

Thème III

Phases condensées

Fiches associées

1	Notions de cristallographie	5
1.1	Généralités	5
1.1.1	Vocabulaire	5
1.1.2	Les structures de base	6
1.1.3	Les sites intersticiels	7
1.2	Diffraction des rayons X	7
1.2.1	Plans réticulaires	7
1.2.2	Rayons X et production	7
1.2.3	Loi de BRAGG et facteur de structure	8
2	Modèle des bandes	9
2.1	Des orbitales moléculaires vers la théorie des bandes	10
2.1.1	Recouvrement des orbitales	10
2.1.2	Les bandes et le remplissage électronique	10
2.2	Conducteurs et isolants	11
2.2.1	Utilisation des bandes pour catégoriser	11
2.2.2	Semi-conducteurs et dopage	11
3	Solides métalliques	13
3.1	Propriétés des solides métalliques	14
3.1.1	Propriétés mécaniques	14
3.1.2	Propriétés optiques	14
3.1.3	Propriétés de conductivité	14
3.1.4	Propriétés chimique	14
3.2	La liaison métallique	14
3.2.1	Rayon métallique	14
3.2.2	Structure électronique des métaux	15
3.3	Les alliages	15
3.3.1	Description	16
3.3.2	Modification des propriétés	16
3.3.3	Vers plus de complexité	16
4	Oxydes (métalliques)	17
4.1	Oxydes métalliques	19
4.1.1	Liaison dans les oxydes	19
4.1.2	Exemples de structures	19
4.2	Structures particulières	20
4.3	Propriétés physiques	20
4.3.1	Conduction électrique	20
4.3.2	Propriétés magnétique	20
4.4	Propriétés chimiques	21
4.5	Défauts et conséquences	21

Quelques notions abordées ou abordables

Dans le cours de T. LE BAHERS, « Chimie du solide », les notions abordées sont les suivantes :

1. Symétrie cristalline
 - (a) Vocabulaire
 - (b) Les structures de base
 - (c) Les sites intersticiels
 - (d) Indices de MILLER et plans réticulaires
2. Diffraction de rayons X
 - (a) Espace réciproque
 - (b) Diffraction (rayons X, par un électron, un atome, puis un cristal)
3. Structure électronique des solides
 - (a) Modèle du gaz d'électrons libres (gaz 1D, 3D, densité d'état)
 - (b) La loi d'OHM
 - (c) Théorie des bandes (BLOCH, modèle des liaisons fortes, PZB, structure de bandes)
 - (d) Propriétés des solides (masse effective, métaux et isolants, conductivité métaux, optique)
 - (e) Quelques mots sur la physique des semi-conducteurs
4. Les défauts
 - (a) Défauts ponctuels (stabilité thermodynamique, notation KRÖGER-VINK, défauts et action de masse)
 - (b) Défauts 1D : dislocations
 - (c) Défauts 2D : ondes de dislocation
 - (d) Solutions solides

Aussi, voici quelques ressources sur :

- Les cristaux liquides : voir les Techniques de l'Ingénieur.
- Les verres : voir les Techniques de l'Ingénieur.

Fiche 1

Notions de cristallographie

Ressources utilisées

- Cours de T. LE BAHERS, prise de notes
- FOSSET, PCSI
- L'indispensable en État solide, BONNARDET

Introduction

Pédagogie Dans toute cette fiche, les notions de cours permettant la description simple d'un cristal sont en général de niveau L1 là où d'autres notions (diffraction de rayons X, indices de MILLER, espace réciproque...) sont plutôt attendues en L3 voire Master. Le cours est repris ici dans l'ordre de celui donné par T. LB. L'introduction et les aspects historiques sont tirés du FOSSET.

À l'état de phase condensée (liquide ou solide), la matière n'occupe pas tout le volume disponible. Pour différencier encore état liquide et solide, on considère la (non-)forme propre de la matière. En effet, à l'état liquide, la matière ne possède pas de forme propre, alors qu'à l'état solide, si. Dans les solides, on distingue alors les solides amorphes (non ordonnés...) et les solides cristallins/cristallisés (ordre important).

Histoire L'étude des cristaux d'eau : les flocons, par KEPLER en 1700, mène à considérer un arrangement régulier de « sphères ». La cristallographie commence véritablement à se constituer avec les travaux de BRAVAIS et son approche mathématique. L'essor de ce domaine doit attendre particulièrement les méthodes d'investigation et donc le XXème siècle avec la diffraction des rayons X.

1.1 Généralités

1.1.1 Vocabulaire

Cristal Il s'agit d'un motif (physique) répété périodiquement.

Motif Il s'agit de la réalité physique qui est répétée périodiquement (atome, molécule).

Réseau Le réseau est l'ensemble (mathématique) des points tels que :

$$\vec{r} = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c} \text{ où } n, m \text{ et } p \text{ sont des entiers relatifs.} \quad (1.1)$$

Maille élémentaire On définit la maille élémentaire comme étant le jeu de vecteurs construisant le volume (ou la surface en 2D) le plus petit permettant de construire le réseau (elle ne contient qu'un nœud).

