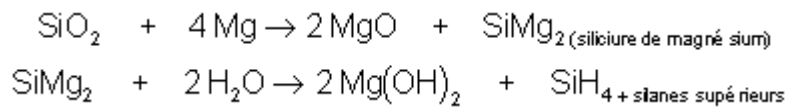


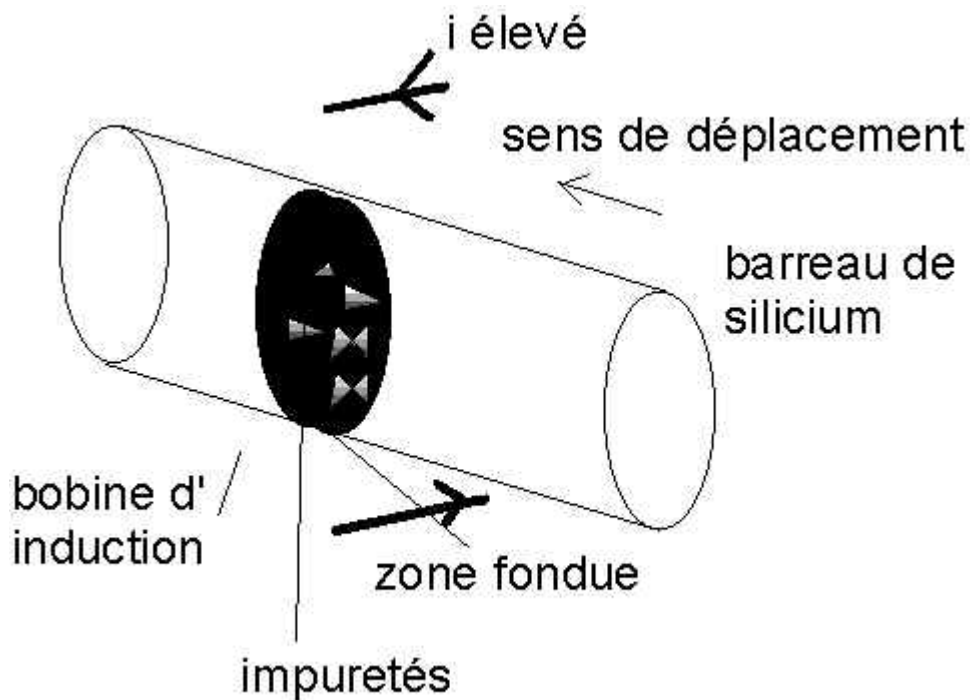
1. Abondance, préparation du métal.

Le silicium est l'élément le plus abondant après l'oxygène dans la croûte terrestre (» 28%). On le trouve dans de très nombreux silicates.



On obtient le silicium commercial par réduction de la silice SiO_2 avec du carbone ou CaC_2 dans un four électrique. Le silicium est utilisé comme semi-conducteur. Mais pour cette application, il faut un métal d'une extrême pureté. Trois méthodes de purification sont utilisées :

- le silicium est converti par réaction directe avec un halogène en SiX_4 , ou bien en SiHCl_3 . Puis SiX_4 ou SiHCl_3 sont réduits par H_2 sur un filament chaud quand X est Cl ou Br. Avec SiI_4 , la décomposition a lieu spontanément sur un filament chaud.
- la décomposition thermique du monosilane SiH_4 donne un silicium très pur.

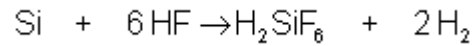


- la méthode de la zone fondue : un barreau cylindrique de métal impur passe lentement au travers d'une spire d'induction traversée par un courant de haute fréquence : des courants de Foucault apparaissent dans le barreau à l'endroit de la bobine ; le métal y

fond et les impuretés stationnent à l'entrée de la bobine.

2. Propriétés.

Le silicium métallique a la structure diamant. Il est ordinairement peu réactif. Les halogènes l'attaquent pour donner SiX_4 , les alcalis (NaOH , KOH , ...) conduisent aux silicates en solution. Les acides ne l'attaquent pas, sauf HF qui donne l'acide hexafluorosilicique très stable et dont le pK est négatif :



3. Hydrures de silicium.

On trouve des hydrures semblables aux alcanes jusqu'à Si_6H_{14} . Beaucoup sont des gaz ou des liquides (SiH_4 : $t_{\text{eb}} = -112^\circ\text{C}$; Si_2H_6 : $t_{\text{eb}} = -145^\circ\text{C}$).

