

EXERCICES DE CHIMIE DES SOLIDES

Jean-Francis MARUCCO



Extrait de la publication



Exercices de chimie des solides

Jean-Francis Marucco

Exercices de chimie des solides



17, avenue du Hoggar
Parc d'activités de Courtabœuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

Composition : e-press
Imprimé en France

© 2006, EDP Sciences, 17, avenue du Hoggar, BP 112, Parc d'activités de Courtabœuf,
91944 Les Ulis Cedex A

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle). Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. : 01 43 26 95 35.

ISBN EDP Sciences 2-86883-916-9

Table des matières

Avant-propos	vii
Constantes	ix
1 Propriétés atomiques et moléculaires des éléments	1
Exercice 1.1. Électronégativité de Pauling et électronégativité d'Allred et Rochow	2
Exercice 1.2. Transfert de charge dans l'iodure de baryum	6
Exercice 1.3. Énergie de stabilisation des orbitales moléculaires	8
Exercice 1.4. Effet Jahn-Teller	12
2 Structures cristallines. Énergie réticulaire	15
Exercice 2.1. Sites cristallographiques interstitiels	16
Exercice 2.2. Prédiction de la structure cristalline de composés ABO_2 et ABO_3	19
Exercice 2.3. Spinelles normaux et spinelles inverses	21
Exercice 2.4. Expression de l'énergie réticulaire de Born-Landé	25
Exercice 2.5. Énergie réticulaire et stabilité du monoxyde de chrome CrO	26
Exercice 2.6. Enthalpie de formation du monofluorures de calcium CaF	29
Exercice 2.7. Énergie réticulaire et réaction chimique	31
3 Structure électronique des solides. Généralités	33
Exercice 3.1. Chaîne d'atomes et modèle de l'électron libre	34
Exercice 3.2. États d'énergie d'un solide 2D	36
Exercice 3.3. États d'énergie d'un solide 3D	37
Exercice 3.4. Vitesse d'un électron au niveau de Fermi	38
Exercice 3.5. Nombre d'atomes dans un cristal de sodium	39
Exercice 3.6. Nombre d'états occupés dans un cristal de sodium	39
Exercice 3.7. Chaîne d'atomes et zone de Brillouin	40
Exercice 3.8. Recouvrements d'orbitales d pour $k = 0$ et $k = \pi/a$	41

4	Structure électronique des solides. Oxydes	43
	Exercice 4.1. Diagramme de bandes de l'alumine Al_2O_3	44
	Exercice 4.2. Diagramme de bandes de la silice SiO_2	46
	Exercice 4.3. Diagramme de bandes des delafossites ABO_2	47
	Exercice 4.4. Diagramme de bandes du dioxyde de platine PtO_2 , de structure rutile	50
	Exercice 4.5. Structure de bandes des trioxydes et des bronzes de tungstène	51
	Exercice 4.6. Diagramme de bandes des pérovskites	53
5	Thermodynamique de l'état solide	55
	Exercice 5.1. Diagrammes d'Ellingham de systèmes d'oxydes. Application à la synthèse	56
	Exercice 5.2. Constante de la loi d'action des masses. Relation d'Ulich	64
	Exercice 5.3. Diagrammes d'Ellingham. Réduction du dioxyde de titane TiO_2	65
	Exercice 5.4. Équilibres des oxydes de fer	73
	Exercice 5.5. Solubilité de l'oxygène dans l'argent	78
	Exercice 5.6. Solutions régulières. Énergie d'interaction	82
	Exercice 5.7. Purification d'un gaz par le zirconium	85
	Exercice 5.8. Système fer-carbone. Activité du carbone	87
	Exercice 5.9. Système argent-cuivre	95
6	Défauts ponctuels dans les solides stœchiométriques	107
	Exercice 6.1. Défauts dans un cristal métallique	108
	Exercice 6.2. Défauts de Schottky et défauts de Frenkel dans la zircone ZrO_2	110
	Exercice 6.3. Concentration des lacunes intrinsèques dans la zirone ZrO_2	112
	Exercice 6.4. Défauts électroniques dans la zircone	114
7	Défauts ponctuels dans les solides non stœchiométriques	117
	Exercice 7.1. Non stœchiométrie du spinelle MgAl_2O_4	118
	Exercice 7.2. Défauts dans les oxydes déficitaires en oxygène	119
	Exercice 7.3. Non stœchiométrie et défauts dans le dioxyde de titane TiO_2	121
	Exercice 7.4. Défauts dans l'oxyde supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	125
	Exercice 7.5. Défauts interstitiels dans les oxydes déficitaires en oxygène	131
	Exercice 7.6. Défauts dans le dioxyde de niobium, conducteur et excédentaire en oxygène	133
	Exercice 7.7. Défauts dans la zircone non stœchiométrique	136

