

Le silicium est un élément abondant de l'écorce terrestre, avec un pourcentage massique voisin de 29%. Le problème proposé aborde les aspects structuraux et thermodynamiques de l'élément silicium, de la silice et de silicates minéraux. Aucune connaissance particulière relative à la chimie de cet élément n'est nécessaire.

I - Étude structurale**1. Le silicium Si**

- Quelle est la configuration électronique du silicium ($Z = 14$) dans l'état fondamental ?
- Préciser la formule de Lewis et la géométrie spatiale des espèces suivantes : $(C_6H_5)_3Si^+$, $SiCl_4$, SiF_5^- , SiF_6^{2-} .
- Le silicium cristallise selon un réseau cristallin semblable à celui du carbone diamant (**structure cfc avec occupation de la moitié des sites tétraédriques par les atomes Si**). Donner un schéma clair de la maille.
- Calculer la compacité de cet empilement. Quelles sont les valeurs maximales des rayons des lacunes tétraédriques et octaédriques présentes dans cette maille ? On exprimera ces rayons en fonction du rayon de covalence de l'atome de silicium r_{Si} , puis on donnera les valeurs numériques approchées des rayons des deux types de lacune.
- Le silicium forme avec le carbone un composé très dur, réfractaire et inerte chimiquement, le carbure de silicium SiC. Sachant que le paramètre de maille passe de 357 pm dans le silicium à 356 pm dans SiC, s'agit-il d'un composé de substitution ou d'insertion ? Quelle est la nature des interactions entre le silicium et le carbone dans ce composé ?
Données : $r_{Si} \approx 120$ pm ; $r_C \approx 80$ pm ; $8/\sqrt{3} \approx 4,6$.

I - Étude structurale**2. La silice SiO₂**

La silice existe, selon la température, sous de nombreuses formes cristallines allotropiques, en particulier le quartz, la tridymite et la cristobalite. On peut facilement décrire le réseau cristallin de la cristobalite, stable à partir de 1470 °C, de la manière suivante : il dérive de la structure du cristal de silicium grâce à l'interposition d'un atome d'oxygène entre deux atomes de silicium directement liés.

- Quelle est le nombre d'unités formulaires SiO₂ par maille ?
- Quelle est la relation entre l'arête de la maille a' et la somme des rayons $r_{Si} + r_O$?
- Expérimentalement, la distance Si-O-Si n'est pas égale à deux fois la somme précédente ; justifier.
- La cristobalite fond à 1723 °C. Quelle est la nature des interactions permettant d'expliquer cette température de fusion élevée ?

CCP PC1 2004 partie VI**Étude du dioxyde de titane**

j'ai modifié ou ajouté quelques phrases pour adapter le texte à votre programme

Ce problème propose l'étude d'un composé pharmaceutique commercialisé sous le nom de Viagra. L'enrobage du cachet est, en particulier, constitué de dioxyde de titane. Cette dernière partie aborde les aspects physico-chimiques de ce constituant.

27.- Un cristal ionique est constitué de cations M^{Z+} de rayon r et d'anions A^{Z-} de rayon R . Dans un premier temps, la structure est supposée constituée d'anions tangents entre eux. Les cations sont situés dans des sites d'anions en étant tangents à ceux-ci.

27.1.- En s'aidant, éventuellement, des connaissances acquises à propos de la structure cubique à faces centrées, calculer le rapport r/R dans le cas de cations en site tétraédrique d'anions, puis en site octaédrique.

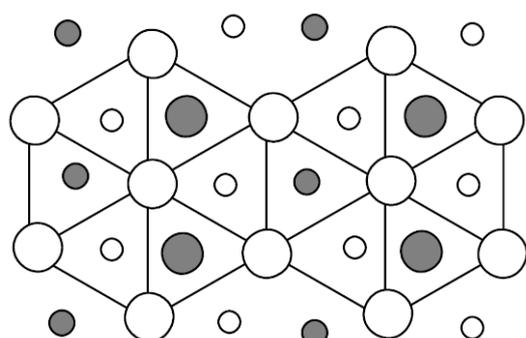
27.2.- Calculer ce rapport r/R dans le cas de cations en site cubique d'anions. **On pourra considérer une maille conventionnelle formée par une structure cubique en anions tangents entre eux, avec un cation au centre de la maille.**

28.- Dans les cristaux ioniques réels les cations sont tangents aux anions mais les ions de même signe ne sont pas tangents entre eux.

