantités en masse des réactifs utilisés pour chaque réaction des deux chemins (I et II).

A) Iodate récupéré selon le chemin I

Tableau III.16. Les différentes quantités des réactifs utilisées pour chaque réaction.

Iodates	Masse molaire (g/mol)	Masse mesurée (g)	Masse de LiIO_3 adéquat (g)
$\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	408,74	0,1414	0,0641
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	487,15	0,848	0,3095
$\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$	580,553	1,0564	0,331
$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	413,35	0,6859	0,2911

B) Iodate récupéré selon le chemin II

Tableau III.17. Les différentes quantités des réactifs utilisées pour chaque réaction.

Iodates	Masse molaire (g/mol)	Masse mesurée (g)	Masse de LiIO_3 adéquat (g)
$\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	408,74	0,6556	0,2913
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	487,15	0,8483	0,3092
$\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$	580,553	0,9067	0,2851
$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	413,35	0,6719	0,2909

II-3- Résultats et discussions

Si on compare les masses avant et après le traitement, on constate que la masse décroît après le traitement thermique dans toutes les réactions, ce qui signifie soit :

- ✓ Il y a formation des oxydes.
- ✓ La formation de $\text{LiM}(\text{IO}_3)_{n+1}$ par insertion de LiIO_3 dans la structure de $\text{M}(\text{IO}_3)_n$.

- ✓ La formation des oxydes et L'insertion de LiIO_3 dans la structure de $\text{M}(\text{IO}_3)_n$ au même temps.

Les tableaux III.18 et III.19 rassemblent les quantités en masse des réactifs et les produits récupérés avant et après traitement thermique des deux chemins (I et II).

A) Iodate récupéré selon le chemin I

Tableau III.18. Les quantités en masse des réactifs et les produits avant et après le traitement.

	Réactions	Masse avant traitement (g)	Masse après traitement (g)	Différence de masse (g)	Probabilité de réaction
1	$\text{LiIO}_3 + \text{Co}(\text{IO}_3)_2$	0,2055	0,1662	0,0393	Insertion
2	$\text{LiIO}_3 + \text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	1,5079	1,2035	0,3044	Oxydation
3	$\text{LiIO}_3 + \text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	0,977	0,878	0,099	Insertion
4	$\text{LiIO}_3 + \text{Fe}(\text{IO}_3)_3$	0,6655	0,4029	0,2626	Oxydation

Dans le cas de la réaction (1) et (3) on constate que les deux masses avant et après traitement sont presque les mêmes valeurs avec une différence de masse est de 0.0393g et 0.099g respectivement. Ce résultat montre qu'il y a une probabilité de l'insertion de LiIO_3 dans la structure de $\text{M}(\text{IO}_3)_n$ dans les deux cas.

Dans le cas de la réaction (2) et (4) on constate que les deux masses avant et après traitement sont différentes et la différence de masse 0.3044g et 0.2626g respectivement. Il y a donc une probabilité de l'insertion de LiIO_3 dans la structure de $\text{M}(\text{IO}_3)_n$ et la formation des oxydes au même temps dans les deux cas.

B) Iodate récupéré selon le chemin II

Tableau III.19. Les quantités en masse des réactifs et les produits avant et après le traitement.

	Réactions	Masse avant traitement (g)	Masse après traitement (g)	Différence de masse (g)	Probabilité de réaction
1	$\text{LiIO}_3 + \text{Co}(\text{IO}_3)_2$	0,865	0,7636	0,1014	Oxydation
2	$\text{LiIO}_3 + \text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	1,5356	0,9714	0,5642	Oxydation
3	$\text{LiIO}_3 + \text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	0,9628	0,8805	0,0823	Insertion
4	$\text{LiIO}_3 + \text{Fe}(\text{IO}_3)_3$	0,6366	0,5975	0,0391	Insertion

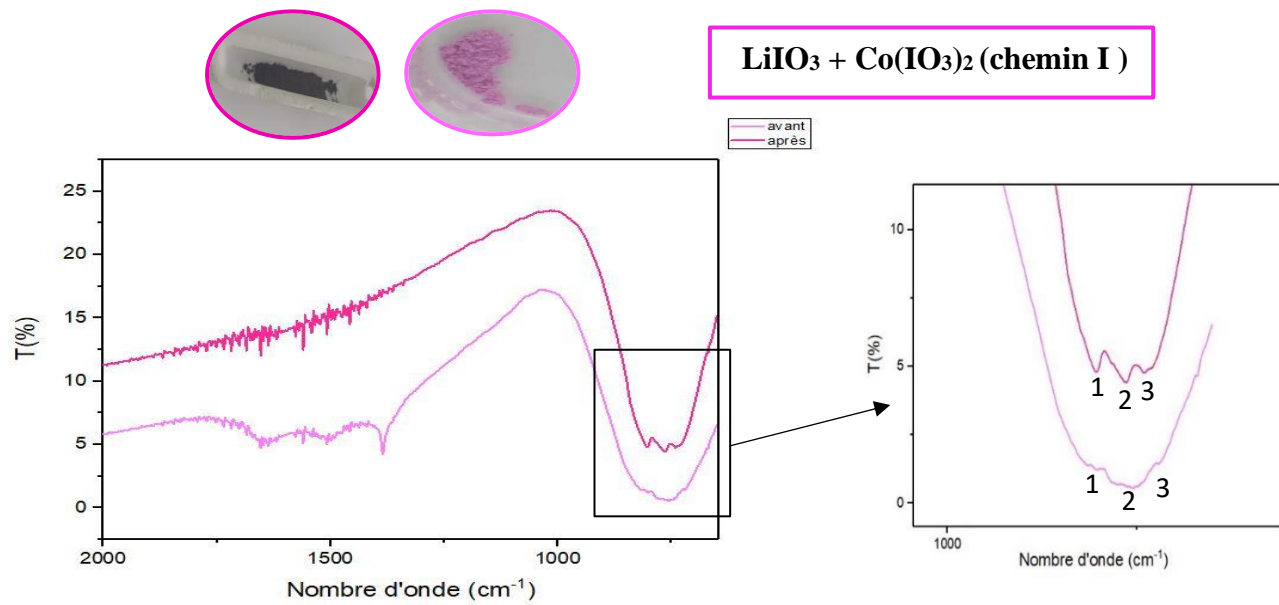
Dans le cas de la réaction (3) et (4), on constate que les deux masses avant et après traitement sont presque les mêmes valeurs avec une différence de masse est de 0.0393g et 0.099g respectivement. Ce résultat montre qu'il y a une probabilité de l'insertion de LiIO_3 dans la structure de $\text{M}(\text{IO}_3)_n$ dans les deux cas.

Dans le cas de la réaction (1) et (2), on constate que les deux masses avant et après traitement sont différentes avec une différence de masse est de 0.1014g et 0.5642g respectivement. Ce résultat montre qu'il y a une probabilité de l'insertion de LiIO_3 dans la structure de $\text{M}(\text{IO}_3)_n$ dans le cas de la réaction (1) et la formation des oxydes dans le cas de la réaction (2).