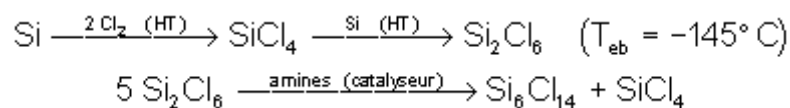
Le monosilane SiH_4 est préparé par réduction de SiO_2 ou de silicates alcalins par de l'hydrogène à 175°C et sous 400 bars, dans un eutectique $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3$ contenant Al métallique. On peut aussi l'obtenir par réduction avec du magnésium :

Les silanes sont beaucoup moins stables que les alcanes. Ils s'enflamment spontanément à l'air. L'eau et les acides minéraux ne réagissent pas sur eux, par contre les alcalis libèrent H_2 et donnent des silices. Ces silanes sont des réducteurs puissants. Br_2 et Cl_2 réagissent de manière explosive, sauf en présence d' AlCl_3 , où ils donnent lieu à des réactions de substitution : $\text{SiH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{SiH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$

4. Halogénures.

Les fluorures sont les plus stables. Leurs structures sont semblables à celles des fluorures de carbone correspondants. On trouve tous les fluorosilanes de SiF_4 ($T_{\text{eb}} = -86^\circ\text{C}$) à $\text{Si}_{18}\text{F}_{34}$ en passant par Si_2F_6 ($T_{\text{eb}} = -18,5^\circ\text{C}$). L'eau les hydrolyse en $\text{F}_3\text{Si} - \text{O} - \text{SiF}_3$.

Les chlorures sont obtenus par action du chlore sur le silicium :



Seuls existent les chlorures jusqu'à Si_6 .

Ce sont des réducteurs puissants, permettant de réduire les nitrates, les phosphates, les sulfates ... en azote, phosphore, soufre

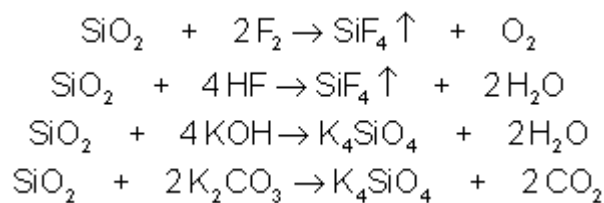
5. Composés oxygénés

5.1. La silice

Il existe deux formes de silices : le quartz et la cristobalite et la tridymite. Le silicium est lié à 4 oxygènes placés au sommet d'un tétraèdre dont il est le centre. Dans la cristobalite, le silicium remplace le carbone dans la maille du diamant et il y a un oxygène à mi-chemin de chaque atome de silicium. Dans le quartz et la tridymite on trouve des hélices de groupements SiO_4 . Les liaisons Si-O sont fortement ioniques.

La silice fond à 1710°C . Le refroidissement lent de la silice fondue donne un solide amorphe dont l'apparence est celle du verre : c'est le verre de silice, forme sans ordre à longue distance.

La silice est peu réactive, ne réagit ni sur Cl_2 ni sur H_2 . Elle est attaquée par F_2 , HF aqueux, les alcalis, les carbonates fondus :

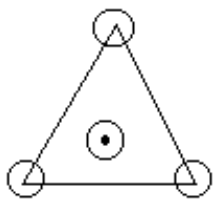


5.2. Les silicates.

Nous venons de voir deux méthodes de synthèse des silicates. Si l'on fait agir le carbonate de potassium dans les proportions stœchiométriques, on obtient un orthosilicate de potassium soluble dans l'eau. Si le carbonate est déficitaire, on obtient des silicates insolubles dans l'eau.

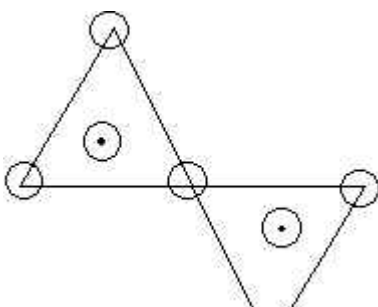
En réalité il existe un très grand nombre de silicates différents, en fonction du nombre de tétraèdres accolés par un sommet, un côté, une face,...

5.2.1. Orthosilicates.

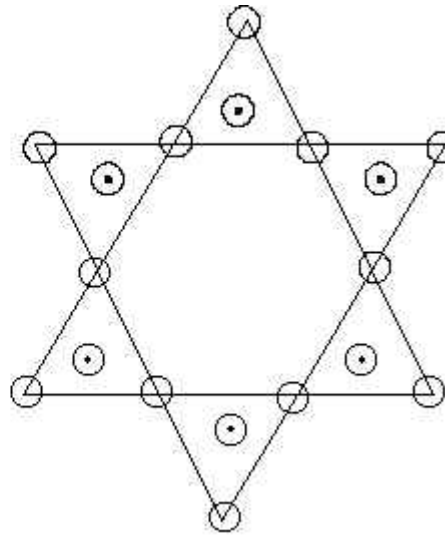
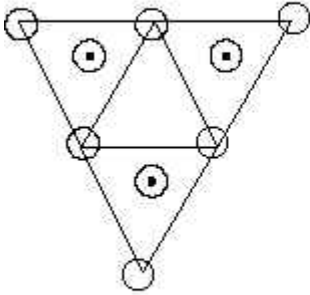


