

GEO 2563 :

Présentation #5 (Partie I)

Chimie des cristaux I – définitions, atomes,
ions, types de liaisons

Lectures requises : Chapitre 3 (pages 39-55)



Chimie des cristaux

- La chimie des cristaux est l'étude de toutes les propriétés d'un minéral (chimie, liaisons et structure) de sorte à le comprendre en entier.
- C'est la relation entre la composition chimique, la structure interne et les propriétés physiques d'un matériau cristallin.

Classification des éléments

- En cristallographie, les éléments peuvent être classifiés de multiples façons :
 - Leur abondance relative dans la croûte terrestre
 - Leur comportement géochimique
 - Le comportement chimique des cristaux

- La méthode de classification la plus commune est basée sur l'abondance :
 - Éléments majeurs : $> 1 \%$ de masse
 - Éléments mineurs : $> 0.1 \%$ de masse
 - Éléments traces : $< 0.1 \%$ de masse

Le tableau périodique

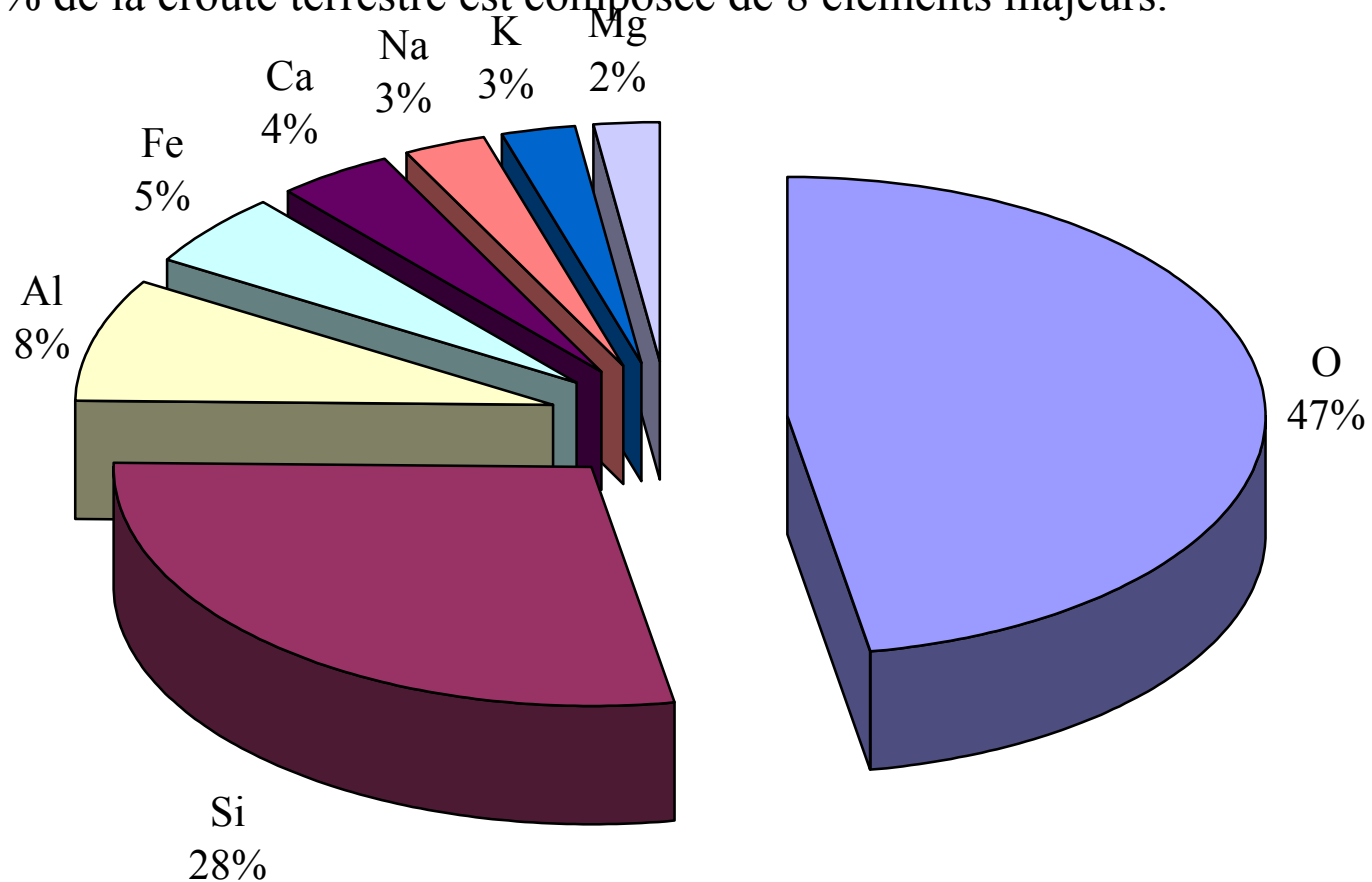
Les 8 éléments les plus communs sur terre :

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun								

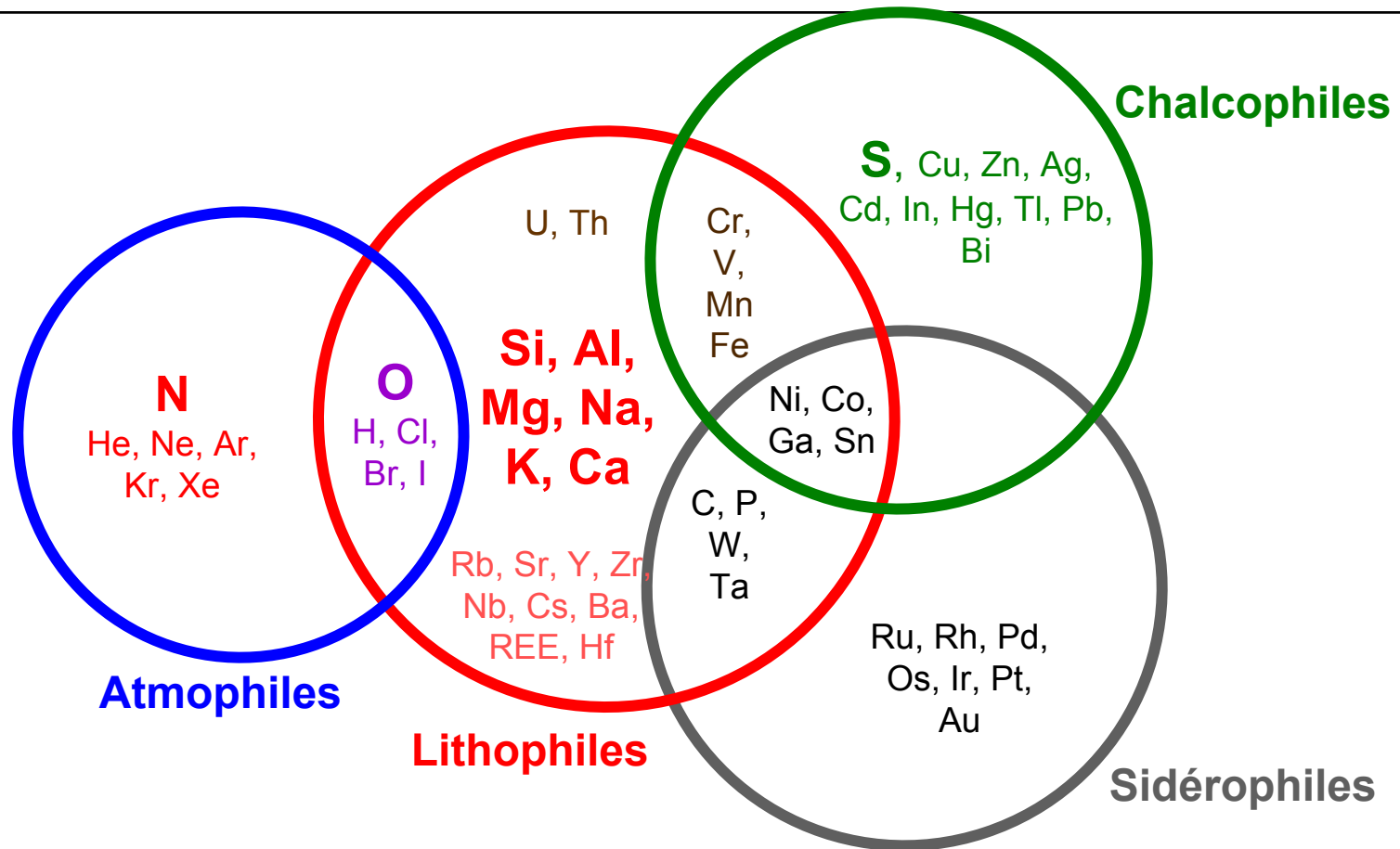
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Éléments majeurs

- 99% de la croûte terrestre est composée de 8 éléments majeurs.