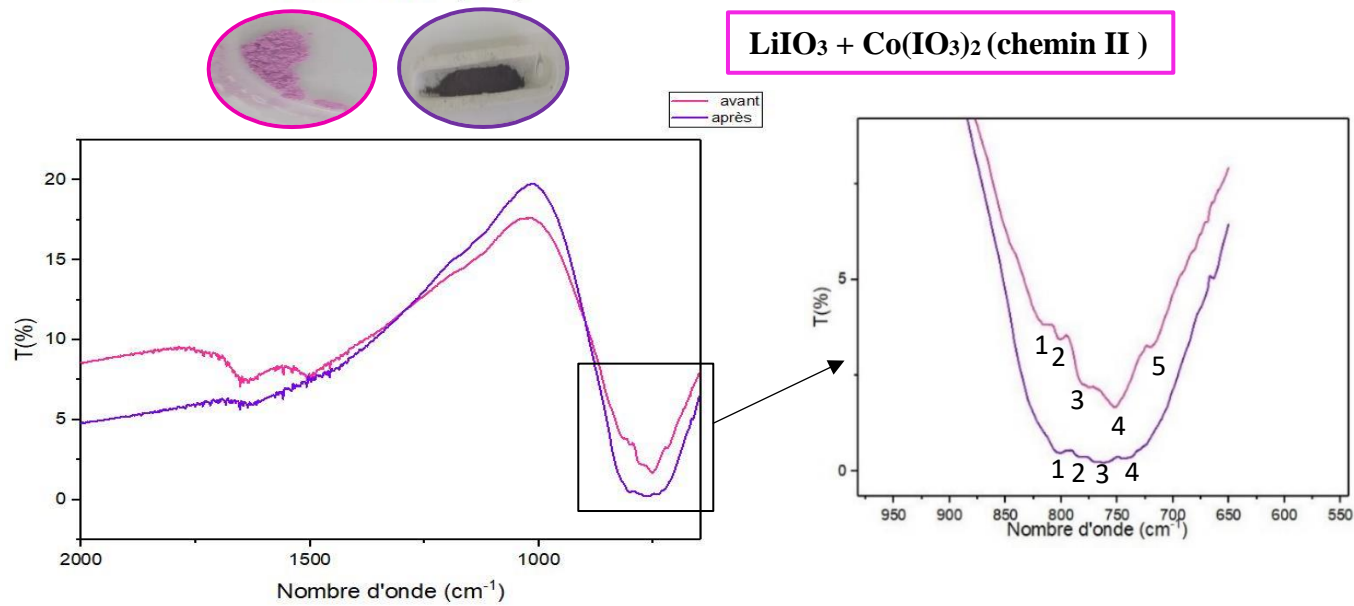
II-4-Caractérisation par IR

La technique la plus adéquate pour la caractérisation des différents composés synthétisés est la diffraction des RX. Dans cette partie d'étude, on ne peut pas être sûr sur les résultats concernant l'insertion mais on peut seulement examiner la présence des vibrations des liaisons M-O. Cette dernière se trouve dans l'intervalle $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$.

Tous les composés avant et après traitement thermique montrent la vibration de la liaison M-O significatif surtout pour le système Co-Li, on observe le décalage en valeur avant traitement thermique (figure III.12). Ce qui est pour Li-Ba, Li-Cu et Li-Fe (figure III.12), les bandes devient plus large des fois avant, des fois après traitement thermique sans signification logique sauf que peut être la vitesse des mesures sont très rapide.

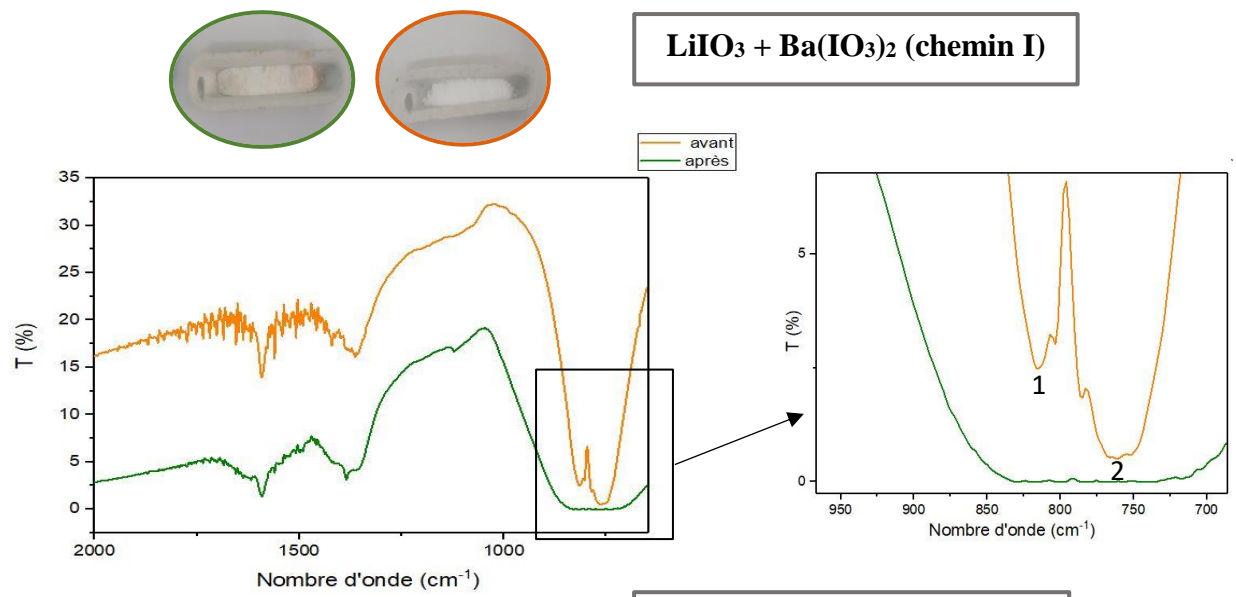


N ^{bre} d'onde / Bandes	1	2	3
Avant (cm ⁻¹)	803	755	720
Après (cm ⁻¹)	803	764	740