Maille multiple On parle de maille multiple lorsqu'une maille contient plusieurs nœuds du réseau.

Remarque L'intérêt de telles maille est en générale leur simplicité géométrique.
Des exemples sont donnés p. 649 du FOSSET.

Structure cristalline Il s'agit de l'association d'un motif et d'un réseau.

Exemple Fig. 11.8 du FOSSET.

Exemple Penser par exemple aux solides moléculaires : le motif est la molécule (glucose) et le réseau seulement des points.

Voir http://www.epn-campus.eu/fileadmin/workshops_events/Symposium_Bragg2013/doc/IMBERTY_Arne_Conf28no
p. 15.

Enfin, l'association des différents éléments de symétrie* mène à l'établissement de sept systèmes cristallins fondamentaux (cubique, hexagonal, quadratique, orthorhombique, rhomboédrique, monoclinique et triclinique), pour lesquels les réseaux possibles (Primitif, In, Faces centrées, deux faces Centrée). Cela amène alors à l'ensemble réseaux de BRAVAIS.

Remarque Voir `systemes_cristallins_bonnardet`.

1.1.2 Les structures de base

Cubique face centrée

Exemple Quelques solides métalliques : Al, Cu, Ni, Ir, Pt...

Hexagonal compact

Exemple D'autres solides métalliques : Be, Mg, T, Re, Ru...

Structure NaCl ou structure du sel gemme.

Remarque En général, pour les solides ioniques, commencer par les anions. (exception pour le fluorite).

Les ions chlorure occupent les nœuds d'un réseau cfc ; les ions sodium occupent les sites octaédriques du réseau.

Remarque On peut aussi décrire le cristal comme l'association de deux sous-réseaux cfc.

Exemple Traité dans le FOSSET, p. 693.

Structure CsCl un sel d'halogène qui ne cristallise pas en sel gemme. Les ions chlorure occupent les nœuds d'un réseau cubique, les ions césium les centres.

Remarque On peut aussi décrire le cristal comme l'association de deux sous-réseaux cubique simple.

Exemple Traité dans le FOSSET, p. 692.

Structure ZnS ou structure de la blende. Les anions sulfures occupent les nœuds d'un réseau cfc, là où les ions zinc II occupent la moitié des sites tétraédriques.

Exemple Traité dans le FOSSET, p. 694.

Remarque Ressemblance avec le diamant : si même atome.

Péroskite et spinelles Voir cours Oxydes (métalliques).

Rutile, TiO₂ Voir cours Oxydes (métalliques).

1.1.3 Les sites intersticiels

Démonstrations à savoir faire avec les conditions de tangence...

1.2 Diffraction des rayons X

Histoire Généralités : voir FOSSET, p. 646.

1.2.1 Plans réticulaires

Les nœuds du réseau peuvent être regroupés en plans parallèles nommés plans réticulaires. Pour une famille de plans, l'équation de celui qui passe par l'origine est :

$$hx + ky + lz = 0, \text{ où } h, k \text{ et } l \text{ sont des entiers relatifs.} \quad (1.2)$$

(h, k, l) sont appelés indices de MILLER de la famille de plans considérée. On définit la normale caractérisant cette famille :

$$\vec{N}_{hkl} = h \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} + k \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} + l \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}, \text{ où } V \text{ est le volume de la maille.} \quad (1.3)$$

Remarque On peut introduire les vecteurs de l'espace réciproque \vec{a}^* et ainsi de suite...

On écrit alors que la différence entre deux plans est :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\|\vec{N}_{hkl}\|}, \quad (1.4)$$

ou pour un système cubique ou tétragonal :

$$d_{hkl}^C = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (1.5a)$$

$$d_{hkl}^T = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2}}. \quad (1.5b)$$

1.2.2 Rayons X et production

Les rayons X sont compris entre 0.1 Å et 100 Å. Dans notre cas, seuls des plans d'atomes vont être à l'origine de la diffraction, il faut donc une longueur d'onde de l'ordre de 1 Å.

L'émission d'un tel photon repose sur un principe (en général) de fluorescence X : une source d'électron vient percuter un atome, lui faisant perdre à son tour un électron dans une couche interne (1_s) ; un électron d'une couche plus haute est alors désexcité, avec émission du photon.

Remarque Précisions sur le fonctionnement de l'appareil `diffraction_rayons_X_bonnardet`.

1.2.3 Loi de BRAGG et facteur de structure

Histoire Énoncée en 1915.

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (1.6)$$

Conclusion

Fiche 2

Modèle des bandes

Ressources utilisées

- ATKINS, Chimie Physique, p. 418 (chap. 14, section 10) pour se concentrer sur le contenu de la leçon

Remarque Quelques illustrations, à reproduire, `theorie_bandes_atkins`.
On peut trouver les mêmes dans le HOUSECROFT...

