



Une histoire de silicone

Le **silicium** dont le symbole est Si est un des 8 éléments les plus courants de l'univers. Plus de 90% de la croûte terrestre est composée de silicates sous différentes formes telles que la silice (SiO_2). Le minéral à base de silice le plus connu est le **quartz**. On peut le trouver sur les plages un peu partout dans le monde soit sous forme de grain de sable, dans une roche sédimentaire telle que le grès, dans le granite ou dans de nombreuses autres roches. Par exemple, la cité haute du Luxembourg est construite sur du grès qui contient un grand pourcentage de quartz.

Lorsque le SiO_2 est refroidi rapidement, il ne cristallise pas mais se solidifie comme du verre. Ce procédé est utilisé pour fabriquer des bouteilles en verre, du verre pour les vitres et des fibres de verre à base de boro-silicate.

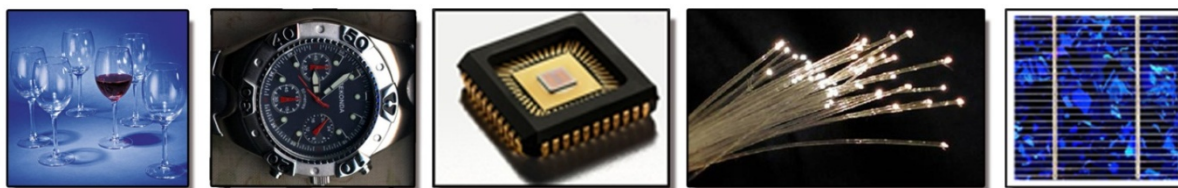
Aujourd'hui le silicium a de nombreuses utilisations dans les technologies modernes. Les **fibres optiques** utilisées intensément dans les systèmes de communication modernes sont à base de fibres de verre en silicium. Les fibres optiques transportent la lumière sur de grandes distances d'une extrémité à l'autre de la fibre. Assemblés en faisceau, ces fibres sont aussi utilisées pour l'éclairage des fibres laser.

La silice est aussi un composant essentiel dans l'informatique dans la mesure où des **semi-conducteurs** en silicium composent les **micro-puces**. Le cristal de roche a été utilisé pendant très longtemps comme **oscillateur** dans les montres et de nombreux autres produits électroniques. Les cellules solaires sont à base de grains de quartz (SiO_2) pour obtenir un cristal de silicium pur qui est ensuite tranché et poli pour former les fameuses gaufres de silicium. Elles constituent un élément clé dans les **cellules photovoltaïques** des panneaux solaires.

Le silicium est aussi un élément essentiel en biologie. La silicification dans et par les cellules est commune dans le monde biologique depuis des millions d'années. Le silicium est un **matériel biologique** important qu'on retrouve chez les bactéries, les unicellulaires, les plantes et les animaux. Par exemple, les microorganismes tels que les bactéries ont besoin de silicium pour fabriquer leurs microscopiques valves protectrices. Dans les nanotechnologies, la recherche sur les appareils en silicium tels que des **nano-vecteurs**, utilisés pour cibler la distribution des médicaments dans le corps, peut constituer une avancée essentielle dans la modernisation des soins de santé personnalisés.

Dans l'exercice suivant, les équipes de l'EUSO devront résoudre différents problèmes concernant la silice dans la nature et dans les nouvelles technologies.

- **activité 1: Détermination du SiO₂ dans l'eau**
- **activité 2: Diatomées, vie dans une boîte en silice**
- **activité 3: SiO₂ dans la technologie des cellules solaires**



ACTIVITE 1 : DETERMINATION DE SiO₂ DANS L'EAU

Généralités

Le silicium se trouve dans la nature sous forme de silice (SiO₂) dans des cristaux (quartz, cristal de roche, améthyste, ...) ou à l'état microcristallin dans des roches (jaspe, silex, ...). La silice est le composé majeur dans le sable.

Quand on veut déterminer le silicium, c'est sous la forme SiO₂ que l'analyse est faite.

L'abondance de la silice dans certaines roches varie de 7 à 80 % et dans certains sols de 50 à 80 %. La concentration en silice dans les eaux naturelles est comprise entre 10 et 20 mg/litre.