Classification géochimique



Classification géochimique

- Éléments atmosphériques : Se retrouvent souvent sous forme de gas. Surtout abondants dans l'atmosphère.
- Éléments lithophiles : Se retrouvent souvent dans les minéraux silicatés, à cause de leur affinité avec l'oxygène. Surtout abondants dans la lithosphère.
- Éléments chalcophiles : Se retrouvent souvent dans les minéraux contenant du soufre, à cause de leur affinité avec cet élément. Peu abondants partout, mais en particulier dans la lithosphère.
- Éléments sidérophiles : Sont plus abondants dans les couches profondes de la terre (manteau inférieur et noyau), à cause de leur affinité avec le fer.

Tableau périodique montrant la classification géochimique des éléments

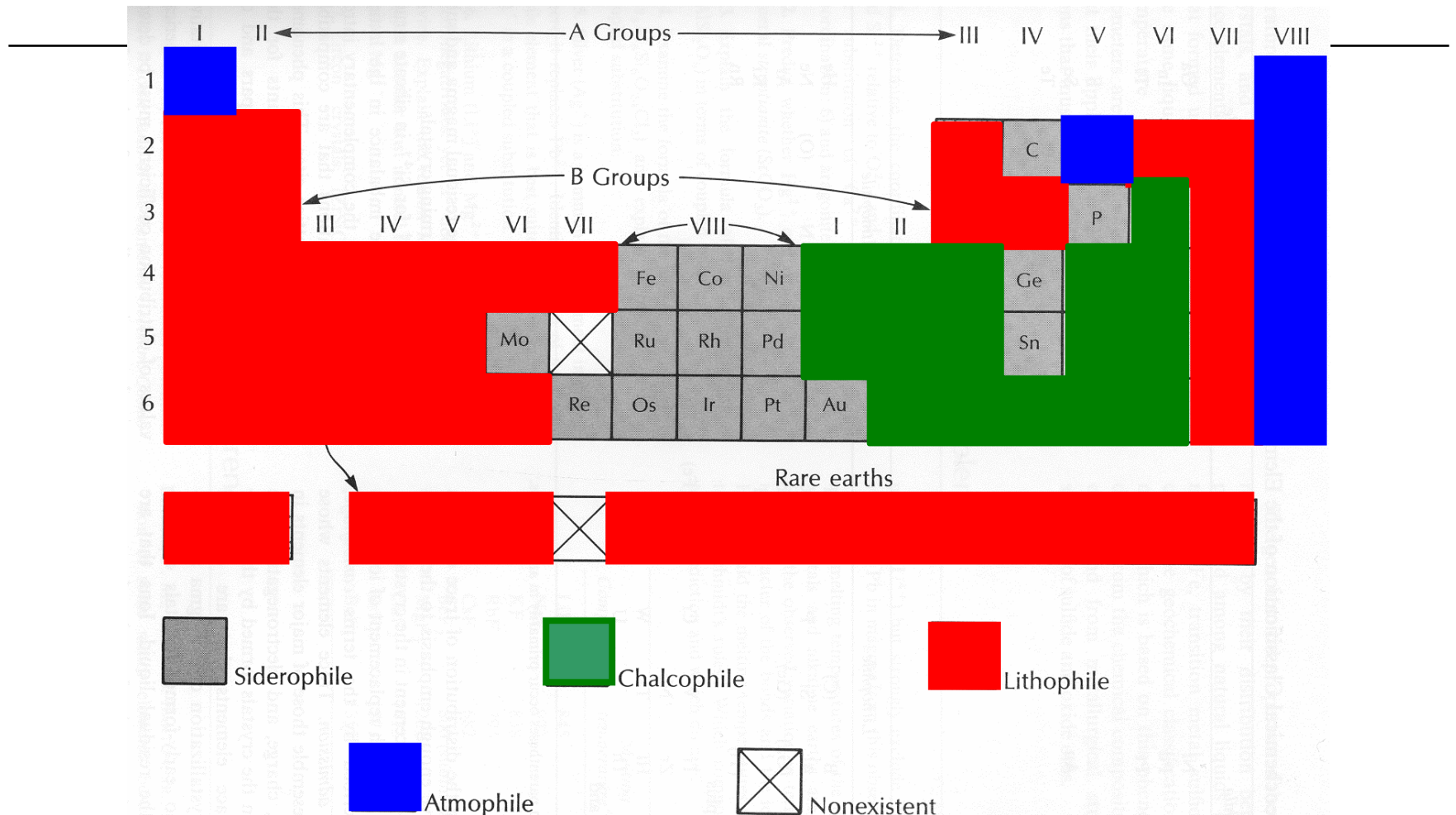
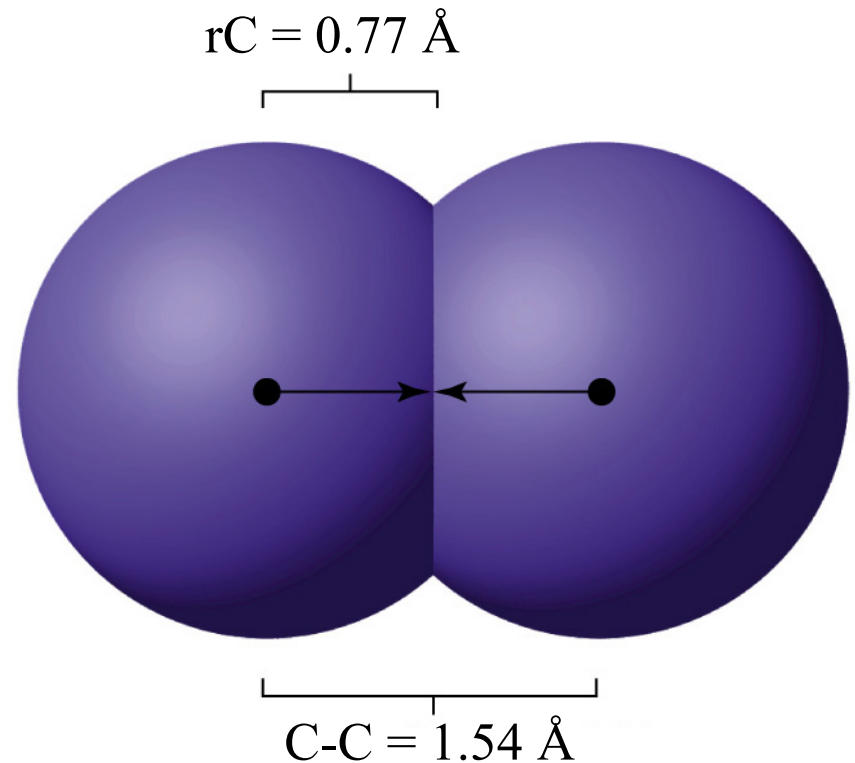


Figure 7.3 Geochemical classification of the elements in the periodic table. The classification is based on the way the elements distribute themselves between an iron liquid (siderophile), a sulfide liquid (chalcophile), a silicate liquid (lithophile), and a gas phase (atmophile).

