

Fiche 1

Détermination de la structure d'un composé

Ressources utilisées

— Très largement inspiré du plan de L. BRIDOU et de la correction faite par L. GUILLEMENEY

Introduction

Pédagogie Leçon à placer à un niveau de L3, puisqu'on s'intéresse en particulier à la structure d'un composé cristallin. Il faut donc un certain recul en cristallographie, ainsi qu'une culture autour des différents matériaux et de leur utilisation (on se focalise ici sur une zéolithe, que les élèves auront pu voir sur un cours de catalyse hétérogène).
On restreint l'étude de la zéolithe à la DRX et à l'utilisation des isothermes BET.

Leçon qui ne vise pas à déterminer la structure d'un composé organique, comme on peut le voir dans d'autres leçons ou fiche (par des méthodes spectroscopiques ou plus généralement, avec l'utilisation de la spectrométrie de masse). Aujourd'hui, nous déterminons la structure d'un composé particulier : une zéolithe.

Exemple Suivi sur toute la leçon (ou presque) : la faujasite, une zéolithe.
(Applicativo : tamis moléculaire, craquage catalytique...)

Objectifs Comprendre le principe de la Diffraction de Rayons X (DRX).
Savoir extraire des données structurales à partir de diffractogrammes et isothermes BET.

1.1 Détermination de la structure cristalline

1.1.1 Obtention de rayons X

Fluorescence X.

1.1.2 Loi de BRAGG

Les rayons X sont alors envoyés en incidence sur l'échantillon, qui constitue un obstacle diffractant. En effet, la distance entre les atomes est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de l'onde incidente : la lumière diffracte d'un angle θ .

Projection

Voir schéma, BONARDET ou wikipédia.

La mesure de l'angle donne accès aux distances interplanaires d_{hkl} du réseau cristallin : c'est la loi de BRAGG :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda. \quad (1.1)$$

L'intensité de l'onde diffractée dépend alors du facteur de structure :

$$F_{hkl} = \sum f_i e^{2j\pi(hx_i + hy_i + lz_i)}, \quad (1.2)$$

où f_i est le facteur de forme atomique caractéristique de chaque atome dans la maille...

Pédagogie Relier la loi de BRAGG à l'existence d'interférences constructives qui mènent aux pics du diffractogramme.

Cela permet de déterminer, pour un réseau donné, quels angles de diffraction seront observables et lesquels seront « éteints ».

Projection

Conditions d'existence des pics, voir cours de Delphine CABARET, Documents complémentaires, <http://cge2016.impmc.upmc.fr/>.
Tableau pour la faujasite.

Dans notre cas, il n'y a que des pics indexés sur les indices de même parité : il s'agit donc d'un réseau faces centrées.

1.1.3 Détermination de la structure

Les indices des pics permettent de déterminer la maille ; la faujasite est cubique faces centrées. On peut maintenant remonter, à partir de l'un des pics, au paramètre de maille.

Remarque Structure cristalline de la faujasite est donc élucidée... reste qu'il s'agit d'un matériau poreux, que l'on peut vouloir caractériser par le volume de ces pores : à l'aide de la BET.

1.2 Caractérisation du volume poreux

1.2.1 Isotherme BET

Projection

Hypothèses du modèle de LANGMUIR puis BET.
Équation de l'isotherme.

Histoire Voir fiche BET dans le THÈME V, catalyse hétérogène. BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938.

Remarque Validité de l'équation de l'isotherme, conditions expérimentales : il ne faut pas dépasser la pression de vapeur saturante, sinon le diazote se liquéfie et on n'observe plus uniquement le phénomène d'adsorption !

Pour les phases expérimentales, penser au fait qu'il y a un étalonnage avec He(1) pour les volumes des différents modules du dispositif expérimental.

1.2.2 Utilisation des isothermes

Pour illustrer, utilisons plutôt l'exemple du rutile $\text{TiO}_2(\text{s})$, pour lequel les données sont plus accessibles.

Exemple Voir ATKINS, fiche THÈME V.

Conclusion

La détermination de la structure d'un composé en chimie du solide peut-être plus compliquée, conceptuellement, que la détermination de structure en chimie organique par exemple. Pourtant, les outils expérimentaux et informatiques permettent de réaliser ces études facilement, que ce soit pour la détermination de la structure cristalline à l'aide de la DRX, qui utilise des bases de données, ou l'utilisation de la BET qui se ramène à une équation linéarisée.

D'autres études sont bien sûr accessibles pour compléter l'étude, notamment la spectroscopie infrarouge pour l'étude des propriétés acides des zéolithes ou des silices par exemple...