La silice contenue dans l'eau réagit à pH 1,3 avec le molybdate d'ammonium pour former un acide molybdosilicique coloré en jaune clair. Il y a également formation d'acide phosphosilicique par réaction entre les phosphates contenus dans l'eau et le molybdate d'ammonium. Ce composé est gênant et il est détruit par ajout d'acide tartrique à la solution. On ajoute également de l'acide borique pour éliminer les interférences dues à des impuretés telles que les ions fluorures.

La coloration jaune clair de l'acide molybdosilicique est peu stable et ce composé n'est donc pas dosable directement par colorimétrie. Pour faire le dosage, on le réduit par de l'acide ascorbique et on obtient ainsi une coloration bleue bien stable.

L'intensité de cette coloration bleue est proportionnelle à la concentration en SiO₂ présent dans la solution. Elle peut être mesurée par un colorimètre (également appelé spectrophotomètre) à la longueur d'onde de 800 nm (nanomètres) car c'est à cette longueur d'onde que le composé bleu absorbe le maximum de lumière.

Pour les solutions diluées, il y a une relation entre l'absorbance (A) donnée par le colorimètre et la concentration (C). C'est la loi de Beer – Lambert :

$$A = \varepsilon.l.C = K.C$$

ϵ est le coefficient d'absorption molaire (coefficient d'extinction). Il est constant si on ne change pas la longueur d'onde, ce qui est le cas ici.

l est l'épaisseur de la cellule qui contient la solution. Elle est constante également.

K est donc une constante.

C est la concentration exprimée en moles/ litre.

Si l'on exprime la concentration en grammes/litre (que l'on représente par C_m), alors on a :

$$A = K' \cdot C_m$$

A est ainsi proportionnelle à C_m .

Le colorimètre (spectrophotomètre) est un appareil qui émet de la lumière au moyen d'une lampe. Cette lumière est filtrée pour ne laisser passer que la longueur d'onde 800 nm. Elle traverse une cuvette contenant une solution. L'absorption d'une certaine intensité de lumière est directement mesurée par le détecteur de l'appareil et est donnée sous forme d'une grandeur qu'on appelle l'absorbance.

Equipement et matériel

- Un marqueur, du papier millimétré et un chronomètre
- Une micropipette de 100 microlitres à volume ajustable (s'il y a un problème, demander l'aide de l'assistant)
- Une micropipette de 1000 microlitres à volume ajustable
- Des embouts de pipette (bleus et jaunes)
- 3 pipettes de 5 ml en plastique et une propipette (appareil pour effectuer les prélèvements)
- Des flacons Eppendorf de 2 ml
- Un support pour les flacons Eppendorf
- Des cuvettes en plastique pour faire les mesures au spectrophotomètre
- De l'eau distillée
- Une solution standard de silice (contenant exactement 1000 mg de Si par litre, exprimé en Si et non pas SiO_2) pour faire les échantillons qui serviront à calibrer le spectrophotomètre, c'est-à-dire à tracer la droite exprimée par la loi de Beer – Lambert. Cette solution est étiquetée « Si ».
- Une solution d'acide borique (de concentration 4 g dans 100 ml d'eau) étiquetée « Boric Acid »
- Une solution de molybdate d'ammonium (de concentration 5 g dans 100 ml d'eau) étiquetée « Molybdate »



Une histoire de silicium

Le silicium dont le symbole est Si est un des 8 éléments les plus courants de l'univers. Plus de 90% de la croûte terrestre est composée de silicates sous différentes formes telles que la silice (SiO_2). Le minéral à base de silice le plus connu est le **quartz**. On peut le trouver sur les plages un peu partout dans le monde soit sous forme de grain de sable, dans une roche sédimentaire telle que le grès, dans le granite ou dans de nombreuses autres roches. Par exemple, la cité haute du Luxembourg est construite sur du grès qui contient un grand pourcentage de quartz.

Lorsque le SiO_2 est refroidi rapidement, il ne cristallise pas mais se solidifie comme du verre. Ce procédé est utilisé pour fabriquer des bouteilles en verre, du verre pour les vitres et des fibres de verre à base de boro-silicate.

