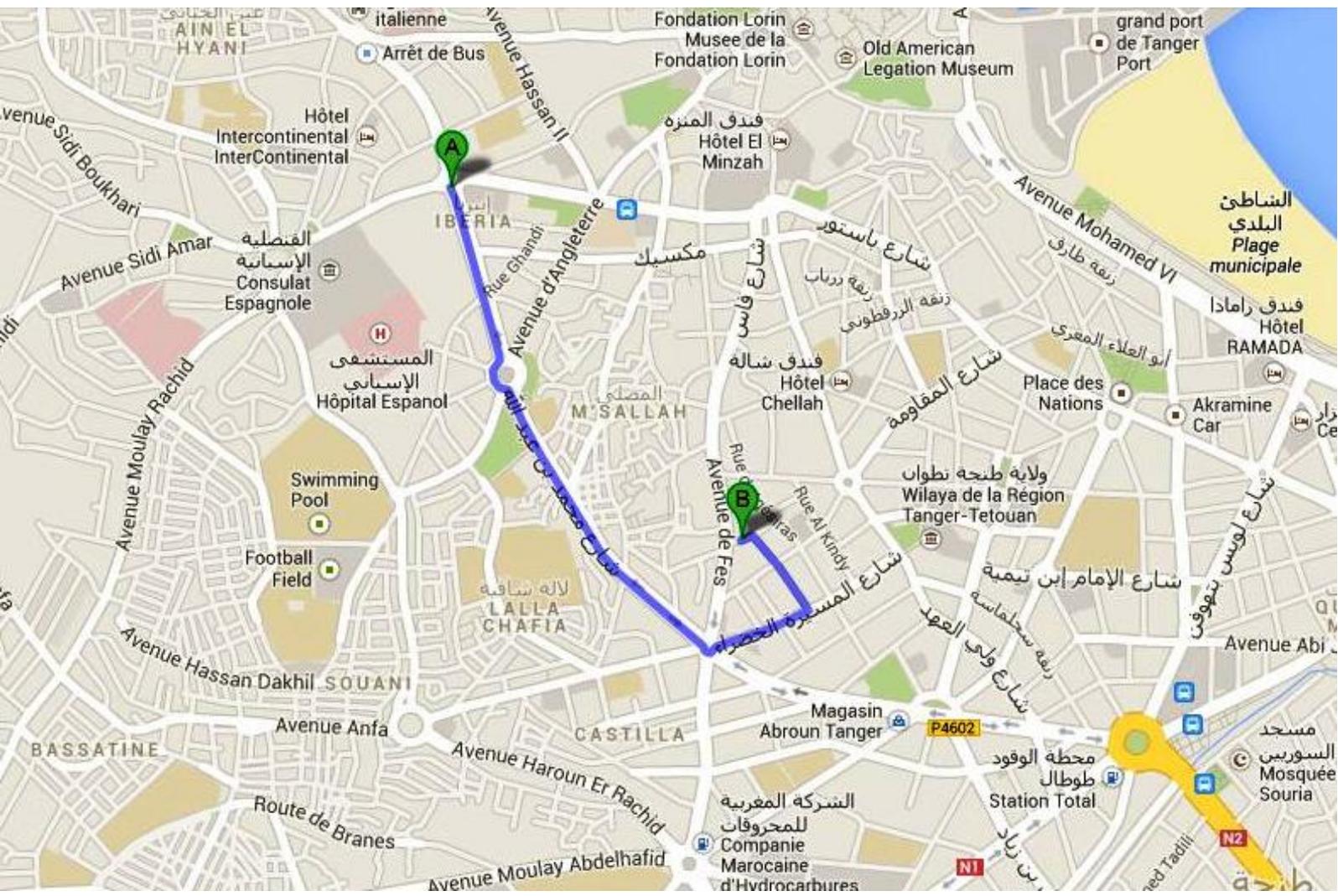




www.al9ahira.wordpress.com



Le Silicium

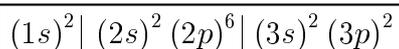
(CNC 2001)

1^{ère} partie

Quelques propriétés structurales

1.1.