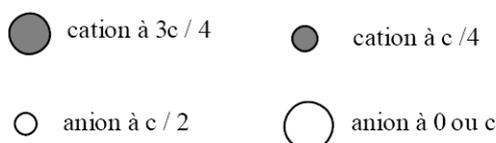
28.1.- Quelle inégalité doit être respectée entre le rapport r/R et les valeurs numériques limites calculées ci-dessus pour les occupations tétraédrique, octaédrique et cubique des cations dans les sites d'anions ?

28.2.- Dans le cas où deux coordinences sont possibles sur le critère géométrique défini précédemment, quelle est celle qui est la plus favorable ?

29.- De façon simplifiée, la structure de TiO_2 , variété rutile, peut être décrite de la façon suivante : les anions O^{2-} forment un arrangement hexagonal et les ions Ti^{4+} occupent un site octaédrique sur deux.



Le rayon attribué à Ti^{4+} est égal à 60,5 pm et celui attribué à O^{2-} est égal à 136 pm.



Le schéma suivant représente cette structure en projection dans un plan contenant la base de la maille hexagonale, le paramètre c est la hauteur de cette maille et a la distance la plus courte entre deux anions d'un plan de base.

29.1.- Calculer le rapport r/R . L'occupation des sites ainsi prévue est-elle en accord avec la structure ?

29.2.- Compte tenu de la stoechiométrie de TiO_2 , combien de cations entourent directement un anion (coordinence de l'anion) ?

30.- Des mesures cristallographiques permettent d'établir les résultats suivants pour une maille unitaire c'est-à-dire contenant une unité TiO_2 : $a = 296$ pm, $c = 407$ pm. Calculer la masse volumique de TiO_2 .

Données : Masses atomiques : $M(\text{Ti}) = 47,9 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$
 Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Volume de la maille unitaire : $V = a^2 c \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}$

31.- Donner la structure électronique du titane et de son cation Ti^{4+} .

Donner la structure électronique de l'oxygène et de son anion O^{2-} .

(Numéro atomique du titane : $Z = 22$; numéro atomique de l'oxygène : $Z = 8$).

32.- En utilisant les résultats de la théorie du champ de ligands, indiquer par un schéma, quelle est la levée de dégénérescence des orbitales atomiques d (éventuellement vides) quand un cation est dans un champ octaédrique.

33.- Dans un cristal métallique, les niveaux énergétiques constituent des bandes. Cette notion est applicable à un cristal ionique. Dans le cadre de l'étude du cristal TiO_2 , seules seront prises en compte les OA 3d du titane après levée de dégénérescence et les OA 2p de l'oxygène. De plus, l'énergie des OA 3d du titane est supérieure à l'énergie des OA 2p de l'oxygène.

33.1.- En admettant que chaque groupe d'orbitales dégénérées donne lieu à une bande et que les bandes ainsi constituées ne se chevauchent pas, construire un schéma de bandes pour TiO_2 .

33.2.- Le cristal contient N motifs (N très grand). Indiquer, en fonction de N , combien de niveaux contient chacune des bandes.

33.3.- Indiquer le remplissage des bandes. Le dioxyde de titane TiO_2 est-il un isolant ou un conducteur ?

33.4.- TiS_2 a une structure de bandes voisine mais la bande des orbitales atomiques 3p du soufre chevauche la bande des orbitales atomiques 3d de plus basse énergie du titane. Construire un schéma de bandes pour TiS_2 en ne faisant intervenir que les orbitales 3d du titane et 3p du soufre. Le disulfure de titane TiS_2 est-il un isolant ou un conducteur ? (Numéro atomique du soufre $Z = 16$).