

Chimie douce
Polymérisation inorganique
Synthèse d'oxydes

sophie.norvez@espci.fr

Chimie Douce

Polymérisation inorganique, Synthèse d'oxydes

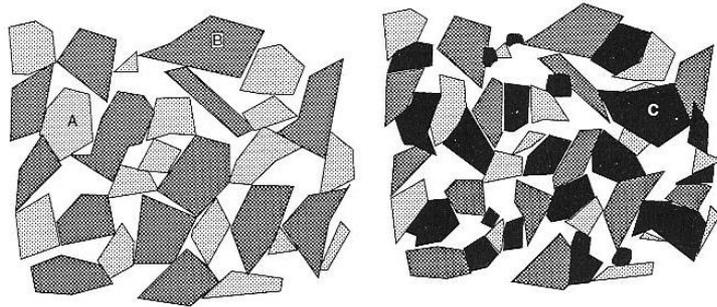
I. Réactions de combustion

1. Chimie des feux d'artifice
 - 2.1. Oxydo-réduction
 - 2.2. Incandescence (corps noir)
 - 2.3. Emission de flamme (luminescence atomique)
2. Chimie de la propulsion
3. Synthèse d'oxydes par combustion

II. Chimie douce

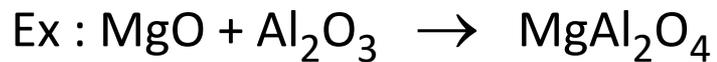
1. Chimie modificative
 - 1.1. Solides de basse dimensionnalité
 - 1.2. Applications de la chimie d'intercalation
2. Chimie Sol-Gel
 - 2.1. Matériaux bio-inspirés
 - 2.2. Polymérisation inorganique
 - 2.2.1. Dissolution d'un sel dans l'eau
 - 2.2.2. Modèle des charges partielles
 - 2.2.3. Diagramme Charge-pH
 - 2.2.4. Condensation en solution aqueuse
 - 2.2.5. Condensation en milieu non aqueux

La chimie du solide est une chimie des hautes températures ($\geq 1500^{\circ}\text{C}$)



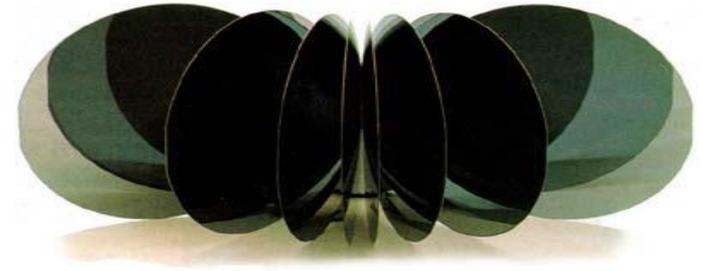
Oxydes

Réactions lentes aux interfaces
entre solides



Plusieurs jours à 1500°C

Verres, Céramiques, Monocristaux



Semi-conducteurs

Silicium : réduction de SiO_2
dans un four à arc,
purification, tirage d'un lingot



Alternatives :

I. Réactions de combustion

Synthèse d'oxydes

II. Chimie douce

➤ Transformation à basse température d'un matériau classique pour en modifier les propriétés physiques

❖ Greffage

❖ Echange ionique

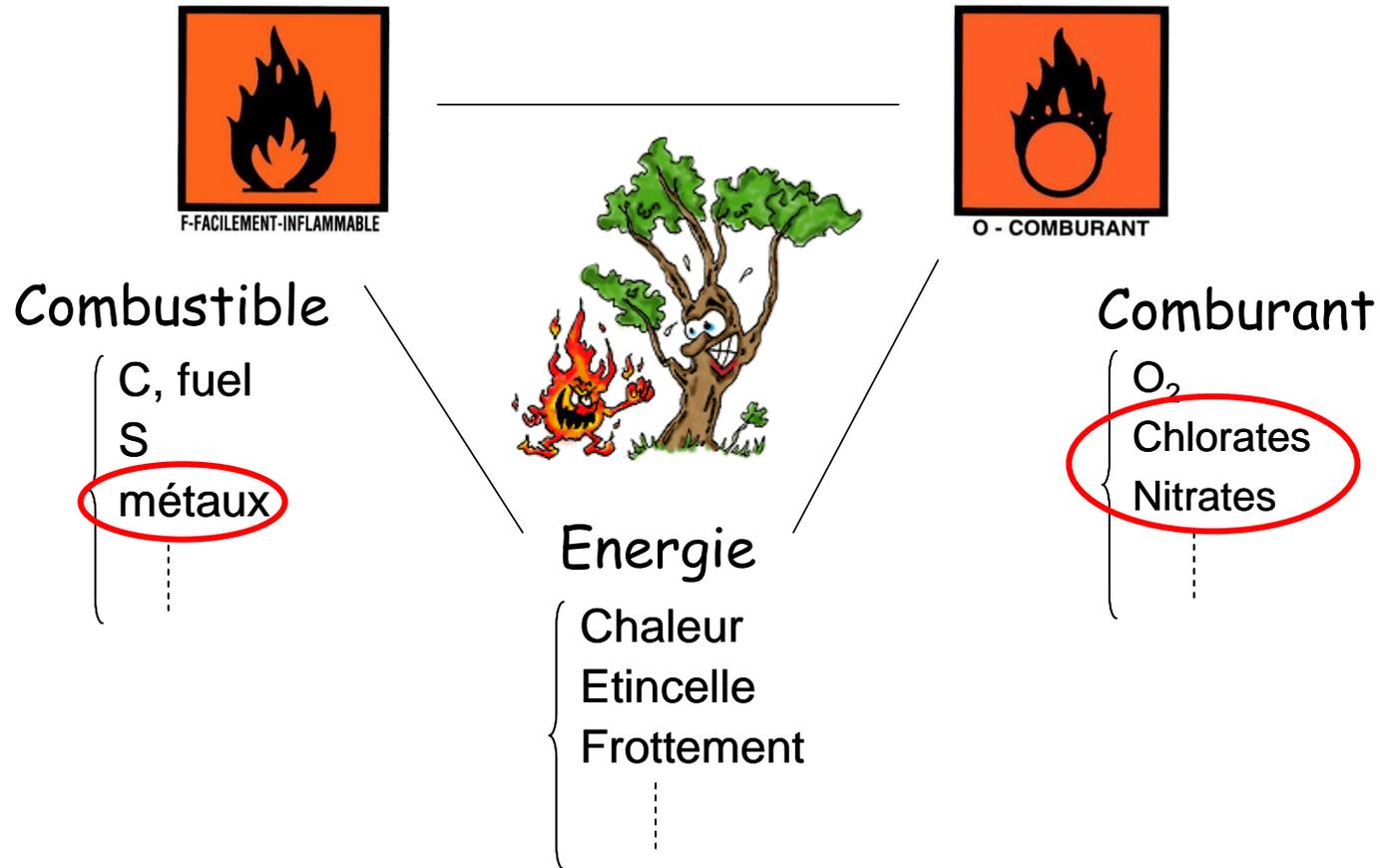
❖ Intercalation

➤ Procédé Sol-Gel : Polymérisation inorganique à partir de précurseurs moléculaires liquides

Le gel obtenu se densifie à basse température, permettant l'élaboration de verres ou de céramiques

I. Réactions de combustion

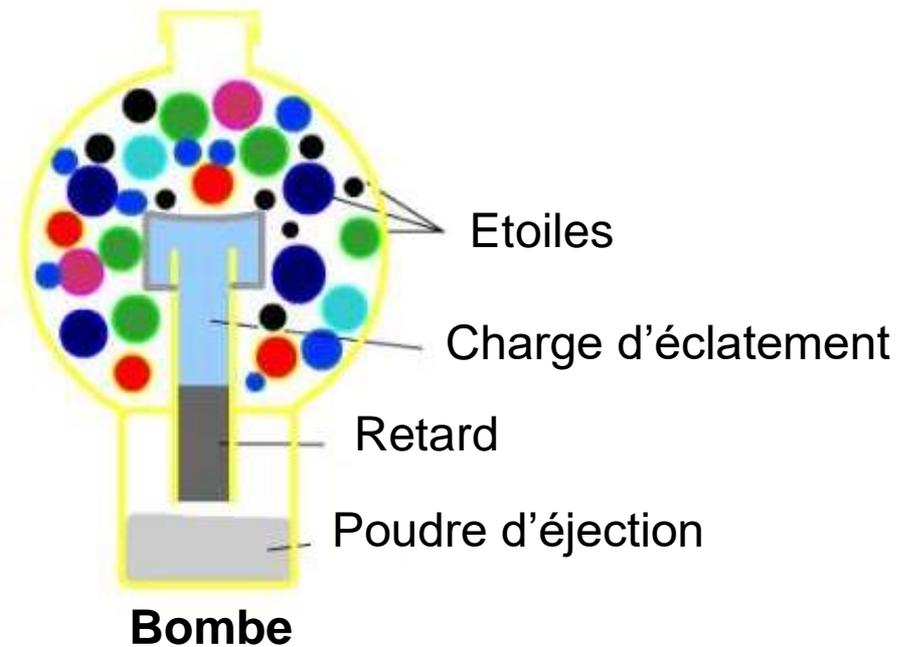
Le triangle du feu :



Toute combustion a besoin d'énergie pour atteindre son point d'ignition

1. Chimie des feux d'artifice

1.1. Oxydo-réduction



Les étoiles contiennent le mélange pyrotechnique :

- Un **oxydant** (nitrates, chlorates, perchlorates), qui libère l'oxygène nécessaire à la combustion (**comburant**)
- Un **réducteur** (S, C, ou des métaux comme Si, B, Mg, Ti), qui capte l'oxygène et sert de **combustible**

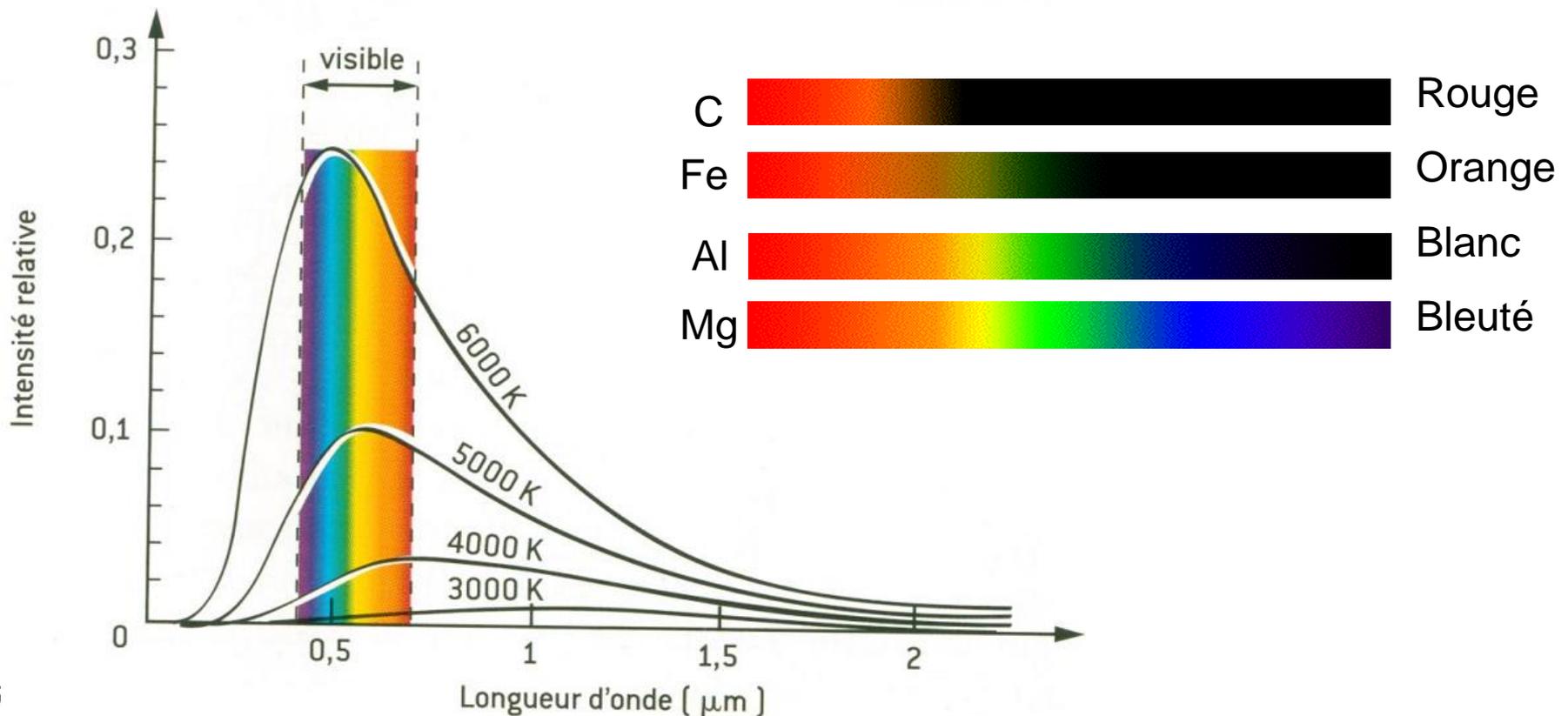
1.2. Incandescence des particules

La chaleur initie la combustion du métal :

