

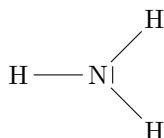
## Chapitre 22

## Chimie de l'azote

Issu du sujet Banque-PT 2020, assez typique de ce qui tombe au concours.

1/ L'hydrogène comporte un électron sur sa couche de valence, l'azote en comporte 5 ( $Z=7$   $1s^2 2s^2 2p^3$ ) et l'oxygène 6 ( $Z=8$   $1s^2 2s^2 2p^4$ ) ce qui donne les structures de Lewis suivantes

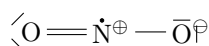
- pour l'ammoniac



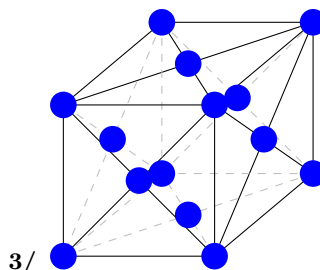
- pour le monoxyde d'azote



- pour le dioxyde d'azote



2/ Les deux molécules possèdent un électron célibataire. La mise en commun de cet électron dans une liaison covalente entre deux molécules permet d'envisager de fabriquer des dimères de monoxyde ou de dioxyde d'azote.



Les sites octaédriques se trouvent au centre de la maille et au milieu de chaque arête. Le site central compte pour un site et chaque site sur une arête compte pour  $1/4$  de site. Le nombre total de sites octaédriques est donc  $N_O = 1 + 12 \cdot \frac{1}{4} = 4$ .

4/ Chaque atome de titane à un coin du cube compte pour  $1/8$ , et il y a 8. Chaque atome au centre d'une face compte pour  $1/2$  et il y a 6 faces. Le nombre de motifs est donc  $N = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ .

Par ailleurs, chaque atome de titane au centre d'une face possède 4 atomes voisins sur la même face, aux coins du cube, 8 atomes voisins au centre des faces adjacentes, soit une coordinence de 12. L'atome d'azote au centre possède lui aussi 12 plus proches voisins présents sur les arêtes du cube, soit une coordinence de 12.

5/ La masse volumique est donnée par

$$\rho = \frac{4M_{Ti} + 4M_N}{N_A a^3} = \frac{4(48 + 14) \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23} \cdot (4,25 \cdot 10^{-10})^3} \simeq \frac{4 \cdot 62}{6 \cdot 4^3} \cdot 10^{-3} \cdot 10^7 \simeq \frac{10}{16} 10^4$$

soit, en ordre de grandeur

$$\rho \simeq 6 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

6/ Le contact se fait le long d'une arête donc

$$2(r_{Ti} + r_N) = a$$

7/ L'atome de titane le plus proche voisin d'un autre atome de titane l'est selon la diagonale d'une face du cube, donc

$$4r_{Ti} \leq a\sqrt{2}$$

8/ La taille du site octaédrique est telle que

$$2(r_{Ti} + r_O) = a$$

D'après la question précédente, on a lorsque les atomes de titane sont tangents

$$a = r_{Ti} \frac{4}{\sqrt{2}}$$

donc

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

9/ D'après les données numériques  $r_O = 145 \cdot 0,414 \simeq 60 \text{ pm}$  ce qui est un peu trop faible pour faire rentrer l'atome d'azote dans un modèle de sphères dures. On peut en conclure que le modèle des sphères dures est un peu trop caricatural pour prendre en compte la structure cristalline du nitrure de titane.