- Voir MARUCCO
- Voir BOTTIN-MALLET
- Cours de M. VÉROT, photocopié en ligne, pour aller plus loin et les questions
- Cours de T. LE BAHERS, photocopié et prise de notes
- (KETTEL, Physique-chimie inorganique, chapitre Introduction à la théorie de l'état solide)
- (SHRIVER, Chimie inorganique, p. 104 (chap. 3))

Remarque Serait-il possible d'utiliser HuLiS pour voir a multiplication des bandes ?

Introduction

Pédagogie Il est bien sûr impossible de traiter cette leçon ou ce titre avec un niveau supérieur au niveau de L3. Ainsi, la plupart des calculs ne sont pas réalisables (relation de dispersion, même pour une chaîne d'hydrogène, densité d'états...).

L'idée est de faire le lien entre la théorie des orbitales moléculaires, connue des étudiant·es, et le principe des bandes, la théorie et leur utilisation.

Serait-il éventuellement possible de refaire, ou du moins reparler, du modèle de SOMMERFELD, pour montrer aux étudiant·es que les niveaux d'énergies deviennent « continus » ?

Les pré-requis, pour une leçon de niveau L3, seraient :

- Théorie des orbitales moléculaires (utilisation des symétries, recouvrement...) [L2/L3]
- Notion de conducteur, isolant (conductivité) [Physique, L2]
- Notion de physique statistique [L3]

La théorie des orbitales moléculaires s'est avérée très utile pour l'étude de molécules, d'abord simples puis allant en complexité, pour comprendre la délocalisation des électrons en leur sein. Aussi, elle a permis, par la théorie du champ de ligand, d'avoir une puissante description des complexes, notamment de métaux de transition.

Pourtant, ce n'est pas la seule force de cette théorie. Vous connaissez l'état solide de la matière, savez le décrire par certaines caractéristiques comme la température de fusion, les propriétés optiques (pour les métaux : un éclat métallique), les propriétés de conduction électrique. On se rappelle en effet qu'un solide métallique voit sa conductivité électrique diminuer avec l'augmentation de la température, là ou un isolant (ou un semi-conducteur, dont vous connaissez au moins le nom !) voit sa conductivité augmenter !

Cette dernière observation pour les solides métalliques avait été imputée à l'augmentation de l'agitation thermique et son effet sur la probabilité de choc des électrons, discutée dans le modèle, qu'on sait faux, de DRÜDE. Aujourd'hui, nous allons nous intéresser à l'apport de la théorie des orbitales moléculaires à une nouvelle théorie : la théorie dite des bandes.

Objectifs Proposer une nouvelle description des solides conducteurs et isolants, et savoir retrouver le lien avec les orbitales moléculaires.

2.1 Des orbitales moléculaires vers la théorie des bandes

Commençons par donner un certain cadre d'étude : nous allons commencer par travailler avec un solide « à une dimension » composé d'un alignement long d'atomes possédant chacun une orbitale s – par exemple des atomes d'hydrogène.

2.1.1 Recouvrement des orbitales

On peut reprendre le diagramme d'orbitales d'abord du dihydrogène, H_2 . On sait bien que les niveaux initialement dégénérés sont séparés lors du recouvrement des orbitales s, par formation d'une orbitale liante et d'une orbitale antiliante.

Si l'on ajoute un atome d'hydrogène, dans l'axe de liaison de ce même H_2 , on peut raisonner comme par les fragments : on obtient alors trois niveaux différents d'énergie : un correspondant à une orbitale totalement antiliante, une à une orbitale non liante, et enfin une orbitale totalement liante.

Le processus est tout à fait généralisable, comme on peut le voir (reproduire diagramme et formation d'une bande de N orbitales du ATKINS, fig. 14.46.)

La multiplication des niveaux (d'énergie très proche!) forme une *bande* de N orbitales moléculaires (pour N atomes). Par ailleurs, la bande garde une largeur finie.

2.1.2 Les bandes et le remplissage électronique

Présentation et description d'une bande

Remarque Justification de la continuité dessinée, par la proximité des niveaux d'énergie dans les métaux par exemple : modèle de SOMMERFELD.

Remarque On peut aussi décider de présenter, très succinctement, le résultat du calcul en utilisant la théorie de HÜCKEL, en représentant les coefficients α et β (d'échange).

On arrive à une *relation de dispersion* pour chaque bande :

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right), \text{ où } k \text{ varie entre } 1 \text{ et } N. \quad (2.1)$$

Le résultat peut être appliqué de même pour d'autres types d'orbitales : par exemple, les orbitales p (ce qui permet d'étendre le résultat à autre chose que le solide H_n !).

Pour chaque bande, la partie basse et la partie haute correspondent respectivement au recouvrement le plus liant et le plus antiliant de la famille d'orbitales considérée. (reproduire le schéma présenté fig. 14.47 du ATKINS.)

Remarque La largeur de la bande est essentiellement contrôlé par le coefficient d'échange, β , qui est caractéristique des orbitales considérées.

Ainsi, pour la famille d'orbitales p, la bande sera plus large que pour la famille d'orbitales s.