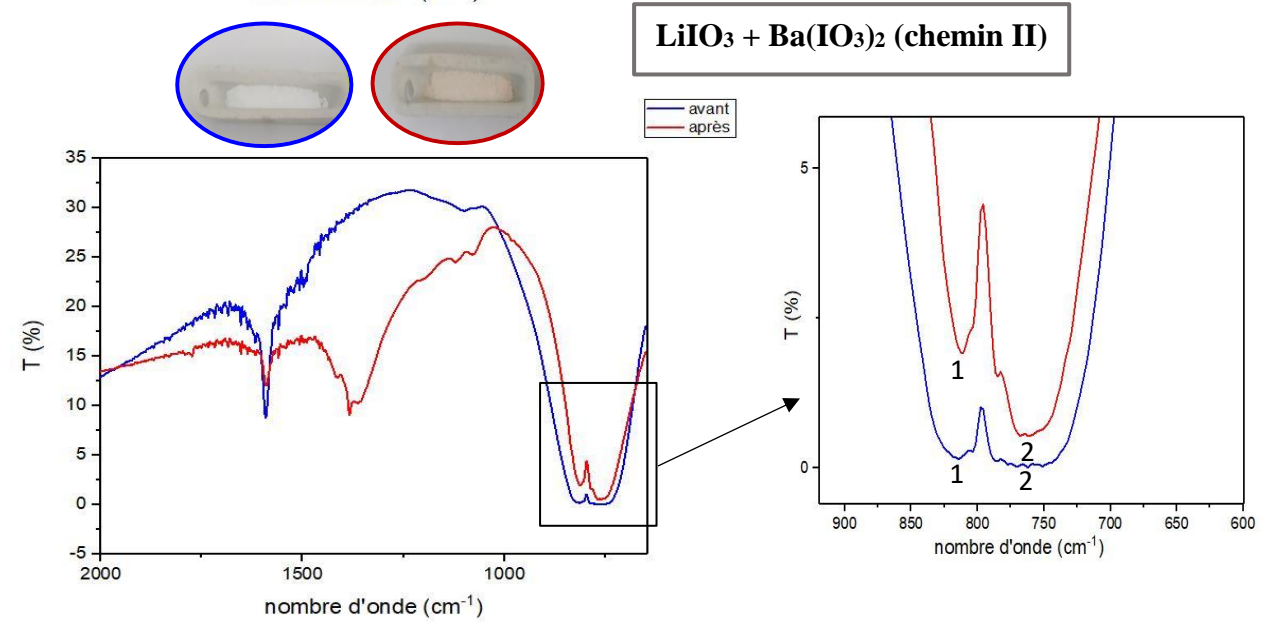


N ^{bre} d'onde / Bandes	1	2	3	4	5
Avant (cm ⁻¹)	816	802	780	752	720
Après (cm ⁻¹)	802	785	764	741	

Figure III.12. (Li-Co) spectre IR avant et après traitement thermique.

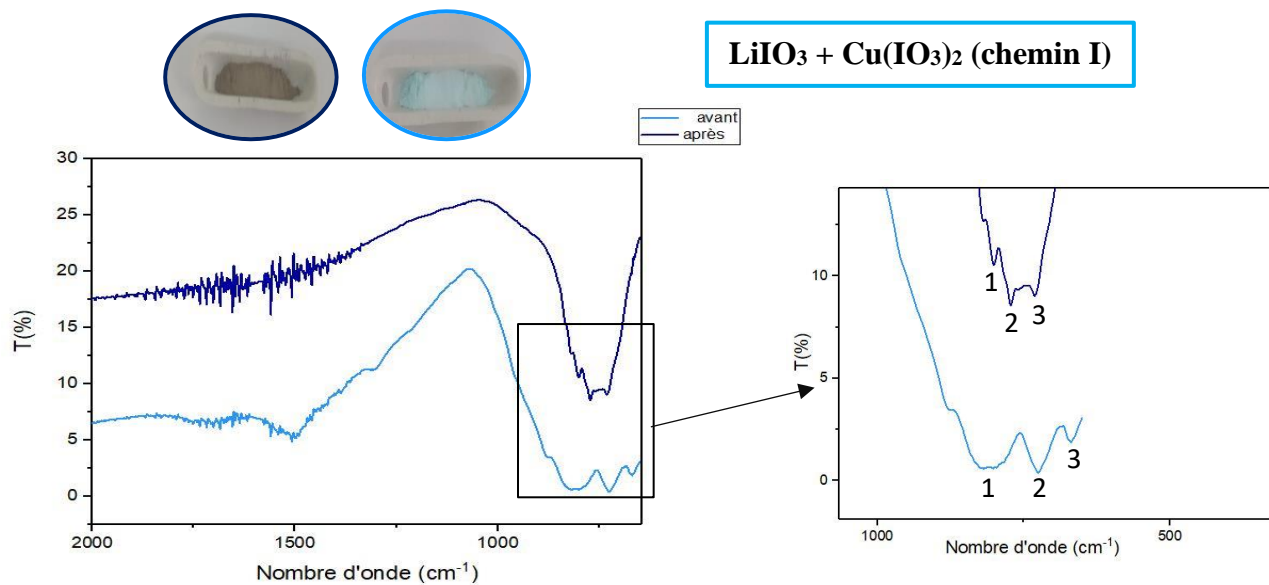


N ^{bre} d'onde / Bandes	1	2
Avant (cm ⁻¹)	815	760
Après (cm ⁻¹)	Bande très large	

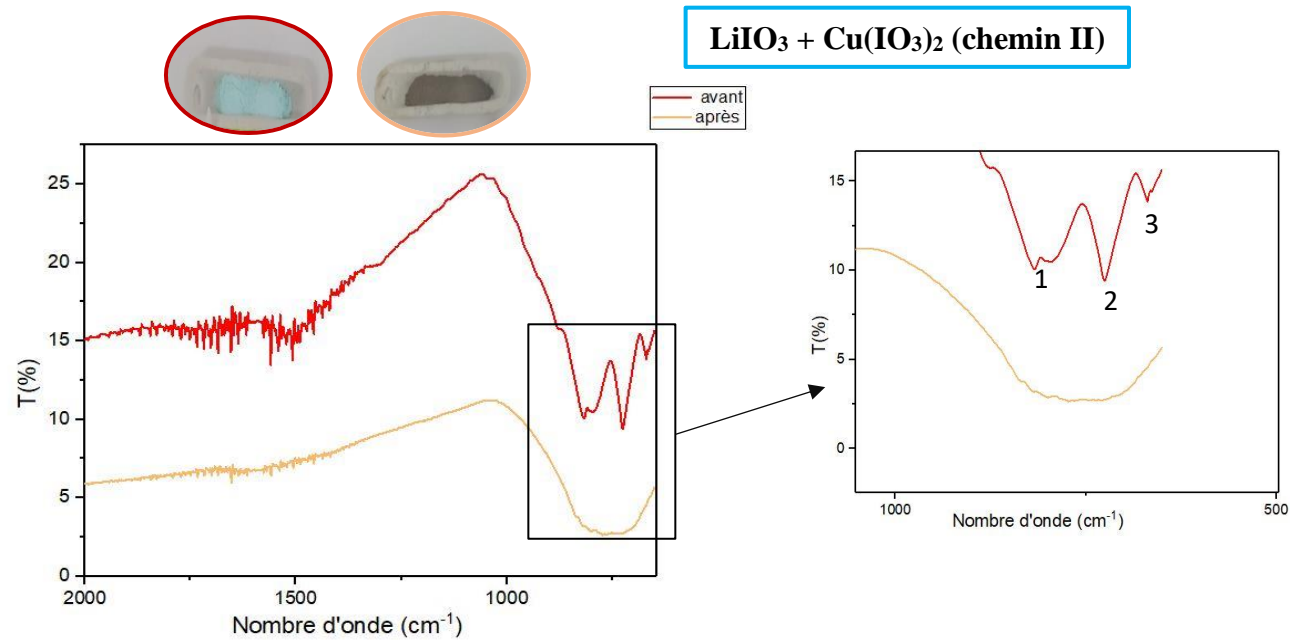


N ^{bre} d'onde / Bandes	1	2
Avant (cm ⁻¹)	820	760
Après (cm ⁻¹)	820	760

Figure III.12. (Li-Ba) spectre IR avant et après traitement thermique.