1.1.1. Configuration électronique du Silicium dans l'état fondamental :



1.1.2. Dans la table périodique des éléments, cet élément se trouve dans $\left\{ \begin{array}{l} 3^{\text{ème}} \text{ ligne} \\ 14^{\text{ème}} \text{ colonne} \end{array} \right.$

Cet élément appartient au bloc p . Le carbone C , le germanium Ge , l'étain Sn et le plomb sont des éléments du même colonne.

1.2. Masse molaire atomique M_{Si} de l'élément Si :

$$M_{Si} = \sum_i \frac{a_i M_i}{100}$$

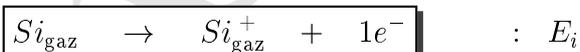
$$M_{Si} = \frac{a({}_{14}^{28}Si) M({}_{14}^{28}Si) + a({}_{14}^{29}Si) M({}_{14}^{29}Si) + a({}_{14}^{30}Si) M({}_{14}^{30}Si)}{100}$$

$$M_{Si} = \frac{92,2 \times 28 + 4,7 \times 29 + 3,1 \times 30}{100}$$

$$M_{Si} = 28,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

1.3.

1.3.1. L'énergie de première ionisation E_i du silicium est l'énergie à fournir à un atome de silicium Si à l'état fondamental, en phase gazeuse, pour lui arracher un électron de la couche de valence et obtenir l'ion Si^+ en phase gazeuse :



1.3.2. Calcul de E_i par utilisation du modèle du SLATER :

on a :

$$E_i = E(Si^+) - E(Si) \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} Si \text{ de configuration } \underbrace{(1s)^2 | (2s)^2 (2p)^6 | (3s)^2 (3p)^2}_{\text{d'énergie } E^0} \\ Si^+ \text{ de configuration } \underbrace{(1s)^2 | (2s)^2 (2p)^6 | (3s)^2 (3p)^1}_{\text{d'énergie } E^0} \end{array} \right.$$

soit :

$$\left. \begin{aligned} E(Si^+) &= E^0 + 3E_{3s3p}(Si^+) \\ E(Si) &= E^0 + 4E_{3s3p}(Si) \end{aligned} \right\} \rightarrow E_i = 3E_{3s3p}(Si^+) - 4E_{3s3p}(Si)$$

avec :

$$E_{3s3p}(Si^+) = -13,6 \left(\frac{Z_{3s3p}^*(Si^+)}{n^*} \right)^2 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} Z_{3s3p}^*(Si^+) = Z - (3 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1) \\ Z_{3s3p}^*(Si^+) = 4,15 \end{cases}$$

$$\rightarrow \boxed{E_{3s3p}(Si^+) = -26,03 \text{ eV}}$$

$$E_{3s3p}(Si) = -13,6 \left(\frac{Z_{3s3p}^*(Si)}{n^*} \right)^2 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} Z_{3s3p}^*(Si) = Z - (2 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1) \\ Z_{3s3p}^*(Si) = 3,5 \end{cases}$$

$$\rightarrow \boxed{E_{3s3p}(Si) = -18,51 \text{ eV}}$$

d'où :

$$E_i = 3 \times (-18,51) - 4 \times (-26,03)$$

$$\boxed{E_i = 48,6 \text{ eV}}$$

1.3.3. La valeur expérimentalement admise pour l'énergie de première ionisation du silicium est $E_{i(\text{exp})} = 8,14 \text{ eV}$. Elle est nettement inférieure à la valeur trouvée par le modèle de SLATER $E_{i(\text{th})} = 48,6 \text{ eV}$. Cet écart peut s'expliquer par le fait que dans le modèle de SLATER les orbitales atomiques ns et np (ici $2s$ et $2p$) sont prises avec la même énergie, ce qui n'est pas le cas réellement (le modèle de SLATER est approximatif).

1.4.