8 Substitutions dans les solides. Dopage	139
Exercice 8.1. Défaut de substitution	140
Exercice 8.2. Dioxyde de titane conducteur par substitution	143
Exercice 8.3. Substitution dans les pérovskites PZT	146
Exercice 8.4. Substitutions dans le chromite de lanthane La CrO_3 . .	149
Exercice 8.5. Substitutions dans l'oxyde supraconducteur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	152
9 Énergies de formation et d'ionisation des défauts	155
Exercice 9.1. Énergie de formation des défauts intrinsèques dans l'oxyde de magnésium	156
Exercice 9.2. Enthalpie de formation des lacunes anioniques dans TiO_{2-x}	158
Exercice 9.3. Concentration électronique dans le germanium dopé par le phosphore	162
Exercice 9.4. Ionisation des défauts dans le dioxyde de titane	164
10 Notions de thermodynamique des phénomènes irréversibles	171
Exercice 10.1. Expressions de la loi d'Ohm	172
Exercice 10.2. Loi de Fourier et coefficients phénoménologiques . . .	173
11 Transport de matière. Diffusion chimique	175
Exercice 11.1. Auto-diffusion dans le nickel	176
Exercice 11.2. Vitesse de diffusion du carbone dans l'acier	177
Exercice 11.3. Détermination du coefficient de diffusion du carbone dans l'acier	180
Exercice 11.4. Détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde de niobium	182
12 Conductivité électrique des oxydes	185
Exercice 12.1. Classification de Zaanen, Sawatzky et Allen. Modèle de Hubbard	186
Exercice 12.2. Conductivité électronique du dioxyde de titane non stœchiométrique	191
Exercice 12.3. Conductivité électronique d'un spinelle : la magnétite Fe_3O_4	198
Exercice 12.4. Conductivité des oxydes M_2O_3	199
Exercice 12.5. Conductivité électronique pérovskites	200
Exercice 12.6. Conductivité des spinelles $(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4$	202
13 Électrochimie des solides. Conducteurs ioniques. Piles	205
Exercice 13.1. Conductivité de KCl substitué par SrCl_2 . Enthalpie de formation des défauts	206
Exercice 13.2. Piles au lithium	210

Exercice 13.3. Piles à base d'oxydes, AgI ou chalcogénures	213
Exercice 13.4. Mesure de l'activité d'un métal dans un alliage	219
Exercice 13.5. Mesure des grandeurs thermodynamiques d'un système guill métal-oxyde guill	221
Exercice 13.6. Détermination de l'enthalpie libre standard de formation d'un oxyde complexe	223
Exercice 13.7. Pile à fluorine. Détermination de l'enthalpie libre standard de formation Cu_2S	224
Exercice 13.8. Détermination des conductivités partielles dans le dioxyde de titane	226
14 Pouvoir thermoélectrique	231
Exercice 14.1. Pouvoir thermoélectrique du dioxyde de titane non stœchiométrique	232
Exercice 14.2. Pouvoir thermoélectrique du dioxyde de cérium non stœchiométrie	234
Exercice 14.3. Pouvoir thermoélectrique des spinelles mixtes (Mn, V) $_3\text{O}_4$	235
Exercice 14.4. Pouvoir thermoélectrique des spinelles mixtes (Fe, Co) $_3\text{O}_4$	236
Index	239

Avant-propos

Cet ouvrage regroupe les corrigés des exercices réunis dans le manuel de *Chimie des solides*, publié chez EDP Sciences. La plupart des sujets proposés présentent un aspect pratique. C'est le cas, en particulier, de la thermodynamique, discipline appliquée à la synthèse d'oxydes complexes et aux équilibres solides-gaz. Notons que, dans ce domaine, nous avons utilisé aussi bien les joules que les calories, car il existe encore de nombreux diagrammes d'Ellingham sur les oxydes, nitrures, carbures, exprimés dans cette dernière unité. Les exercices présentés mettent l'accent sur l'importance fondamentale de cette matière, de plus en plus négligée.

Nous avons également développé l'étude des propriétés électroniques des oxydes, aussi bien stœchiométriques que non stœchiométriques. Dans ce dernier cas, nous avons insisté sur le rôle des défauts ponctuels et leur influence sur les propriétés de conduction des solides. Remarquons le rôle important de la notion de substitution atomique, impliquant soit une modification des propriétés ioniques, soit une amélioration des propriétés électroniques.

