

# 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  $M^{Z+}$  est en site tétraédrique :  $r + R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$  donc en reportant la relation précédente :

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

\* si le cation  $M^{Z+}$  est en site octaédrique :  $r + R = \frac{a}{2}$  donc  $\frac{r}{R} = \sqrt{2} - 1 = 0,414$ .

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

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

28.-

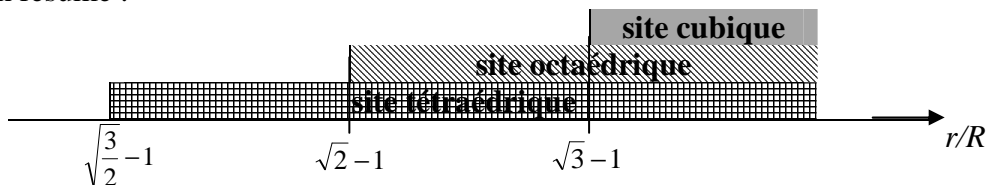
28.1.- Inégalité ou tangence interdite : pour une structure cfc :  $4R \leq a\sqrt{2}$ .

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.

Souvent, on favorise la coordinence la plus élevée pour des raisons de stabilité électrostatiques. En effet, un cristal ionique met en jeu des attractions et répulsions électrostatiques fortes dont la résultante doit être minimale.

29.- Structure  $TiO_2$

29.1.- Calcul de  $r/R$  : 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.

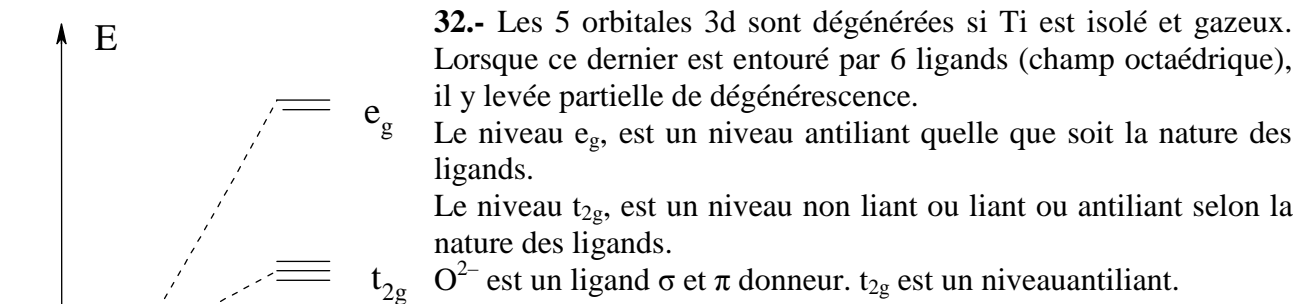
30.- Calcul de la masse volumique :  $\rho = \frac{M(TiO_2)}{N_A \cdot V} = 4,27 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

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

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

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

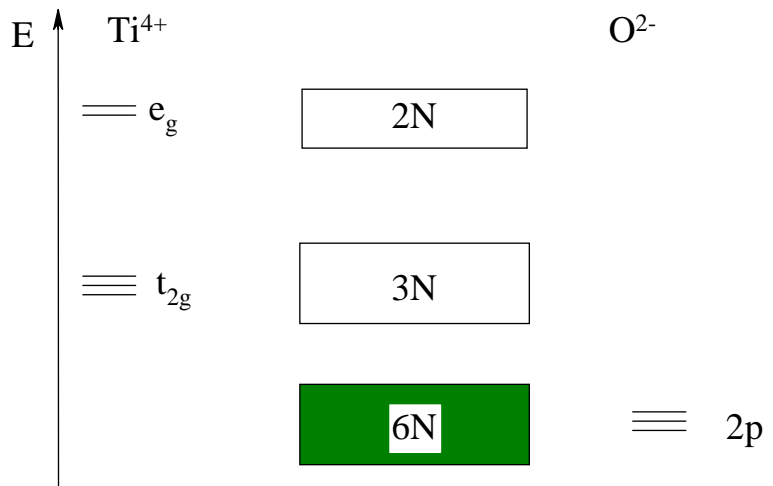
Structure électronique de l'anion  $O^{2-} = 1s^2 2s^2 2p^6$



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. Par exemple il y a  $2N \cdot 3$  niveaux pour la bande issue des OA 2p.



33.3.- Remplissage des bandes.

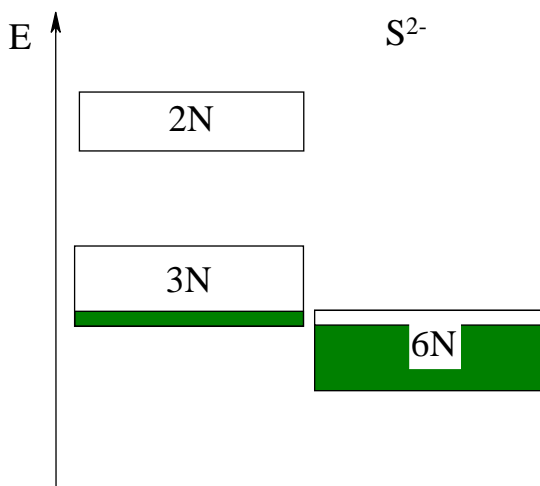
$Ti^{4+}$  n'a aucun électron.