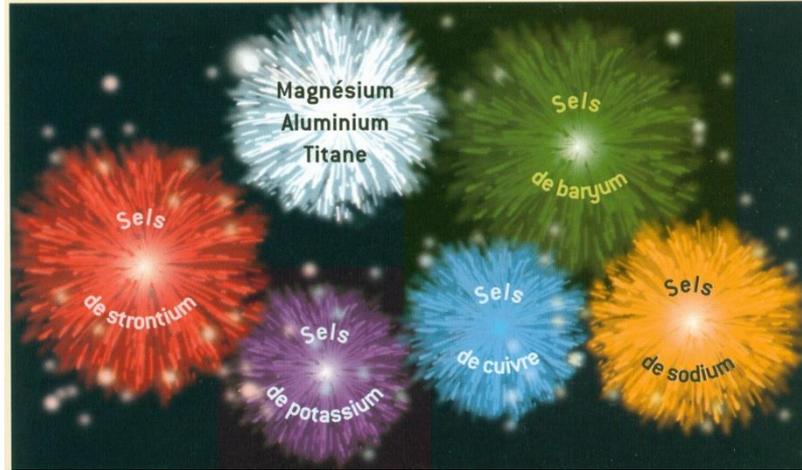


très exothermique

La couleur dépend de la chaleur dégagée lors de la combustion. C'est le rayonnement du corps noir = $f(T)$:



1.3. Emission de flamme des sels métalliques (luminescence atomique)



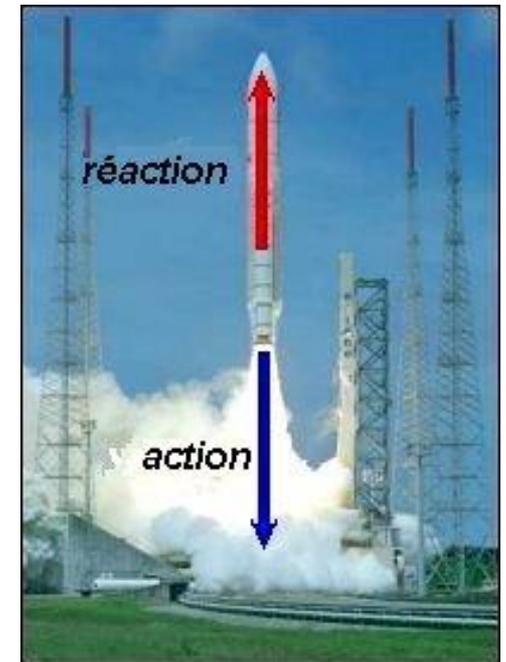
bleu-vert : CuCl_2
vert : BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
rouge/rose : SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
rouge-orange : CaSO_4
violet : sels de K
jaune-orange : $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Cu		Bleu-Vert	<u>Doublet D du Na</u>
Ba		Jaune-vert	Fondamental $3s^1$
Sr		Rouge	1 ^{er} état excité $3p^1$
Ca		Rouge-orange	
K		Lilas	
Li		Rose fushia	
Na		Orange	

2. Chimie de la propulsion

Les gaz de propulsion sont obtenus en faisant réagir, l'une sur l'autre, deux substances appelées **ergols** :

l'une est le **combustible**, l'autre le **comburant**.



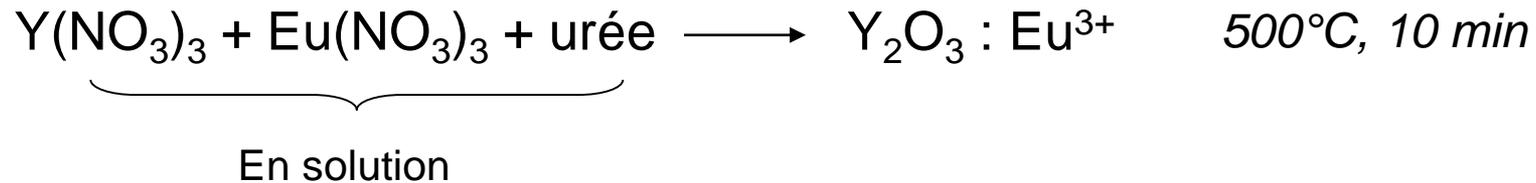
3^{ème} loi de Newton

Propergols solides :

- Le perchlorate d'ammonium NH_4ClO_4 produit l'oxygène
- L'aluminium Al est oxydé (combustible)



3. Synthèse d'oxydes par combustion



La chaleur est apportée par la réaction elle-même, pas par la source extérieure qui ne sert qu'à initier la combustion.

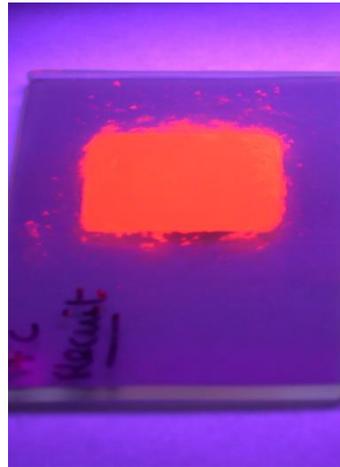


Photo : TP CMI

Emission à 615 nm de l'oxyde sous éclairage UV

II. Chimie douce

Les oxydes métalliques ont de nombreuses propriétés physiques :

- **Optiques** : LiNbO_3 , KTiOPO_4 (Optique non linéaire)
 - **Electriques** : conduction électronique (V_2O_5 , Na_xWO_3)
 - ionique ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$)
 - supraconducteur ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)
 - ferroélectrique (BaTiO_3)
 - **Magnétiques** : ($\text{g-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)
 - **Texturales** : zéolithes, argiles aluminosilicates, solides microporeux
- ➡ *Demande croissante de matériaux techniques*
- ➡ *Nouvelles démarches pour l'élaboration des matériaux*

Chimie modificative

Polymérisation inorganique

1. Chimie douce à précurseurs solides

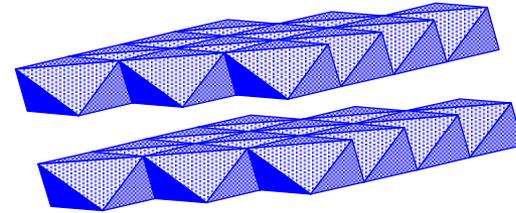
1.1. Solides de basse dimensionnalité

➤ *monodimensionnels*



Amiante, NbSe_3

➤ *bidimensionnels*



Chalcogénures lamellaires (TiS_2)
Silicates*

Liaisons faibles entre les fibres ou feuillets

➡ *Anisotropie correspondante des propriétés physiques*

Chimie modificative à basse température : **Réactions topochimiques**

⇒ On modifie seulement l'espacement des feuillets ou des fibres :

- **Chimie d'intercalation**
- **Echange ionique**
- **Greffage**

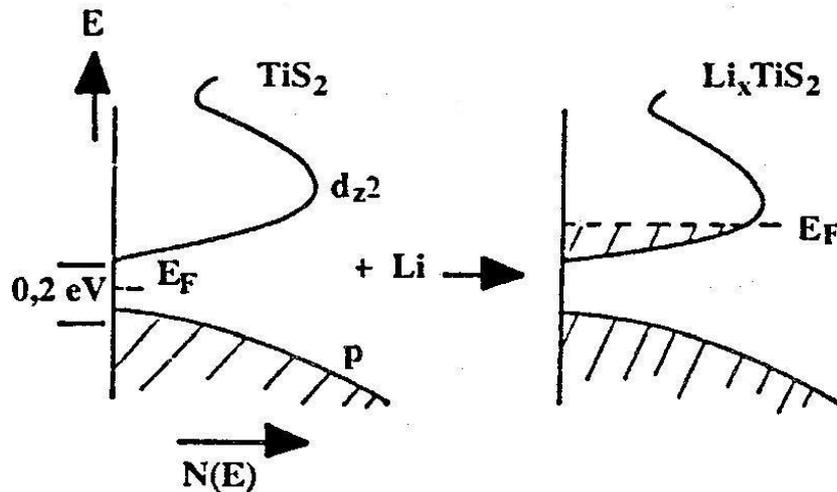
1.2. Applications de la chimie d'intercalation

1.2.1. Conduction mixte

Feuillets d'octaèdres $[\text{TiS}_6]$ reliés par les arêtes :

Intercalation d'ions Li^+

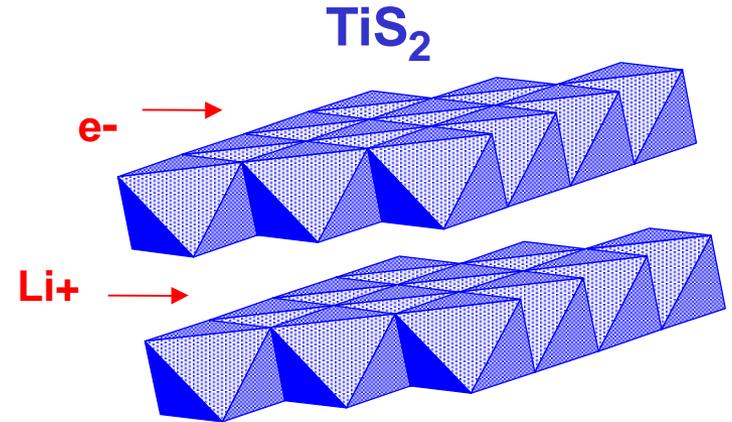
→ Réduction de $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$



Semi-conducteur

Métal

Processus réversible



Li^+ dans les zones peu denses



Mobilité ionique

$$S_i = 10^{-3} - 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

Composé d'intercalation =
Conducteur mixte

- Ionique
- Electronique

2. Chimie sol-gel

2.1. Matériaux bio-inspirés

La formation de silice ou d'oxydes métalliques est un processus naturel.
Plus de 70 minéraux inorganiques sont produits par les êtres vivants.



nacre : carbonate de calcium $\text{Ca}(\text{CO}_3)$



calcul rénal : oxalate de calcium $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Silice



