

Modèles et défauts

Cas des propriétés chimiques et physiques d'oxydes métalliques

par **Jean-François LE MARÉCHAL**

UMR ICAR groupe COAST - Université Lyon 2

jflm@ens-lyon.fr

RÉSUMÉ

L'article justifie l'importance des oxydes métalliques et rappelle les principaux modèles servant à décrire leurs propriétés physiques et chimiques. Il apparaît que les propriétés les plus utiles, semi-conduction, piézoélectricité, supraconduction, utilisation en catalyse, etc. résultent en fait de défauts, c'est-à-dire d'écart aux modèles usuels. Cette relation entre les défauts et les propriétés est décrite.

1. INTRODUCTION

L'enseignement des modèles tient une place de première importance en chimie quel que soient le niveau d'étude. Le gaz parfait, le cristal parfait, etc. sont enseignés sous toutes les coutures. L'enseignement s'arrête souvent au stade conceptuel du modèle alors que la réalité qui, dans le cas des oxydes, met en jeu les pistes magnétiques des billets de métro ou des cartes de crédit, l'électronique et les semi-conducteurs, les briquets piézoélectriques, la catalyse, etc. ne s'explique que parce que les structures physico-chimiques impliquées s'écartent passablement des modèles enseignés. Ces écarts, péjorativement appelés défauts, peuvent être décrits à partir des modèles « parfaits » ; la relation entre le défaut et l'intérêt de la propriété physique ou chimique de la structure s'explique alors. C'est ce que se propose de montrer cet article dans le cas des oxydes métalliques en passant en revue l'importance des oxydes métalliques dans la croûte terrestre, quelques propriétés « parfaites » des oxydes et un certains nombres de défauts avec leur propriétés intéressantes associées. Il s'agit donc d'une revue des propriétés des oxydes sous un angle nouveau qui devrait pouvoir nourrir la préparation de cours de différents niveaux, préparations de leçon de concours, CAPES ou agrégation.

Dans tout cet article, il est fait référence à des livres dont la page pertinente pour le propos tenu ici est donnée à la suite de l'appel de la référence.

2. IMPORTANCE ET INTÉRÊT DES OXYDES MÉTALLIQUES

Les oxydes métalliques constituent une famille chimique de première importance en

chimie inorganique tant par la quantité de composés qu'elle contient que par l'abondance de ces composés dans la nature. Près de 80 % des éléments chimiques sont en effet des métaux et tous, sauf l'or, se combinent de façons variées à l'oxygène. L'oxygène et les métaux, réunis, constituent près de 75 % de la masse de la croûte terrestre (cf. tableau 1). S'il n'y avait pas le silicium, la croûte terrestre serait presque exclusivement constituée d'oxydes métalliques (cf. figure 1).

Non métaux	Pourcentage	Métaux	Pourcentage
Si	27,7	Al	8,1
O ₂	46,6	Fe	5,0
		Ca	3,6
		Na	2,8
		K	2,6
		Mg	2,1
Autres non métaux dont C, H, N, P...	< 1	Autres métaux	< 1

Tableau 1 : Répartition en masse des principaux éléments chimiques de la croûte terrestre.

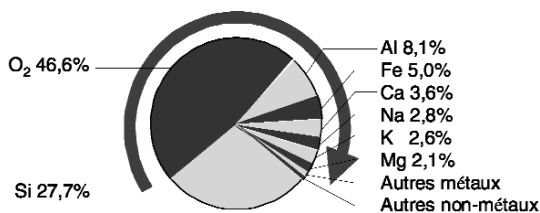


Figure 1 : Représentation de l'importance de l'élément chimique O et des métaux dans la croûte terrestre.

3. DESCRIPTION DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES « PARFAITES » DES OXYDES MÉTALLIQUES

Afin de comprendre les propriétés physiques et chimiques des oxydes, il faut être capable de les décrire du point de vue structural mais aussi, de comprendre en quoi leur mode de préparation peut influencer leur(s) structure(s).

3.1. Une chimie oxydo-réductrice

Le terme « d'oxyde » réfère à la notion d'oxydoréduction. Les oxydes présents dans la nature doivent être réduits pour obtenir le métal, et ce dernier est irrémédiablement rendu à sa nature oxydée avec le temps. Comprendre cet aller et retour implique la connaissance de la chimie de l'oxyde et celle de sa formation. Cette chimie est décrite dans le cadre implicite d'un modèle qui est celui de la stœchiométrie. On verra plus loin comment il est remis en question.

3.1.1. Réduction des oxydes métalliques

Les métaux s'obtiennent industriellement par voie thermique ou par voie électrochimique. Si la voie thermique fait souvent intervenir l'oxyde métallique, la voie électrochimique n'implique l'oxyde que dans le cas de l'aluminium ; le sodium et le magnésium sont en effet préparés à partir du chlorure et le manganèse à partir du sulfate. La raison en est que la stabilité des oxydes les rend peu aptes à se retrouver en phase liquide, état indispensable au traitement électrochimique ; la température de fusion des oxydes est des plus élevée.

La réduction thermique des oxydes est une chimie industrielle lourde, par exemple dans le cas des oxydes de fer. Le modèle qui décrit cette chimie est la thermodynamique chimique. Le diagramme d'Ellingham représentant l'enthalpie libre de référence $\Delta_r G^\circ$ de la réaction d'oxydation du métal par mole de dioxygène en fonction de la température fournit des informations aussi précieuses que le domaine de température qui permet de réaliser la réaction.

