**Leçon de Chimie**

**Les oxydes métalliques**

**EI: Les diagrammes d’Ellingham**

Références:

Chimie Inorganique , Shriver Atkins , DE BOECK

Le plan est bien , il y a des choses à compléter, il faut apporter un peu plus de précisions sur les éléments présentés. La plupart des éléments sont présents, il faut juste apporter de petites précisions qui font qu’on passe d’une bonne leçon à une très bonne leçon.

Il ne faut pas hésiter à s’appuyer sur des supports concrets , on peut se reposer dessus au moins et ça donne un aspect plus quantitatif à la leçon.

Niveau:L2

**Plan:**

**\_ Structures des oxydes métalliques**

Définition des oxydes métalliques (préciser qu’on s’intéresse qu’au mono oxydes métalliques afin de rester général) (cycle de born haber)

Structure géométrique des oxydes métalliques (mono oxydes du coup)

**\_ Propriétés chimique des oxydes métalliques**

Mise à profit du caractère oxydant des oxydes métalliques.

Propriétés acido basiques des oxydes métalliques

Formation des oxydes métalliques. Phénomènes de corrosion.

**\_ Propriétés physique des oxydes métalliques**

Conductivité électrique des oxydes

Couleur des oxydes

On peut rajouter les propriétés magnétiques, ça découle des couleurs.

**Commentaires:**

Il y a beaucoup d’éléments qui sont clairs mais passés implicitement, il faut le dire explicitement.

Pour les oxydes on se contente des mono oxides mais bien dire que la formule générale d’un oxyde c’est MxOy.

Est ce que NaO existe , non le sodium à 1 seul électron sur sa couche de valence , il apparaît sous la Na2O2 qui est un péroxyde.

Pour être complet dans la première partie quand on parle de la stabilisation de l’anion par le cation métallique , il faut présenter un cycle de Born Haber on revient au niveau fondamental ça permet d’expliquer la liaison ionique. En effet arracher des électrons d’un métal ça parait compliqué et les fixer sur un oxygène pas facile non plus. Cela permet d’expliquer pourquoi le système est thermodynamiquement stable. Cela justifie ensuite la description purement ionique qui donne des résultats plutôt probants.

Au niveau de la partie cristallographie , il faut dire explicitement que la maille reflète la structure du système (intérêt pédagogique, cela se voit bien sur les mono oxydes). Il faut juste rajouter le commentaire de manière explicite (je l’ai sous entendu en parlant de la population dans la maille).

Sur la partie des diagrammes d’Ellingham, le calcul du $Δ\_{r}G $doit bien être développé et dire explicitement qu’à l’équilibre le quotient de réaction est égale à la constante d’équilibre. (Ils ont la même valeur numérique à l’équilibre mais c’est pas la même chose).

Au lieu de prendre des des diagrammes d’Ellingham avec $Δ\_{r}G° $en fonction de T , on peut prendre les diagrammes $RTln(PO\_{2}/P°)$ en fonction de T ainsi pour un point se situant sur la droite on à la situation d’équilibre et pour un point à l’extérieur de la droite cela représente les conditions expérimentales (pour un diagramme classique les points hors de la droite n’ont pas de signification).

Pourquoi a-t-on des droites ? La zone d’équilibre correspond à une variance de 1 pour le système donc une représentation en 1D. Pour les zones de prédominance , ce sont des surfaces car on à une variance de 2.

Prendre un diagramme E-PH dans un bouquin afin d’avoir la convention de tracé .

Les conventions de tracé ?

La température est égale à 25°C sauf mention contraire.

Les activités sont supposées être égales aux concentrations.

Seuls les oxydes ou hydroxydes sont considérés.

Les solides ont une activité unitaire car seuls dans leur phase.

La concentration en élément est fixée.

Il est important de toujours fournir la concentration de tracé *C* car l’allure des diagrammes en dépend **fortement**. (le PH de début de précipitation en dépend par exemple). Il faut aussi préciser la convention prise aux frontières. Il en existe plusieurs, mais les plus courantes sont :

1. La concentration en oxydant et en réducteur sont égales à la frontière et égales à la convention de tracé *C* .
2. La concentration totale en élément est égale, la concentration totale étant égale à la concentration de tracé, dans ce cas, pour le couple I2/I− à la frontière : 2[I2] = [I−] et 2[I2]+[I−]=*C*.