Remplissage d'une bande, distribution de FERMI-DIRAC

Comme on le sait dans la théorie des orbitales moléculaires, chaque orbitale peut contenir deux électrons (principe de PAULI). Dans le cadre fixé initialement, chaque atome apporte une orbitale et un électron ; on peut donc effectuer le remplissage électronique de la bande s formée ci-avant, et voir que seule la moitié des orbitales moléculaires sont remplies.

C'est ce qu'on appelle le remplissage des orbitales à 0 K. Le niveau qui correspond l'orbitale haute occupée (HO dans la théorie des orbitales moléculaires) est appelé niveau de FERMI. Le niveau de FERMI est ainsi le dernier niveau occupé par un électron, à 0 K !

En réalité, comme on l'a vu, les niveaux d'énergie sont très rapprochés les uns des autres, il y a donc (au sein d'une bande...) un faible écart entre le niveau de FERMI et le niveau d'orbitales vides au-dessus d'icelui, à un tel point que l'agitation thermique suffit à promouvoir des électrons dans ces orbitales.

On parle alors d'un remplissage des orbitales à température non nulle. La population des orbitales est alors donnée par la distribution de FERMI-DIRAC :

$$P = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.2)$$

Plus la température est élevée, plus la courbe (que l'on montre) est étalée (et donc plus il y a d'orbitales censées être vides à température nulle qui ne le sont pas) : cela a un effet différent sur la conductivité suivant le solide considéré !

2.2 Conducteurs et isolants

Élargissons maintenant le cadre de l'étude, pour étendre la description à celle des isolants par exemple.

On suppose toujours avoir des atomes amenant une orbitale chacun, mais ils peuvent posséder un ou deux électrons. (soit tous un, soit tous deux).

2.2.1 Utilisation des bandes pour catégoriser

On pourra qualifier les bandes, en fonction du remplissage électronique à 0 K, de :

bande de valence c'est la dernière bande partiellement ou totalement remplie ;

bande de conduction c'est la première bande totalement vide.

Enfin, si le niveau de FERMI se situe au sein d'une bande, on parle d'un matériau conducteur* ; s'il se situe entre deux bandes, on parle d'un matériau isolant (ou semi-conducteur).

Remarque C'est d'ailleurs l'une des définition de métal : matériau dont le niveau de FERMI se situe au milieu d'une bande de valence.

Solide conducteur Dans le cas où l'on a un électron, c'est le cas précédent, la bande est partiellement remplie : on a un conducteur métallique (possibilité de promotion d'un électron au sein de la bande). Alors, si la température augmente, on commence déjà à peupler le reste de la bande avant de pouvoir observer de la conduction électrique ! La conductivité diminue...

Solide isolant Dans le cas où l'on a deux électrons, la bande est totalement remplie. On dit qu'on a un isolant, puisque la promotion d'un électron ne peut pas se faire au sein de la bande ! Dans ce dernier cas, si l'on reprend le raisonnement précédent, en augmentant la température, on promeut des électrons vers une autre bande ! Ils peuvent alors conduire de l'électricité : la conductivité est faible, mais elle augmente... (reproduire et montrer la fig. 14.50)

2.2.2 Semi-conducteurs et dopage

Définition, gap... Reproduire et montrer la fig. 14.51 du ATKINS.

Conclusion

Reprendre les définitions et interprétations de métal/isolant ; point sur les semi-conducteurs. On pourra voir en M1 comment caractériser par le calcul et expérimentalement ces bandes !

Remarque Penser à trouver des exemples à donner pour chaque type de solide!

Fiche 3

Solides métalliques

Ressources utilisées

- Plan et leçon de L. BRIDOU, correction par L. GUILLEMENEY

Remarque Plan présenté :

1. Propriétés des solides métalliques
 - (a) Description des propriétés
 - (b) Modèle du gaz d'électrons
2. Les alliages
 - (a) Cristallographie des alliages
 - (b) Modification des propriétés

La correction suggère qu'un plan complémentaire existe, opposant liaison métallique dans les corps simples solides et liaisons métalliques dans les corps composés binaires solides.

- Université Lemans, <http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/cubicfc.html>
- MARUCCO, Chimie du solide
- Cours de T. LE BAHERS, prise de notes
- FOSSET, PCSI
- L'indispensable en État solide, BONNARDET
- PERRIN, Chimie industrielle
- SHRIVER, Chimie inorganique, p. 289
- Penser à voir le cours de M. VÉROT

Introduction

Sur les 94 éléments naturels, environ 70 sont des métaux et quasiment la totalité se trouvent à l'état de solides cristallins à 298 K – exception faite du mercure Hg et du gallium Ga et césium Ce qui fondent à 303 K et 302 K.

Pédagogie Éléments imposés possibles : les alliages ; Leçon qui se place à un niveau de L2, avec les pré-requis :

- Conductivité thermique diélectrique [Secondaire]
- Mécanique quantique (équation de SCHRÖDINGER, électron dans un puit de potentiel infini, propriété ondulatoire des électrons) [L2]
- Cristallographie (maille élémentaire, compacité, structure cfc, sites intersticiels) [L1]
- Empilement de sphères dures et compacités [L1]
- Module d'YOUNG [L1]
- Oxydoréduction [L1]
- Diagramme binaire [L2]

Un métal est un corps dont la conductivité décroît lorsque la température augmente.

