

Premier problème : Chimie structurale

1. Structures électroniques

a. Déterminer les configurations électroniques des atomes Ga, In, Al, As et P dans leur état fondamental.

Selon la règle de Klechkovski :



b. Classer ces éléments en deux groupes selon la colonne de la classification périodique à laquelle ils appartiennent.

{Al, Ga, In} appartient à la colonne III ou 13^e colonne dans la présentation en 18 colonnes

{P, As} appartient à la colonne V ou 15^e colonne dans la présentation en 18 colonnes

c. Justifier que le Gallium et l'Arsenic s'associent pour donner un corps de formule chimique GaAs (Arséniure de Gallium).

Pour le Gallium, 3 électrons de valence : $4s^2 4p^1$

Pour l'Arsenic, 5 électrons de valence : $4s^2 4p^3$

$3+5=8$. GaAs obéit à la règle de l'octet. Cette structure est donc particulièrement stable.

d. Faire une liste de tous les composés analogues à GaAs que l'on peut construire à partir de deux éléments pris dans le tableau donné au début de cette partie. Ces matériaux sont appelés « composés binaires III-V ».

Deux composés du Gallium : GaP et GaAs

Deux composés de l'Aluminium : AlP et AlAs

Deux composés de l'indium : InP et InAs

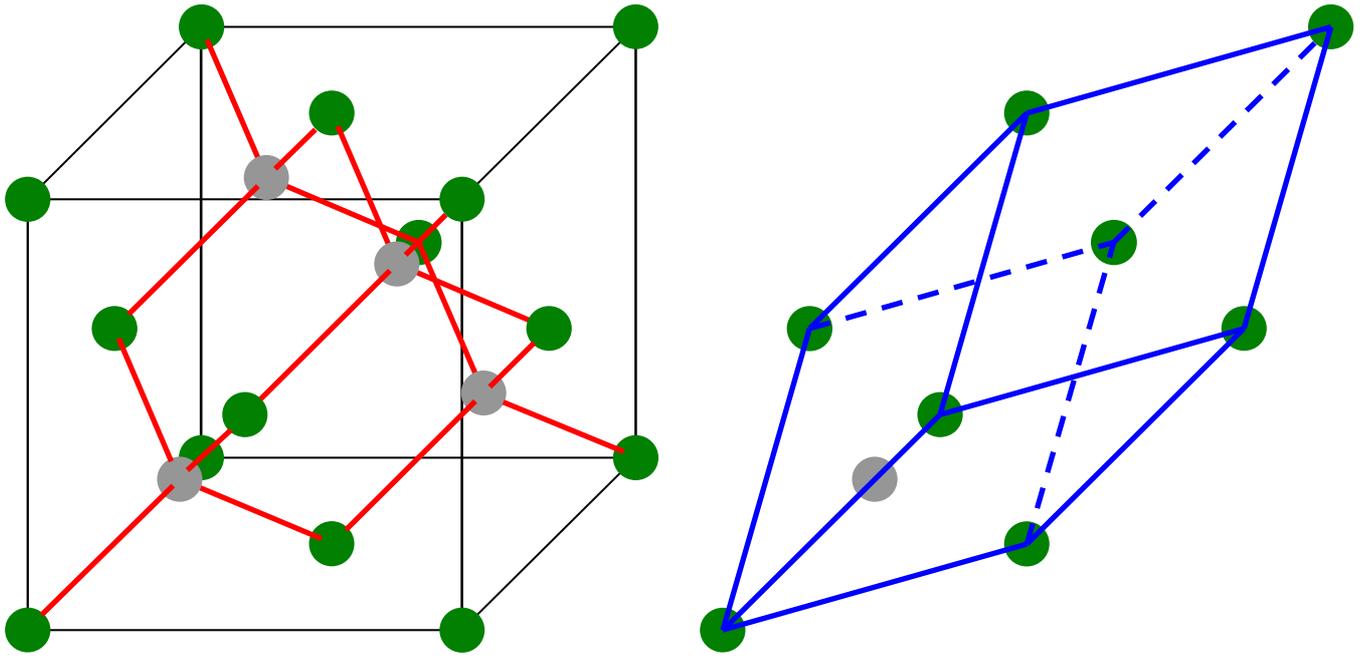
2. Structure cristalline de GaAs_(s)

L'Arséniure de Gallium cristallise selon une structure de type blende de Zinc (ZnS) dans laquelle les atomes d'Arsenic (As) forment un réseau cubique à faces centrées, les atomes de Gallium (Ga) occupant certains sites tétraédriques.

a. Faire un dessin en perspective de la maille élémentaire du réseau CFC en représentant les atomes d'Arsenic. Combien d'atomes d'Arsenic y-a-t-il par maille ?