3.1.2. Formation d'oxydes métalliques à partir du métal

La croûte terrestre est un des rares endroits oxydants de l'univers. Ce dernier, constitué à 90 % d'hydrogène, est éminemment réducteur. L'oxydation des métaux a lieu spontanément sur Terre et est parfois provoquée artificiellement, par exemple dans le cas de l'anodisation de l'aluminium. L'oxyde formé, plus dur que le métal, le protège mécaniquement et sert, le cas échéant, de matrice à un colorant. L'oxydation est également provoquée dans le découpage des tôles. À cette température élevée, la réaction entre le fer et le dioxygène est suffisamment exothermique pour s'auto-entretenir et produire l'oxyde magnétique Fe_3O_4 .

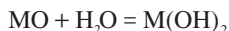
3.2. Une chimie acido-basique

Le maintien de l'élément chimique métallique au même degré d'oxydation au sein d'un oxyde conduit à une variété de comportements chimiques, la plupart de nature acido-basique. La mise en solution d'un oxyde métallique ou sa formation à partir d'une solution aqueuse en sont autant d'exemples puisqu'ils ne mettent en œuvre que des transferts de protons.

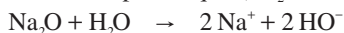
3.2.1. Acido-basité des oxydes métalliques binaires

Les composés binaires sont constitués de deux éléments chimiques. Dans le cas des oxydes métalliques, l'un est donc le métal et l'autre l'oxygène. Cette limitation exclut de cette partie de la présentation des composés qui seront considérés plus loin comme les perovskites (ex. CaTiO_3) ou les spinelles (ex. MgAl_2O_4).

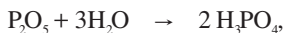
Il est satisfaisant de considérer un oxyde comme l'anhydride d'un hydroxyde, ce que représente l'équation :



Les oxydes possèdent des propriétés acide et / ou basique. Les oxydes des éléments de la partie gauche de la classification périodique (Na_2O , CaO , etc.) sont basiques :



alors que ceux de la partie droite (CO_2 , P_2O_5 , etc.) sont acides.



Au centre de la classification périodique (Al_2O_3 , ZnO , etc.), les oxydes sont amphotères et réagissent tant avec les acides qu'avec les bases comme le montrent les équations suivantes :



Ces deux équilibres ne constituent pas qu'une curiosité de laboratoire puisqu'ils sont à la base de l'extraction de 45 millions de tonnes (annuelles au monde) d'alumine à partir du minerai d'aluminium appelé bauxite ([6], p. 224). L'intérêt du procédé provient du fait qu'après la mise en solution en milieu basique de l'élément chimique aluminium sous forme d'aluminate $\text{Al}(\text{HO})_4^-$, la plupart des autres éléments chimiques métalliques demeurent sous forme d'hydroxydes insolubles qu'on sépare alors par décantation / filtration. Par acidification, l'aluminate redonne l'hydroxyde d'aluminium qui précipite et, après déshydratation, fournit l'alumine Al_2O_3 .

Le modèle qui permet d'interpréter la relation entre le caractère acido-basique d'un oxyde et la position dans la classification périodique utilise la différence d'électronégativité entre le métal et l'oxygène. Plus elle est grande, plus les électrons intervenant dans la structure chimique de l'oxyde sont localisés sur l'oxygène. Il en résulte un composé fortement ionique contenant l'ion O^{2-} . Ce dernier est une base forte puisqu'on peut écrire formellement :



En revanche, la faible différence d'électronégativité entre l'oxygène et un élément de la partie droite du tableau permet d'avoir une liaison covalente (polarisée) entre les deux éléments chimiques. Le comportement chimique n'est donc plus celui de l'ion oxyde O^{2-} . Dans l'eau, l'oxyde fixe HO^- et libère H^+ . Dans le cas du soufre cela se représente par :



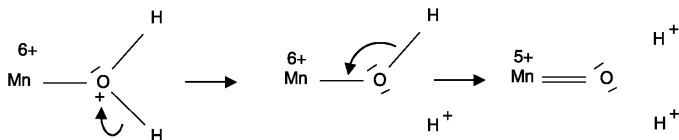
La réaction d'un oxyde basique avec un oxyde acide ne conduit généralement pas un oxyde. Par exemple, la réaction de l'oxyde de sodium avec l'oxyde de soufre donne du sulfate de sodium, et non un oxyde ternaire de sodium et de soufre. Il en va de même de la réaction de l'oxyde de lithium et de l'oxyde de carbone qui donne un carbonate, etc. En revanche, les mélanges (avec chauffage) d'oxydes binaires d'acido-basicité comparable conduisent à des oxydes ternaires ou quaternaires. C'est ainsi qu'on forme les oxydes CaTiO_3 , ZnAl_2O_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, etc., dont les structures, présentées ci-dessous, montrent que ce sont de réels oxydes.

3.2.2. Influence du nombre d'oxydation du métal sur l'acidité

Quel modèle permet d'interpréter pourquoi les oxydes métalliques dont le métal a un faible degré d'oxydation : FeO , Cr_2O_3 , donnent en solution des aquacomplexes, $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}$ alors que ceux dont le degré d'oxydation est élevé : Mn_2O_7 , CrO_3 donnent des oxoanions MnO_4^- , CrO_4^{2-} ?

