

Exercice N 1 pc 2008

Données

- Numéros atomiques du silicium : $Z_{\text{Si}} = 14$, du carbone $Z_{\text{C}} = 6$ et du fluor : $Z_{\text{F}} = 9$.
- Rayons de covalence du silicium $R_{\text{Si}} = 1,20 \text{ \AA}$ et du carbone $R_{\text{C}} = 0,80 \text{ \AA}$.
- Masse molaire atomique du carbone $M_{\text{C}} = 12 \text{ g.mol}^{-1}$.

PARTIE -I-

I-1- Ecrire la configuration électronique du silicium dans son état fondamental.

I-2- Indiquer sa position dans le tableau de la classification périodique.

I-3- Le silicium existe à l'état naturel sous les trois formes isotopiques :

$^{28}\text{Si} : 92,2 \%$, $^{29}\text{Si} : 4,7\%$; $^{30}\text{Si} : 3,1 \%$.

Calculer la masse atomique de l'élément de silicium.

I-4 Préciser la formule de Lewis de chacune des espèces : SiF_4 , SiF_5^- et SiF_6^{2-} .

I-5- Indiquer la géométrie spatiale de chaque espèce.

PARTIE -II-

Le silicium cristallise dans un réseau semblable à celui du carbone diamant.

II-1- Donner la projection cotée de sa maille et son contenu sur le plan (001) .

II-2- Déterminer le paramètre a de la maille de silicium.

II-3- Donner l'expression puis calculer la compacité de cet empilement.

II-4 Etablir la relation donnant la masse volumique du silicium, puis calculer sa valeur numérique ($M_{\text{Si}} = 28,1 \text{ g/mol}$).

II-5- Exprimer les rayons R_T et R_O respectivement des sites tétraédriques et octaédriques présents dans la maille du silicium. Déterminer leurs valeurs numériques.

II-6- Le silicium forme avec le carbone un composé covalent très dur appelé carbure de silicium SiC. Son réseau cristallin est identique à celui de la blende (ZnS) où le soufre est remplacé par le silicium et le zinc par le carbone.

- La liaison Si-C est covalente polarisée. Indiquer le sens de sa polarisation en le justifiant.
- Indiquer la coordinence du silicium et du carbone dans ce composé.
- En considérant les valeurs des rayons covalents figurant dans les données, déterminer le paramètre de la maille du carbure de silicium.
- En déduire la masse volumique de SiC.

Exercice N 2(PT2007)

On donne :

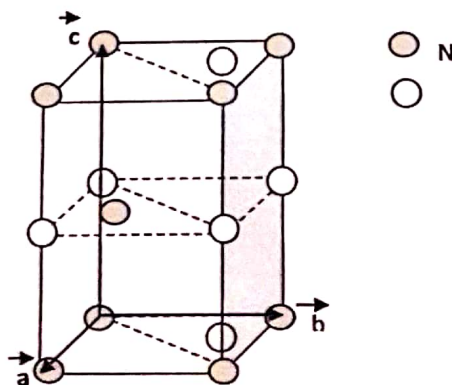
Masses molaires atomiques (g mol^{-1}). $M_B = 10,8$; $M_N = 14$;

Tout comme le carbone, le nitrure de bore BN existe sous deux variétés allotropiques α et β :

- La première α (borazon) est semblable au diamant et cristallise dans le système cubique avec un paramètre $a_\alpha = 361,4 \text{ pm}$.
- La seconde β (graphite blanc) est analogue au graphite et cristallise dans le système hexagonal de paramètre $a_\beta = 255,3 \text{ pm}$ et $c_\beta = 668 \text{ pm}$ dont la structure correspondante est représentée ci-dessous :

Répondre aux questions suivantes pour les deux variétés α et β .