-

Diatomées

Radiolaires

Carbonate de calcium



aragonite, calcite

Coquillages

Phosphate de calcium



hydroxyapatite

Os, dents

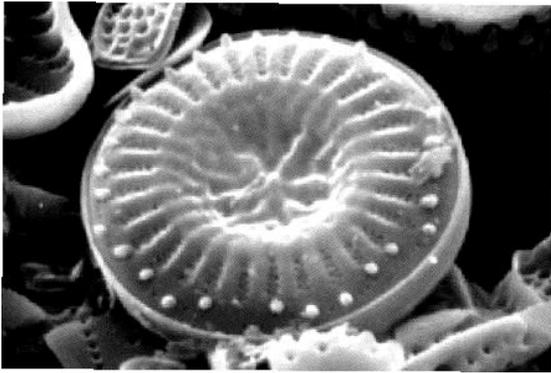
Oxydes de fer



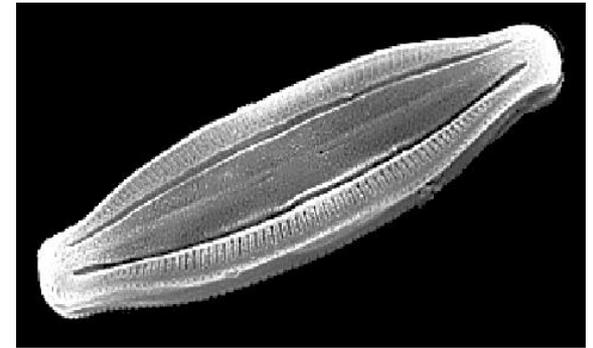
magnétite, goethite

Thons, bactéries

Patelles



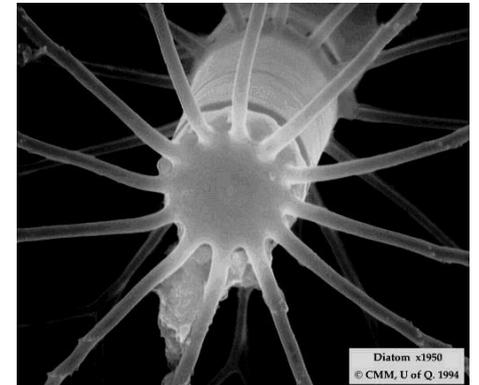
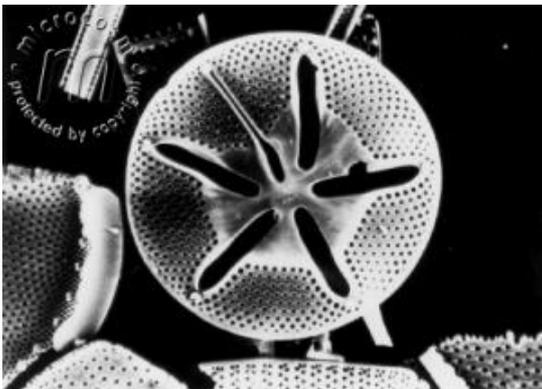
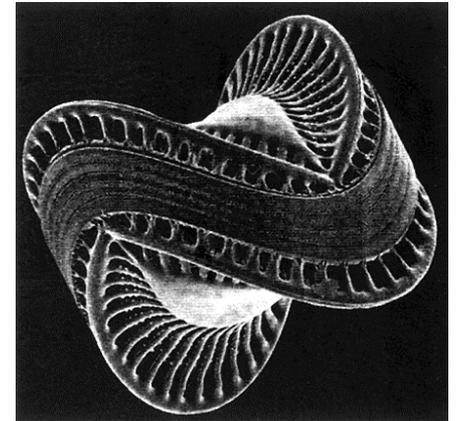
Diatomées



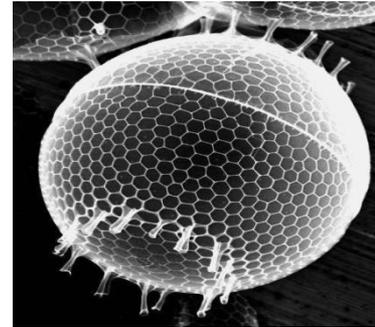
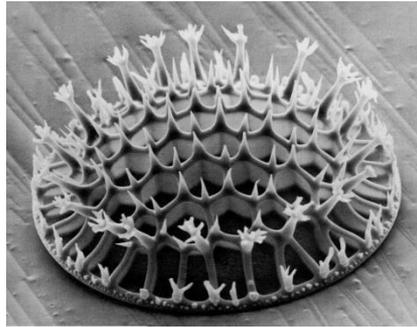
algues unicellulaires
entourées d'une cage de verre



solide (protection)
transparente (photosynthèse)
poreuse (métabolisme)

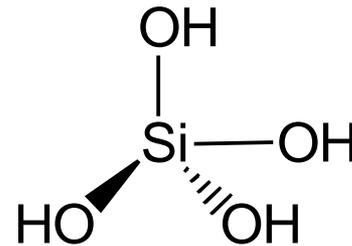


Synthèse de silice biogénique

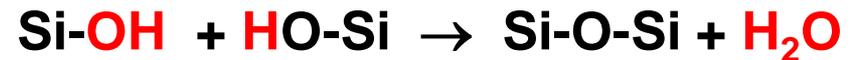


Synthétisée par des micro-organismes marins à température ambiante à partir de la silice dissoute dans la mer

Acide silicique = $\text{Si}(\text{OH})_4$

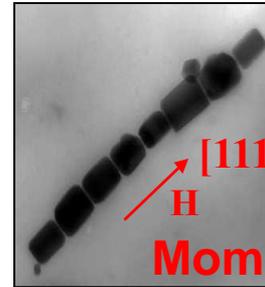


Condensation



Bactéries magnétotactiques

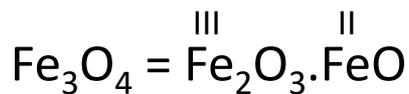
Guidage par le champ magnétique



Moment magnétique résultant

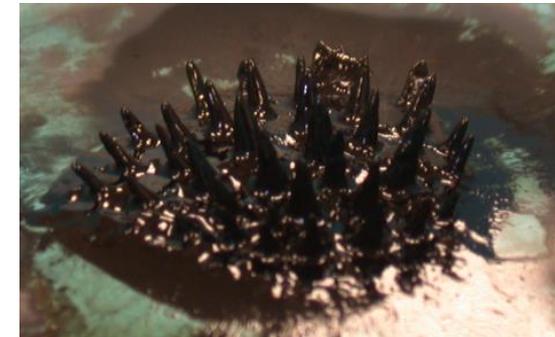
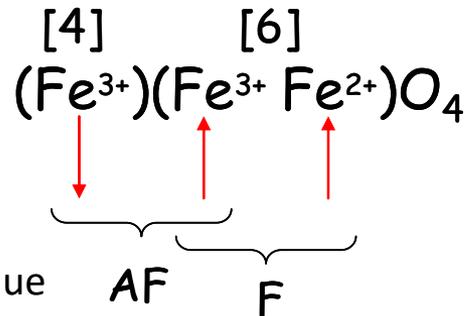
Monodomaines magnétiques de Fe_3O_4

La structure spinelle inverse de Fe_3O_4 est ferrimagnétique :



2 Fe^{III} pour 1 Fe^{II}

Couplage magnétique
entre sites voisins

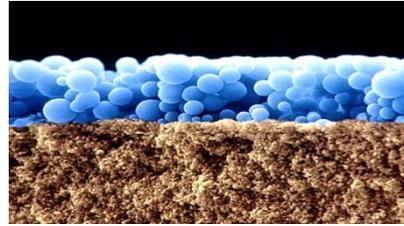


Ferrofluides

2.2. Polymérisation inorganique

Mieux faire des matériaux connus

- Chimie douce = gain d'énergie
- Contrôle chimique de la synthèse (morphologie, structure,...)
- Elaboration directe à partir de la solution
 - ❖ Fibres
 - ❖ Revêtements
 - ❖ Nanoparticules



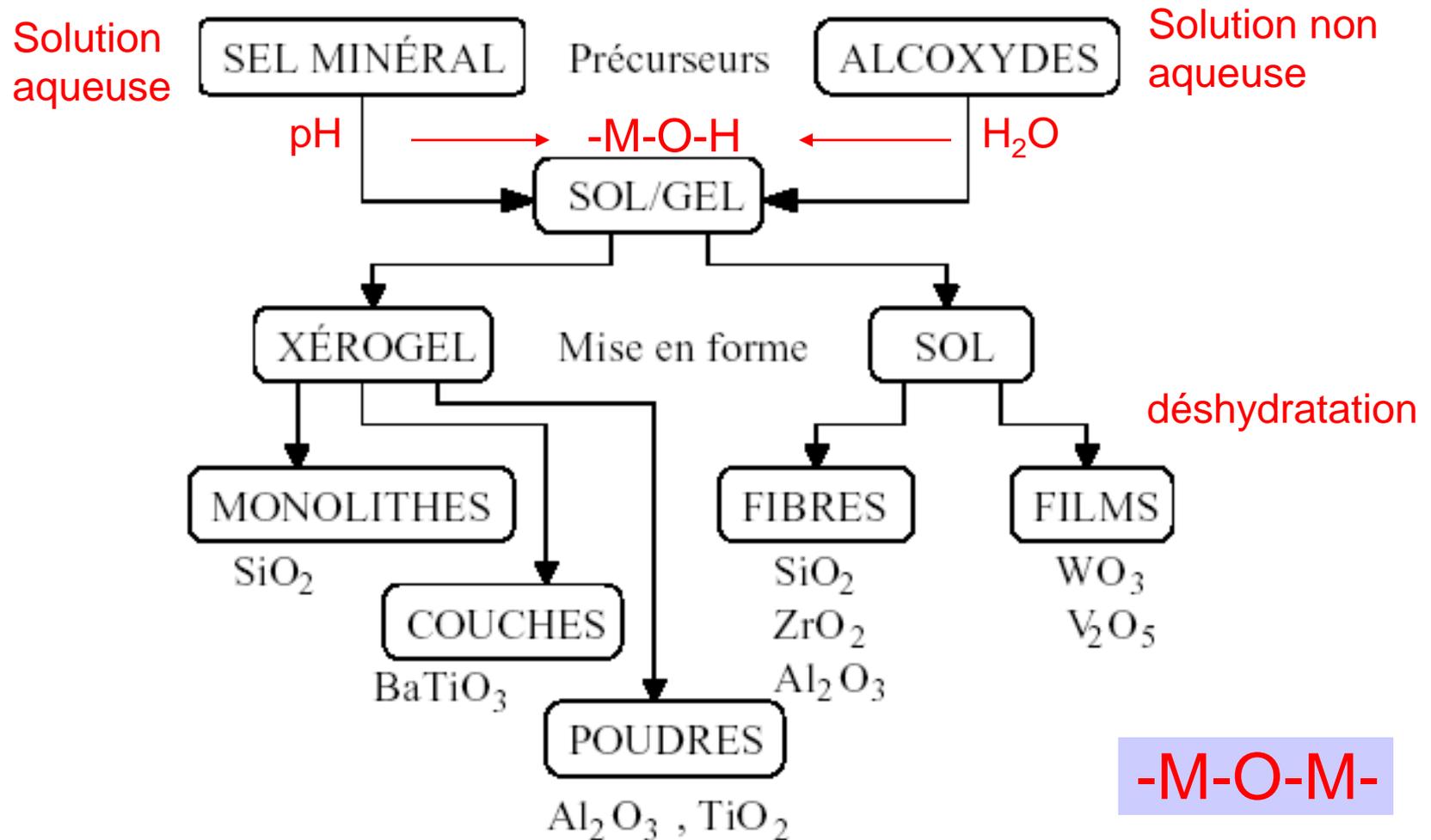
Elaborer de nouveaux matériaux

- Hybrides
 - ❖ Organique-inorganiques
 - ❖ Nanocomposites
 - ❖ Bio-inorganiques
- Aérogels porosité 99%



Deux approches :

1. Sels métalliques en solution aqueuse \Rightarrow Moins cher et plus facile à mettre en œuvre, mais réactions plus difficiles à contrôler
2. Alkoxydes métalliques en solvant organique



2.2.1. Dissolution d'un sel dans l'eau

Eau solvant polaire $\mu = 1.84D$

⇒ Solvant = se fixe sur les ions par interaction dipolaire électrique

Eau solvant dissociant $\epsilon = 78.5$

⇒ L'abaissement des forces électrostatiques entre les cations et les anions solvatés permet leur dispersion dans l'eau

➔ **Action de l'eau sur un solide ionique : Dispersion d'ions solvatés**

Le nombre de molécules d'eau dans la première sphère de coordination dépend de la nature et de la charge de l'ion :