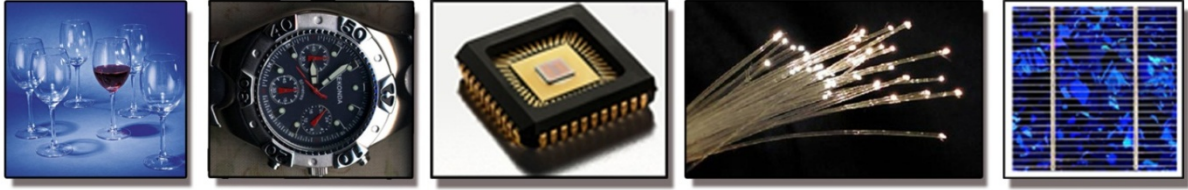
Aujourd'hui le silicium a de nombreuses utilisations dans les technologies modernes. Les **fibres optiques** utilisées intensément dans les systèmes de communication modernes sont à base de fibres de verre en silicium. Les fibres optiques transportent la lumière sur de grandes distances d'une extrémité à l'autre de la fibre. Assemblés en faisceau, ces fibres sont aussi utilisées pour l'éclairage des fibres laser.

La silice est aussi un composant essentiel dans l'informatique dans la mesure où des **semi-conducteurs** en silicium composent les **micro-puces**. Le cristal de roche a été utilisé pendant très longtemps comme **oscillateur** dans les montres et de nombreux autres produits électroniques. Les cellules solaires sont à base de grains de quartz (SiO_2) pour obtenir un cristal de silicium pur qui est ensuite tranché et poli pour former les fameuses gaufres de silicium. Elles constituent un élément clé dans les **cellules photovoltaïques** des panneaux solaires.

Le silicium est aussi un élément essentiel en biologie. La silicification dans et par les cellules est commune dans le monde biologique depuis des millions d'années. Le silicium est un **matériel biologique** important qu'on retrouve chez les bactéries, les unicellulaires, les plantes et les animaux. Par exemple, les microorganismes tels que les bactéries ont besoin de silicium pour fabriquer leurs microscopiques valves protectrices. Dans les nanotechnologies, la recherche sur les appareils en silicium tels que des **nano-vecteurs**, utilisés pour cibler la distribution des médicaments dans le corps, peut constituer une avancée essentielle dans la modernisation des soins de santé personnalisés.

Dans l'exercice suivant, les équipes de l'EUSO devront résoudre différents problèmes concernant la silice dans la nature et dans les nouvelles technologies.

- **activité 1: Détermination du SiO_2 dans l'eau**
- **activité 2: Diatomées, vie dans une boîte en silice**
- **activité 3: SiO_2 dans la technologie des cellules solaires**



ACTIVITE 1 : DETERMINATION DE SiO₂ DANS L'EAU

Généralités

Le silicium se trouve dans la nature sous forme de silice (SiO₂) dans des cristaux (quartz, cristal de roche, améthyste, ...) ou à l'état microcristallin dans des roches (jaspe, silex, ...). La silice est le composé majeur dans le sable.

Quand on veut déterminer le silicium, c'est sous la forme SiO₂ que l'analyse est faite.

L'abondance de la silice dans certaines roches varie de 7 à 80 % et dans certains sols de 50 à 80 %. La concentration en silice dans les eaux naturelles est comprise entre 10 et 20 mg/litre.

La silice contenue dans l'eau réagit à pH 1,3 avec le molybdate d'ammonium pour former un acide molybdosilicique coloré en jaune clair. Il y a également formation d'acide phosphosilicique par réaction entre les phosphates contenus dans l'eau et le molybdate d'ammonium. Ce composé est gênant et il est détruit par ajout d'acide tartrique à la solution. On ajoute également de l'acide borique pour éliminer les interférences dues à des impuretés telles que les ions fluorures.

La coloration jaune clair de l'acide molybdosilicique est peu stable et ce composé n'est donc pas dosable directement par colorimétrie. Pour faire le dosage, on le réduit par de l'acide ascorbique et on obtient ainsi une coloration bleue bien stable.

L'intensité de cette coloration bleue est proportionnelle à la concentration en SiO₂ présent dans la solution. Elle peut être mesurée par un colorimètre (également appelé spectrophotomètre) à la longueur d'onde de 800 nm (nanomètres) car c'est à cette longueur d'onde que le composé bleu absorbe le maximum de lumière.

Pour les solutions diluées, il y a une relation entre l'absorbance (A) donnée par le colorimètre et la concentration (C). C'est la loi de Beer – Lambert :

$$A = \varepsilon.l.C = K.C$$

ε est le coefficient d'absorption molaire (coefficient d'extinction). Il est constant si on ne change pas la longueur d'onde, ce qui est le cas ici.

l est l'épaisseur de la cellule qui contient la solution. Elle est constante également.

