

Exercice III-16 : Composés du silicium.

Le silicium est après l'oxygène l'élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le rencontre sous forme de silicates ou de silice essentiellement.

1- Ecrire la configuration électronique du silicium de numéro atomique $Z = 14$.

A quelle colonne appartient-il ?

Quel autre élément appartient à cette colonne ?

2- La comparaison du silicium et du carbone se traduit par :

Rayon covalent (nm)	Energie d'ionisation (eV)	Electronégativité (Pauling)
0,077	11,26	2,5
0,117	8,15	1,9

a- Définir et commenter ces valeurs. Attribuer les valeurs à chacun des deux éléments.

b- Comment justifier l'évolution de ces valeurs ?

c- Retrouver l'énergie de première ionisation du silicium dans le modèle de Slater (utiliser les données de l'exercice précédent).

d- Pourquoi cet écart ?

3- Le silicium est seulement attaqué par l'acide fluorhydrique HF pour conduire à l'hexafluorure de silicium SiF_6^{2-} et du dihydrogène.

a- Donner une structure de Lewis.

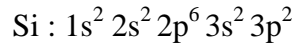
b- Prévoir la géométrie selon Gillespie d'un tel édifice.

Données : Constantes de Slater :

groupe de l'électron étudié	Contribution des autres électrons						
	couches n-2, n-3	couche n-1	autres électrons de niveau n				couches supérieures
			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- On rappelle les règles de construction de la configuration électronique et on en déduit celle du silicium de numéro atomique $Z = 14$:



Le silicium appartient à la 4^{ième}/14^{ième} colonne comme le carbone, C, le germanium Ge, l'étain, Sn, le plomb, Pb....

- 2- La comparaison du silicium et du carbone se traduit par :

a- Le rayon covalent d'un atome est défini à partir de mesure de distance internucléaire dans les édifices moléculaires où la liaison chimique est de nature covalente. Ainsi le rayon covalent de l'hydrogène est la moitié de la distance internucléaire H-H dans la molécule de dihydrogène, celui du chlore :

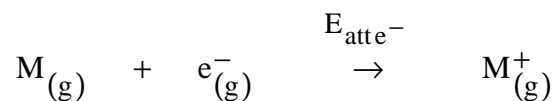
$$r^{\text{cov}}(\text{Cl}) = d(\text{H-Cl}) - r^{\text{cov}}(\text{H})$$

L'énergie d'ionisation est l'énergie qu'il faut fournir au potassium (dans l'état gazeux) pour lui arracher un électron (supposé être à l'état gazeux) et former ainsi K^+ à l'état gazeux à une température de 0 K. Les éléments sont ainsi dans leur état fondamental, l'énergie cinétique de l'électron éjecté est nulle.

$$\text{E.I. (M)} = E^{\text{électronique}}(\text{M}^+) - E^{\text{électronique}}(\text{M})$$

Les noyaux de ces espèces ayant la même énergie

L'énergie d'attachement électronique (l'affinité électronique est l'opposé de l'énergie d'attachement électronique) est l'énergie à fournir à un atome pour lui rajouter un électron, tous les constituants étant à l'état gazeux, la température étant de 0 K :



L'énergie d'attachement électronique est une grandeur négative (il est favorable de rajouter un électron à un atome et de former son anion) ; l'affinité électronique est donc une grandeur positive.

L'électronégativité d'un atome est l'aptitude de cet atome à attirer les électrons dans une liaison chimique covalente. Il existe plusieurs échelles d'électronégativité, l'échelle de Mulliken est une moyenne de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique :

$$\text{E.N.}^{\text{Mulliken}} = k (\text{A.E.} + \text{E.I.})$$

Exercice III-16

L'évolution générale de ces grandeurs est une augmentation dans une période de la gauche vers la droite et dans une colonne de bas en haut.

b- On attribue alors les valeurs à chacun des deux éléments :

	Rayon covalent (nm)	Energie d'ionisation (eV)	Electronégativité (Pauling)
carbone	0,077	11,26	2,5
silicium	0,117	8,15	1,9

c- On justifie l'évolution de ces valeurs à l'aide du modèle de Slater :