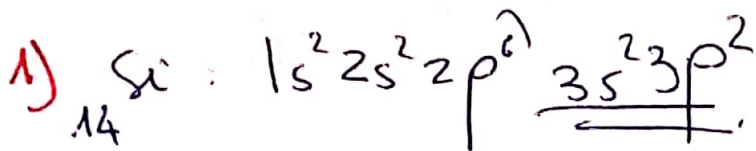
- Représenter la projection cotée de la maille et de son contenu sur le plan de base (a,b).
- Calculer le nombre de groupements formulaires BN par maille.
- Donner la coordinence des atomes.
- Quelle est la forme des polyèdres de coordination.
- Donner l'expression puis calculer la valeur de la distance la plus courte B-N.
- Donner l'expression puis calculer la valeur de la masse volumique.



Exercice N 3(PC2014) LIAISON CHIMIQUE- CRISTALLOGRAPHIE (5,25 PTS)

- 1) Donner le schéma de la structure de Lewis de la molécule d'eau.
- 2) Quelle est sa géométrie ? Justifier en se basant sur la théorie V.S.E.P.R.
- 3) Donner une représentation spatiale de la molécule d'eau. Indiquer la direction et le sens de son moment dipolaire .
- 4) L'eau solide présente plusieurs variétés allotropiques. Pour des pressions élevées, la glace a une structure cubique de type diamant de paramètre $a = 6,35 \text{ \AA}$. Dans cette structure les atomes d'oxygène occupent les emplacements des atomes de carbone dans le diamant.
- 4-a) Quelles sont les interactions intermoléculaires responsables de la cohésion de la glace ?
- 4-b) Donner la projection de la maille et de son contenu sur le plan (a,b) (pour la clarté du dessin ne représenter que les atomes d'oxygène).
- 4-c) Déterminer le nombre de molécules d'eau par maille.
- 4-d) Donner l'expression puis calculer :
 - i) la distance O-O la plus courte ;
 - ii) la masse volumique de la glace en g.cm^{-3}

Ex 1 . PC2008

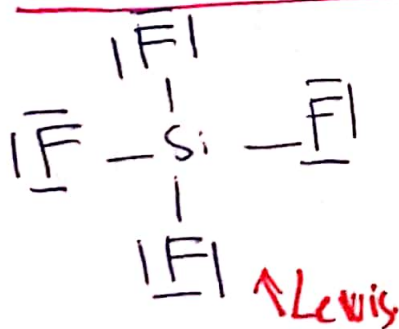


2) 3^{ème} ligne

14^{ème} colonne.

3) $M = 28 \times 0,922 + 29 \times 0,047 + 30 \times 0,031$

$M = 28,1 \text{ g/mol}$



↑ Lewis

VSE.PR.

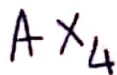
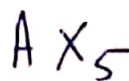
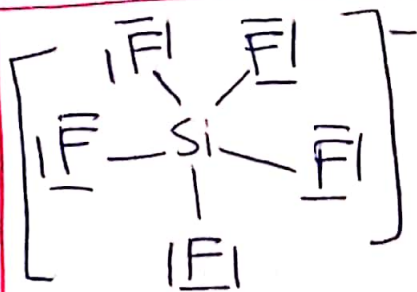
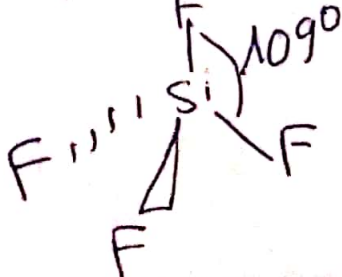
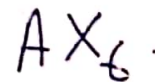
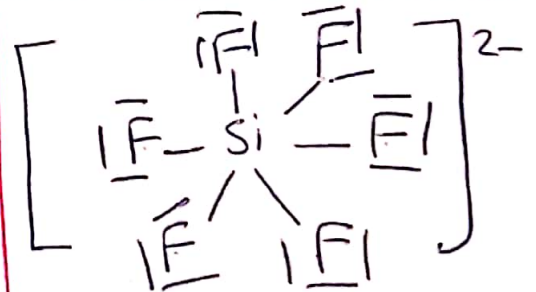
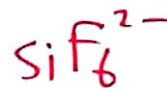
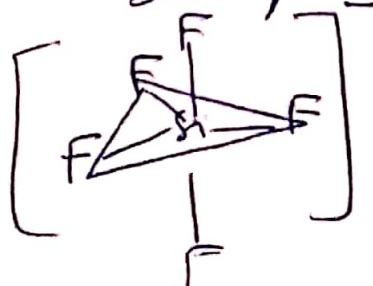