K est donc une constante.

C est la concentration exprimée en moles/ litre.

Si l'on exprime la concentration en grammes/litre (que l'on représente par C_m), alors on a :

$$A = K' \cdot C_m$$

A est ainsi proportionnelle à C_m .

Le colorimètre (spectrophotomètre) est un appareil qui émet de la lumière au moyen d'une lampe. Cette lumière est filtrée pour ne laisser passer que la longueur d'onde 800 nm. Elle traverse une cuvette contenant une solution. L'absorption d'une certaine intensité de lumière est directement mesurée par le détecteur de l'appareil et est donnée sous forme d'une grandeur qu'on appelle l'absorbance.

Equipement et matériel

- Un marqueur, du papier millimétré et un chronomètre
- Une micropipette de 100 microlitres à volume ajustable (s'il y a un problème, demander l'aide de l'assistant)
- Une micropipette de 1000 microlitres à volume ajustable
- Des embouts de pipette (bleus et jaunes)
- 3 pipettes de 5 ml en plastique et une propipette (appareil pour effectuer les prélèvements)
- Des flacons Eppendorf de 2 ml
- Un support pour les flacons Eppendorf
- Des cuvettes en plastique pour faire les mesures au spectrophotomètre
- De l'eau distillée
- Une solution standard de silice (contenant exactement 1000 mg de Si par litre, exprimé en SI et non pas SiO_2) pour faire les échantillons qui serviront à calibrer le spectrophotomètre, c'est-à-dire à tracer la droite exprimée par la loi de Beer – Lambert. Cette solution est étiquetée « Si ».
- Une solution d'acide borique (de concentration 4 g dans 100 ml d'eau) étiquetée « Boric Acid »
- Une solution de molybdate d'ammonium (de concentration 5 g dans 100 ml d'eau) étiquetée « Molybdate »
- Une solution d'acide tartrique (de concentration 20 g dans 100 ml d'eau) étiquetée « Tartaric Acid »
- Une solution d'acide ascorbique (de concentration 5 g dans 100 ml d'eau) étiquetée « Ascorbic Acid »
- Une solution d'acide sulfurique (de concentration 5g d'acide (de masse volumique 1,84 g/ml) dans 100 ml d'eau) étiquetée « Sulfuric Acid »
- 3 solutions contenant une quantité inconnue de silice SiO_2 intitulées « unknown 1 », « unknown 2 » et « unknown 3 ».
- Un colorimètre (spectrophotomètre) réglé sur la longueur d'onde 800 nm.

Description des activités

Pour déterminer la concentration en SiO_2 dans les trois échantillons inconnus, il est nécessaire tout d'abord de mesurer l'absorbance de chaque solution standard. Ces solutions standards sont préparées par dilution de la solution stock de Si (concentration 1000 mg Si par litre). On trace alors la courbe d'étalonnage en portant l'absorbance mesurée en fonction de la concentration massique en SiO_2 pour chaque échantillon standard.

La concentration des solutions inconnues sera alors déterminée à partir de cette courbe d'étalonnage.

Activité 1.1 : Préparation des solutions étalons

- a) Calculer la concentration en SiO_2 (en mg/litre) de la solution stock dont on donne la concentration en Si (1000 mg Si/litre). Indiquer la valeur dans la feuille de réponse.
- b) A partir de la solution stock, préparer 10 ml d'une solution diluée 50 fois.
 - Calculer le volume de solution stock nécessaire à cet effet et le noter sur la feuille de réponse.
 - Pipeter 10 ml d'eau distillée et les introduire dans un flacon de 15 ml.
 - De ces 10 ml d'eau distillée, il faut retirer la quantité calculée plus haut et la remplacer par le même volume de solution stock de Si. On obtient ainsi exactement 10 ml de solution que l'on appelle solution standard B.
- c) A partir de cette solution standard B, on va préparer les solutions qui serviront à établir la courbe d'étalonnage. Pour cela, on va étiqueter les flacons de plastique de 2 ml par des numéros de 1 à 6. Le flacon 1 contient uniquement 2 ml d'eau, le flacon 2 contient 0,1 ml de solution B et 1,9 ml d'eau, et ainsi de suite comme indiqué dans le tableau 1.1. Pour faire ce travail, il faut utiliser la micropipette et les embouts adéquats.

Calculer la concentration de chacune des solutions étalons 1 à 6 et l'indiquer sur la feuille de réponses.