Dans la dernière partie de l'ouvrage, nous développons les notions de transport de matière avec l'étude de la diffusion chimique et des piles à électrolytes solides et, enfin, nous présentons quelques cas pratiques sur le pouvoir thermoélectrique.

D'une manière générale, nous faisons souvent référence au manuel de *Chimie des solides*, auquel nous renvoyons le lecteur, pour éviter des démonstrations ou des discussions déjà développées dans ce livre.

En conclusion, nous pouvons souligner qu'un grand nombre de ces exercices, qui proviennent de résultats expérimentaux issus de la recherche, en particulier de l'auteur, pourraient servir de thèmes à des manipulations de travaux pratiques.

Constantes

Vitesse de la lumière	c	$2,997\,925 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Charge de l'électron	e	$1,602\,177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Faraday	$F = e N_A$	$9,6485 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k	$1,380\,66 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
		$8,6174 \cdot 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = k N_A$	$8,314\,51 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6,626\,08 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
	$\hbar = h/2\pi$	$1,054\,57 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
Nombre d'Avogadro	N_A	$6,022\,14 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Masse de l'électron	m_e	$9,109\,39 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Permittivité du vide	ϵ_0	$8,854\,19 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$
	$4\pi\epsilon_0$	$1,112\,65 \cdot 10^{-10} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$

Chapitre 1

Propriétés atomiques et moléculaires des éléments

- **Objectif** : Familiariser le lecteur avec des grandeurs atomiques fondamentales, nécessaires à l'étude des solides.
- **Prérequis** :
 1. Électronégativité
 2. Transfert de charges
 3. Énergie de stabilisation des orbitales moléculaires
 4. Champ cristallin
 5. Effet Jahn-Teller

Exercice 1.1. Électronégativité de Pauling et électronégativité d'Allred et Rochow

Pauling a défini l'électronégativité d'un atome comme une mesure de son pouvoir d'attirer les électrons à lui.

Allred et Rochow ont proposé de prendre comme mesure absolue de l'électronégativité d'un atome dans une molécule la force d'attraction électrostatique F s'exerçant entre la charge effective Z^* de cet atome et un électron supplémentaire placé dans le groupe de Slater le plus externe. Cet électron est supposé se situer à une distance r du noyau égale au rayon covalent r_{cov} de l'atome.

1°) Tracer la courbe « électronégativité de Pauling χ^{P} » en fonction de $Z^*/(r_{\text{cov}})^2$ pour les atomes suivants, dont on donne la valeur de r_{cov} (en pm) :

Li(122,5), Be(89), B(80), C(77), N(74), O(74), F(72), Si(117), P(110), S(104), Cl(99).

Les valeurs de χ^{P} sont :

Li(1), Be(1,5), B(2), C(2,5), N(3,05), O(3,5), F(4), Si(1,9), P(2,15), S(2,06), Cl(3).

2°) Dire pourquoi la définition de Allred et Rochow est plausible.

Rappelons les règles de Slater liées à l'effet d'écran des électrons de cœur d'un atome sur les électrons les plus externes.

Dans l'atome d'hydrogène (espèce monoélectronique), l'énergie d'attraction de l'électron sur une orbitale ne dépend que du nombre quantique principal n :

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

où m et e sont la masse et la charge de l'électron, Z la charge du proton et h la constante de Planck. Pour un atome polyélectronique, cette relation est encore valable. Elle indique que les énergies des électrons sont de plus en plus négatives lorsque la charge nucléaire Z croît (E est proportionnelle à Z^2). Dans ces conditions, il devrait être plus difficile d'ioniser l'atome de lithium, en expulsant son électron $2s^1$ que l'atome d'hydrogène, ce qui est contraire à l'expérience. Ceci montre que l'électron externe du lithium ne subit pas le pouvoir attractif des trois protons. On en déduit qu'il est soumis à une charge nucléaire effective Z^* inférieure à la charge nucléaire réelle, à cause de l'action d'écrantage des électrons de cœur. Cette charge nucléaire effective Z^* peut se mettre sous la forme :

$$Z^* = Z - \Sigma S$$

où Z est la charge nucléaire réelle diminuée de la somme des constantes d'écran S propres à chaque type d'orbitale.