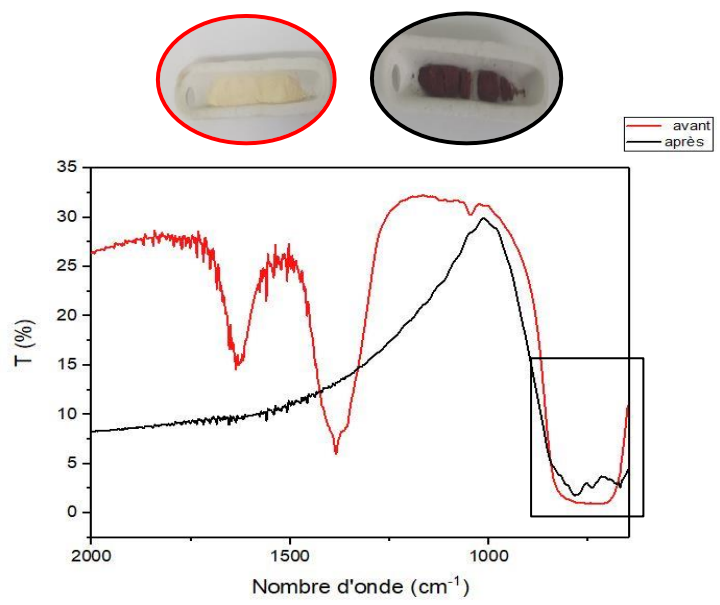


N ^{bre} d'onde / Bandes	1	2	3
Avant (cm ⁻¹)	810	725	670
Après (cm ⁻¹)	800	772	732

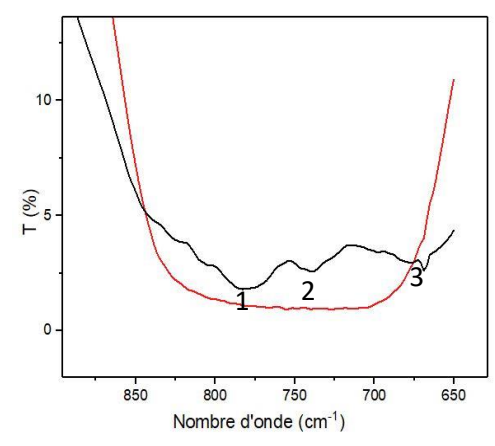


N ^{bre} d'onde / Bandes	1	2	3
Avant (cm ⁻¹)	817	725	670
Après (cm ⁻¹)	Bande très large		

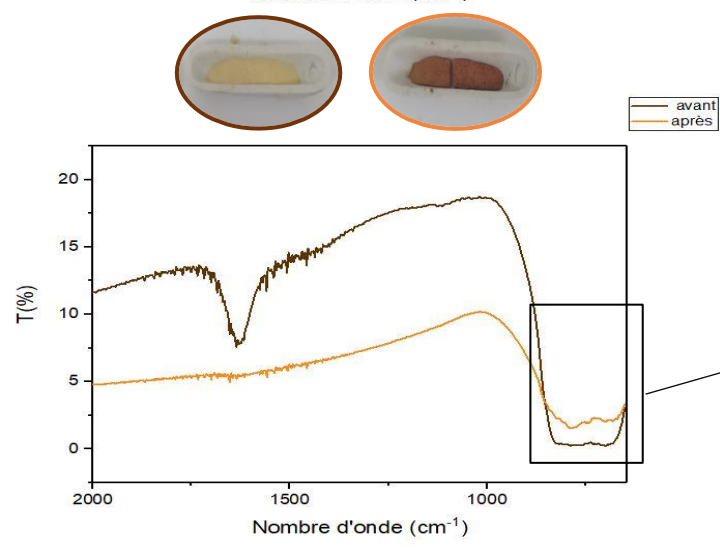
Figure III.12. (Li-Cu) spectre IR avant et après traitement thermique.



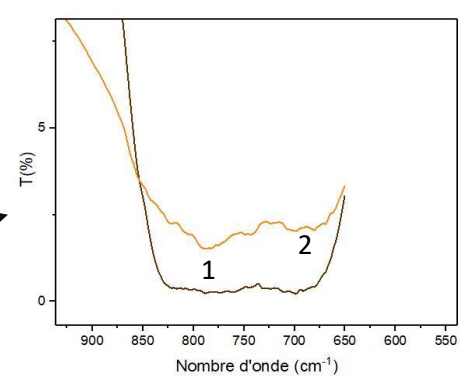
LiIO₃ + Fe(IO₃)₃ (chemin I)



N ^{bre} d'onde / Bandes	1	2	3
	Avant (cm ⁻¹)	Bande très large	
Après (cm ⁻¹)	780	740	668



LiIO₃ + Fe(IO₃)₃ (chemin II)



N ^{bre} d'onde / Bandes	1	2
	Avant (cm ⁻¹)	786
Après (cm ⁻¹)	Bande très large	

Figure III.12. (Li-Fe) spectre IR avant et après traitement thermique.

Conclusion générale

L'intégration constante des composants optiques et l'essor des télécommunications nécessitent l'élaboration de matériaux de plus en plus performants, stables et de grandes qualités. Un effort important concerne la recherche de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire, qui ont de nombreuses applications comme par exemple la conversion de fréquence ou la modulation électro-optique. Parmi les différentes familles qui présentent une propriété ONL sont les phosphates, borates, niobates....., nous avons retenus la famille des iodates. Les iodates métalliques sont des matériaux clés utilisés dans plusieurs domaines, les travaux de ce mémoire ont porté essentiellement sur la synthèse et la caractérisation de ces iodates. Nos matériaux choisis sont $Zn(IO_3)_2$, $Co(IO_3)_2$, $Mn(IO_3)_2$, $Mg(IO_3)_2$, $Ba(IO_3)_2$, $Cu(IO_3)_2$, $Ni(IO_3)_2$, $Fe(IO_3)_3$ et $Cr(IO_3)_3$ synthétisés par le procédé de chimie douce en utilisant différentes sources d'iodates ($NaIO_3$ et KIO_3) dans deux solvants (H_2O et HCl). Dans cette famille des matériaux, on trouve dans les deux chemins (chlorure et nitrate), les iodates « $Zn(IO_3)_2$, $Mn(IO_3)_2$, $Cu(IO_3)_2$ et $Fe(IO_3)_3$ » obtenus sont en moyenne de 90%. Le $Cr(IO_3)_3$ est en moyenne 80% ,le $Ni(IO_3)_2$ en moyenne de 50% et le $Mg(IO_3)_2$ en moyenne de 18%. Les iodates de $K_2Co(IO_3)_4$ $K_2Fe(IO_3)_5$ et $K_2Ni(IO_3)_4$ sont en moyenne de 90%, $K_2Zn(IO_3)_4$ $K_2Cu(IO_3)_4$ et $K_2Mg(IO_3)_4$ en moyenne de 80% et $K_2Mn(IO_3)_4$ en moyenne de 70%. Dans le cas d'utilisation du $NaIO_3$ comme source d'iodate en un milieu acide (HCl) conduit à la formation des cristaux anhydres avec une bonne qualité cristalline par contre l'utilisation milieux aqueux (H_2O) comme solvant conduit à la formation des phases hydratés, résultat confirmé par les références. Ainsi que l'utilisation de KIO_3 comme source d'iodate, conduit à la formation des cristaux anhydres et bien formés par rapport au $NaIO_3$ dans milieu H_2O . À partir des mesures de pH, on a trouvé que la vitesse de formation des iodates $Ni(IO_3)_2$ $Zn(IO_3)_2$, $Mn(IO_3)_2$, $Mg(IO_3)_2$ et $Co(IO_3)_2$ est lente dans les 03 chemins testés, pour le $Ba(IO_3)_2$, $Cu(IO_3)_2$, $Fe(IO_3)_3$ et $Cr(IO_3)_3$ la formation est rapide et spontanée.