Rayons atomiques

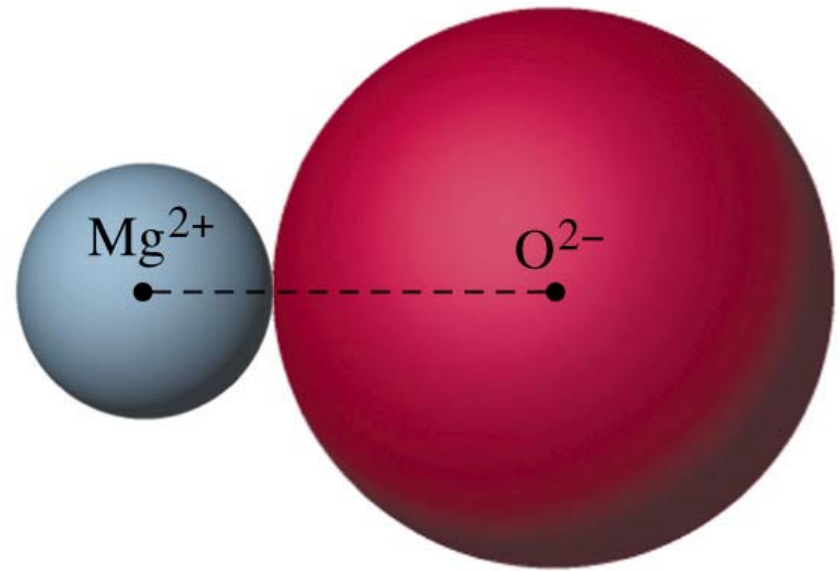
- Avec des composés monoatomiques, la longueur des liaisons chimiques est la somme des 2 rayons
- Dans ces composés, le lien est covalent et on utilise le terme *rayon covalent*
- En mesurant la longueur des liaisons dans des composés monovalents connus, on peut déterminer les rayons inconnus d'autres éléments.



Exemple : Le diamant

Rayons ioniques

- ❑ Malheureusement, les rayons déterminés dans des composés covalents peuvent uniquement être utilisés pour d'autres composés covalents.
- ❑ Dans les composés ioniques, la perte ou le gain d'un électron change la grosseur d'un atome.
- ❑ Les rayons ioniques ont été estimés à partir de composés d'oxydes et de fluorides (Shannon 1976) en présumant un rayon $r_{O^{2-}} = 1.32 \text{ \AA}$
- ❑ Comme la plupart des minéraux contiennent des liens à caractère fortement ioniques, on utilise les rayons ioniques plus souvent.



$r_{Mg^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$ $r_{O^{2-}} = 1.32 \text{ \AA}$
 $Mg-O = 0.72 + 1.32 = 2.04 \text{ \AA}$

Exemple : $[^6]Mg-O$ dans l'olivine

Rayons ioniques dans le tableau périodique

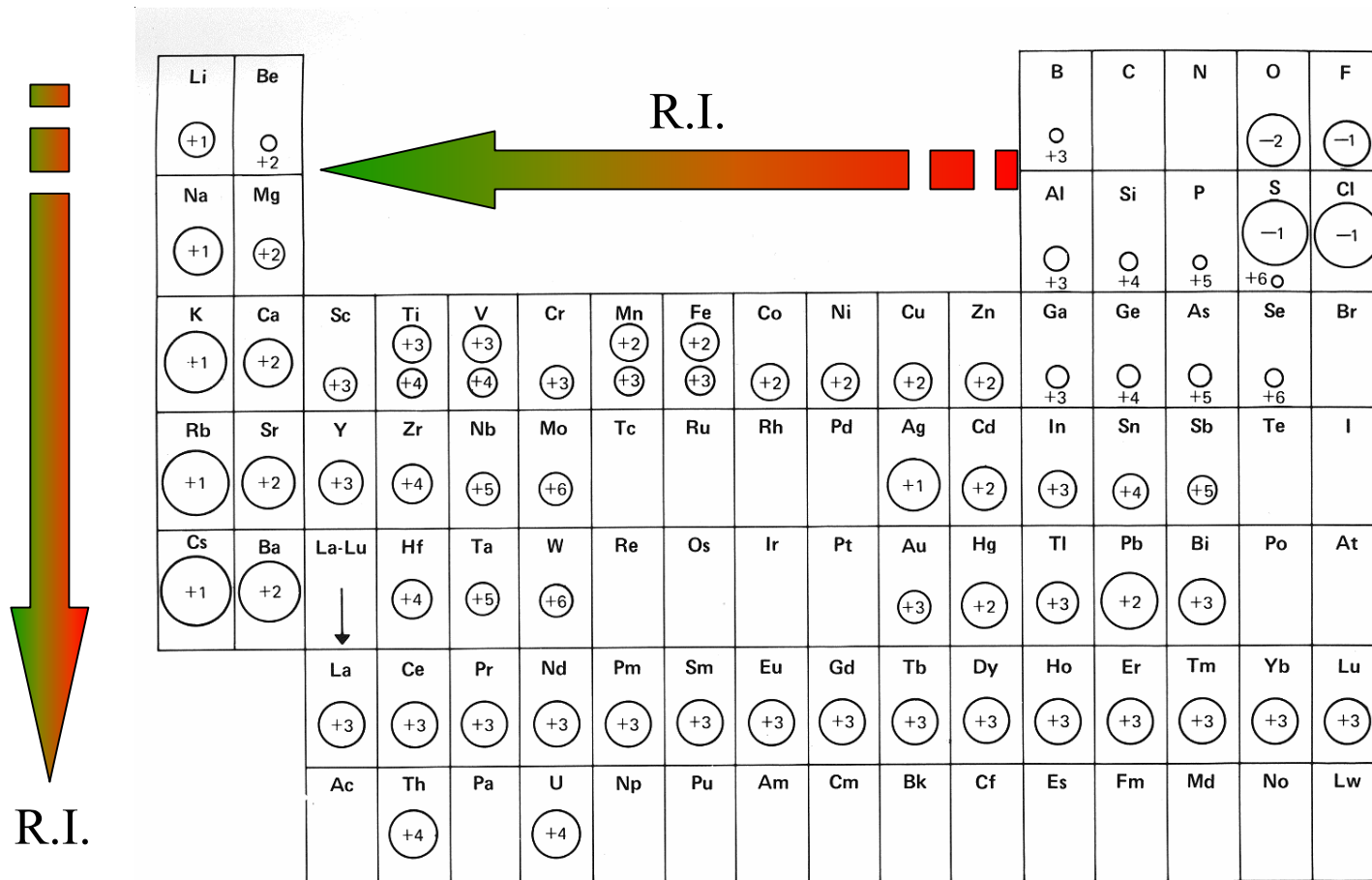


Figure 5-6 Relative ionic sizes. Radii (see Table 5-2) are for common valences and coordination numbers. Transition metals in high-spin state. (Scale: 1 Å = 3 mm)