Slater a proposé des règles pour calculer la charge nucléaire effective à laquelle est soumis un électron dans un atome et que l'on peut résumer ainsi :

- les électrons situés à droite du groupe de l'électron considéré contribuent pour zéro à l'écrantage de cet électron ;
- tous les autres électrons appartenant au même groupe que cet électron provoquent chacun un effet d'écran de 0,35 unité de charge nucléaire (u.c.n.) ;
- si l'électron considéré est un électron s ou p de nombre quantique principal n , tous les électrons de nombre quantique $(n-1)$ font chacun un effet d'écran de 0,85 sur cet électron. Tous les électrons de nombre quantique $(n-2)$, $(n-3)$ font chacun un écrantage de 1 u.c.n. ;
- si l'électron considéré est un électron d ou f, tous les électrons situés à gauche du groupe de cet électron lui font totalement écran (1 u.c.n.).

Ainsi, en prenant comme exemple le scandium Sc ($Z = 21$) de structure électronique $1s^2 (2s,2p)^8(3s,3p)^8 3d^1 4s^2$, on peut dire que :

- pour tout électron 1s, l'écrantage provient de l'autre électron 1s qui contribue pour 0,35, d'où $Z^*(1s) = 21 - 0,35 = 20,65$;
- pour tout électron 2s ou 2p, il y a 2 sources d'écrantage : d'abord les 7 autres électrons 2s et 2p qui contribuent pour $0,35 \times 7 = 2,45$ u.c.n. ; puis les 2 électrons 1s contribuent pour $2 \times 0,85 = 1,7$ u.c.n. Il vient alors : $Z^*(2s2p) = 21 - (2,45 + 1,7) = 16,85$ u.c.n. ;
- pour chaque électron 3s et 3p, il y a 3 sources d'écrantage : les 7 autres électrons 3s et 3p qui contribuent pour 2,45 u.c.n., les 8 électrons 2s et 2p qui contribuent pour $8 \times 0,85 = 6,8$ u.c.n. et les 2 électrons 1s qui font chacun un écrantage total de 1 u.c.n. On obtient donc : $Z^*(3sp) = 21 - (2,45 + 6,8 + 2) = 9,75$;
- pour l'électron 3d, l'écrantage provient des 18 électrons internes, soit $Z^*(3d) = 21 - 18$;
- Enfin, pour chaque électron 4s, il y a écrantage par l'autre électron 4s ($s = 0,35$). Les 9 électrons de nombre quantique $n = 3$ contribuent pour $9 \times 0,85 = 7,65$ u.c.n. et les 10 électrons de nombres quantiques 1 et 2 contribuent pour 10 u.c.n. ; d'où :

$$Z^*(4s) = 21 - (0,35 + 7,65 + 10) = 3.$$

Des calculs de mécanique quantique (méthode du champ autoconsistant) ont permis d'affiner les résultats concernant les atomes les plus légers. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant :

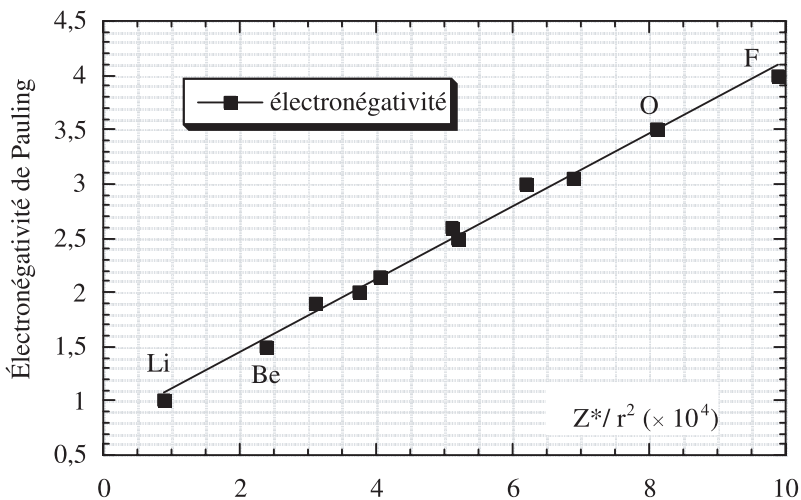
	Li	Be	B	C	N	O	F	Si	P	S	Cl
Z^*	1,3	1,95	2,4	3,1	3,8	4,45	5,1	4,3	4,9	5,5	6,1
r_{cov}^2 (pm ²)	15 000	7 920	6 400	5 930	5 480	5 480	5 180	13 700	12 100	10 800	9 800
Z^*/r^2 ($\times 10^4$)	0,9	2,4	3,75	5,2	6,9	8,1	9,9	3,1	4,05	5,1	6,2

Allred et Rochow ont défini l'électronégativité comme étant la force F exercée par un atome sur ses électrons de valence s et p :

$$F = e^2 Z^* / r^2$$

Ils considèrent la charge nucléaire effective Z^* calculée à partir des règles de Slater et prennent comme rayon r , le rayon covalent r_{cov} .