- anions : mal défini
- Li^+ : petit : tétraèdre 4 H_2O
- Na^+ , K^+ , Cs^+ : 6 à 8 H_2O , dépend de la concentration et de la T
- **Les ions divalents et trivalents de la première série de transition sont tous hexacoordinés : complexes de coordination +/-labiles (d^3 , d^8 inertes)**

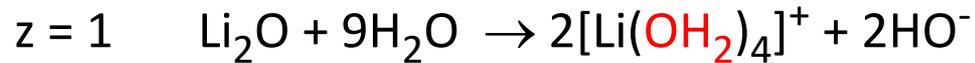


Mais si $z > 3$: hydrolyse

▪ *Charge faible (z = 1, 2) → ions peu polarisants*

➤ Les complexes sont **aquo**

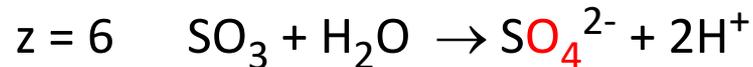
➤ Les oxydes sont ioniques, de comportement basique dans l'eau



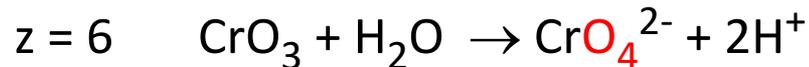
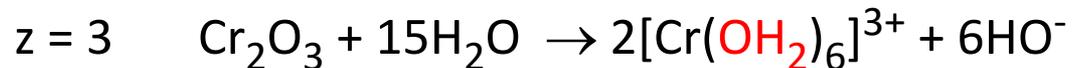
▪ *Charge élevée (z = 5-7) → ions très polarisants*

➤ les complexes sont **oxo**

➤ Les oxydes sont covalents, de comportement acide dans l'eau

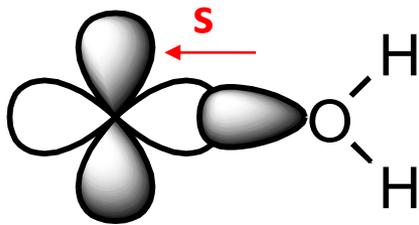


▪ *Les éléments qui possèdent plusieurs d.o. peuvent présenter les deux types de comportement*



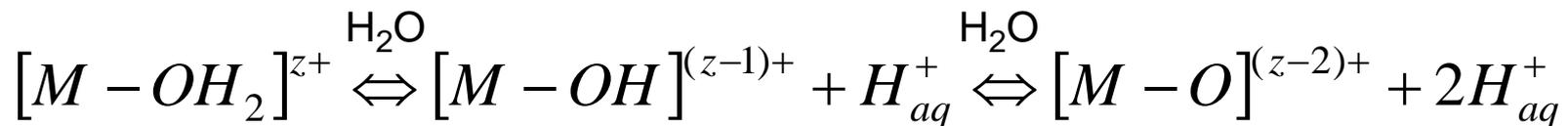
Les éléments de charge élevée polarisent fortement H₂O

H₂O se dissocie



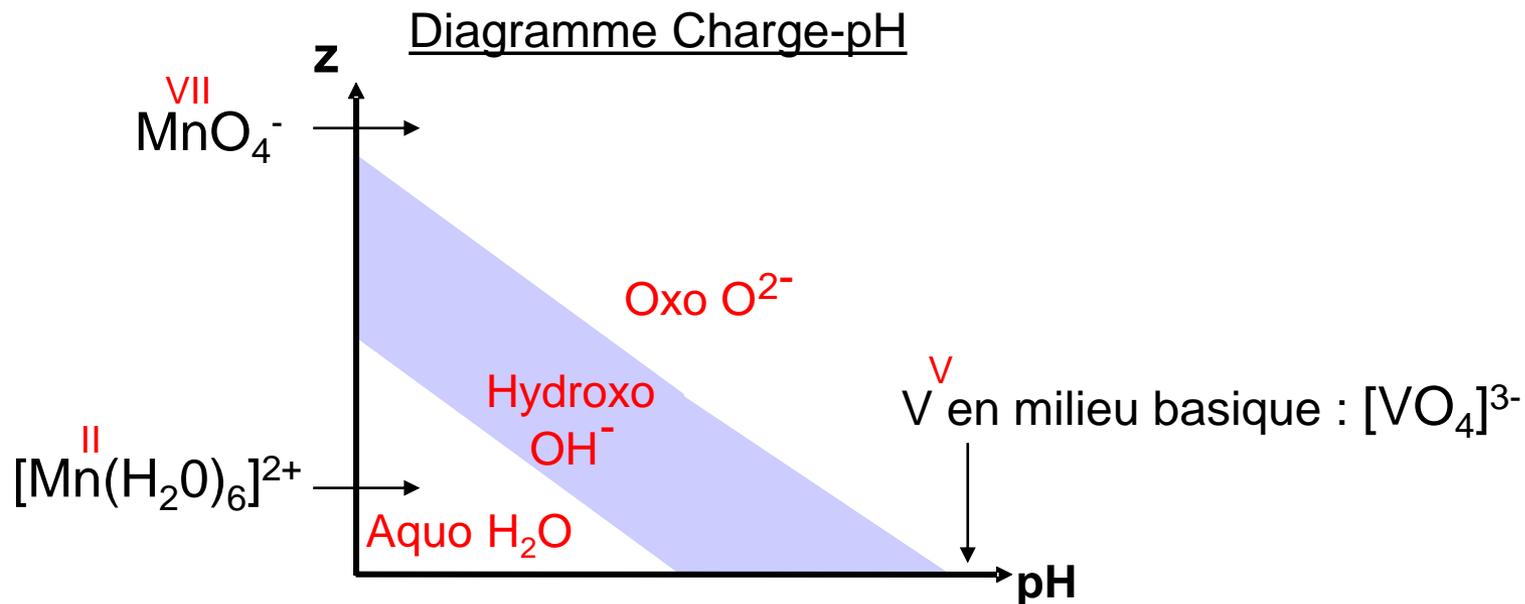
Les molécules d'eau coordonnées sont plus acides que celles de la solution

⇒ *Déprotonation spontanée*



⇒ Complexes aquo (OH_2), hydroxo (OH^-) et oxo (O^{2-})

L'état d'hydrolyse du complexe dépend du pH et du DO z du métal :



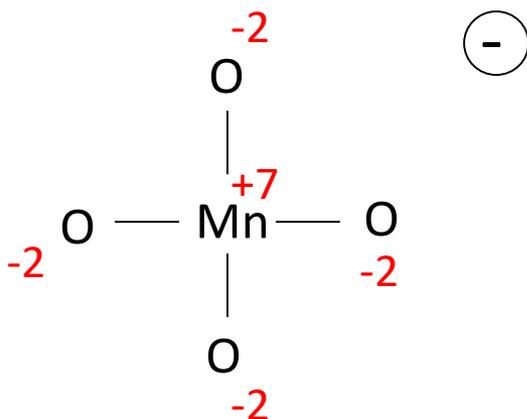
2.2.2. Modèle des charges partielles

La réactivité des complexes dans les réactions nucléophiles telles que l'échange de ligands et la condensation est gouvernée par la distribution électronique sur le complexe

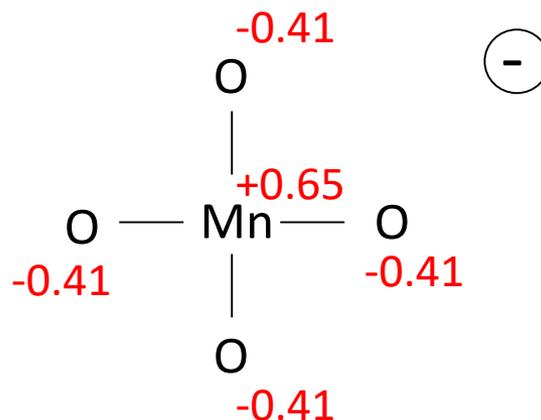
Exemple : MnO_4^-



En fait : $3d^{5.82} 4s^{0.18} 4p^{0.35} \Rightarrow 6.35$ électrons sur le métal



Charges formelles



Charges partielles

Electronégativité = concept flexible

= évaluations \pm empiriques (Mulliken, Gordy, Sanderson...)

Classification d'Allred et Rochow :

basée sur la force d'attraction électrostatique des électrons par le noyau :

$$|F| = \frac{e^2 Z^*}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Z^* charge nucléaire effective
 r rayon covalent de l'atome

$$\chi^* \propto \frac{Z^*}{r^2}$$

H 2,10																	He 3,20
Li 0,97	Be 1,57											B 2,02	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10	Ne 5,10
Na 1,01	Mg 1,29											Al 1,47	Si 1,74	P 2,11	S 2,48	Cl 2,83	Ar 5,10
K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,23	Ti 1,32	V 1,56	Cr 1,59	Mn 1,63	Fe 1,72	Co 1,75	Ni 1,80	Cu 1,75	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,00	As 2,20	Se 2,50	Br 2,69	Kr 3,10
Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,19	Zr 1,29	Nb 1,45	Mo 1,56	Tc 1,67	Ru 1,78	Rh 1,84	Pd 1,85	Ag 1,68	Cd 1,60	In 1,49	Sn 1,89	Sb 1,98	Te 2,15	I 2,33	Xe 2,60
Cs 0,87	Ba 0,89	*	Hf 1,36	Ta 1,50	W 1,59	Re 1,88	Os 1,99	Ir 2,05	Pt 2,00	Au 2,02	Hg 1,80	Tl 1,60	Pb 1,92	Bi 2,03	Po 2,12	At 2,28	Rn 2,30
Fr 0,86	Ra 0,95	**															

*	La 1,18	Ce 1,17	Pr 1,18	Nd 1,19	Pm 1,20	Sm 1,20	Eu 1,13	Gd 1,27	Tb 1,24	Dy 1,26	Ho 1,28	Er 1,30	Tm 1,30	Yb 1,24	Lu 1,36
**	Ac 1,12	Th 1,24	Pa 1,22	U 1,24	Np 1,22	Pu 1,24	Am 1,25	Cm 1,20	Bk 1,20	Cf 1,20	Es 1,20	Fm 1,20	Md 1,20	No 1,20	Lw 1,20

Distribution de densité électronique : charges « partielles »

Charge globale de l'édifice $z = \sum_i \delta_i$

Electronégativité de l'atome i :

$$\chi_i = \chi_i^* + \underbrace{\eta_i^*}_{\text{dureté}} \delta_i$$

Perturbation due à la présence de la charge δ_i sur l'atome i

Plus un atome est petit, plus il est dur : *Traduit la résistance du potentiel chimique électronique au changement du nombre d'électrons autour de l'atome*

$$\eta \propto r^{-1} \quad \text{et} \quad \chi^* \propto \frac{Z^*}{r^2} \quad \Rightarrow \quad \eta_i^* = \alpha \sqrt{\chi_i^*}$$

α calibrée à partir des charges partielles dans NaF :

$$\delta(\text{Na}) = -\delta(\text{F}) = 0.75$$

$$\Rightarrow \eta_i^* = 1.36 \sqrt{\chi_i^*}$$

Principe d'égalisation des électronégativités

L'électronégativité est définie comme un potentiel chimique électronique :

Transfert électronique entre atomes = égalisation des potentiels chimiques

Valeurs relatives des électronégativités \implies sens du transfert

Dureté des atomes \implies intensité du transfert

Le transfert cesse quand chaque atome a acquis la même électronégativité moyenne = celle du groupement considéré

A l'équilibre $\chi = \chi_i$ soit $\chi_i^* + \eta_i^* \delta_i = \chi \implies$

$$\delta_i = \frac{\chi - \chi_i^*}{1.36\sqrt{\chi_i^*}}$$

$$z = \sum_i \delta_i \implies$$

$$\chi = \frac{\sum_i \sqrt{\chi_i^*} + 1.36z}{\sum_i \left(\frac{1}{\sqrt{\chi_i^*}} \right)}$$

