

TP Chimie Inorganique



BLASER Davy et Fawer Nathan

L3 Chimie

2024-2025

I. Introduction.....	2
II. PARTIE A: Synthèse et caractérisation de la phase spinelle.....	4
1. Partie expérimental.....	4
a. Danger liés aux produits chimiques.....	4
b. Voie citrate (Pecchini ⇒ chimie douce).....	6
c. Synthèse de NiAl ₂ O _{4+x} pour la voie sol-gel citrate.....	8
2. Résultat et discussion de la voie citrate.....	9
a. Calcination de NiAl ₂ O ₄ à 1000°C.....	10
b. Calcination de NiAl ₂ O ₄ à 1280°C.....	14
III. PARTIE B: Les céramiques traditionnelles.....	16
1. Généralités.....	16
2. Partie expérimental.....	17
a. Préparations des plaques céramiques.....	17
b. Détermination des propriétés des plaquettes en céramiques.....	17
c. Caractéristiques de la terre avant les traitement thermiques.....	19
d. Caractéristiques de la terre après les traitement thermiques.....	22
IV. Conclusion.....	26
IV. Biblio.....	27

I. Introduction

La chimie du solide est une branche de la chimie consacrée à l'étude de la synthèse, de la structure et des propriétés des matériaux solides, principalement inorganiques, qu'ils soient cristallisés ou amorphes. Bien que peu approfondie au cours des études classiques, cette discipline joue aujourd'hui un rôle central dans le développement de matériaux avancés, essentiels dans de nombreux secteurs industriels et technologiques.

Depuis la préhistoire, l'humanité a cherché à modifier les matériaux naturels pour en améliorer les propriétés, que ce soit pour créer des outils, des structures ou des objets fonctionnels. Aujourd'hui, la demande en matériaux aux fonctionnalités de plus en plus complexes n'a cessé de croître, stimulant le développement de nouvelles méthodes de synthèse. La synthèse par voie solide, qui consiste à mélanger des poudres réactives puis à les chauffer, est une approche historique simple et efficace pour élaborer des oxydes métalliques ou des carbures. Cependant, cette méthode présente certaines limites, notamment liées à l'hétérogénéité des mélanges et aux problèmes de diffusion de matière, ce qui peut entraîner la présence de produits non réagis. Pour améliorer l'homogénéité, des techniques telles que le broyage mécanique (ball-milling) ou des traitements thermiques prolongés sont souvent nécessaires.

Face à ces défis, des méthodes de synthèse alternatives dites "en solution" ont émergé, telles que la coprécipitation, les procédés hydrothermaux, solvothermaux et surtout la chimie sol-gel. Cette dernière présente l'avantage de permettre une mélange homogène à l'échelle atomique des réactifs dès l'étape préliminaire, ce qui facilite la formation de matériaux complexes (ternaires ou quaternaires) à des températures plus basses et en temps de réaction réduits. De

plus, le procédé sol-gel offre un meilleur contrôle sur la taille et la morphologie des particules obtenues.

Cependant, la maîtrise de l'homogénéité et la prévention de la ségrégation de phases restent des enjeux importants lors de la synthèse. Récemment, l'exploitation de gels présentant une certaine organisation structurée plutôt qu'une simple homogénéité a permis d'obtenir des matériaux aux propriétés innovantes.

Dans ce Travaux Pratiques, nous allons nous initier aux principes de la chimie du solide à travers la synthèse et la caractérisation d'une structure spinelle de type NiAl_2O_4 . En particulier, nous explorerons différentes compositions au sein de la solution solide $\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$ (avec $0 < x < 1$). Ce projet permettra de relier plusieurs notions fondamentales de chimie, chimie-physique et techniques de caractérisation. Trois grandes étapes rythmeront cette étude:

-Premièrement, deux voies de synthèse seront comparées : la voie céramique classique (à haute température) et la voie citrate (chimie douce), afin d'illustrer l'impact de l'homogénéité des précurseurs sur la réactivité solide.

-Deuxièmement, nous montrerons la formation d'une solution solide en utilisant la loi de Vegard, en suivant l'évolution du paramètre de maille mesuré par diffraction des rayons X en fonction de la composition.

-Troisièmement, nous étudierons la formation des phases, les transformations de phase en fonction de la température et la formation de phases métastables, en lien avec le diagramme de phase du système.

II. PARTIE A: Synthèse et caractérisation de la phase spinelle

1. Partie expérimental

a. Danger liés aux produits chimiques

Nom du produit	Formule brute	Pictogramme de sécurité	Phrases H associées	Phrases P associées
Nitrate de nickel hexahydraté	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		<p>H272: Peut agraver un incendie; comburant.</p> <p>H302 + H332: Nocif en cas d'ingestion ou d'inhalation.</p> <p>H315: Provoque une irritation cutanée.</p> <p>H317: Peut provoquer une allergie cutanée.</p> <p>H318: Provoque de graves lésions des yeux.</p> <p>H334: Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation.</p> <p>H341: Susceptible d'induire des anomalies génétiques.</p> <p>H350: Peut provoquer le cancer.</p> <p>H360: Peut nuire à la fertilité ou au fœtus.</p> <p>H372: Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée par inhalation.</p> <p>H410: Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.</p>	<p>P210: Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d'inflammation. Ne pas fumer.</p> <p>P273: Éviter le rejet dans l'environnement.</p> <p>P280: Porter des gants de protection/ des vêtements de protection/ un équipement de protection des yeux/ du visage/ auditive.</p> <p>P301 + P312: EN CAS D'INGESTION: Appeler un CENTRE ANTIPOISON/un médecin en cas de malaise.</p> <p>P305 + P351 + P338: EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</p> <p>P308 + P313: EN CAS d'exposition prouvée ou suspectée: consulter un médecin.</p>

Nitrate d'aluminium nonhydraté	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		H318: Provoque de graves lésions des yeux.	P280: Porter un équipement de protection des yeux/ du visage. P305 + P351 + P338: EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
Acide Citric	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$		H319: Provoque une sévère irritation des yeux. H335: Peut irriter les voies respiratoires.	P261: Éviter de respirer les poussières. P264: Se laver la peau soigneusement après manipulation. P271: Utiliser seulement en plein air ou dans un endroit bien ventilé. P280: Porter un équipement de protection des yeux/ du visage. P304 + P340 + P312: EN CAS D'INHALATION: transporter la personne à l'extérieur et la maintenir dans une position où elle peut confortablement respirer. Appeler un CENTRE ANTIPOISON/un médecin en cas de malaise. P305 + P351 + P338: EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.

Solution aqueuse d'ammoniaque	$\text{NH}_{3(\text{aq})}$ $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$		<p>H314: Provoque des brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.</p> <p>H335: Peut irriter les voies respiratoires.</p> <p>H410: Très毒ique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.</p>	<p>P261: Éviter de respirer les brouillards ou les vapeurs.</p> <p>P271: Utiliser seulement en plein air ou dans un endroit bien ventilé.</p> <p>P273: Éviter le rejet dans l'environnement.</p> <p>P280: Porter des gants de protection/ des vêtements de protection/ un équipement de protection des yeux/ du visage/ auditive.</p> <p>P303 + P361 + P353: EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux): Enlever immédiatement tous les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau.</p> <p>P305 + P351 + P338: EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</p>
Eau distillée	H_2O			

b. Voie citrate (Pecchini ⇒ chimie douce)

Dans cette partie, l'objectif de ce TP est de synthétiser et caractériser une céramique de type NiAl_2O_4 (structure spinelle) par la voie sol-gel citrate (précurseur homogène). Chaque binôme a étudié une valeur différente de "x" dans la solution solide $\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$ ($0 < x < 1$). Notre groupe a travaillé sur la composition $x = 1$, correspondant à la formule NiAl_2O_4 .