Remarque On trouvera dans le MARUCCO une classification simple des solides que l'on va éclairer aujourd'hui : métal, isolant et semi-conducteur. (p. 136.)

Remarque On trouvera d'autres définitions des métaux, par exemple dans le MARUCCO Chap. 3, en fonction de leurs propriétés : les métaux sont des éléments qui dans les CNTP, sont conducteurs électrique et thermique, malléables, ductiles, « brillant »...

Les métaux sont cependant rarement présents dans la nature dans leur état de corps pur métallique ; en effet, ils faut au préalable extraire l'oxyde métallique correspondant. Cf. SHRIVER, Chimie inorganique, p. 291, pour l'état naturel et l'extraction des métaux.

3.1 Propriétés des solides métalliques

Parmi les propriétés des métaux, on pourra citer les suivantes.

3.1.1 Propriétés mécaniques

Malléabilité aptitude à se déformer sans rupture

Ductilité aptitude à être mis en forme (sous forme de fil)

Tenacité aptitude à ne pas se déformer sous action mécanique

3.1.2 Propriétés optiques

Brillance, éclat métallique

3.1.3 Propriétés de conductivité

Conductivité électrique

Conductivité thermique

3.1.4 Propriétés chimique

Potentiel standard capacité à réduire une autre espèce ou à s'oxyder

3.2 La liaison métallique

La liaison métallique fait partie des interactions permettant de classer les solides (interactions métallique, ionique, covalente, de VAN DER WAALS ou liaison hydrogène.)

Remarque On pourra éventuellement renvoyer à la compétition stabilisation/déstabilisation menant au potentiel de type LENNARD-JONES pour justifier l'origine de la cohésion des solides, voir FOSSET, PCSI, p. 652.

3.2.1 Rayon métallique

Illustrations dans le MARUCCO dès la p. 3.

Le rayon métallique est défini comme étant la moitié de la distance entre les centres de deux atomes plus proches voisins, obtenue à partir des paramètres de la maille, déterminés par diffraction des rayons X.

On notera que dans le cas des métaux alcalins, le rayon métallique est très grand et correspond à des liaisons faibles, donc une énergie de cohésion faible (1 eV par atome) alors que dans le cas d'éléments de transition (comme le fer), le rayon métallique est bien plus faible et correspond à une énergie de cohésion plus importante (de l'ordre de 4 eV).

Remarque Certaines propriétés peuvent être discutées directement avec la première idée du modèle de SOMMERFELD : le libre déplacement des électrons dans un métal. Si ces derniers sont libres de se déplacer dans un solide métallique, ils le sont dans le vide laissé entre le rayon métallique et le rayon atomique (la mer d'électron de FERMI...). Ainsi, c'est dans les métaux alcalins que le volume disponible aux électrons sera le plus important.

D'un point de vue très descriptif, si l'on s'arrête au modèle initial, voir le FOSSET, PCSI, p. 655. La cohésion du solide métallique est assurée par des liaisons fortes sans orientation privilégiée et non localisée ; les électrons sont partagés entre tous les atomes de la structure. La liaison métallique y est décrite comme une liaison « communautaire » et le métal considéré comme une molécule gigantesque et unique. On retient alors que l'énergie moyenne de cette « liaison » est du même ordre de grandeur que l'énergie d'une liaison covalente (entre 100 kJ mol^{-1} pour les métaux alcalins et 800 kJ mol^{-1} pour les métaux du bloc d.) Cela permet de décrire dans un premier temps les propriétés des métaux de manière qualitative.

3.2.2 Structure électronique des métaux

Pour décrire les propriétés du métal, il faut comprendre que les électrons dans celui-ci sont libres de s'y déplacer.

Histoire C'est l'idée développée d'abord par SOMMERFELD en 1923, l'image étant de considérer un gaz d'électrons libre, ou une mer d'électrons, libres de se déplacer autour des noyaux métalliques (cations) sans interaction avec eux.

Le modèle de SOMMERFELD doit être complété avec une hypothèse d'interaction entre les électrons et les noyaux métalliques, que l'on peut modéliser par un puits de potentiel.

Pour simplifier, on peut développer les calculs sur un modèle monodimensionnel en considérant une chaîne de $N + 1$ atomes métalliques distants de a , formant alors une chaîne de longueur $L = Na$. Les calculs sont développés dans le MARUCCO et pour les conditions aux limites périodiques (BORN-VON KARMAN), on obtient les résultats suivants pour l'étude d'un électron dans le gaz d'électrons libres :

$$\phi_n = A \sin(kx) \quad (3.1a)$$

$$k_n = n \frac{2\pi}{L} \quad (3.1b)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} n^2 k_n^2 \quad (3.1c)$$

Le plus important à noter dans ces résultats, c'est que les niveaux d'énergies occupées ou occupables par les électrons sont très proches les uns des autres.

