

# Fiche 1

## 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 :

$$X_a^b, \quad (1.1)$$

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 :

$$\Omega = (C_n^N)^2 = \left( \frac{N!}{(N-n)!n!} \right)^2 \quad (1.2)$$

et la variation d'entropie est alors :

$$\Delta S = k \ln \Omega = 2k \ln \left( \frac{N!}{(N-n)!n!} \right) \quad (1.3)$$

ce qui donne avec la formule de STIRLING :

$$\Delta S = 2k[N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]. \quad (1.4)$$

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 :

$$\Delta H = \frac{n}{N_A} \Delta_f H^\circ, \quad (1.5)$$

et on arrive alors enfin à

$$\Delta G = \frac{n}{N_A} \Delta_f H^\circ - T2k[N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]. \quad (1.6)$$

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

Le calcul donne :

$$n = N \exp - \frac{\Delta_f H^\circ}{2RT}, \quad (1.7)$$

montrant que le nombre de défaut dans le cristal réel augmente avec la température... On pourra projeter les courbes tracées dans le DURUPHY, 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.

## 1.1 Oxydes métalliques

### 1.1.1 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'ionicté de la liaison sera grande, plus on aura un comportement anion/cation et donc une coordinance élevée. Au contraire, dans le cas d'une ionicté 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 MX<sub>2</sub>, `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 ?

### 1.1.2 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  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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**  $\text{TiO}_2$ , représentation « orbitale » dans le SHRIVER, aussi dans le KETTEL, p. 426.  
On présenterait de même  $\text{MgO}$ .

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  $\text{NaCl}$ , 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.

## 1.2 Structures particulières

**Les pérovskites**  $\text{ABO}_3$ , 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**  $\text{CaTiO}_3$  ou  $\text{WO}_3$ .

**Les spinelles**  $\text{AB}_2\text{O}_4$  A est le plus gros cation, souvent alcalin/alcalino-terreux ; B est le plus petit cation, souvent métal de transition.

**Exemple**  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

## 1.3 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.

### 1.3.1 Conduction électrique

**Oxydes stœchiométriques** On compare  $\text{TiO}_2$ , conducteur, et  $\text{MgO}$ , 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.

### 1.3.2 Propriétés magnétique

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

## 1.4 Propriétés chimiques

## 1.5 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 TiO<sub>2</sub>;

Diagramme d'orbitales à rapprocher du diagramme d'orbitales pour les complexes; SHRIVER p. 626 et SMART & MOORE fig. 4.13 (comparaison TiO<sub>2</sub> et TiS<sub>2</sub>).

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

## Conclusion