Tableau d'avancement de la réaction:

Etat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2 \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{acide citrique} (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4 + \text{gaz} (\text{NO}_{x(g)}, \text{H}_2\text{O}_{(g)}, \text{CO}_{2(g)})$				
Initial (mol)	n_0	n_1	n_2	0	0
ξ (mol)	$n_0 - \xi$	$n_1 - 2\xi$	consommé partiellement	ξ	ξ
Final (mol)	0	0	reste (ou entièrement consommé selon le pH)	0,028	0,028

- Calcul de ξ : Les réactifs ont été introduits dans des proportions stoechiométriques donc $\frac{n_0}{1} = \frac{n_1}{2}$. Et par conséquent $n_0 - \xi = n_1 - 2\xi = 0 \Rightarrow \xi = n_0 = 0,028 \text{ mol.}$
- L'acide citrique n'intervient pas directement dans la stœchiométrie du produit final : il aide juste à homogénéiser les cations et sera détruit (oxydé en CO_2) lors de la calcination.
- Le protocole expérimental mis à disposition pour la réaction dans “*Synthesis and analysis of the spinel structure*” (disponible sur Moodle), met en jeu 7,22 g de nitrate de magnésium ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Afin de réaliser 4 g de NiAl_2O_4 , nous devons donc d'abord savoir quel masse de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ il nous faut en substitution à $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Produit	Masse molaire (g/mol)	Masse (g)	Quantité de matière (mol)
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256,41	7,22	0,028
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,81	8,14	0,028 (n_0)
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375,14	21,13	0,056 (n_1)
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192,12	16,14	0,084
NiAl_2O_4	176,68	5	0,028 (ξ)

- $m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \times M(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$
 $= 0,028 \times 290,81 = 8,14 \text{ g}$
- Le document indique un rapport molaire $[\text{H}_3\text{Cit}] / [\text{Al}^{3+} + \text{Ni}^{2+}] = 1$.

Donc $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = n(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) + n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 0,028 + 0,056 = 0,084 \text{ mol}$.

Et $m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) \times M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 0,084 \times 192,12 = 16,14 \text{ g}$.

c. Synthèse de $\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$ pour la voie sol-gel citrate

Afin de réaliser la synthèse de **5 g de NiAl_2O_4** :

- Nous avons d'abord dissout **8,14 g de nitrate de nickel hexahydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)** et **21,13 g de nitrate d'aluminium nonahydraté ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)** dans **10 mL d'eau distillée (H_2O)**.
- Puis nous avons ajouté, sous agitation constante, **16,14 g d'acide citrique** avec un ratio molaire $[\text{H}_3\text{Cit}] / [\text{Al}^{3+} + \text{Ni}^{2+}]$ égal à 1 afin de former un complexe homogène¹.

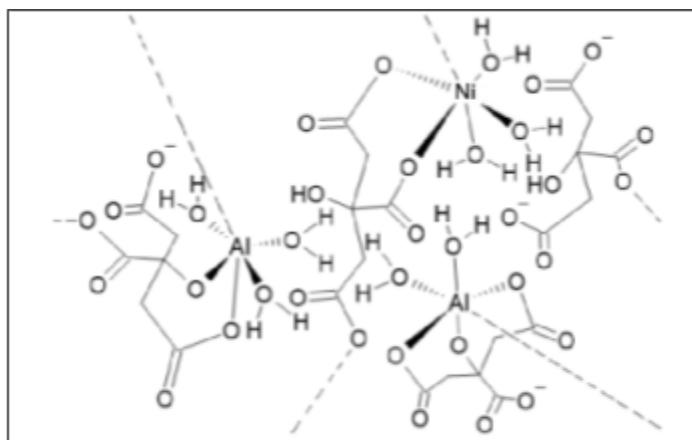


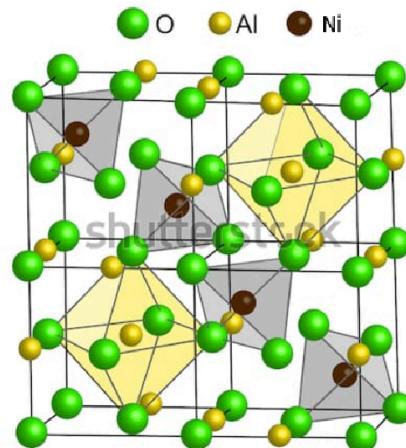
Fig 1: Réseau de complexes métal/citrate avec certaines molécules d'eau pas encore évaporées.

¹ La méthode sol-gel au citrate utilise de l'acide citrique et des sels métalliques aqueux pour former un gel homogène de complexes métal/citrate. Lors de l'ajout d'une base (ici une solution d'ammoniac), le pH est modifié et le citrate est capable de complexer davantage de cations. (Fig 1)

- Toujours sous agitation, nous avons ensuite ajouté goutte à goutte une solution d'ammoniac à 1 M jusqu'à atteindre un pH de 5 pour notre solution afin de complexer un maximum de cations (Al^{3+} et Ni^{2+}).
- Enfin, nous avons chauffé notre solution mais les vapeurs de nitrates étant toxiques, nous l'avons donc chauffé sous BOA (Bras d'aspiration Orientable Articulé) afin d'évaporer notre solvant “sol” et obtenir notre “gel”.
- Une fois tout le solvant évaporé, nous nous retrouvons avec une poudre bleue que nous avons pilonner au mortier (sous sorbonne pour éviter les inhalations de poussières toxiques) afin d'avoir une poudre avec les grains les plus petits possible pour avoir les meilleurs résultats en DRX (Diffraction aux Rayons-X).

2. Résultat et discussion de la voie citrate

Le NiAl_2O_4 est un oxyde mixte adoptant la structure spinelle type AB_2O_4 . Dans cette structure, Ni^{2+} (cation A) occupe les sites tétraédriques tandis que Al^{3+} (cation B) occupe les sites octaédriques. Le réseau d'oxygène est quant à lui cubique faces centrées. De nombreuses applications peuvent être tirées de cette phase spinelle comme des catalyseurs, des matériaux réfractaires, des électrodes, etc.... L'avantage d'une telle phase est sa grande stabilité chimique et thermique et la possibilité de former des solutions solides sur une large gamme de composition.



a. Calcination de NiAl₂O₄ à 1000°C

Après la calcination d'une partie de la poudre de NiAl₂O₄ obtenue par voie sol-gel citrate à 1000 °C, l'analyse par diffraction des rayons X (**Fig 2**) montre des pics nets correspondant aux plans caractéristiques de cette structure spinelle NiAl₂O₄. Les pics observés aux angles 2θ de 30.8° (311), 36.3° (400), 44.3° (511), et 58.4° (440) sont en bon accord avec la carte de référence ICDD 00-010-0339 typique d'une structure NiAl₂O₄ spinelle connu. L'absence de pics parasites et aucune phase secondaire (type NiO ou Al₂O₃) n'a été détectée dans ce domaine, ce qui indique que la réaction a abouti à la formation d'une **solution solide monophasée** structurée selon un réseau spinelle cubique et révèle une bonne pureté de la phase obtenue tout en confirmant la réussite de la synthèse par voie sol-gel citrate.