- d) Etiqueter les flacons de volume 15 ml par des numéros 1 à 9. Les 6 premiers seront utilisés pour les solutions étalons et les 3 derniers pour les solutions inconnues.

Dans chaque flacon, on va maintenant ajouter les réactifs dans l'ordre suivant :

- 0,5 ml de la première solution étalon
 - 5 ml d'acide borique en utilisant une pipette
 - 5 ml d'eau en utilisant une pipette
 - 1,2 ml d'acide sulfurique en utilisant une micropipette
 - 0,4 ml de molybdate en utilisant une micropipette
- e) Ajouter alors 0,4 ml d'acide tartrique en utilisant une micropipette
 - f) Ajouter enfin 0,4 ml d'acide ascorbique en utilisant une micropipette.

	SiO_2 (mL)	solution B	Water (mL)
1	0		2
2	0.1		1.9
3	0.2		1.8
4	0.4		1.6
5	0.8		1.2
6	1.6		0.4

Table 1.1 : solutions étalons

Couvrir le flacon, mélanger la solution en agitant et attendre 5 minutes.

On refait la même chose pour les autres solutions de calibration et pour les solutions inconnues.

Activité 1.2 : Etablissement de la courbe d'étalonnage

Une fois les solutions préparées, on va effectuer les mesures d'absorbance.

Préparer à cet effet les cuvettes en plastique qui seront introduites dans le spectrophotomètre. Les numéroter de 1 à 9. Attention ne pas écrire sur les faces transparentes mais uniquement sur les faces mates.

Transférer les solutions 1 à 9 dans les cuvettes. Les remplir à $\frac{3}{4}$ de la capacité totale de la cuvette.

- g) Vérifier que le colorimètre est en fonctionnement. Il aura normalement été mis en route par le superviseur
- h) Insérer la cuvette 1 (qu'on appelle le blanc) dans le spectrophotomètre de telle sorte que la lumière passe par les faces transparentes
- i) Appuyer sur le bouton « zéro » : l'appareil indique alors la valeur 0.000
- j) Effectuer les mesures d'absorbance pour les différentes cuvettes en appuyant sur le bouton « result ». Indiquer les valeurs sur la feuille de réponse.
- k) Sur une feuille de papier millimétré, porter, pour les différentes solutions standards, en ordonnée les valeurs des absorbances et en abscisse les valeurs des concentrations en SiO_2
- l) On constate que la courbe est en fait une droite. Déterminer ainsi la pente (coefficient angulaire ou coefficient directeur) de cette droite. Indiquer la valeur sur la feuille de réponse.
- m) Déterminer les concentrations des trois solutions inconnues à partir des valeurs d'absorbance portées sur le graphique. La lecture des valeurs sur l'abscisse permet d'obtenir les concentrations.
- n) Calculer également les concentrations à partir de la valeur de la pente de la droite déterminée plus haut. Indiquer les valeurs sur la feuille de réponse.

Activité 1.3 : Estimation des erreurs

Répondre aux questions indiquées dans le tableau 1.3.1

- ue (de concentration 20 g dans 100 ml d'eau) étiquetée « Tartaric Acid »
- Une solution d'acide ascorbique (de concentration 5 g dans 100 ml d'eau) étiquetée « Ascorbic Acid »
- Une solution d'acide sulfurique (de concentration 5g d'acide (de masse volumique 1,84 g/ml) dans 100 ml d'eau) étiquetée « Sulfuric Acid »
- 3 solutions contenant une quantité inconnue de silice SiO_2 intitulées « unknown 1 », « unknown 2 » et « unknown 3 ».

- Un colorimètre (spectrophotomètre) réglé sur la longueur d'onde 800 nm.

Description des activités

Pour déterminer la concentration en SiO_2 dans les trois échantillons inconnus, il est nécessaire tout d'abord de mesurer l'absorbance de chaque solution standard. Ces solutions standards sont préparées par dilution de la solution stock de Si (concentration 1000 mg Si par litre). On trace alors la courbe d'étalonnage en portant l'absorbance mesurée en fonction de la concentration massique en SiO_2 pour chaque échantillon standard.

La concentration des solutions inconnues sera alors déterminée à partir de cette courbe d'étalonnage.

