

**Exercice III-13 : Composés du silicium.****Énoncé**

- 1- Donner la configuration électronique fondamentale du silicium (numéro atomique 14) et de l'azote (numéro atomique 7) à l'état atomique fondamental.
- 2- Quel autre élément appartient à la famille du silicium ?
- 3- Justifier la stœchiométrie du nitrure de silicium,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en supposant que ce composé est parfaitement ionique. Donner la configuration des ions concernés.
- 4- Calculer l'énergie de première ionisation du silicium en utilisant les règles de Slater. Dans l'approximation de Slater, l'énergie orbitale associée à un électron est donnée en eV par la relation :

$$E_{n,l} = -13,6 \left( \frac{Z^*}{n} \right)^2$$

où  $Z^*$  désigne la charge nucléaire effective  
et  $n^*$  le nombre quantique principal apparent.

Pour le silicium  $n=n^*$ .

Comment évoluent les 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup>, n<sup>ème</sup> énergies d'ionisation du silicium ?

Justifier qualitativement.

- 5- Le nitrure de silicium peut être considéré comme un édifice moléculaire avec des atomes d'azote tétravalents et de silicium trivalents.  
**5a-** Prévoir la géométrie des liaisons autour des atomes de silicium ; d'azote.  
**5b-** Les liaisons covalentes entre l'azote et le silicium sont polarisées. Que signifie ce terme ?  
Indiquer le sens de polarisation de ces liaisons.

**Données : Constantes de Slater :**

groupe de l'électron étudié	Contribution des autres électrons						couches supérieures
	couches n-2, n-3	couche n-1	autres électrons de niveau n				
			1s	s et p	d	f	
1s	-	-	0,30				0
s et p	1,00	0,85		0,35	0	0	0
d	1,00	1,00		1,00	0,35	0	0
f	1,00	1,00		1,00	1,00	0,35	0

**Correction :**

1-  ${}_{14}\text{Si} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$   ${}_{7}\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$

2- Autres éléments de la colonne 14 :  ${}^6\text{C}$  ;  ${}^{32}\text{Ge}$  ;  ${}^{50}\text{Sn}$  ;  ${}^{82}\text{Pb}$ .

En supposant que le nitrure de silicium est parfaitement ionique, on peut prévoir qu'il sera constitué d'anions issus de l'azote  $\text{N}^{3-}$  (structure électronique de l'ion complétée à celle du gaz rare le plus proche par gain de 3 électrons) et de cations issus de silicium  $\text{Si}^{4+}$  (structure électronique de l'ion analogue à celle du gaz rare le plus proche par perte des 4 électrons de valence) car l'azote est plus électronégatif que le silicium. Les ions ont alors la même configuration :  $1s^2 2s^2 2p^6$ . On justifie la stœchiométrie  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en vérifiant sa neutralité :  $3x(4) + 4x(-3) = 0$ .

3- L'ion  $\text{Si}^+$  a pour état fondamental :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ . L'atome de silicium et l'ion  $\text{Si}^+$  ne diffèrent donc que par leurs électrons de valence : l'énergie d'ionisation peut donc être calculée en faisant la différence des énergies orbitales de leurs électrons (3s, 3p).

Dans l'atome de silicium, un électron 3s ou 3p est écranté par 2 électrons 1s, 8 électrons 2s ou 2p les 3 autres électrons 3s ou 3p, soit :

$$\sigma_{3s} = \sigma_{3p} = (2 \times 1) + (8 \times 0,85) + (3 \times 0,35) = 9,85$$

$$\text{donc : } Z_{3s}^* = Z_{3p}^* = 14 - 9,85 = 4,15$$

$$\text{d'où : } \epsilon_{3s} = \epsilon_{3p} = -13,6 \left( \frac{4,15}{3} \right)^2 = 26,02 \text{ eV}$$

- Dans l'ion  $\text{Si}^+$ , un électron 3s ou 3p est écranté par 2 électrons 1s, 8 électrons 2s ou 2p les 2 autres électrons 3s ou 3p :

$$\text{soit : } \sigma_{3s} = \sigma_{3p} = (2 \times 1) + (8 \times 0,85) + (2 \times 0,35) = 9,50$$

$$\text{donc : } Z_{3s}^* = Z_{3p}^* = 14 - 9,50 = 4,50$$

$$\text{d'où : } \epsilon_{3s} = \epsilon_{3p} = -13,6 \left( \frac{4,50}{3} \right)^2 = 30,6 \text{ eV}$$

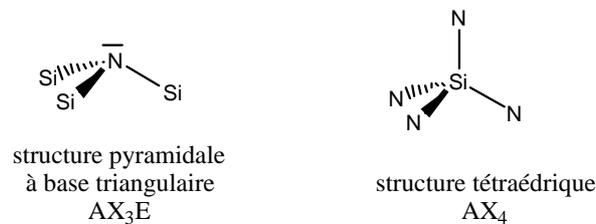
- Ainsi :  $E_{I_1} = E(\text{Si}^+) - E(\text{Si}) = 3 \cdot (-30,6) - 4 \cdot (-26,02) = 12,3 \text{ eV}$ .
- La valeur expérimentale est de 8,2 eV.

4- Les énergies de 2<sup>ième</sup>, 3<sup>ième</sup> ionisation augmentent car le premier électron est plus facile à arracher que les électrons plus au cœur, car la charge effective perçue par l'électron de valence arraché croît (l'énergie de l'orbitale la plus haute occupée décroît). On peut en outre s'attendre à une nette augmentation pour l'énergie de 5<sup>ième</sup> ionisation car on arrache alors un électron de la couche  $n = 2$ , beaucoup plus profonde en énergie que la couche  $n = 3$ .

5a- La géométrie des liaisons autour des atomes d'azote et de silicium peut être prévue grâce à la théorie VSEPR (répartition des doublets autour de l'atome central de telle sorte à minimiser les répulsions électroniques générées entre ces mêmes doublets).

La géométrie autour du silicium est donc de type AX<sub>4</sub> : géométrie tétraédrique ;

La géométrie autour de l'azote est de type AX<sub>3</sub> : géométrie pyramidale :



5b Une liaison est dite polaire lorsque le barycentre des charges positives n'est pas confondu avec celui des charges négatives. C'est le cas lorsque le lien est engagé entre des atomes d'électronégativité différente ( $EN(\text{Si}) < EN(\text{N})$  cf Cours classification périodique). Le moment dipolaire est donc orienté de l'azote vers le silicium.