De plus, pour les gaz, la pression de tracé est généralement prise égale à 1 bar.

Si on parle de corrosion on donne tous les domaines. (Immunité , corrosion et passivation).

Quelles sont les différentes protections contre la corrosion ?

\_ On impose un potentiel qui positionne le système dans sa zone d’immunité

\_ Le principe des anodes sacrificielles , le zinc est une anode sacrificielle pour le fer. On est dans un cas de corrosion humide et la plupart du temps pour expliquer on fait des courbes d'intensité potentielle. On forme un potentiel mixte entre le zinc et l’eau , le fer est donc dans sa zone d'immunité.

Avec le nickel cette fois-ci le potentiel est au dessus de celui du fer. Le nickel ne réagit pas avec l’eau , par contre s’il y a un trou dans le nickel , cela va catalyser la réaction d’oxydation du fer.

Acier inoxydable ? c’est un acier donc un alliage de fer et de carbone comportant moins de 1,2% de carbone et plus de 10,5% de chrome. La présence du chrome provoque la formation d’une couche d’oxyde protectrice qui donne à l’acier son inoxydabilité. On peut ajouter d’autres éléments comme le molybdène , le titane ou le nickel. (conductivité thermique 10 fois plus faible que l’aluminium).

On peut traiter les oxydes par la théorie des bandes , le traitement est le même que le métaux , c’est l’interprétation qui est différente. L’oxyde est décrit comme une structure ionique avec des électrons liés et le métal c’est une mer d’électrons délocalisés. Cette différence d’interprétation provient du recouvrement ou non entre orbitales d. Pour les éléments à gauche de la série il y a un recouvrement favorable entre orbitales d et les électrons sont donc délocalisés. Pour les éléments plus à droites les orbitales sont beaucoup moins diffuses , le recouvrement entre orbitales d est très faible voir inexistant , pas de délocalisation électronique. (Donc faire attention de le shriver à cette explication, on peut appliquer la théorie des bandes aux oxydes).

Pour le diagramme d’orbitales moléculaires (shriver) le prof a dit qu’il était faux. Pas de bande s p , faire une seule bande majoritairement à caractère O , la bande est totalement remplie car les oxygènes ont 6 électrons de valence mais l’anion $O^{2-}$ en a 8. Et ce n’est pas la structure de bande qui explique les propriétés de conductivité. C’est ce qu’on a dit juste au dessus , c’est la nature des orbitales qui joue . Si elles sont petites et ne se recouvrent pas on a un comportement de type semi conducteur avec une conductivité par saut. Si les orbitales sont plus diffuses , on favorise le déplacement des électrons , on a donc un comportement métallique.

 Pour trouver les conductivités , penser à faire wiki+nom de l’élément. On dit au jury qu’on est en temps limité mais que pour un cours classique on comparera plusieurs sources.

Comme on l’a dit les oxydes sont de nature ioniques , l’anion $O^{2-}$ est une base forte, il va donc générer des propriétés basiques. Le métal lui est un acide de lewis , il va réagir avec des bases de lewis. Pour générer des propriétés acides le métal doit consommer plus de $OH^{-} $que les ions $O^{2-}$ consomme de $H^{+}$. Permet aussi de refaire une distinction entre les acides/bases de Lewis et de Bronsted.

Les propriétés acides sont souvent obtenues pour des métaux avec des DO supérieurs à +2, néanmoins il existe des structures plus covalentes , très peu basiques qui se décomposent en d’autres oxydes.

Pour les propriétés optiques , le corindon est dénommé saphyr chez les revendeurs de produits chimiques. Le corindon est incolore mais lorsqu’il y a des impuretés à l’intérieur de la structure , on obtient des produits colorés. Les impuretés sont des cations métalliques qui sont présentes dans les sites octaédriques et qui génèrent la couleur.

Expliquer comment on peut obtenir le paramètre de champ cristallin pour expliquer la couleur de la pierre. On utilise un diagramme de Tanabe Sugano. Ils sont dans le shriver.