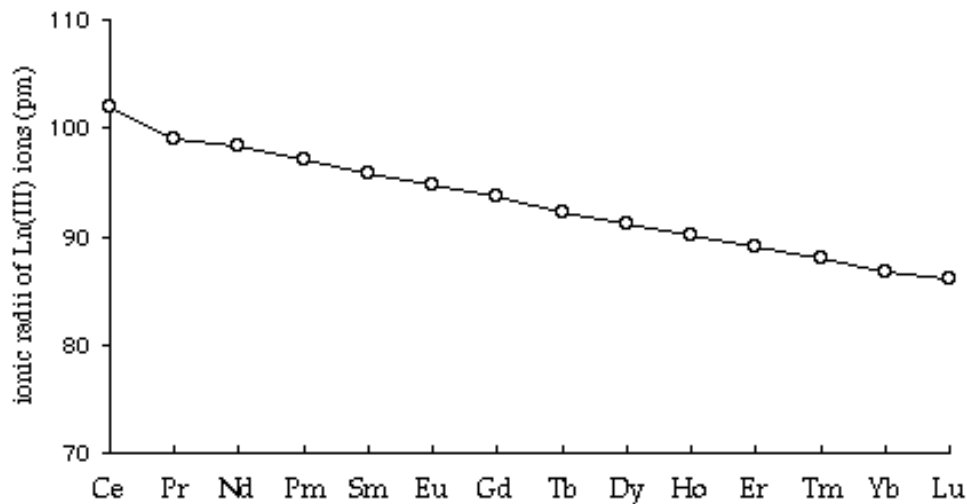
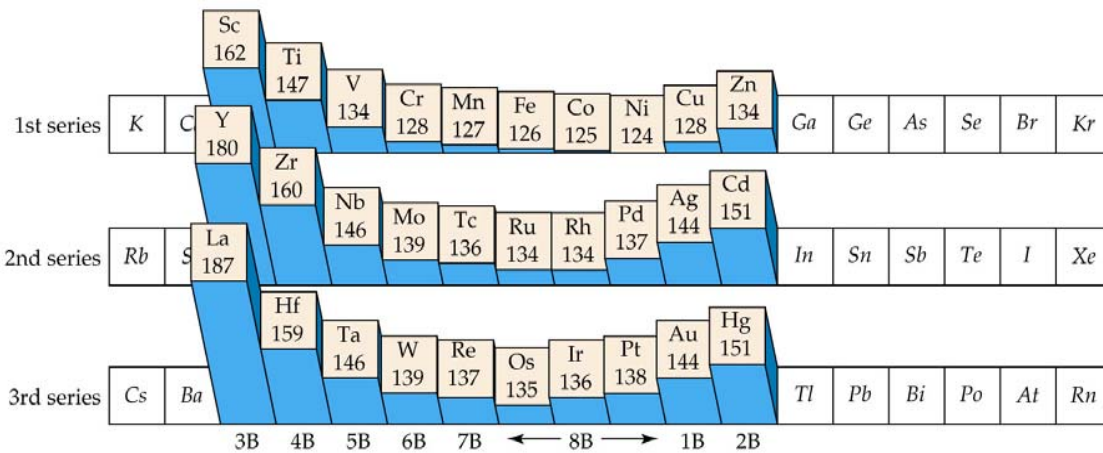
Rayons ionique

- D'une façon très générale, le R.I. a tendance à augmenter de haut en bas dans une colonne et décroît de gauche à droite dans une rangée du tableau périodique.

- De petites différences dans le rayon ionique peuvent s'avérer utiles pour résoudre des problèmes pétrogénétiques avec des éléments qui montrent des propriétés chimiques similaires.

- Exception : Les Lanthanides (ETR)
 - Les éléments de terres rares (ETR) montrent ce qu'on appelle la "contraction des lanthanides", différente de ce qu'on observe dans le reste des séries d'éléments de transition.

Rayons ionique



- Dans les 3 premières séries d'éléments de transition, le R.I. décroît, puis augmente dans une rangée.
- Au fur et à mesure que les orbitales d se remplissent, les électrons sont attirés plus près du noyau plus positif.
- À la fin d'une rangée, les répulsions entre électrons deviennent plus importantes que la charge nucléaire et le rayon augmente.

- À part Eu^{2+} , les ETR sont trivalents.
- Les rayons ioniques des ETR diminuent *graduellement* de La à Lu.
- Le changement de rayon est faible, seulement 0.21 \AA (La = 1.03 \AA à Lu = 0.86 \AA)

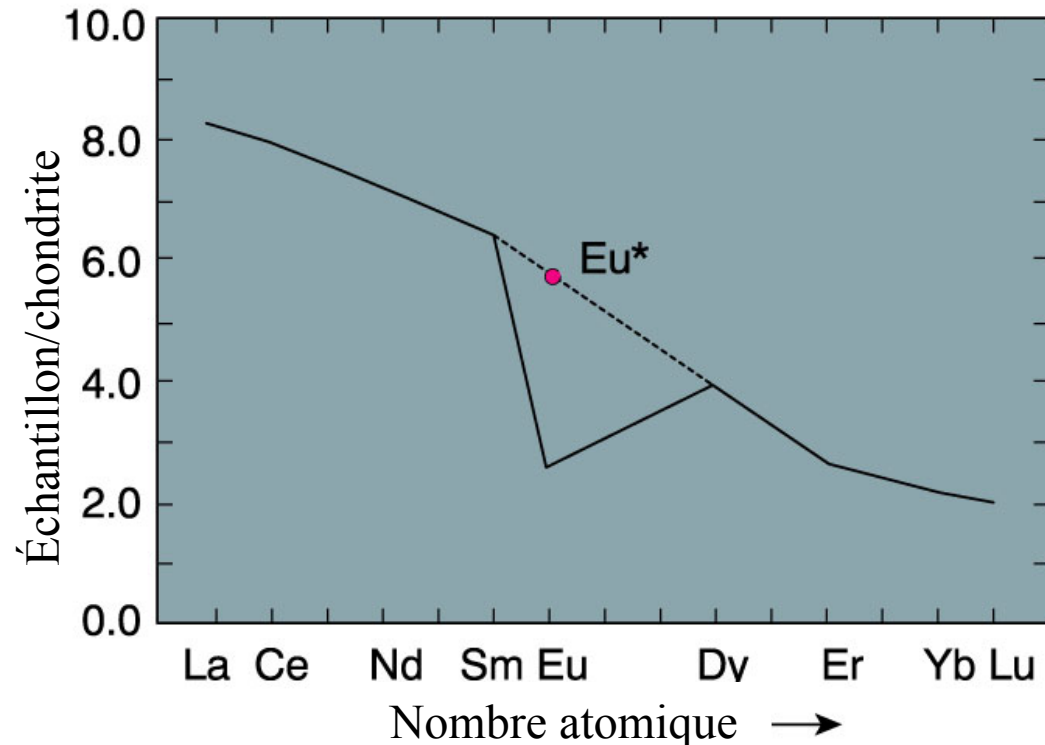
État de valence (charge formelle)

- Dans un magma, l'état de valence, pour les charges formelles, d'un cation dépend de la température, la composition et le potentiel rédox de ce.
- En général, une augmentation de l'état d'oxydation d'un élément (ex. de Fe^{2+} à Fe^{3+}) résulte en une diminution du rayon ionique.
- L'état d'oxydation a également un effet direct sur la composition d'un magma :
ex. $2\text{FeO}_{\text{magma}} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3\text{magma}}$

Si le magma est oxydé, il va produire des oxydes tôt dans la séquence de cristallisation. S'il est réduit, il va plutôt produire des silicates de Fe.

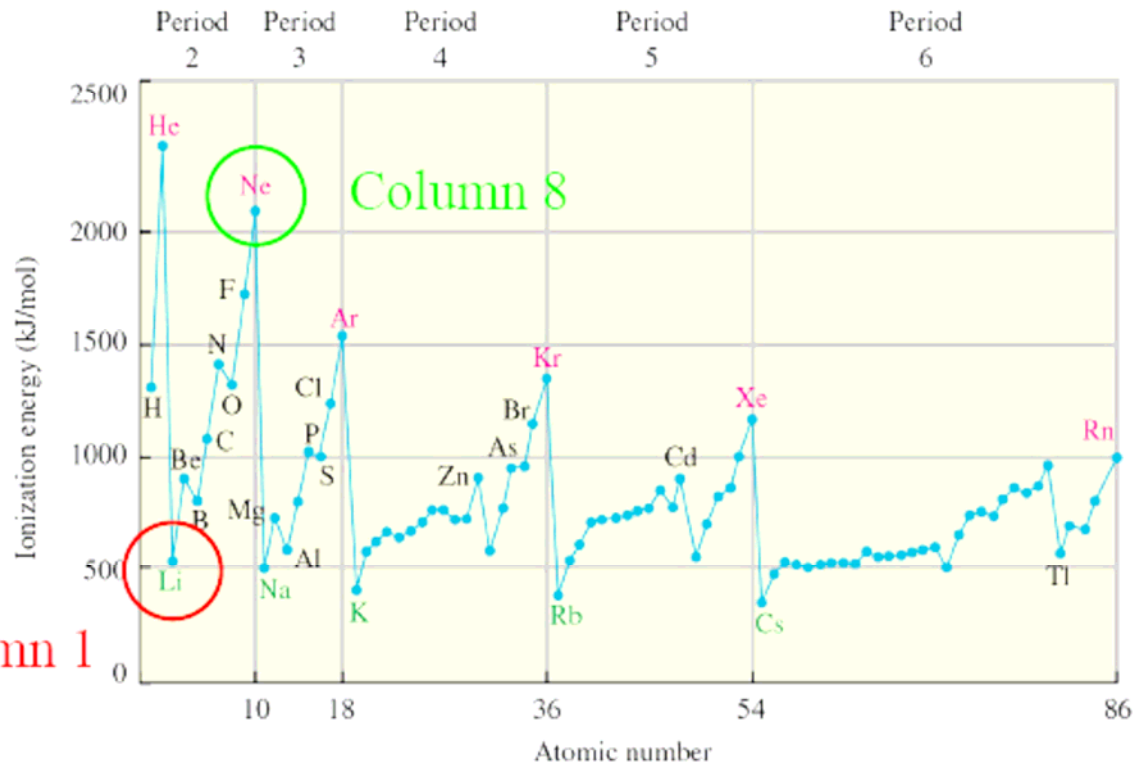
État de valence (charge formelle)