Pour une maille cubique, les atomes d'arsenic (représentés en vert) sont au nombre de 8 aux sommets du cube comptant chacun pour 1/8 et au nombre de 6 aux centres des faces du cube comptant chacun pour 1/2.

Cela fait donc 4 atomes d'arsenic par maille cubique et il doit exister autant d'atomes de gallium. Nous en déduisons que les atomes de gallium (représentés en gris) occupent un site tétraédrique sur deux, en alternance.



Remarque : en réalité, la maille cubique est une maille quadruple et non pas une maille élémentaire. La maille élémentaire est une maille rhomboédrique, représentée ci-dessus à droite, contenant 8 atomes d'arsenic comptant chacun pour 1/8 et un atome de gallium au centre de l'un des deux tétraèdres constituant les pointes du rhomboèdre. *Quelle était la réponse attendue ?*

b. Où sont situés les sites tétraédriques? Combien la maille élémentaire en compte-t-elle? Quelle est la proportion des sites tétraédriques occupés par les atomes de Gallium ?

La maille cubique contient 8 sites tétraédriques situés dans chacun des huitièmes de cube de côté $a/2$. Les atomes de Gallium occupent un site tétraédrique sur deux.

c. Déterminer numériquement la masse volumique ρ de $\text{GaAs}_{(s)}$, sachant que la longueur a d'un côté de la maille cubique élémentaire est $a = 0,566 \text{ nm}$.

$$\rho = 4 \times \frac{(M_{\text{As}} + M_{\text{Ga}})}{N_A a^3} = 5,31 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Remarque : après cette question qui parle explicitement de « maille cubique élémentaire », je n'ai plus de doute. La réponse attendue à la question 2a est bien de dire, ce qui est faux, que la maille élémentaire contient 4 atomes d'arsenic par maille...

d. Déterminer le rayon des sites tétraédriques r_T , en fonction de a et r_{As} , rayon covalent de l'Arsenic. Calculer numériquement r_T . Le comparer au rayon covalent du Gallium et conclure.

La distance entre le centre d'un atome d'arsenic et le centre du site tétraédrique est égale à un quart de diagonale du cube, soit $r_{\text{As}} + r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4}$. Nous en déduisons :

$$r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r_{\text{As}} = 0,126 \text{ nm}$$

Cette valeur correspond précisément à la valeur du rayon covalent du gallium.

Conclusion : les atomes d'arsenic sont au contact, il s'agit bien d'un cristal covalent et non pas d'un cristal ionique.

3. Étude de quelques composés gazeux

a. Donner, en indiquant la présence éventuelle d'électrons non liants, la structure de Lewis des molécules $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ et AsH_3

La structure de Lewis d'un atome de gallium est $|\text{Ga}\cdot$, celle d'un atome d'arsenic $|\text{As}|$, nous en déduisons les structures de Lewis des molécules $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ et AsH_3 :



b. Prévoir la géométrie des molécules $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ et AsH_3 en utilisant la méthode VSEPR.

Dans la molécule $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, le gallium est dans une configuration AX_3 : il s'agit donc d'une structure trigonale, les trois atomes de carbone sont dans un même plan dans des directions faisant entre elles des angles de 120° .

Dans la molécule AsH_3 , l'Arsenic est dans une configuration AX_3E : il s'agit donc d'une structure tétragonale, les atomes d'hydrogène occupent trois sommets d'un tétraèdre dans des directions faisant entre elles des angles voisins de 109° : la molécule est pyramidale de base triangulaire, comme la molécule d'ammoniac NH_3 .

