# Chimie minérale (L2 - 51DE03CH)


- Rémi Losno
- remi.losno@univ-paris-diderot.fr

- Recherche en chimie de l'environnement à l'IPGP (1 rue Jussieu Paris 5ème)
  - Interaction atmosphère-océan, atmosphère-continent
  - Impact climatique du cycle des métaux

# Plan du cours

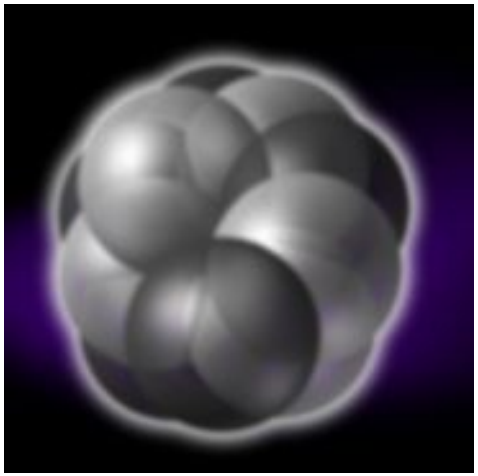
- **Atome et élément (rappels et compléments)**
  - Atome: Nucléosynthèse, Aufbau, Slater,
  - Tableau périodique, Électronégativité,
  - Alcalins, alcalino-terreux, halogènes
- **Solide ionique**
  - Liaison ionique
  - Liaison covalente, métaux
- **Oxydes et métallurgie**
  - Solide métallique, oxyde, échange d'oxygène
  - Diagramme d'Elingham
  - Introduction à la métallurgie

# Organisation

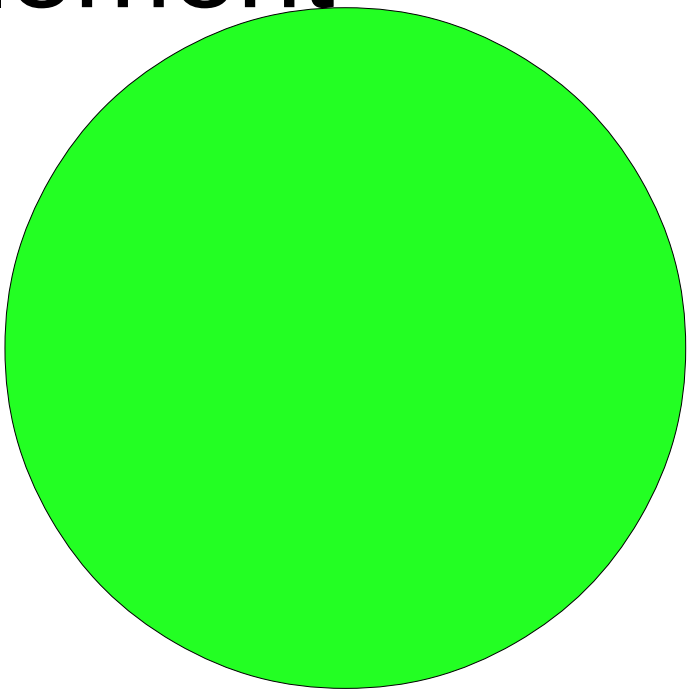
- Pédagogie
  - 12 h de cours (6 séances, 16h-18h mardi 6C)
  - 12 h de TD (6 séances, 3 groupes)
  - 8 h de TP (2 séances, 4-6 groupes, jeudi matin)
- Modalité de contrôle des connaissances
  - Examen à la fin du semestre 75%
  - Note de TP 25%

# Les atomes

# Noyau, isotope, élément



Noyau atomique $10^{-14}$ à $10^{-15}$ m
Contient 99.9% de la masse de l'atome
Assemblage de protons (+e) et de neutrons (Chadwick, 1932)

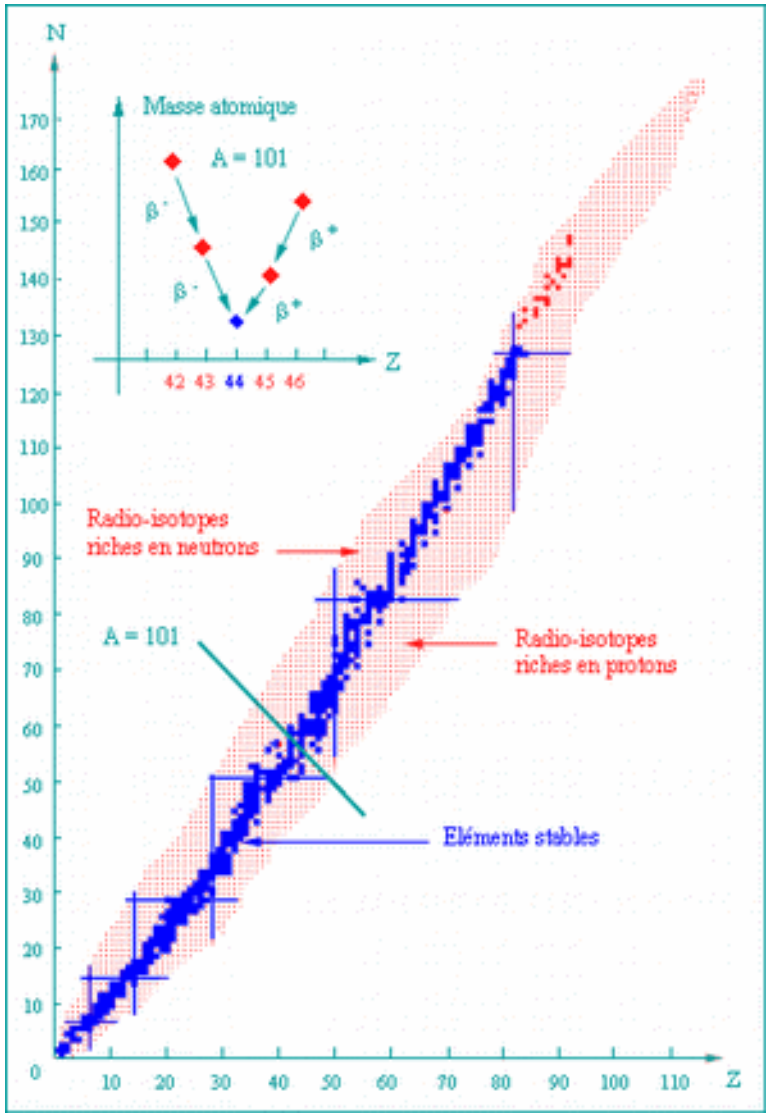


Electron, 0.05 uma (8 $10^{--26}$g), charge -e (1,6 $10^{-19}$ C), $10^{-10}$ m

Z: nombre de protons dans le noyau et nombre d'électrons dans l'atome caractérise l'élément

A-Z: nombre de neutrons dans le noyau
Même Z, A différent: même élément mais isotopes

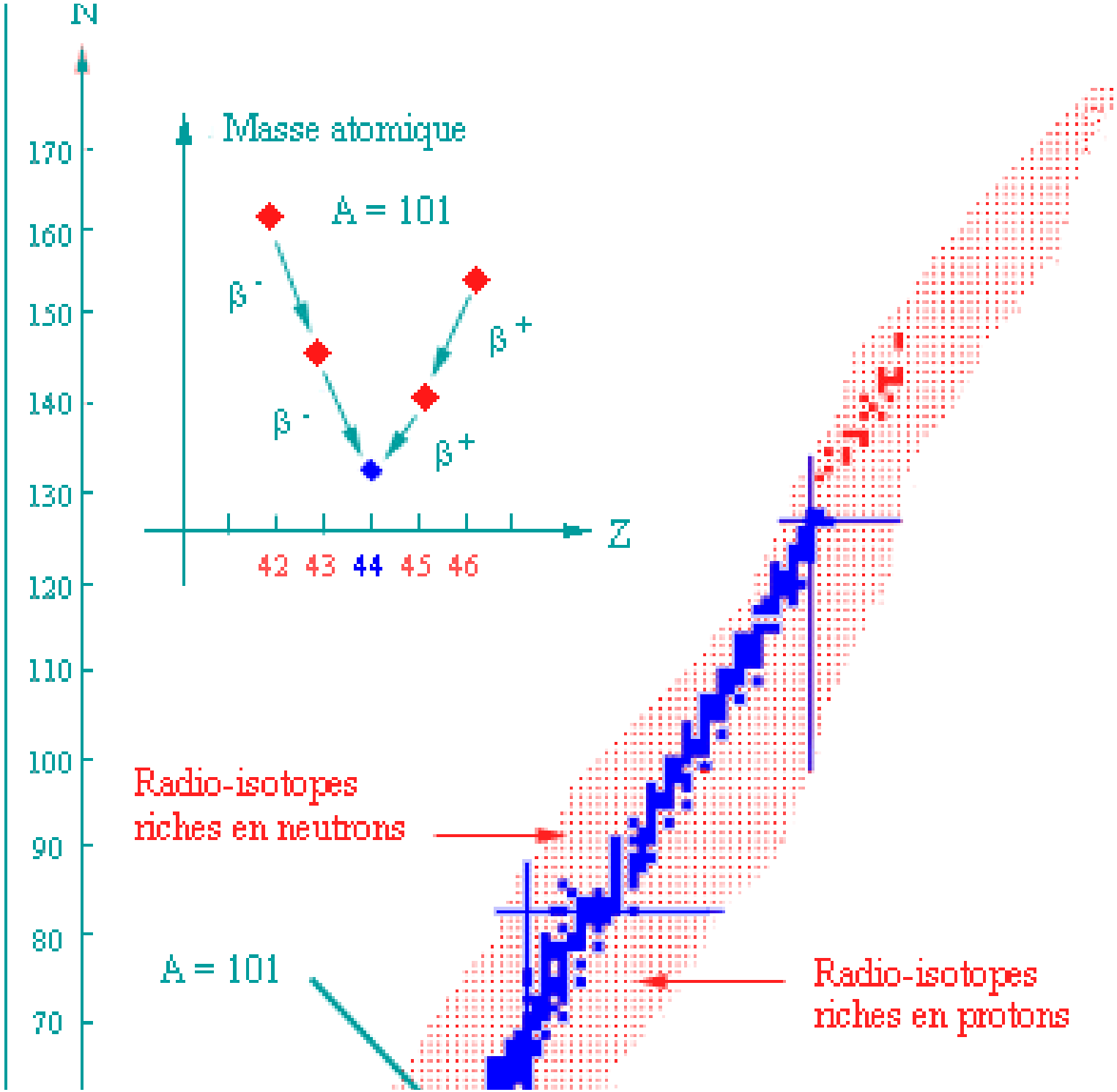
# Isotopes stable et instables




La composition du noyau en proton et neutron ne peut pas être quelconque. La proportion de neutrons dans le noyau augmente avec Z.
Elle est à peu près de 50% pour les noyaux dits "légers"; elle monte à 70% pour l'uranium.

**Zones de stabilité nucléaires:**

- les noyaux stables sont en bleu.
- Les noyaux représentés en rouge évoluent spontanément vers la stabilité en bleu: c'est la radioactivité nucléaire. Perte de $e^-$ (rayonnement $\beta^-$), de $e^+$ (rayonnement $\beta^+$) d'une particule $\alpha$ pour les gros noyaux. Cette perte s'accompagne de l'émission d'autres particules dont souvent un photon $\gamma$


N
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
Masse atomique
A = 101
β -
β -
β +
β +
Z
42 43 44 45 46
Radio-isotopes
riches en neutrons
A = 101
Radio-isotopes
riches en protons

# Masse isotopique

1 atome de $^{12}C$ a pour masse 12 uma.
1 uma c'est $1.660565510^{-27}$ kg

La masse d'un atome est toujours inférieure à la somme des masses de ses constituants "libres". La différence est entre 0.1 et 1%.

Masse de $^{2}H$ ($^{2}D$): **2.01410 uma**
$^{2}H$ c'est 1 proton, un neutron et un électron
Masse proton: 1.00727644 uma
Masse neutron: 1.00866500 uma
Masse électron: 0.00054858 uma

**La somme fait: 2.01649 uma**

# Masse isotopique

1 atome de $^{12}C$ a pour masse 12 uma.
1 uma c'est $1.660565510^{-27}$ kg

La masse d'un atome est toujours inférieure à la somme des masses de ses constituants "libres". La différence est entre 0.1 et 1%.

Masse de $^{2}H$ ($^{2}D$): 2.01410 uma
$^{2}H$ c'est 1 proton, un neutron et un électron
Masse proton: 1.00727644 uma
Masse neutron: 1.00866500 uma
Masse électron: 0.00054858 uma
La somme fait: 2.01649 uma

La variation de masse est de -0.12%

Une bonne approximation (à 1%) de la masse d'un isotope exprimé en uma (ou en g/mol) est son nombre de masse A.

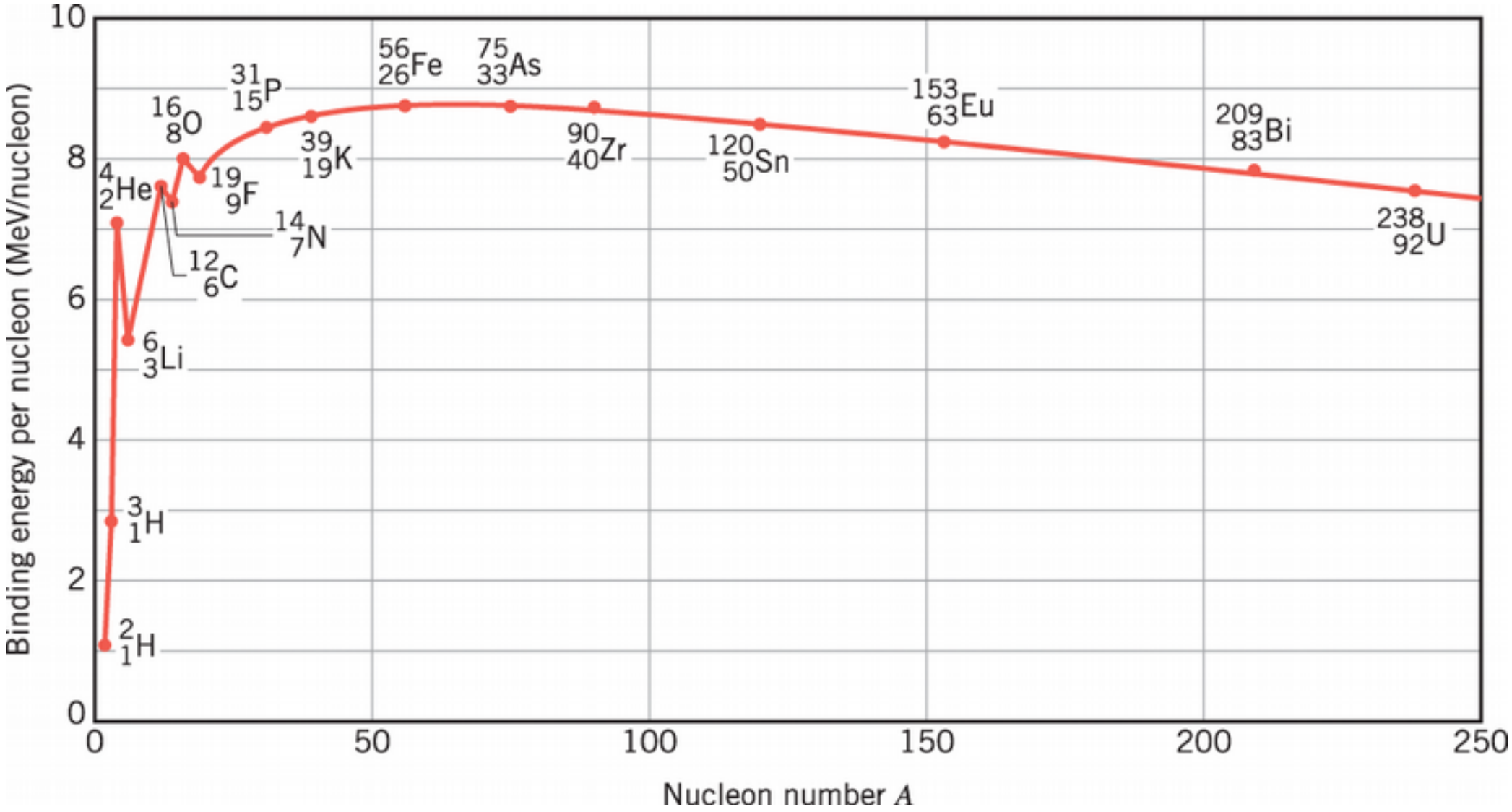
# Énergie de cohésion du noyau

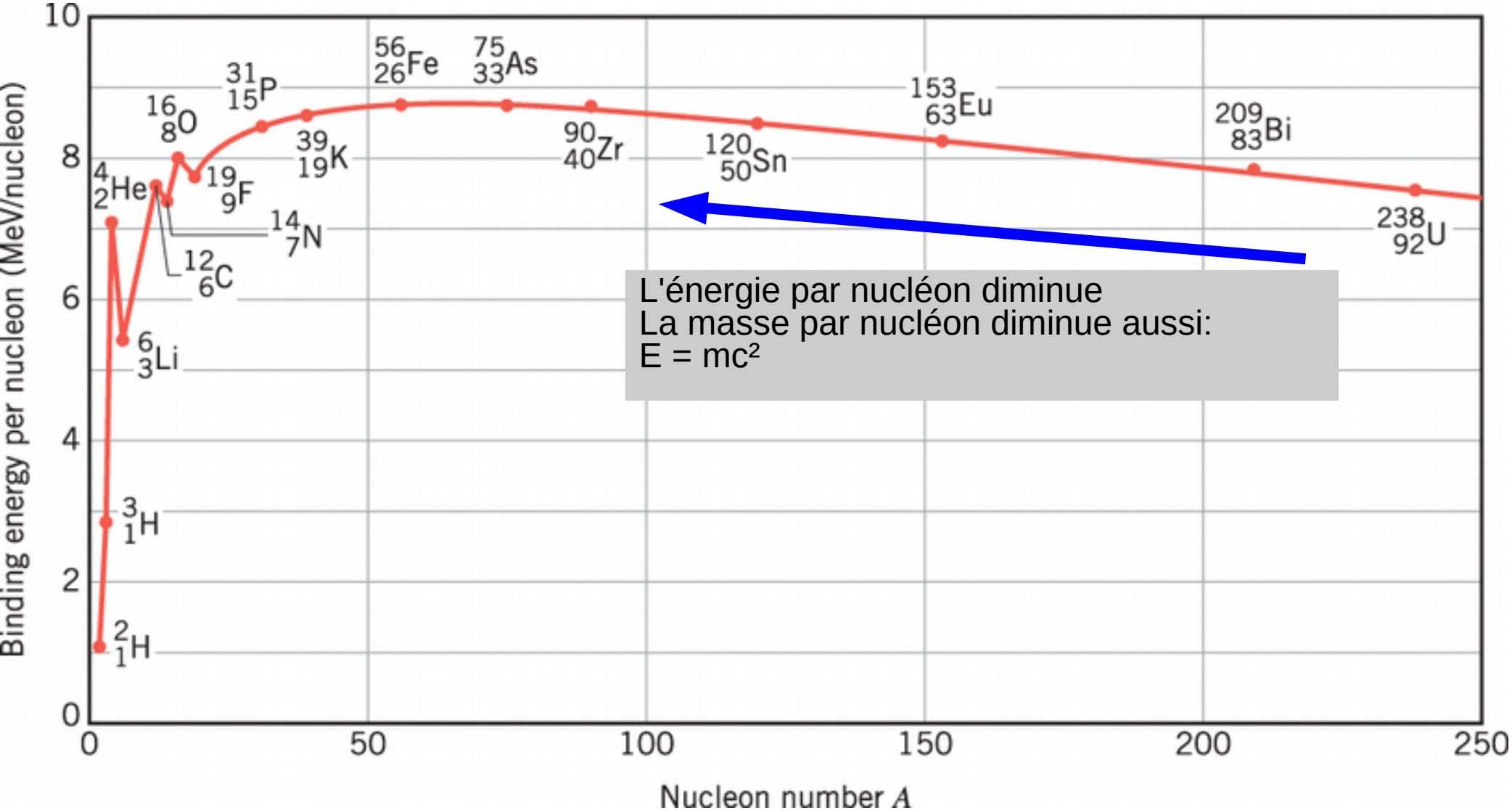
- Le défaut de masse peut se convertir en énergie :

$$\Delta E = \Delta m\, c^2$$

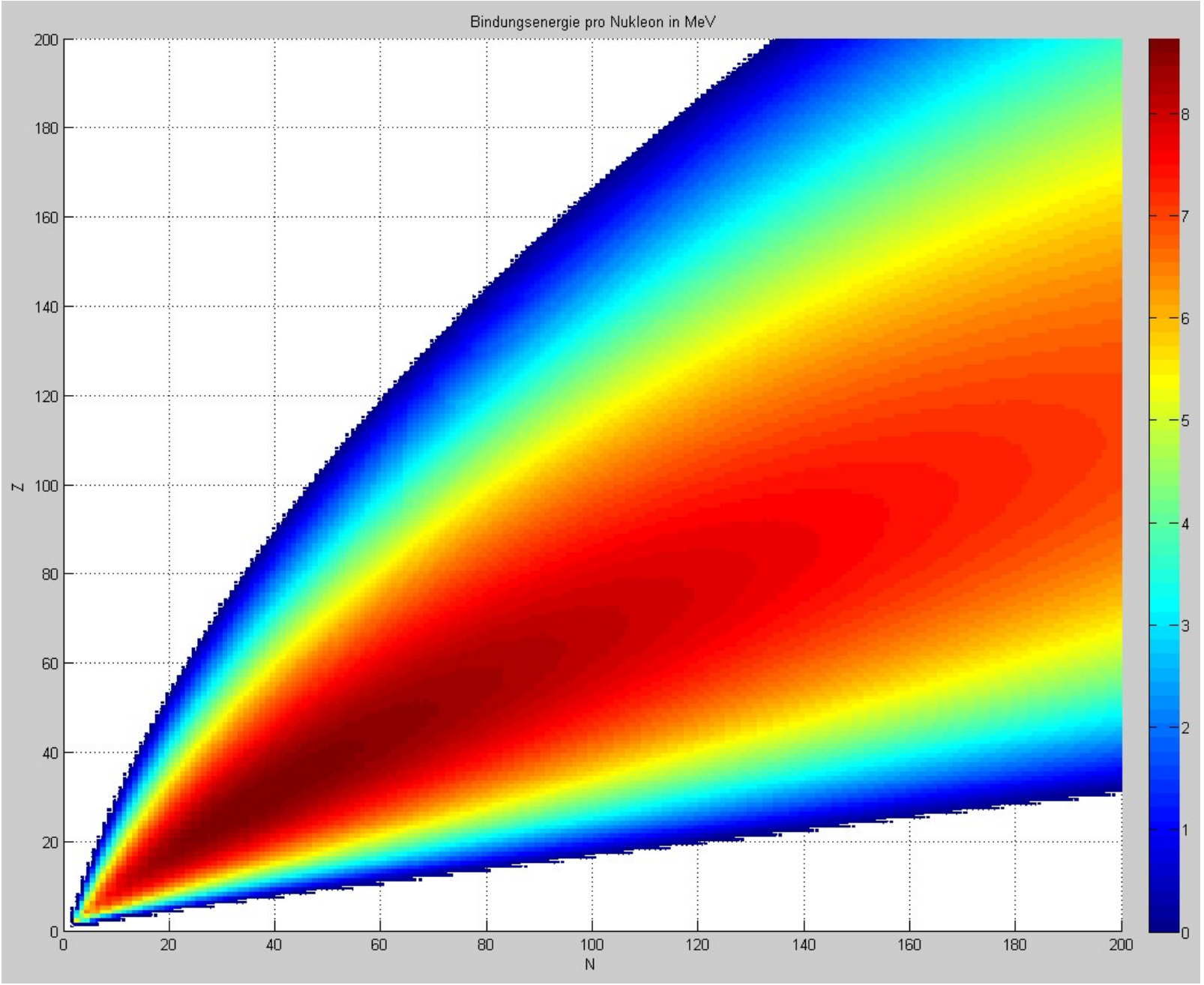
- Pour comparer les atomes les uns aux autres, on définit le défaut de masse (ou l'énergie de cohésion) par nucléon

$$\Delta E / A$$


Binding energy per nucleon (MeV/nucleon)
Nucleon number A
0
2
4
6
8
10
0
50
100
150
200
250
$^{2}_{1}H$
$^{3}_{1}H$
$^{4}_{2}He$
$^{6}_{3}Li$
$^{12}_{6}C$
$^{14}_{7}N$
$^{16}_{8}O$
$^{19}_{9}F$
$^{31}_{15}P$
$^{39}_{19}K$
$^{56}_{26}Fe$
$^{75}_{33}As$
$^{90}_{40}Zr$
$^{120}_{50}Sn$
$^{153}_{63}Eu$
$^{209}_{83}Bi$
$^{238}_{92}U$




L'énergie par nucléon diminue
La masse par nucléon diminue aussi:
$E = mc^2$




Z

A-Z

A graphical representation of the semi-empirical binding energy formula. The binding energy per nucleon in MeV (highest numbers in dark red, in excess of 8.5 MeV per nucleon) is plotted for various nuclides as a function of Z, the atomic number (y-axis), vs. N, the number of neutrons (x-axis). The highest numbers are seen for Z = 26 (iron).