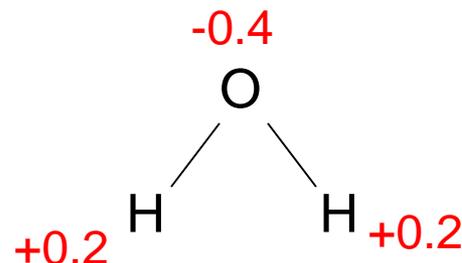
Exemples :

a. H_2O

$$\chi = \frac{\sqrt{\chi_O^*} + 2\sqrt{\chi_H^*}}{1/\sqrt{\chi_O^*} + 2/\sqrt{\chi_H^*}} = \frac{\sqrt{3.5} + 2\sqrt{2.1}}{1/\sqrt{3.5} + 2/\sqrt{2.1}} = 2.49$$

$$\delta(\text{H}) = \frac{2.49 - 2.10}{1.36\sqrt{2.10}} = +0.2$$

$$\delta(\text{O}) = \frac{2.49 - 3.50}{1.36\sqrt{3.50}} = -0.4$$

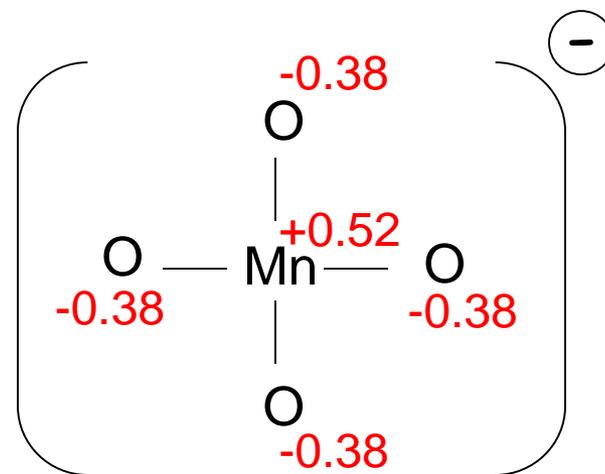


b. MnO_4^-

$$\chi = \frac{\sqrt{1.63} + 4\sqrt{3.5} - 1.36}{1/\sqrt{1.63} + 4/\sqrt{3.5}} = 2.53$$

$$\delta(\text{Mn}) = \frac{2.53 - 1.63}{1.36\sqrt{1.63}} = +0.52$$

$$\delta(\text{O}) = \frac{2.53 - 3.50}{1.36\sqrt{3.50}} = -0.38$$



c. Complexes hexaaquo $[M(OH_2)_6]^{z+}$

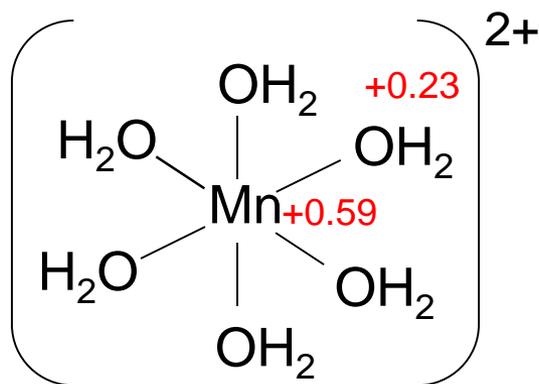
M^{z+}	D.O.	χ	$\delta(M)$	$\delta(O)$	$\delta(H)$	$\delta(H_2O)$
Mn ²⁺	II	2.657	+0.59	-0.33	+0.28	+0.23
Cr ³⁺	III	2.752	+0.68	-0.29	+0.34	+0.39
Ti ⁴⁺	IV	2.848	+0.98	-0.25	+0.38	+0.51
V ⁵⁺	V	2.983	+0.84	-0.20	+0.45	+0.70
W ⁶⁺	VI	3.372	+0.89	-0.15	+0.50	+0.85
Mn ⁷⁺	VII	3.212	+0.91	-0.11	+0.56	+1.01



$\delta(H) \uparrow$ avec le degré d'oxydation du métal

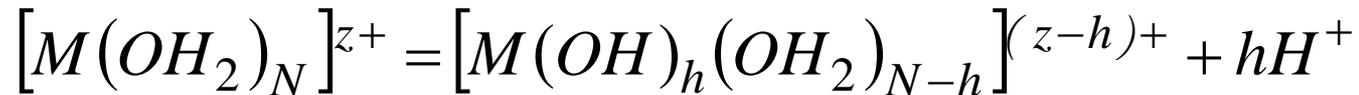


Déprotonation



$$\delta(H_2O) = \delta(O) + 2\delta(H)$$

2.2.3. Diagramme charge-pH

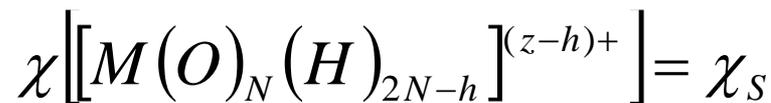
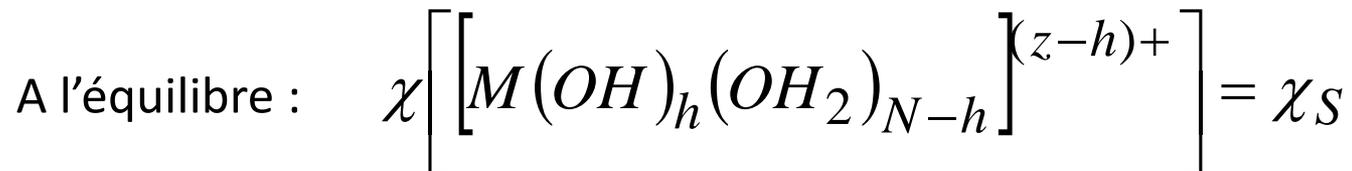


h taux d'hydrolyse

- $h = 0$ complexe aquo
- $0 < h < N$ complexe aquo-hydroxo
- $N < h < 2N$ complexe hydroxo-oxo
- $h = 2N$ complexe oxo

Echange jusqu'à ce que l'électronégativité de l'espèce hydrolysée = celle du solvant

La déprotonation du complexe permet d'égaliser les électronégativités :



L'électronégativité χ_S du solvant dépend du pH :

Potentiel chimique du proton en solution :

$$\mu_H = \mu_H^0 + RT \ln a_H = \mu_H^0 - 0.06 \text{ pH}$$

L'électronégativité est un potentiel chimique électronique :

$$\mu_H = -k \chi_H$$

$$\mu_H^0 = -k \chi [H_9O_4]^+$$

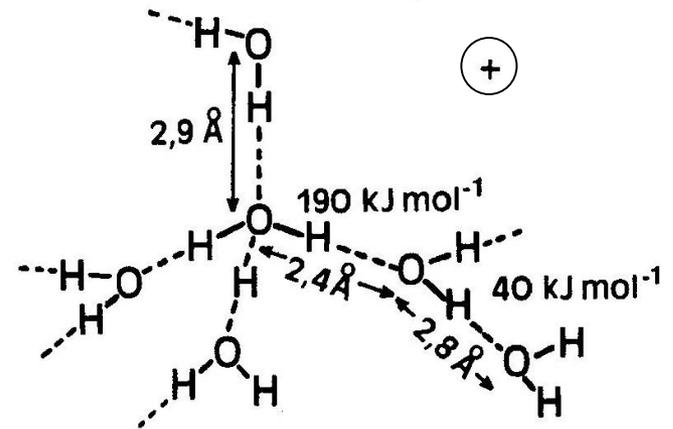
↑
état de référence à pH=0

$$\chi_H = \chi [H_9O_4]^+ + 0.06 k^{-1} \text{ pH} = \chi_S$$

or $\chi [H_9O_4]^+ = 2.621$ et à pH 7 $\chi_H = \chi_S = \chi [H_2O] = 2.491$

D'où

$$\chi_S = 2.621 - 0.02 \text{ pH}$$



$$\chi \left[[M(O)_N(H)_{2N-h}]^{(z-h)+} \right] = \chi_S$$



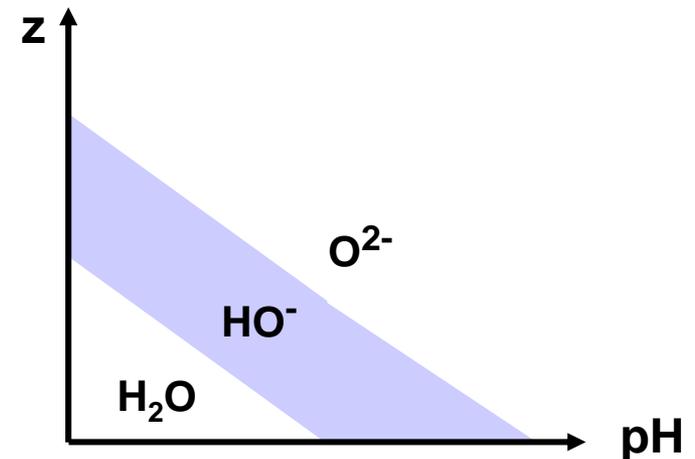
$$\frac{\sqrt{\chi_M^*} + N\sqrt{\chi_O^*} + (2N-h)\sqrt{\chi_H^*} + 1.36(z-h)}{\frac{1}{\sqrt{\chi_M^*}} + \frac{N}{\sqrt{\chi_O^*}} + \frac{2N-h}{\sqrt{\chi_H^*}}} = 2.621 - 0.02 \text{ pH}$$



$$h = \left[\frac{1}{1 + 0.014 \text{ pH}} \right] \times \left[1.36z - N(0.236 - 0.038 \text{ pH}) - \frac{(2.261 - 0.02 \text{ pH} - \chi_M^*)}{\sqrt{\chi_M^*}} \right]$$

$h = 1$ et $h = 2N-1 \Rightarrow$ limites d'existence des formes aquo-hydroxo et oxo-hydroxo en fonction de z et du pH

= Diagramme Charge-pH



2.2.4. Condensation et précipitation en solution aqueuse

Condensation = substitution nucléophile

- Un ligand nucléophile ($\delta < 0$)
- Un métal électrophile ($\delta > 0$)
- Une espèce labile (départ de H_2O)

Modèle des charges partielles \Rightarrow prévoir la réactivité des précurseurs moléculaires vis-à-vis de la polymérisation inorganique

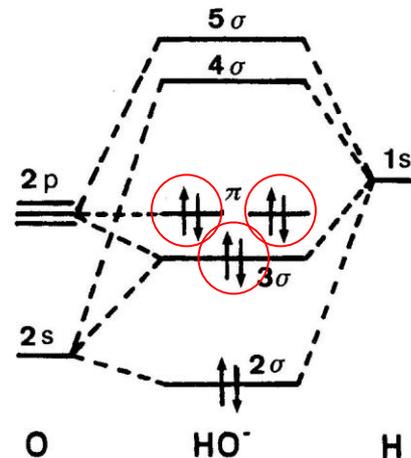
Exemple : $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ $\chi = 2.657$ $\delta(\text{Mn}) = +0.59$ $\delta(\text{H}_2\text{O}) = +0.23$

H_2O : pas de caractère nucléophile, seulement groupe partant
Pas de condensation d'espèces aquo il faut un ligand OH^-

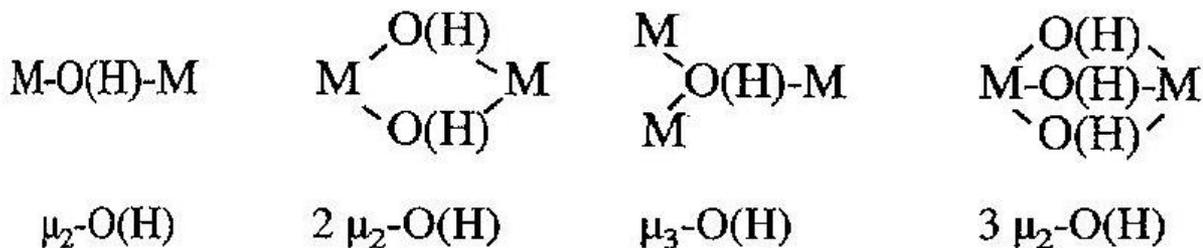
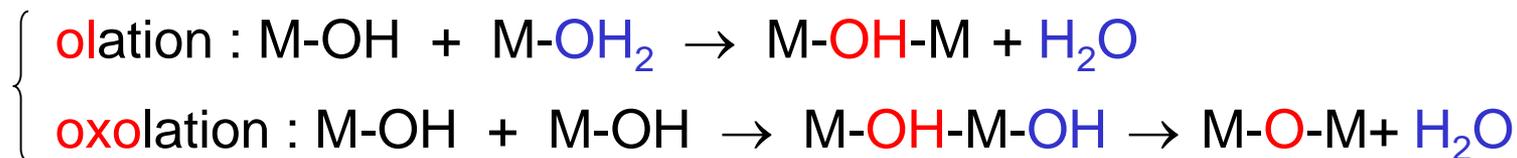
Double critère : $\delta(\text{OH}) < 0$ et $\delta(\text{M}) > 0.3$