La possibilité de faire l'insertion de $LiIO_3$ dans la structure des iodates métalliques synthétisés a été testé dans quatre iodates métalliques : $Co(IO_3)_2$, $Ba(IO_3)_2$, $Cu(IO_3)_2$ et $Fe(IO_3)_3$, à partir des valeurs des masses obtenus après traitement thermique on a constate qu'il y a une possibilité de formation de $LiM(IO_3)_{n+1}$. Ce résultat ne peut être confirmé qu'à partir des moyens de caractérisation plus avancés comme DRX, MEB et EDX.

Références bibliographiques

- [1] K. M. Aljoumaa, "Synthèse et caractérisations d'une nouvelle famille de copolymères fluorés pour l'optique non linéaire quadratique", thèse de doctorat de l'ENS de CACHAN (2008).
- [2] Moustafa El Kass, "Nanocristaux optiquement non linéaires pour des applications en imagerie biologique : synthèse et caractérisations d'iodate de fer en microémulsions", thèse de doctorat, université de Grenoble-France (2006).
- [3] G. Isabelle et U. Nancy "Synthèses et études structurales des complexes à oxo-anion de l'iode (V) : Vers des nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire quadratique", thèse de doctorat, université de Grenoble (2011).
- [4] D. Phanon "Ingénierie cristalline pour l'optique non linéaire quadratique: iodates métalliques" Thèse de doctorat Université Joseph Fourier grenoble-France(2006).
- [5] Z. Hebboul, C. Galez, D. Benbental, and S. Beauquis, "Synthesis , Characterization , and Crystal Structure Determination of a New Lithium Zinc Iodate" pp. 1–12, 2019, doi: 10.3390/cryst9090464.
- [6] Abrahams, S. C.; Sherwood, R. C.; Bernstein, J. L.; Nassau, K.: "Transition metal iodates II, crystallographic, magnetic, and nonlinear optic survey of the 3d iodates". J. S. S. C.7(1973) 205-212.
- [7] Bergman, J. G.; Boyd, G. D.; Ashkin, A.; Kurtz, S. K.: "New nonlinear optical materials, metal oxides with nonbonded electrons". J. A. P. 40(7) (1969) 2860-2863.
- [8] Mr. LAGOUN Brahim "Calcul ab-initio des propriétés physiques de quelques nouveaux matériaux potentiels pour l'ONL quadratique", thèse de doctorat, UATL (2015).

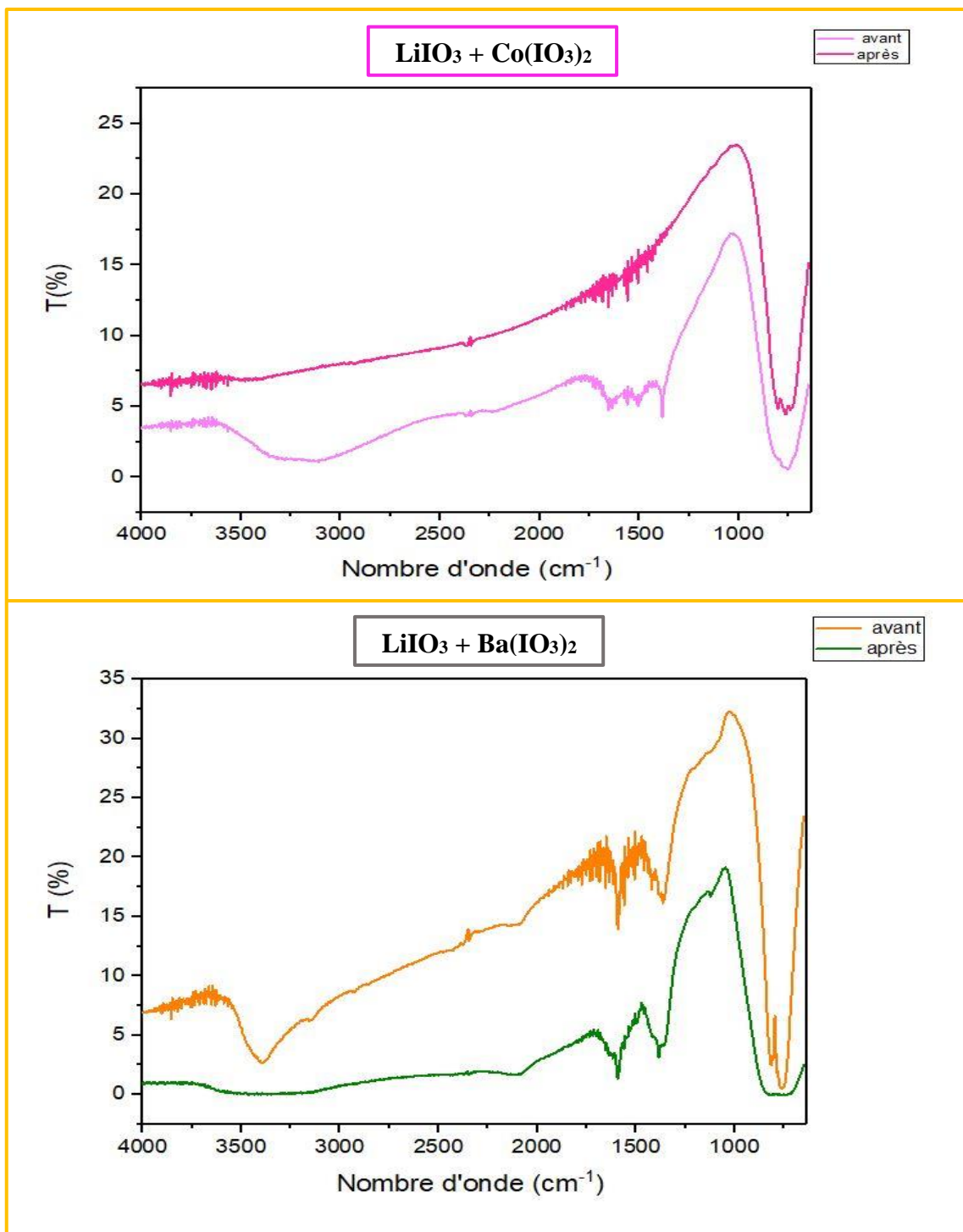
- [9] Taouti, M. B. "Synthèses et caractérisations structurales d'iodates métalliques, matériaux lasers convertisseurs de fréquences", thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble et Batna-Algérie (2008)
- [10] Crettez, J. M.; Coquet, E.; Pannetier, J.; Bouillot, J.; Durant-Le Floch, M.: Neutron structure refinement of γ - and β -lithium iodate, comparison between α , γ and β phases. *J. Solid State Chem.* 56 (1985) 133-147.
- [11] Elemans, J. B. A. A.; Verschoor, G. C.: "Investigations on hydrated iodates of Ni and Co-II crystals structures" *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 3183-3189.
- [12] Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L.; Elemans, J. B. A. A.; Verschoor, "G. C. . P. N. 2H₂O. C. structure of the transition-metal iodates", *I. J. C. P.* 59 (1973) 2007-2018.
- [13] R.Chikhaoui; Z.Hebboul; M.A.Fadla; A.Benghia; "Synthesis and characterization of novel nanoparticles of lithium aluminum iodate LiAl(IO₃)₄, and DFT calculations of the crystal structure and physical properties" *Nanomaterials*, vol. 11, no. 12, 2021, doi:10.3390/nano11123289.
- [14] M. J. Bushiri, T. C. Kochuthresia, V. K. Vaidyan, and I. Gautier-luneau, "Raman scattering structural studies of nonlinear optical M(IO₃)₃ (M=Fe, Ga)," vol. 23, no. 3, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1142/S0218863514500398.
- [15] Y. Mugnier, C. Galez, J. M. Crettez, P. Bourson, C. Opagiste, and J. Bouillot, "Low-Frequency Relaxation Phenomena in α -LiIO₃: The Nature and Role of Defects" vol. 84, pp. 76–84, 2002, doi: 10.1006/jssc.2002.9683.
- [16] R. Chikhaoui et al., "Sensibility to chemical preparation method and thermal study of lithium zinc iodate mixture and prediction of structure, linear optical properties of α -LiZn(IO₃)₃ polymorph from DFT," *Vacuum*, vol. 201, no. September 2021, 2022, doi: 10.1016/j.vacuum.2022.111084.
- [17] F. Sciences, "Chimie Douce," *Encycl. Inorg. Chem.*, 2005, doi: 10.1002/0470862106.id140.