On modélise la modification des propriétés de l'eau en présence d'un cation métallique de la façon suivante. Si un cation métallique (en phase gaz) était introduit dans l'eau, la première interaction entre ce cation et l'eau consisterait en une réorientation de l'eau à proximité du cation. Cette réorientation, de nature électrostatique, conduit à la formation d'un aquacomplexe, forme stable des ions métalliques de faible degré d'oxydation dans l'eau. L'influence de la charge du cation métallique sur l'eau ainsi coordonnée est notable : plus la charge du cation est élevée, plus le complexe formé est acide. Comparons $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. La tendance pour ces deux complexes à libérer H^+ se traduit par leur pH de précipitation de l'hydroxyde. Les diagrammes potentiel-pH font bien apparaître de telles différences. Approximativement $\text{pH} = 6$ pour le premier, et $\text{pH} = 2$ pour le second. Il suffit donc d'une concentration de $10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions HO^- pour arracher des ions H^+ à $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ alors qu'il en faut $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ pour les ions $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ qui sont donc moins acides.

Quand l'élément chimique métallique a un degré d'oxydation supérieur, 6 voire 7 avec l'ion manganèse, l'hypothétique liaison $\text{M}^{n+} - \text{OH}_2$ est tellement polarisée par la charge du cation que tous les ions hydrogène sont arrachés par l'eau. Il se forme des doubles liaisons métal oxygène. On peut représenter cela par :



Le passage de l'aquacomplexe à l'hydroxocomplexe puis à l'oxocomplexe s'accompagne d'une diminution stabilisante de la charge formelle de l'ion métallique. Dans le cas du manganèse(VII), on n'a donc pas l'aquacomplexe de l'ion Mn^{7+} en solution mais l'oxoanion permanganate MnO_4^- . L'oxoanion est isolé en présence d'un cation, par exemple sous forme de KMnO_4 dont la structure diffère d'un oxyde de tel que MgAl_2O_4 . Le premier est constitué d'entités K^+ et MnO_4^- alors que le second est constitué d'entités Mg^{2+} , Al^{3+} et O^{2-} (voir plus loin).

Ce même modèle relatif à l'influence du degré d'oxydation du métal interprète aussi dans l'évolution des propriétés des oxydes de chrome ; l'oxyde de chrome(II) CrO est basique, le sesquioxyde de chrome(III) Cr_2O_3 est amphotère et le trioxyde de chrome(VI) est acide. À titre d'exemple, la mise en solution du trioxyde de chrome (rouge), très soluble dans l'eau, produit une importante diminution du pH.

3.3. Structures des oxydes

Afin de continuer de décrire les oxydes, il faut s'intéresser à leur structure. Certaines structures « parfaites », dites prototypiques, se rencontrent fréquemment parmi les oxydes métalliques et nous allons en décrire quelques unes, à partir desquelles on mettra plus loin en évidence l'intérêt des défauts possibles. Pour toutes les structures des oxydes métalliques, le rayon de l'anion oxyde est supérieur à celui des cations (cf. tableau 2). Il s'ensuit que les cations se logent toujours dans des sites cristallographiques (tétraédriques et octaédriques) du réseau des ions oxydes.

Ion	O^{2-}	Ti^{4+}	Ti^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Ca^{2+}
Rayon / nm	0,14	0,061	0,086	0,053	0,064	0,078	0,11

Tableau 2 : Rayons ioniques [1].
L'ion oxyde est plus gros que les rayons des cations métalliques.

Par exemple, la structure des oxydes TiO, VO, CrO, MnO, FeO, CoO et NiO est du type NaCl ([7], p. 53). Les ions oxyde constituent un réseau cubique à faces centrées, définissant en particulier quatre sites octaédriques par maille. Un ion métallique occupe chacun de ces sites. Le rapport entre le rayon du cation et celui de l'anion vaut 0,61 dans le cas de TiO, valeur acceptable pour un environnement octaédrique (cf. tableau 3). Rappelons qu'au sein d'une maille cristallographique, le cation doit toujours être plus gros que la taille du site qui le contient afin que les anions qui l'entourent ne soient pas en contact. Il en résulterait une répulsion électrostatique trop déstabilisante (cf. figure 2).

Rapport r^+/r^-	> 1	1 – 0,732	0,732 – 0,414	0,414 – 0,225
Environnement	Dodécaédrique	Cubique	Octaédrique	Tétraédrique
Coordinnence	12	8	6	4

Tableau 3 : Relation entre le rapport rayon du cation et celui de l'anion avec l'environnement du cation ([3], p. 122).

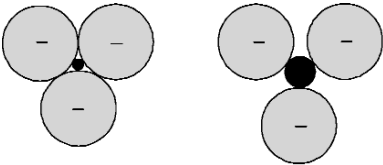


Figure 2 : Représentation à deux dimensions d'un site cristallographique constitué de trois anions dans lequel se loge un cation. À gauche, le rayon du cation est trop petit, les anions se touchent, la répulsion électrostatique est forte. La structure n'est pas stable. À droite, le rayon du cation permet aux anions de ne pas être au contact. La structure est plus stable.

