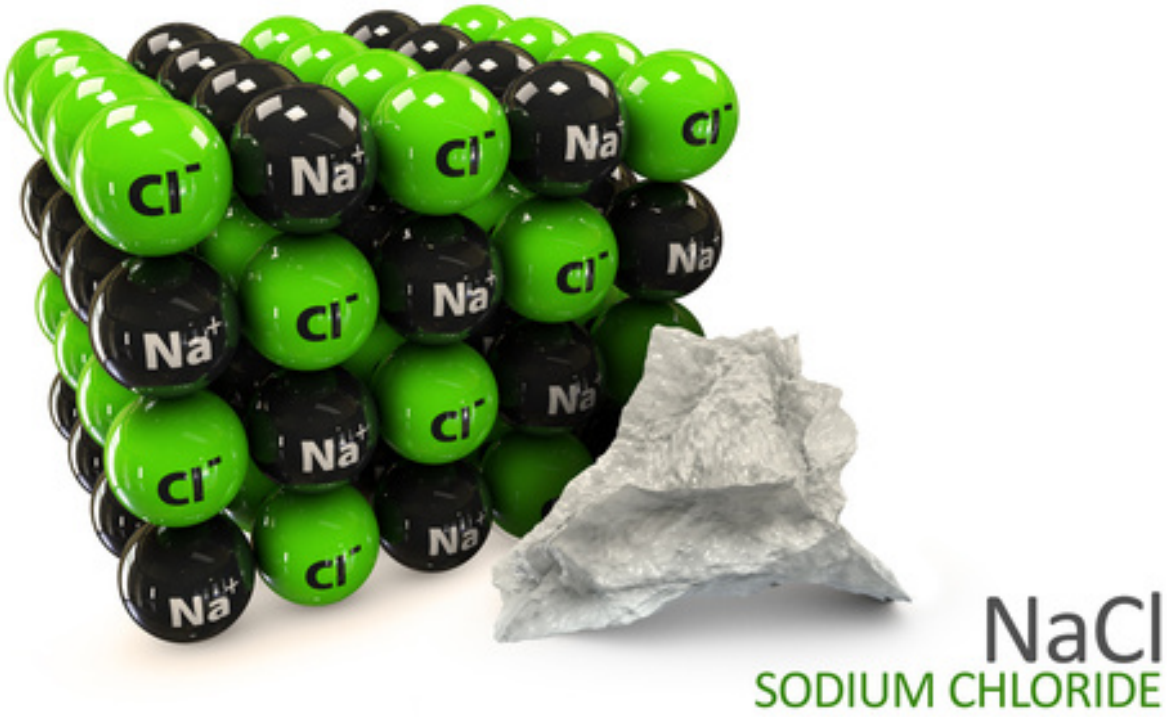
Devoir Surveillé n° 5
Option PSI
le jeudi 15 mars 2018



Durée du devoir : 2 heures

L'utilisation de la calculatrice est autorisée

❒ Les différents exercices et les problèmes sont indépendants ; ils peuvent être traités dans un ordre quelconque.

❒ Rendez des copies propres, lisibles, et dans lesquelles les numéros des questions seront bien reportés. N'oubliez pas non plus de rendre l'annexe en y indiquant votre nom.

❒ **Un résultat qui ne sera pas entouré ou souligné sera ignoré par le correcteur…**

❒ Il n'est pas nécessaire de tout traiter pour rendre une bonne copie : le sujet est long, faites bien ce que vous abordez…

Première partie
AUTOUR DU NICKEL

Constantes
Constante d'Avogadro $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1}

Atomistique

Élément	Ni
Numéro atomique *Z*	28

Masse molaire atomique du nickel : $M_{Ni} = 58{,}89$ g.mol^{-1}

Masse molaire atomique du chrome : $M_{Cr} = 52{,}00$ g.mol^{-1}

Densité du nickel : d = 8,9

I L'élément nickel

1) Donner la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de nickel.

2) Détailler le remplissage de la dernière sous-couche partiellement remplie. Quelle règle, dont vous rappellerez le nom sans l'énoncer, utilise-t-on pour justifier la réponse ?

II Structure du métal nickel

Le nickel cristallise dans une structure cubique à faces centrées.

3) Représenter la maille conventionnelle décrivant cette structure en complétant **l'annexe que vous n'oublierez pas de rendre avec votre copie**.