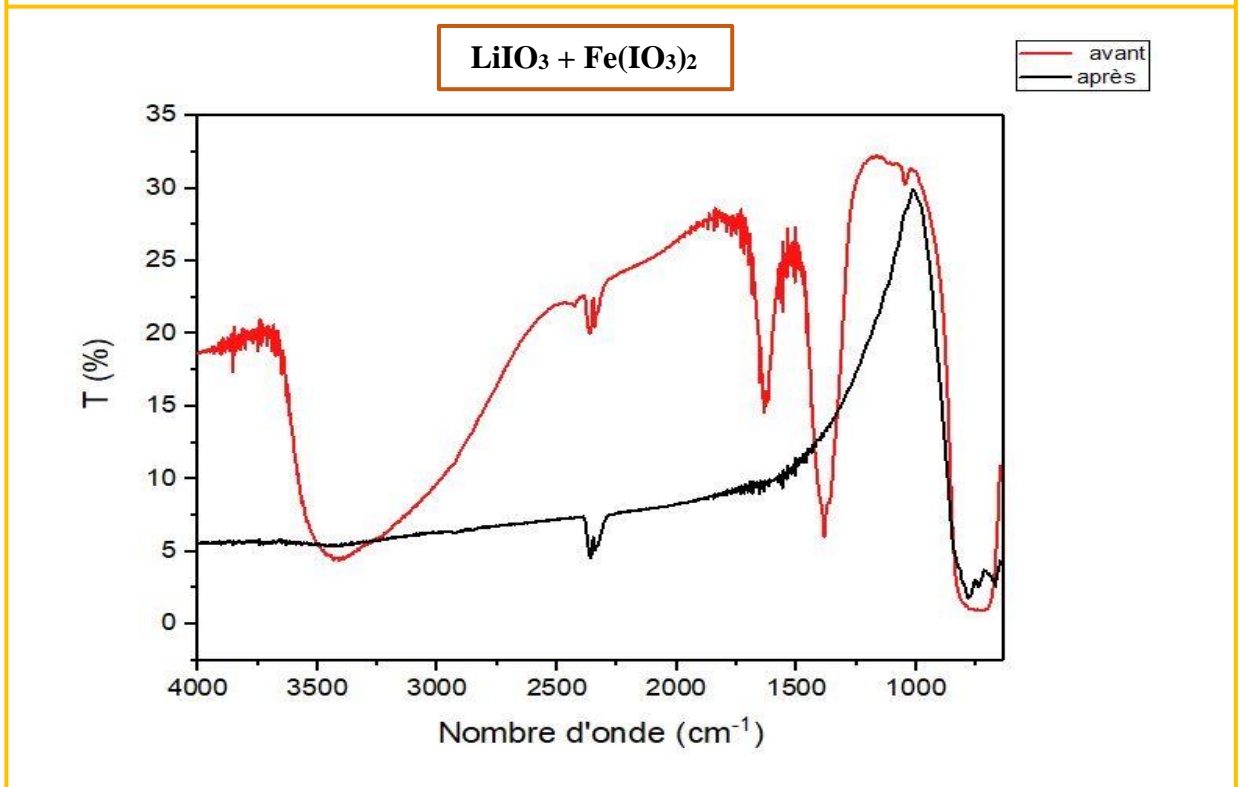
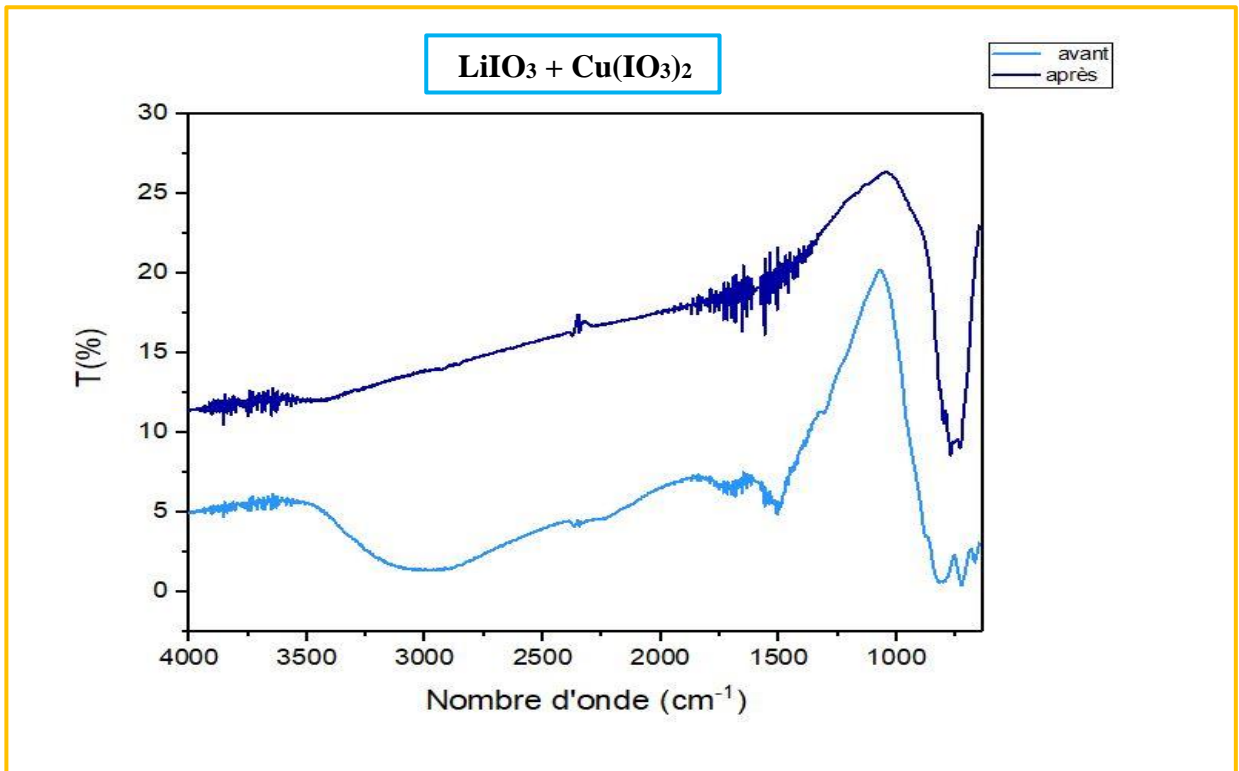
- [18] "<https://byjus.com/chemistry/decomposition-reaction/>".
- [19] A.Messaouda "Elaboration par la méthode sol gel spin coating et caractérisations des couches minces de ZnO méthode spin-coating", mémoire magister, université de Jijel (2012).
- [20] J-F TRECLAT "Synthèses par voies solide et hydrothermale pour céramiques de type BNT-BT- BKT", thèse de doctorat, université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis (2020).
- [21] K. Byrappa, M. Yoshimura, Handbook of Hydrothermal Technology, 2001.
- [22] A. BENHAOUED, "Synthèse des matériaux magnétiques," mémoire magister, université Kasdi Merbah-Ouargla (2011).
- [23] K. Amina et K. Dalal, "Synthèse et caractérisation d'un oxyde nanométrique $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ", mémoire master, UATL (2019).
- [24] "https://elearning.univmsila.dz/moodle/pluginfile.php/161930/mod_resource/content/1/Cours%20N%C2%B0%202.pdf".
- [25] "<https://fr.kindle-tech.com/faqs/what-is-the-difference-between-muffle-furnace-and-tubular-furnace>".
- [26] C. Spriet and F. Waharte, "Anatomie et fonctionnement du microscope optique" pp. 1-24, 2006.
- [27] M. Pelletier, "Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude de l'organisation de l'eau aux interfaces : le cas des phyllosilicates 2:1", thèse de doctorat, école nationale supérieure de géologie- Institut national polytechnique de LORRAINE (2018).
- [28] E.-A. J. Pierre BLAZY, "Propriétés physiques et chimiques Métallurgie du lithium", (2011).