3.3.1. La structure rutile

Le rutile est le nom commun donné à une variété allotropique du dioxyde de titane TiO₂. Ses ions oxyde se positionnent sur les nœuds d'un réseau hexagonal compact dont

la moitié des sites octaédriques sont occupés par les ions Ti^{4+} . L'environnement du cation métallique est donc l'octaèdre TiO_6 (cf. figure 3 - [5], p. 161). D'autres oxydes de cations tétravalents comme MnO_2 , WO_2 , SnO_2 possèdent la même structure, ainsi que des composés qui ne sont pas des oxydes, tels MgF_2 , NiF_2 , etc. Bien que beaucoup de dioxydes métalliques cristallisent dans cette structure, il ne faut pas généraliser abusivement la relation entre la formule de l'oxyde MO_2 et la structure rutile puisque les oxydes ThO_2 , CeO_2 , UO_2 , etc. ont la structure de la fluorine CaF_2 et non celle du rutile. Le rapport entre les rayons du cation et de l'anion est un facteur déterminant pour l'appartenance à une structure. Dans le cas du rutile, ce rapport est 0,44, valeur en accord avec un environnement octaédrique (cf. tableau 3).

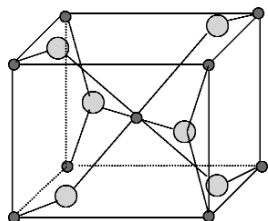


Figure 3 : Représentation de la structure du rutile, TiO_2 . Les gros cercles représentent les anions oxyde O^{2-} et les petits les cations titane Ti^{4+} . La figure met en évidence l'environnement octaédrique du titane. On dénombre $1 + 8/8 = 2$ cations titane et $4/2 + 2 = 4$ anions oxyde par maille, soit un rapport stoechiométrique en accord avec la formule du rutile.

3.3.2. La structure pérovskite

La plupart des oxydes de formules ABO_3 ont une structure appelée pérovskite. L'oxyde mixte CaTiO_3 est l'exemple consacré par l'histoire de sa découverte due au minéralogiste L. A. PEROVSKI. Les cations A et B peuvent porter les charges 2+ et 4+ ou 3+ et 3+ respectivement. Cette structure est également adoptée par des composés de formules $\text{AB}_{0,5}\text{B}'_{0,5}\text{O}_3$, comme $\text{La}(\text{Ni}_{0,5}\text{Ir}_{0,5})\text{O}_3$. C'est une structure cubique dans laquelle l'ion calcium est entouré de douze ions oxyde. L'ion titane, plus petit, est entouré de six ions oxyde (cf. figure 4 - [5], p. 161) De tels oxydes ternaires s'obtiennent par chauffage à 900 °C du mélange d'oxydes binaires correspondants ([7], p. 27).

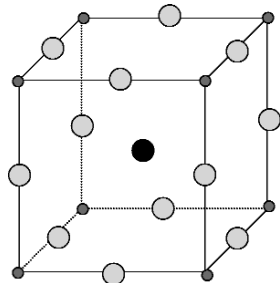


Figure 4 : Structure pérovskite : cas de CaTiO_3 . L'ion Ca^{2+} au centre du cube, de rayon voisin de celui de l'ion oxyde est dans un environnement dodécaédrique. L'environnement du titane, au sommet du cube est octaédrique, comme dans le rutile.

3.3.3. La structure spinelle

La structure spinelle se rencontre pour les oxydes métalliques de formule $(\text{A}^{2+})_2(\text{B}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_4$. Les ions A et B pouvant être du même élément chimique ex. Fe_3O_4 , ou être différents ex. MgAl_2O_4 . Dans cette structure, les ions oxyde constituent un réseau

cubique faces centrées. Les cations A^{2+} occupent 1/8 des sites tétraédriques et les cations B^{3+} occupent la moitié des sites octaédriques. Dans sa variante, la structure spinelle inverse, l'ion A^{2+} et la moitié des ions B^{3+} sont en situations octaédriques, l'autre moitié des ions B^{3+} étant en situation tétraédrique ([5], p. 762).

On retrouve des spinelles dans des applications aussi variées que la catalyse (Co_3O_4 est présent dans les pots catalytiques, les processus de désulfuration - il fait également partie de la composition du tonner des photocopieurs), les pigments ($CoAl_2O_4$, bleu de cobalt), les aimants naturels (Fe_3O_4) et plus largement les ferrites (MFe_2O_4 , M étant un métal divalent quelconque - Encyclopédie Universalis, rubrique Ferrite).

4. DÉFAUTS ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES OXYDES

Après avoir présenté plusieurs modèles « parfaits », nous allons voir comment il faut faire intervenir des défauts à ces modèles pour décrire quelques propriétés chimiques et physiques à la bases de nombreuses applications des oxydes : propriétés électrique, magnétique et optique des oxydes métalliques.

4.1. Défauts de structure

4.1.1. Structure de la surface d'un oxyde

Pour parfaits que soient les monocristaux, ils ont au moins un défaut, ils ne sont pas infinis et possèdent donc des faces. L'environnement des ions de la surface n'étant plus l'environnement d'énergie minimale rencontrée au cœur du cristal, certaines particularités interviennent. Elles dépendent de la façon dont l'oxyde a été préparé. Par exemple, la surface d'un oxyde préparé en solution est chargée électriquement, jusqu'à $100 \mu C.cm^{-2}$ ([4], p. 255). En effet, à la surface, les cations sont pour partie en solution et les groupes hydroxyle OH qu'ils portent peuvent s'ioniser soit en se déprotonant (la surface est alors négative et basique), soit en se protonant (la surface est acide (*cf.* figure 5)). Les phénomènes chimiques (chimisorption) advenant à la surface d'un oxyde sont en grande partie gouvernés par sa structure de surface.

