

CCP PC1 2004 partie VI : corrigé

Étude du dioxyde de titane

27.-

27.1.- Structure cfc formée par les ions A^{Z-} de rayon R : on a donc $4R = a\sqrt{2}$.

* si le cation A^{Z+} est en site tétraédrique : * si le cation A^{Z+} est en site octaédrique :

$$r + R = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad \text{donc en reportant la relation} \quad r + R = \frac{a}{2} \quad \text{donc} \quad \frac{r}{R} = \sqrt{2} - 1 = 0,414.$$

précédente : $\frac{r}{R} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,225$

27.2.- De la même façon dans la maille cubique :

$$2R = a \text{ et } r + R = \frac{a\sqrt{3}}{2} \quad \text{donc} \quad \frac{r}{R} = \sqrt{3} - 1 = 0,732.$$

28.-

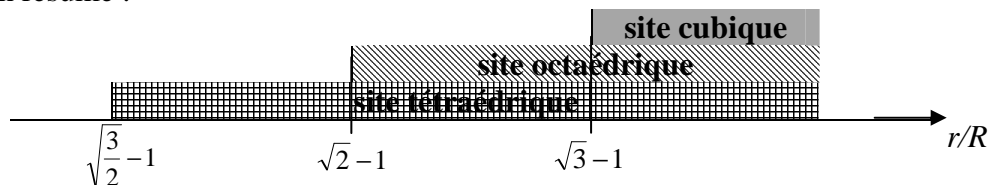
28.1.- Inégalité ou tangence interdite : pour une structure cfc : $4R \leq a\sqrt{2}$.

Il faut donc que : $\frac{r}{R} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$ pour un site tétraédrique ou une coordinence 4,

$\frac{r}{R} \geq \sqrt{2} - 1$ pour un site octaédrique ou une coordinence 6

$\frac{r}{R} \geq \sqrt{3} - 1$ pour un site cubique ou une coordinence 8.

Soit en résumé :



28.2.- On comprend que si $\frac{r}{R} \geq \sqrt{3} - 1$ alors les trois structures sont possibles. Si

$\sqrt{3} - 1 \geq \frac{r}{R} \geq \sqrt{2} - 1$ seules deux structures sont possibles et si $\sqrt{1,5} - 1 \geq \frac{r}{R} \geq \sqrt{3} - 1$ seule la structure de coordinence 4 est possible. On favorise la coordinence la plus élevée pour des raisons de stabilité électrostatiques.

29.- Structure TiO_2

29.1.- Calcul de $\frac{r}{R}$: on trouve 0,44 ce qui est compatible avec des cations en site tétraédrique et/ou octaédrique. Si on privilégie les sites de coordinence 6, il y a accord avec la structure donnée par le texte.

29.2.- La coordinence d'un cation est de 6 (un ion Ti^{4+} a 6 voisins O^{2-}). Puisqu'il a deux fois plus d'ions oxygène, on peut dire que la coordinence d'un anion est de égale à 3.

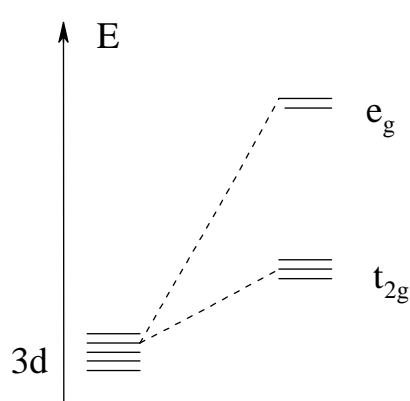
30.- Calcul de la masse volumique : $\rho = \frac{M(\text{TiO}_2)}{N_A \cdot V} = 4,27 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

31.- Structure électronique du titane : $\text{Ti} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$

Structure électronique du cation $\text{Ti}^{4+} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^0$

Structure électronique de l'oxygène : $\text{O} = 1s^2 2s^2 2p^4$

Structure électronique de l'anion $\text{O}^{2-} = 1s^2 2s^2 2p^6$



32.- Les 5 orbitales 3d sont dégénérées si Ti est isolé et gazeux. Lorsque ce dernier est entouré par 6 ligands (champ octaédrique), il y a levée partielle de dégénérescence.

Le niveau e_g , est un niveau antiliant quelle que soit la nature des ligands.

Le niveau t_{2g} , est un niveau non liant ou liant ou antiliant selon la nature des ligands.

O^{2-} est un ligand σ et π donneur. t_{2g} est antiliant.

33.-

33.1.- Schéma de bandes pour TiO_2 : voir ci-contre.

33.2.- Le cristal contient N motifs TiO_2 donc N ions Ti^{4+} et 2N ions O^{2-} d'où le nombre de niveaux respectifs de chacune des bandes.

33.3.- Remplissage des bandes.

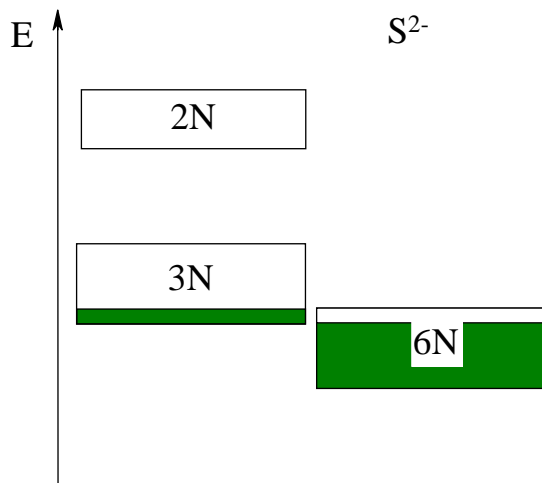
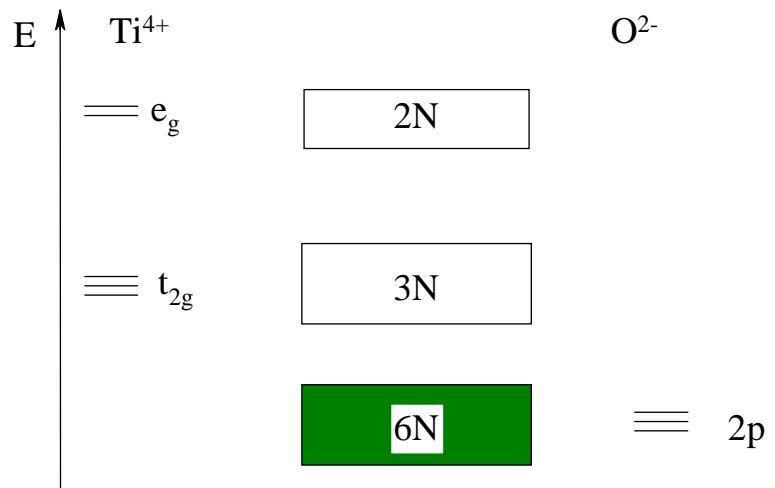
Ti^{4+} n'a aucun électrons

O^{2-} a 6 électrons dans les orbitales 2p

La bande inférieure (6N) est pleine, les deux bandes supérieures sont vides.

Le dioxyde de titane TiO_2 est donc un isolant.

En réalité TiO_2 est semi-conducteur car le gap est faible.



33.4.- TiS_2 : La bande inférieure (6N) est partiellement remplie ainsi que la bande (3N) : TiS_2 est donc un conducteur.