Annexes

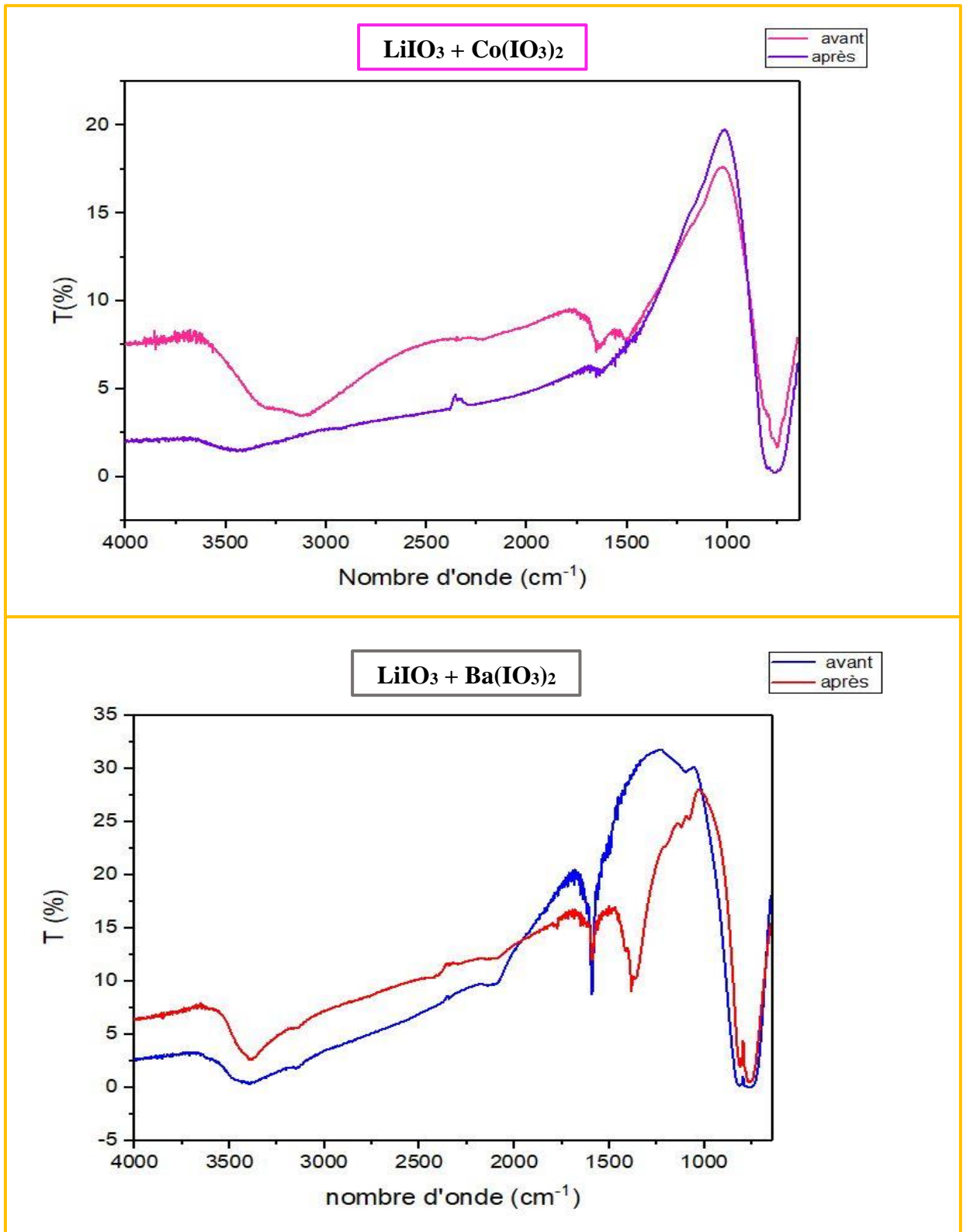
Spectres IR des iodates récupérés avant et après traitement thermique