Figure de Répulsion

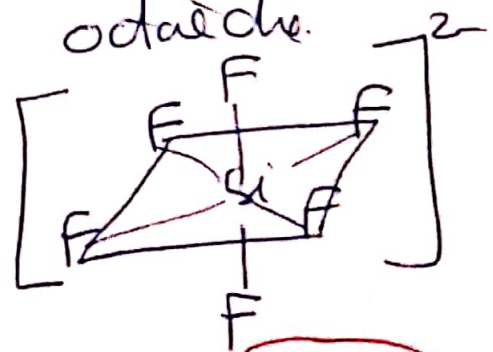
Tétraèdre



bipyramide à base triangulaire



octaèdre

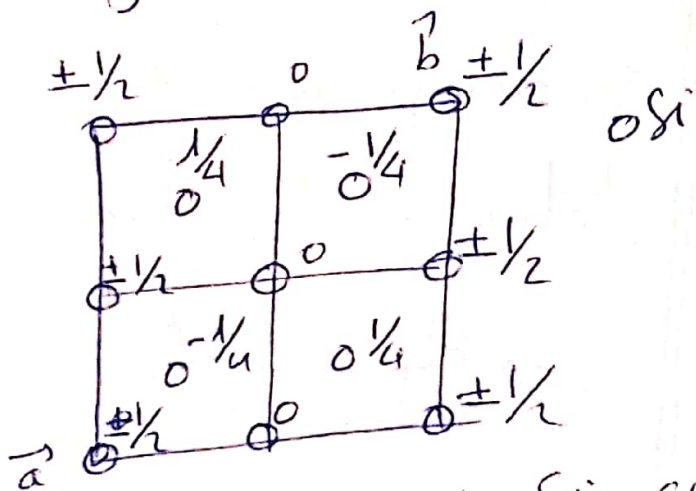


P-12-

II - 1 - Si type diamant.

↓ C.F.C + motif des sites Tetra par alternance.

Projection sur le plan (0 0 z)



2- Les atomes de Si sont tgs selon le $\frac{1}{4}$ de la diagonale.

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = 2R_{Si} \Rightarrow$$

$$a = \frac{8}{\sqrt{3}} R_{Si}$$

3- $C = \frac{Z V_{Si}}{V_{cell}}$

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$$

$$= \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{8}{\sqrt{3}} R\right)^3}$$

$$C = 0.34$$

{ P-13 - }

$$4) \rho_{Si} = \frac{Z \times M}{N a^3}$$

$$\rho_{Si} = 2,2 \text{ g/cm}^3$$

5) site octaédrique

Si occupe un site

$$a = 2(R_{Si} + R_O)$$

$$R_O = \frac{a}{2} - R_{Si}$$

$$R_O = 1,57 \text{ \AA}$$

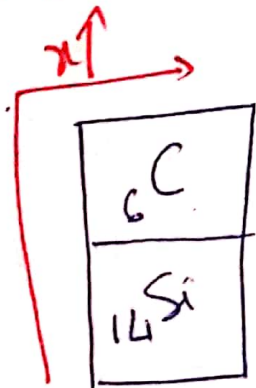
site tétraédrique.

Si occupe un site

$$\text{tetra} \Rightarrow R_T = R_{Si}$$

$$\Rightarrow R_T = 1,2 \text{ \AA}$$

$$6) {}^6_6C: 1s^2 \underline{2s^2 2p^2} \left\{ \begin{array}{l} 2^{\text{e}} \text{ ligne} \\ 14^{\text{e}} \text{ colonne} \end{array} \right.$$