Exemple Pour un cristal « linéaire » de 3 cm, on trouve ainsi des écarts de l'ordre de 10^{-15} eV , ce qui est faible.

Ainsi, on dit que les niveaux d'énergie forment un *continuum* ou une *bande d'énergie*.

Cela permet d'aller vers la description en termes de bandes d'énergie (niveau L2/L3) sans forcément aller jusqu'aux calculs autour de la structure de bande et des relations de dispersion (lien entre énergie et vecteur d'onde, tend vers un niveau M1).

3.3 Les alliages

Un alliage est un composé à caractère métallique résultant de l'incorporation à un métal d'un ou plusieurs éléments simples, métalliques ou non, en vue d'améliorer certaines propriétés initiales du métal.

Dans cette fiche, seuls sont considérés les alliages résultant, au niveau microscopique, d'une solution solide (système homogène) (de substitution ou d'insertion...), c'est-à-dire de la dissolution de l'espèce minoritaire (métal ou non métal) dans le métal initial jouant le rôle de solvant.

Remarque Une solution solide (de substitution!) n'est possible que si les éléments considérés ont :

- le même réseau cristallin;
- des tailles voisines;
- des électronégativités peu différentes.

Par exemple, BONNARDET, fer γ forme une solution solide avec le nickel; fer α ne forme pas de solution solide avec le nickel.

3.3.1 Description

Très bien décrit dans le FOSSET, PCSI. On ne s'attache pas ici à décrire les alliages d'un point de vue microscopique (cours de première année sur la cristallographie) mais à comprendre les conséquences sur les propriétés des métaux initiaux.

On peut cependant utiliser la description thermodynamique des mélanges binaires!

Exemple Diagramme binaire Fer-Carbone pour l'étude des différentes solutions solides (d'insertion) autour du fer : voir Sujet C de M. VÉROT, *agregationchimie*.

On pourra aussi s'intéresser au diagramme décrit par PERRIN dans *Chimie industrielle*, p. 431.

3.3.2 Modification des propriétés

Exemple Utilisation d'acier, un alliage Fer-Carbone!

Les aciers (et les fontes) sont des alliages d'insertion de carbone dans la structure CFC du fer (moins de 2% en masse pour les aciers, sinon on parle de fonte).

Le fer n'est pas assez dur pour résister à l'usinage ou à des utilisations industrielles; on modifie donc ses propriétés à l'aide d'alliages à partir de fer et d'autres composés.

Remarque Voir BONNARDET pour les propriétés mécaniques des différents aciers et fontes.

3.3.3 Vers plus de complexité

Il existe enfin des alliages à plus de composés, comme des alliages fer-carbone-métal (on parle d'aciers alliés); ce sont en général des alliages à la fois de substitution et d'insertion.

Exemple Fe-C-Mn, Fe-C-Ni... ou encore plus complexe, acier avec nickel et chrome pour la formation d'aciers inoxydables.

Conclusion

L'étude des solides métalliques est, d'un point de vue microscopique cristallographique, facile à décrire. Pourtant, les propriétés des solides métalliques demandent plus de finesse dans la description, avec la description de ce qu'est la liaison métallique (délocalisation sur tout le métal) et des énergies associées (continuum d'énergie) qui amène à l'étude des solides métalliques (mais pas seulement!) par la théorie des bandes.

On l'étudiera plus en détails dans une autre leçon/fiche, mais on peut d'ores et déjà se donner une description simplifiée de ce qu'est une bande avec ce qu'on a vu en première partie, et classer les solides en métaux, isolants et semi-conducteurs à partir de la définition du niveau de FERMI et de son placement dans les bandes.

Remarque Pour les questions ou si on en parle avant, le niveau de FERMI est défini comme le dernier niveau énergétique occupé par les électrons à 0 K.

Fiche 4

Oxydes (métalliques)

Ressources utilisées

- *Les défauts dans les cristaux*, FLEURY ou Les défauts ponctuels dans les cristaux.
- BUP de LE MARÉCHAL ou ici
- MARUCCO
- DURUPHY, Chimie des matériaux inorganiques, vert
- Plan de S. LEGRAND et correction de C. CHIZALLET

Remarque Par rapport au plan de S. LEGRAND : il est important de voir que l'origine de la conduction ne vient pas des défauts dans les cristaux! On peut parler d'oxydes métalliques et de conduction sans aborder les défauts dans les cristaux.

- SHRIVER, Chimie inorganique, p. 289, p. 625
- ANGENAULT, Symétrie et structure : cristallographie du solide (diagrammes de M.&P.)
- Penser à regarder le cours de M. VÉROT
- SMART & MOORE

Introduction

Remarque Éléments imposés possibles : conductivité ; défaut de [...]; formalisme de KRÖGER-VINK.