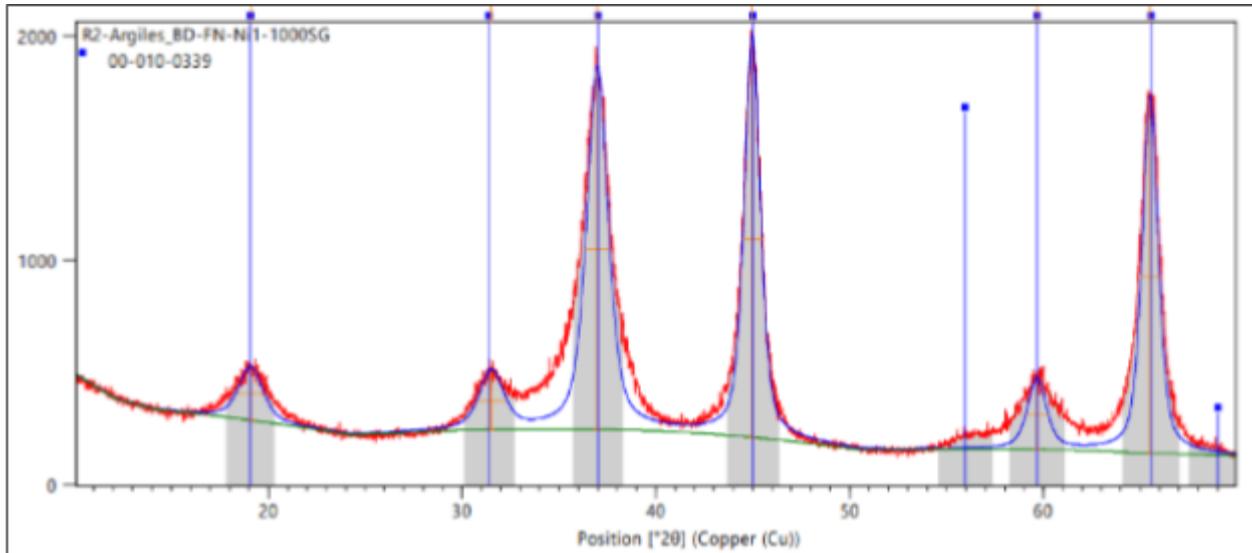


Fig 2: DRX à 1000°C de notre échantillon NiAl₂O₄ superposé à une carte de référence d'une structure spinelle de NiAl₂O₄

Si nous comparons maintenant nos résultats avec ceux d'autres groupes ayant une composition de Ni_xAl₂O_{3+x} différente avec x=0,1 et x=0,5 dans le graphique suivant (**Fig 3**):

Nous pouvons observer que pour $x = 0,5$ et $x = 0,1$, les pics sont plus larges indiquant

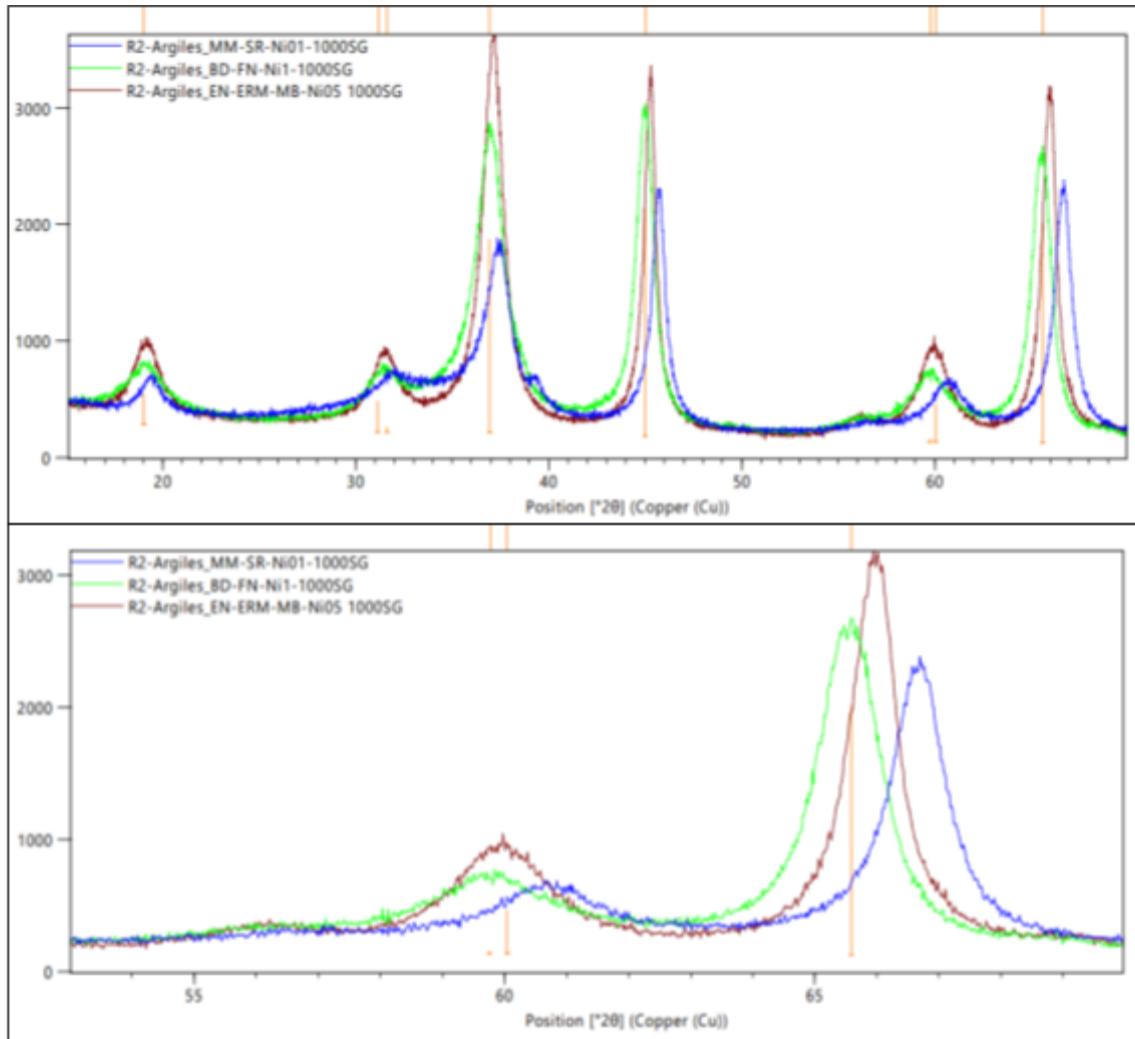


Fig 3: DRX à 1000°C comparant 3 échantillons de $\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$ + zoom, $x=0,1$ en bleu, $x=0,5$ en rouge et $x=1$ en vert

une moins bonne cristallisation et plus le x est faible plus les pics sont légèrement décalés vers de plus hauts angles. À mesure que x diminue, impliquant qu'il y a moins de Nickel et plus d'Aluminium dans la structure cristalline, la structure cristalline change. Le rayon ionique de Al^{3+} (0,535 Å) étant plus petit que celui de Ni^{2+} (0,69 Å) implique donc une contraction du réseau.

Effectivement car d'après la loi de Bragg ($2d\sin\theta=n\lambda$), si la distance inter-plans "d" diminue, alors " θ " augmente impliquant un décalage vers des angles plus élevés.