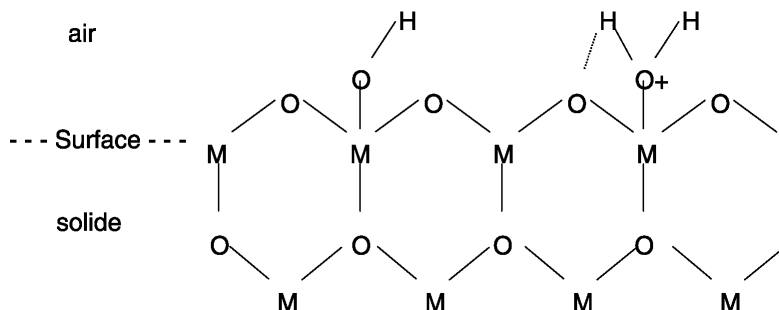


Figure 5 : Représentation de la surface chargée positivement d'un oxyde.

4.1.2. Non-stœchiométrie

Si la stœchiométrie d'un oxyde n'est pas respectée à sa surface cela n'affecte pas significativement la composition chimique pour apparaître dans la formule. En revanche, certains oxydes possèdent une véritable non-stœchiométrie. La Wüstite, par exemple, ne possède pas réellement la formule FeO , mais une formule variant suivant sa température de préparation entre $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$ à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $\text{Fe}_{0,96}\text{O}$ à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour étudier ces oxydes non-stœchiométriques métastables à température ambiante, le chauffage mis en œuvre lors de leur préparation doit être suivi d'une trempe ([7], p. 64). Cet écart à la stœchiométrie s'explique par un défaut d'ions Fe^{2+} ; pour chaque cation Fe^{2+} manquant, deux cations fer portent la charge $3+$ ([5], p. 759). La matière reste ainsi globalement neutre. Une fraction des ions Fe^{3+} , de taille inférieure, migre dans des sites tétraédriques de la structure. Il y a donc plus de sites octaédriques vacants que ce que l'on peut déterminer à partir de la connaissance de la composition de l'oxyde.

Une formule Fe_{1-x}O peut donc aussi s'écrire $(\text{Fe}^{2+})_a(\text{Fe}^{3+})_b\text{O}$ avec :

- ◆ pour respecter la quantité de fer : $a + b = 1 - x$;
- ◆ et pour respecter la neutralité : $2a + 3b = 2$.

La valeur de x se détermine expérimentalement par une analyse élémentaire et les deux équations donnent a et b .

Cette non-stœchiométrie résulte d'un défaut métallique compensé par un état plus oxydé de certains cations. D'autres formes de non-stœchiométrie existent parmi les oxydes métalliques : l'excès d'anions avec un cation plus oxydé par exemple UO_{2+x} ; le défaut d'anions avec un cation moins oxydé (TiO_{1-x}) ; l'excès de cations avec un cation plus oxydé (Zn_{1+x}O).

Les défauts correspondant à la non-stœchiométrie ne doivent pas être confondus avec les défauts ponctuels de types SCHOTTKY ou FRENKEL. Les premiers désignent des vacances de paires d'ions. Dans le cas de FeO , cela correspondrait à autant de vacances de Fe^{2+} que de vacances de O^{2-} . Les défauts de FRENKEL désignent la vacance d'un cation dans un site compensé par l'apparition d'un cation excédentaire, ailleurs, dans un site interstitiel.

4.2. Propriétés électriques

Il s'agit d'abord d'une application de la non-stœchiométrie qui vient d'être présentée, puis on verra comment des défauts de la structure, dans son ensemble, permettent de comprendre des propriétés électriques.

4.2.1. Conducteurs et semi-conducteurs

Les solides ioniques conduisent généralement peu le courant électrique puisque les charges qui les composent sont immobiles dans le réseau cristallin (parfait). Alors, comment expliquer que la conductivité des oxydes comme MnO , FeO , CoO et NiO augmente

avec la température ? Ces propriétés de semi-conducteur s'interprètent par la présence de défauts dans le cristal. Si certains sites cristallographiques sont vacants, on peut envisager une conduction électrique par saut. Un cation passant d'un site occupé à un site vacant produit le déplacement du site vacant. Un tel déplacement de charges est plus efficace à température élevée. De plus, on a vu dans le cas de la non-stœchiométrie que certains défauts de cations Fe^{2+} s'accompagnent de la présence d'une petite proportion d'ions Fe^{3+} dans la structure. Un transfert d'électron entre un ion Fe^{2+} et un ion Fe^{3+} , aussi envisageable, interprète également la conductivité de l'oxyde.

Une approche quantique, au moyen de la théorie des bandes, permet de comprendre pourquoi les oxydes TiO et VO sont conducteurs alors que NiO est un isolant bien que leur structure cristallographique est identique. Ces cations ont un environnement octaédrique. Il s'agit donc de comparer le recouvrement entre leurs orbitales 3d et les orbitales des ligands oxyde.