1°) Si l'on trace la courbe « électronégativité de Pauling $\chi^{\text{P}} = f(Z^*/r^2)$ », on obtient une droite, qui traduit la proportionnalité de l'électronégativité de Pauling avec l'électronégativité de Allred et Rochow.



2°) Ces résultats les ont conduits à proposer la relation suivante (*Chimie des solides*, p. 19) :

$$\chi^{\text{AR}} = 3\,590 \frac{(Z^*)}{r_{\text{cov}}^2} + 0,744$$

Ils permettent également d'expliquer le comportement périodique des électro-négativités de Pauling :

- les électronégativités augmentent de gauche à droite car Z^* croît et les électrons de valence sont donc plus fortement attirés par le noyau.
- lorsqu'on descend dans les groupes 1 et 2, Z^* reste souvent constant ; la faible diminution de χ est due à l'augmentation de la taille de l'atome. Les électrons de valence sont plus éloignés du noyau et subissent de sa part une attraction plus faible.

Exercice 1.2. Transfert de charge dans l'iodure de baryum

Détermination du transfert de charge dans l'iodure de baryum BaI_2 par la méthode de Sanderson (*Chimie des solides*, p. 20-35) :

- 1°) Calculer l'électronégativité intermédiaire $\langle \chi \rangle$, moyenne géométrique des électronégativités atomiques après leur égalisation. En déduire la variation $\Delta\chi = \langle \chi \rangle - \chi^S$ de chaque élément après formation de la molécule.
- 2°) En déduire $\Delta\chi_C$, variation de χ^S quand l'élément acquiert une charge entière (dite charge formelle) et en déduire le transfert de charge entre atomes dans le solide. Calculer le rayon ionique de Sanderson. On donne pour chacun des éléments :

	χ^S	r_C (pm)	Paramètre de Sanderson B
Ba	0,78	198	34,8
I	3,84	133	138,4

- 3°) Comparer le transfert de charge obtenu avec la valeur trouvée par la méthode de Mulliken-Jaffé. Données : Ba (a = 2,79 volts, b = 3,93 volts par électron) et I (a = 10,26 volts, b = 9,38 volts par électron).
-

- 1°) L'approche fondamentale de Sanderson est l'égalisation des électronégativités de deux éléments M et X lorsqu'ils sont combinés dans une molécule ou un solide de type MX_n . On peut démontrer l'équivalence entre électronégativité et potentiel chimique électronique, au signe près. Donc, cette égalisation des électronégativités traduit une tendance du système à atteindre un état d'équilibre, correspondant à une valeur constante et uniforme du potentiel chimique électronique.

Dans le cas du dioxyde de baryum, les électronégativités de Sanderson χ^S pour ces deux éléments ont pour valeurs respectives $\chi_{\text{Ba}} = 0,78$ et $\chi_{\text{I}} = 3,84$. L'électronégativité moyenne a pour expression :

$$\langle \chi \rangle = \sqrt[3]{\chi_{\text{Ba}} \cdot \chi_{\text{I}}^2}$$

d'où la valeur $\langle \chi \rangle = 2,26$. On obtient donc la variation d'électronégativité pour les deux éléments :

- pour le baryum : $\Delta\chi = \langle \chi \rangle - \chi^S = 2,26 - 0,78 = 1,48$
- pour l'iode : $\Delta\chi = \langle \chi \rangle - \chi^S = 3,84 - 2,26 = 1,58$

- 2°) La variation $\Delta\chi_C$ de χ^S quand l'élément acquiert une charge entière a pour expression $\Delta\chi_C = 2,08\sqrt{\chi}$, ce qui donne :

Structures cristallines des composés

ABO₂, ABO₃ : **2.2**

Substitution : **8.1–8.5, 12.5, 12.6**

Symétrie D_{4h} : **1.3**

Symétrie O_h : **1.3**

T

Transfert de charge : **1.2**

U

Ulich (relation de) : **5.4**

V

Variance : **5.9**

W

Wagner (relations de) : **13.8**

Z

Zaanen-Sawatsky et Allen : **12.1**

Zone de Brillouin : **3.7**