

## LC 6 : Détermination de structure

**Element imposé :** DRX, microscopie, BET, spectro

**Niveau :** L3

**Pré-requis:** - Crsitallo : structure de Bravais, maille, réseau (L1)

- Indice de Miller, plan réticulaire (L3)
- Notion sur les zéolithes (L3)
- Phénomène d'adsorption (L3)
- Modèle de Langmuir et BET (L3)
- Technique de caractérisation : IR (L1)

**Biblio :** - Atkins

- Cintétique et catalyse, Scacchi
- Collection of simulated XRD powder patterns of zeolites
- Techniques of zeolithe characterization, Jentys
- Culturescience

**Intro péda :**

Obj : - Comprendre le principe de la DRX

- Savoir exploiter des résultats d'analyse DRX et d'isothermes BET

### I) Détermination de la structure cristalline

#### A) Obtention des rayons X

→ Mise en évidence en 1895 par Wilhelm Conrad Rostgen (PN en 1901)

→ RX = onde EM de haute énergie (10 keV) soit  $\lambda = 10^{-1}$  à  $10^2$  angstrom (= OdG des distances interatomiques)

→ Production RX (cf diapo) : filament de W chauffé emet électrons qui sont accélérés par forte ddp (10 à 150 kV) arrivent sur anode (souvent Cu) et arrache électron de cœur → un électron de valence prend la place de l'électron de cœur en émettant RX (faire schéma avec niveaux énergétiques) =

**Fluorescence X**

2 émissions possibles (K $\alpha$ 1 et 2) → filtre ;  $\lambda = 1,54$  angstrom pour le Cu

#### B) Loi de Bragg

→ Principe de la diffraction (= interférences constructives)

→ Solide = arrangement d'atomes régulier et de dist environ  $\lambda$  → diffraction par réseau crist

→ On bombarde le cristal de RX et on regarde les rayons diffractés et l'écart avec l'angle de l'émit

→ Distances interplanaires  $d_{hkl}$  réseau cristallin par loi de Bragg  $2d_{hkl}\sin(\theta) = n*\lambda$  (1915)

→ Intensité onde diffractée dépend du facteur de structure → donner formule

→ En fonction des atomes et plans de Miller présents → extinctions systématiques possibles → permet de remonter au type de maille

#### C) Détermination de la structure

→ Faujasite : cristaux cubique → expression de  $d_{hkl}$

→ Sur diffractogramme uniquement hkl de même parité → structure cfc

→ Remonter au paramètre de maille avec loi de Bragg

Tr : Structure poreuse, comment déterminer taille pores ?

## II) Détermination de la structure poreuse

### A) Isotherme BET

- Explication de la théorie (équilibre mis en jeu) et de comment on les obtient
- Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (1938) → rappel hyp sur slide et différence avec Langmuir
- Equation de l'isotherme
- à T fixée, on trace  $v = f(Pa/Pa^{sat})$

### B) Utilisation des isothermes

- On va regarder pour rutile (TiO<sub>2</sub>) car zeolithe = « secret »
- Calcul Vmonocouche → remonter au nombre de mol (avec équation GP) → remonter à la surface spécifique correspondante (avec taille atome N)

**Ccl :**

Ouv : IR permet de caractériser l'acidité de la zéolithe

Rq : - plus cristal petit → plus pics diffractogramme élargis

- Autre source de RX : synchrotron
- <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/qui-sommes-nous/quest-ce-que-soleil/soleil-en-3-questions#3>
- Peut être mettre calculs sur slide pour avoir le temps d'expliquer comment on fait expérimentalement
- Structure = topologique (RMN, IR...), cristalline (DRX) ou électronique (UV)
- [https://europe.iza-structure.org/books/Collection\\_5ed.pdf](https://europe.iza-structure.org/books/Collection_5ed.pdf)
- <http://www.iza-structure.org/databases/>
- <http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~masami/xrd.html>

## Caractérisation d'un composé

**EI** : spectroscopie, T<sub>fus</sub>, indice de réfraction, pouvoir rotatoire, DRX

### *Spectroscopie*

Reduction du camphre par NaBH<sub>4</sub> (Daumarie p. 33 + internet + Drouin p. 101)

Synthèse aspirine (Daumarie p. 53, Mesplede p. 127)

Oxydation menthol en menthone (Porteu de Buchère p. 320 mais pas de spectres ni données)

**Niveau** : L1

- I) A-t-on synthétisé le bon produit ?
  - A) La spectroscopie IR pour confirmer les fonctions chimiques présentes
  - B) La spectroscopie RMN pour confirmer la structure
- II) Détermination de la pureté du produit
  - A) Etude plus profonde du spectre RMN
  - B) Autres caractérisations
    - T<sub>fus</sub>
    - Indice réfraction
    - pouvoir rotatoire

### *Spectroscopie UV-Visible*

Metallation porphyrine (Daumarie p. 50 environ)

**Niveau** : L2/L3

Même plan en mettant UV-Vis pour savoir si on a le bon composé et on peut faire du Tanabé-Sugano.