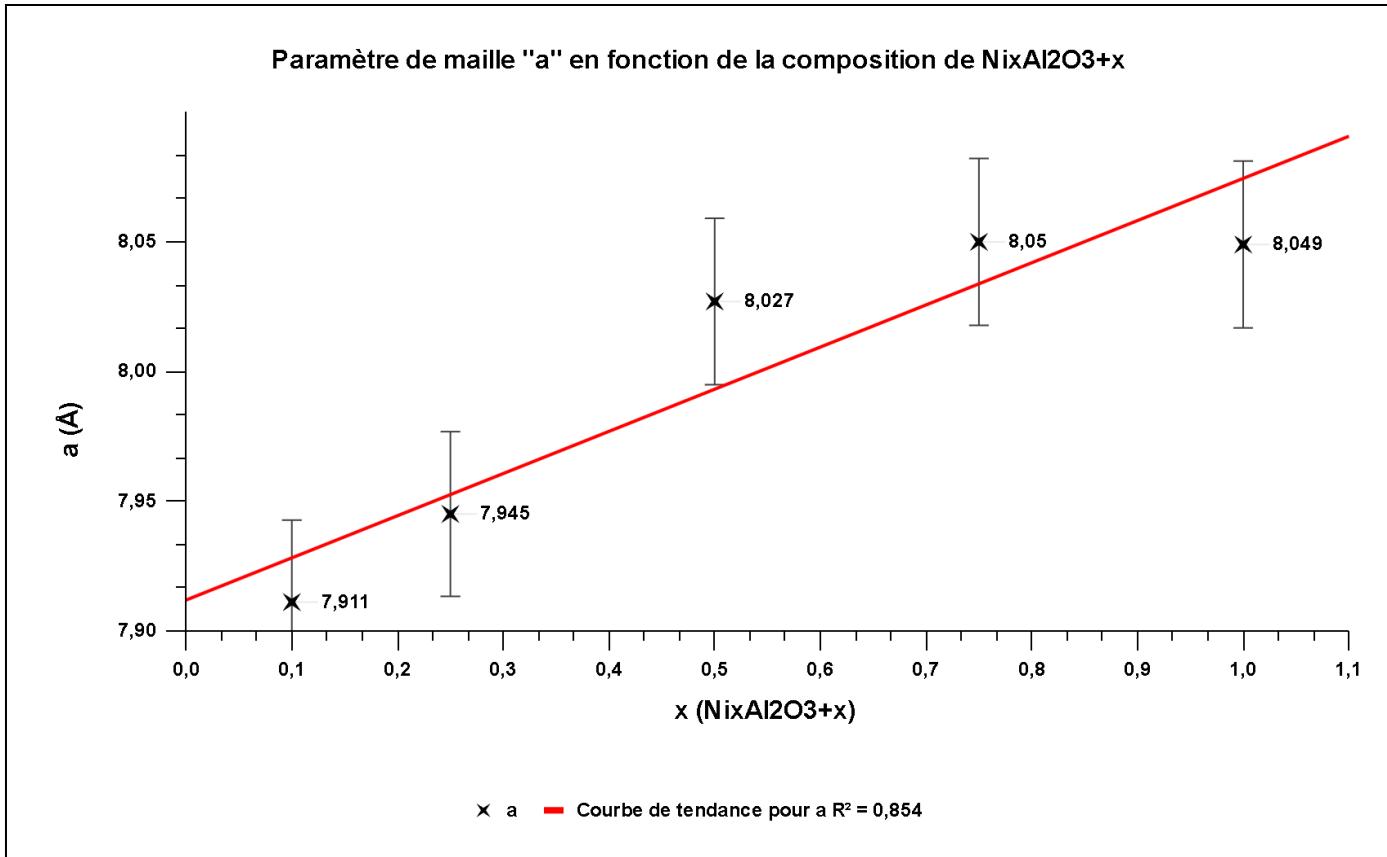
Maintenant que nous avons les graphiques DRX pour chaque valeur de "x" (0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1) et que nous connaissons les différents angles " θ " et leur distance inter-plans correspondant "d" grâce à la loi de Bragg, nous pouvons dès à présent calculer leur paramètre de maille "a" ($a=d\times\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}$) pour vérifier si la loi de Végard² est respecté.

Tableau reprenant les valeurs de "h", "k", "l" et "d" des différents pics DRX pour x=1:

No.	h	k	l	d [Å]	$2\theta [^\circ]$	I [%]	a
1	1	1	1	4,65	19,071	20	8,054
2	2	2	0	2,846	31,407	20	8,050
3	3	1	1	2,427	37,01	100	8,049
4	4	0	0	2,013	44,997	65	8,052
5	4	2	2	1,6415	55,973	8	8,042
6	5	1	1	1,5485	59,663	30	8,046
7	4	4	0	1,4232	65,537	60	8,051
8	5	3	1	1,3601	68,993	1	8,046
9	6	2	0	1,2739	74,411	1	8,057
10	5	3	3	1,2274	77,744	10	8,049
11	6	2	2	1,2134	78,814	1	8,049
12	4	4	4	1,1613	83,105	8	8,046
13	6	4	2	1,0753	91,509	4	8,047
14	7	3	1	1,0476	94,665	12	8,047
15	8	0	0	1,0061	99,926	8	8,049
16	7	5	1	0,9291	112,009	8	8,046
17	8	4	0	0,8998	117,758	8	8,048
18	8	4	4	0,8214	139,367	16	8,048
MOYENNE							8,049
ECART TYPE							0,003

² Dans une solution solide, bien que la structure cristalline soit conservée entre les extrêmes de composition, le paramètre de maille évolue en fonction de la proportion du soluté. Cette variation est liée aux différences de tailles atomiques entre soluté et solvant. La loi de Vegard exprime cette dépendance : le paramètre de maille varie linéairement avec la composition si la solution solide est homogène.

En calculant le paramètre de maille pour chaque composition de $\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$ on obtient le graphique suivant pour une calcination à 1000°C:



Comme le montre le graphique ci-dessus, le paramètre de maille "a" augmente de façon linéaire en fonction de la composition "x" de $\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$ et l'expansion de la structure cristalline du "solvant" Al_2O_3 semble s'adapter au "soluté" Ni^{2+} donc plus nous avons de nickel prenant la place de sites vacants dans la structure cristalline plus la maille s'adapte aux rayons ioniques plus grand par rapport au sites vacants et s'agrandit. Le coefficient de corrélation $R^2=0,854$ indique une bonne adéquation du modèle linéaire (loi de Végard suivi), confirmant la formation d'une solution solide continue entre les extrêmes de composition. Les écarts à la linéarité parfaite peuvent être attribués à de légères inhomogénéités de composition ou à des imperfections cristallines dans certains échantillons.

b. Calcination de NiAl₂O₄ à 1280°C

Une autre partie de la poudre de NiAl₂O₄ obtenue par voie sol-gel citrate a été engagé dans une calcination jusqu'à 1280 °C, l'analyse par diffraction des rayons X (**Fig 4**) montre des pics encore plus nets que pour la phase spinelle de NiAl₂O₄ à 1000°C. L'absence de pics parasites et aucune phase secondaire (type NiO ou Al₂O₃) n'a non plus été détectée dans ce domaine, ce qui indique que la réaction a aussi abouti à la formation d'une **solution solide monphasée** structurée selon un réseau spinelle cubique et révèle une bonne pureté.

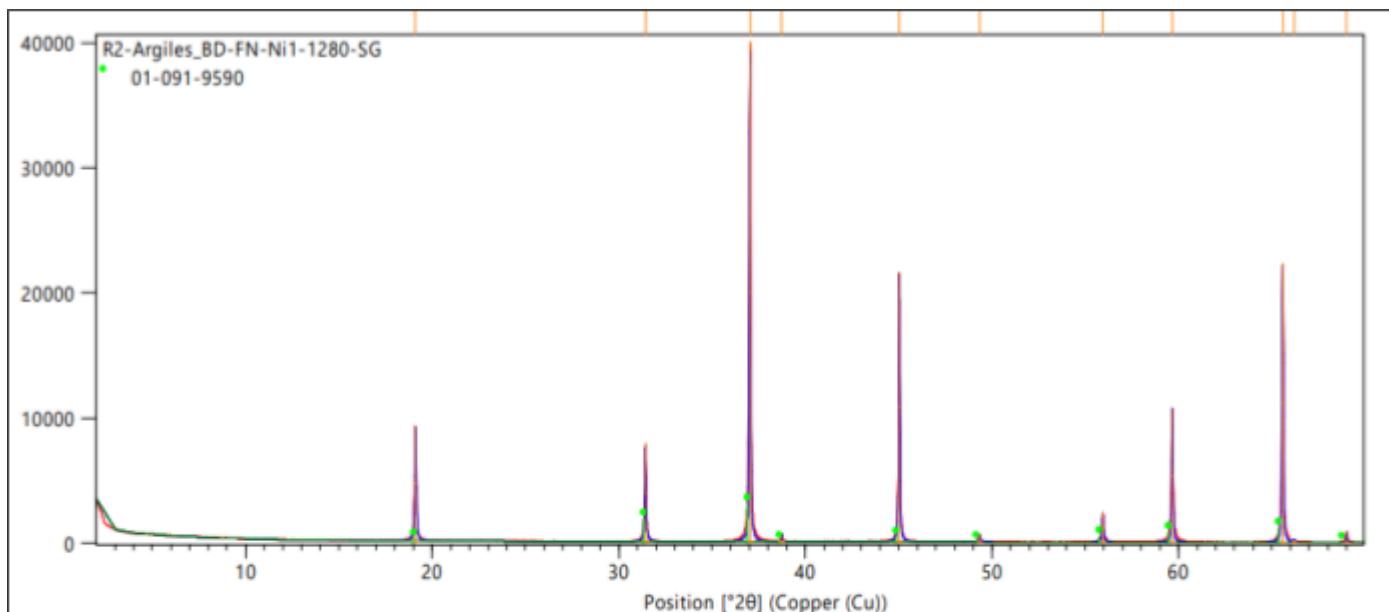


Fig 4: DRX à 1280°C de notre échantillon NiAl₂O₄ superposé à une carte de référence d'une structure spinelle de NiAl₂O₄