Pédagogie Approche des oxydes métalliques par la cristallographie ; une autre approche serait celle des oxydes en solutions aqueuses, avec leur formation, domaine de stabilité *etc.*
Cours qui suivrait un cours de (rappels de) cristallographie donc, mais aussi un cours de thermochimie ou thermodynamique (utilisation des notions d'entropie et du modèle statistique...).

Cours qu'on pourra placer en L3 pour être plus confortable notamment sur l'utilisation de la thermochimie mais surtout du modèle des bandes On pourra ainsi revenir sur le modèle des bandes pour classer et expliquer les propriétés des différents composés présentés.

On choisirait de partir du principe que les élèves connaissent les cristaux idéaux et réels avec les défauts ; on reviendra donc sur la présentation des structures mais en supposant leur description acquise pour pouvoir discuter plus directement des propriétés qui en découlent.

Un métal est un élément dont la conductivité électrique décroît avec la température.

Remarque La définition d'un métal peut également inclure d'autres propriétés physiques, comme des propriétés thermiques, mécaniques ou optique (éclat métallique).

La plupart des métaux, à l'état naturel sont sous forme d'oxydes métalliques ; il est donc intéressant de s'intéresser bien sûr à leur traitement et extraction pour obtenir le métal, mais aussi à leurs propriétés propres, sans traitement. C'est ces dernières propriétés qui nous intéressent aujourd'hui.

Remarque On pourra éventuellement dire quelques mots sur les traitements ; données industrielles ou non... cf. SHRIVER p. 289 pour les oxydes et minerais naturels.

Nous définissons ici un oxyde métallique comme un composé constitué d'un oxyde anion et d'un métal cation.

Remarque Une autre manière de définir un oxyde métallique est de le définir comme un oxyde dont la conductivité électrique décroît avec la température, de façon analogue à un métal.

Objectifs L'objectif de la leçon est de montrer en quoi les propriétés de la liaison chimique au sein de l'oxyde (donc la place de celui-ci dans la CPE) impactent la structure et en conséquences les propriétés physico-chimiques du composé.

Notions à connaître sans avoir à les présenter

Cristal réel et défauts

On utilise le formalisme de KRÖGER-VINK :

$$X_a^b, \quad (4.1)$$

où X est le type d'imperfection ; a le site occupé ; b (* si site neutre, ° si oxydation et ' si réduction.)

Défaut de SCHOTTKY présence de lacunes cationiques et anioniques

Défaut de FRENKEL présence simultanée d'une lacune et de cette espèce en position interstitielle

Justification thermodynamique des défauts

On considère un cristal stœchiométrique possédant N sites anioniques et N sites cationiques avec n défauts anioniques et n défauts cationiques. Le nombre de microétats est :

$$\Omega = (C_n^N)^2 = \left(\frac{N!}{(N-n)!n!} \right)^2 \quad (4.2)$$

et la variation d'entropie est alors :

$$\Delta S = k \ln \Omega = 2k \ln \left(\frac{N!}{(N-n)!n!} \right) \quad (4.3)$$

ce qui donne avec la formule de STIRLING :

$$\Delta S = 2k[N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]. \quad (4.4)$$

On va ensuite calculer l'enthalpie correspondante pour arriver enfin à l'enthalpie libre. On introduit pour cela $\Delta_f H^\circ$ l'enthalpie de formation standard d'une mole de défaut :

$$\Delta H = \frac{n}{N_A} \Delta_f H^\circ, \quad (4.5)$$

et on arrive alors enfin à

$$\Delta G = \frac{n}{N_A} \Delta_f H^\circ - T2k[N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]. \quad (4.6)$$

En traçant cette énergie libre en fonction du nombre de défauts, on voit qu'il existe un minimum d'énergie...

Le calcul donne :

$$n = N \exp -\frac{\Delta_f H^\circ}{2RT}, \quad (4.7)$$

montrant que le nombre de défaut dans le cristal réel augmente avec la température... On pourra projeter les courbes tracées dans le DURUPHTY, p. 80, et comparer deux températures.

Remarque Attention à la rigueur des définitions et l'homogénéité des écritures!

Structure de bande

Très « belle » approche dans le KETTEL, Physique-chimie inorganique, p. 417, mais penser à simplement voir la fiche Modèle des bandes.

4.1 Oxydes métalliques

4.1.1 Liaison dans les oxydes

Oxydes et métaux... On se rappelle que dans les métaux et les solides métalliques, la liaison métallique est décrite comme une liaison « communautaire », délocalisée sur l'ensemble du solide et peut être décrite soit par le modèle du gaz d'électrons libres soit par le modèle de la liaison forte.

Le modèle de la liaison forte, qui est celui qui aboutit à l'obtention d'une structure de bande pour les solides, est décrite sans différence d'électronégativité (ou alors faible, dans les alliages).

Dans les oxydes, la forte électro-négativité de O va forcément changer la nature de la liaison et donc modifier la structure du solide.

Remarque Différences entre oxydes conducteurs, ou métalliques, et métaux, MARUCCO, p. 448.