- Les seuls éléments à montrer des états d'oxydation variables sont les éléments de transition
- Dans les ETR, seul Eu a un état d'oxydation variable : Eu^{2+} ($[6]r = 1.17 \text{ \AA}$) et Eu^{3+} ($[6]r = 0.947 \text{ \AA}$)
- L'inclusion préférentielle de Eu^{2+} dans les plagioclases produit des "anomalies de Eu" dans d'autres minéraux (déficiences en Eu).



Potentiel d'ionisation

- L'énergie nécessaire pour enlever l'électron le plus faiblement retenu d'un atome neutre pour former un cation
- Le P.I. est l'énergie de la réaction : $X(g) = X(g)^+ + e^{-1}$



P.I. \uparrow avec \uparrow Z dans une période

P.I. \downarrow dans un groupe

Électronégativité

- Les électrons les plus importants dans un atome sont ceux des couches extérieures.
- L'énergie nécessaire pour enlever un électron périphérique d'un atome à l'état gazeux est appelé le *1^{er} potentiel d'ionisation* (P.I.).
- L'*affinité électronique* (A.E.) est l'énergie produite lorsqu'un électron est ajouté à un atome à l'état gazeux (pour former un anion).
- Le degré de facilité à ajouter ou enlever des électrons d'un atome dépend de la charge nucléaire et de la grosseur de l'atome.
 - Charge nucléaire élevée – facile à ajouter, difficile à enlever.
 - Gros atome – facile à enlever car les électrons sont plus loin du noyau et plus faiblement retenus

Électronégativité

- Si on combine le P.I. Et l'A.E., on obtient une mesure du degré où un atome attire les électrons – l'*Électronégativité*.

- L'électronégativité sert à prédire le degré de caractère ionique d'un lien s'il est principalement covalent.
 - Dans les liens ioniques : grande différence dans l'électronégativité (forme des ions)
 - Dans les liens covalents : aucune différence dans l'électronégativité (attraction égale, partage d'électrons)
 - Dans les liens mixtes : petite différence dans l'électronégativité (les anions ont des nuages électroniques déformés et polarisés)

- La taille d'un atome joue un rôle dans l'électronégativité puisque l'attraction entre un noyau et un électron décroît à mesure que la taille de l'atome augmente.

Électronégativité de Pauling

Period	1A		2A												3A	4A	5A	6A	7A		
	H	Li	Be	Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	B	C	N	O	F	
1	2.1																				
2	1.0	1.5														2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	
3	0.9	1.2														1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	
4	0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.7	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8				
5	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5				
6	0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2				
7	0.7	0.9	1.1																		

*Lanthanides: 1.1–1.3
 †Actinides: 1.3–1.5

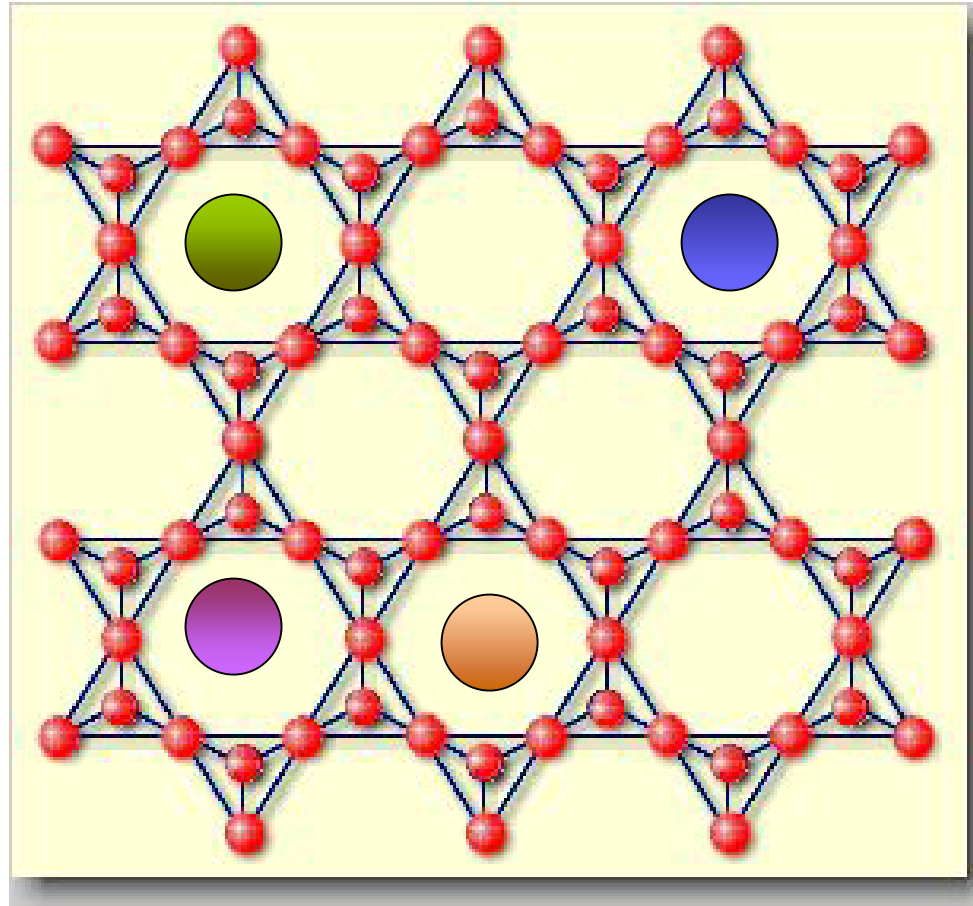
Liaisons chimiques dans les minéraux

- On retrouve cinq types majeurs de liens dans les minéraux :
 - **Ioniques**
 - **Covalents**