$O^{2-}$  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.

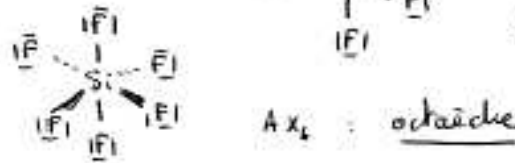
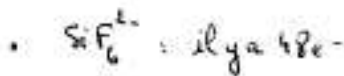
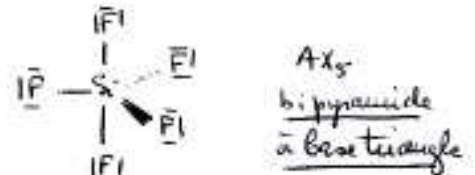
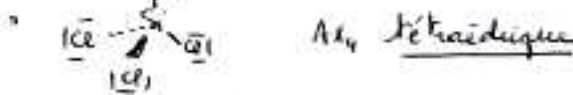
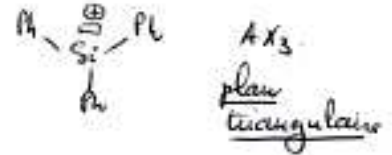
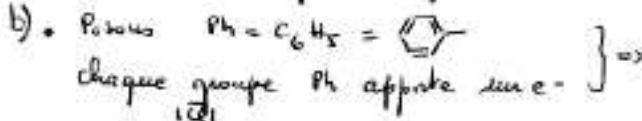
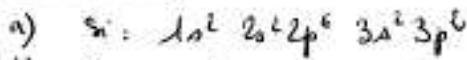


33.4.-  $TiS_2$  : La bande inférieure (6N) est partiellement remplie ainsi que la bande (3N) :  $TiS_2$  est donc un conducteur.

# X-ESPCI 2002 : corrigé

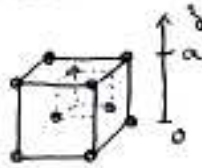
## I Etude structurale

### 1 le silicium



c) maille diamant = cfc avec occupation de la moitié des sites tétraédriques

seuls les atomes visibles sont représentés



plan  $z=0$  et  $z=a$



plan  $z = \frac{a}{4}$



plan  $z = \frac{a}{2}$



plan  $z = \frac{3a}{4}$



d) Compacité  $C_b = \frac{\text{Volume matière}}{\text{Volume maille}}$

Dans une maille, il y a  $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$  atomes.

Volume matière =  $Z \times \frac{4}{3} \pi r_{Si}^3$

Volume maille =  $a^3$

$a \times \frac{1}{4} a \sqrt{3} = 2r_{Si}$

donc  $C_b = \frac{\sqrt{3}}{8} \frac{\pi}{2} = 34\%$

sites tétraédriques situés au centre des sous-cubes d'arête  $\frac{a}{2}$

$\frac{1}{4} a \sqrt{3} = r_T + r_{Si}$   $a \times \frac{1}{4} a \sqrt{3} = 2r_{Si} \Rightarrow r_T = r_{Si}$

sites octaédriques situés au milieu des arêtes et au centre de la maille

$a = 2r_{Si} + 2r_O \Rightarrow r_O = \left(\frac{4}{\sqrt{3}} - 1\right) r_{Si}$

AN  $r_+ \approx 110 \text{ pm}$  et  $r_0 = 1,3 r_+ \approx 156 \text{ pm}$

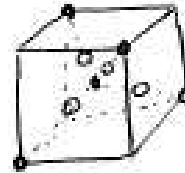
c) Si SiC est un composé d'insertion, le paramètre de maille ne varie pas donc SiC est un composé de covalence.

Il y a des liaisons covalentes entre Si et C.

## La silice

a) Dans une maille de silicium il y a 4 atomes Si appartenant en propre à la maille, liés à 4 voisins. Donc dans  $\text{SiO}_2$ , ces 4 atomes sont liés à 4 atomes d'oxygène.

En tout par maille : 8 atomes Si et  $4 \times 4 = 16$  atomes O  
soit 8 motifs  $\text{SiO}_2$



b) Dans un cube d'arête  $\frac{a'}{2}$

$$\frac{1}{2} \sqrt{3} \frac{a'}{2} = 2r_{\text{Si}} + 2r_{\text{O}}$$

$$\text{donc } \boxed{r_{\text{Si}} + r_{\text{O}} = \frac{\sqrt{3}}{8} a'}$$

c) Le calcul précédent suppose que les atomes Si et O (ou mieux les ions  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$ ) sont des sphères dures tangentes entre elles et alignées.

Si il y a une liaison covalente  $d_{\text{SiO}} < r_{\text{Si}} + r_{\text{O}}$  et les 3 atomes ne sont plus alignés



d) Si le cristal était moléculaire, chaque motif  $\text{SiO}_2$  serait lié à ses voisins par des interactions de faibles énergies de type Van der Waals et  $\mu_f$  serait basse ce que n'est pas le cas. Cela confirme la question c), il y a une liaison covalente et  $\mu_f$  est élevée.