En comparant les diagrammes DRX des échantillons traités à 1000°C et à 1280°C, on peut montrer que les pics principaux correspondant à la phase spinelle NiAl₂O₄ sont présents dans les deux cas, sans décalage significatif de position, ce qui indique que la structure cristalline est conservée. Cependant, les pics enregistrés à 1280°C sont plus intenses et plus

étroits, témoignant d'une meilleure cristallinité liée à la croissance des cristallites à plus haute température. Aucune nouvelle phase parasite n'est détectée, ce qui suggère que la solution solide reste stable dans cette gamme de température, conformément aux prédictions du diagramme de phase NiO-Al₂O₃. Ces observations confirment que le traitement thermique à 1280°C améliore la qualité cristalline sans altérer la composition globale du spinelle.

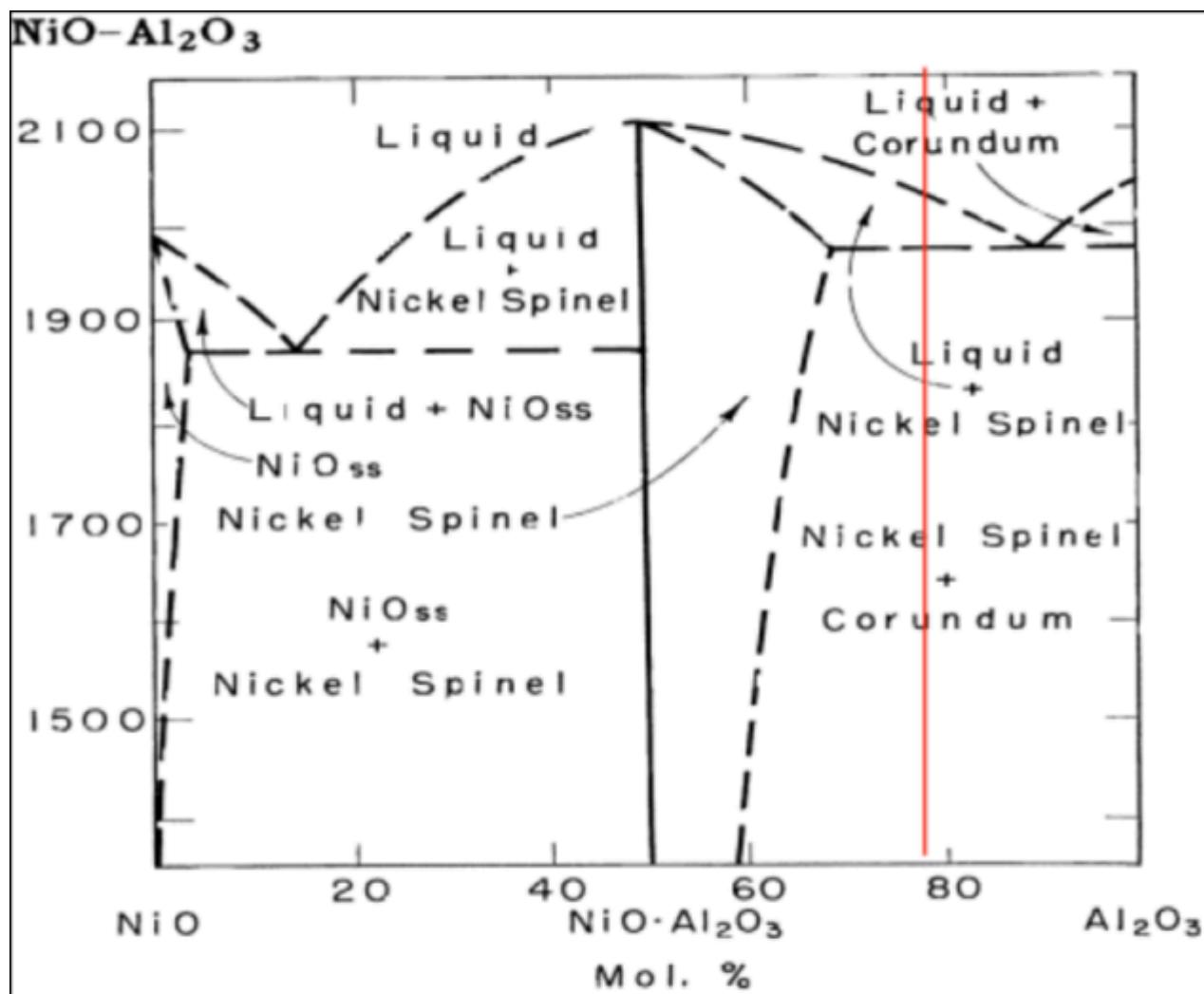


Fig 5: Diagramme de phase NiO-Al₂O₃

Bien que la formule stœchiométrique du spinelle soit théoriquement fixée à $x=1$, l'analyse du diagramme de phase NiO–Al₂O₃ montre que la gamme de stabilité de la solution solide spinelle varie avec la température. À 1300°C, la zone de stabilité est très étroite et requiert une composition proche de $x=1$ pour obtenir une phase monophasée. À 1900°C, cette zone s'élargit, permettant au spinelle de tolérer de légers excès de d'Al sans séparation de phase. Si on prolonge le graphique pour des valeurs de températures inférieures à 1300°C allant jusqu'à 1280°C voire 1000°C par exemple, pour avoir une phase spinelle uniquement, la marge de manœuvre sera encore plus étroite et la composition devra être encore plus proche de $x=1$.

PS: La composition de $x=1$ correspond à 50% de NiO et 50% de Al₂O₃ sur le graphique.

III. PARTIE B: Les céramiques traditionnelles

1. Généralités

Les céramiques traditionnelles sont des matériaux inorganiques obtenus par le chauffage à haute température de terres argileuses. Lors de la cuisson, l'eau présente dans l'argile est progressivement éliminée, et les minéraux qu'elle contient réagissent entre eux pour former de nouvelles liaisons chimiques, rendant la structure plus dense et plus solide. L'objectif de cette partie est d'étudier l'évolution des propriétés de l'argile au fur et à mesure de l'augmentation de la température, afin de comprendre les mécanismes physico-chimiques qui conduisent à la formation d'un matériau céramique.