- x1 le long — même colonne ab
Bas — haut $x(C) \rightarrow x(Si)$
d'où le Carbone $\rightarrow$ pôle (-)
le silicium $\rightarrow$ pôle (+)

$$b) N_C(C) = 4 \text{ site tetra.}$$

P-14-2

$$c) \frac{a\sqrt{3}}{4} = R_h + R_c.$$

$$\Rightarrow a = \frac{4(R_h + R_c)}{\sqrt{3}}$$

$$a = 4.62 \text{ \AA}$$

$$d) \rho = \frac{Z \times M_{\text{rnc}}}{N a^3} = \frac{4(28.1 + 12)}{6.02 \times 10^{23} \times 4.62^3 \times 10^{-24}}$$

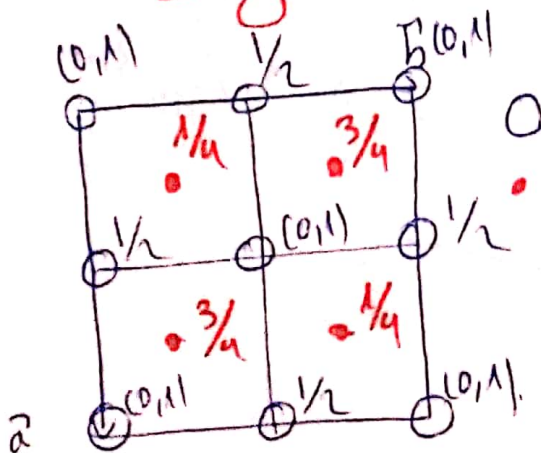
$$\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$$

Ex 3. PT 2007:

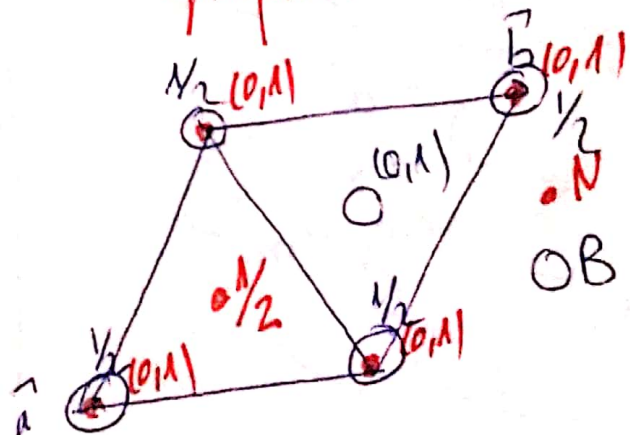
Nitrene $\left\{ \begin{array}{l} \text{Bore.} \\ \text{B M.} \end{array} \right.$

2 atoms
 $\neq$

Boraz en:



graphite



SP-15-

$$2) Z_N = 3 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$Z_B = 4$$

$$\Rightarrow n_{gr} = 4$$

$$b) N_C(N) = 4 \quad N_C(B) = 4$$

c) * Forme — du polyèdre?
Tétraèdre.

$$d) d_{B-N} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$= \frac{361,4\sqrt{3}}{4}$$

$$d_{B-N} = 156,5 \text{ pm}$$

$$\rho = \frac{Z M_{BN}}{N_A a^3}$$

$$\rho_{BN} = 3,5 \text{ g/cm}^3$$

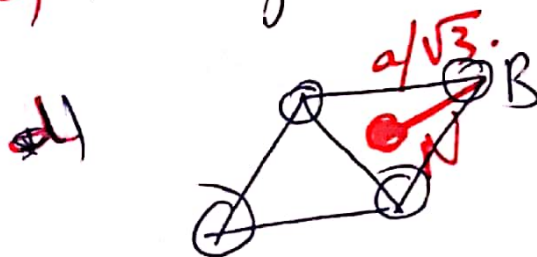
$$a) Z'_N = 3 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

$$Z_B = 4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} = 2$$

$$\Rightarrow n_{gr} = 4$$

$$* N_C(B) = 3 \quad N_C(N) = 3$$

c) Triangulaire.



$$d_{B-N} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$d_{B-N} = 147,4 \text{ pm}$$

$$e) \rho = \frac{Z \times M_{BN}}{N_A a^3 \sin(120^\circ)}$$

$$\rho = 2,1 \text{ g/cm}^3$$

P-16