Activité 1.1 : Préparation des solutions étalons

- o) Calculer la concentration en SiO_2 (en mg/litre) de la solution stock dont on donne la concentration en Si (1000 mg Si/litre). Indiquer la valeur dans la feuille de réponse.
- p) A partir de la solution stock, préparer 10 ml d'une solution diluée 50 fois.
- Calculer le volume de solution stock nécessaire à cet effet et le noter sur la feuille de réponse.
 - Pipeter 10 ml d'eau distillée et les introduire dans un flacon de 15 ml.
 - De ces 10 ml d'eau distillée, il faut retirer la quantité calculée plus haut et la remplacer par le même volume de solution stock de Si. On obtient ainsi exactement 10 ml de solution que l'on appelle solution standard B.
- q) A partir de cette solution standard B, on va préparer les solutions qui serviront à établir la courbe d'étalonnage. Pour cela, on va étiqueter les flacons de plastique de 2 ml par des numéros de 1 à 6. Le flacon 1 contient uniquement 2 ml d'eau, le flacon 2 contient 0,1 ml de solution B et 1,9 ml d'eau, et ainsi de suite comme indiqué dans le tableau 1.1. Pour faire ce travail, il faut utiliser la micropipette et les embouts adéquats.
- Calculer la concentration de chacune des solutions étalons 1 à 6 et l'indiquer sur la feuille de réponses.

- r) Etiqueter les flacons de volume 15 ml par des numéros 1 à 9. Les 6 premiers seront utilisés pour les solutions étalons et les 3 derniers pour les solutions inconnues.

Dans chaque flacon, on va maintenant ajouter les réactifs dans l'ordre suivant :

- 0,5 ml de la première solution étalon
- 5 ml d'acide borique en utilisant une pipette
- 5 ml d'eau en utilisant une pipette
- 1,2 ml d'acide sulfurique en utilisant une micropipette
- 0,4 ml de molybdate en utilisant une micropipette
- Couvrir le flacon, mélanger la solution en agitant et attendre 5 minutes

	SiO_2 solution B	Water
	(mL)	(mL)
1	0	2
2	0.1	1.9
3	0.2	1.8
4	0.4	1.6
5	0.8	1.2
6	1.6	0.4

Table 1.1 : solutions étalons

- s) Ajouter alors 0,4 ml d'acide tartrique en utilisant une micropipette
Couvrir le flacon, mélanger la solution en agitant et attendre 5 minutes
- t) Ajouter enfin 0,4 ml d'acide ascorbique en utilisant une micropipette.
Couvrir le flacon, mélanger la solution en agitant et attendre 5 minutes.

On refait la même chose pour les autres solutions de calibration et pour les solutions inconnues.

Activité 1.2 : Etablissement de la courbe d'étalonnage

Une fois les solutions préparées, on va effectuer les mesures d'absorbance.

Préparer à cet effet les cuvettes en plastique qui seront introduites dans le spectrophotomètre. Les numéroter de 1 à 9. Attention ne pas écrire sur les faces transparentes mais uniquement sur les faces mates.

Transférer les solutions 1 à 9 dans les cuvettes. Les remplir à $\frac{3}{4}$ de la capacité totale de la cuvette.

- u) Vérifier que le colorimètre est en fonctionnement. Il aura normalement été mis en route par le superviseur
- v) Insérer la cuvette 1 (qu'on appelle le blanc) dans le spectrophotomètre de telle sorte que la lumière passe par les faces transparentes
- w) Appuyer sur le bouton « zéro » : l'appareil indique alors la valeur 0.000
- x) Effectuer les mesures d'absorbance pour les différentes cuvettes en appuyant sur le bouton « result ». Indiquer les valeurs sur la feuille de réponse.
- y) Sur une feuille de papier millimétré, porter, pour les différentes solutions standards, en ordonnée les valeurs des absorbances et en abscisse les valeurs des concentrations en SiO_2
- z) On constate que la courbe est en fait une droite. Déterminer ainsi la pente (coefficient angulaire ou coefficient directeur) de cette droite. Indiquer la valeur sur la feuille de réponse.
- aa) Déterminer les concentrations des trois solutions inconnues à partir des valeurs d'absorbance portées sur le graphique. La lecture des valeurs sur l'abscisse permet d'obtenir les concentrations.
- bb) Calculer également les concentrations à partir de la valeur de la pente de la droite déterminée plus haut. Indiquer les valeurs sur la feuille de réponse.

Activité 1.3 : Estimation des erreurs

Répondre aux questions indiquées dans le tableau 1.3.1