

DS 01 : Cristallographie

Durée : 2h

I) Photocatalyse [CCP PC 2016]

Les technologies photochimiques sont couramment utilisées lors du traitement des eaux et des effluents industriels. Elles permettent, en effet, la production du radical hydroxyle HO° oxydant très puissant, qui est capable de dégrader les polluants les plus réfractaires.

1. Le dioxyde de cérium, ou cérine, de formule CeO_2 , est un semi-conducteur utilisé comme photocatalyseur puisqu'il absorbe fortement les radiations UV. Préciser le nombre d'oxydation de l'élément Ce dans CeO_2 . Justifier de la stabilité de ce nombre d'oxydation en explicitant la configuration électronique externe de l'atome de cérium. À quel bloc appartient le cérium ?
2. La cérine, CeO_2 , cristallise dans une structure cubique de type fluorine (CaF_2) : les cations forment un réseau cubique à faces centrées (cfc) et les anions occupent tous les sites interstitiels tétraédriques. Représenter une maille de ce réseau cristallin. Préciser la valeur de la coordinence (nombre de voisins de charge opposée) des cations et celle des anions dans la cérine. Justifier.
3. Calculer la masse volumique (en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) de cet oxyde sachant que la longueur, a , de l'arête de la maille vaut 0,541 nm.
4. Rappeler la condition de contact (de tangence) qui lie la longueur, a , de l'arête de la maille aux rayons ioniques, r^- et r^+ , des anions et des cations constitutifs de la cérine. Calculer r^+ sachant que r^- vaut 0,140 nm. Calculer la compacité du réseau dans lequel cristallise la cérine.

Données

Numéros atomiques Z :

| Élément | H | O | S | Co | Ce |
|---------|---|---|----|----|----|
| Z | 1 | 8 | 16 | 27 | 58 |

Masses molaires atomiques M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

| Élément | O | Ce |
|--------------------------------------|------|-------|
| M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 16,0 | 140,1 |

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

II) Structure de la glace [CCP PSI 2012]

De la pression atmosphérique normale et jusqu'à des pressions de l'ordre de 2000 bars, les molécules d'eau de la glace ordinaire, appelée glace I_h , forment une structure cristalline suivant un réseau hexagonal. Néanmoins, la glace peut adopter d'autres structures cristallines. C'est ainsi qu'on rencontre aussi de la glace I_c à structure cubique à faces centrées.

Pour la glace I_c les molécules d'eau s'agencent suivant une maille cubique à faces centrées dans laquelle la moitié des sites tétraédriques est aussi occupée par les atomes d'oxygène. Le paramètre de maille est noté a . Entre deux atomes d'oxygène voisins, on trouve un atome d'hydrogène. Celui-ci n'est pas situé au milieu de ces deux atomes d'oxygène. La distance entre un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène peut ainsi prendre deux valeurs notées d_1 et d_2 avec $d_1 < d_2$.

1. Définir le terme « variétés allotropiques ».

2. Représenter :

a) dans l'espace, une maille élémentaire de cette structure à faces centrées et n'y faire figurer, pour des raisons de clarté, que les atomes d'oxygène.

b) un site tétraédrique en faisant figurer les atomes d'oxygène et les atomes d'hydrogène.

3. Pourquoi cette glace est-elle qualifiée de glace diamant ?

4. Combien y a-t-il d'atomes d'oxygène et d'atomes d'hydrogène par maille de côté a ?

5. Quelle relation existe-t-il entre d_1 , d_2 et a ? Application numérique : déterminer d_2 .

6. On trouve deux types de liaisons O-H. Qualifier chacune de ces liaisons et préciser celle qui correspond à la distance d_1 et celle qui correspond à la distance d_2 .

Données numériques :

- Masse volumique de l'eau liquide : 10^3 kg.m^{-3} .
- Paramètre de maille de la glace I_c : $a = 637 \text{ pm}$.
- Plus petite distance O-H pour la glace I_c : $d_1 = 98 \text{ pm}$.
- Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

III) La galène [CCP PC Chimie 1 2014]

Le principal minerai de plomb est le sulfure de plomb PbS, ou galène, qui possède une structure de type chlorure de sodium NaCl. Les ions Cl^- occupent un réseau de type cfc et les ions Na^+ se trouvent dans les sites octaédriques de cette structure.