 - Métalliques
 - Force de Van der Waals
 - Liens Hydrogène

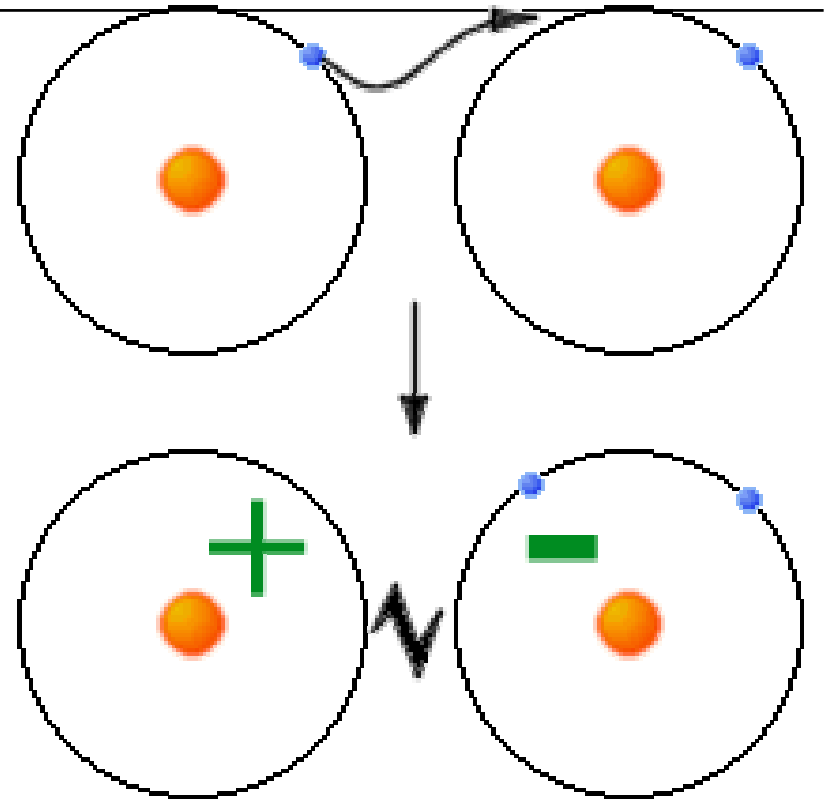
Liaisons chimiques dans les minéraux

- En réalité, dans les minéraux, les liens chimiques sont habituellement une combinaison de 2 types ou plus
- Par exemple, chez les silicates, les liens covalent sont prédominants dans le réseau de SiO_4^{4-} , mais les cations additionnels sont souvent liés par des liens ioniques.



Liens ioniques

- Le lien ionique est un *transfert* d'électrons entre 2 atomes chargés.
- Les liens ioniques se produisent entre éléments ayant une grande différence d'électronégativité.
- Ils sont non-directionnels (les forces d'attraction sont égales dans toutes les directions).
- Ex. : NaCl, CaF₂, KCl, NaF
(halite, fluorine, sylvite, villiaumite)

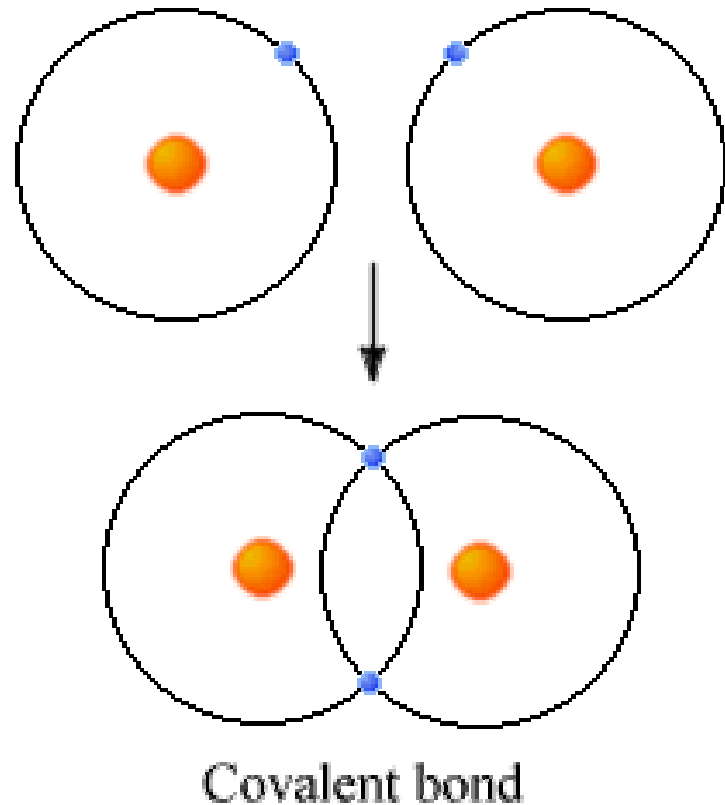


Lien ionique

Les minéraux avec des liens ioniques ont une faible conductivité électrique et calorifique, une dureté et une densité modérées, un point de fusion élevé et une symétrie élevée.

Liens covalents

- Un lien covalent est un partage d'électrons entre 2 atomes.
- Les liens covalents se produisent entre 2 atomes avec des électronégativités similaires.
- Résultat : Lien fort, fortement directionnel, avec des orbitales superposées, et souvent polaire.
- Ex. : Complexes de SiO_4^{4-} , PO_4^{3-}



Les minéraux avec des liens covalents sont plutôt insolubles, non conducteurs, ont un point de fusion élevé, ne donnent pas d'ions lorsque dissouts, et ont une plus faible symmétrie.

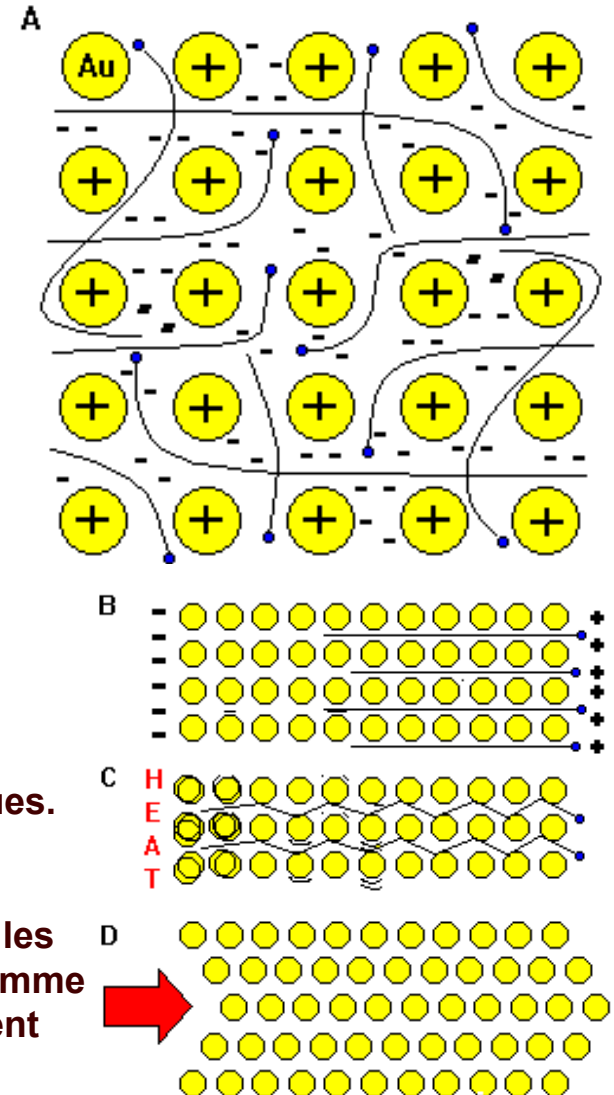
Liens métalliques

- La couche externe d'électrons dans un métal est très faiblement retenue.
- Les électrons ne sont donc pas associés à un noyau particulier et flottent d'un à l'autre.
- Résultat : Une “mer” d'électrons, et l'attraction aux noyaux produisent des liens assez faibles.
- Ex. : Métaux natifs (Au, Ag, Cu), sulfures (pyrite, pyrrhotite, galène)

B. Dans un champs électrique, les électrons libres bougent rapidement, les métaux sont donc de bons conducteurs électriques.