- ◆ Il est pertinent d'étudier les recouvrements des orbitales 3d des ions Ni^{2+} dans le cadre de la théorie du champ des ligands. On isole par la pensée une entité octaédrique $(\text{Ni}^{2+})(\text{O}^{2-})_6$ que l'on traite comme un complexe. Les orbitales 3d du nickel se répartissent en deux niveaux, t_{2g} et e_g . Les orbitales des ions oxyde en recouvrement avec les orbitales 3d du nickel constituent le niveau liant de basse énergie de la figure 6 (à droite). Ce niveau et le niveau t_{2g} sont électroniquement complets, le niveau antiliant e_g ne possède que deux électrons. La comparaison entre la description du cristal et celle du complexe ne doit pas être poussée trop loin car les ligands O^{2-} sont en fait coordinés à deux ions métalliques, ce qui complique un peu cette description.
- ◆ À la différence avec l'ion Ni^{2+} les orbitales 3d de Ti^{2+} sont diffuses (car le rayon de Ti^{2+} est supérieur à celui de Ni^{2+}) et leur recouvrement avec les orbitales des ions voisins ne peut se limiter aux orbitales des ions oxyde. On ne peut négliger les recouvrements entre les orbitales de deux ions titane proches l'un de l'autre dans le réseau cristallin. La description par la théorie du champ des ligands n'étant plus pertinente, il faut faire appel à la théorie des bandes. À l'échelle du cristal, il en résulte des bandes sigma d'énergie proche des orbitales t_{2g} (cf. figure 6, à gauche). Cette bande ne porte que deux électrons par ion titane.

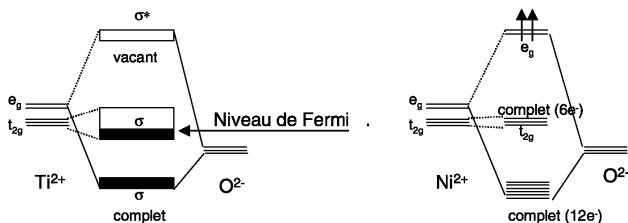


Figure 6 : Représentation des niveaux d'énergie du cristal TiO (à gauche) et NiO (à droite).

Cette approche permet d'interpréter le fait que l'oxyde de titane est conducteur de type métallique grâce à sa bande incomplètement remplie. L'oxyde de nickel ne l'est pas ([7],

p. 53). La seule conduction possible de NiO doit faire intervenir les défauts de la structure et intervenir par saut comme précédemment décrit d'où sa propriété de semi-conducteur.

4.2.2. Piézoélectricité et ferroélectricité

La piézoélectricité est la propriété d'un cristal de générer un champ électrique quand il est soumis à une contrainte mécanique. Une telle propriété s'utilise dans les transducteurs, les détecteurs de son, etc. Des oxydes de structure pérovskite, comme BaTiO_3 , NaNbO_3 , possèdent une telle propriété. Cette propriété accompagne souvent celle de ferroélectricité qui provient d'une non juxtaposition, dans une maille cristalline, des barycentres des charges positives et négatives.

Dans le cas des pérovskites, les rayons respectifs des trois ions s'accommodent rarement des normes de stabilités rappelées avec le tableau 3. Il en résulte une déformation de la structure cristalline ; les ions ne sont pas à leur position prévue par la structure pérovskite parfaite et les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. Cette déformation confère la propriété ferroélectrique au matériau. Si de plus, une contrainte mécanique est appliquée à la structure, une augmentation de la distorsion peut advenir. Cette séparation supplémentaire des charges s'accompagne alors du phénomène de piézoélectricité ([7], p. 43).

4.2.3. Supraconductivité

Cette propriété a longtemps été, depuis sa découverte en 1911 par K. ONNES, réservée à certains métaux et alliages aux températures inférieures à 20 K. Depuis 1986, grâce à J.G. BEDNORZ et K.A. MÜLLER, des oxydes métalliques se sont révélés présenter cette remarquable propriété de résistance électrique nulle jusqu'à des températures supérieures à 90 K. Cette propriété s'accompagne de l'effet Meissner se traduisant par l'exclusion d'un champ magnétique et mise spectaculairement en évidence par la lévitation d'un aimant. Un oxyde de formule $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, possède cette propriété jusqu'à sa température critique de 93 K et d'autres oxydes ont leur température critique supérieure à 120 K.

Bien qu'il n'y a pas à ma connaissance de théorie simple expliquant cette propriété, il semble que la structure cristallographique, des défauts au sein de la structure et une non-stœchiométrie (dus en particulier à la présence simultanée de cations Cu^{2+} et Cu^{3+} et à un défaut d'oxygène) jouent un rôle déterminant. Une formule $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ représenterait mieux le composé. La structure de ce supraconducteur s'apparente à la pérovskite, à la différence près que les cations métalliques sont dans des sites plan-carrés et pyramides à base carrée ([5], p. 768).

Un tel oxyde quaternaire se prépare soit par chauffage à haute température d'un mélange de BaCO_3 , Y_2O_3 et CuO à 940 °C pendant plusieurs jours, soit par un procédé sol-gel. Il s'agit alors d'obtenir un précipité à partir d'une solution de leur nitrate, mais au lieu de filtrer la solution, elle est gélifiée par acidification à l'acide citrique en présence d'éthanediol. Quelques heures à 700 °C conduisent à l'oxyde supraconducteur ([7], p. 29).

4.3. Propriétés magnétiques

Le paramagnétisme s'interprète par les propriétés des atomes au sein, par exemple, de complexes dont le cation métallique possède des électrons non appariés. En ce qui concerne les solides, les propriétés de ferromagnétisme, d'antiferromagnétisme ou de ferromagnétisme sont des propriétés qui font intervenir l'alignement (ou l'anti-alignement) coopératif d'un grand nombre de spins dans un domaine constitué de milliers d'atomes. Ces propriétés se manifestent en dessous d'une température dite température de Curie (ou température de Néel pour les composés antiferromagnétiques). L'aimantation d'un échantillon ferromagnétique n'est pas linéairement proportionnelle au champ appliqué, et un phénomène d'hystérésis apparaît. L'aimantation résultante de l'application d'un champ magnétique à l'échantillon demeure, même à champ nul. L'échantillon est alors un aimant permanent.