"Betheweizsaecker" by Aluminium - Own work. Licensed under Public Domain via Commons - https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Betheweizsaecker.jpg#/media/File:Betheweizsaecker.jpg

# Masse molaire isotopique et élémentaire

L'abondance isotopique naturelle pour un élément est sa composition isotopique relative observée sur Terre. Ce dernier point a fait l'objet de discussions très récentes:
http://www.iupac.org/web/ins/214-1-85

Voir aussi le document pdf qui liste les masses et abondances isotopiques

| | | |
|---|---|---|
| 106Cd | 105.906458 | 1.25% |
| 107Cd | | |
| 108Cd | 107.904183 | 0.89% |
| 109Cd | | |
| 110Cd | 109.903006 | 12.49% |
| 111Cd | 110.904182 | 12.80% |
| 112Cd | 111.902757 | 24.13% |
| 113Cd | 112.904401 | 12.22% |
| 114Cd | 113.903358 | 28.73% |
| 115Cd | | |
| 116Cd | 115.904755 | 7.49% |

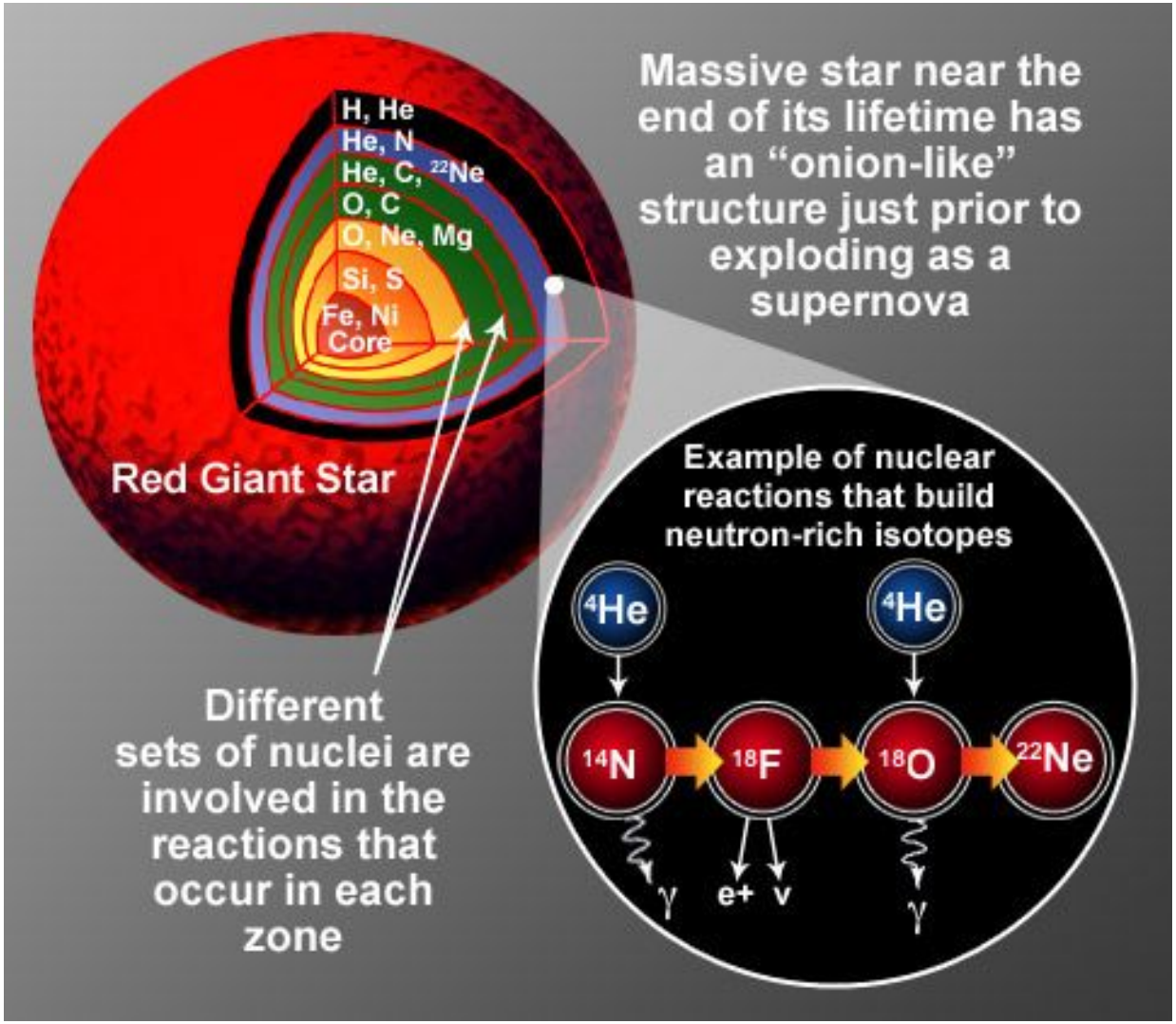
La masse molaire d'un atome est la masse d'une mole de cet atome.
La masse molaire d'un élément est la masse d'une mole d'atomes de cet élément (même Z) dans les proportions isotopiques naturelles.
Pour Cd, on trouve 112.41 g/mol.

# Calcul de la masse élémentaire

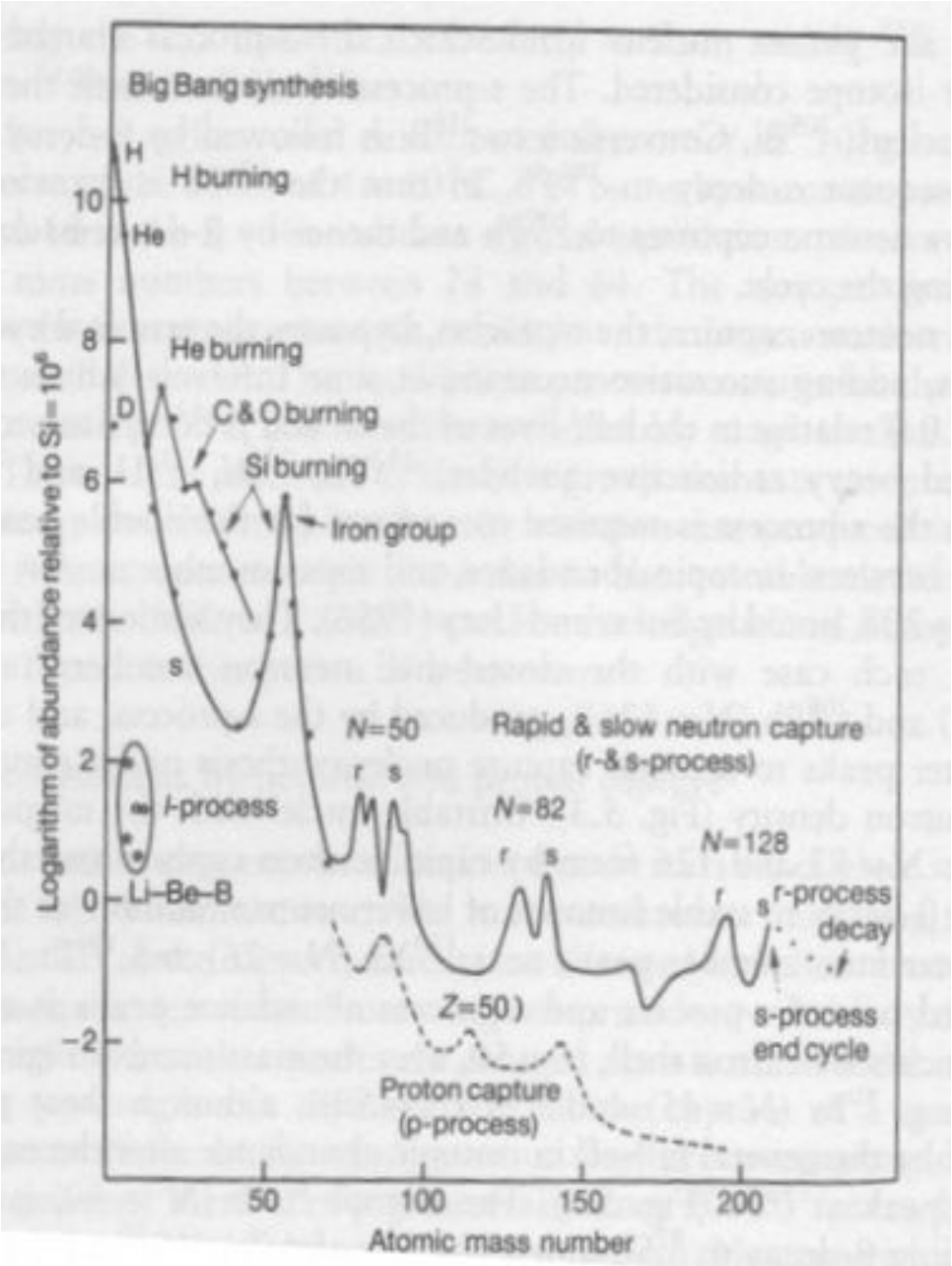
$$M_{Cd} = M^{106}Cd * \%^{106}Cd + M^{108}Cd * \%^{108}Cd + M^{110}Cd * \%^{110}Cd + \ldots$$

Table d'abondance naturelle

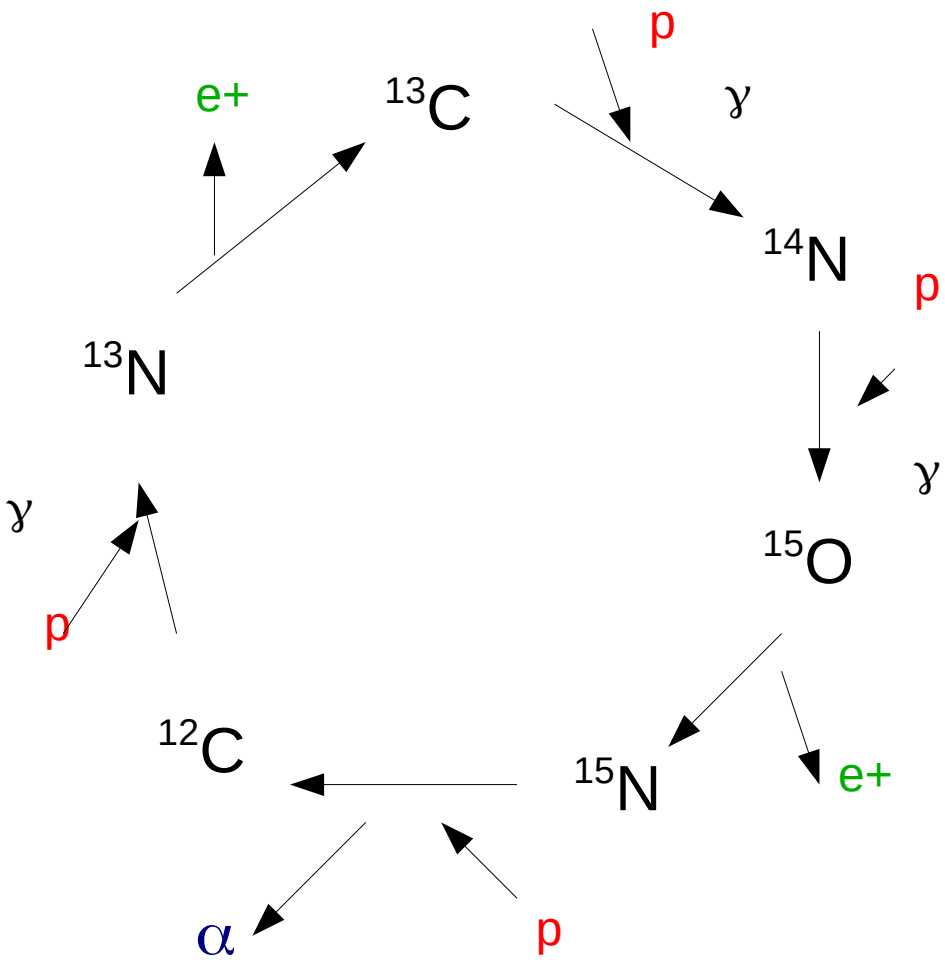
# Nucléosynthèse stellaire



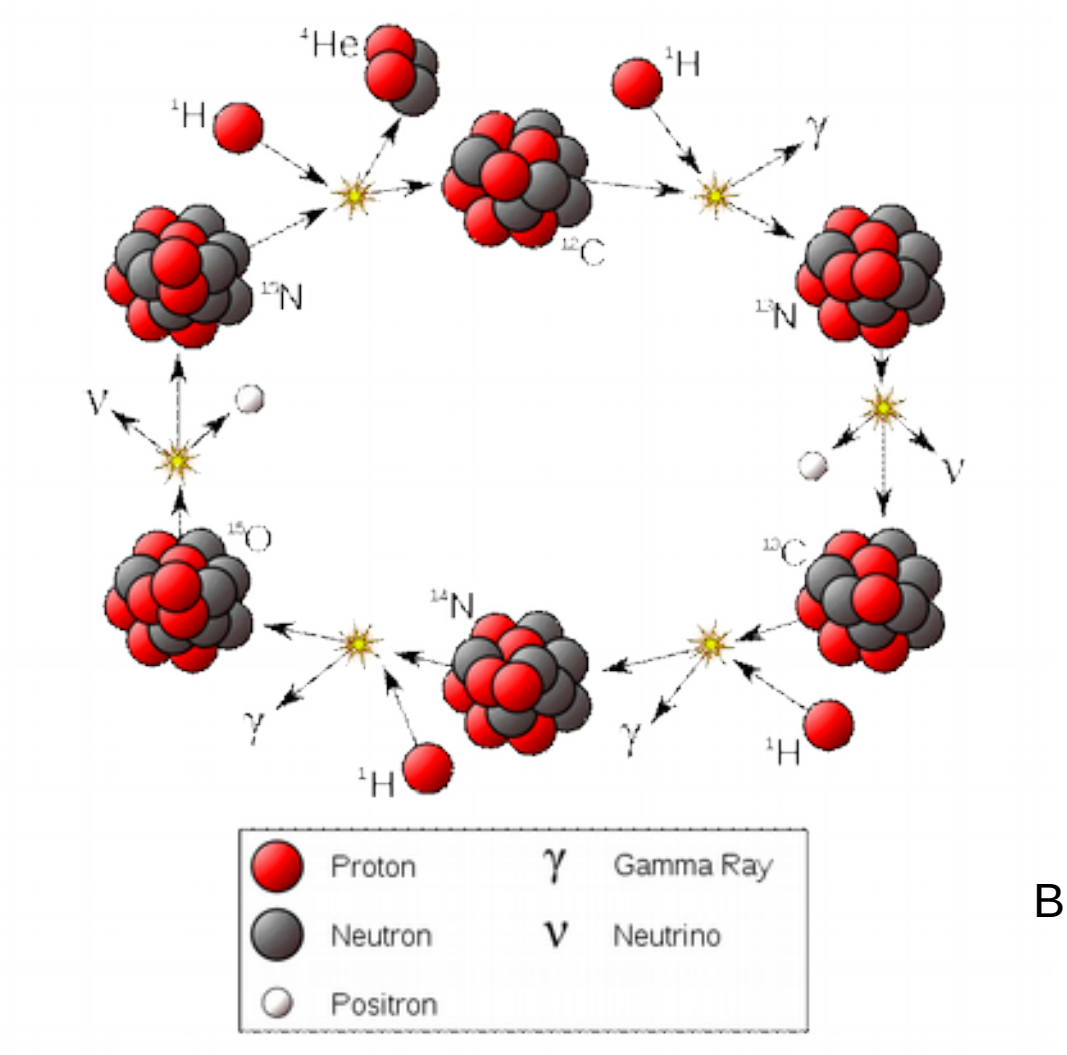
# Cycle CNO




Cycle CNO 26.73 MeV

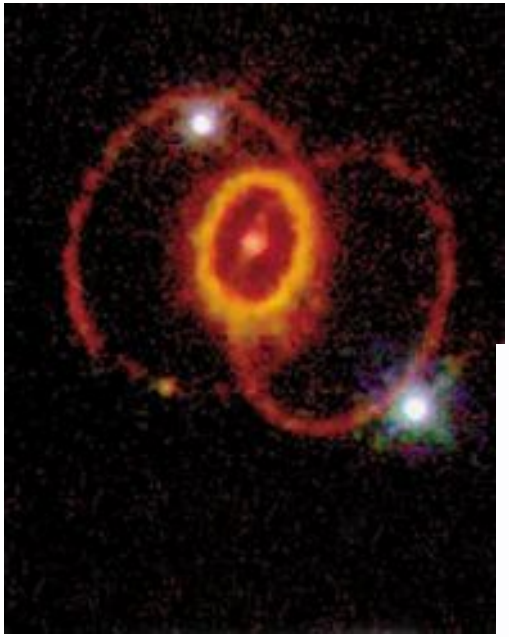


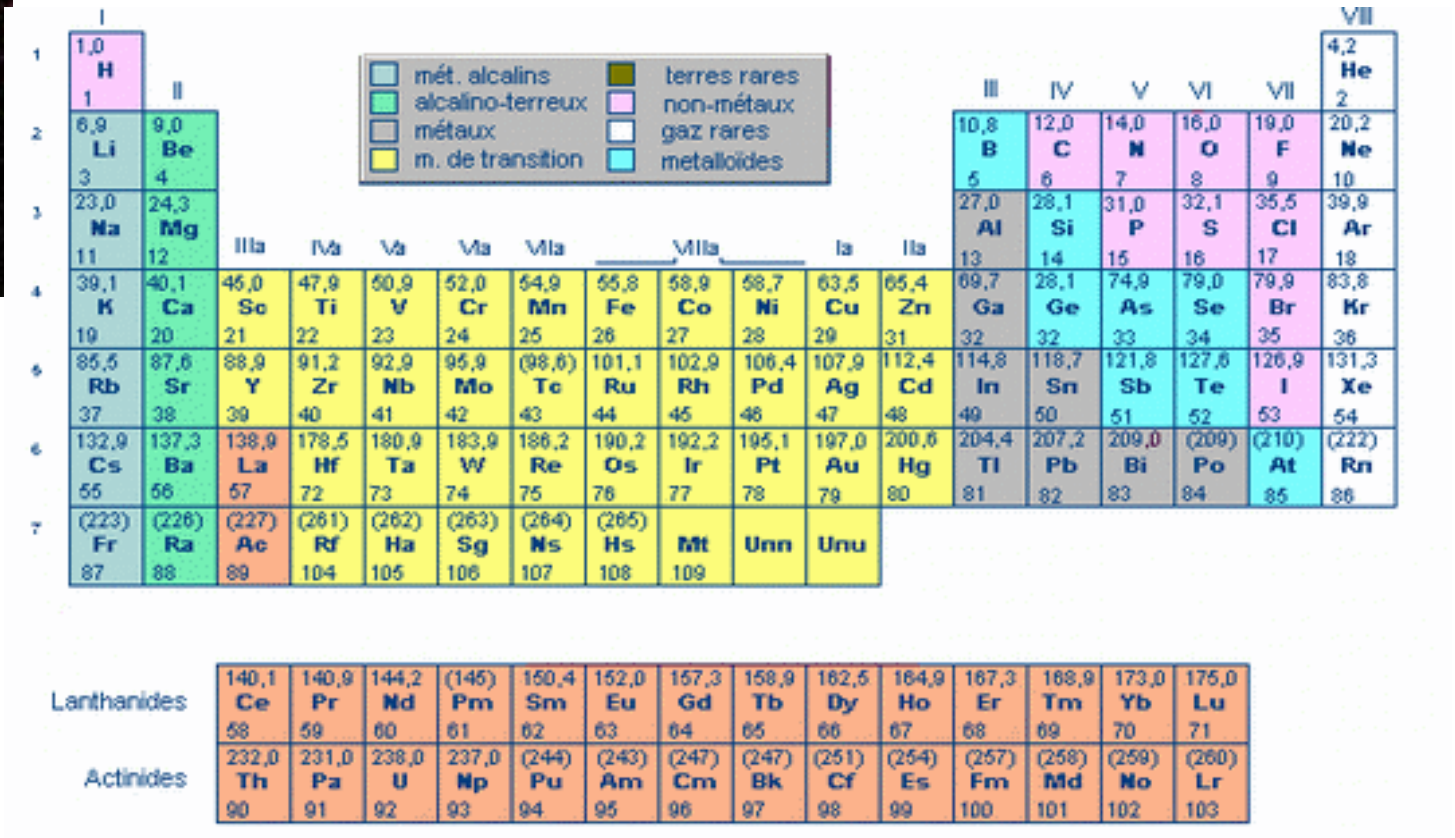
# Cycle CNO

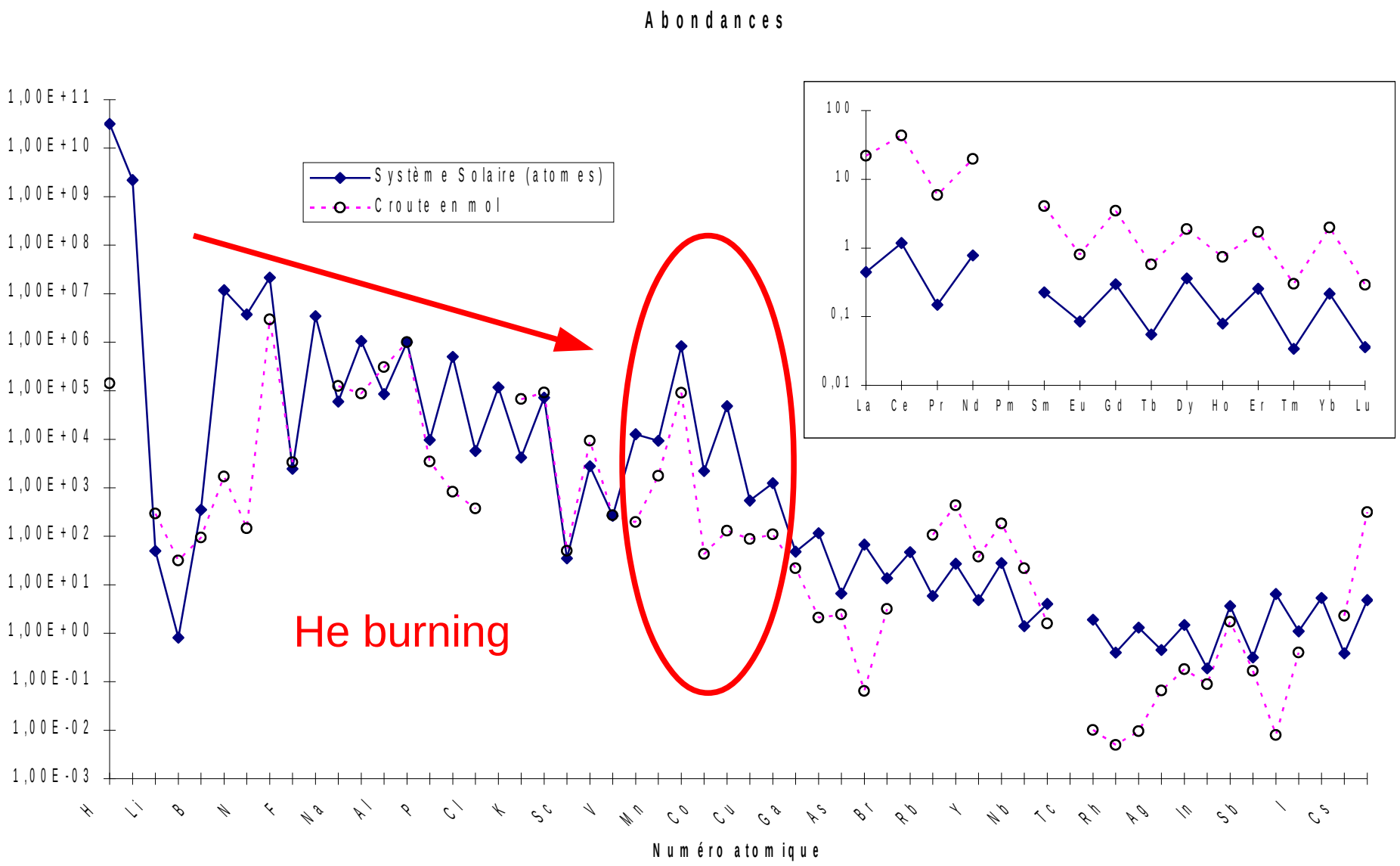


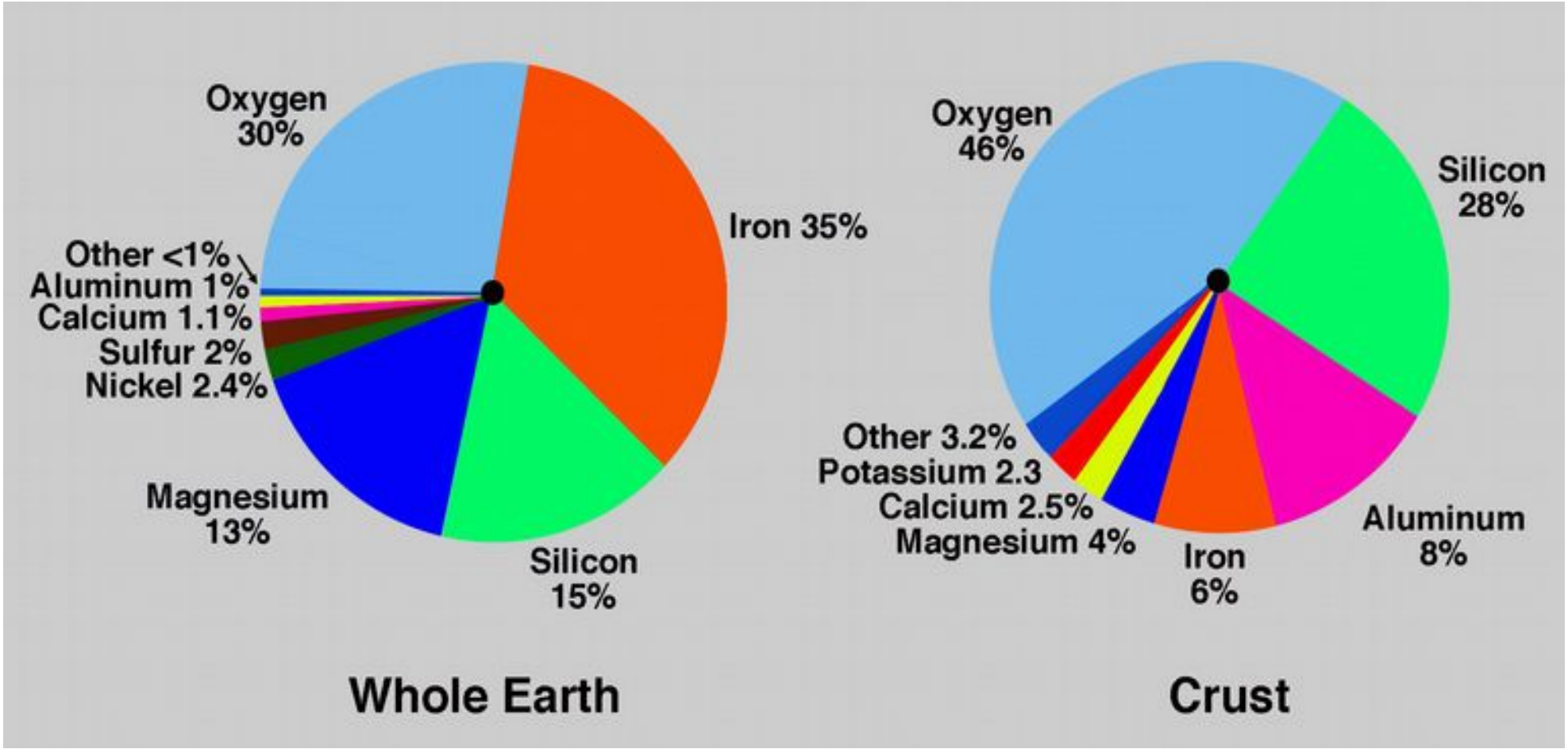

Bilan 28 Mev

# Supernovae



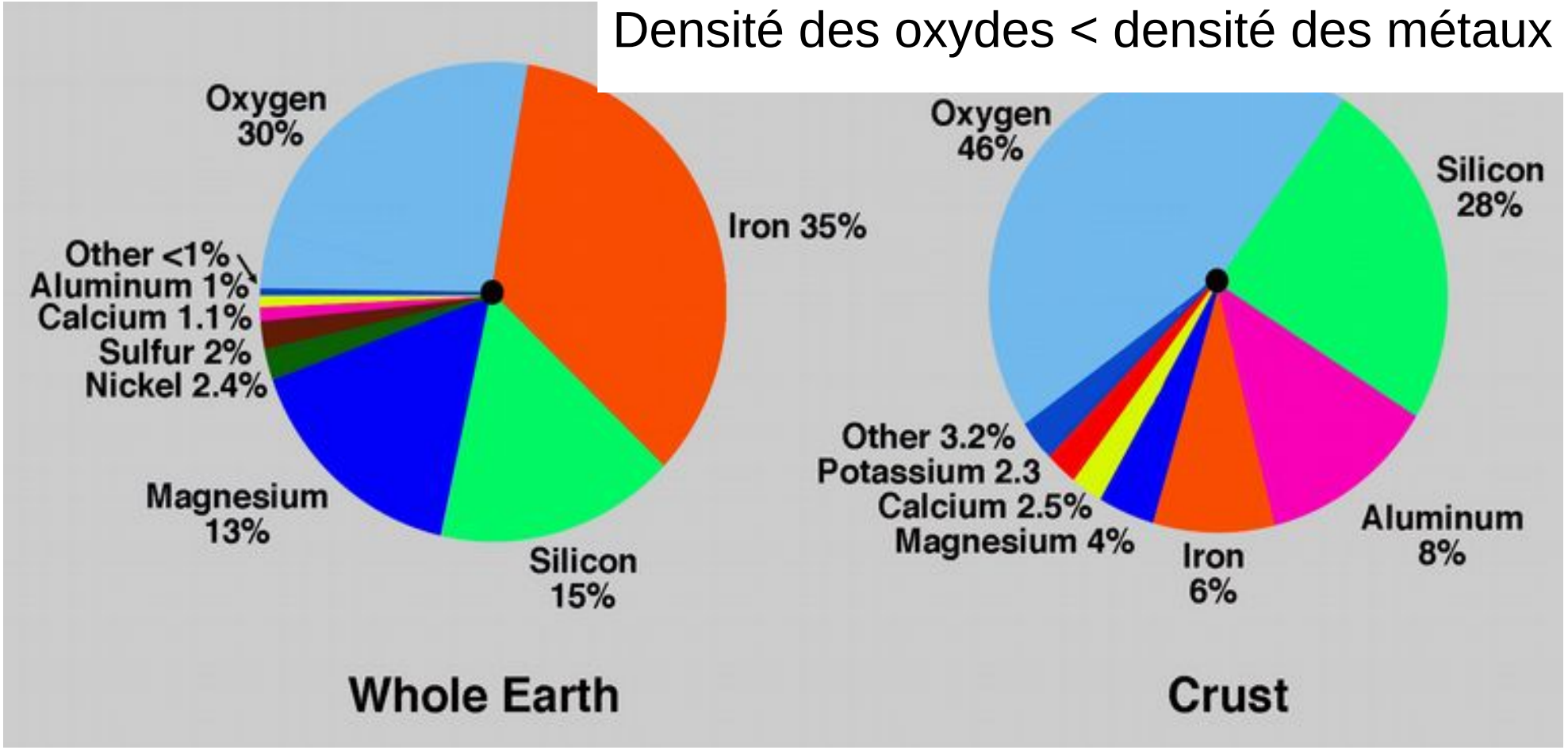

mét. alcalins
alcalino-terreux
métaux
m. de transition
terres rares
non-métaux
gaz rares
metalloïdes
Lanthanides
Actinides