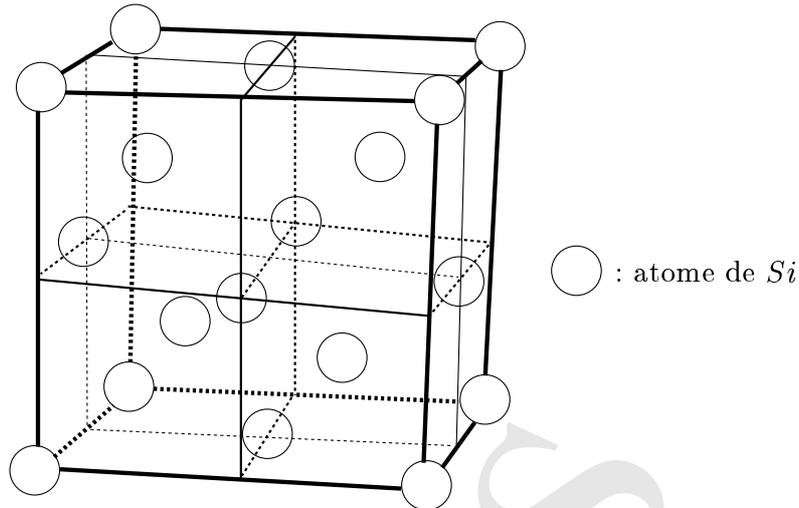
1.4.1. La maille cubique d'arête a :


FIG. 1 – Maille du type carbone diamant.

Les atomes de Carbone occupent les 8 sommets du cube, les centres des faces et la moitié des 8 sites tétraédriques.

1.4.2.

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{Sommets 8 : } \rightarrow 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ atome} \\
 \text{Centres des 6 faces } \rightarrow 6 \times \frac{1}{2} = 3 \text{ atomes} \\
 \text{Moitié des sites tétraédriques : 4 atomes}
 \end{array} \right\} \rightarrow \boxed{\text{au total on a } Z = 8 \text{ atomes/maille}}$$

1.4.3. Le nombre de sites tétraédriques restant inoccupés dans une telle maille est de moitié, c'est-à-dire $N_{(\Delta \text{ inoccupés})} = 4$.

1.4.4. La coordinence du silicium dans une telle structure est :

$$\boxed{Si/Si = 4}$$

1.4.5.

$$r_c = \frac{d}{2} \text{ avec } d = \frac{a\sqrt{2}}{4} \text{ soit } a = 0,662 \text{ nm} \rightarrow \boxed{r_c = \frac{a\sqrt{2}}{8}}$$

$$\boxed{r_c = 0,117 \text{ nm}}$$

1.4.6.

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

$$\boxed{C = 0,34 \text{ soit } 34\%}$$

1.4.7. La masse volumique ρ du silicium cristallin :

$$\rho = \frac{ZM_{Si}}{N_A a^3}$$

$$\rho = \frac{8 \times 28,1 \text{ g.mol}^{-1}}{(6,02 \times 10^{23}) \times (0,662 \times 10^{-7} \text{ cm})^3} = 1,287 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\rho = 1287 \text{ kg.m}^{-3}$$

2^{ème} partie

Préparation du silicium métallurgique

2.1. Analyse qualitative du diagramme

2.1.1. Il s'agit de l'approximation d'ELLINGHAM :

- $\Delta_r H^\circ$ soit une constante indépendante de la température.
- $\Delta_r S^\circ$ soit une constante indépendante de la température.

donc : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ varie linéairement en fonction de la température.

2.1.2. Dans un certain domaine du diagramme, les segments de droites relatives à différents couples sont parallèles entre eux. Cela implique que ces segments de droites possèdent la même pente $-\Delta_r S^\circ$.

2.1.3. Changements des pentes de segments de droite :

Le point α est un point où le segment de droite ④ associé au couple ZnO/Zn change de pente. Ce changement de pente est dû à un changement d'état physique qui affecte l'un des composés associés à cette droite.

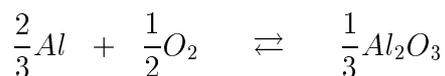
Le point β est un point où le segment de droite ⑦ associé au couple MgO/Mg change de pente. Ce changement de pente est dû à un changement d'état physique qui affecte l'un des composés associés à cette droite.

On en déduit que ces deux droites auxquelles appartiennent les points α et β peuvent intercepter toute droite qui se trouve au dessus d'elles. Donc, des points d'inversion vont apparaître.

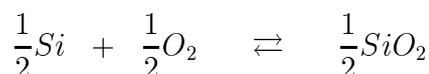
2.2.

