

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude de la non stœchiométrie du système LaCrO_3 substitué par le magnésium dans le site- B de la structure pérovskite nous a permis d'affirmer que la substitution d'une quantité de Chrome conduit à la formation du système, $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ où la neutralité électrique du système se maintient soit par la formation de lacunes d'oxygène V_{ox} , soit par l'oxydation de l'ion (Cr^{3+}) en (Cr^{4+}) ; Ceci dépend du domaine de pression d'oxygène $p\text{O}_2$ dont l'augmentation de celle-ci conduit à l'accroissement de la concentration $[\text{Cr}^{4+}]$ et l'abaissement de $[V_{\text{ox}}]$.

La stabilité de la phase de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ contre la réduction est déplacée vers $p\text{O}_2$ élevée quand la température où la concentration de Mg^{2+} croît.

En effet La compensation électronique a lieu à $p\text{O}_2$ élevée par la transition (Cr^{3+}) vers (Cr^{4+}) . Alors que la compensation ionique a lieu à $p\text{O}_2$ faible par la formation de lacunes d'oxygène.

La conductivité calculée dans un large domaine de pression d'oxygène montre qu'à pressions élevées, où la compensation de charge est électronique, celle-ci est indépendante de $p\text{O}_2$ et croît en augmentant la quantité de magnésium. La largeur du plateau (correspondant à une prédominance en Cr^{4+}) se rétrécit à chaque fois que la température augmente, alors que celle-ci varie en sens opposé de la composition en magnésium.

Dans la zone intermédiaire la chute brutale de la conductivité suit une loi de la forme $(p\text{O}_2)^{1/4}$. A $p\text{O}_2$ faible, où la compensation de charge est ionique, la dépendance de la conductivité avec la pression partielle d'oxygène proposée par notre modèle s'accorde très bien avec l'expérience.

La relation conductivité porteur de charge confirme très bien l'origine de la conductivité qui est de type $-p$. Ce ci indique clairement que la conductivité électrique du système $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ résulte du saut d'électrons de Cr^{3+} à Cr^{4+} et par la suite la contribution majoritaire de la composante électronique dans la conductivité totale.

Conclusion générale

Concernant les considérations thermodynamiques à partir de la dépendance des constantes de réactions de défauts avec la température, les variations de l'enthalpie et l'entropie standard ont été déterminées. Une variation de l'enthalpie standard ΔH_{ox} avec la composition a été obtenue, s'accordant ainsi avec les mesures expérimentales réalisées sur ce système et les données non stoechiométriques.

Les valeurs de l'énergie libre molaire partielle relative obtenues montrent qu'elles sont une fonction de la température et la déficience en oxygène δ . Cette double variation de ces deux grandeurs indique que la région déficiente en oxygène peut être considérée comme une phase pure tout le long de l'intervalle de composition considéré.

L'enthalpie molaire partielle relative ΔH_o est indépendante du degré de déficience en oxygène δ . Ce résultat tend à s'accorder avec la supposition que la lacune d'oxygène prédomine depuis qu'une valeur de ΔH_o qui est indépendante de δ indiquant une distribution aléatoire et non interactive des lacunes d'oxygènes.

L'entropie molaire partielle standard ΔS_o croit quand la déficience en oxygène δ augmente. Les valeurs de l'entropie sont négatives signifiant que dans cet oxyde non stoechiométrique un mécanisme de lacunes d'oxygène a lieu.

Enfin à partir de tous ces résultats, on peut affirmer que les données thermogravimétriques sur lesquelles nous nous sommes basé pour mener à bien notre étude supportent bien le modèle de défaut chimique proposé pour décrire le comportement oxydo-rédox ainsi que les propriétés électriques et thermodynamiques du système $LaCr_{1-x}Mg_xO_{3-\delta}$