Abondances
Système Solaire (atomes)
Croute en mol
He burning
1,00E+11
1,00E+10
1,00E+09
1,00E+08
1,00E+07
1,00E+06
1,00E+05
1,00E+04
1,00E+03
1,00E+02
1,00E+01
1,00E+00
1,00E-01
1,00E-02
1,00E-03
H Li B N F Na Al P Cl K Sc V Mn Co Cu Ga As Br Rb Y Nb Tc Rh Ag In Sb I Cs
Numéro atomique
100
10
1
0,1
0,01
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu




www.indiana.edu/~geol116/week2/earthcomp.jpg

Forte liaison de l'oxygène avec les autres éléments
Densité des oxydes < densité des métaux




www.indiana.edu/~geol116/week2/earthcomp.jpg

# L'atome d'hydrogène Z=1

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi,t) = R_{n,l}(r) \cdot P_{l,m}(\theta) \cdot e^{i[m\phi - \frac{E_n t}{\hbar}]}$$

Ou: $\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r)\ Yl,m(\theta,\varphi)$

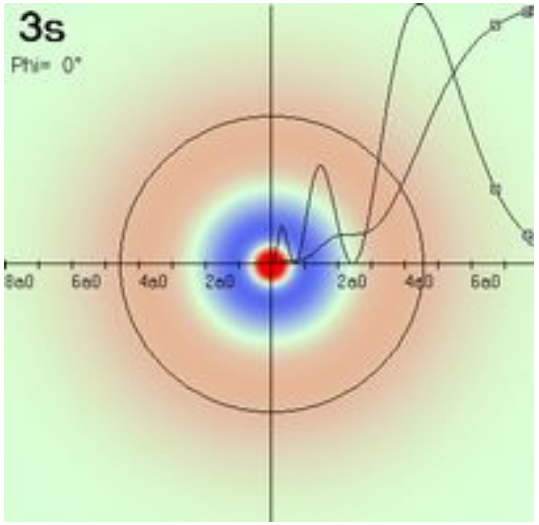
Si on pose $\rho = 2\ Z\ r\ /\ n\ a°$, alors on obtient la série d'équations suivantes (avec a°, rayon de Bohr, 53 pm)

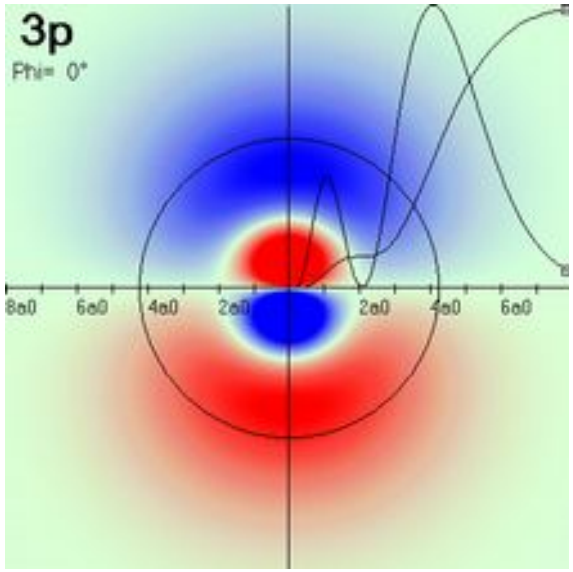
$E = Z^2E°/n^2$ $E° = -\ me^4/2\hbar^2$

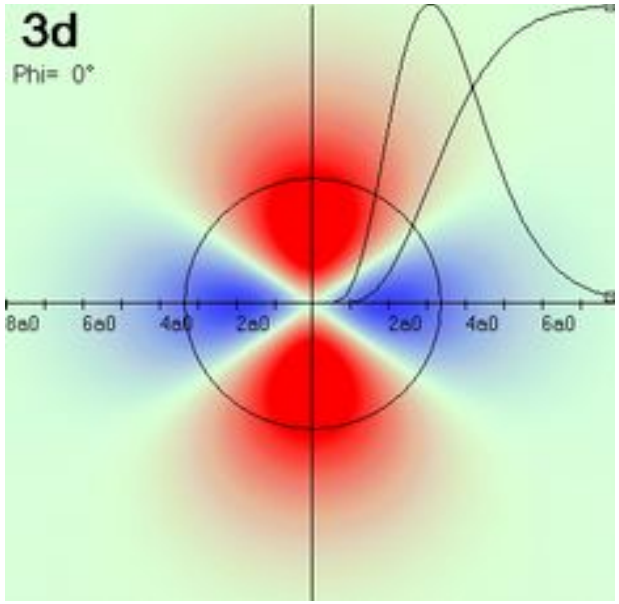
# Fonctions radiales

| *Couche* | *n* | *l* | *Orbitale* | *Les fonctions d'ondes radiales* $R_{n,l}(r)$ *pour les hydrogénoïdes* |
|---|---|---|---|---|
| K | 1 | 0 | 1*s* | $R_{1,0}(r) = (Z/a_0)^{\frac{3}{2}} . 2e^{-\frac{\rho}{2}}$ |
| L | 2 | 0 | 2*s* | $R_{2,0}(r) = \frac{(Z/a_0)^{\frac{3}{2}}}{2\sqrt{2}} (2 - \rho)e^{-\frac{\rho}{2}}$ |
| | 2 | 1 | 2*p* | $R_{2,1}(r) = \frac{(Z/a_0)^{\frac{3}{2}}}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}}$ |
| M | 3 | 0 | 3*s* | $R_{3,0}(r) = \frac{(Z/a_0)^{\frac{3}{2}}}{9\sqrt{3}} (6 - 6\rho + \rho^2)e^{-\frac{\rho}{2}}$ |
| | 3 | 1 | 3*p* | $R_{3,1}(r) = \frac{(Z/a_0)^{\frac{3}{2}}}{9\sqrt{6}} (4 - \rho)\rho e^{-\frac{\rho}{2}}$ |
| | 3 | 2 | 3*d* | $R_{3,2}(r) = \frac{(Z/a_0)^{\frac{3}{2}}}{9\sqrt{30}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{2}}$ |

# Orbitales




s, p, d, f provient de propriétés spectroscopiques, on peut y ajouter un moyen mnémotechnique.

- s: sphérique (sharp)
- p: plan (principal)
- d: dual (diffuse)
- f: ? (fundamental)

# Orbitale et fonction d'onde

- Fonction d'onde: Champ scalaire dont le carré décrit la densité de probabilité de présence de l'ensemble des électrons (plusieurs électrons)
- Orbitale
  - Champ scalaire identique à une fonction d'onde monoélectronique.
  - approximation orbitalaire: la fonction d'onde électronique d'un atome polyélectronique est la juxtaposition d'orbitales remplies avec des électrons.

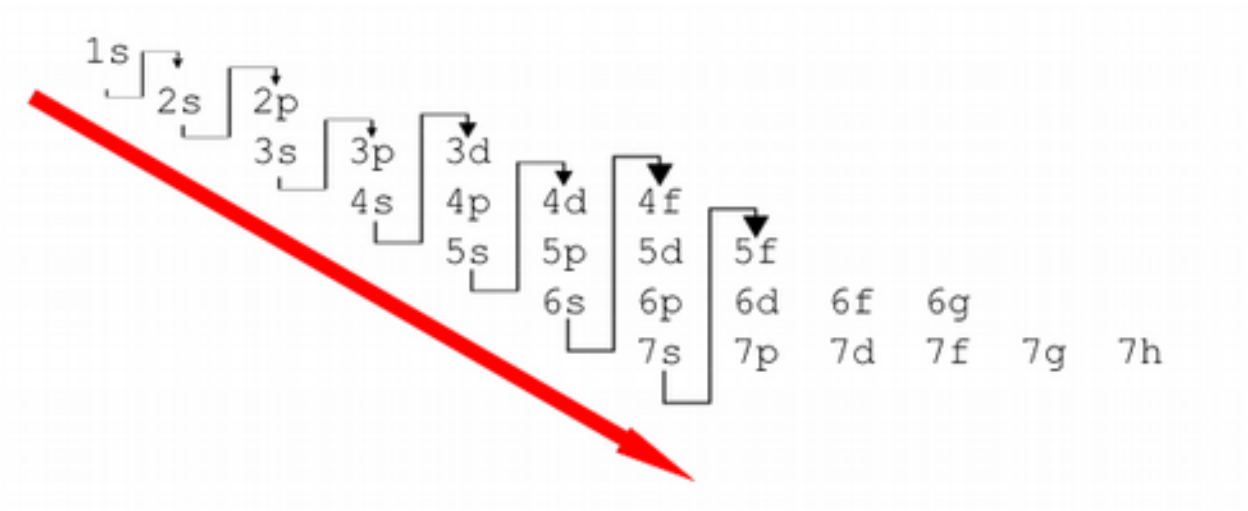
Comment remplir les orbitales?

# Atome polyélectronique

- On se base sur le modèle "hydrogénoïde"
- On remplit les cases quantiques suivant la règle de Klechkovski, qui connaît cependant des exceptions.
- On applique le principe d'exclusion de Pauli, pas plus de 2 électrons et de spin opposés dans la même orbitale.
- On garde en mémoire le phénomène de répulsion inter électronique

RÈGLE DE HUND : Dans un niveau d'énergie dégénéré on occupe d'abord tous les sous-niveaux par des électrons de spin parallèle

# Les orbitales dans l'ordre de Klechkowski




1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f

# Exemple: configuration électronique du fer

couche K couche L couche M

$_{26}Fe$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$

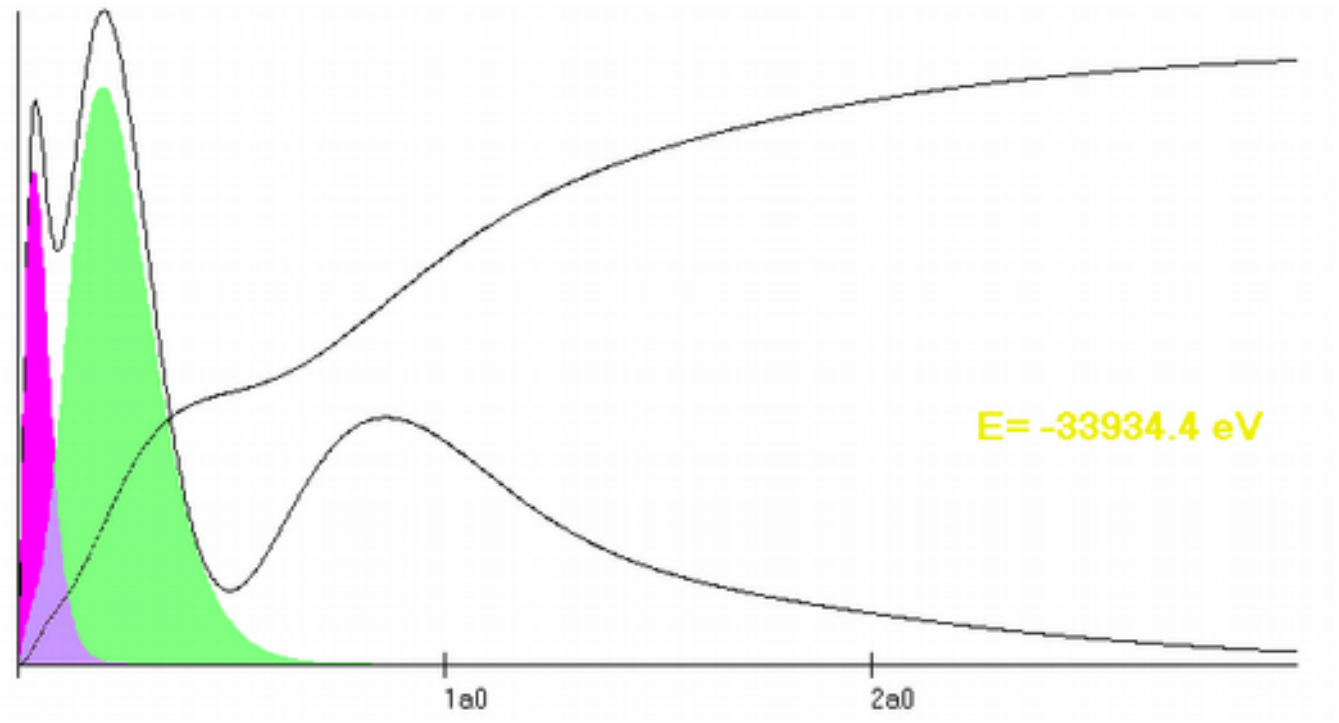
$_{18}Ar$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ Couches pleines

$_{26}Fe$: $[Ar]\ 4s^2\ 3d^6$

Electrons de valence

Electrons de coeur

# Couches électroniques




Couches K et L du fer (Fe, Z=26)

# Tableau périodique: familles

| | I | II | IIIa | IVa | Va | VIa | VIIa | VIIIa | | | Ia | IIa | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,0 **H** 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | 4,2 **He** 2 |
| 2 | 6,9 **Li** 3 | 9,0 **Be** 4 | | | | | | | | | | | 10,8 **B** 5 | 12,0 **C** 6 | 14,0 **N** 7 | 16,0 **O** 8 | 19,0 **F** 9 | 20,2 **Ne** 10 |
| 3 | 23,0 **Na** 11 | 24,3 **Mg** 12 | | | | | | | | | | | 27,0 **Al** 13 | 28,1 **Si** 14 | 31,0 **P** 15 | 32,1 **S** 16 | 35,5 **Cl** 17 | 39,9 **Ar** 18 |
| 4 | 39,1 **K** 19 | 40,1 **Ca** 20 | 45,0 **Sc** 21 | 47,9 **Ti** 22 | 50,9 **V** 23 | 52,0 **Cr** 24 | 54,9 **Mn** 25 | 55,8 **Fe** 26 | 58,9 **Co** 27 | 58,7 **Ni** 28 | 63,5 **Cu** 29 | 65,4 **Zn** 31 | 69,7 **Ga** 32 | 28,1 **Ge** 32 | 74,9 **As** 33 | 79,0 **Se** 34 | 79,9 **Br** 35 | 83,8 **Kr** 36 |
| 5 | 85,5 **Rb** 37 | 87,6 **Sr** 38 | 88,9 **Y** 39 | 91,2 **Zr** 40 | 92,9 **Nb** 41 | 95,9 **Mo** 42 | (98,6) **Tc** 43 | 101,1 **Ru** 44 | 102,9 **Rh** 45 | 106,4 **Pd** 46 | 107,9 **Ag** 47 | 112,4 **Cd** 48 | 114,8 **In** 49 | 118,7 **Sn** 50 | 121,8 **Sb** 51 | 127,6 **Te** 52 | 126,9 **I** 53 | 131,3 **Xe** 54 |
| 6 | 132,9 **Cs** 55 | 137,3 **Ba** 56 | 138,9 **La** 57 | 178,5 **Hf** 72 | 180,9 **Ta** 73 | 183,9 **W** 74 | 186,2 **Re** 75 | 190,2 **Os** 76 | 192,2 **Ir** 77 | 195,1 **Pt** 78 | 197,0 **Au** 79 | 200,6 **Hg** 80 | 204,4 **Tl** 81 | 207,2 **Pb** 82 | 209,0 **Bi** 83 | (209) **Po** 84 | (210) **At** 85 | (222) **Rn** 86 |
| 7 | (223) **Fr** 87 | (226) **Ra** 88 | (227) **Ac** 89 | (261) **Rf** 104 | (262) **Ha** 105 | (263) **Sg** 106 | (264) **Ns** 107 | (265) **Hs** 108 | **Mt** 109 | **Unn** | **Unu** | | | | | | | |

- mét. alcalins
- alcalino-terreux
- métaux
- m. de transition
- terres rares
- non-métaux
- gaz rares
- metalloïdes

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Lanthanides | 140,1 **Ce** 58 | 140,9 **Pr** 59 | 144,2 **Nd** 60 | (145) **Pm** 61 | 150,4 **Sm** 62 | 152,0 **Eu** 63 | 157,3 **Gd** 64 | 158,9 **Tb** 65 | 162,5 **Dy** 66 | 164,9 **Ho** 67 | 167,3 **Er** 68 | 168,9 **Tm** 69 | 173,0 **Yb** 70 | 175,0 **Lu** 71 |
| Actinides | 232,0 **Th** 90 | 231,0 **Pa** 91 | 238,0 **U** 92 | 237,0 **Np** 93 | (244) **Pu** 94 | (243) **Am** 95 | (247) **Cm** 96 | (247) **Bk** 97 | (251) **Cf** 98 | (254) **Es** 99 | (257) **Fm** 100 | (258) **Md** 101 | (259) **No** 102 | (260) **Lr** 103 |

# Lignes et colones

s

p

d

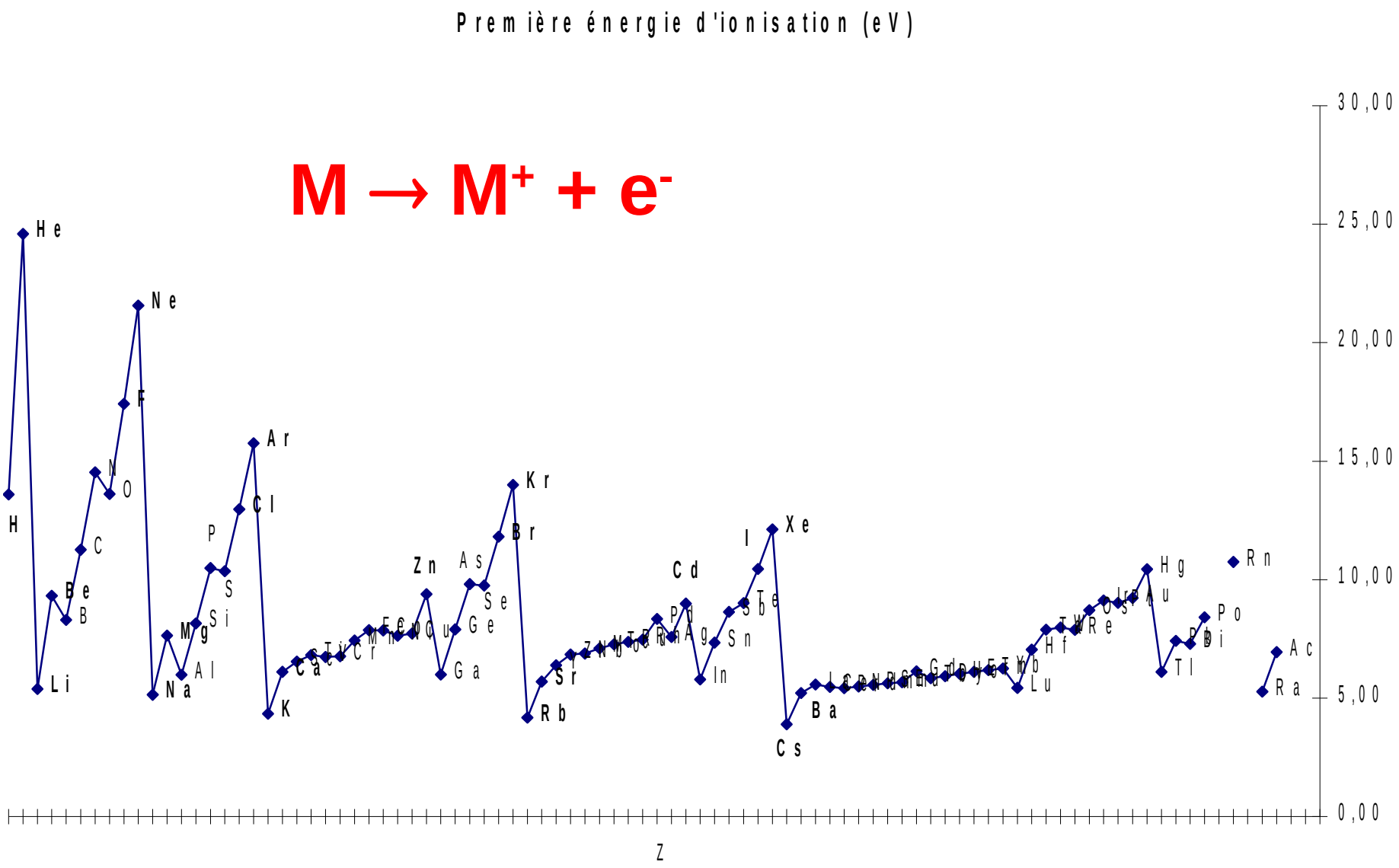
f

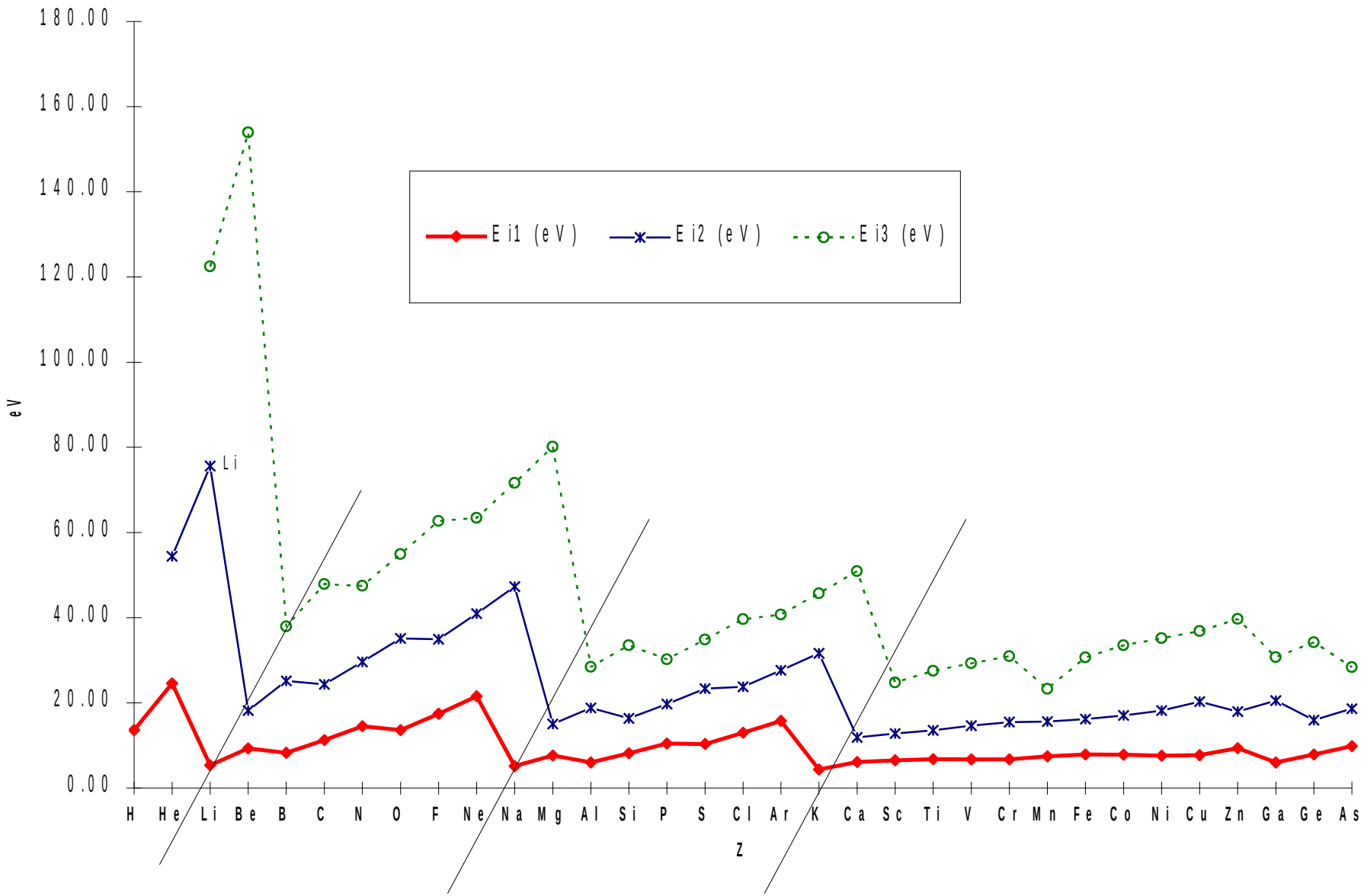
n=1

| | I | II | IIIa | IVa | Va | VIa | VIIa | VIIIa | | | Ia | IIa | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,0 H 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | 4,2 He 2 |
| 2 | 6,9 Li 3 | 9,0 Be 4 | | | | | | | | | | | 10,8 B 5 | 12,0 C 6 | 14,0 N 7 | 16,0 O 8 | 19,0 F 9 | 20,2 Ne 10 |
| 3 | 23,0 Na 11 | 24,3 Mg 12 | | | | | | | | | | | 27,0 Al 13 | 28,1 Si 14 | 31,0 P 15 | 32,1 S 16 | 35,5 Cl 17 | 39,9 Ar 18 |
| 4 | 39,1 K 19 | 40,1 Ca 20 | 45,0 Sc 21 | 47,9 Ti 22 | 50,9 V 23 | 52,0 Cr 24 | 54,9 Mn 25 | 55,8 Fe 26 | 58,9 Co 27 | 58,7 Ni 28 | 63,5 Cu 29 | 65,4 Zn 31 | 69,7 Ga 32 | 28,1 Ge 32 | 74,9 As 33 | 79,0 Se 34 | 79,9 Br 35 | 83,8 Kr 36 |
| 5 | 85,5 Rb 37 | 87,6 Sr 38 | 88,9 Y 39 | 91,2 Zr 40 | 92,9 Nb 41 | 95,9 Mo 42 | (98,6) Tc 43 | 101,1 Ru 44 | 102,9 Rh 45 | 106,4 Pd 46 | 107,9 Ag 47 | 112,4 Cd 48 | 114,8 In 49 | 118,7 Sn 50 | 121,8 Sb 51 | 127,6 Te 52 | 126,9 I 53 | 131,3 Xe 54 |
| 6 | 132,9 Cs 55 | 137,3 Ba 56 | 138,9 La 57 | 178,5 Hf 72 | 180,9 Ta 73 | 183,9 W 74 | 186,2 Re 75 | 190,2 Os 76 | 192,2 Ir 77 | 195,1 Pt 78 | 197,0 Au 79 | 200,6 Hg 80 | 204,4 Tl 81 | 207,2 Pb 82 | 209,0 Bi 83 | (209) Po 84 | (210) At 85 | (222) Rn 86 |
| 7 | (223) Fr 87 | (226) Ra 88 | (227) Ac 89 | (261) Rf 104 | (262) Ha 105 | (263) Sg 106 | (264) Ns 107 | (265) Hs 108 | Mt 109 | Unn | Unu | | | | | | | |

