

LC 3 : Oxyde métallique

Element imposé : conductivité, propriétés acide-base

Biblio : BUP 861, Hprépa matériaux, Angenault Marucco, Wulfsberg, Smart & Moore, Shriver, Housecroft, Jolivet

Niveau : L3

Prérequis : - Cristallographie, cristal parfait, cristal réel, structure courante

- Notion d'électronégativité
- Liaison covalente, ionique, ionocovalente
- Magnétisme
- Théorie des bandes
- Diagramme d'Ellingham
- Chimie des solutions : acide-base, oxydoréduction

Introduction

BUP 861p177

Dans la nature : métaux sous forme d'oxyde. Tous se combine à O sauf Au. Tableau périodique.

L'oxygène et les métaux constituent environ 75% de la croûte terrestre.

Oxydes métalliques utilisés pour obtenir les métaux mais aussi pour leurs propriétés physiques et chimiques.

I. Les oxydes métalliques

A. Présentation

Shriver-Atkins p409, BUP861p177, HP mat p109-122, Elementarium, Jolivet

Oxyde métallique : Hprépa matériaux p109

Obtention :

- Dans la nature, croûte terrestre = milieu oxydant HP p122
- Par voie thermique à partir de corps simple ex : Zn, Cd... ou décomposition thermique d'hydroxyde, de carbonate ou de nitrate : $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
 $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- A partir d'autres oxydes : synthèse d'oxydes mixtes : méthode céramique. $\text{SrO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{SrTiO}_3$

B. Structure des oxydes métalliques

BUP 861, Angenault, Smart, Jolivet

La nature de la liaison va fortement influencer la structure.

Nature de la liaison : 2 cas limites : ionique $\Delta\chi$ grand, covalent $\Delta\chi$ petit, Tableau périodique et évolution de χ

- Si liaison plutôt ionique (gauche du tableau périodique) \rightarrow forte coordinence, compacité, géométrie déterminée par le rapport r^+/r^- . Ex MgO, CaO, V₂O₅
- Si liaison plutôt covalente (droite du tableau périodique) \rightarrow faible coordinence, plus faible compacité. Cas du rutile TiO₂ Smart p36, BUP 861, ZnO

Données BUP 861

- Diagramme de Mosser-Pearson (Angenault p. 324 et Shriver p. 51 fig 2.22 et 23) : pour chaque M_aX_b un diagramme cristallographique : $\tilde{n}=f(\Delta)$. Permet de déterminer le caractère ionocovalent ou ionométallique d'une liaison et de le corrélérer à un type structurale

Pas que cristal parfait, présence aussi de défaut : Schottky, Frenkel, non stoechiométrie. BUP 861

II. Propriétés physiques

A. Conduction

BUP 861p177 Wulfsberg 828 Shriver p105

Parler des défauts (ceux sont les défauts qui permettent d'être conducteur sinon oxydes = isolants)

Phénomène de conduction s'explique avec théorie des bandes.

- Isolant + structure de bande ex : CaO (Shriver 625)
- Conducteur, définition + structure de bande. ex TiO, VO (BUP).
- Semi conducteur, définition + structure de bande. ex : FeO, MnO, NiO.

B. Magnétisme

BUP 861 Smart 275 Housecroft 677, Marucco p461

Atomes proches : interactions coopératives.

Csq : Ferromagnétisme, antiferromagnétisme, ferrimagnétisme, ferrimagnétisme : définitions,

Applications : Comparaison FeO et Fe₃O₄ selon leur structures BUP, Housecroft p677, Smart p286

C. Supraconductivité

Squid, Bup 861

Définition + Historique

Effet Meissner

Caractéristique des métaux et alliages, mais découverte en 1987 que les oxydes de métaux mixtes aussi. Exemple Yba₂Cu₃O₇, Tc > 90K. Au dessus de Tc, comportement antiferro.

Application : guide d'onde, support sans frottement

III. Propriétés chimiques

A. Acido-basique

BUP 861, Angenault, Shriver 154, HP 109, Jolivet

- Tableau périodique : gauche basique (Na₂O, CaO), droite acide (CO₂, PbO₂), milieu amphotère (Al₂O₃, ZnO) → interprétation avec la nature de la liaison.

- Influence du degré d'oxydation : Shriver p155, HP p109

Application : Alumine procédé Bayer, espèce amphotère

B. Oxydo-réduction

HP p110, 132

MxOy Oxydant, M réducteur

- Application en métallurgie : Utilisation digramme d'Ellingham

Obtenir le métal à partir de l'oxyde, par voie chimique, électrochimique ou transfert. En général, utilisation de C, CO et H₂ : économique et cinétique. PB : formation d'alliage, utilisation d'Al.

Ex : Aluminothermie HP 134

- Oxydation en chimie organique : Dérivé chromé, oxydation ménagée

C. Catalyse

BUP 861 Shriver p 601,609

- Support de catalyseur : Alumine, zéolithes (Smart & Moore, Perrin p219/225)
- Catalyseur : V₂O₅, oxydant du SO₂ pour synthèse de l'acide sulfurique BUP p.188

Ouverture : perovskite BUP 861 structure + panneau solaire

Non-Stoechiométrie

Exemple de FeO (Wustite) : cf BUP n°658 ; Smart&Moore chap 5.7 ; Marucco p. 324

→ historique cf Marucco p. 293

→ Diagramme de phases T = O/Fe

→ Détermination du rapport O/Fe

→ Loi de Végard

TiO₂ : cf Shriver p. 626

Supraconductivité: Smart&Moore chap 9 ; Shriver p.632-634