Exemples : $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ $\delta(\text{OH}) =$ $\delta(\text{Cr}) =$
 $[\text{PO}_3(\text{OH})]^{2-}$ $\delta(\text{OH}) =$ $\delta(\text{P}) =$

OH^- peut établir jusqu'à 3 liaisons



Les cations sont liés par ponts oxygénés OH^- (olation) ou O^{2-} (oxolation) :

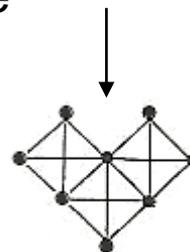
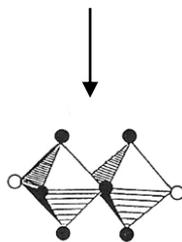


Polyèdres
reliés par :

sommet

arête

face (rare, jamais
pour tétraèdres)



a. Mécanisme de polycondensation inorganique

i. Initiation

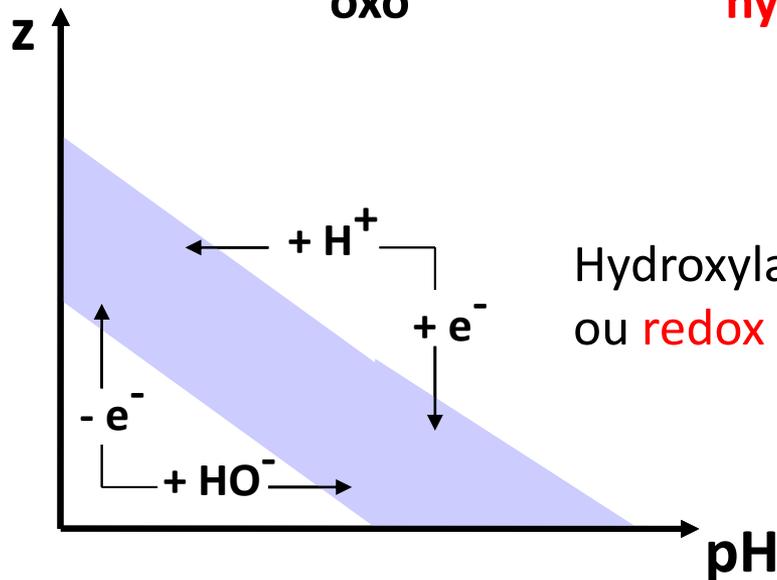
Il faut l'apparition d'un ligand hydroxo sur le monomère



oxo

hydroxo

aquo



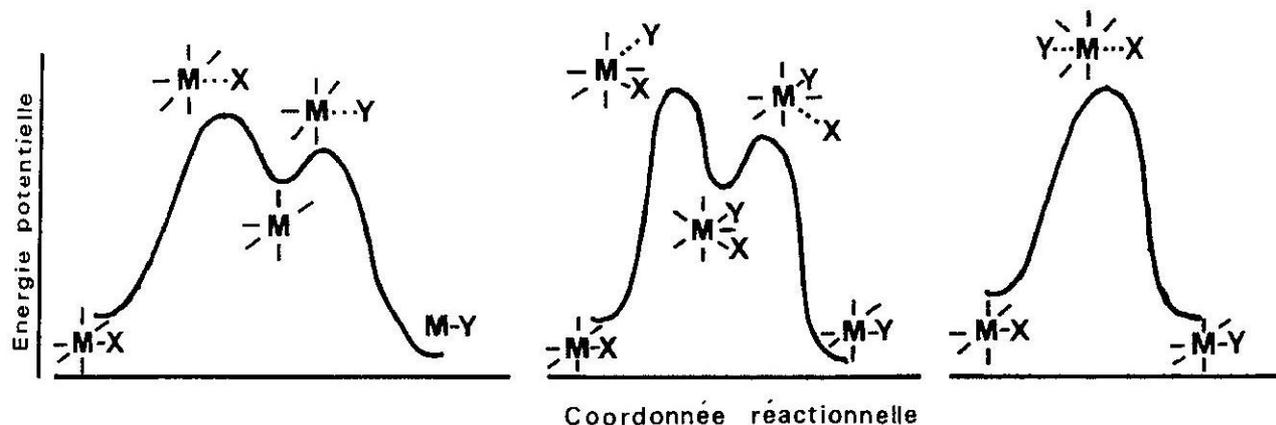
ii. Propagation par Substitution Nucléophile

iii. Terminaison

Propagation par Substitution Nucléophile

Trois mécanismes :

- Dissociatif : 2 étapes avec intermédiaire à coordination réduite. Il faut un groupe labile
- Associatif : 2 étapes avec intermédiaire à coordination supérieure
- Concerté : 1 seule étape : groupes entrants et partants participent à l'état de transition



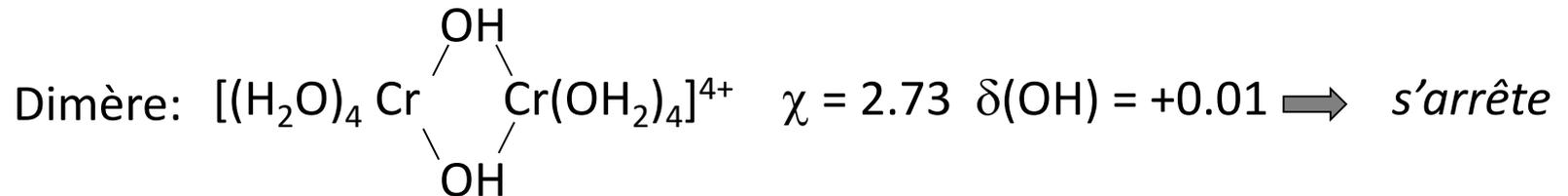
SN1

SN2

2 partenaires dans l'état de transition

Terminaison

Espèces chargées : condensation limitée à des oligomères

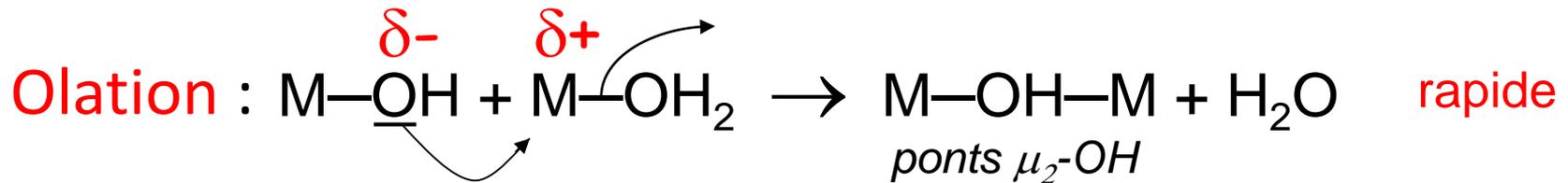


Degré de condensation ↑, accumulation de charges sur les espèces condensées augmente l'électronégativité moyenne et diminue le caractère nucléophile des ligands hydroxo

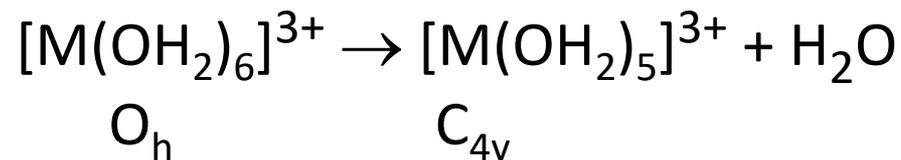
Espèces neutres : illimité \Rightarrow Précipitation d'une phase solide

La formation d'un solide implique la présence d'un complexe de charge nulle

b. Olation et oxolation



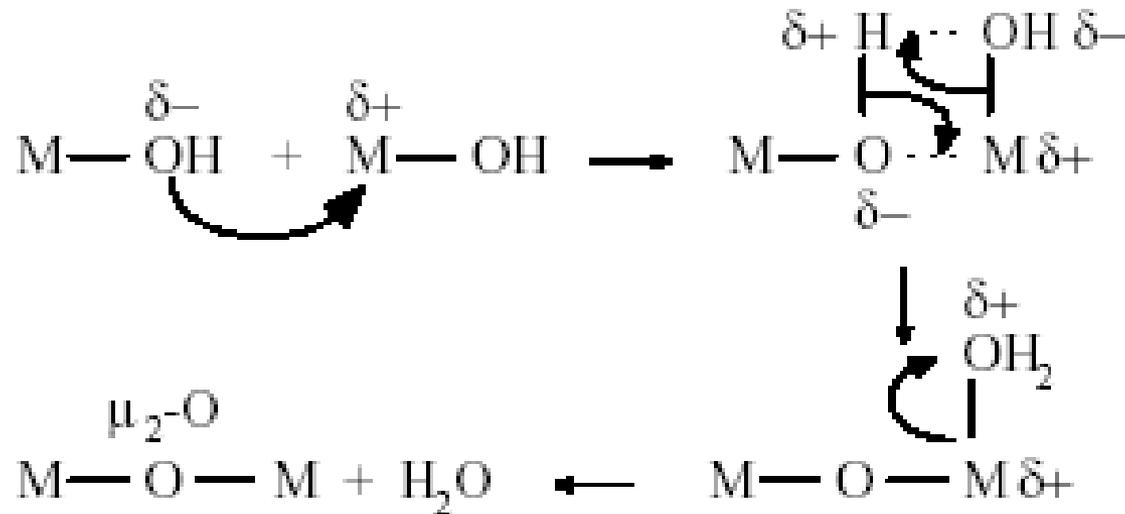
- Gouverné par la labilité de la liaison M-OH₂
- Mécanisme *dissociatif* de type SN1 mettant en jeu un intermédiaire de coordination réduite :



$\Delta \text{ESCC} = \text{ESCC}_{\text{C}_{4v}} - \text{ESCC}_{\text{O}_h} = 0$ pour Fe^{3+} (Fe-OH₂ très labile $k = 10^2 \text{ s}^{-1}$)

$\Delta \text{ESCC} = +0.2 \Delta_0$ pour Cr^{3+} (Cr-OH₂ $k = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)

Oxolation : Pas de ligand OH_2 à éliminer \Rightarrow Mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ assisté par transfert prototropique 1,3 pour former un ligand aquo éliminable :



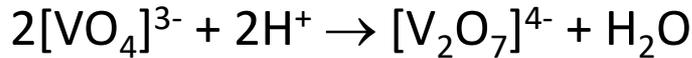
Associatif. Oxolation plus lente que l'olation.