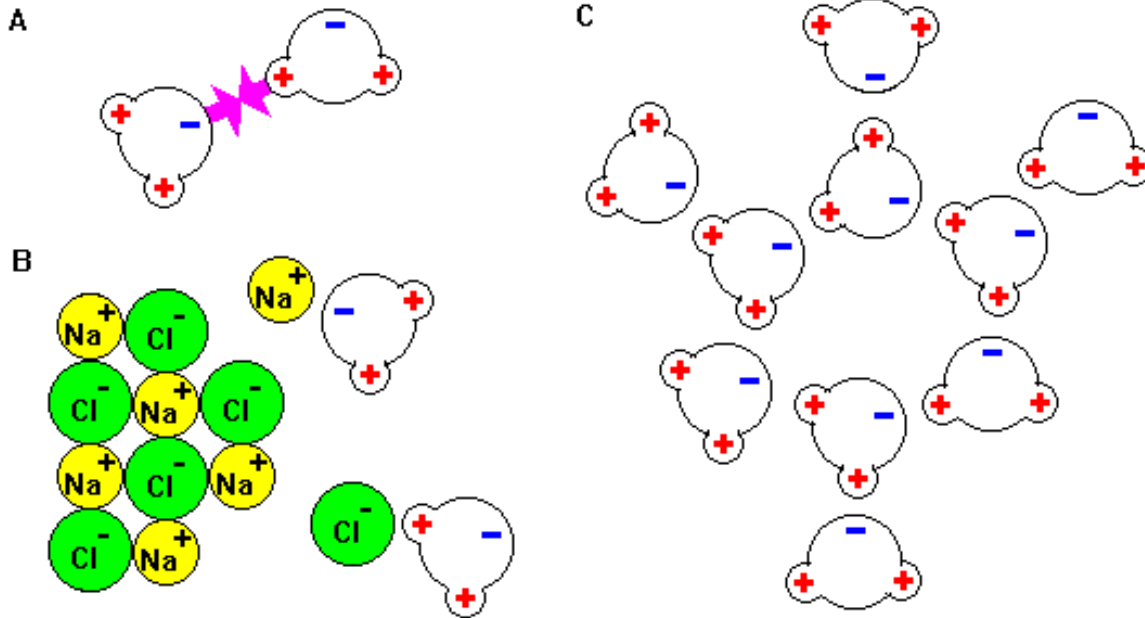
C. Les électrons libres transmettent bien l'énergie cinétique, les métaux sont donc de bons conducteurs de chaleur.

D. Les noyaux sont difficiles à séparer à cause des électrons qui les retiennent ensemble, les métaux sont donc très solides. Mais, comme chaque noyau n'est pas lié à un autre noyau spécifique, ils glissent facilement les uns sur les autres. Les métaux sont donc ductiles.

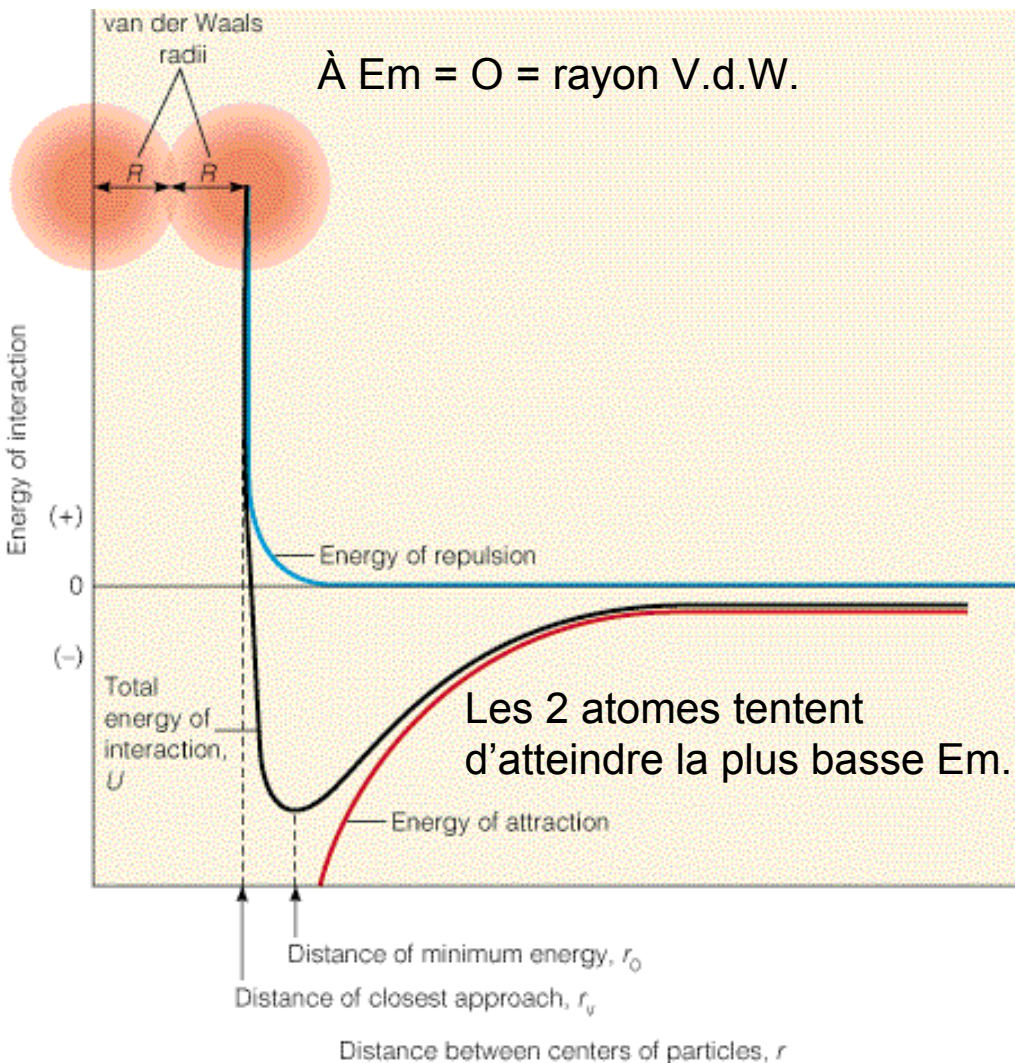


Liaisons hydrogène

- Un lien électrostatique entre un ion d'hydrogène chargé positivement et un ion chargé négativement (ex. : O^{2-})
- Liens très faibles, mais pas autant que les forces de Van der Waals.
- Commun dans les hydroxides, les micas et les minéraux argileux.



