

## **X-ESPCI 2002**

calculatrice interdite

### **Premier problème**

#### **Silicium, silice et silicates**

Le silicium est un élément abondant de l'écorce terrestre, avec un pourcentage massique voisin de 29%. Le problème proposé aborde les aspects structuraux et thermodynamiques de l'élément silicium, de la silice et de silicates minéraux. Aucune connaissance particulière relative à la chimie de cet élément n'est nécessaire.

#### **I - Étude structurale**

##### **1. Le silicium Si**

- Quelle est la configuration électronique du silicium ( $Z = 14$ ) dans l'état fondamental ?
- Préciser la formule de Lewis et la géométrie spatiale des espèces suivantes :  $(C_6H_5)_3Si^+$ ,  $SiCl_4$ ,  $SiF_5^-$ ,  $SiF_6^{2-}$ .
- Le silicium cristallise selon un réseau cristallin semblable à celui du carbone diamant (rappel : structure cfc avec occupation de la moitié des sites tétraédriques). Donner un schéma clair de la maille.
- Calculer la compacité de cet empilement. Quelles sont les valeurs maximales des rayons des lacunes tétraédriques et octaédriques présentes dans cette maille ? On exprimera ces rayons en fonction du rayon de covalence de l'atome de silicium  $r_{Si}$ , puis on donnera les valeurs numériques approchées des rayons des deux types de lacune.
- Le silicium forme avec le carbone un composé très dur, réfractaire et inerte chimiquement, le carbure de silicium SiC. Sachant que le paramètre de maille a passé de 540 pm dans le silicium à 460 pm dans SiC, s'agit-il d'un composé de substitution ou d'insertion ? Quelle est la nature des interactions entre le silicium et le carbone dans ce composé ?  
Données :  $r_{Si} \approx 120$  pm ;  $r_C \approx 80$  pm ;  $8/\sqrt{3} \approx 4,6$ .

##### **2. La silice SiO<sub>2</sub>**

La silice existe, selon la température, sous de nombreuses formes cristallines allotropiques, en particulier le quartz, la tridymite et la cristobalite. On peut facilement décrire le réseau cristallin de la cristobalite, stable à partir de 1470 °C, de la manière suivante : il dérive de la structure du cristal de silicium grâce à l'interposition d'un atome d'oxygène entre deux atomes de silicium directement liés.

- Quelle est le nombre d'unités formulaires SiO<sub>2</sub> par maille ?
- Quelle est la relation entre l'arête de la maille  $a'$  et la somme des rayons  $r_{Si} + r_O$  ?
- Expérimentalement, la distance Si–O–Si n'est pas égale à deux fois la somme précédente ; justifier.
- La cristobalite fond à 1723 °C. Quelle est la nature des interactions permettant d'expliquer cette température de fusion élevée ?