4) Quelle est la coordinence d'un atome de nickel ?

5) Calculer la compacité de cette structure.

6) Établir la relation littérale liant l'arête *a* de la maille et le rayon métallique *R* du nickel. À partir des données du texte, calculer la valeur de *R*.

III Structure du « nichrome »

Le « nichrome » est un alliage de chrome et de nickel de composition 80% Ni – 20% Cr (pourcentages atomiques). C'est un alliage largement utilisé industriellement pour la réalisation de résistances chauffantes bobinée, pouvant fonctionner dans l'air jusqu'à 900 °C.

7) Dans l'alliage, les atomes de chrome occupent 20 % des positions atomiques, de façon aléatoire. Combien y-a-t-il en moyenne d'atome de chrome par maille ?

8) La masse volumique de l'alliage est $\rho = 8\ 400$ kg.m^{-3}. Calculer le paramètre a' de la maille de cet alliage.

Seconde partie
NITRURE DE SILICIUM

En **1986**, apparait le **microscope à force atomique** (AFM) de Gerd BINNIG, Calvin QUATE et Christoph GERBER. Il permet d'étudier les surfaces non conductrices de courant à l'aide d'une microscopie de forces mesurant les forces d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon. La détection du relief se fait à l'aide d'un rayon laser réfléchi sur le levier qui supporte la pointe. L'AFM est un microscope a champ proche.

L'AFM peut être utilisée selon deux modes distincts. Le mode « non contact » 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 : $N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}

Données spécifiques :
Numéros atomiques : H :1 O :8 Si :14 Cl :17
Masse volumique du silicium : $\rho = 2{,}33.10^3$ kg.m^{-3}
Masse molaire du silicium : M = 28,1 g.mol^{-1}
Rayon de l'ion nitrure N^{3-} : $r(N^{3-}) = 140$ pm
Rayons de l'ion Si^{4+} : $r(Si^{4+}) = 27$ pm (si coordinence = 4) ou 40 pm (si coordinence = 6)
Énergie de liaison Si-Si : $D_{Si-Si} = 225$ kJ.mol^{-1}
Électronégativité : $\chi(N)=3{,}04$ $\chi(Si)=1{,}90$

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.

1) Sur les figures 1, 1 bis et 1 ter ci-après quels sont les numéros correspondants aux sites T ? aux sites octaédriques d'une maille cubique faces centrées ?

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

3) 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.

4) Écrire la relation entre le paramètre de la maille *a* et le rayon r(Si) de l'atome de silicium dans la structure de type diamant.

5) A partir de la masse volumique fournie, établir que la valeur du rayon r(Si) est de 118 pm.

6) 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.