- mét. alcalins
- alcalino-terreux
- métaux
- m. de transition
- terres rares
- non-métaux
- gaz rares
- metalloïdes

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Lanthanides | 140,1 Ce 58 | 140,9 Pr 59 | 144,2 Nd 60 | (145) Pm 61 | 150,4 Sm 62 | 152,0 Eu 63 | 157,3 Gd 64 | 158,9 Tb 65 | 162,5 Dy 66 | 164,9 Ho 67 | 167,3 Er 68 | 168,9 Tm 69 | 173,0 Yb 70 | 175,0 Lu 71 |
| Actinides | 232,0 Th 90 | 231,0 Pa 91 | 238,0 U 92 | 237,0 Np 93 | (244) Pu 94 | (243) Am 95 | (247) Cm 96 | (247) Bk 97 | (251) Cf 98 | (254) Es 99 | (257) Fm 100 | (258) Md 101 | (259) No 102 | (260) Lr 103 |


Première énergie d'ionisation (eV)
M → M+ + e-
30,00
25,00
20,00
15,00
10,00
5,00
0,00
Z
H
He
Li
Be
B
C
N
O
F
Ne
Na
Mg
Al
Si
P
S
Cl
Ar
K
Ca
Zn
Ga
Ge
As
Se
Br
Kr
Rb
Sr
Cd
In
Sn
Sb
Te
I
Xe
Cs
Ba
Hf
Lu
Hg
Tl
Po
Rn
Ra
Ac


180.00
160.00
140.00
120.00
100.00
80.00
60.00
40.00
20.00
0.00
eV
Ei1 (eV)
Ei2 (eV)
Ei3 (eV)
Li
H He Li Be B C N O F Ne Na Mg Al Si P S Cl Ar K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As
Z

# Règles de Slater

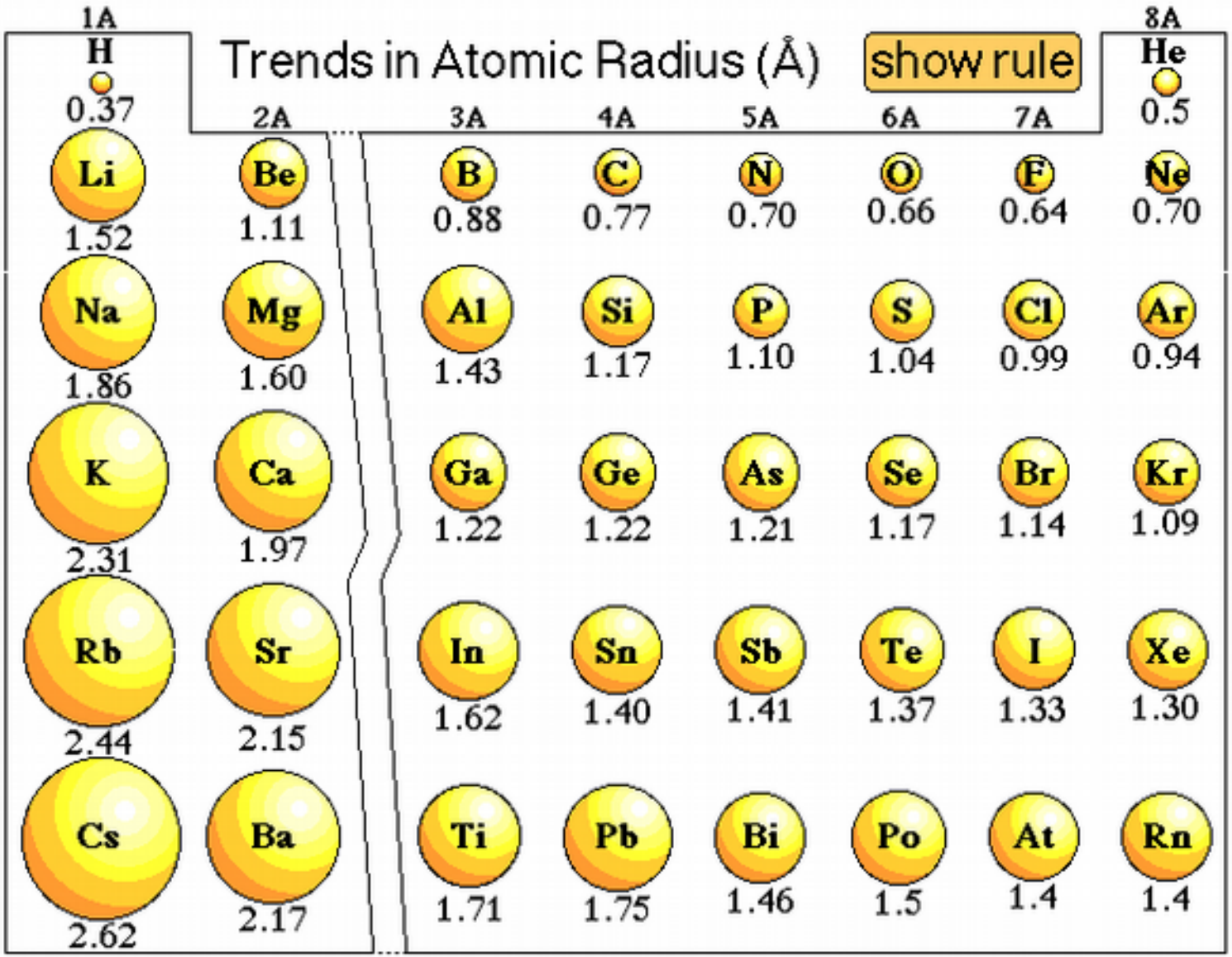
Tableau Calcul

| Electron d'origine | n-2, n-3... | n-1 | n | n+1, n+2... |
|---|---|---|---|---|
| | | | s,p // d // f | |
| **s,p** | 1 | 0.85 | 0.35 // 0 //0 | 0 |
| **d** | 1 | 1 | 1 // 0.35 // 0 | 0 |
| **f** | 1 | 1 | 1 // 1 // 0.35 | 0 |

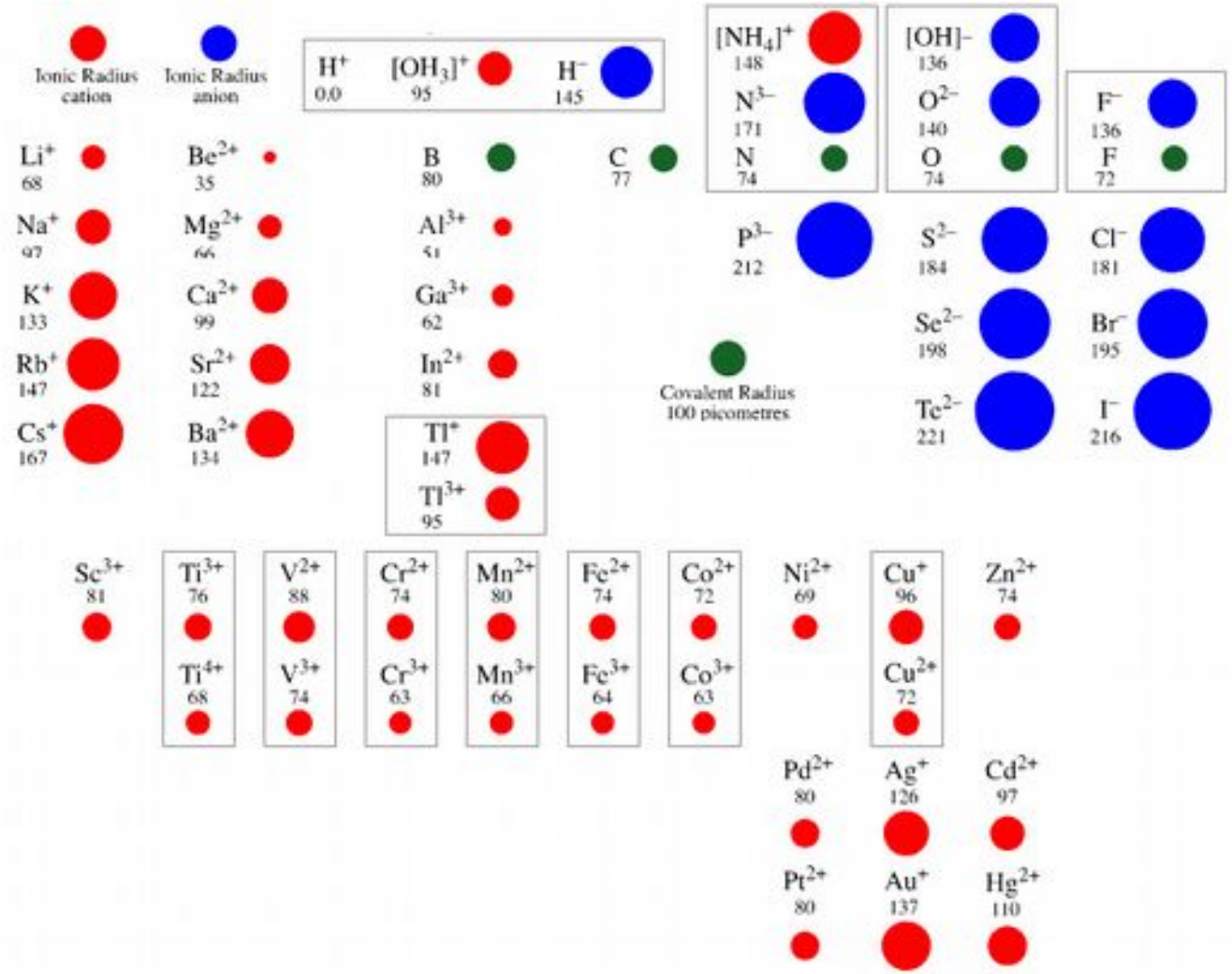
$E = - E° \, Z^{*2}/n^{*2}$ avec $E° = 13.59$eV
$n^* = n$ pour $n = 2$ ou $3$ ; $n^* = 3{,}6$ pour $n=4$ et $n^* = 4$ pour $n = 5$.
$r = 21.5 \, ( n^{*2}/Z^*) + 14.8 \, n^* + 22.5$ pm

Programme SLATER

# Rayon atomique



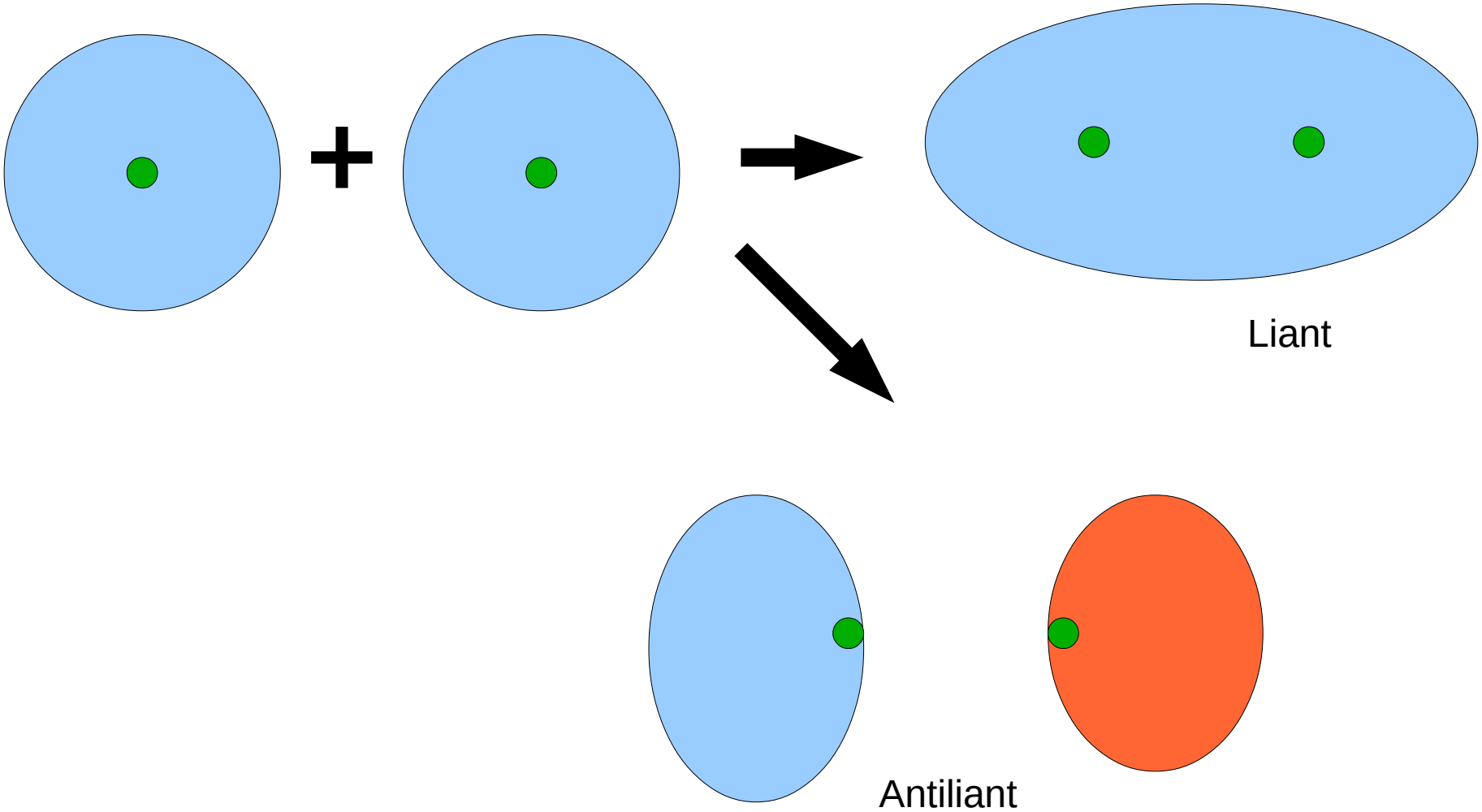
# Rayons ioniques



# Liaisons entre atomes: rappels

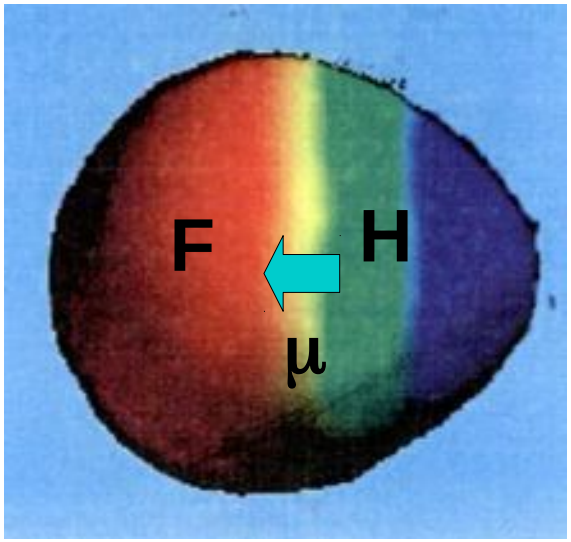
- Indice de liaison
- Paramagnétisme, diamagnétisme
- Force de la liaison
- Énergie de liaison
- moment dipolaire
- Modèles de Lewis, LCAO

# Rappel: LCAO



# Définition électronégativité

- Dissymétrie du nuage électronique dans la liaison A-B (HF par exemple)
- Polarisation de la liaison
- Moment dipolaire
- Intensité du moment dipolaire dépend de la différence d'électronégativité



# Moment dipolaire

- Vecteur, comme une boussole, s'applique à une liaison comme à une molécule.
- Dans le modèle de Lewis, les moments dipolaires de chaque liaison s'additionnent pour donner le moment dipolaire de la molécule
- Caractère ionique partiel, donne la quantité d'intensité de liaison apporté par l'attraction résultant de la dissymétrie des charges

# Échelles d'électronégativité

$$\mu = \chi_A - \chi_B$$

- Définition atomique pure:
  - Mulliken ½ (Ea + Ei), force sur e-
- Définition atomique mâtinée de molécule
  - Allred-Rochow $Z^*/r^2$, r est le rayon covalent soit ½ de la longueur de liaison A-A, force sur e-
- Définition moléculaire
  - Pauling , part ionique dans l'énergie de liaison.