On y trouve l'anion SiO_4^{4-} isolé, à un des nœuds du cristal. La structure de celui-ci dépend du nombre de coordination du cation associé. La phénacite Be_2SiO_4 et la willemite Zn_2SiO_4 ont des structures tétraédriques (celle de la blende). On retrouve cette structure dans Mg_2SiO_4 et dans Fe_2SiO_4 . Le zircon ZrSiO_4 a la structure CsCl. (Le point représente le silicium, le cercle l'oxygène)

5.2.2. Pyrosilicates.



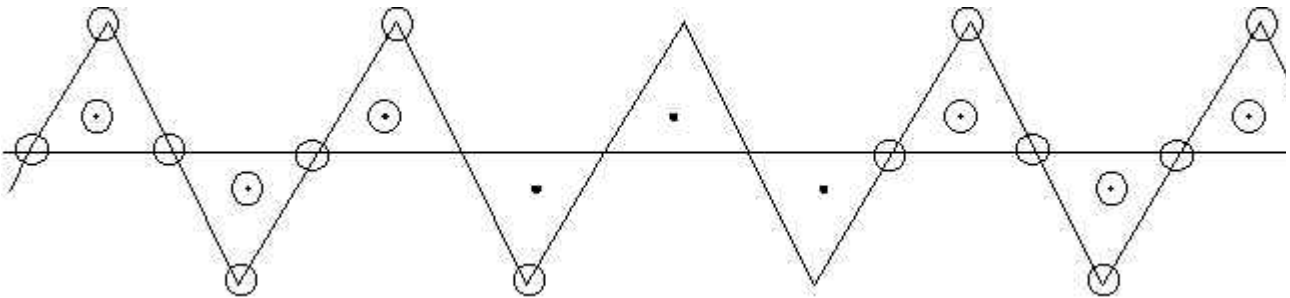
Il sont obtenus par condensation du premier : La formule de l'anion est $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$. On le retrouve dans un minéral de scandium, la thortvéitite $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, et dans un minéral de zinc, l'hémimorphite $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$.



5.2.3. Anions cycliques.

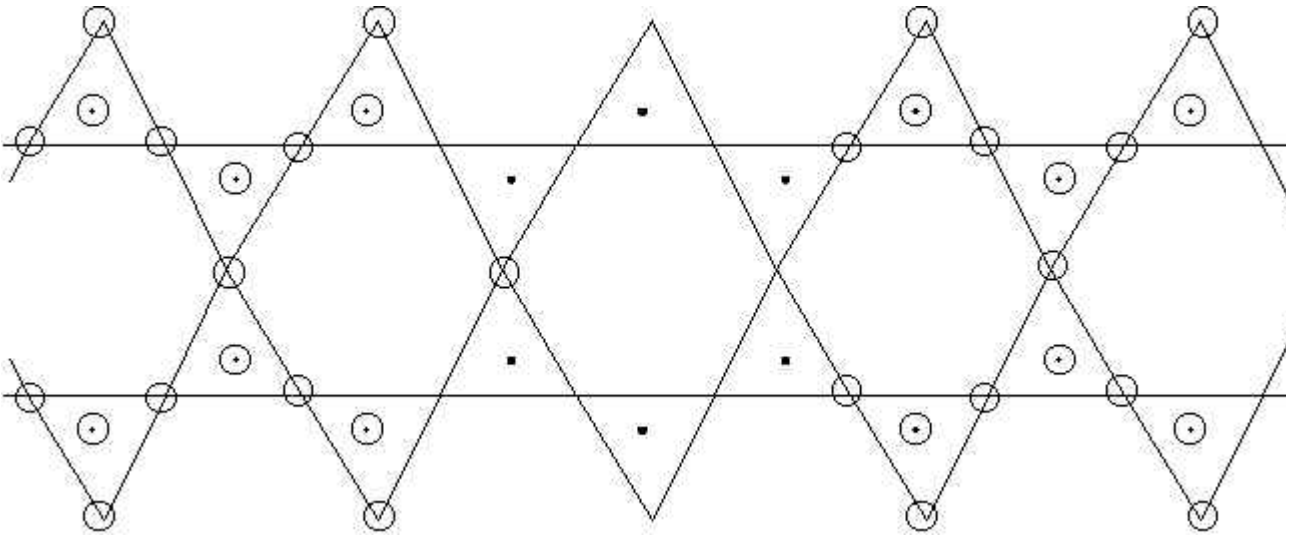
On trouve $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ dans la bénitoïte $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$, minéral de titane, et $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ dans le principal minéral de béryllium, une pierre précieuse, le béryl $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

5.2.4. Chaînes infinies.



Il s'agit des pyroxènes, tels que l'enstatite MgSiO_3 , le diopside $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, le spodumène $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, minéral principal de lithium. Les amphiboles sont constitués de chaînes infinies doubles, comme dans la trémolite $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$. Les motifs répétés dans la chaîne infinie sont respectivement $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ et $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{8-})_n$.