Exemple 1 : Gel de V_2O_5

Acidification de VO_4^{3-} : Polyanions

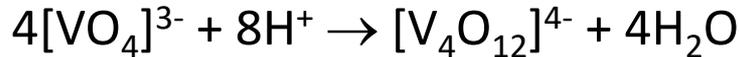
- $0 < H^+/V < 1$

Formation du pyrovanadate

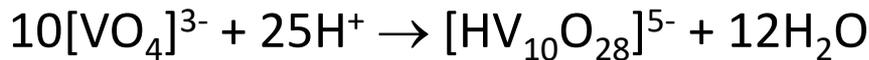


- $1 < H^+/V < 2$

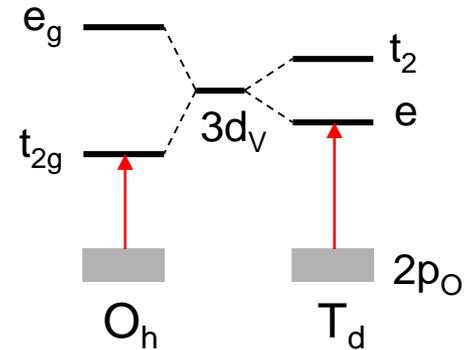
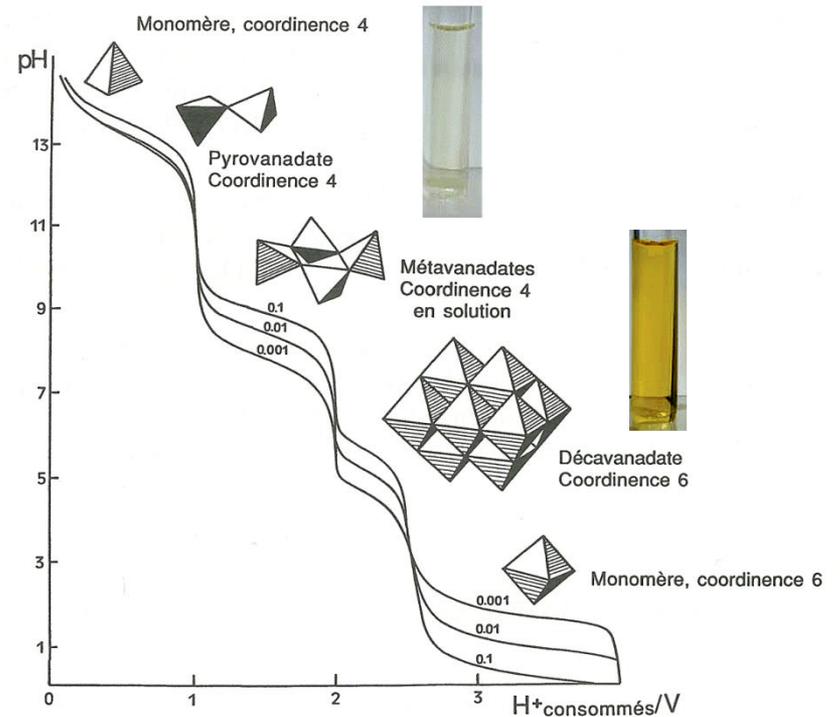
Formation des métavanadates



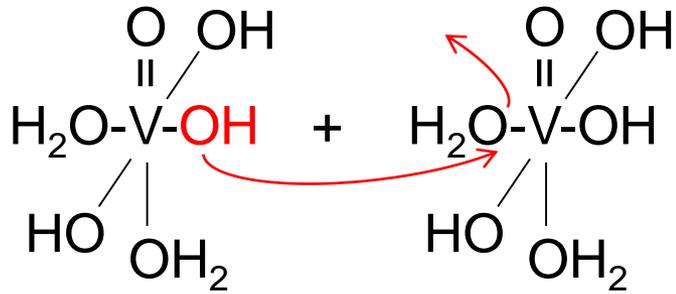
- $H^+/V > 2$ Changement de coordinence
→ décavanadates orange



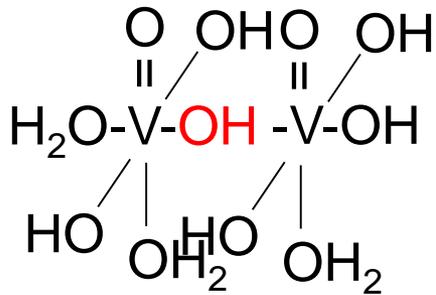
Maximum de condensation à 2.6 puis décondensation



Précurseur de charge nulle $[H_3VO_4, 2H_2O]$:

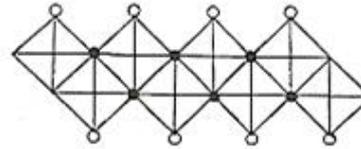


olation ↓

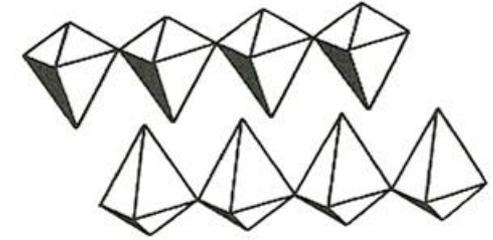
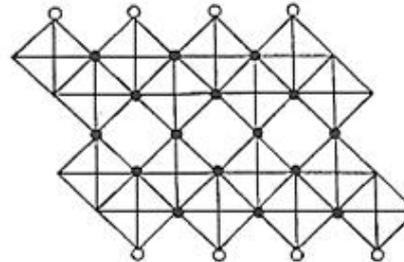


Ponts μ_2 - OH

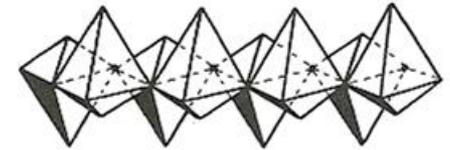
↳ Puis oxolation



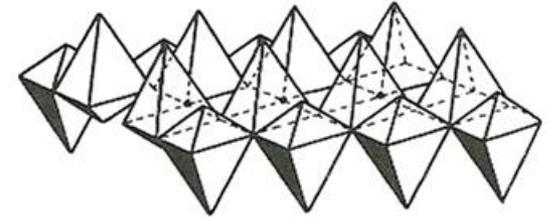
Ponts μ_3 - oxo



Oxolation ↓



Oxolation ↓

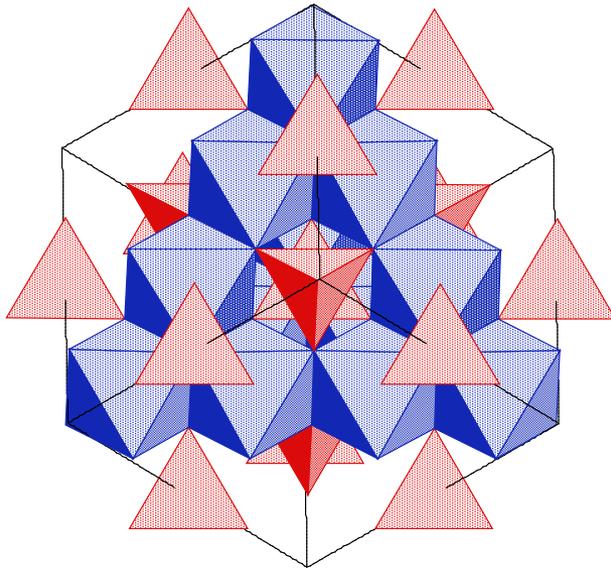


cf Travaux Pratiques

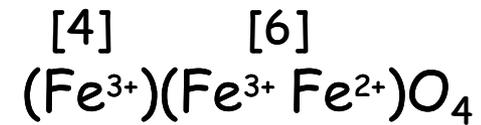
Exemple 2 : Formation de la magnétite Fe_3O_4



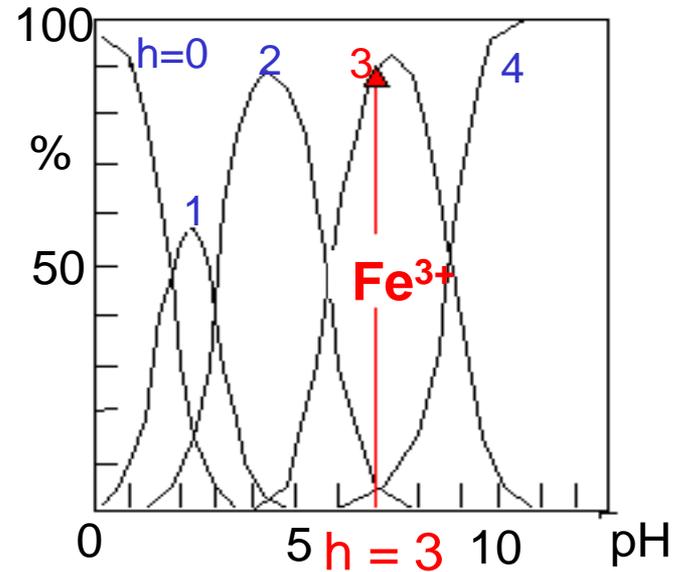
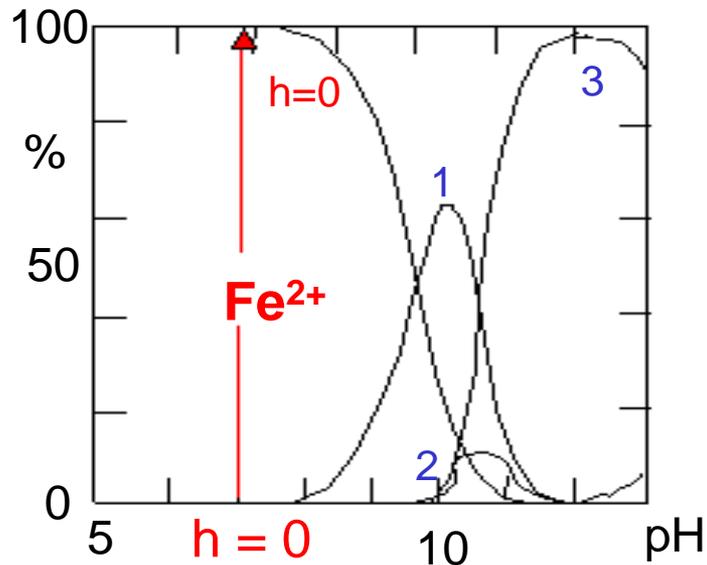
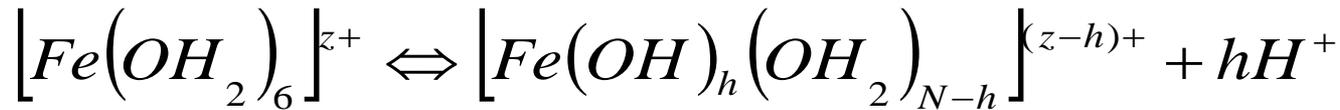
Précipitation d'un mélange +/- stœchiométrique $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$:



Spinelle inverse : $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \overset{\text{III}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot \overset{\text{II}}{\text{FeO}}$

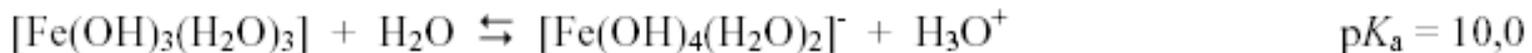
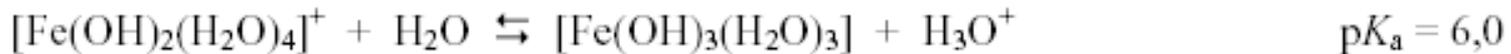
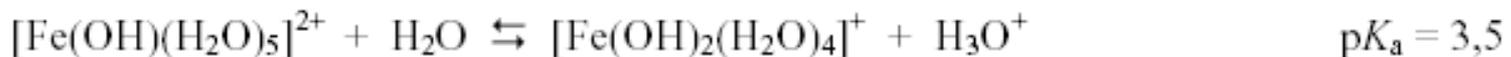
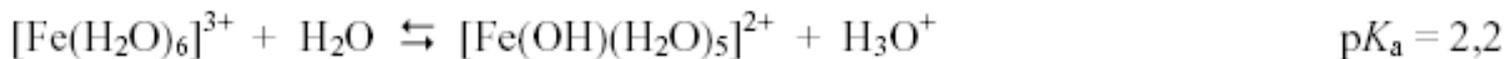


