

## SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Bibliographie.....	3

## PREMIERE PARTIE

### CHAPITRE I : Diffraction des rayons X par la poudre

#### Techniques Expérimentales

I.1- Introduction.....	4
I.2- Diffraction des rayons X.....	4
I.2.1- Considérations générales.....	4
I.2.2- Principe de diffraction des rayons X.....	5
I.2.3- Les différentes méthodes de diffraction des rayons X.....	6
I.2.3.1- Méthode de Laue.....	6
I.2.3.2- Méthode des Poudres.....	7
I.3- Méthode d'analyses par diffraction X.....	8
I.3.1- Diffraction des rayons X par poudre.....	8
I.3.1.1- Diffractomètre à compteur.....	8
I.3.2- Diffraction des rayons X par un monocristal.....	9
I.3.2.1- Diffractomètre à quatre cercles.....	10
I.3.2.1.a- La géométrie.....	10
I.4- Les méthodes et les techniques expérimentales.....	11
I.4.1- Diffractomètre D500-SIEMENS (BRUKER).....	11
I.4.1.1- Principe de fonctionnement.....	11
I.4.2- Caractéristiques techniques et réglages utilisés.....	13
I.4.2.1- Tube à rayon X.....	13
I.4.2.2- Alimentation du tube.....	13
I.4.2.3- Détecteur.....	13
I.4.2.4- Monochromateur arrière.....	13
I.4.2.5- Passeur automatique.....	13

I.4.2.6- Goniométrie.....	13
I.4.3- Préparation de l'échantillon.....	14
I.4.4- Traitement et interprétation des données.....	14
I.5- Les analyses thermiques.....	14
I.5.1- Principe de l'analyse thermique.....	15
I.5.1.1- Calorimétrie (DSC).....	15
I.5.1.2- L'analyse thermique différentielle (ATD).....	15
I.5.1.3- L'analyse thermogravimétrie (ATG).....	16
Bibliographie.....	18

## CHAPITRE II : La cristallographie moderne des poudres

II.1- Introduction.....	19
II.2- Origine des diagrammes de diffraction par poudre.....	19
II.2.1- Les conditions géométriques de diffraction.....	19
II.2.2- Les conditions de diffraction.....	20
II.2.3- Origine des profils de raies de diffraction.....	21
II.2.4- Paramètres caractéristiques d'une raie de diffraction.....	21
II.3- Les méthodes de Fitting.....	22
II.3.1- Les critères de convergence.....	22
II.3.2- Modélisation d'une raie de diffraction.....	23
II.3.3- Modélisation d'un diagramme de diffraction.....	25
II.4- Méthode de Rietveld.....	25
II.4.1- Principe de la méthode de Rietveld.....	25
II.5- Résolution structurale ab initio à partir des données de diffraction par la poudre.....	27
II.5.1- Préparation de l'échantillon.....	27
II.5.2- Enregistrement des données de diffraction.....	28
II.5.3- Consultation de la base de données.....	28
II.5.4- Indexation d'un diagramme de diffraction par poudre.....	28
II.5.4.1- Les méthodes de l'indexation.....	29
II.5.5- Extraction des composantes de Bragg.....	30
II.5.6- Détermination d'un modèle structural.....	30
II.5.7- Affinement par la méthode de Rietveld.....	30

Bibliographie.....	31
--------------------	----

## DEUXIEME PARTIE

### CHAPITRE III : Etude bibliographique des oxalates de Calcium et de Zirconium

III.1- Introduction.....	33
III.2- Les oxalates de zirconium.....	33
III.2.1. Les complexes de l'ion zirconium $Zr^{4+}$ .....	33
III.2.1.1- Les oxalates de zirconium hydraté $Zr(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ .....	33
III.2.1.2- L'hydroxylate de zirconium $[Zr(C_2O_4)_2 \cdot 2Zr(OH)_4]$ .....	34
III.2.1.3- Le dihydrogénétrioxalate de zirconium hydraté $[H_2Zr(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O]$ .....	34
III.2.2- Les complexes de l'ion zirconyle $ZrO^{2+}$ .....	34
III.2.2.1- L'oxalate de zirconyle hydraté $ZrC_2O_4 \cdot nH_2O$ .....	34
III.2.2.2- Le dihydrogénéodioxalate de zirconyle trihydraté $H_2ZrO(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$ .....	34
III.3- Les oxalates de Calcium.....	35
III.3.1- Weddelite : l'oxalate de calcium dihydraté $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ .....	35
III.3.2- Whewellite : l'oxalate de calcium monohydraté $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ .....	36
III.4- Les oxalates mixtes de Calcium et de Zirconium.....	36
III.4.1- Oxalate mixte de Calcium et de Zirconium $Ca_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$ .....	36
III.4.2- Oxalate mixte de Calcium et de Zirconium $Ca_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot 5.5H_2O$ .....	36
III.4.3- Oxalate mixte de Baryum et de Calcium $BaCa(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ .....	37
III.4.4- Oxalate mixte de Baryum et de Zirconium $BaZr(C_2O_4)_4 \cdot 7H_2O$ .....	37
III.4.5- Oxalate mixte de Strontium et de Zirconium $SrZr(C_2O_4)_4 \cdot 11H_2O$ .....	37
III.4.6- Oxalate mixte de Plomb et de Zirconium $Pb_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot 6H_2O$ .....	38
III.4.7- Oxalate mixte de Plomb et de Zirconium $Pb_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot 8H_2O$ .....	38
III.4.8- Oxalate mixte de Cadmium, Sodium et de Zirconium $CdZrNa_2(C_2O_4)_4 \cdot 3.1H_2O$ .....	39
III.4.9- Oxalate mixte de Cadmium, de Strontium et de Zirconium $CdZrSr(C_2O_4)_4 \cdot 6H_2O$ .....	39
Bibliographie.....	40

## CHAPITRE IV : Indexation et détermination de structure $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$

IV.1- Introduction.....	41
IV.2- Programme d'indexation des poudres DICVOL04.....	41
IV.3- Préparation de $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ .....	42
IV.4- Enregistrement et exploitation des spectres.....	42
IV.5- Résultats et discussions.....	45
IV.5.1- Détermination des positions des raies.....	45
IV.5.2- Indexation du diagramme de poudre.....	48
IV.6- Conclusion.....	51
Bibliographie.....	52

## CHAPITRE V : Synthèse et étude structurale des oxalates mixtes de $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$

V.1- Introduction.....	53
V.2- Mode de synthèse.....	53
V.3- Etude cristallographique.....	54
V.3.1- Enregistrement des intensités.....	54
V.3.2- Détermination des positions des raies "Fit".....	56
V.3.3- Indexation de diagramme de poudre "DICVOL04".....	59
V.3.4- Analyse de la totalité des données "NBS*AIDS83".....	61
V.3.5- Affinement de la structure de $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ "FULLPROF".....	63
V.3.6- Résolution de la structure du composé $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .....	65
V.4- Etudes thermiques.....	67
V.4.1- L'analyse Thermogravimétrique (ATG).....	67
Principe.....	67
Mesures.....	67
V.5- Etude spectroscopique.....	69
V.5.1- Caractérisation par IR.....	69
V.5.2- Interprétation du spectre.....	71
V.6- Conclusion.....	72
Bibliographie.....	73

Conclusion générale.....	74
Annexe	