$$\sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} E_{BB}}}$$

# Allred-Rochow

$$\chi = 3590\ Z^*/r^2 + 0.744$$

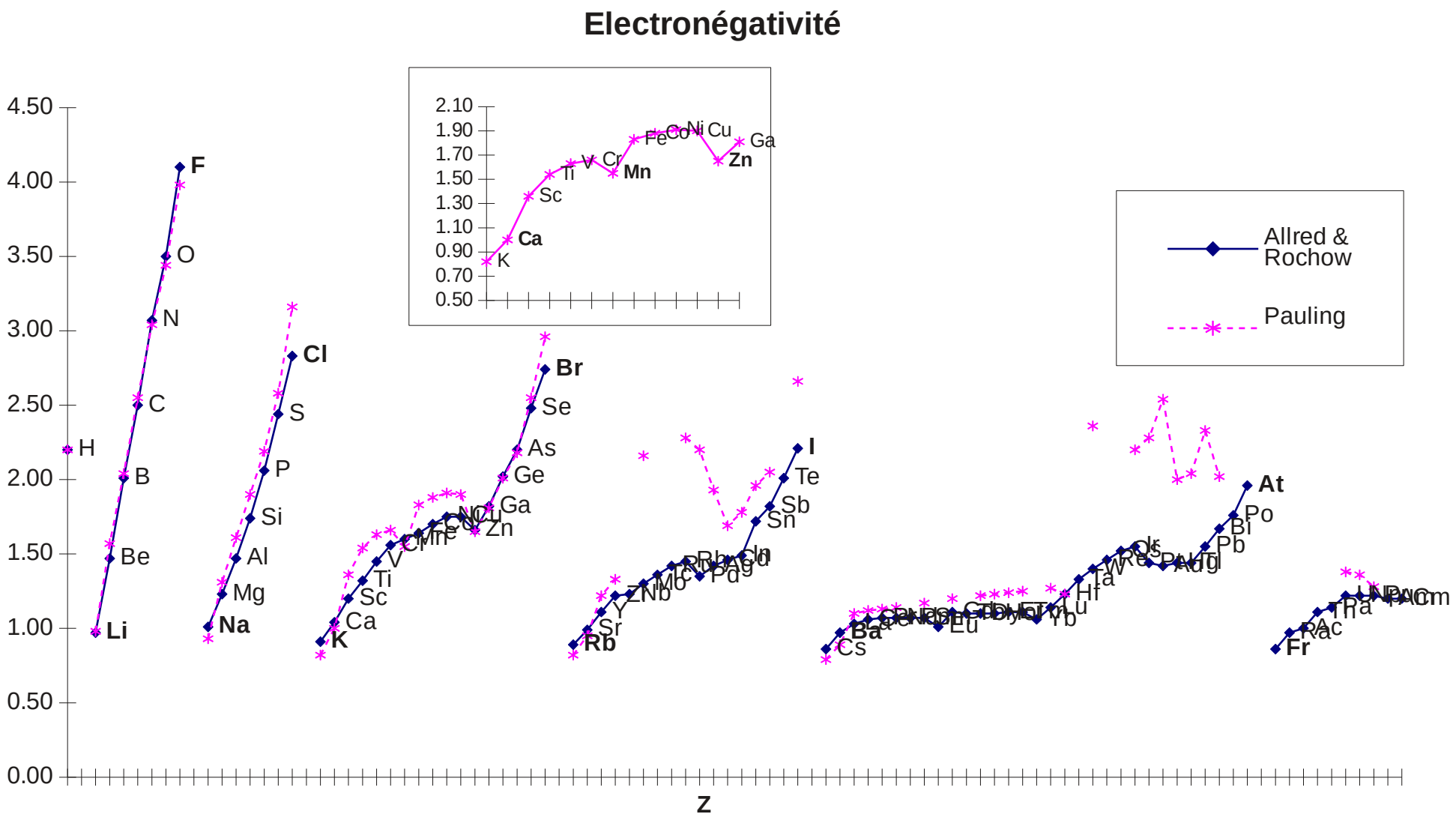
# Pauling

$$\chi_A - \chi_B = 0{,}102\ \sqrt{\Delta}$$

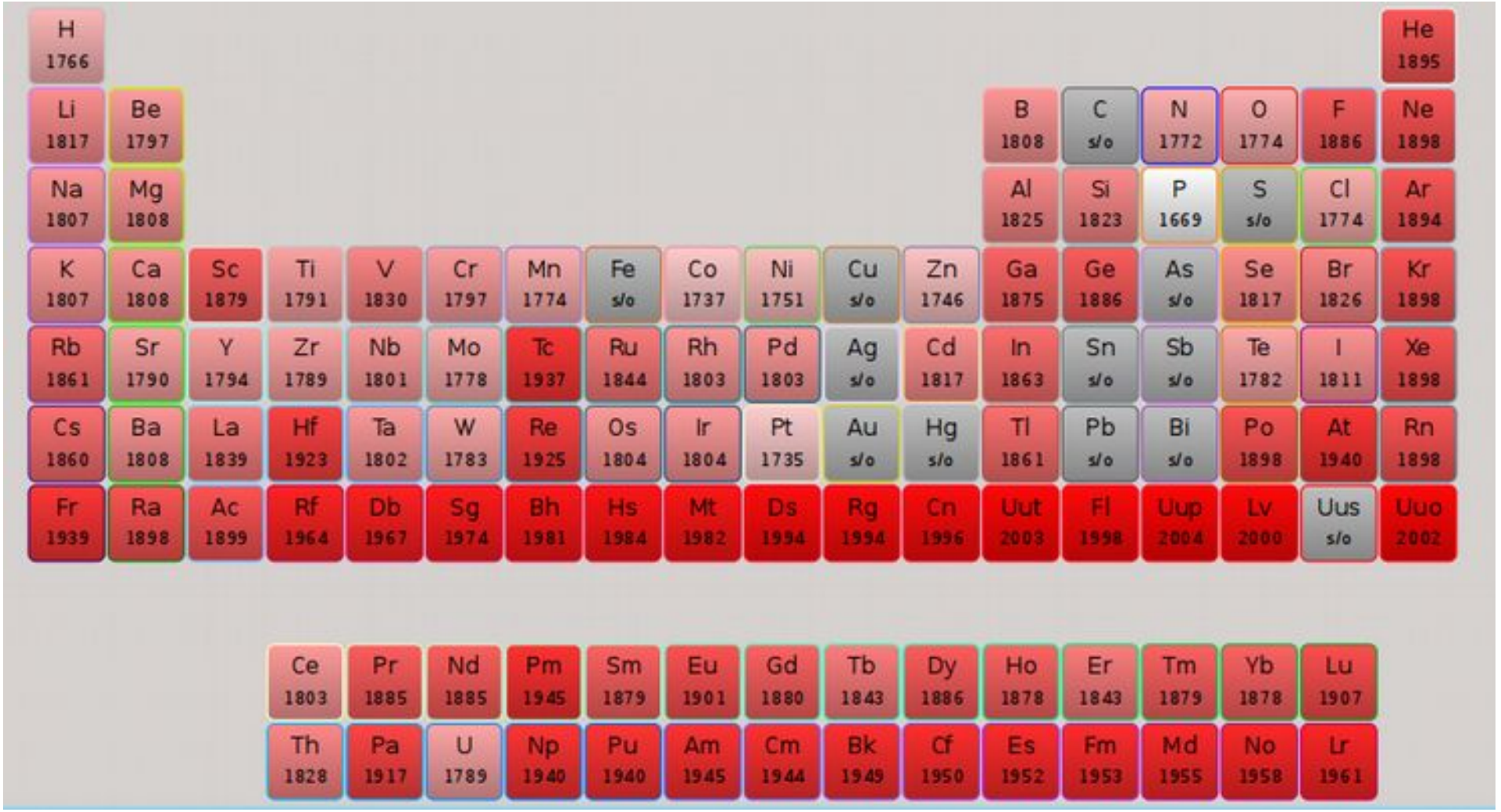
$$\chi_H = 2.22$$

$$\Delta = E_{A\text{-}B} - \sqrt{E_{AA} E_{BB}}$$

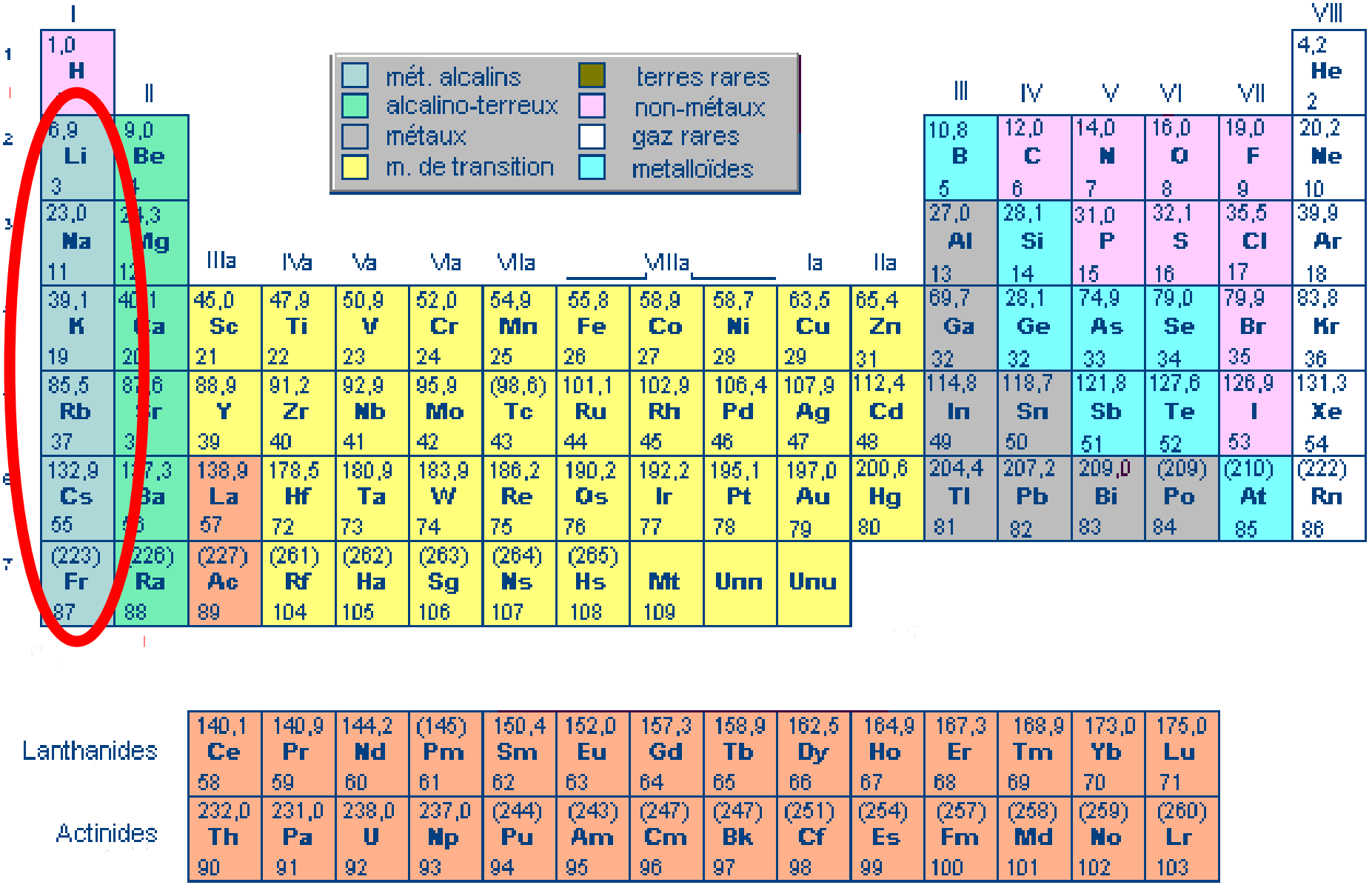
# Electronégativité



# Isoler les éléments: date de découverte



# Les alcalins




| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Lanthanides | 140,1 Ce 58 | 140,9 Pr 59 | 144,2 Nd 60 | (145) Pm 61 | 150,4 Sm 62 | 152,0 Eu 63 | 157,3 Gd 64 | 158,9 Tb 65 | 162,5 Dy 66 | 164,9 Ho 67 | 167,3 Er 68 | 168,9 Tm 69 | 173,0 Yb 70 | 175,0 Lu 71 |
| Actinides | 232,0 Th 90 | 231,0 Pa 91 | 238,0 U 92 | 237,0 Np 93 | (244) Pu 94 | (243) Am 95 | (247) Cm 96 | (247) Bk 97 | (251) Cf 98 | (254) Es 99 | (257) Fm 100 | (258) Md 101 | (259) No 102 | (260) Lr 103 |

# Abondance

- Na 2.6% (halite NaCl)  K 2.4% (carnallite $KCl.MgCl_2.6H_2O$)
- Li, Rb et Cs très peu dans les silicates
- Fr: pas d'isotope stable, 22 mois pour $^{223}Fr$

# Utilisation

- Na-Pb plomb tétralkyl
- NaOH, NaCO3, Na2SO4, Na4SiO4
- $K_2SO_4$ (engrais)
- Li pour alkyl lithium, $Li^+$ soigne la schizophrénie.
- Li dans les batteries d'accumulateur, les piles.

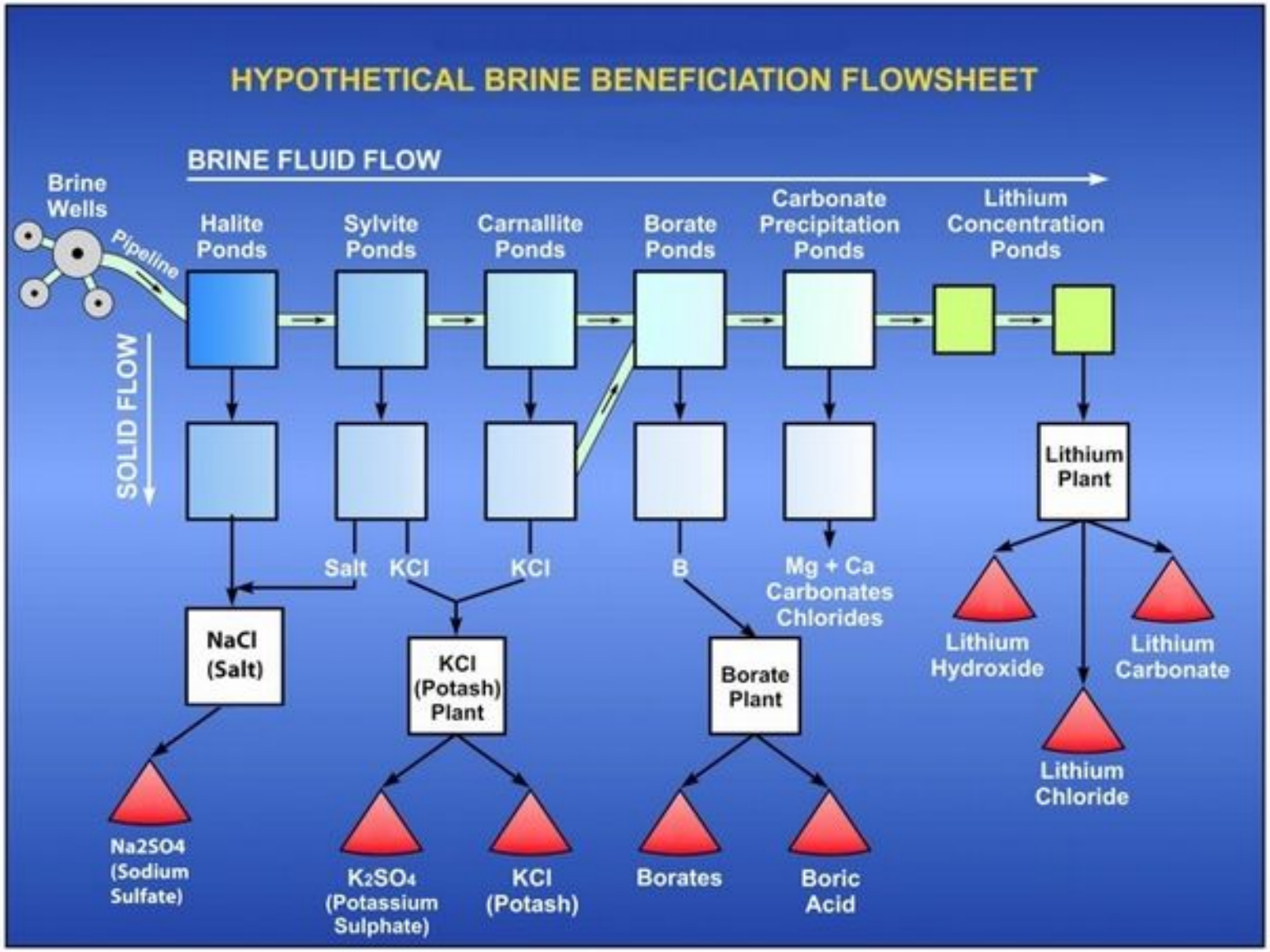
# Forme courante

- $M^+$, parfois covalent surtout pour Li
- Li+ voisin de $Mg^{2+}$ par son champ de force Z*/R
- K+ ressemble à $NH_4^+$
- $Rb^+$ ressemble à $Tl^+$ et un peu $Ag^+$

# Préparation

- Na et Li par électrolyse de sels fondus (eutectique $CaCl_2$+NaCl)
- K, Rb et Cs par réaction des chlorures avec Na en phase gaz à contre courant, puis distillation.
- NaCl, le plus stable des chlorures

# Le lithium




NaCl
KCl
KMgCl3·6(H2O)

Plateau du Puna

Extraction par échange d'ions

tp://sufiy.blogspot.fr/2010/03/lithium-
ocs-by-rick-mills-tnrv-czxv.html

US Dept of State Geographer
Image Landsat
© 2014 Inav/Geosistemas SRL
Data SIO, NOAA, U.S. Navy, NGA, GEBCO
Google earth

# Solide ionique

- CsCl, coordinance 8
- NaCl, coordinance 6
- Formation des solides ioniques: adaptation de la taille des anions et des cations
- MOH, bases fortes sauf LiOH (covalence)
- Ions et cristaux incolores
- Défauts F (trou+électron)

# Réactivité

- $2\ Li + ½\ O_2 \rightarrow Li_2O$
- $2\ Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$
- $K, Rb, Cs \rightarrow MO_2$
- effet de taille, les gros cations sont stabilisés par les gros anions
- $Li + 3/2\ N_2 \rightarrow LiN_3$ (azoture de lithium)

# Solubilité

- Sels de Na solubles, sauf $NaZn(UO_2)_3(CH_3CO_2)_9,6H_2O$ (uranyl acétate de sodium)
- $K^+$, $Rb^+$, $Cs^+$, perchlorates ($ClO_4^-$) insolubles
- Dissolution dans $NH_3$ liquide
  - $Na \rightarrow Na^+ + e^-$ (solution bleue)

# Solvatation

- $Li^+$ tétraédrique
- $Rb^+$ et $Cs^+$ octaédrique
- $Na^+$ et $K^+$ les deux
- Plusieurs sphères d'hydratation, augmentation du nombre de molécules d'eau quand la taille de l'ion diminue.

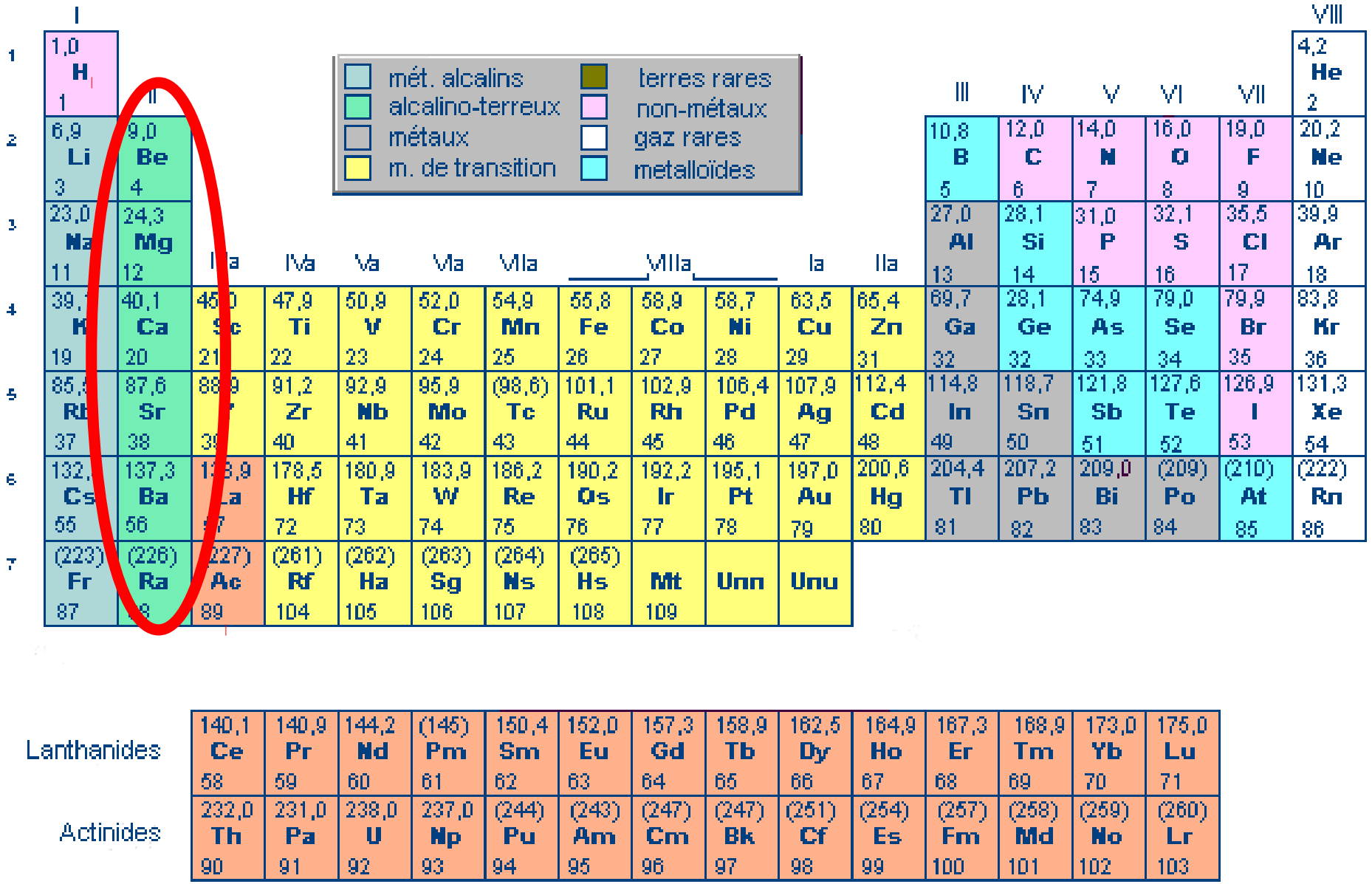
# Hydratation

| | $Li^+$ | $Na^+$ | $K^+$ | $Rb^+$ | $Cs^+$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Ri (pm) | 60 | 66 | 133 | 148 | 169 |
| R Hydr (pm) | 340 | 276 | 232 | 228 | 228 |
| nH2O | 25.3 | 16.6 | 10.5 | 10 | 9.9 |
| Mobilité (S.cm²/mol) | 33.5 | 43.5 | 64.6 | 67.5 | 68 |
| DH°hydr (kJ/mol) | 519 | 406 | 322 | 293 | 264 |

# Organo-métalliques

- Li-C covalent, voir Be-C et Mg-C
- Na-C ionique

# Les alcalino-terreux



# Quelques utilisations

- Ca très abondant dans des concentrations de carbonates biogéniques et de gypse (évaporites)
- Le calcium dans le bâtiment
  - Oxyde de calcium CaO dans le ciment et le béton
  - Contruction en pierre calcaire ($CaCO_3$)
  - Le plâtre de Paris $CaSO_4$, 0.5 $H_2O$ forme du gypse ($CaSO_4$, 2 $H_2O$) avec de l'eau.
- Éclat rouge en pyrotechnie (Sr)

# Les halogènes

| | I | II | IIIa | IVa | Va | VIa | VIIa | VIIIa | | | Ia | IIa | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,0 H 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | 4,2 He 2 |
| 2 | 6,9 Li 3 | 9,0 Be 4 | | | | | | | | | | | 10,8 B 5 | 12,0 C 6 | 14,0 N 7 | 16,0 O 8 | 19,0 F 9 | 20,2 Ne 10 |
| 3 | 23,0 Na 11 | 24,3 Mg 12 | | | | | | | | | | | 27,0 Al 13 | 28,1 Si 14 | 31,0 P 15 | 32,1 S 16 | 35,5 Cl 17 | 39,9 Ar 18 |
| 4 | 39,1 K 19 | 40,1 Ca 20 | 45,0 Sc 21 | 47,9 Ti 22 | 50,9 V 23 | 52,0 Cr 24 | 54,9 Mn 25 | 55,8 Fe 26 | 58,9 Co 27 | 58,7 Ni 28 | 63,5 Cu 29 | 65,4 Zn 31 | 69,7 Ga 32 | 28,1 Ge 32 | 74,9 As 33 | 79,[illegible] Se 34 | 79,9 Br 35 | 83,8 Kr 36 |
| 5 | 85,5 Rb 37 | 87,6 Sr 38 | 88,9 Y 39 | 91,2 Zr 40 | 92,9 Nb 41 | 95,9 Mo 42 | (98,6) Tc 43 | 101,1 Ru 44 | 102,9 Rh 45 | 106,4 Pd 46 | 107,9 Ag 47 | 112,4 Cd 48 | 114,8 In 49 | 118,7 Sn 50 | 121,8 Sb 51 | 127,6 Te 52 | 126,9 I 53 | 131,3 Xe 54 |
| 6 | 132,9 Cs 55 | 137,3 Ba 56 | 138,9 La 57 | 178,5 Hf 72 | 180,9 Ta 73 | 183,9 W 74 | 186,2 Re 75 | 190,2 Os 76 | 192,2 Ir 77 | 195,1 Pt 78 | 197,0 Au 79 | 200,6 Hg 80 | 204,4 Tl 81 | 207,2 Pb 82 | 209,0 Bi 83 | (209) Po 84 | (210) At 85 | (222) Rn 86 |
| 7 | (223) Fr 87 | (226) Ra 88 | (227) Ac 89 | (261) Rf 104 | (262) Ha 105 | (263) Sg 106 | (264) Ns 107 | (265) Hs 108 | Mt 109 | Unn | Unu | | | | | | | |

- mét. alcalins
- alcalino-terreux
- métaux
- m. de transition
- terres rares
- non-métaux
- gaz rares
- metalloïdes

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Lanthanides | 140,1 Ce 58 | 140,9 Pr 59 | 144,2 Nd 60 | (145) Pm 61 | 150,4 Sm 62 | 152,0 Eu 63 | 157,3 Gd 64 | 158,9 Tb 65 | 162,5 Dy 66 | 164,9 Ho 67 | 167,3 Er 68 | 168,9 Tm 69 | 173,0 Yb 70 | 175,0 Lu 71 |
| Actinides | 232,0 Th 90 | 231,0 Pa 91 | 238,0 U 92 | 237,0 Np 93 | (244) Pu 94 | (243) Am 95 | (247) Cm 96 | (247) Bk 97 | (251) Cf 98 | (254) Es 99 | (257) Fm 100 | (258) Md 101 | (259) No 102 | (260) Lr 103 |

# Propriétés

- Forment $X^-$ et de bonnes liaisons ioniques avec les alcalins.
- La taille des atomes et des anions augmente quand Z augmente.
- Les molécules $X_2$ sont oxydantes avec une force décroissante entre $F_2$ et $I_2$.
- $Cl_2$ utilisé comme antiseptique dans les eaux potables et les piscines, parfois remplacé par $I_2$.
- Utilisés en chimie organique: synthèse et polymères

Hauy

# Le solide cristallin

Johann Wolfgang von Goethe

Auguste Bravais: 1811-1863

Bragg
Röntgen
Thomson
1912

Laue

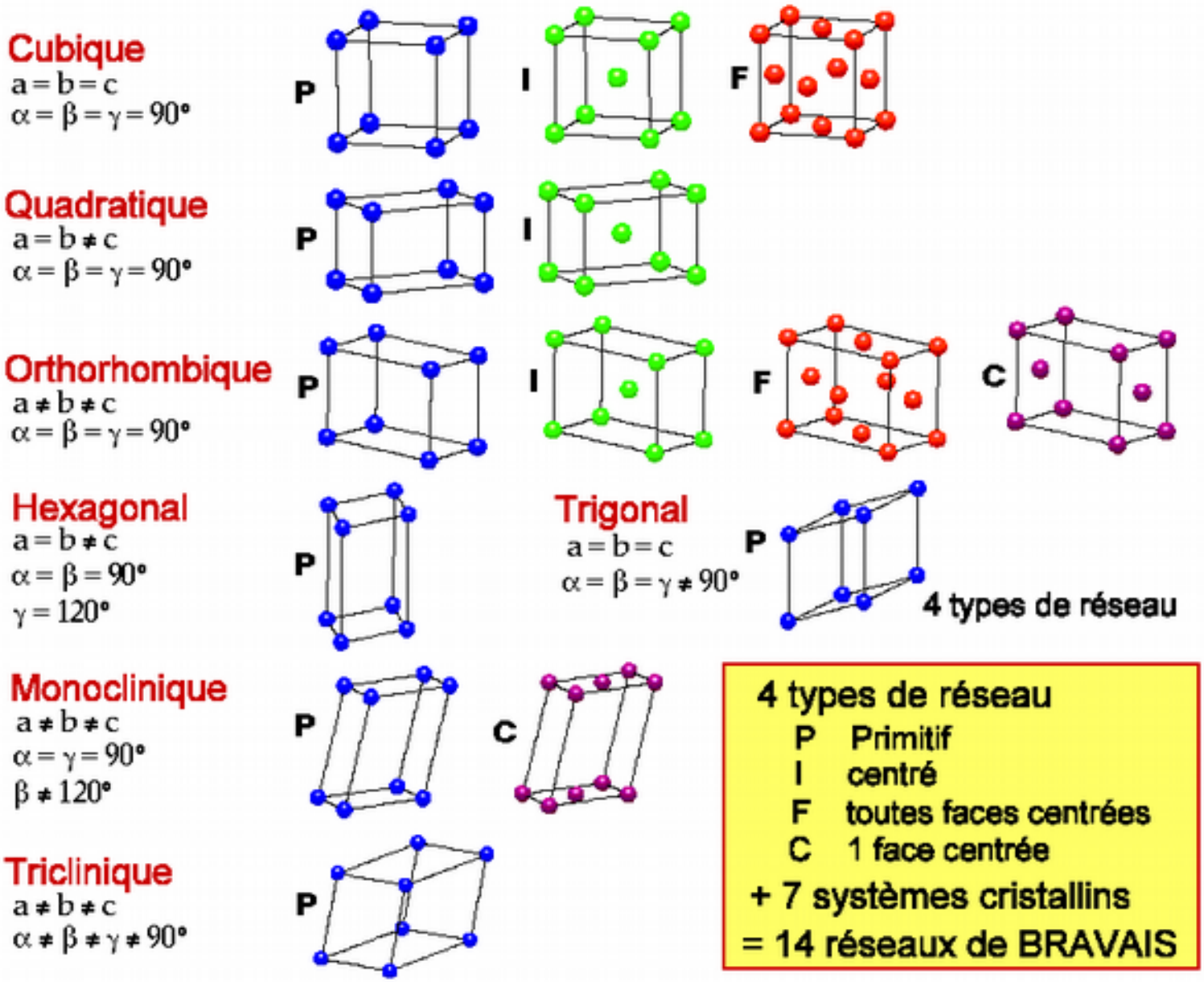
# A voir

- Définition d'un cristal
  - Les 14 réseaux de Bravais (1850)
- Cristal métallique
- Solide ionique cristallin
  - Multiplicité, coordinance
  - Compacité
- Energie réticulaire
  - Cycle de Born-Haber
  - Constante de Madelung
- Défauts cristallins

# Le cristal

- Maille
- Translation suivant x, y et z
- Paramètre de maille
  - a (cube a suivant x, a suivant y, a suivant z)
  - a et c (a suivant x et y, c suivant z)

# Réseaux de Bravais



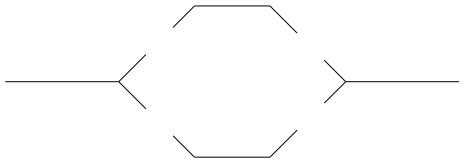

subaru.univ-lemans.fr

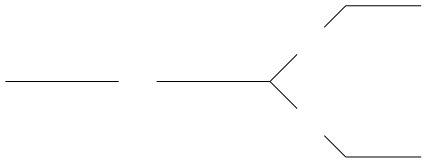
Biotite
K Feldspars
Plagioclase
Quartz
Granite
Mafic Silicates
Olivine
Pyroxene
Felsic Silicates
Feldspar
Quartz