Iodates récupérés selon le chemin I

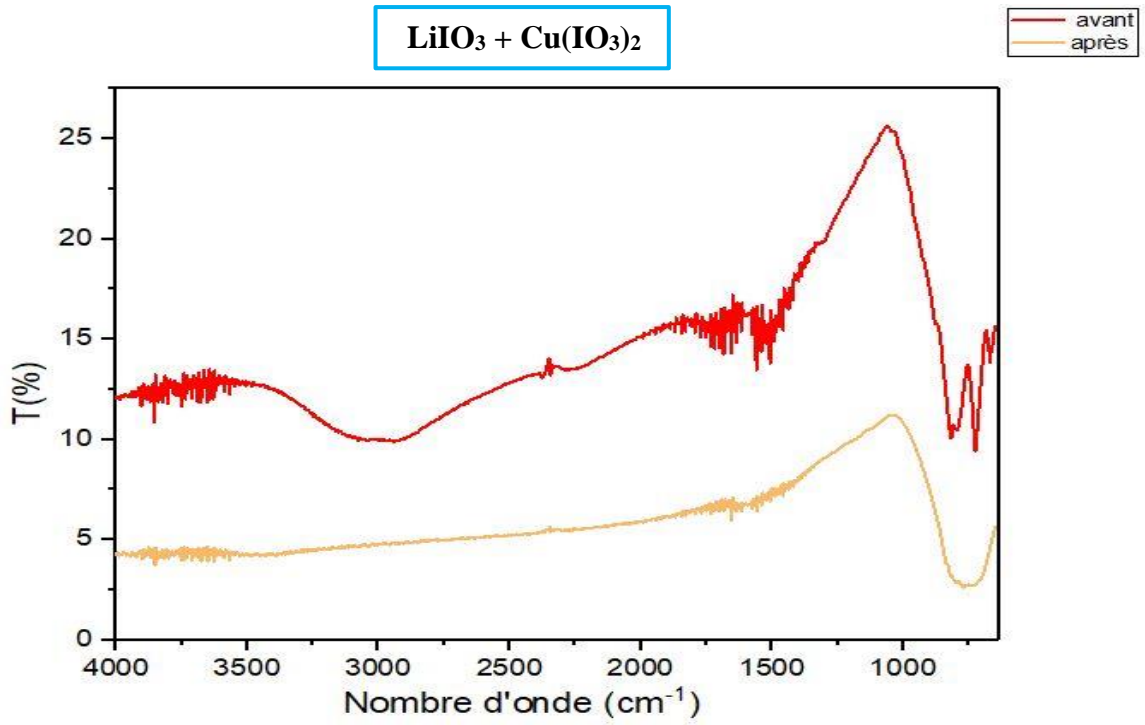




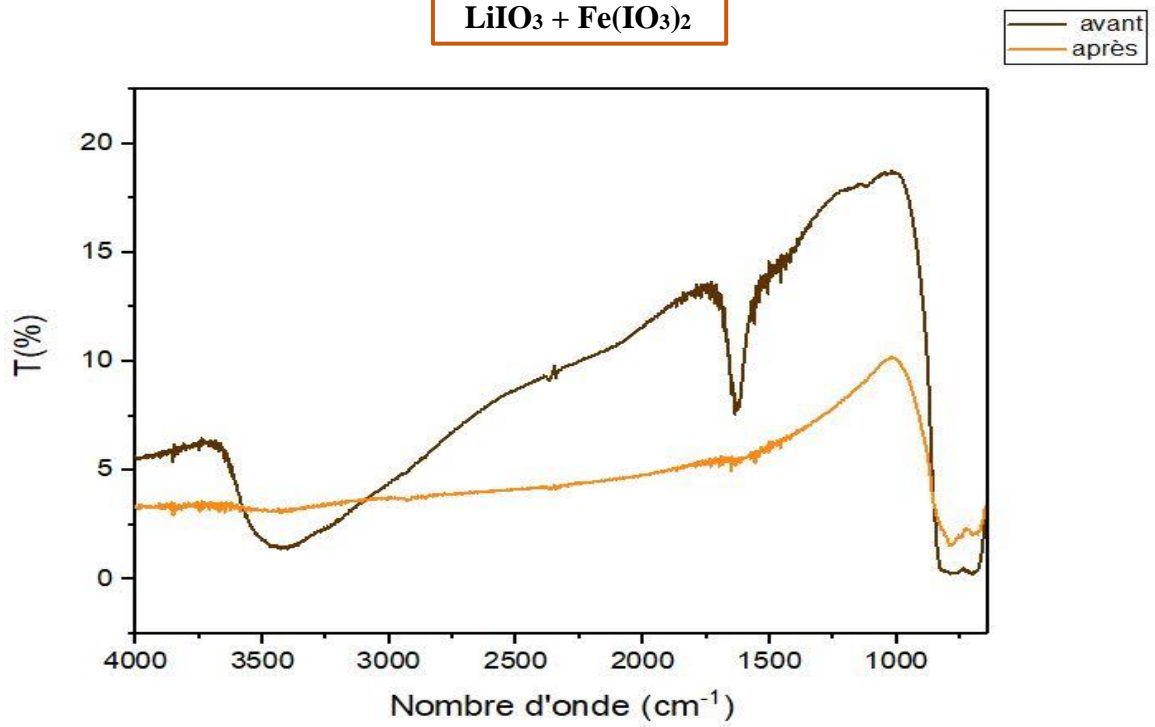
Iodates récupérés selon le chemin II



LiIO₃ + Cu(IO₃)₂



LiIO₃ + Fe(IO₃)₂



ملخص:

يهدف هذا العمل أولاً إلى تحضير الأيودات أحادية المعدن $M(\text{IO}_3)_n$ مع $M: \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ba}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Cr}$ من خلال طريقة الكيمياء اللطيفة وذلك باستخدام مصادر مختلفة من الأيودات NaIO_3 و KIO_3 في مذيبين H_2O و HCl ، و لمتابعة حركية تكوين هذه الأيودات، قمنا بإجراء قياسات درجة حموضة المحاليل، ثم قمنا بتصوير شكل بلورات الأيودات بواسطة المجهر الضوئي هذا من جهة و من جهة أخرى قمنا بمحاولة الحصول على مركبات جديدة ذات خصائص بصرية و ذلك بإدخال أيودات الليثيوم LiIO_3 داخل أربع مركبات أيودات $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ ، $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ، $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ و $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ باستخدام طريقة تركيب الحالة الصلبة متبوعة بالتوصيف بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR).
الكلمات المفتاحية: الأيودات أحادية المعدن، أيودات الليثيوم، الكيمياء اللطيفة، تركيب الحالة الصلبة، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، المجهر الضوئي.

Résumé :

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit premièrement sur la synthèse des iodates monométalliques $M(\text{IO}_3)_n$ avec « M : Co, Zn, Mg, Mn, Ba, Cu, Fe, Cr et Ni » par procédé chimie douce en utilisant différentes sources d'iodates (NaIO_3 et KIO_3) dans deux solvants (H_2O et HCl), pour suivre la cinétique de formation de ces iodates nous avons fait des mesures de PH des solutions, ensuite nous avons visualisé de morphologie des cristaux iodates par le MO. Le but principal de ce travail est de faire une amélioration des propriétés d'iodate de lithium LiIO_3 à partir de l'insertion de ce matériau dans la structure des iodates métalliques synthétisés : $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ et $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ en utilisant la méthode de synthèse par voie solide suivie une caractérisation par spectroscopie IR (FTIR).

Les Mots clés : Iodates monométalliques, Iodate de lithium, chimie douce, la synthèse par voie solide, spectroscopie IR, MO.

Abstract:

The work presented in this thesis deals firstly with the synthesis of monometallic iodates $M(\text{IO}_3)_n$ with "M: Co, Zn, Mg, Mn, Ba, Cu, Fe, Cr and Ni by soft chemistry using different sources of iodates (NaIO_3 and KIO_3) in two solvents (H_2O and HCl), to follow the kinetics of formation of these iodates we made PH measurements of solutions, then we visualized the morphology of iodate crystals by OM. The main aim of this work is to improve the properties of lithium iodate LiIO_3 by inserting this material into the structure of synthesized metal iodates: $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ and $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ using the solid-state synthesis method followed by characterization by IR spectroscopy (FTIR).

Key words: Monometallic iodates, lithium iodate, soft chemistry, solid state synthesis, IR spectroscopy (FTIR), OM.