Distribution des formes hydroxylées = régler le pH



A pH = 7 : $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$

$[Fe(OH)_3(OH_2)_3]^0$
Précurseur de charge nulle

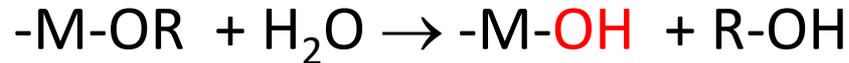


2.2.5. Condensation en milieu non aqueux

Précurseurs alkoxydes

$M-(OR)_z$

1. Hydroxylation par hydrolyse du groupe alkoxy



2. Polycondensation (oxolation)



➔ Formation d'un réseau métal-oxo macromoléculaire

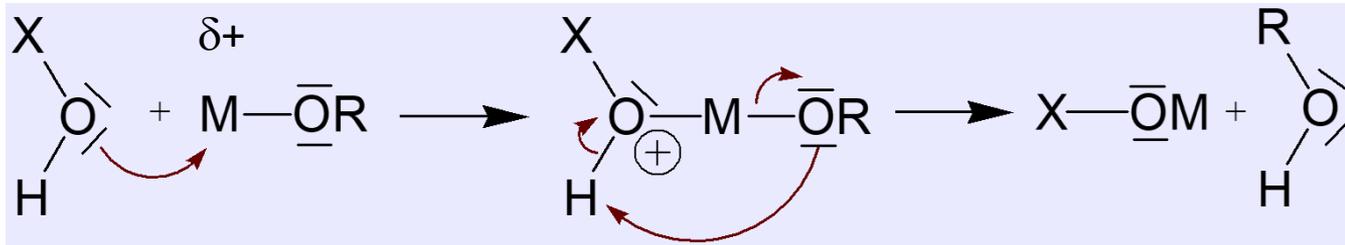
Sol ou *gel* suivant le degré d'avancement de la réaction

Contrôlé par :

- Le taux d'hydrolyse (*quantité d'eau introduite*)
- Le catalyseur
- L'encombrement stérique des alkoxy
- La nature du solvant
- La température

a. Réactivité des métaux alkoxydes

Mécanisme SN2 : état de transition hypervalent



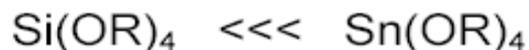
X=H (hydrolyse)
M (condensation)

- Force du nucléophile
- Caractère électrophile de l'atome métallique (charge partielle $\gg 0$)
- Capacité à augmenter sa coordination (degré d'insaturation (N-Z) élevé)

alkoxyde	charge partielle	rayon ionique (Å)	oxyde	N	N - Z
Si(OPr ⁱ) ₄	+ 0.32	0.40	SiO ₂	4	0
Sn(OPr ⁱ) ₄		0.60	SnO ₂	6	2
Ti(OPr ⁱ) ₄	+ 0.60	0.64	TiO ₂	6	2
Zr(OPr ⁱ) ₄	+ 0.64	0.87	ZrO ₂	7	3
Ce(OPr ⁱ) ₄	+ 0.75	1.02	CeO ₂	8	4

N coordination généralement observée dans l'oxyde correspondant

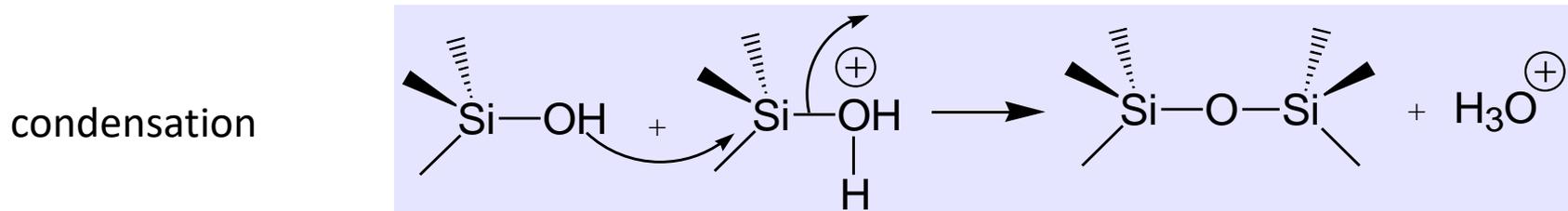
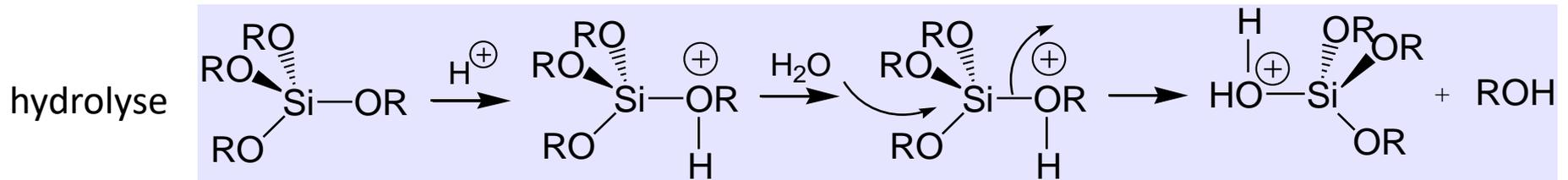
alkoxydes de silicium
peu réactifs
⇒ catalyseurs



b. Alkoxydes de silicium

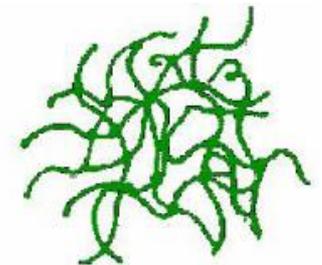
La catalyse influence la cinétique mais aussi la morphologie des espèces polymères

i. Catalyse acide

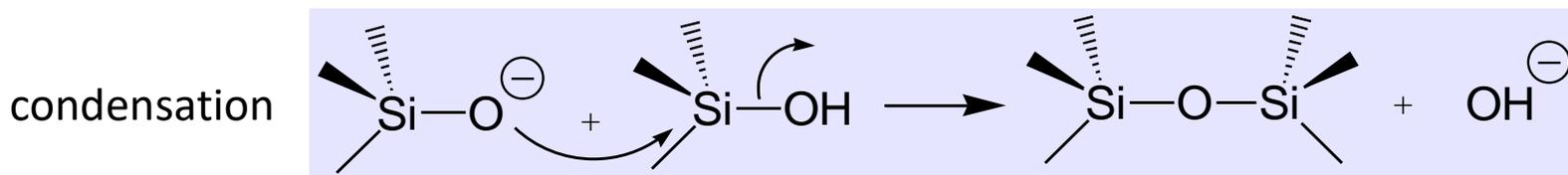
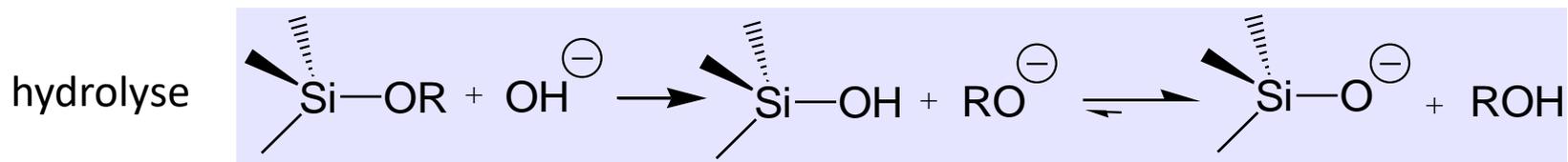


- L'hydrolyse est favorisée par rapport à la condensation (ROH bon partant)
- Les silanols en bout de chaîne, plus accessibles, sont protonés préférentiellement (cf TD)

➔ *Chaînes polymères peu ramifiées*



ii. Catalyse basique



- Cinétique : OH^- et SiO^- meilleurs nucléophiles que l'eau et les silanols : la condensation est favorisée par rapport à l'hydrolyse
- Morphologie : $\delta_{\text{Si}} \uparrow$ avec connectivité \rightarrow branchements

➔ *Espèces ramifiées*



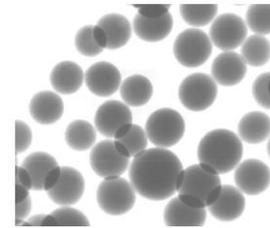
Clusters compacts

- **Gélification** = Formation d'un réseau solide emprisonnant un solvant

Catalyse acide :



Catalyse basique :



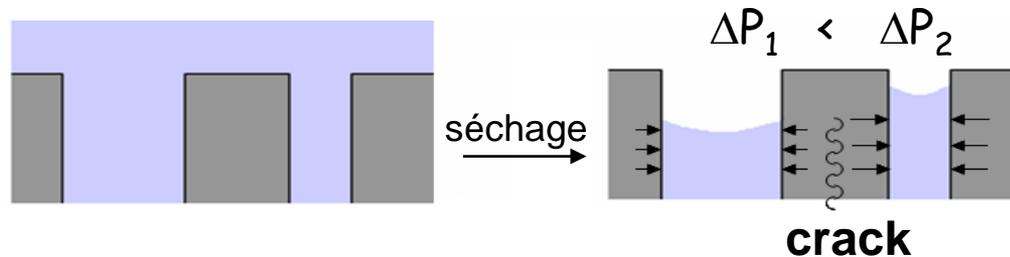
Silice colloïdale Stöber (10-100 nm)

Porosité contrôlable par la taille, la concentration initiale et le degré de ramification

- **Séchage** à T ambiante \Rightarrow gel sec transparent (**xérogel**)

$$\Delta P = \frac{2\lambda \cos \theta}{R}$$

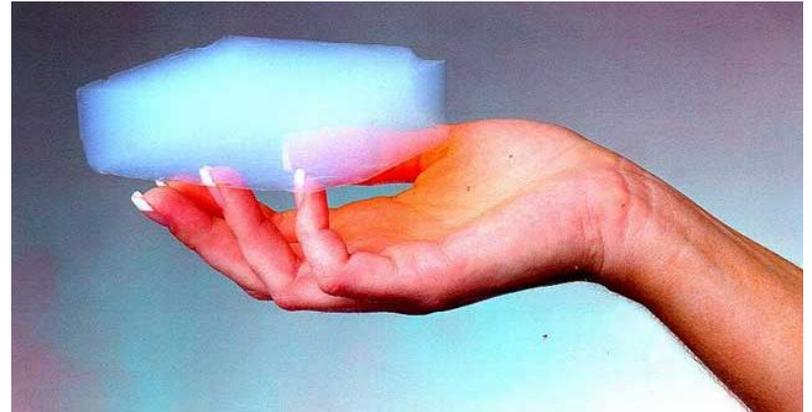
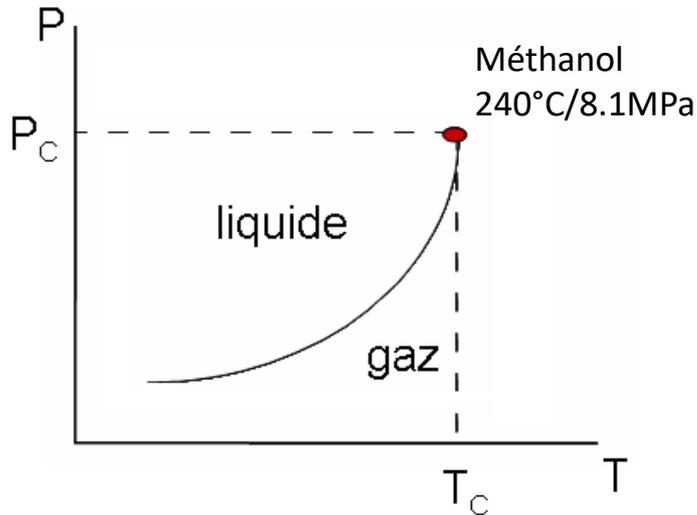
pression capillaire sur un cylindre de rayon R, empli d'un liquide d'angle de contact θ



Minimiser les stress associés aux changements de volume, conduisant à des fractures

Aérogels

Séchage en conditions supercritiques → Pas d'interface liquide-vapeur



Solide très léger, porosité → 99%, pores larges 100-500Å (xérogels 20Å)

1000 fois moins dense que le verre (3kg/m^3), hydrophobe, très bon isolant thermique ($-270\text{ °C} \rightarrow +650\text{ °C}$) (conductivité thermique $\lambda = 12-15\text{ mW/mK}$, à comparer à 35 pour l'air), mais très chers ($3000\text{€}/\text{m}^3$ ($200\text{€}/\text{m}^3$ pour applications de masse))

Applications civiles (bâtiment, secteur pétrolier) et militaires (systèmes embarqués, signature infrarouge), en physique nucléaire pour la détection des particules (scintillateurs)