2. Partie expérimental

a. Préparations des plaques céramiques

Afin de préparer les échantillons nécessaires à l'étude, nous avons utilisé 390,83 g de terre humidifiée pour former 15 plaquettes de dimensions uniformes. Avant traitement thermique, chaque plaquette mesurait environ 3,5 cm de largeur, 5 cm de longueur et 1 cm d'épaisseur, avec une tolérance d'environ 2 mm. Toutes les plaquettes ont d'abord été séchées à 90°C afin de retirer l'excès d'eau lié au façonnage. À l'issue de cette étape, 5 plaquettes ont été prélevées pour réaliser des essais. Les 10 plaquettes restantes ont poursuivi leur traitement thermique : 5 d'entre elles ont été chauffées à 1000°C, puis prélevées pour de nouveaux tests, tandis que les 5 dernières ont été portées jusqu'à 1280°C avant d'être analysées. Cette méthode permet de suivre l'évolution des propriétés de l'argile en fonction des différentes températures de traitement.

b. Détermination des propriétés des plaquettes en céramiques

Afin de suivre l'évolution des plaquettes au cours des différents traitements thermiques, plusieurs tests ont été réalisés en fonction de la température atteinte par les échantillons. Nous avons rempli au cours du TP le tableau suivant:

Tableau des propriétés des plaquettes au fur et à mesure des traitements thermiques:

Propriété	90°C	1000°C	1280°C
Masse (g)	31,23	29,57	29,55
Volume (cm³)	20,25	19,14	13,77
Densité	2,45	2,61	3,21
Résistance à l'eau	Aucune, se dissout complètement et rapidement dans l'eau	Quasi totale, l'eau commence à devenir très légèrement trouble après un très long moment dans l'eau sous agitation	Totalle
% Porosité (eau/éthanol)	Incalculable car se dissout dans l'eau	≈30%	≈15%
Résistance mécanique	Se casse après une chute de 30 cm	Se casse de façon aléatoire après une ou plusieurs chutes d'une hauteur d'environ 2m	Il ne se casse pas si on le laisse tomber du plafond au sol, nous avons dû le laisser tomber avec un peu de force pour qu'il se casse.
Dureté (échelle de Mohs)	1 (Talc, friable sous l'ongle)	4-5 (Apatite/Orthose, rayable au couteau)	7 (Quartz, qui raye une vitre)
Aspect	craie	craie	craie
Sonorité	plutôt grave, sonne plein	plus aigu, sonne plus creux	encore plus aigu, sonne plein

Tous ces changements seront confirmés et appuyés par les prochaines analyses.

c. Caractéristiques de la terre avant les traitement thermiques

Tout d'abord, grâce au diagramme de diffraction de rayon X de la terre de porcelaine sans traitement thermique (**Fig 6**), on peut constater la présence de trois phases cristallisées: **en rouge le Quartz**, **en bleu le feldspath**, et **en vert le kaolin**.

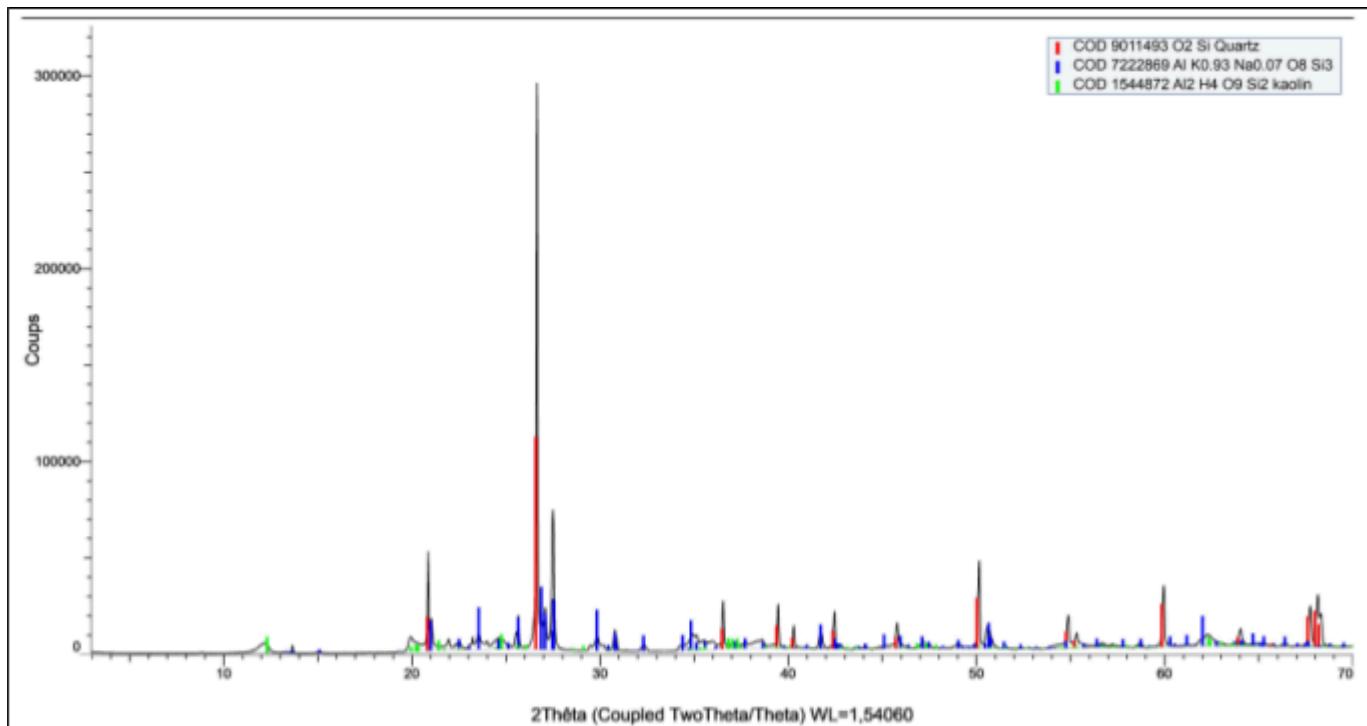


Fig 6: Diagramme DRX de la terre de porcelaine avant traitement thermique

Après avoir déterminé quelles phases étaient présentes dans la terre utilisée pour fabriquer la porcelaine, on peut déterminer les proportions massiques de celle-ci, notamment grâce à la fiche technique du produit fourni par le fournisseur (**Fig 7**).

En tenant compte des phases cristallisées observées dans le diagramme de diffraction de rayons X, nous pouvons dire que cette terre est composée à 66,5% de Quartz, à 21,5% de Al_2O_3 , et à 5,3% de K_2O . On cherche donc à calculer la masse des différentes phases cristallisées contenues dans la terre et pour cela on choisit donc d'utiliser 100 g de terre comme référence. On a alors 5,3 g de K_2O , 21,5 g de Al_2O_3 et 66,5 g de SiO_2 . A partir de ces données et de leur masse molaire on peut maintenant déterminer leur quantité de matière.

Analyse chimique :	
SiO ₂	66.50 %
TiO ₂	0.08 %
Fe ₂ O ₃	0.18 %
Al ₂ O ₃	21.50 %
CaO	0.06 %
MgO	0.18 %
K ₂ O	5.27 %
Na ₂ O	0.029 %
Retrait :	
18%	
Couleur cuit :	
Blanc	
Température de cuisson :	
1250°C	

Fig 7: Fiche technique de la terre de porcelaine utilisée

Tableau des quantités de matières associés à chaque composé:

Composé	K_2O	SiO_2	Al_2O_3
quantité de matière (mol)	$n_0=0,056$	$n_1=1,10$	$n_2=0,21$

Le K_2O peut être considéré comme le réactif limitant, car il est certain que l'intégralité de ce composé sera incorporée dans la phase cristalline du feldspath étant donné qu'il est le seul à contenir du potassium.

Tableau d'avancement de la formation de KAlSi_3O_8 en ayant le feldspath comme réactif limitant:

limitant:

Etat	$\text{K}_2\text{O} + 6 \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{KAlSi}_3\text{O}_8$			
Initial (mol)	n_0	n_1	n_2	0
ξ (mol)	$n_0-\xi$	$n_1-6\xi$	$n_2-\xi$	2ξ
Final (mol)	0	0,764	0,154	0,112

On fait de même avec le kaolin comme réactif limitant en considérant le feldspath en excès:

Tableau d'avancement de la formation de KAlSi_3O_8 en ayant le kaolin comme réactif limitant:

limitant:

Etat	$\text{K}_2\text{O} + 6 \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{KAlSi}_3\text{O}_8$			
Initial (mol)	Excès	n_1	n_2	0
ξ (mol)		$n_1-6\xi$	$n_2-\xi$	2ξ
Final (mol)		0,456	0	0,154

Ainsi, on obtient les quantités de matière des composés de chaque phase cristalline, à partir desquelles on peut déterminer leur masse, et le pourcentage massique. Ceux-ci sont reportés dans le tableau suivant:

Tableau récapitulatif:

Composé	Feldspath	Quartz	Kaolin
Quantité de matière (mol)	0,112	0,456	0,154
Masse (g)	31,17	27,40	39,76
Pourcentage massique	31,7 %	27,9 %	40,4 %

d. Caractéristiques de la terre après les traitement thermiques

À présent que la composition de la terre est élucidée, nous allons examiner son évolution lors des traitements thermiques. Pour ce faire, nous commencerons par identifier les phases cristallines présentes dans la terre chauffée à 1000°C à l'aide du diagramme DRX (**Fig 8**), on observe la présence de deux phases : le Quartz, représenté en rouge, et le Feldspath, en bleu.