2.2.1. Un réducteur d'un couple peut réduire, à toute température, tout oxydant d'un autre couple dont la droite d'ELLINGHAM associé se trouve au-dessus de la droite d'ELLINGHAM associé au premier couple à toute température. Donc, seul le métal aluminium Al peut de réduire SiO en Si , à toute température.

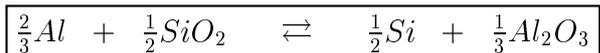
2.2.2. Les réactions redox sont :



–



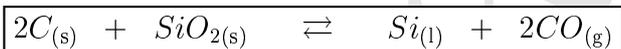
Bilan :



2.3. Possibilité de réduction de SiO_2 en Si liquide par le carbone graphite C :

2.3.1. Considérons le système contenant $SiO_{2(s)}$, $Si_{(l)}$, $CO_{(g)}$ et $C_{(s)}$.

2.3.1.1. La réaction (R) de réduction de SiO_2 par le carbone est :



2.3.1.2. Variance v du système :

D'après le règle de GIBBS, la variance est :

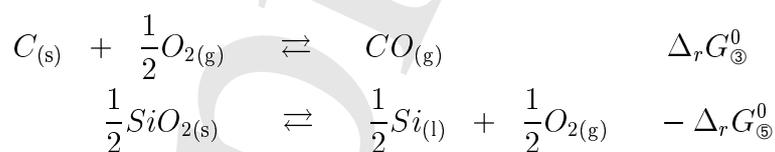
$$v = (N - r) + p - \varphi$$

$$v = (4 - 1) + 2 - 4 = 1$$

Le système est monovariant, c'est-à-dire il suffit de fixer un seul paramètre de l'équilibre pour avoir tous les autres définis.

2.3.1.3. Température d'inversion T_i pour la réaction (R) :

La réaction (R) résulte de la combinaison suivante :



soit :

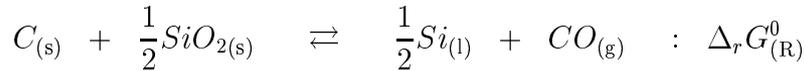
$$\Delta_r G_{\textcircled{R}}^0 = \Delta_r G_{\textcircled{3}}^0 - \Delta_r G_{\textcircled{5}}^0 = 351,2 - 0,1942T \quad \text{en kJ.mol}^{-1}, T \quad \text{en K}$$

La température d'inversion T_i de la réaction (R) est telle que :

$$\Delta_r G_{(R)}^0(T_i) = 0 \quad : \quad 351,2 - 0,1942T_i = 0$$

$$\boxed{T_i \approx 1808 \text{ K}}$$

2.3.1.4. À pression fixée $p = 1$ bar, si $T > T_i$ le système évolue selon le sens direct de la réaction (R) car les deux corps $CO_{(g)}$ et $Si_{(s)}$ ont des domaines d'existence communs :



L'affinité chimique du système s'écrit :

$$\boxed{\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT \ln Q} \quad \text{avec} \quad Q = \frac{a_{CO_{(g)}} a_{Si_{(l)}}^{\frac{1}{2}}}{a_{C_{(s)}} a_{SiO_{2(s)}}^{\frac{1}{2}}}$$

avec :

$$a_{(C_{(s)})} = a_{(SiO_{2(s)})} = a_{(Si_{(l)})} = 1$$

et
$$a_{CO_{(g)}} = \frac{p_{CO_{(g)}}}{p^0} = 1 \quad \text{car} \quad p_{CO_{(g)}} = p = 1 \text{ bar}$$

→ $Q = 1$ d'où : $\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 = -\Delta_r G_{(R)}^0$ qui est positive dans le sens spontané

→
$$T > \frac{351,2}{0,1942}$$

→
$$\boxed{T > T_i = 1808 \text{ K}}$$

Conclusion : Pour $T > T_i$, le carbone solide $C_{(s)}$ transforme $SiO_{2(s)}$ en silicium liquide $Si_{(l)}$ avec dégagement du gaz CO_g .

2.3.1.5. Lorsque $T < T_i$, le gaz $CO_{(g)}$ et le silicium métal Si ont des domaines d'existence disjoints; ils ne peuvent donc co-exister. Ils donnent donc lieu à la réaction inverse de la précédente.