- l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique peuvent se calculer dans ce modèle ; en première approximation ces grandeurs sont proportionnelles à l'énergie en valeur absolue d'une orbitale atomique la plus haute occupée, proportionnelle au carré de la charge effective et inversement proportionnelle au carré de n .
- la taille des atomes (rayons atomiques) ainsi que la polarisabilité s'interprète à partir du rayon de l'O.A. la plus haute occupée (défini au *maximum de densité de probabilité radiale* de présence) :

$$\rho = \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} \cdot a_0 \quad \text{avec } a_0 \text{ rayon de Bohr}$$

La charge effective augmente dans une période de la gauche vers la droite (augmente d'une unité de la charge du noyau alors que la constante d'écran n augmente que de +0,35 !).

Dans une colonne, la charge effective augmente de moins d'une unité d'une ligne à l'autre alors que n augmente chaque fois d'une unité !

d- On retrouve l'énergie de première ionisation du silicium dans le modèle de Slater :

$$\text{E.I. (Si)} = E^{\text{électronique}}(\text{Si}^+) - E^{\text{électronique}}(\text{Si})$$

Les électrons de cœur du silicium et de l'ion Si^+ perçoivent les mêmes charges effectives, les niveaux énergétiques des orbitales occupées par ces électrons sont donc les mêmes :

$$Z_{1s}^{\text{eff}} = 14 - 0,30 = 13,70 ; Z_{2s, 2p}^{\text{eff}} = 14 - (2 \times 0,85 + 7 \times 0,35) = 9,85 ;$$

Exercice III-16

On en déduit les niveaux énergétiques des orbitales atomiques occupées par des électrons de cœur :

$$\epsilon_{1s} = -13,6 \cdot \left(\frac{Z_{1s}^{\text{eff}}}{1} \right)^2 = -2552,6 \text{ eV} ; \quad \epsilon_{2s, 2p} = -13,6 \cdot \left(\frac{Z_{2s, 2p}^{\text{eff}}}{2} \right)^2 = -329,9 \text{ eV} ;$$

Pour les électrons de valence :

$$Z(\text{Si})_{3s, 3p}^{\text{eff}} = 14 - (2 \times 1 + 8 \times 0,85 + 3 \times 0,35) = 4,15 ;$$

$$\epsilon_{3s, 3p}^{\text{Si}} = -13,6 \cdot \left(\frac{Z(\text{Si})_{3s, 3p}^{\text{eff}}}{3} \right)^2 = -26,0 \text{ eV}$$

et

$$Z(\text{Si}^+)_{3s, 3p}^{\text{eff}} = 14 - (2 \times 1 + 8 \times 0,85 + 2 \times 0,35) = 4,50 ;$$

$$\epsilon_{3s, 3p}^{\text{Si}^+} = -13,6 \cdot \left(\frac{Z(\text{Si}^+)_{3s, 3p}^{\text{eff}}}{3} \right)^2 = -30,6 \text{ eV}$$

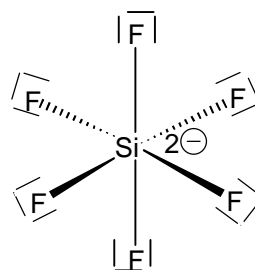
Comme $E^{\text{électronique}}(\text{Si}) = 2 \times \epsilon_{1s} + 8 \times \epsilon_{2s, 2p} + 4 \times \epsilon_{3s, 3p}^{\text{Si}}$

Et $E^{\text{électronique}}(\text{Si}^+) = 2 \times \epsilon_{1s} + 8 \times \epsilon_{2s, 2p} + 3 \times \epsilon_{3s, 3p}^{\text{Si}^+}$

D'où $E.I. = E^{\text{électronique}}(\text{Si}^+) - E^{\text{électronique}}(\text{Si}) = 3 \times \epsilon_{3s, 3p}^{\text{Si}^+} - 4 \times \epsilon_{3s, 3p}^{\text{Si}} = 12,3 \text{ eV}$

c- L'écart de 9% est dû au fait que le modèle calcule simplement des charges effectives sans tenir compte de la réorganisation des électrons.

3- La structure de Lewis de l'hexafluorure de silicium SiF_6^{2-} est :



Géométrie octaédrique AX₆