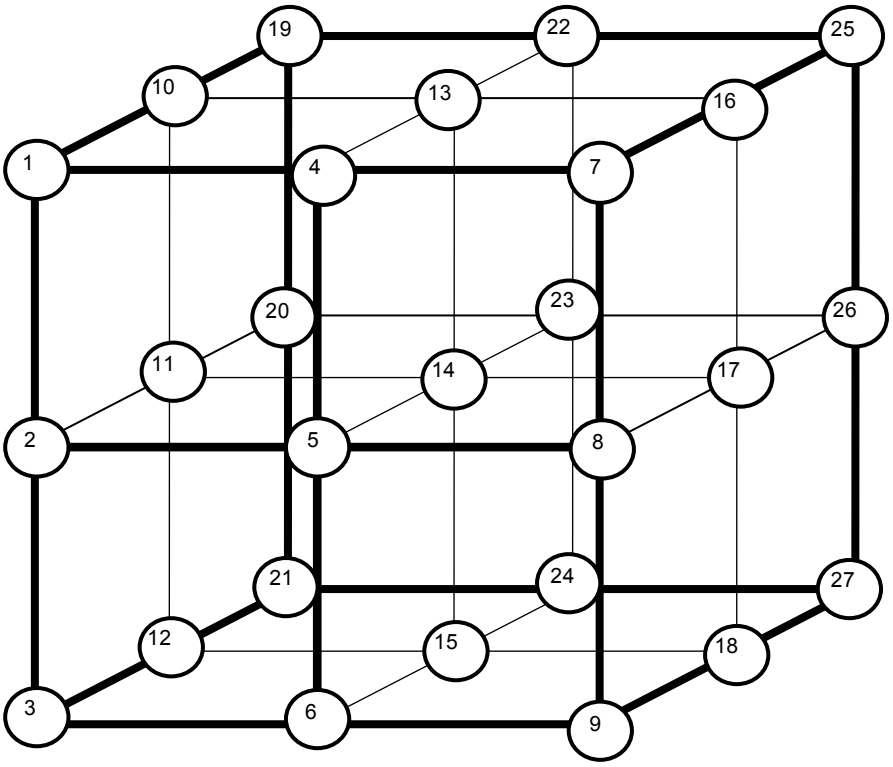


Figure 1. Structure cubique faces centrées

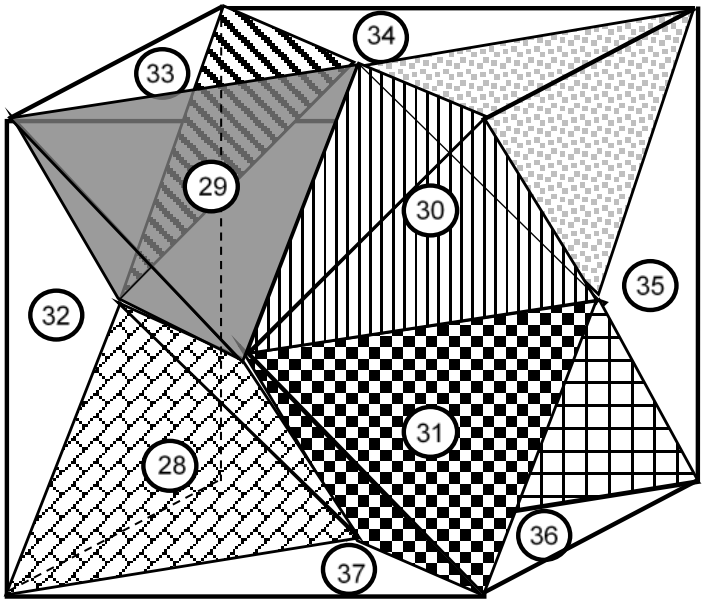


Figure 1 bis. Structure cubique faces centrées

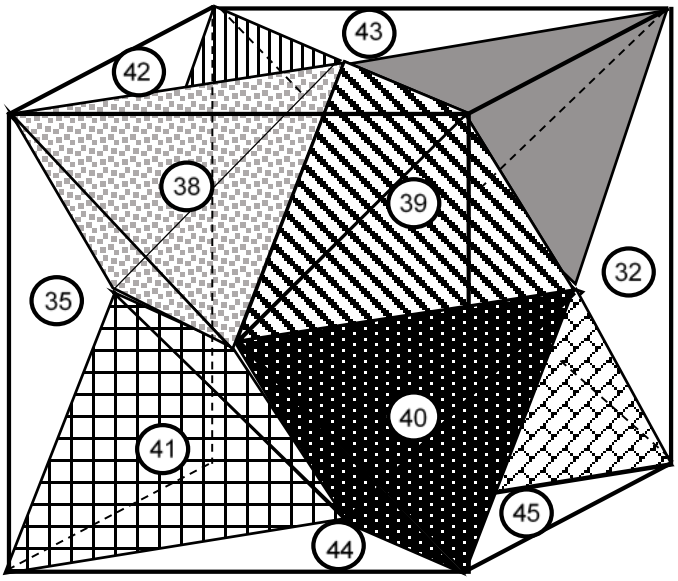


Figure 1 ter. Rotation de 180° de la figure 1 bis

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 1/8ème des sites tétraédriques (notés T) et la moitié des sites octaédriques (notés O).

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

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

9) 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 ?

10) 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.

Tournez la page … / …

Troisième partie
L'ITO

L'indium est le 49ème élément de la classification périodique des éléments, découvert en 1863 par F. Reich et H.T. Richter. Sa production a progressivement augmenté tout au long du 20ème siècle. De nos jours, la demande en indium est très forte en raison de son utilisation massive pour l'élaboration de couches minces d'I.T.O. (Indium Tin Oxide, oxyde d'indium dopé à l'étain) qui assurent la fonction d'électrode transparente dans des dispositifs tels que les écrans LCD.
L'I.T.O. est typiquement composé de 90% en masse d'oxyde d'indium In_2O_3 et 10% d'oxyde d'étain SnO_2.
Cette partie se propose d'aborder la chimie de l'indium et des I.T.O. ainsi que l'aspect essentiel du recyclage des déchets électroniques, sachant que les ressources primaires en indium seront selon plusieurs estimations épuisées d'ici 50 ans.