5.2.5. Anions plan infinis.

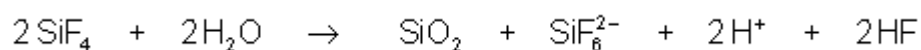


La formule empirique de ces anions est $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$. On retrouve ces structures en feuillets dans les micas par exemple.

5.2.6. Lorsque les tétraèdres SiO_4 sont reliés dans les trois dimensions, on obtient la silice. Dans de nombreuses structures de ce type, des atomes de silicium sont remplacés par des atomes d'aluminium pour donner des anions tridimensionnels. Ce sont les aluminosilicates tels que les feldspaths qui constituent les constituants essentiels des roches ignées (granites), par exemple l'orthoclase $\text{K}[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_3]$ ou l'anorthite $\text{Ca}[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_2]$. D'autres aluminosilicates importants sont les zéolithes, dans lesquels la structure $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_2]_n$ forme des cavités dans lesquelles peuvent être piégés des cations tels que Ca : ils peuvent servir d'échangeurs d'ions et d'adsorbants.

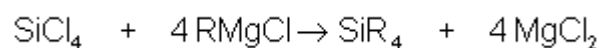
6. Complexes.

Le seul complexe important est l'ion hexafluorosilicate, qui est une base très faible:



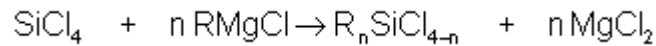
7. Composés organométalliques.

Ce sont les silanes et les siloxanes. La liaison Si-C est relativement forte (250 à 335 kJ.mol⁻¹), mais plus réactive que C-C. Il existe des composés tétraalkylés ($[\text{CH}_3]_4\text{Si}$ ou TMS) et tétraarylés (Ph_4Si qui bout à 530°C) très stables. La synthèse de ces silanes est faite à partir des chlorosilanes :



De manière plus générale, une stœchiométrie plus faible pour l'organomagnésien

conduit aux chlorosilanes, précurseurs des siloxanes, appelés encore silicones :

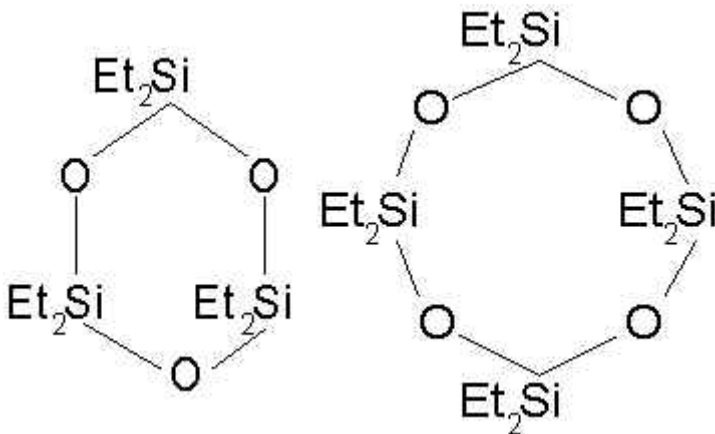


Un mélange de chlorosilanes est obtenu par action directe de Si sur certains halogénures d'alkyle : $n\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Si}(\text{Cu}) \rightarrow (\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_{4-n}$

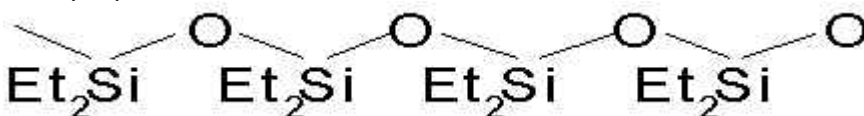
Ces chlorosilanes sont des liquides rapidement hydrolysés par l'eau dans un solvant inerte. On obtient dans certains cas des composés intermédiaires instables, les silanols $[\text{R}_3\text{SiOH}, \text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2, \dots]$. Mais en général, ceux-ci se condensent pour conduire aux siloxanes. Par exemple, R_3SiCl conduit à un dicondensat : $\text{R}_3\text{Si-O-SiR}_3$.

Le dichlorodiéthylsilane peut donner divers composés par hydrolyse :

un trimère cyclique : un tétramère cyclique :



- un polymère linéaire :



Ces trois composés sont des liquides plus ou moins visqueux ou des caoutchoucs ayant une très grande stabilité.

RSiCl_3 donne des siloxanes bidimensionnels, plans, qui sont des solides très stables :