Pour $T < T_i$, le gaz CO_g transforme le silicium liquide $Si_{(l)}$ en oxyde $SiO_{2(s)}$ avec libération du coke $C_{(s)}$ (carbone solide).

2.3.2.

2.3.2.1. Pour obtenir silicium liquide $Si_{(l)}$ à partir de la silice SiO_2 solide, on doit se placer, d'après 2.3.1.4. et 2.3.1.5., dans le domaine des températures T telles que :

$$\boxed{T > T_i}$$

2.3.2.2. L'intérêt : le silicium liquide est pur.

2.3.3. Tableau d'avancement :

	$C_{(s)}$	$+$	$\frac{1}{2}SiO_{2(s)}$	$=$	$\frac{1}{2}Si_{(l)}$	$+$	$CO_{(g)}$
$t = 0$	n_1		n_2		0		0
t	$n_1 - x$		$n_2 - x/2$		$x/2$		x

$$\text{avec } \begin{cases} n_1 = n_0(C_{(s)}) = \frac{m_0(C_{(s)})}{M_C} = \frac{30}{12} = 2,5 \text{ mol} \\ n_2 = n_0(SiO_{2(s)}) = \frac{m_0(SiO_{2(s)})}{M_{SiO_2}} = \frac{120}{60,1} \approx 2 \text{ mol} \end{cases}$$

L'expression de l'enthalpie libre standard de cette réaction est déjà déterminée, soit :

$$\Delta_r G_{(R)}^0 = 351,2 - 0,1942T \text{ en kJ.mol}^{-1} \text{ (} T \text{ en K)}$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta_r G_{(R)}^0(1850) &= -R \times (1850) \times \ln K_{(R)} = -R \times (1850) \times \ln \frac{p_{CO}}{p^0} \\ \Delta_r G_{(R)}^0(1850) &= -8,07 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned} \right\} : \boxed{p_{CO} = 1,67 \text{ bar}}$$

Le gaz CO étant considéré comme parfait, soit donc :

$$p_{CO}V = xRT \rightarrow x = \frac{p_{CO}V}{RT} = \frac{(1,67 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (10^{-3} \text{ m}^3)}{(8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) \times (1850 \text{ K})}$$

$$\rightarrow \boxed{x = 0,011 \text{ mol}}$$

On a donc à l'état final :

- ▶ la pression de la phase gazeuse (formée du gaz CO) est :

$$\boxed{p_{CO} = 1,67 \text{ bar}}$$

- ▶ la masse du silicium liquide $Si_{(l)}$ est :

$$\boxed{m(Si_{(l)}) = \frac{x}{2} M_{Si} \approx 0,15 \text{ g}}$$

- ▶ la masse de la silice solide $SiO_{2(s)}$ est :

$$\boxed{m(SiO_{2(s)}) = m_0(SiO_{2(s)}) - \frac{x}{2} M_{SiO_2} \approx 119,7 \text{ g}}$$

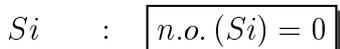
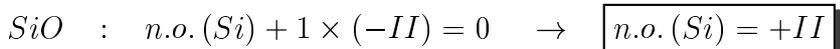
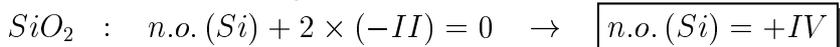
- ▶ la masse du carbone solide $C_{(s)}$ est :

$$\boxed{m(C_{(s)}) = m_0(C_{(s)}) - x M_C \approx 29,9 \text{ g}}$$

3^{ème} partie

Propriétés oxydoréductrices

3.1. Diagramme potentiel- pH du silicium en solution aqueuse :

3.1.1. Nombre d'oxydation du silicium dans chacune des espèces données :

3.1.2. L'équation de la demi-équation correspondant au couple SiO_2/SiO est :


La droite frontière correspondante a pour équation :

$$E_{(SiO_2/SiO)} = E^0_{(SiO_2/SiO)} + \frac{0,06}{2} \log [H^+]^2$$

d'où :