Les ferrites, spinelles de formules MFe_2O_4 , possèdent des propriétés magnétiques intéressantes ; grâce au fait qu'ils sont non conducteurs, leur usage dans les systèmes hautes fréquences est courant. On dépose du ferrite de fer (Fe_3O_4) en poudre fine ($0,3\ \mu m$) avec un liant pour faire les pistes magnétiques de cartes bancaires, des pistes de tickets, des bandes d'enregistrement, etc. L'oxyde mixte $BaFe_{12}O_{19}$ qui peut être pensé comme $BaFe_2O_4 \cdot 5Fe_2O_3$, appelé ferrite de baryum est utilisé également dans ce type d'applications. Le spin $S = 5/2$ des cations Fe^{3+} est à l'origine de ces propriétés ([5], p. 763).

4.4. Propriétés optiques

L'interaction d'un rayonnement laser avec une distribution de charges électroniques dans un cristal de maille non centrosymétrique conduit à des effets non linéaires qui permettent d'amplifier, de moduler ou de convertir le rayonnement laser. Le moment dipolaire P n'est plus proportionnel à l'amplitude E du champ électrique et s'exprime alors par :

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots$$

Les ordres (2), (3), etc. de la susceptibilité χ sont responsables de la génération de fréquences d'harmoniques de celle du laser. L'oxyde mixte $LiNbO_3$ de structure pérovskite, dont la déformation structurelle s'apparente à celle décrite précédemment, est un matériau important en optique non linéaire ([7], p. 58).

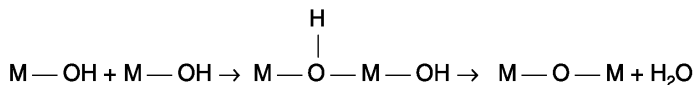
4.5. Catalyseurs

De nombreux oxydes métalliques possèdent la faculté de catalyser des réactions chimiques. L'état de la surface de l'oxyde est déterminante dans ses potentialités catalytiques : son état de division, mais aussi ses sites actifs. La méthode utilisée pour sa préparation est donc critique. Un oxyde préparé à partir d'une solution aura sa surface encombrée de molécules d'eau occupant les sites actifs. Un chauffage sous-vide évacuera cette eau superficielle d'autant plus que la température est élevée. Mais au-delà d'une certaine température (par exemple $800 - 900\ ^\circ C$ pour l'alumine), le matériau subit des modifications physiques irréversibles appelé « sintering ». Il s'agit d'une fusion de sur-

face des grains constituant la poudre, bien qu'on soit encore loin de la température de fusion. La surface n'est plus la même et le matériau ne peut plus être utilisé comme catalyseur. On va décrire dans ce qui suit un mécanisme de condensation en solution aqueuse basique conduisant à un oxyde et quelques méthodes de préparations d'un catalyseur

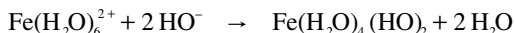
4.5.1. Condensation en solution aqueuse : du cation à l'oxyde

Le chemin réactionnel permettant d'obtenir une condensation entre deux complexes en solution est une condensation particulière appelée ololation ([4], p. 39). Cette condensation s'effectue de la façon suivante :



Le pont μ -oxo ($\text{M}-\text{O}-\text{M}$) ainsi formé constitue formellement un premier pas vers l'oxyde. Dans le cas du chrome la condensation produit l'ion dichromate $[\text{O}_3\text{Cr}-\text{O}-\text{CrO}_3]^{-2}$ et s'arrête à ce stade. Pour le vanadium, le molybdène ou le tungstène, la condensation se poursuit un peu, par exemple pour le vanadium, jusqu'à l'ion $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$.

La véritable précipitation de l'oxyde résulte d'un mécanisme plus complexe que l'on peut décrire en quatre étapes, certaines faisant intervenir des condensations apparentées à l'ololation. La première étape consiste en la formation d'un précurseur non chargé. C'est une évidence, mais pour précipiter, une entité doit avoir une charge électrique globale nulle. Cette formation peut résulter de l'addition d'une base, par exemple :



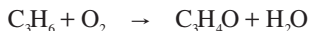
Le complexe formé $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HO})_2$ n'est pas le précipité $\text{Fe}(\text{OH})_2$ telle qu'on le décrit habituellement dans un modèle simple (et « parfait ») de la précipitation. C'est un complexe neutre *en solution*. La deuxième étape consiste en la formation de germes par ololation à partir des précurseurs non chargés. L'étape suivante est une phase de croissance des germes pour obtenir des particules en suspension et résulte toujours d'olulations. Lors de cette étape, les conditions imposées au système permettent que se forment des particules qui seront de tailles soit voisines soit différentes. Les propriétés du précipité en dépendront. La dernière étape est un « vieillissement » pendant lequel la taille des particules augmente jusqu'à leur taille finale. Il arrive que les particules restent de taille nanométrique (alors que le broyage d'un solide ne permet pas d'obtenir des particules de tailles inférieure à $0,1 \mu\text{m}$ - [7], p. 28), ou fusionnent, qu'il se forme des bâtonnets, etc. Des changements de structure cristallographique interviennent parfois. Ainsi, l'oxyde de titane TiO_2 se forme d'abord avec une structure anatase avant d'évoluer en structure rutile, plus stable.