L'indium est l'élément chimique de numéro atomique Z = 49. Il possède deux isotopes naturels : ^{113}In et ^{115}In. Les principaux nombres d'oxydation de l'indium sont 0, +I et +III, le nombre d'oxydation +II étant rarement rencontré et correspondant à des espèces instables. L'indium métal In(s) est un corps simple qui n'existe pas à l'état naturel : dans les minerais, l'indium est le plus souvent contenu dans des sulfures polymétalliques, associé avec du zinc, du plomb, du cuivre ou de l'étain.

I Structure

1) Donner la définition du terme « isotope ». Donner la composition du noyau de l'isotope ^{113}In.

2) Donner la configuration électronique de l'atome d'indium dans son état fondamental. On précisera quels sont les électrons de valence de l'atome d'indium.

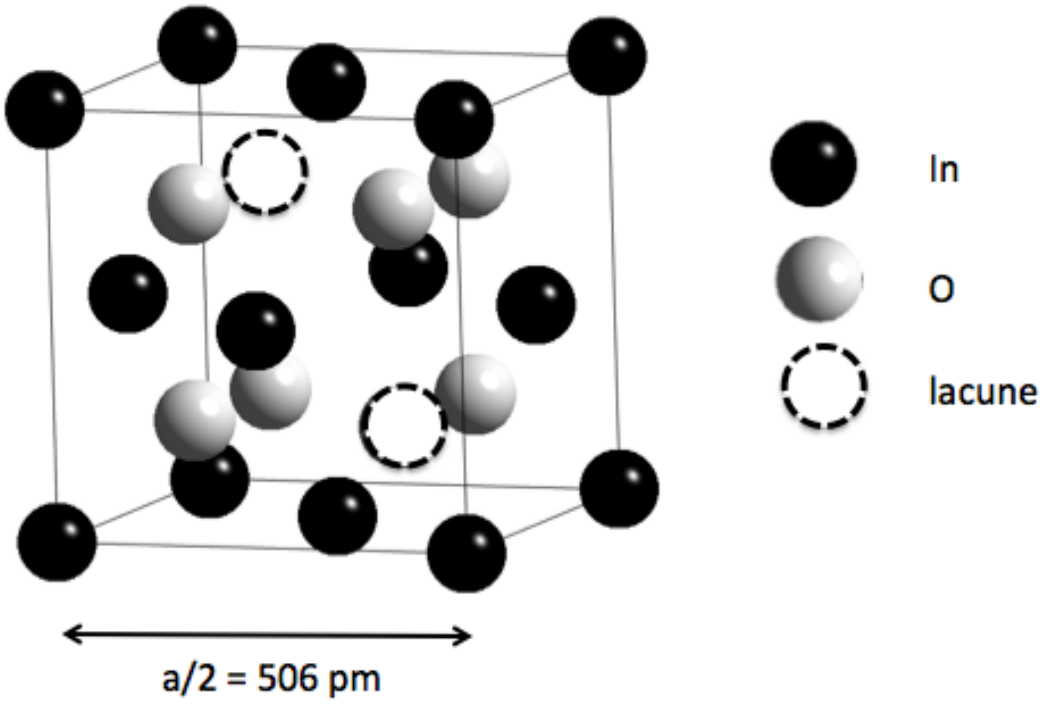
3) Déterminer la teneur massique en indium dans l'I.T.O.

4) Déterminer la coordinence des atomes d'oxygène dans la structure représentée dans le Document n°1 donné à la fin de cette partie.

5) Déterminer le nombre d'atomes d'oxygène présents dans la maille complète. En déduire la population en indium dans cette même maille.

6) Calculer la distance entre un atome d'oxygène et un atome d'indium.