$$\boxed{E_{(SiO_2/SiO)} = -0,97 + 0,06pH}$$

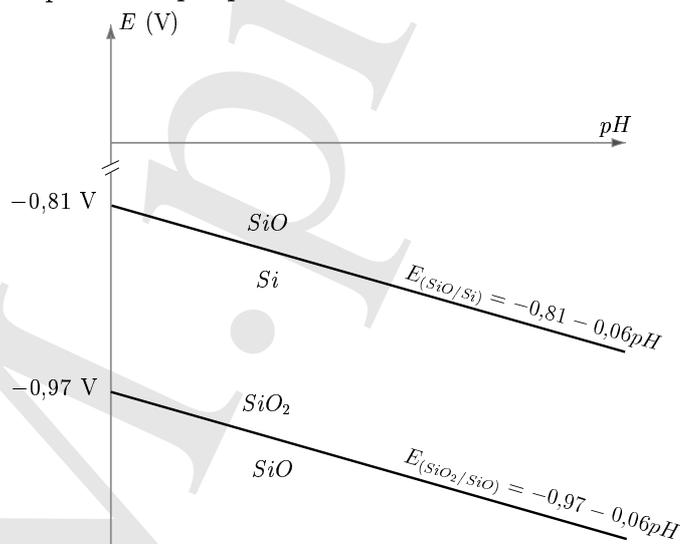
3.1.3. L'équation de la demi-équation correspondant au couple SiO/Si est :


L'équation de la droite frontière correspondante est

$$E_{(SiO/Si)} = E^0_{(SiO/Si)} + \frac{0,06}{2} \log [H^+]^2$$

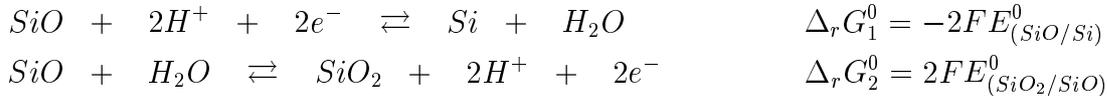
d'où :

$$\boxed{E_{(SiO/Si)} = -0,81 - 0,06pH}$$

3.1.4. Le diagramme potentiel- pH préliminaire est :


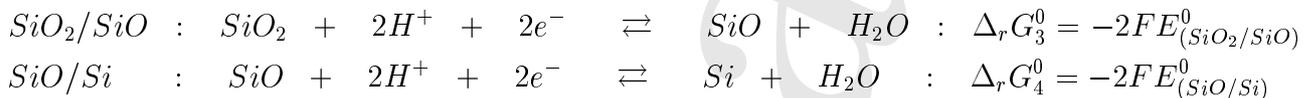
D'après le diagramme ci-dessus, on voit que SiO joue, en même temps, le rôle de l'oxydant le plus fort dans le couple SiO/Si et le rôle du réducteur le plus fort dans le couple SiO_2/SiO ; il est donc instable et va subir une réaction de dismutation.

3.1.5. La réaction de dismutation de SiO est :



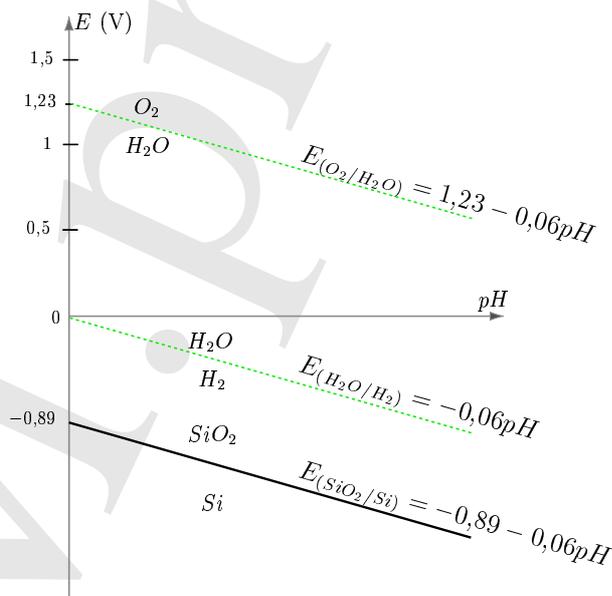
soit : $\Delta_r G^0(298\text{ K}) = 2F \left(E_{(SiO_2/SiO)}^0 - E_{(SiO/Si)}^0 \right) = -30,43 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3.1.6. Potentiel standard du couple SiO_2/Si :



donc : $\Delta_r G_5^0 = -4FE_{(SiO_2/Si)}^0 = -2 \left(FE_{(SiO_2/SiO)}^0 + FE_{(SiO/Si)}^0 \right)$