1. Indiquer sur trois schémas, en distinguant clairement les cations des anions pour la maille conventionnelle du réseau cristallin de PbS, les positions des centres des ions situés dans :
 - un plan correspondant à une face du cube ;
 - un plan parallèle à une face et passant par le centre du cube ;
 - un plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à la même face.
2. Préciser le nombre d'entités PbS présentes dans la maille conventionnelle. Quelle est la coordinence cation-anion pour cette structure cristalline de type NaCl ?
3. En admettant une tangence cation-anion, établir l'expression du paramètre de maille a en fonction des rayons des ions. Calculer une valeur numérique de a .
4. Calculer la valeur minimale du rapport des rayons ioniques $\frac{R_{\text{Na}^+}}{R_{\text{Cl}^-}}$ pour une structure de type NaCl. Cette condition est-elle vérifiée pour la galène ?

Données à 300 K :

Numéro atomique : C : 6 ; N : 7 ; O : 8 ; S : 16 ; Pb : 82

Rayon ionique en pm : $R(\text{Pb}^{2+}) \approx 120$; $R(\text{S}^{2-}) \approx 180$

Masse molaire : $M(\text{PbS}) \approx 240 \text{ g.mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N_a \approx 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R \approx 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

IV) Chimie de la pointe AFM [E3A MP 2016]

L'AFM peut être utilisé selon deux modes distincts. Le mode « non contact » comme décrit précédemment et le mode « contact » qui consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation. Le but est de comparer les propriétés du silicium et du nitrure de silicium Si_3N_4 , deux matériaux durs, afin d'affecter à chacun de ces matériaux un mode d'utilisation.

Données thermodynamiques :

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante universelle des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Pression standard : $P^\circ = 1,00 \text{ bar} = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Données spécifiques :

Masse volumique du silicium : $\rho = 2,33 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Masse molaire du silicium : $M = 28,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Rayon de l'ion nitrure N^{3-} : $r(\text{N}^{3-}) = 140 \text{ pm}$

Rayons de l'ion Si^{4+} : $r(\text{Si}^{4+}) = 27 \text{ pm}$ (si coordinence = 4) ou 40 pm (si coordinence = 6)

Énergie de liaison Si-Si : $D_{\text{Si-Si}} = 225 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Électronégativité : $\chi(\text{N}) = 3,04$ $\chi(\text{Si}) = 1,90$

A. Structure du silicium

J1. Écrire la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de silicium Si ($Z = 14$). Préciser ses électrons de cœur et de valence.

J2. En déduire sa position dans la classification périodique de Mendeleïev (numéro de période ; numéro de colonne). Citer un élément chimique très répandu qui possède la même configuration de valence. Quel sera l'élément le plus électronégatif des deux ? Justifier.

J3. Le silicium intervient naturellement dans de nombreux composés : SiO_2 , $\text{Si}(\text{OH})_4$, SiCl_4 . Donner la structure de Lewis pour chacun de ces composés. Quel est le nombre d'oxydation du silicium dans chacun des cas ?

B. Cristallographie du silicium et du nitrure de silicium

Le silicium forme une structure de type diamant, c'est à dire une structure cubique faces centrées d'atomes de silicium, avec occupation d'un site tétraédrique (noté T) sur deux par un atome de silicium.

K1. Sur les figures 10, 10 bis et 10 ter ci-après quels sont les numéros correspondants aux sites T ? aux sites octaédriques d'une maille cubique faces centrées ?

K2. En déduire, dans une structure cubique faces centrées (cfc), le nombre de sites T et de sites O appartenant en propre à la maille

K3. En déduire la population de la maille de type diamant du silicium en détaillant le calcul. Préciser la coordinence de l'atome de silicium dans la structure.

K4. Écrire la relation entre le paramètre de la maille a et le rayon $r(\text{Si})$ de l'atome de silicium dans la structure de type diamant.

K5. A partir de la masse volumique fournie, établir que la valeur du rayon $r(\text{Si})$ est de 118 pm.

K6. Calculer la compacité de la structure. Commenter.

K7. Comment expliquer que le silicium soit un matériau très dur ? Pour ce faire, on détaillera la nature de la liaison Si-Si dans la structure.