Coordinance dans les oxydes En effet, plus l'ionicité de la liaison sera grande, plus on aura un comportement anion/cation et donc une coordinance élevée. Au contraire, dans le cas d'une ionicité faible, la coordinance le sera elle aussi.

Cartes de structure Pour introduire les dépendances de la liaison par rapport à la différence d'électronégativité ou le position dans la CPE, on pourra présenter l'outil des diagrammes de MOOSER et PEARSON. (Lien avec la coordinance).

Exemple Apparemment disponibles dans le ANGENAULT, aussi disponible dans le SHRIVER, p. 51, diagrammes de MX et MX₂, `carte_structure_shriver`.

Un point sur la carte est défini par la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre l'anion et le cation et le nombre quantique principal moyen n . La position du point sur la carte indique la coordinance prévue pour ce couple de propriétés.

Remarque On peut lier coordinance et caractère ionique/covalent ?

4.1.2 Exemples de structures

Structure d'oxydes du bloc s ?

Exemple CaO, structure de type NaCl.

Structure d'oxydes du bloc p ?

Exemple Le corindon, structure α -Al₂O₃, plus covalents que les précédents, coordinance moindre par rapport à NaCl.

Structure d'oxyde du bloc d

Monoxydes de métaux du bloc p Cf. SHRIVER p. 625

Exemple TiO_2 , représentation « orbitale » dans le SHRIVER, aussi dans le KETTEL, p. 426.
On présenterait de même MgO .

On trouvera aussi les bandes d'énergies dans le SMART& MOORE, p. 144!

Plus grandes variations de D.O.

Remarque On trouvera dans la littérature les nombreuses autres appellations de la structure NaCl , dont, par exemple, *la halite* ou *le sel gemme*.

Exemple Les propriétés de conduction des oxydes (quasi-)stœchiométrique sont données p. 625 de SHRIVER pour la quatrième période.

4.2 Structures particulières

Les pérovskites ABO_3 , A pouvant être absent. A est le plus gros cation, souvent alcalin/alcalino-terreux ; B est le plus petit cation, souvent métal de transition.

Exemple CaTiO_3 ou WO_3 .

Les spinelles AB_2O_4 A est le plus gros cation, souvent alcalin/alcalino-terreux ; B est le plus petit cation, souvent métal de transition.

Exemple MgAl_2O_4 ou Fe_3O_4 .

4.3 Propriétés physiques

On fait le lien dans cette partie entre la structure des composés qu'on a énoncé et leurs propriétés physiques, en particulier celle de conduction.

4.3.1 Conduction électrique

Oxydes stœchiométriques On compare TiO_2 , conducteur, et MgO , isolant. On parle succinctement de plusieurs choses : la présence des orbitales d pour Ti qui donne lieu à une interaction directe métal-métal par leur recouvrement ; et d'autre part, on peut parler des recouvrements de bande ! Faire le lien entre l'ionicité et la largeur d'une bande.

Remarque Ce serait donc à mettre en pré-requis.

4.3.2 Propriétés magnétique

Voir le SHRIVER, p. 630 : *Magnétisme coopératif*.

4.4 Propriétés chimiques

4.5 Défauts et conséquences

Les défauts dans les oxydes métalliques permettent d'expliquer certaines de leur propriétés de conduction, bien que des oxydes métalliques sans défauts puissent être conducteurs.

Réflexions sur les plans

Leçon de niveau L3

1. Description des oxydes métalliques

- (a) Liaison dans les oxydes
- (b) Structure des oxydes
- (c) Défauts dans les oxydes

2. Propriétés des oxydes métalliques

- (a) Conduction (« intrinsèque »)
- (b) Conséquences des défauts

Autre plan, (quasi-)même contenu

1. Oxydes métalliques : structures et propriétés

- (a) Liaison et structure dans les oxydes
- (b) Propriétés des oxydes métalliques

2. Défauts dans les oxydes métalliques

- (a) Description
- (b) (Justification thermodynamique)
- (c) Conséquences sur les propriétés

Après réflexion en tutorat avec V. KRAKOVIACK, pour inclure des notions de bandes :

1. Oxydes idéaux : diagrammes de bande, notion d'isolant, conducteur/semi-conducteur.
2. Expliquer la semi-conduction : introduire les défauts, montrer l'action dopante (sur les diagrammes de bande).

Notes prises en tutorat avec M. VÉROT

Éléments imposés possibles sur les oxydes

— non stœchiométrie de FeO (Wursitze);

Il y a toutes les possibilités pour FeO.

Voir ce qui est fait dans le BUP n. 658 Les défauts ponctuels dans les cristaux.

Voir SMART & MOORE p. 175 et alentours.

Penser à l'utilisation de la masse volumique comme outils d'étude de la non stœchiométrie.

— dioxyde de titane TiO₂ ;

Diagramme d'orbitales à rapprocher du diagramme d'orbitales pour les complexes ; SHRIVER p. 626 et SMART & MOORE fig. 4.13 (comparaison TiO₂ et TiS₂).

— propriétés acido-basiques (voir JOLIVET et BUP LE MARÉCHAL.)

Conclusion