7) Les rayons ioniques de l'indium et de l'oxygène valent respectivement 80 pm et 140 pm. Qu'en concluez-vous ?



document n°1: structure de l'oxyde d'indium. Seul un huitième de la maille cubique est représenté par souci de lisibilité. Les atomes d'indium occupent les centres des faces et les sommets du cube, les atomes d'oxygène occupent les sites tétraédriques en en laissant 1/4 vacant. La structure de l'I.T.O. découle de celle-ci en substituant des atomes d'indium par des atomes d'étain.

Quatrième partie
DOSAGE DEU PEROXYDE D'HYDROGENE

Le peroxyde d'hydrogène, ou eau oxygénée, H_2O_2, *peut être dosé par action des ions permanganate* MnO_4^-. *L'expérience montre que ceux-ci sont transformés en ions manganèse(II)* Mn^{2+}.
Dans le commerce, la concentration d'une solution d'eau oxygénée est donnée par son titre en volumes. Ainsi une solution d'eau oxygénée à N volumes est une solution qui, pour un litre, donne par dismutation dans les conditions normales de température et de pression (θ = 0°C, p = 1,013 bar, le volume molaire est indiqué dans les données*), N litres de dioxygène, selon la réaction d'équation :*

$$2\ H_2O_{2(aq)} = 2\ H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$$

On se propose de vérifier le titre d'une solution d'eau oxygénée avant de réaliser une expérience.

<u>Indication de l'étiquette</u> : eau oxygénée à 110 volumes.

Pour réaliser cette vérification, on dilue 50 fois la solution commerciale puis on dose un volume E_0 = 10,0 mL de la solution diluée par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $c_1 = 5{,}00.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

L'équivalence est obtenue pour un volume $V_{éq}$ = 15,6 mL.

La réaction mise en jeu est :

$$MnO_4^-{}_{(q)} + 5\ H_2O_{2(aq)} + 6\ H^+{}_{(aq)} = 2\ Mn^{2+}{}_{(aq)} + 5\ O_{2(g)} + 8\ H_2O_{(l)}$$

1) Quelles sont les 3 conditions que doit satisfaire cette réaction pour être une bonne réaction de dosage ?

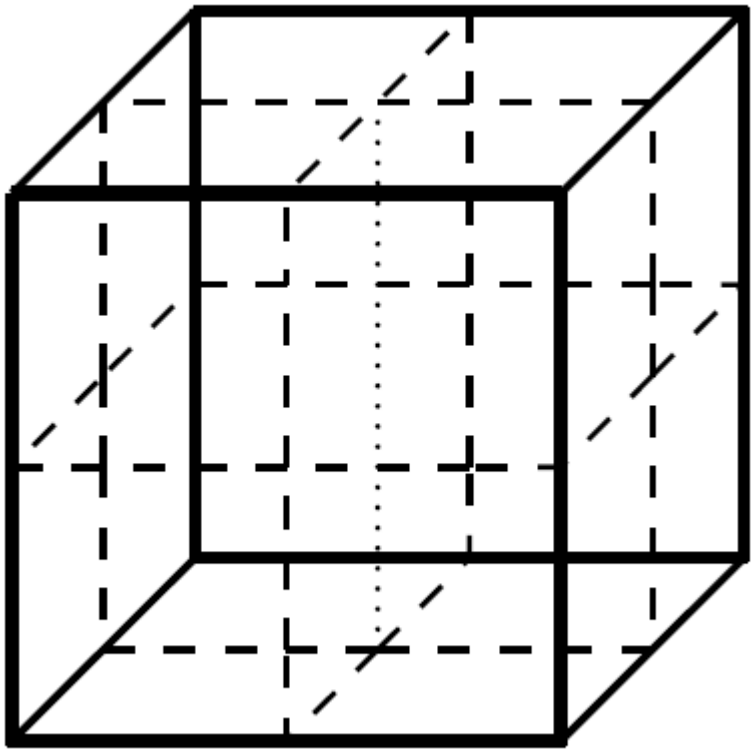
2) Quelle est la relation établie à l'équivalence ?

3) Déterminer la concentration de la solution dosée.

4) Déterminer la concentration de la solution commerciale et son titre en volumes.

Données :

Volume molaire des gaz (dans les conditions normales) : V^m = 22,4 L.mol^{-1}.

⋆⋆⋆ FIN DU SUJET ⋆⋆⋆

ANNEXE 1 (À RENDRE OU A REDESSINER DANS VOTRE COPIE) :