Une telle réaction d'un ion métallique en milieu basique échappe à la description idéale de la formation d'un hydroxyde. Elle peut conduire à la formation d'un oxyde dont la structure n'a rien à voir non plus avec celle des oxydes obtenus par action directe entre le métal et l'oxygène à haute température. Il en résulte des matériaux dont certaines des propriétés physiques sont différentes. Nous allons en voir des applications en catalyse.

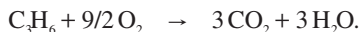
4.5.2. Phase active et support en catalyse hétérogène

La phase active d'un oxyde utilisé comme catalyseur est constituée du ou des composés qui interviennent effectivement dans les étapes chimiques de la catalyse. Un support est parfois nécessaire pour disperser la phase active ou simplement la fixer.

L'oxydation du propène peut se dérouler suivant diverses voies parmi lesquelles la formation recherchée d'acroléine :



ou l'inintéressante combustion totale :



L'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 catalyse spécifiquement la première voie, mais son activité est faible. L'oxyde de fer Fe_2O_3 en revanche favorise la seule combustion. La combinaison des deux (voir ci-dessous pour la préparation du catalyseur correspondant) permet d'obtenir un oxyde mixte FeSbO_4 actif et spécifique de la première voie. Du point de vue structural, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 est une phase rutil, plus précisément notée $(\text{Sb}^{3+})(\text{Sb}^{5+})(\text{O}^{2-})_4$. Dans l'oxyde mixte FeSbO_4 , les ions Fe^{3+} ont remplacé les ions Sb^{3+} ([2], p. 29).

4.5.3. Préparation du catalyseur FeSbO_4

L'oxyde mixte FeSbO_4 se prépare en solution. Le nitrate de fer hydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se dissout dans sa propre eau de cristallisation à partir de 60 °C. Cette solution, additionnée d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 est agitée en présence d'ammoniac. Après séchage et calcination, l'oxyde mixte est obtenu ([2], p. 39).

D'autres méthodes de préparation de catalyseurs sont utilisables comme l'imprégnation humide (incipient wetness) qui consiste à mouiller un support poreux comme l'alumine avec une solution ad hoc. Le soluté se répartit dans les pores puis l'eau est éliminée à la température appropriée.

CONCLUSION

Les oxydes métalliques sont présents dans tous les domaines de l'environnement quotidien et scientifique par leurs propriétés électriques, magnétiques et optiques, leur usage dans les peintures, le traitement des fumées ou l'agriculture. Ils sont essentiels à notre vie par leurs propriétés catalytiques omniprésentes dans le milieu industriel. Nous avons pu voir que leurs propriétés physiques et chimiques se comprennent, ou au moins se décrivent, grâce à un nombre restreint de concepts tels que leur réactivité et leur structure. Il est remarquable que, dans un grand nombre de cas, les propriétés utiles des oxydes soient dues à un écart entre un modèle « parfait » de description. Cet écart concerne aussi bien le cœur de l'oxyde que sa surface.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] AYLWARD G. et FINDLAY T. *SI chemical data*. Wiley, 1994.
- [2] BOWKER M. *The basis and applications of heterogeneous catalysis*. Oxford Chemistry Primers. Oxford Science Publication, 1998.
- [3] HUHEEY J.E., KEITER E.A. et KEITER, R.L. *Chimie inorganique*. Traduit de l'anglais par POUSSE A. et FISCHER J. Deboeck Université, 1993.
- [4] JOLIVET J. P. *De la solution à l'oxyde*. Savoirs actuels, InterEditions, CNRS Éditions, 1994.
- [5] SHRIVER D.F, ATKINS P.W. et LANGFORD C.H. *Inorganic chemistry*. 2^e édition. Oxford University Press, 1994.
- [6] VIGNES J.-L., ANDRÉ G. et KAPALA F. *Données industrielles économiques géographiques sur les principaux produits chimiques*. 7^e édition. Centre de ressources pédagogiques en chimie, Société Française de Chimie, 1997.
- [7] WELLER M. T. *Inorganic materials chemistry*. Oxford Chemistry Primers. Oxford Science Publication, 1994.

On pourra consulter aussi :

- ◆ MUNOZ-PAEZ Adela. Transition metal oxides : geometric and electronic structures. *J. Chem. Educ.*, 1994, 71, p. 381-388.
- ◆ Le livre de chimie industrielle de Perrin et Scharff (Masson).
- ◆ L'encyclopédie Universalis.

SUR LA TOILE

- ◆ Réaction chimique à l'état solide: synthèse de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.
http://www.ill.fr/Info/diff_neutrons/ANNE/!ECOLEDN.htm
- ◆ Le principe de l'enregistrement magnétique.
<http://www.securiteinfo.com/attaques/divers/cartesmagn.shtml>
- ◆ YBaCuO , préparation, effet Meissner.
<http://lppn90.in2p3.fr/~vincentp/enseignement/supra/>
- ◆ L'aimantation.
http://fr.encyclopedia.yahoo.com/articles/kh/kh_707_p0.html
- ◆ Utilisation du cobalt dans le secteur des aimants, des pigments et de la catalyse.
http://www.periodictableonline.org/elem_fr.cfm?IDE=Co



Jean-François LE MARÉCHAL est maître de conférence à l'École Normale Supérieure de Lyon. Il enseigne la chimie inorganique en master et est responsable de l'enseignement de la chimie à la préparation à l'agrégation de sciences physiques. Il est chercheur dans l'UMR ICAR, unité mixte CNRS, ENS Lyon, ENS LSH et INRP.