$E_{(SiO_2/Si)}^0 = \frac{E_{(SiO_2/SiO)}^0 + E_{(SiO/Si)}^0}{2} = -0,89 \text{ V}$



Pour tracer le diagramme potentiel-pH définitif du silicium, déterminons d'abord l'équation de la droite frontière du couple SiO_2/Si ; soit :

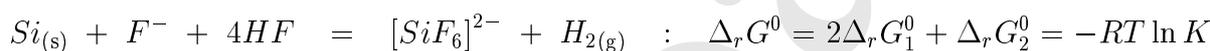
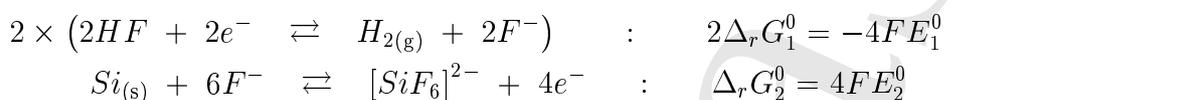
$$E_{(SiO_2/Si)} = E_{(SiO_2/Si)}^0 - 0,06pH \quad \text{avec} \quad E_{(SiO_2/Si)}^0 = -0,89 \text{ V}$$

3.2.

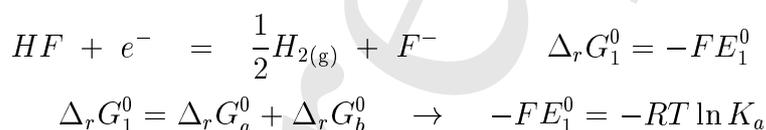
3.2.1. D'après le diagramme potentiel-pH tracé, le domaine d'existence du silicium Si et le domaine de stabilité de l'eau sont disjoints, ce qui conduit à affirmer que le silicium n'est pas stable en solution aqueuse.

3.2.2. L'immunité de Si en solution aqueuse revient à sa passivation par une couche solide de la silice $SiO_{2(s)}$.

3.2.3. La réaction d'oxydation du silicium en $[SiF_6]^{2-}$ par l'acide fluorhydrique est telle que :



• Le potentiel standard E_1^0 du couple HF/H_2 :



$$\rightarrow \quad E_1^0 = -0,192 \text{ V}$$

• La constante d'équilibre K :

$$\begin{array}{l} \Delta_r G^0 = 2\Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0 \quad : \quad RT \ln K = 4F (E_1^0 - E_2^0) \\ \text{avec: } E_1^0 = E_{(HF/H_2)}^0 = -0,192 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_2^0 = E_{([SiF_6]^{2-}/Si)}^0 = -1,20 \text{ V} \end{array}$$

$$\rightarrow \quad K = 10^{\frac{4}{0,06}(E_1^0 - E_2^0)} = 10^{\frac{4}{0,06}(E_{(HF/H_2)}^0 - E_{([SiF_6]^{2-}/Si)}^0)}$$

d'où :

$$K = 1,6 \times 10^{67}$$

La Librairie Papeterie Le Caire a maintenu, depuis son origine, comme principal objectif l'entière satisfaction de l'étudiant en lui présentant l'un des plus larges choix de livres universitaires.

Ainsi, après de nombreuses années d'adaptation continue à la demande de l'étudiant et dans le but d'amélioration constante, nous avons créé ce site pour vous atteindre plus rapidement, en maintenant les niveaux de qualité qui nous caractérisent.

La Librairie Papeterie Le Caire se propose également, à travers ce site, de contribuer, dans la mesure du possible, à fournir toute l'information recherchée par l'étudiant et de participer à sa réussite académique.

Adresse de contact

pour les étudiants désireux d'acquérir des livres de prépas :

7, rue Égypte

Tél : 0539 – 34 33 20

Tanger, Maroc

www.al9ahira.wordpress.com