Il est à noter que la phase Kaolin, visible dans le diagramme précédent, a disparu.

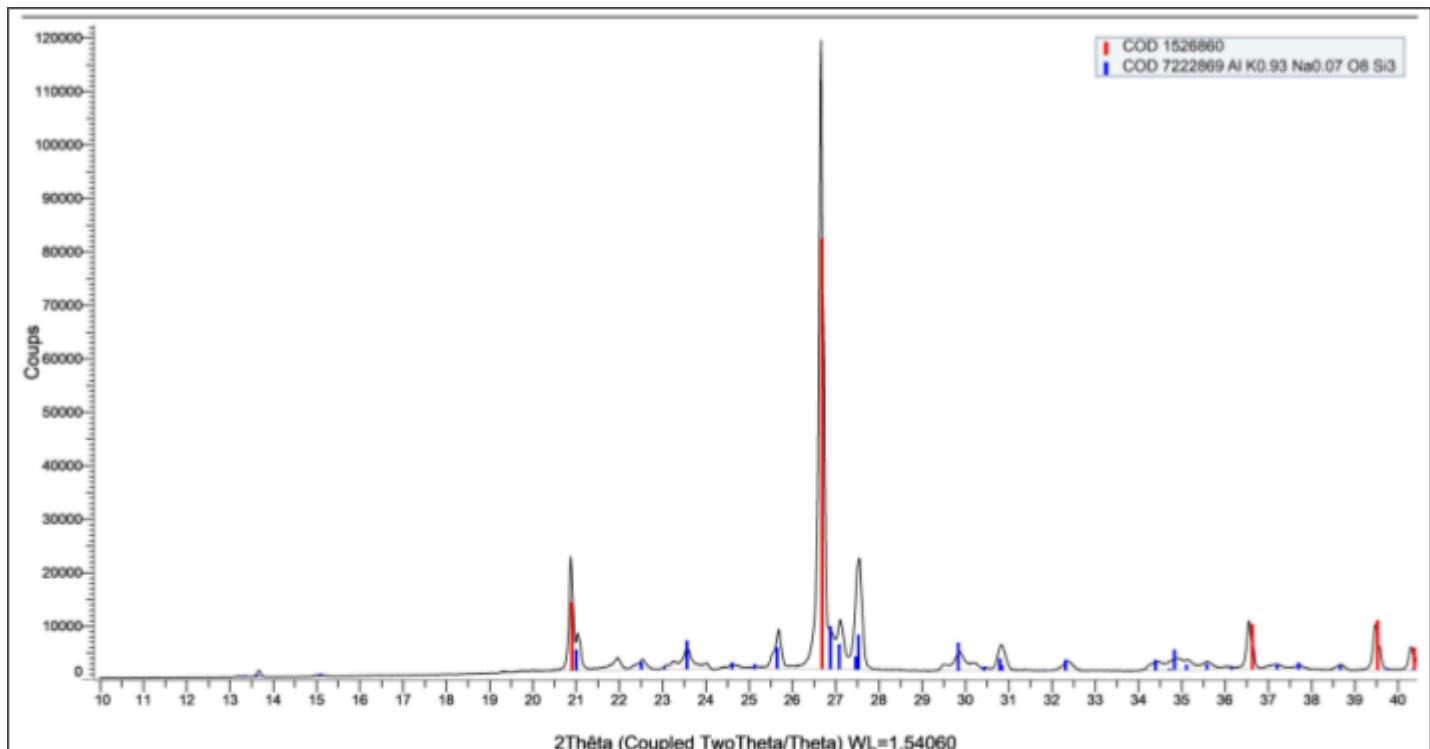


Fig 8: Diagramme DRX de la terre de porcelaine après calcination à 1000°C

On cherche donc à savoir vers quoi la phase cristalline de Kaolin a évolué, et c'est pourquoi on utilise les courbes d'analyse thermique différentielle, ainsi que d'analyse thermogravimétrique d'une Kaolinite naturelle (**Fig 9**).

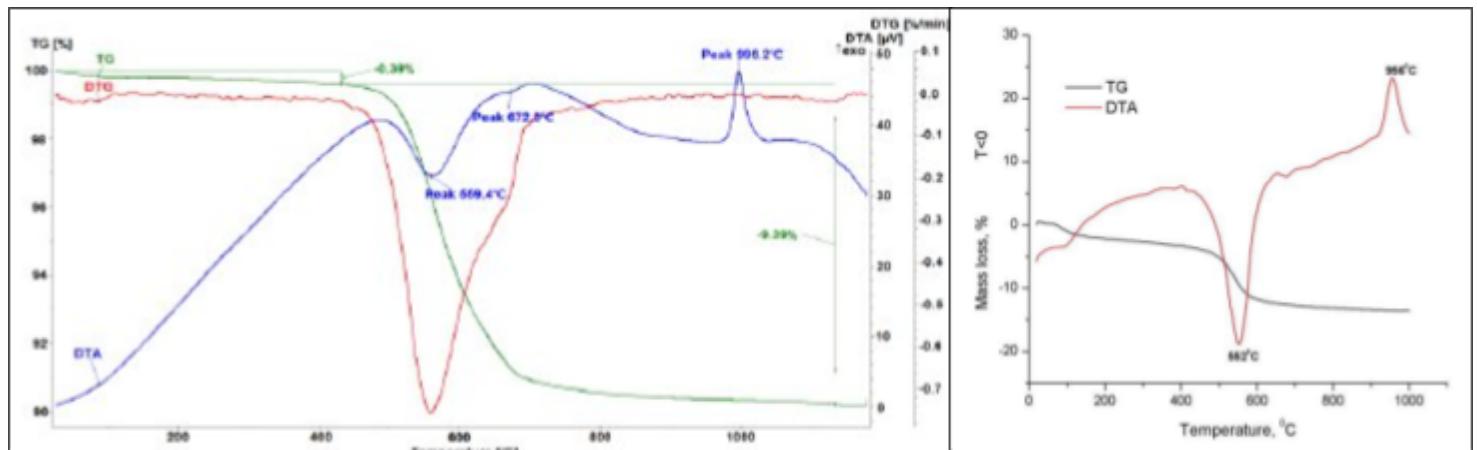
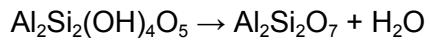


Fig 9: Courbes ATD/ATG d'une kaolinite naturelle

Concernant la courbe d'ATG, on observe un pic marqué autour de 500°C, indiquant une perte de masse. On suppose que, puisque seule la phase Kaolin est concernée, cela correspond à une déshydroxylation de celui-ci, entraînant la formation de métakaolin $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ selon la réaction suivante:



Quant à la courbe ATD, elle présente un pic à 996°C, correspondant à l'apparition d'une phase spinelle mal cristallisée. Celle-ci se forme selon la réaction :



On sait que 0,154 mol de Kaolin sont présentes dans 100g de terre, on peut donc trouver la masse de métakaolin présente dans la terre après calcination, puis comparer la différence de masse entre le kaolin et le métakaolin avec une analyse thermogravimétrique de la terre. On

obtient une masse de 34,19 g de métakaolin, soit une perte en masse de 5,57 g si l'on fait la différence avec la masse de Kaolin avant calcination. Comme cette perte en masse est pour 100g de terre, on peut donc dire que la terre perd 5,57% en masse, or on constate une perte de

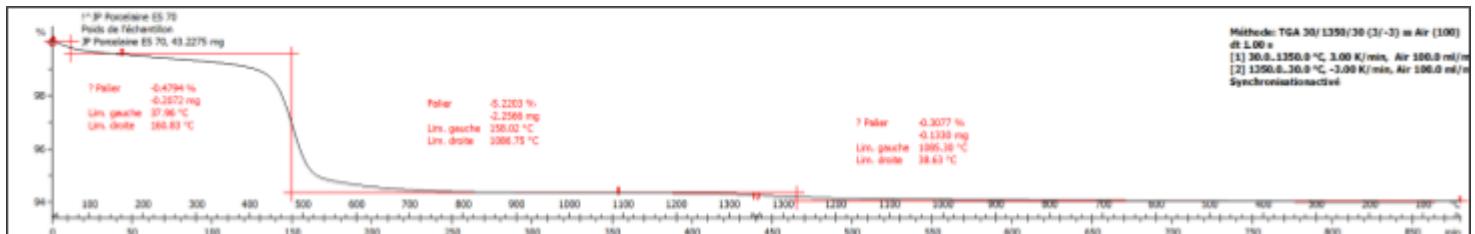


Fig 10: Analyse thermogravimétrique de la terre de porcelaine

5,22% en masse dans l'analyse thermogravimétrique (**Fig 10**).