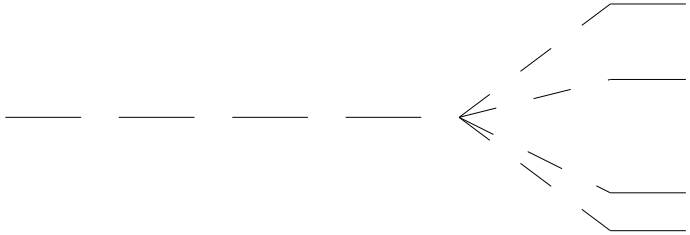
# Cristal métallique

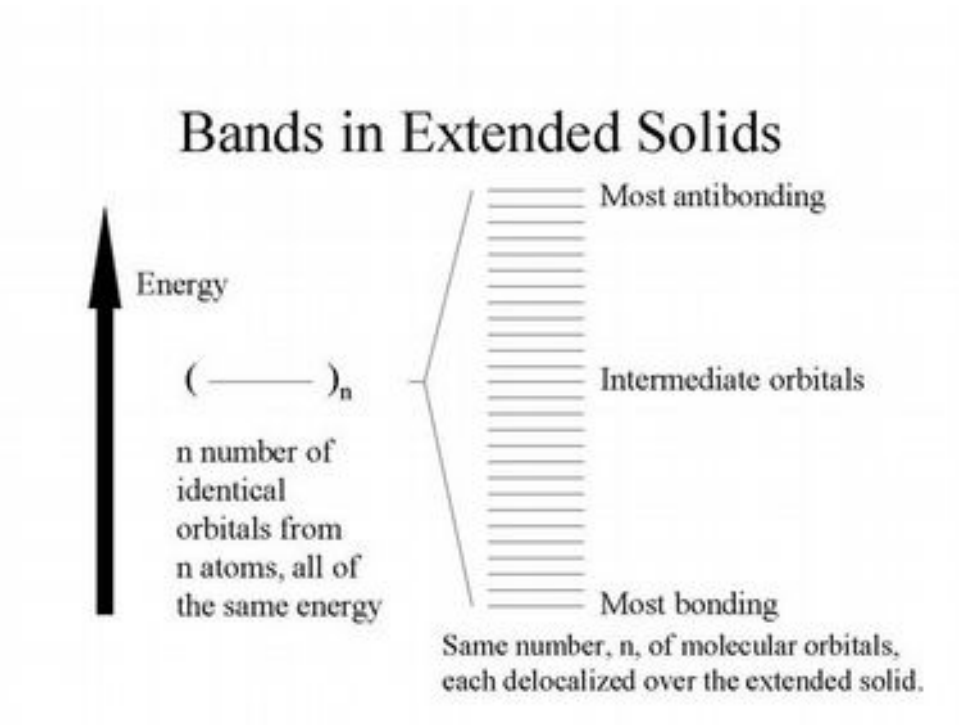
- Liaison métallique
- Empilements compact (cfc, hc) ou non (c, cc)
- Compacité

# Bandes

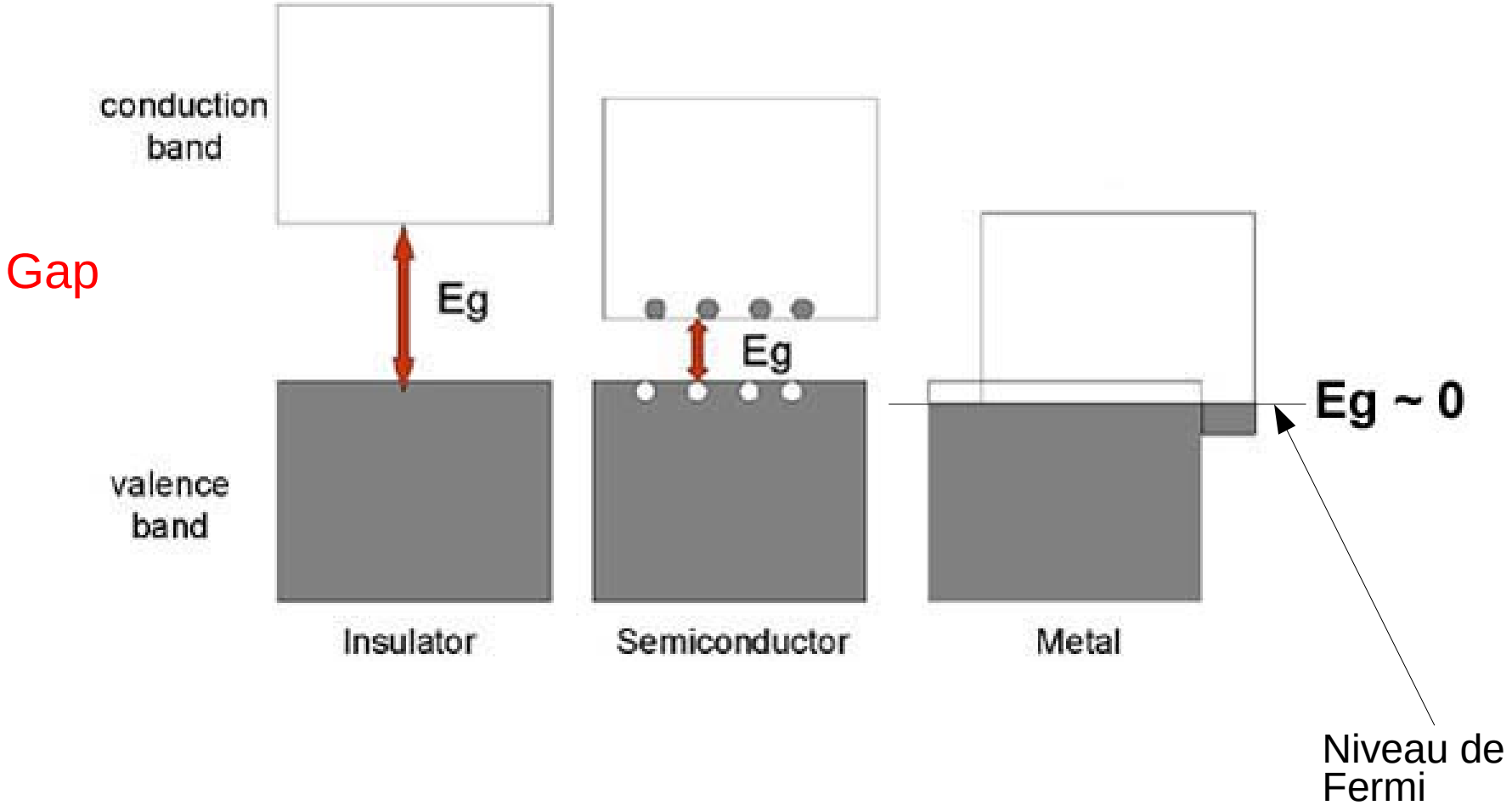




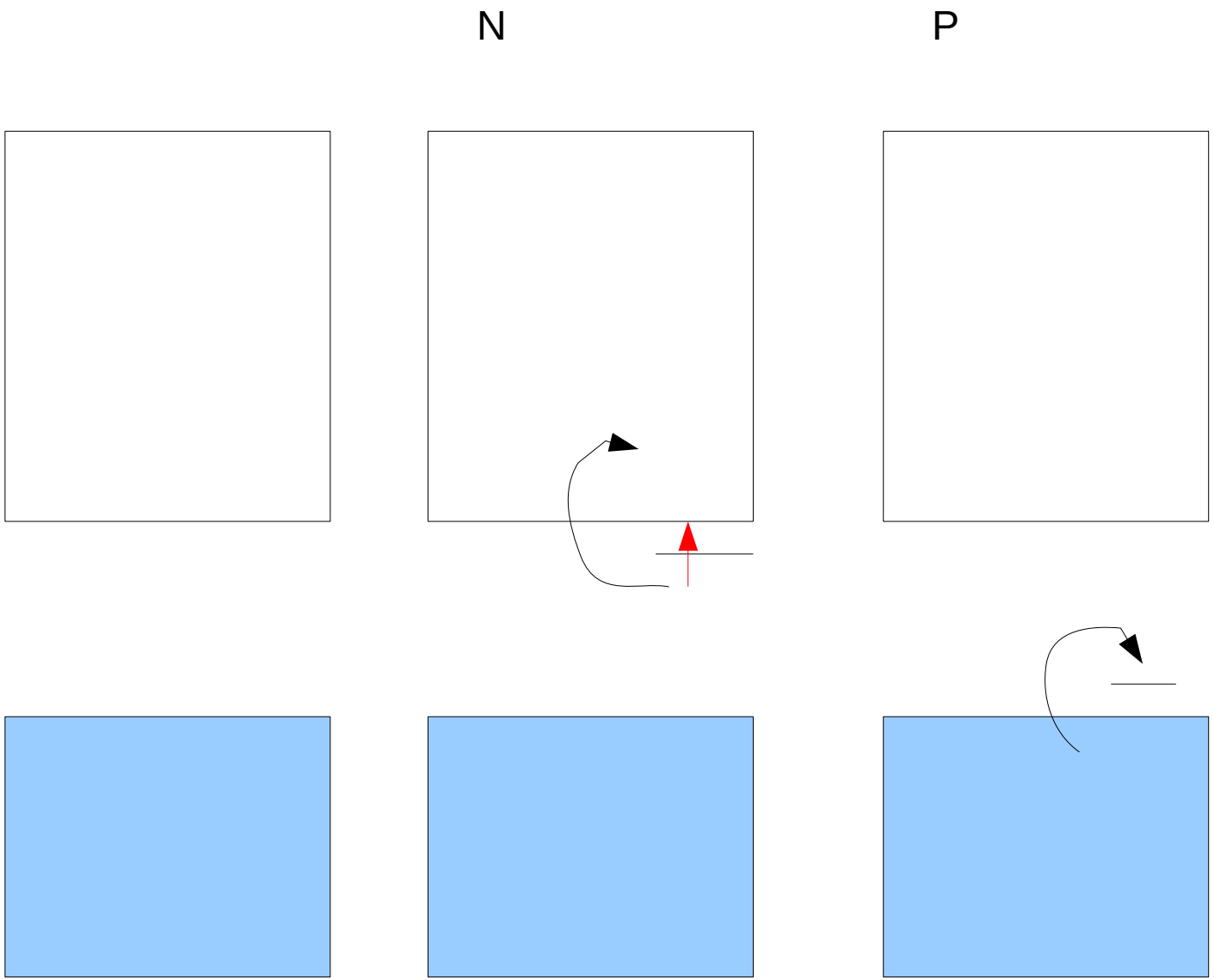



Bands in Extended Solids
Energy
( ——— )n
n number of identical orbitals from n atoms, all of the same energy
Most antibonding
Intermediate orbitals
Most bonding
Same number, n, of molecular orbitals, each delocalized over the extended solid.

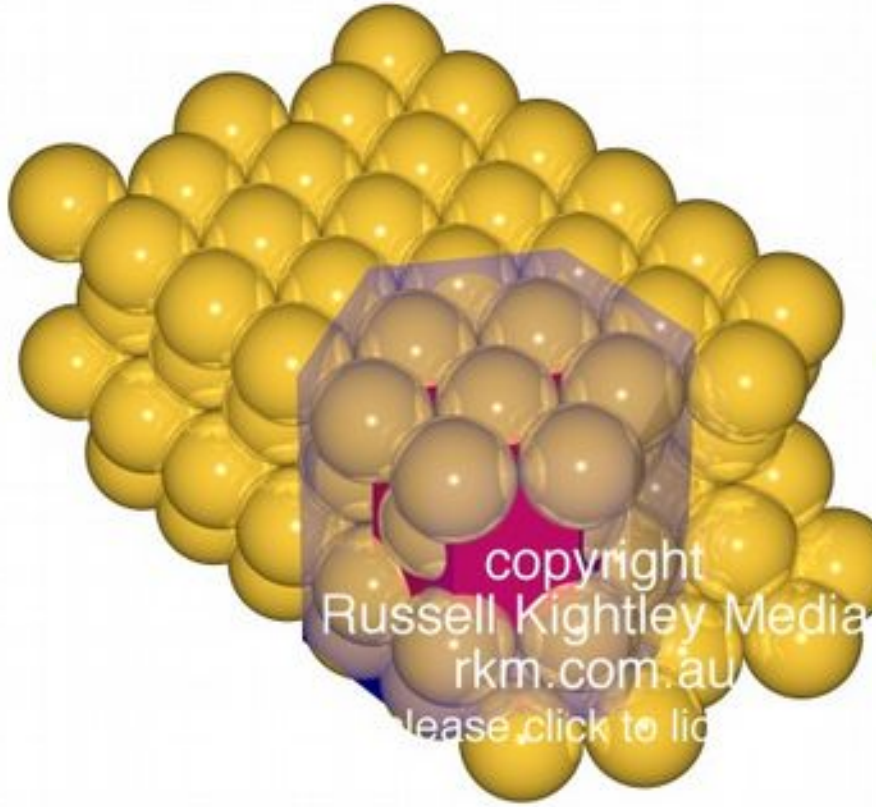
# Bande conduction



# Semiconducteur dopé

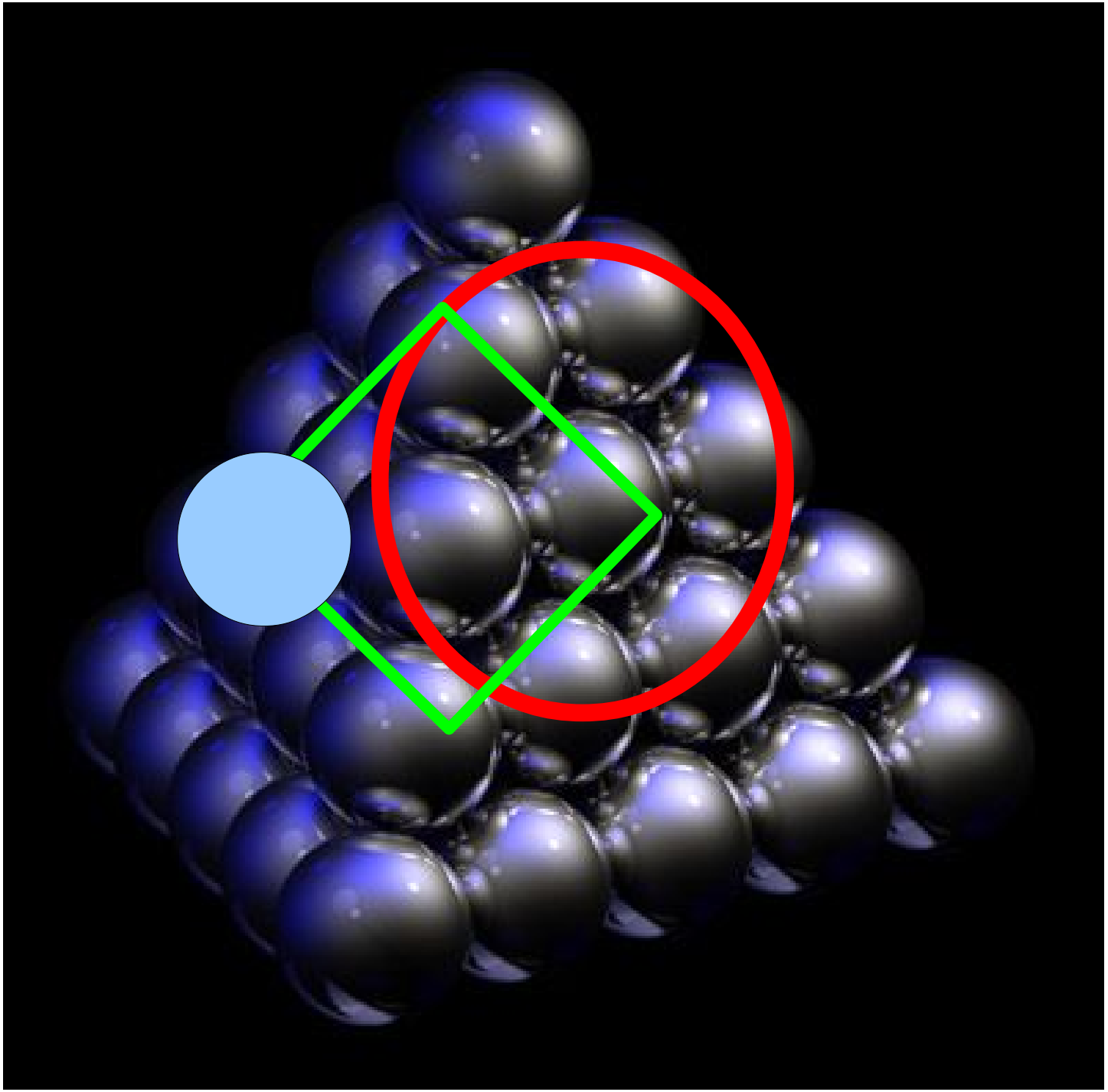


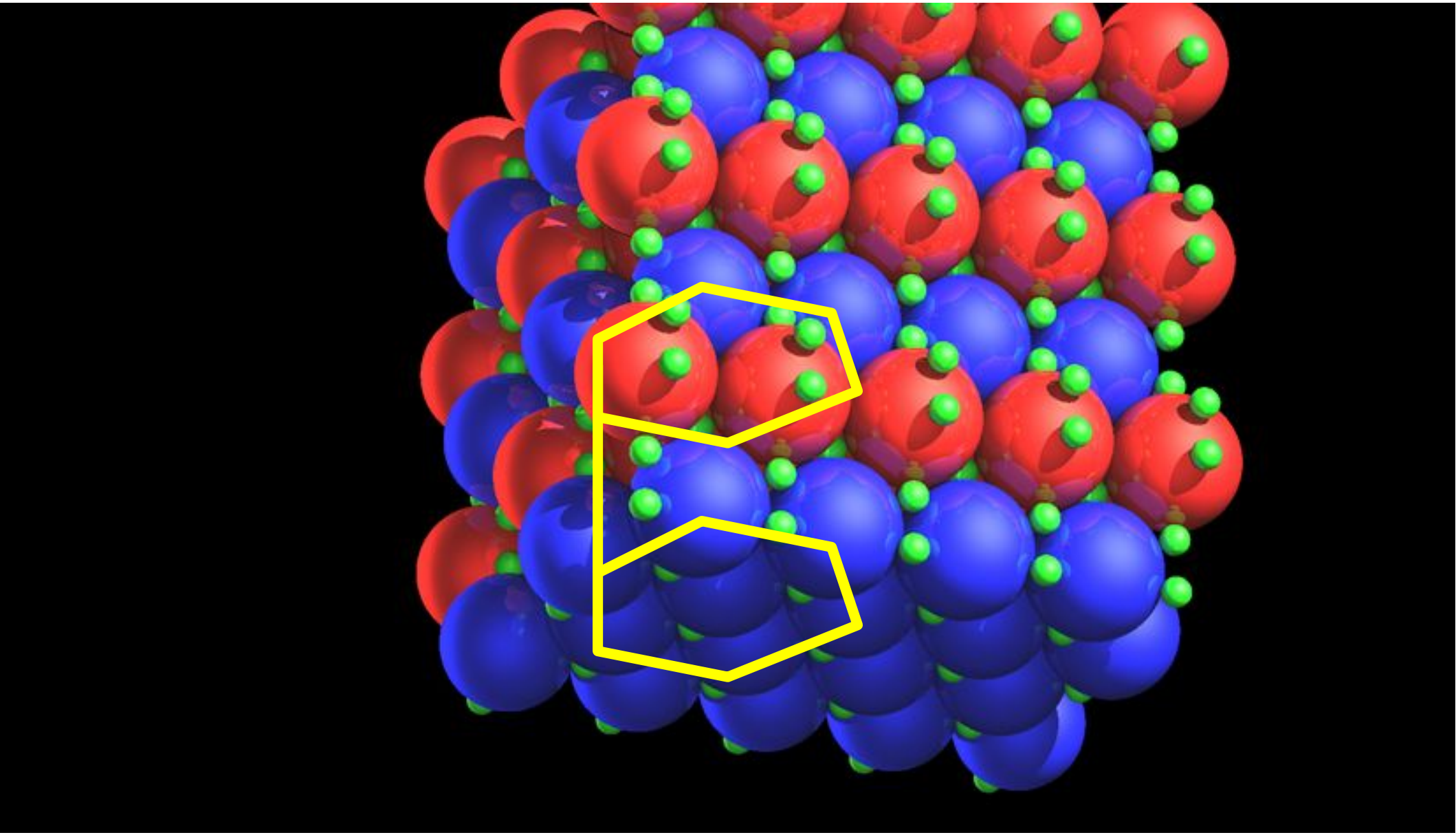
# Empilement compact

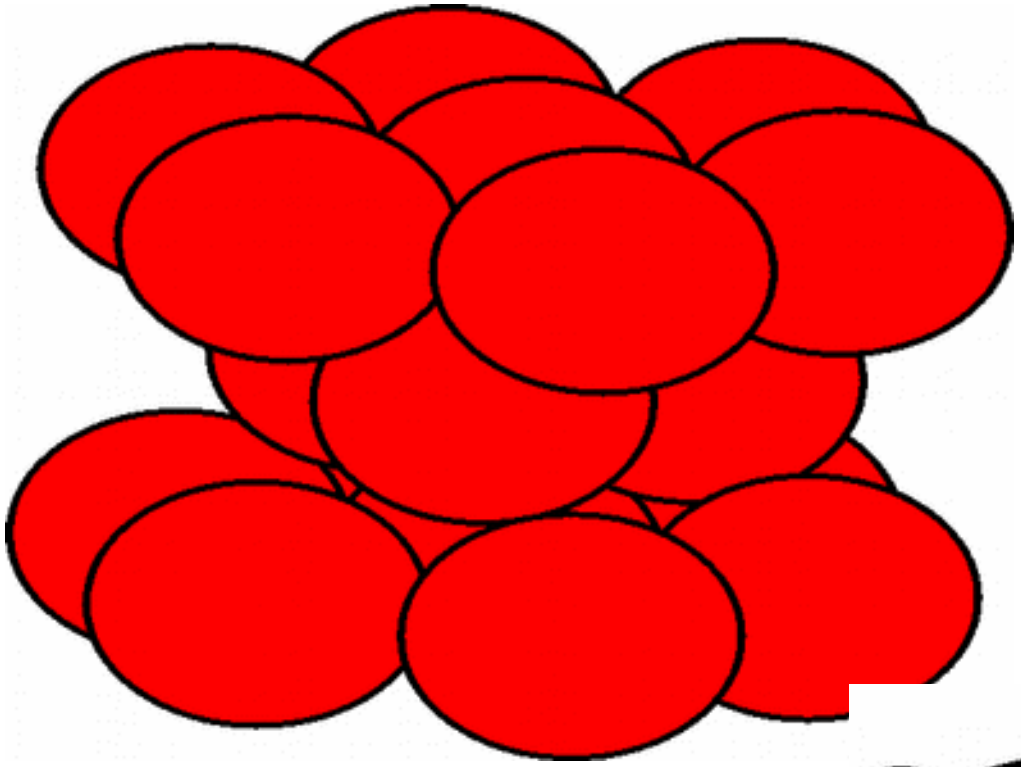


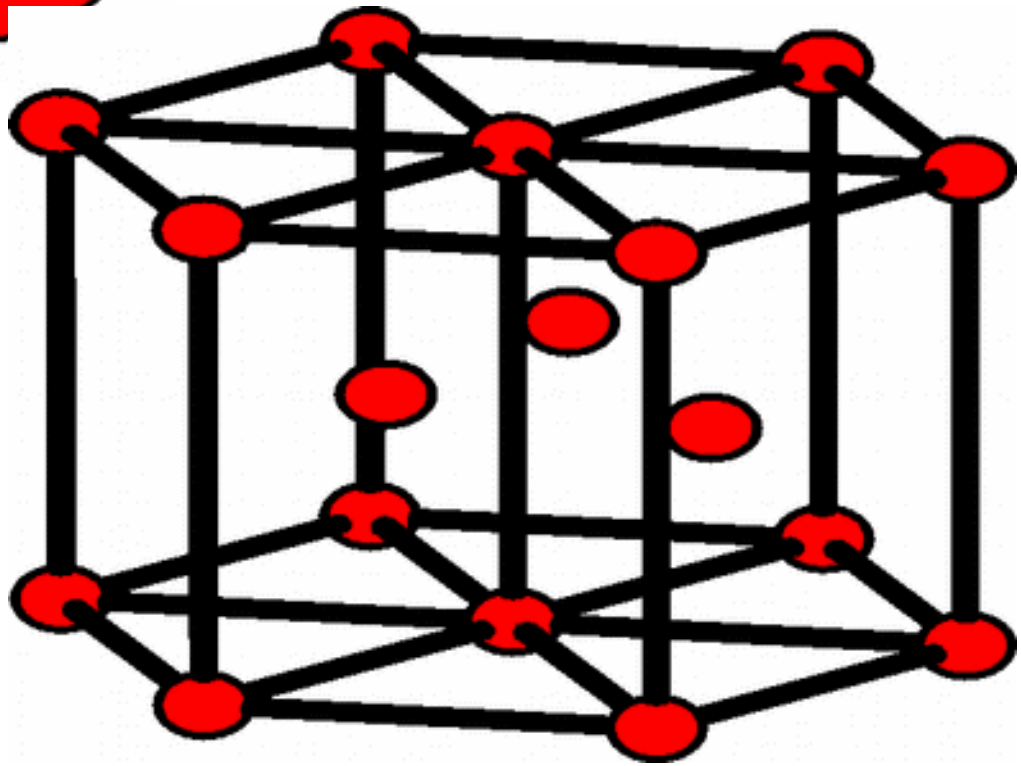

Mg: ABABABAB....

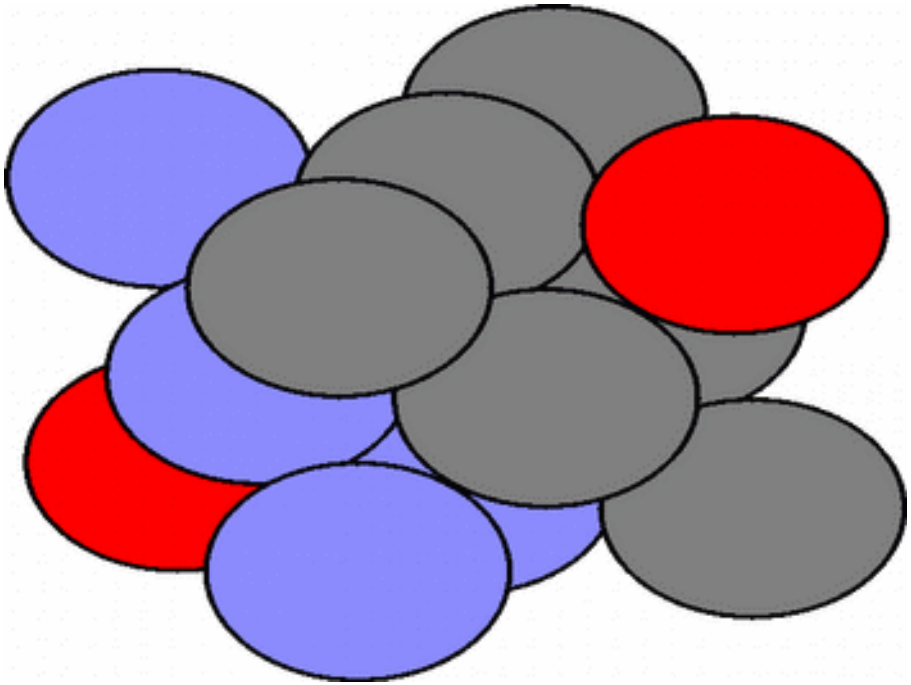
Au: ABCABCABC...