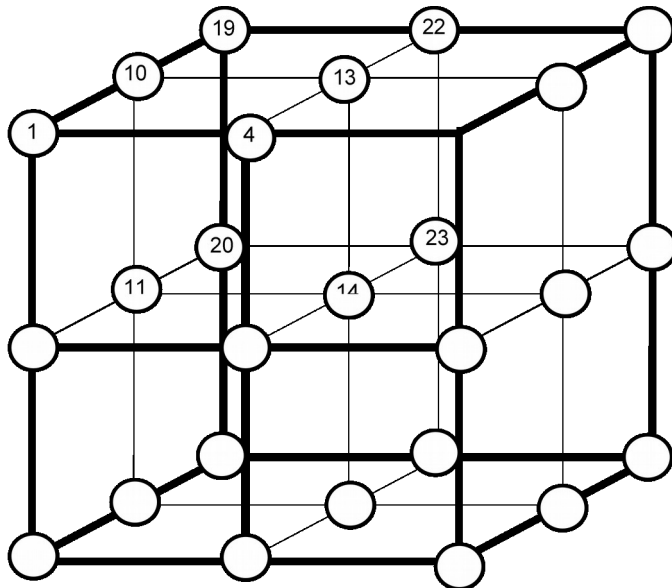


Figure 10. Structure cubique faces centrées

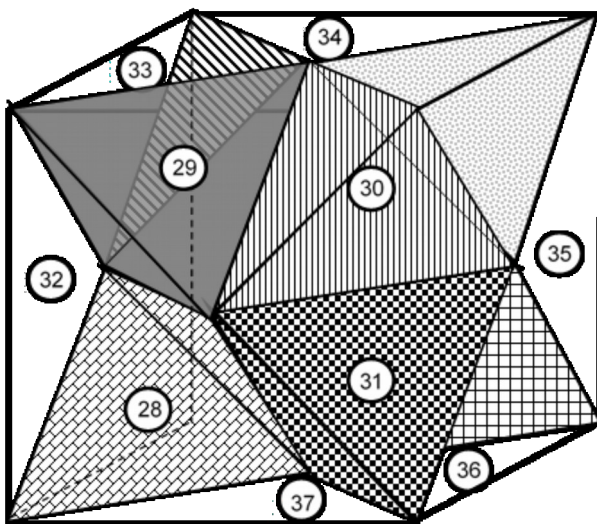


Figure 10 bis. Structure cubique faces centrées

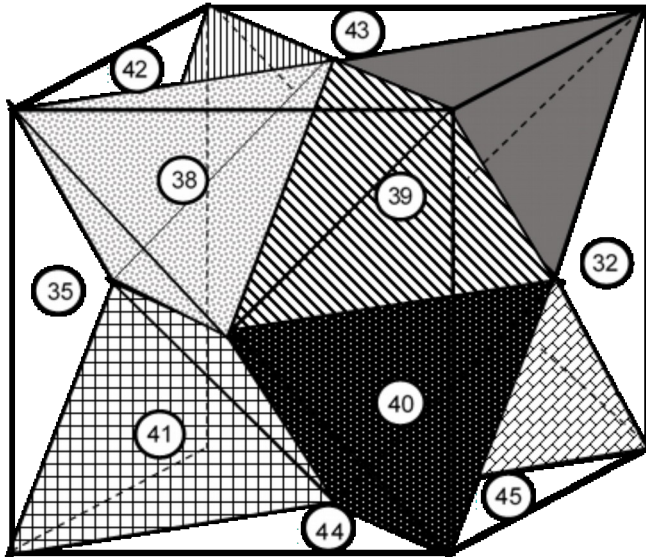


Figure 10 ter. Rotation de 180° de la figure 10 bis

Le nitrure de silicium, quant à lui, cristallise sous trois variétés dont l'une est appelée gamma. Cette dernière est une structure spinelle, c'est-à-dire une structure cubique faces centrées d'ions nitrure N^{3-} , dans laquelle les ions de Si^{4+} occupent $1/8^{\text{ème}}$ des sites tétraédriques (notés T) et la moitié des sites octaédriques (notés O).

K8. Le nitrure de silicium peut exister à l'état solide sous différentes variétés cristallines. Comment appelle-t-on ce phénomène ?

K9. L'occupation des sites T et O est-elle cohérente avec la stœchiométrie de Si_3N_4 ?

K10. Dans une structure cfc, l'habitabilité des sites T est inférieure à celle des sites O. Déterminer l'habitabilité des sites T en détaillant le calcul. Sachant que les alliages Si_3N_4 sont des alliages d'insertion, en déduire le rayon maximal de l'ion Si^{4+} . Est-ce cohérent avec les données ?

K11. Quelle est la nature de la liaison entre Si^{4+} et N^{3-} ? Citer deux propriétés que la liaison confère au matériau et permettant de justifier l'utilisation de la pointe en nitrure de silicium en mode « contact » de l'AFM.