La valeur calculée est légèrement supérieure à celle obtenue par l'analyse thermogravimétrique, car dans le calcul des masses de composants de la phase cristalline, une partie des autres composants ont été négligés, ce qui signifie que les fractions massiques déterminées sont approximatives, et ainsi supérieures aux valeurs réelles.

La seconde partie étant resté jusqu'à 1280°C pour la calcination, menant à l'obtention de porcelaine, a également été étudiée par diffraction de rayons X (Fig 11):

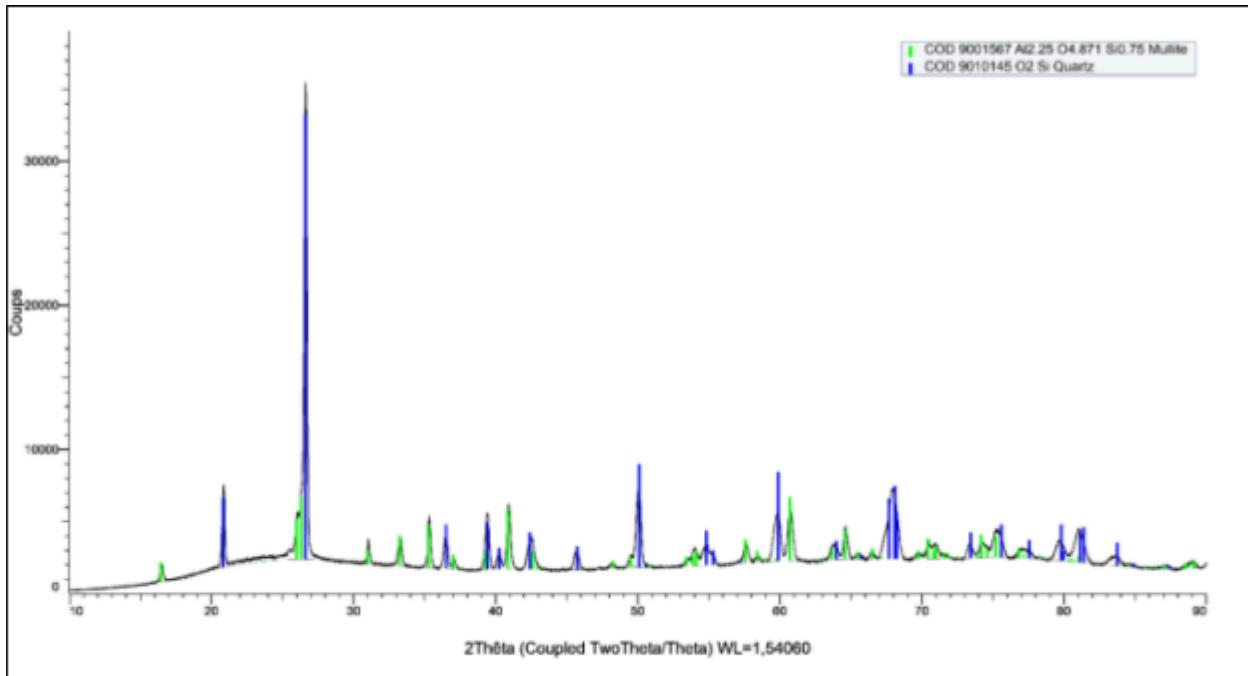


Fig 11: Diagramme DRX de la terre de porcelaine après calcination à 1280°C

D'après ce graphique, on peut constater la présence de deux phases, **en vert la Mullite**, et **en bleu le Quartz**. La phase contenant le feldspath a donc disparu depuis la calcination à 1000°C, et on peut supposer que cette phase a fondu et que le Feldspath a servi en quelque sorte de fondant. Le diagramme de phase présenté (**Fig. 12**) confirme que la présence des phases mullite et quartz est tout à fait attendue. Pour une fraction molaire de 33 % en Al_2O_3 , correspondant à la teneur issue de la décomposition du métakaolin lors de la calcination, et à une température de 1400 °C, le diagramme montre clairement la coexistence de ces deux phases. La vitrification observée, liée au réarrangement des oxydes d'aluminium et de silicium, permet ainsi d'obtenir la structure vitreuse caractéristique de la porcelaine.

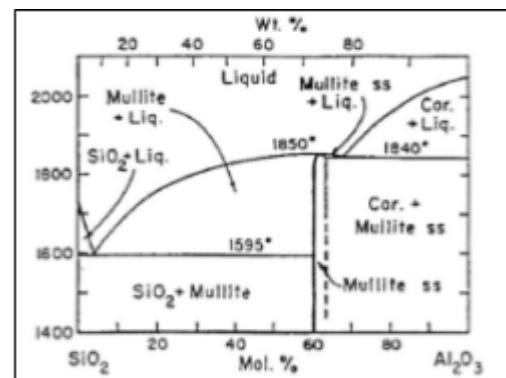


Fig 12: Diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

IV. Conclusion

Ce Travail Pratique nous a permis d'aborder différents aspects de la chimie du solide à travers l'étude de matériaux céramiques et de structures cristallines complexes. Il nous a aussi appris les différentes techniques de caractérisations de solides, les principes qui se cachent derrière ces techniques et surtout comment analyser et interpréter ces résultats.

Dans une première partie, nous avons synthétisé et caractérisé des composés de type $\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$ par voie sol-gel et voie céramique, en faisant varier la valeur de "x".

L'analyse par diffraction des rayons X nous a montré que, selon la température de traitement, pour une valeur de "x" égale à 1, le matériau était majoritairement présent sous forme de phase spinelle NiAl_2O_4 , parfois accompagné de corindon (Al_2O_3) pour les "x" inférieurs à 1, en cohérence avec les prédictions du diagramme de phase $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

La variation du paramètre de maille en fonction de la composition a permis de vérifier l'application de la loi de Vegard, confirmant la formation d'une solution solide homogène.

Dans une seconde partie, nous avons fabriqué nos propres plaquettes de céramique à partir d'argile "industrielle". En suivant leur évolution au cours de différents traitements thermiques (90°C, 1000°C et 1280°C), nous avons pu observer les changements structuraux, la perte de masse associée à la déshydratation, ainsi que la formation progressive de phases cristallines, mises en évidence par diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique.

Ce TP nous a ainsi permis de mieux comprendre la relation entre conditions de synthèse, structure cristalline et propriétés finales des matériaux solides.

IV. Biblio

[1] [The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis](#)

[2] [Définition | Spinelle](#)

[3] [Synthèse et propriétés physicochimiques d'oxydes de structure Spinelle](#)

[4] [La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques](#)

[5] [INGÉNIERIE D'UN CATALYSEUR SPINELLE Ni-Al POUR LE REFORMAGE À LA VAPEUR DU DIESEL](#)

[6] [Échelle de Mohs — Wikipédia](#)