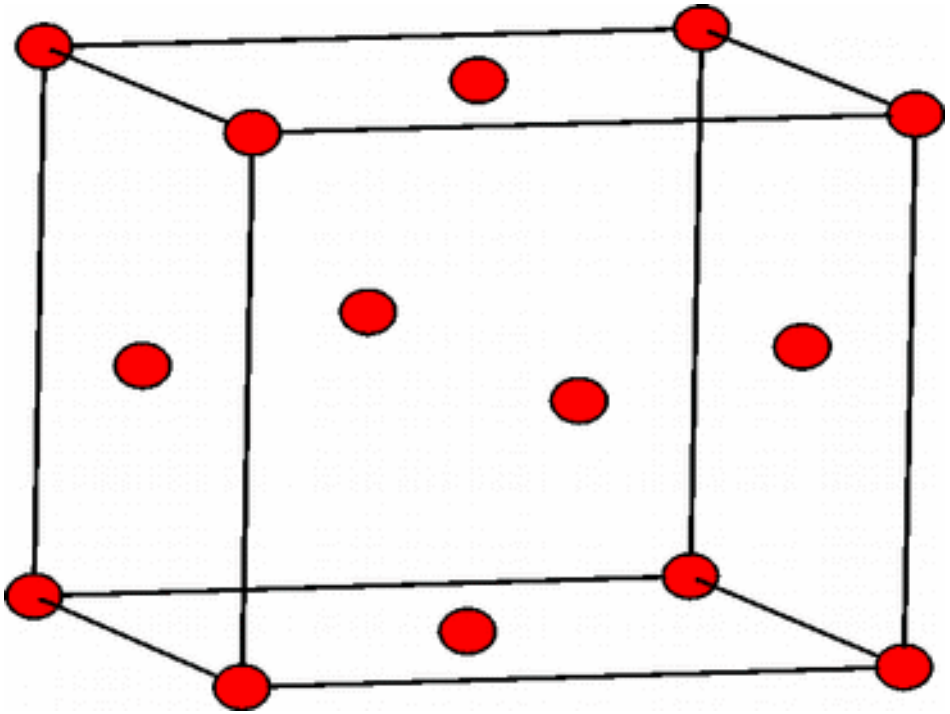




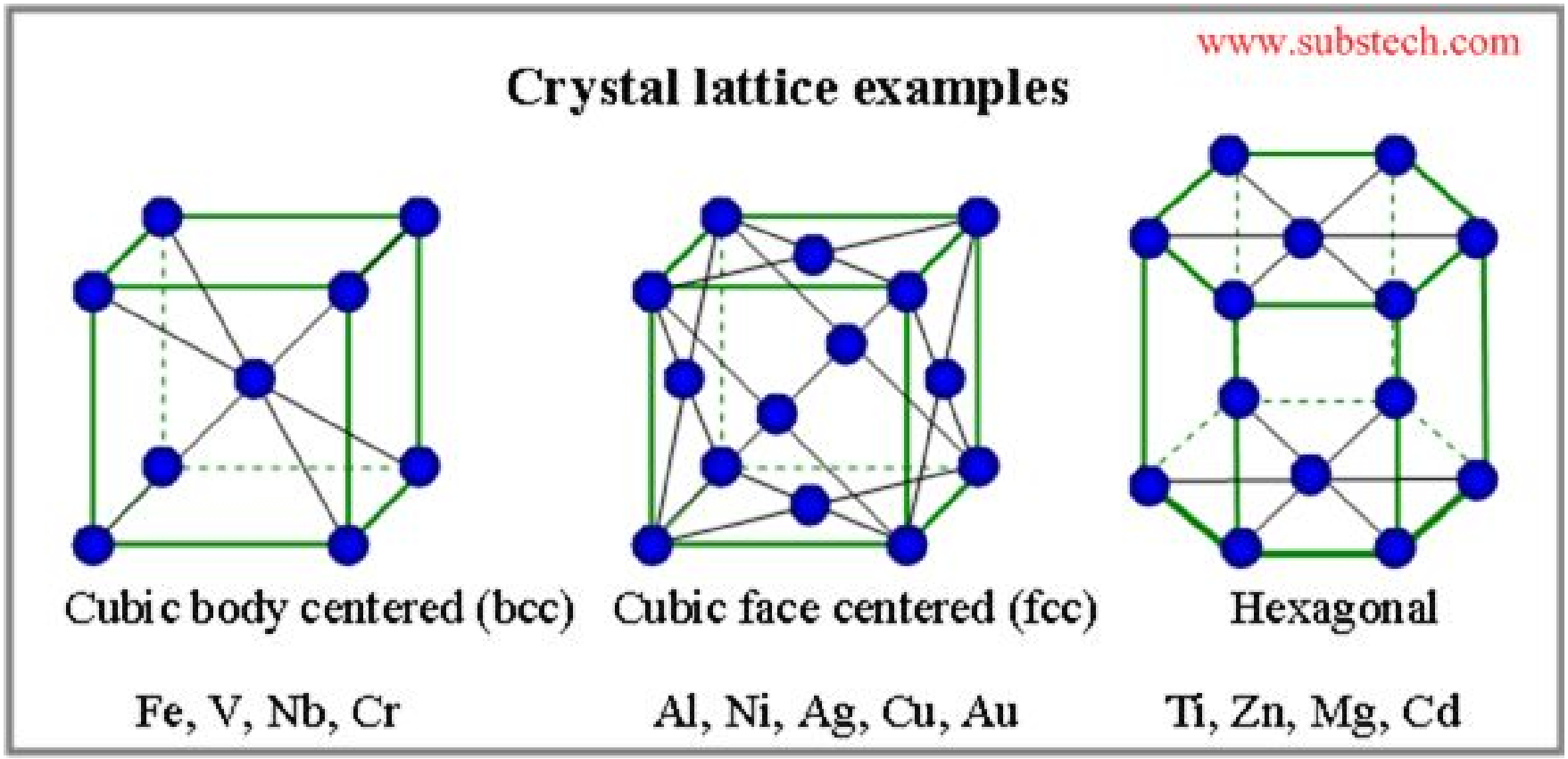








# Réseaux cristallins



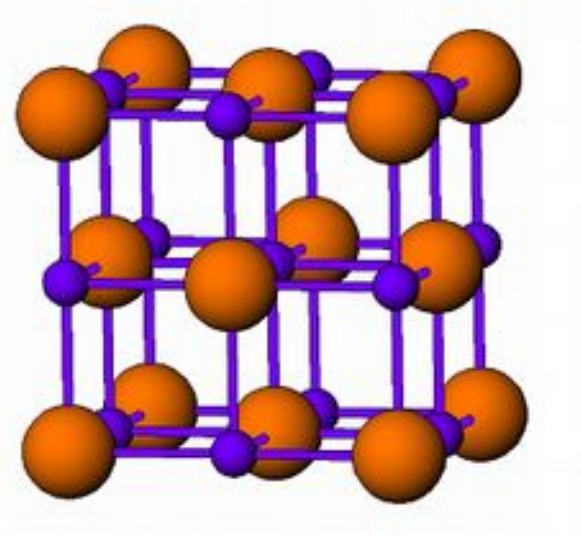
# Cristal ionique

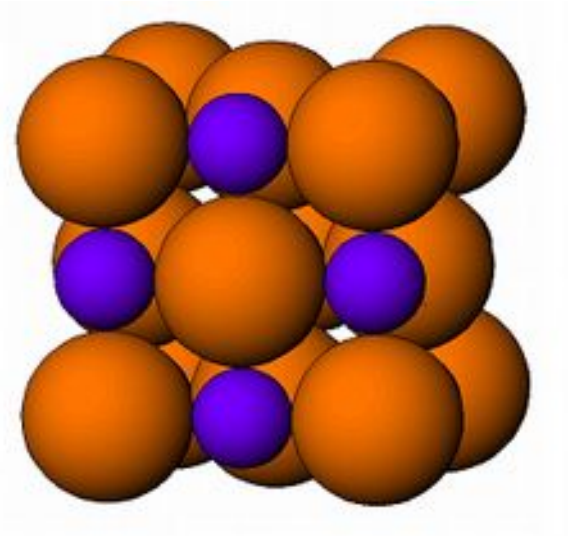
- Modèle des sphères dures.
  - Réseau de cations, d'anions.
  - Sites pour les contre-ions.
- Énergie Réticulaire
  - Cycle de Born-Haber
  - Constante de Madelung
- Défauts cristallins
  - Schottky (Absence anion ou cation)
  - Frenkel (Cation ou anion déplacé)
  - Centre F (électron piégé)

# Modèles de cristaux ioniques

- Cubique face centrée, cfc (fcc)
  - Halite (NaCl): cfc (fcc), sites o
  - Blende (sphalerite ZnS); cfc (fcc), ½ site t
  - Fluorite (CaF2): cfc, sites t
- Cubique simple, CsCl: c, sites c
- Hexagonal
  - Wurzite
  - Rutile

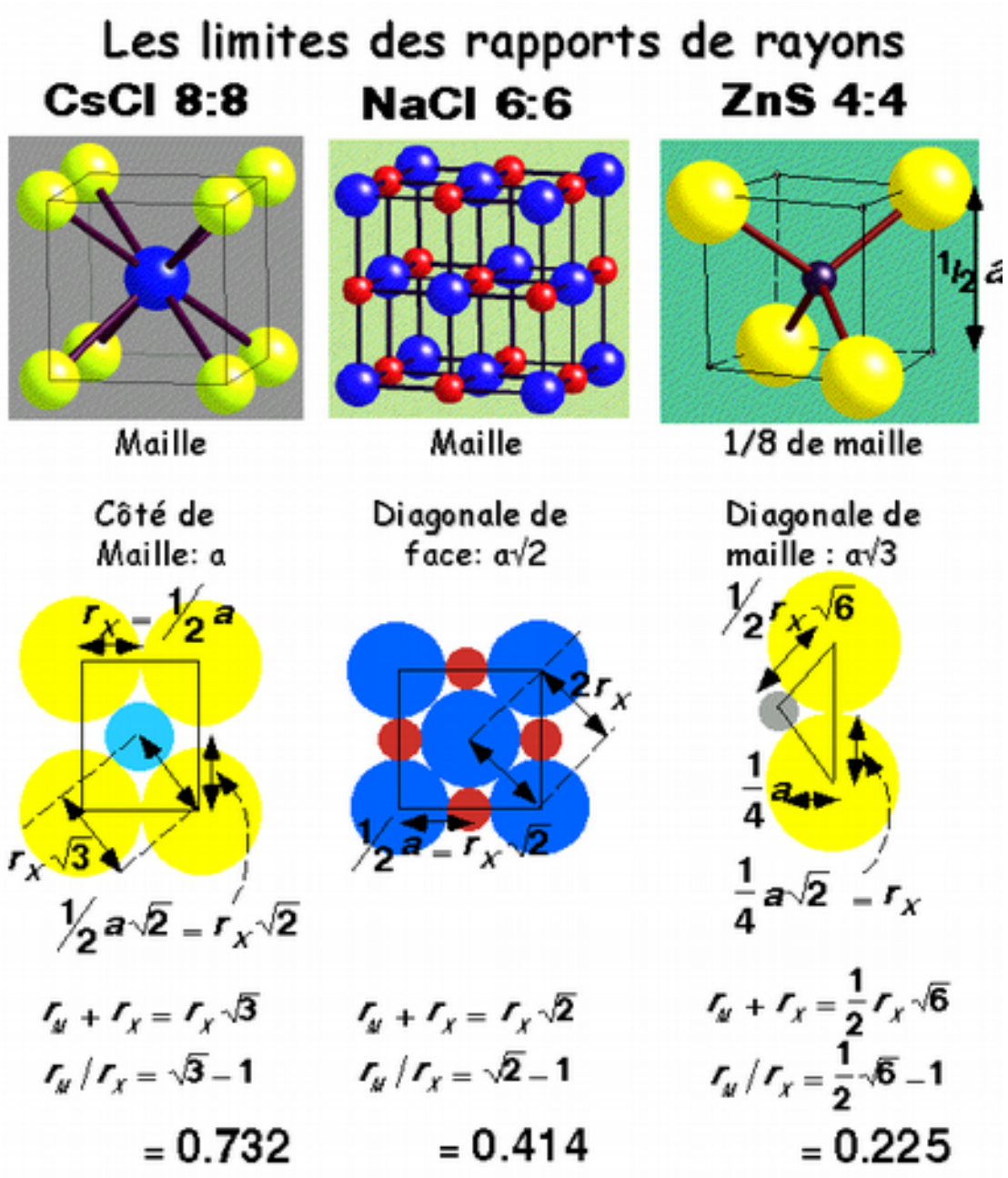
Halite: NaCl



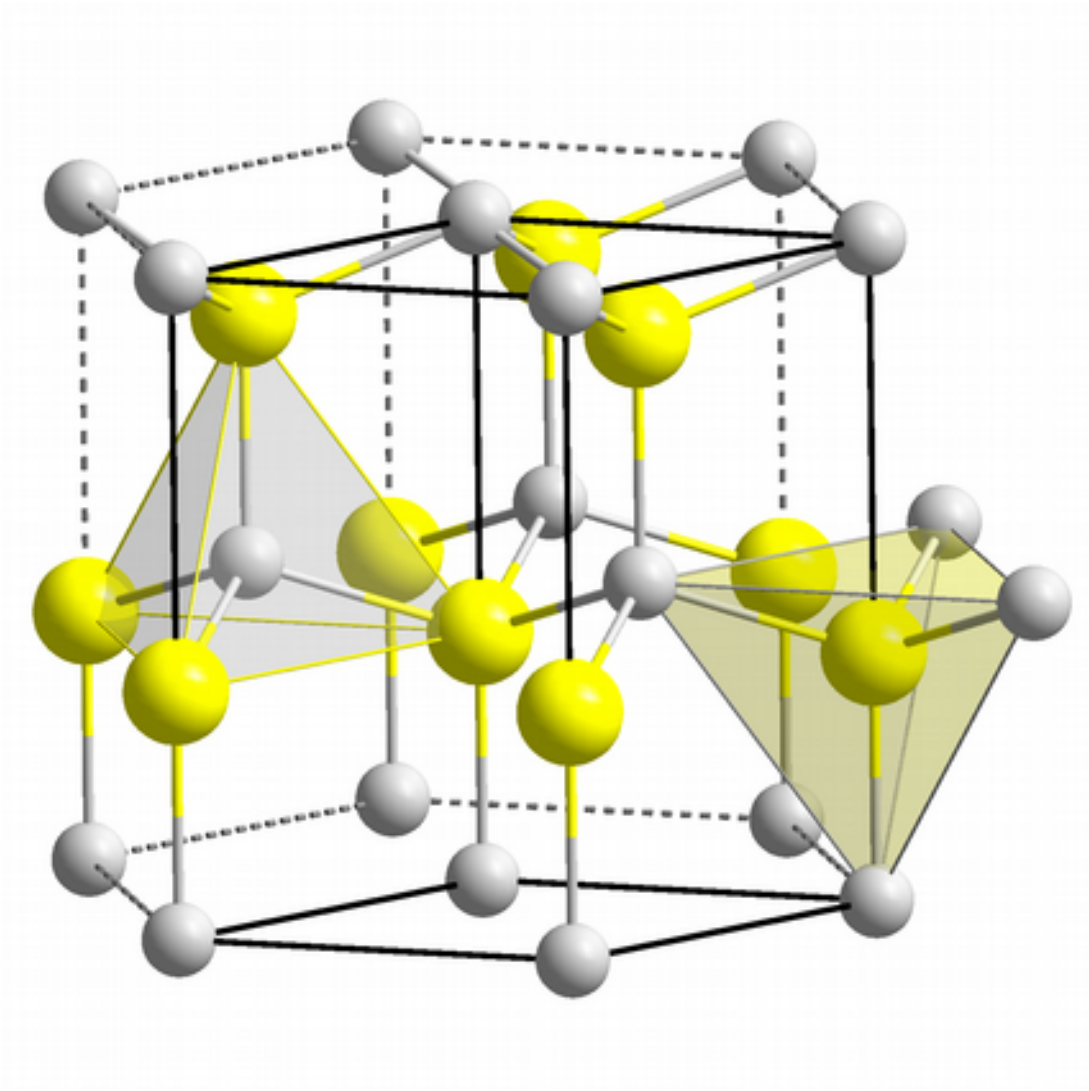


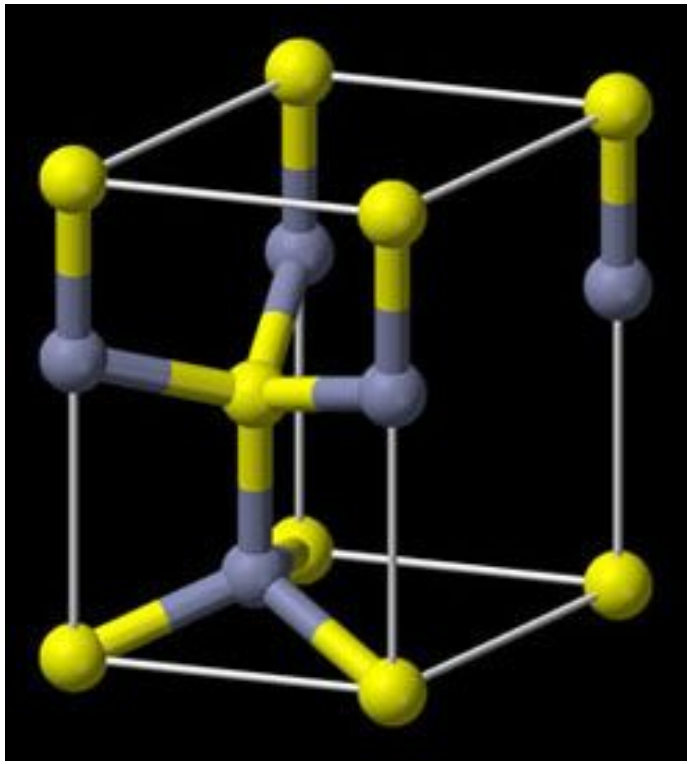
# Limites des rayons

- Les 2 rapports r+/r- et r-/r+ doivent être supérieurs à cette limite, ou inférieurs à son inverse... (respectivement 1.37, 2.44 et 4.44)
- La tolérance augmente quand la coordinance diminue



# Würtzite (polymorphe de la blende)

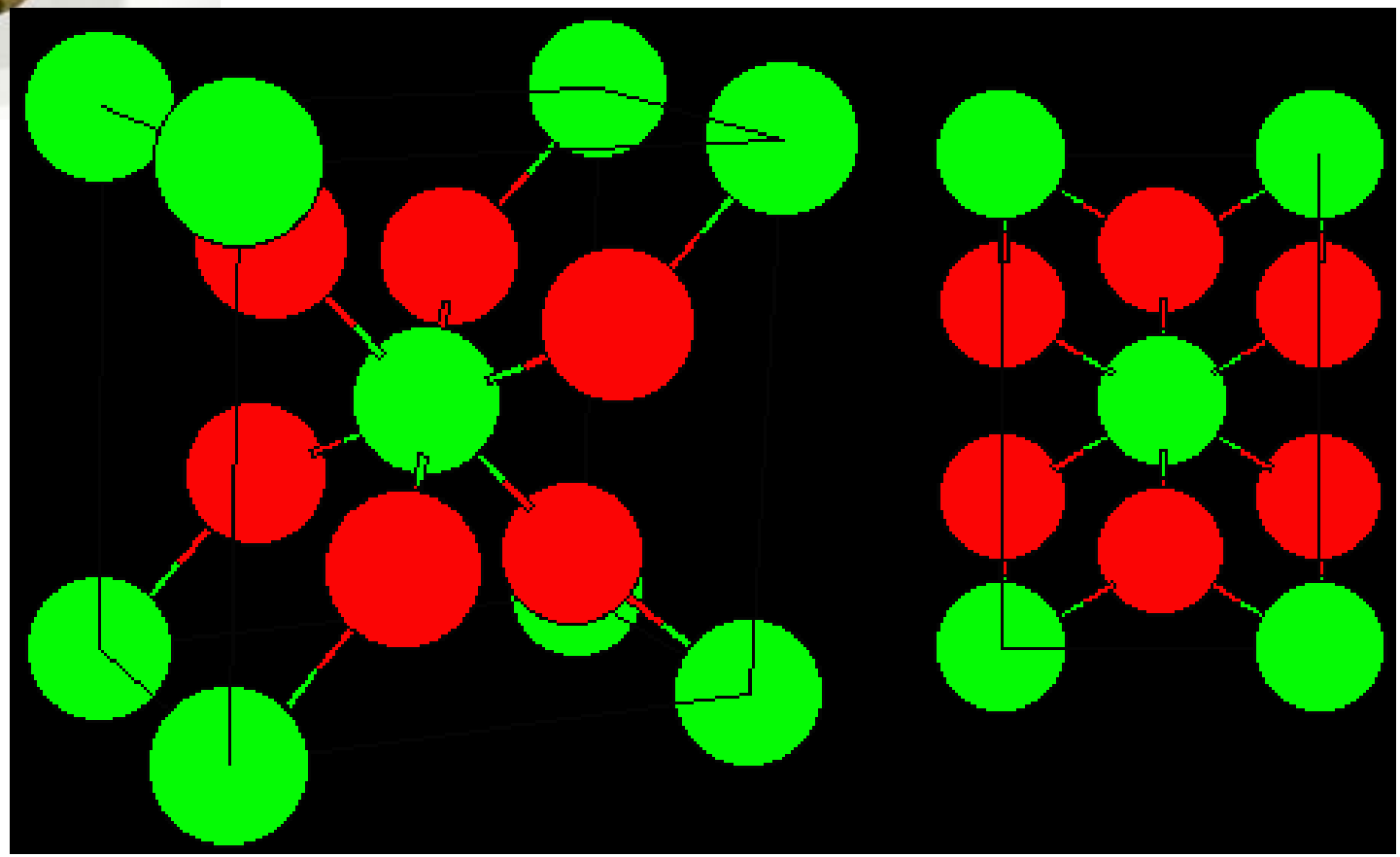






http://en.wikipedia.org/wiki/File:Wurtzite_polyhedra.png

# Rutile ($TiO_2$)

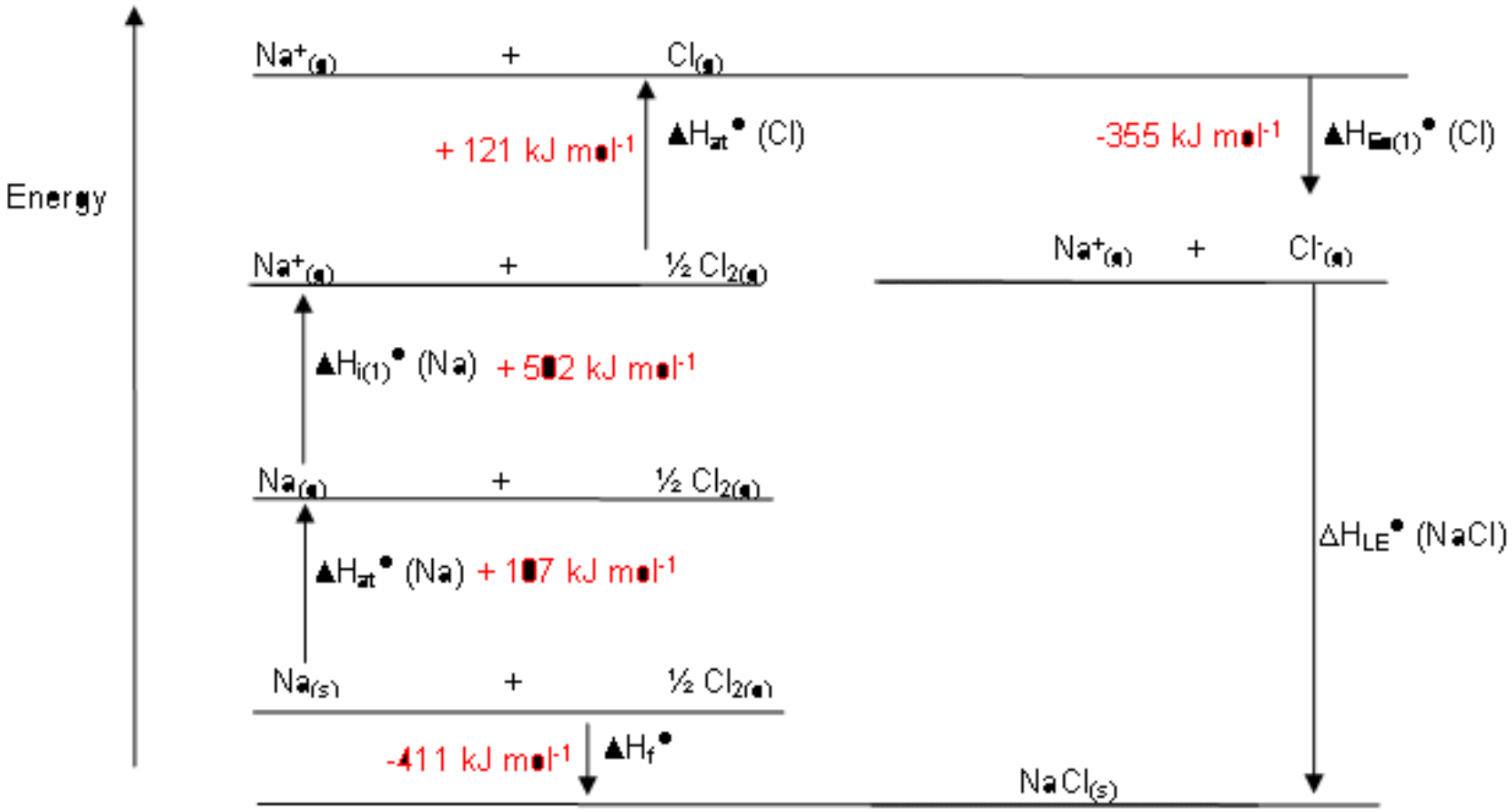


Maille quadratique

# L'énergie réticulaire (Er) ou "Lattice Enthalpy" (LE)

- Énergie à fournir à une mole de cristal pour le transformer en un gaz d'ions infiniment dilué.
  - Différent de enthalpie de formation.
  - Cycle de Born-Haber
- Modèle des sphères dures: constante de Madelung

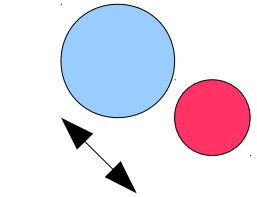
# Cycle de Born-Haber



# Constante de Madelung

- $E_r = z_a z_c e^2/4\pi\varepsilon° r_0$ ***M*** Na

$z_a$ charge de l'anion
$z_c$ charge du cation




| | |
|---|---|
| Halite | 1.748 |
| CsCl | 1.763 |
| Fluorite | 2.519 |
| Blende | 1.638 |
| Würzite | 1.641 |

# Energie réticulaire

- NaCl: -780 kJ/mol mesuré, -766 calculé
- CuCl: -993 kJ/mol mesuré, -904 calculé
-
- NaI: -705 kJ/mol mesuré, -692 calculé
- CuI: -963 kJ/mol mesuré, -833 calculé

Le modèle des sphère dures sous-estime systématiquement l'énergie réticulaire car il ne tient pas compte de la covalence, négligeable pour NaCl, ~20% de l'énergie pour CuI
Une façon équivalente d'exprimer ce résultat est de considérer que la sphère dure se transforme en une forme non sphérique et molle

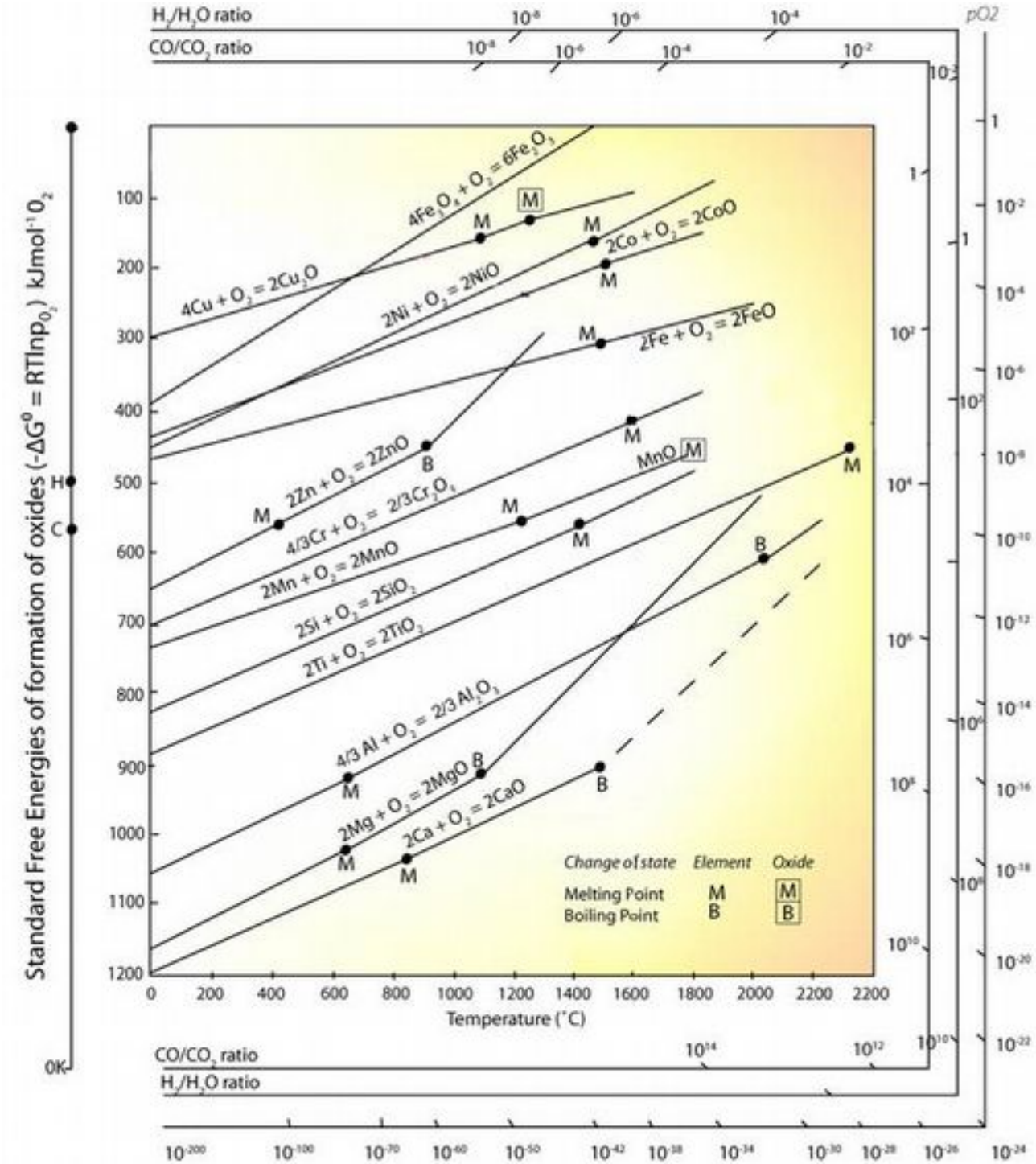
# Défauts cristallins (entropie)

- Schottky:
  - absence d'un anion et/ou d'un cation
  - remplacement par charge multiple ou compensation
  - Anti-Schottky: ion en plus
- Centre F: électron piégé dans un site cationique
- Frenkel: cation déplacé (parfois anion) générant une paire de défauts
  - Lacune
  - Interstitiel

# Chimie des oxydes

# Acidité de Lux & Flood

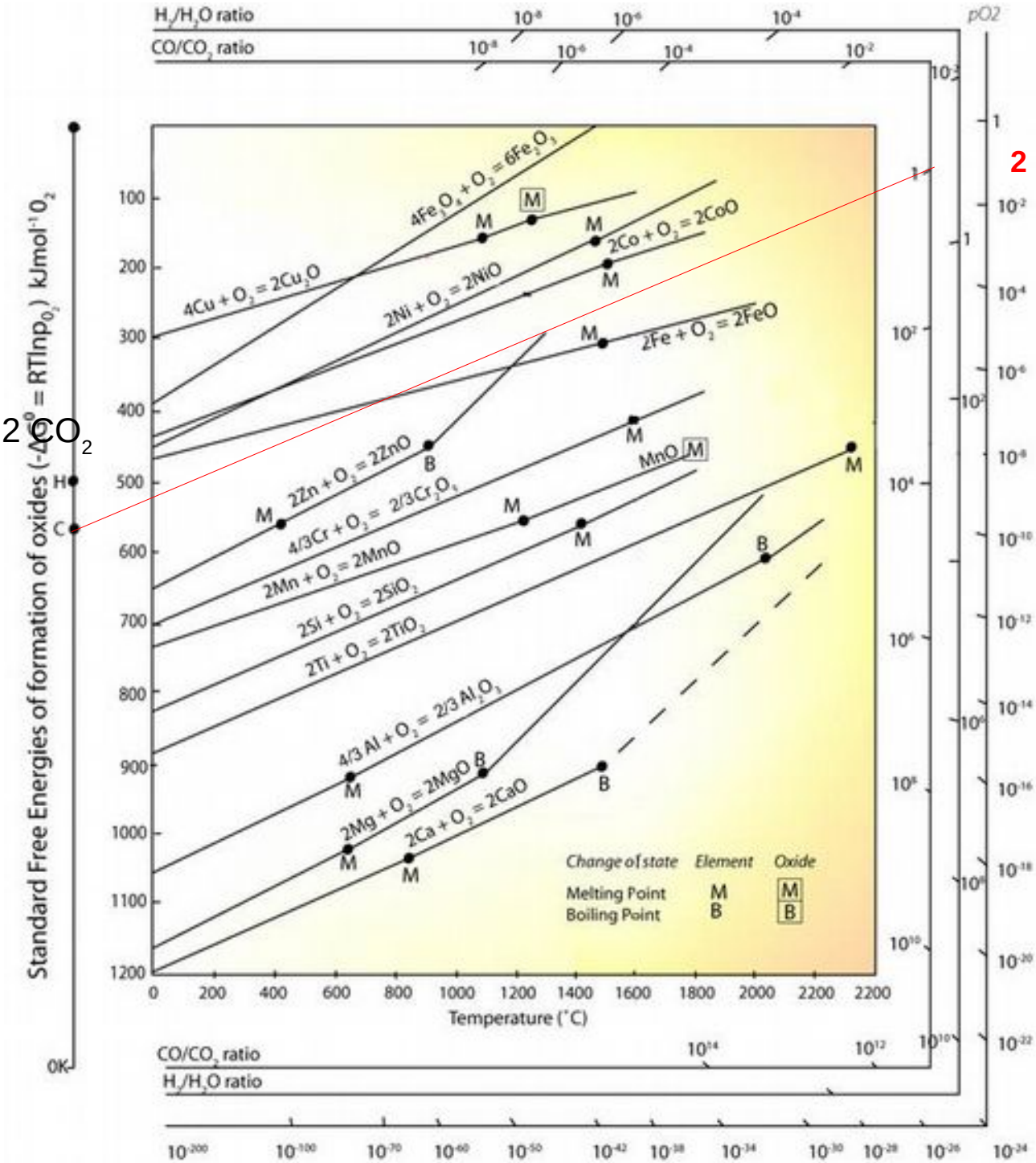
- Echange de l'espèce $O^{2-}$
- Acide: accepteur d'ion oxyde
- Base: donneur d'ion $O^{2-}$
- $CaO + SiO_2 = CaSiO_3 = Ca^{2+} + SiO_3^{2-}$


H2/H2O ratio
CO/CO2 ratio
pO2
Standard Free Energies of formation of oxides (-ΔG° = RTlnp_O2) kJmol-1 O2
H
C
0K
4Fe3O4 + O2 = 6Fe2O3
4Cu + O2 = 2Cu2O
2Ni + O2 = 2NiO
2Co + O2 = 2CoO
2Fe + O2 = 2FeO
2Zn + O2 = 2ZnO
4/3Cr + O2 = 2/3Cr2O3
2Mn + O2 = 2MnO
MnO
2Si + O2 = 2SiO2
2Ti + O2 = 2TiO2
4/3 Al + O2 = 2/3 Al2O3
2Mg + O2 = 2MgO
2Ca + O2 = 2CaO
Change of state
Element
Oxide
Melting Point
Boiling Point
Temperature (°C)

$P_{CO} = P_{CO2}$
à l'équilibre

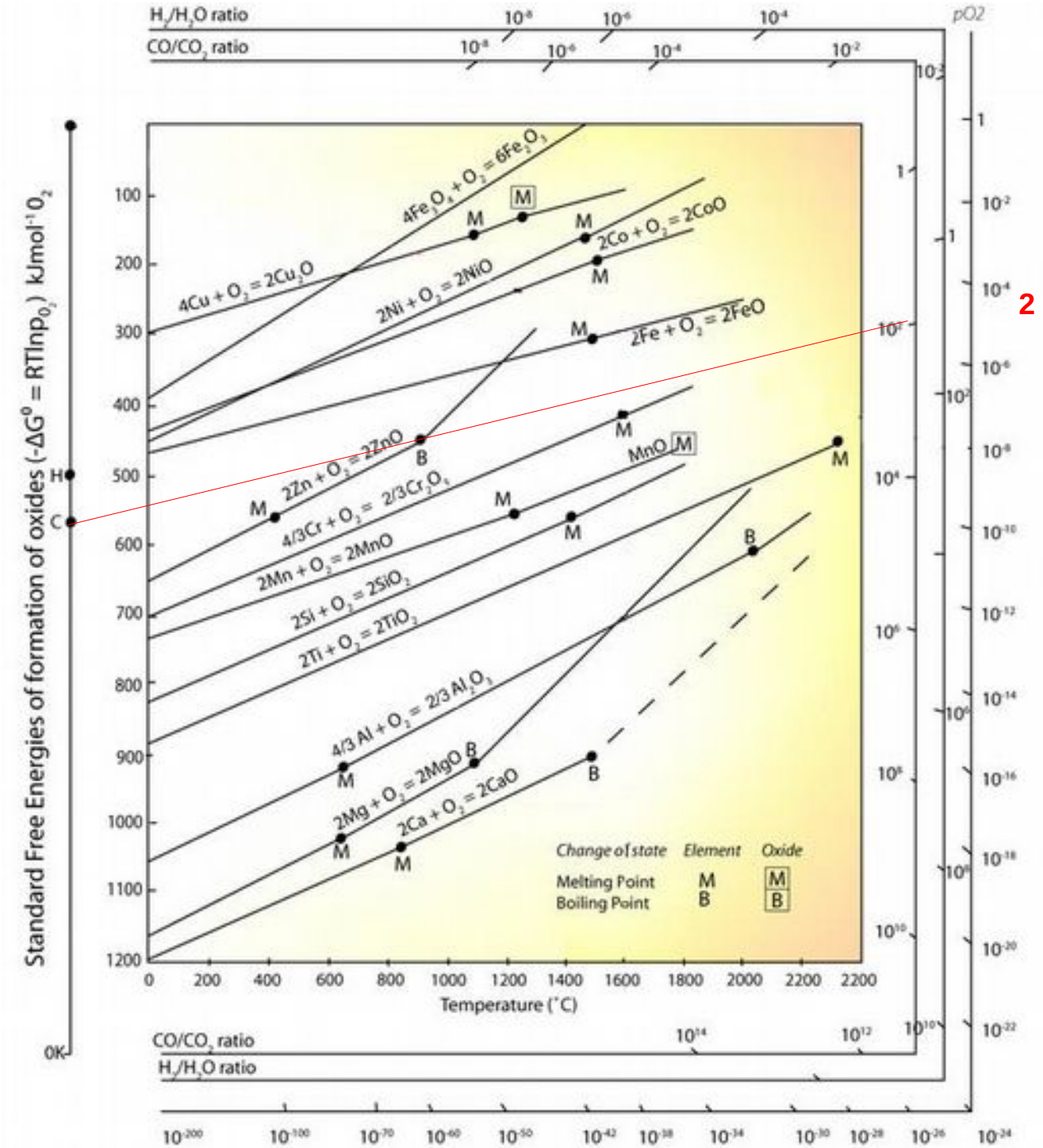
$MO_2 + 2\ CO = M + 2\ CO_2$

$K = (PCO_2/PCO)^2$




**$2\ CO + O_2 = 2\ CO_2$**

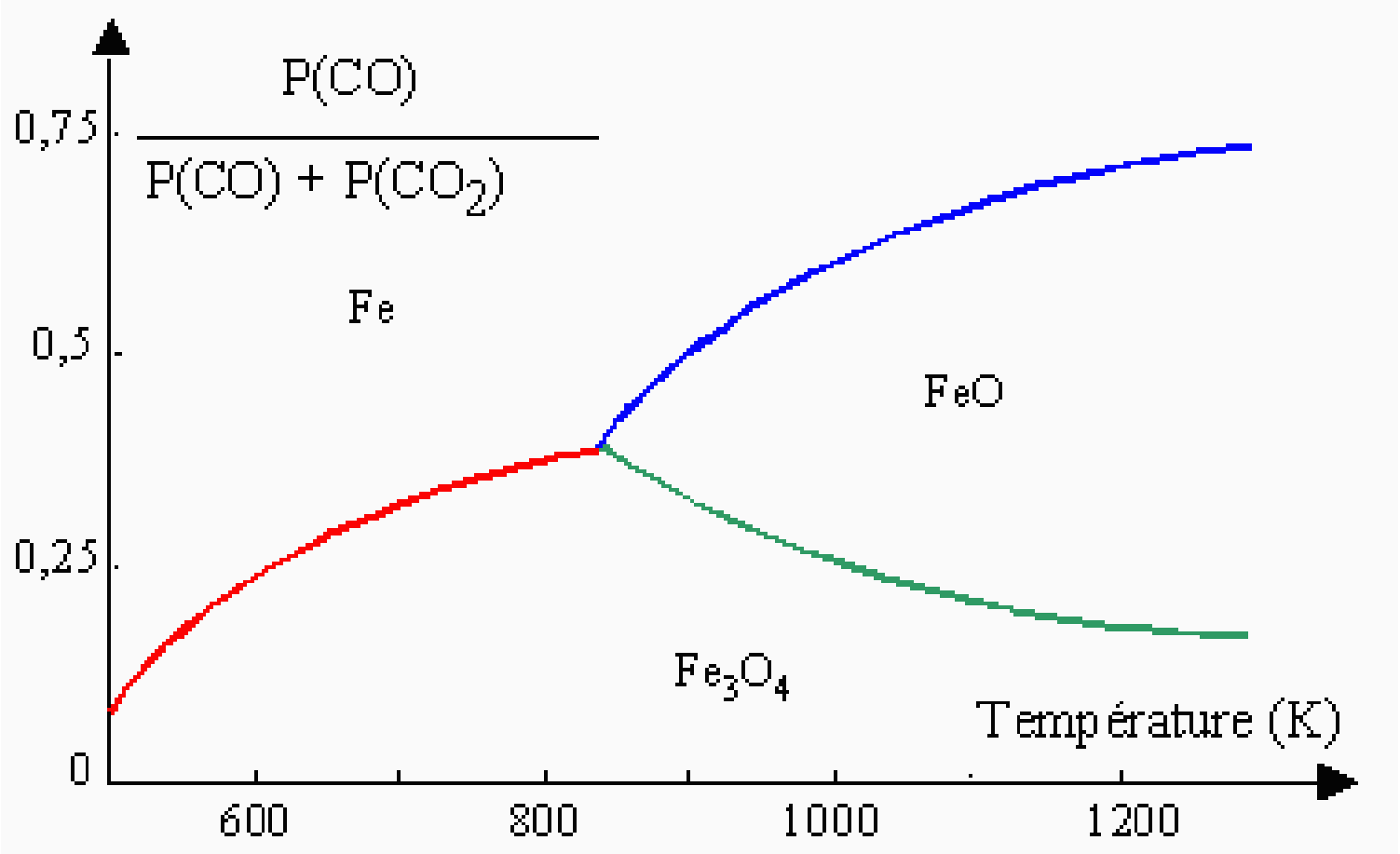
$P_{CO} = 100\ P_{CO2}$
à l'équilibre
L'oxyde de fer
est réduit




$2\ CO + O_2 = 2\ CO_2$

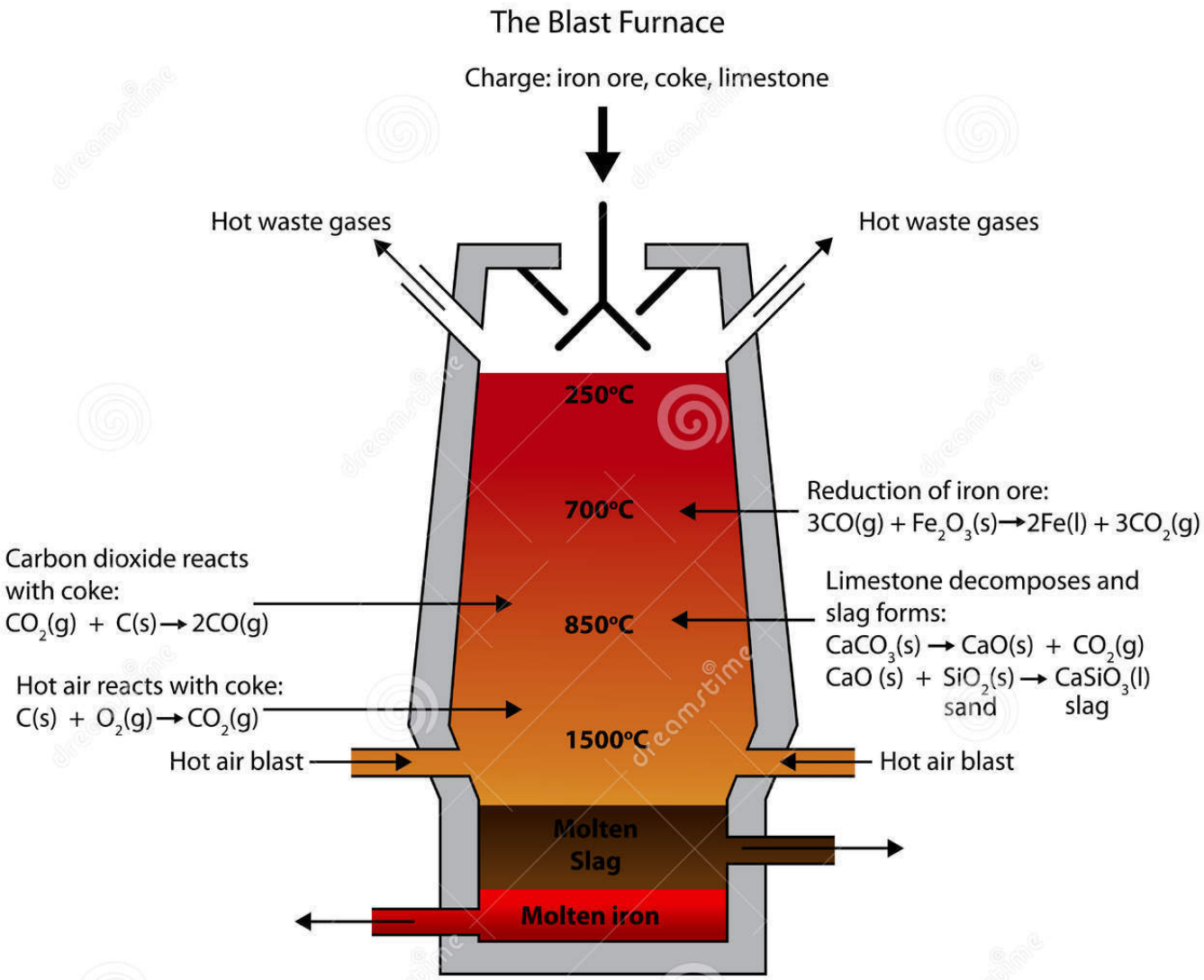
# Courbes de Chaudron

Georges Chaudron (1891-1976)

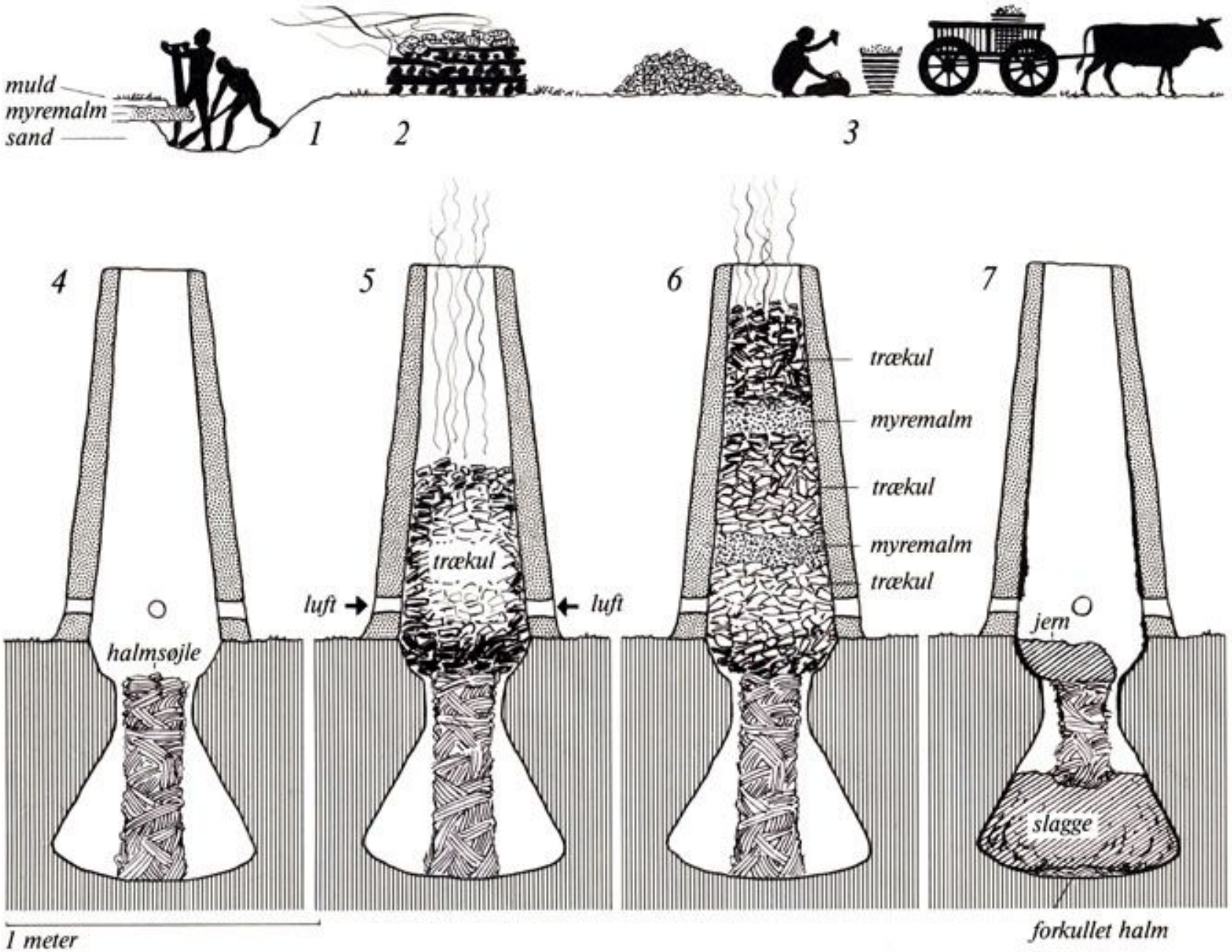


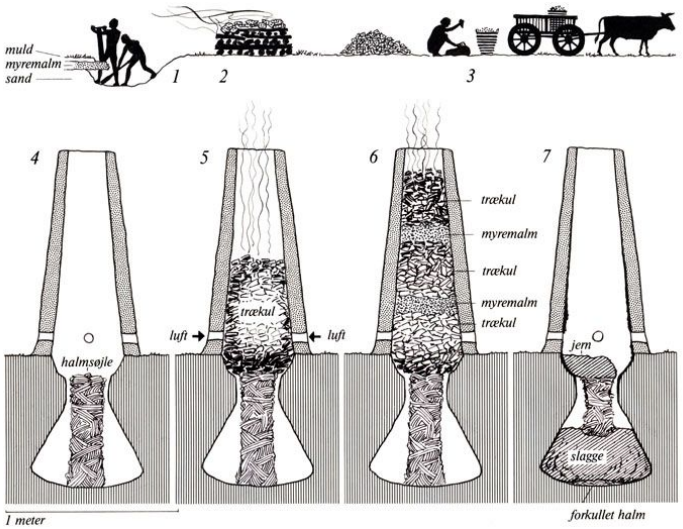

http://www.uqac.ca/chimie_ens/Thermochimie/Chap_htm/CHAP_11.html

# Le haut fourneau




Download from Dreamstime.com
This watermarked comp image is for previewing purposes only.
45913890
Doethion | Dreamstime.com


muld
myremalm
sand
1
2
3
4
5
6
7
halmsøjle
trækul
luft
luft
trækul
myremalm
trækul
myremalm
trækul
jern
slagge
1 meter
forkullet halm


muld
myremalm
sand
1
2
3
4
5
6
7
trækul
myremalm
trækul
myremalm
trækul
trækul
luft
luft
halmsøjle
jern
slagge
1 meter
forkullet halm

# Fin provisoire