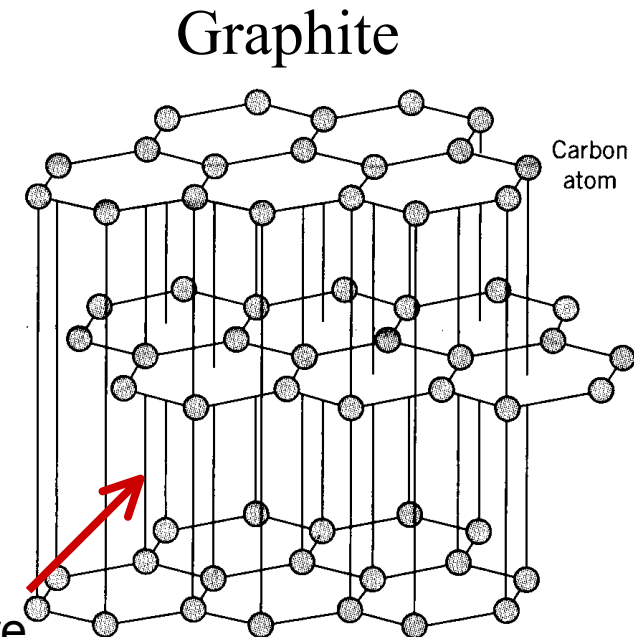
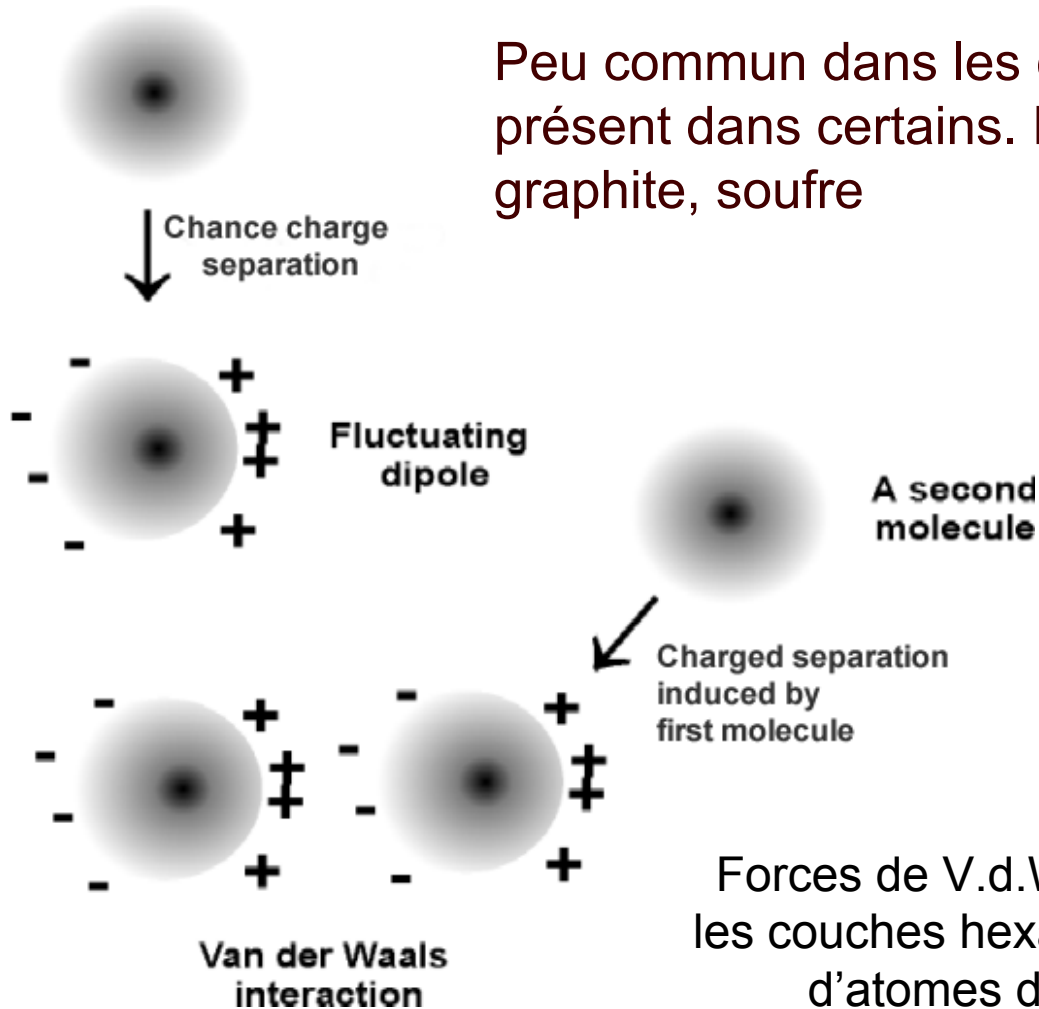
Forces de Van der Waals



- Liens faibles qui relient des molécules polaires neutres (sans charge), suite à la formation d'un dipôle électrique.
- Produit une interaction dipôle-dipôle.
 - Les atomes sont attirés entre eux par les faibles forces de dispersion de London, liés à de faibles dipôles, produits à partir les fluctuation du nuage électronique, et qui induisent des dipôles équivalents dans des atomes voisins. Ils sont aussi repoussés à cause du principe d'exclusion de Pauli.
 - Les forces de dispersion agissent sur une grande distance, mais les forces de répulsion agissent sur une courte distance.
 - L'énergie d'interaction (E_m) est une combinaison de ces deux forces.

Forces de Van der Waals

Peu commun dans les cristaux mais présent dans certains. Ex. : micas, graphite, soufre



Forces de V.d.W. entre les couches hexagonales d'atomes de C

Liaisons chimiques dans les minéraux

- La plupart des minéraux contiennent plus qu'un type de liaison.
 1. micas: covalent, ionique, hydrogène et V.d.W.
 2. graphite: covalent et V.d.W.
 3. galena: ionique et métallique

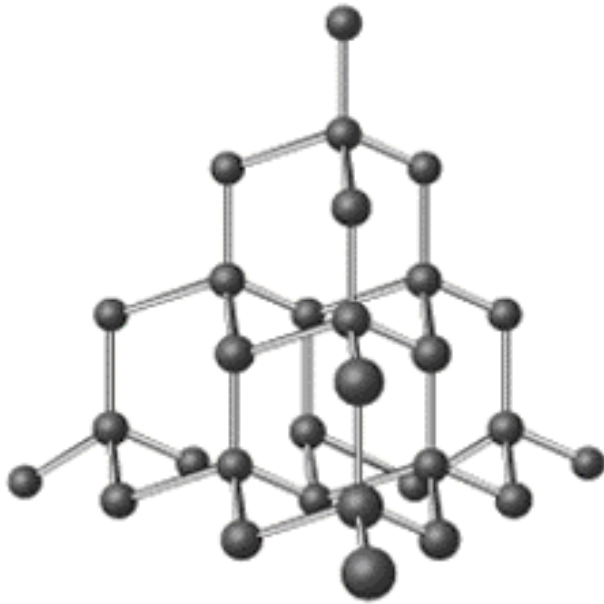
- Dans la plupart des minéraux, les liens ioniques et covalents sont les types les plus importants.

- On peut calculer le caractère ionique d'un lien en utilisant les électronégativités des ions impliqués :

$$\text{Caractère Ionique} = 1 - e^{-1/4(X_A - X_B)}$$

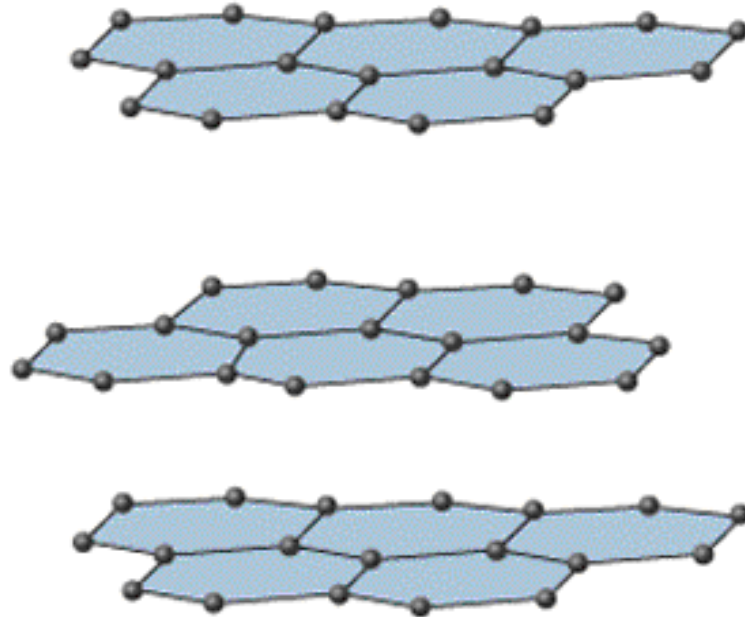
Où X_A et X_B sont les électronégativités des ions

Diamant vs Graphite – les polymorphes de C



(a) Diamond

- ❑ [4] C, $4/m\bar{3}2/m$ (cubique)
- ❑ Liens covalents (hybride sp^3)
- ❑ 4 e^- utilisés dans les liens
- ❑ Dureté = 10, éclat intense (adamantin)
- ❑ Clivage {111}
- ❑ Index de réfraction élevé (2.42)
- ❑ Densité élevée (3.51)
- ❑ Conducteur électrique pauvre



(b) Graphite

- ❑ [3] C, $6/m2/m2/m$ (hexagonal)
- ❑ Liens covalents (sp^2) + liens V.d.W.
- ❑ 3 e^- s utilisés dans les liens
- ❑ Dureté = 1-2, éclat métallique à mat
- ❑ Clivage {0001}
- ❑ Index de réfraction – NA (opaque)
- ❑ Densité modérée (2.23)
- ❑ Bon conducteur électrique

Diamant vs Graphite

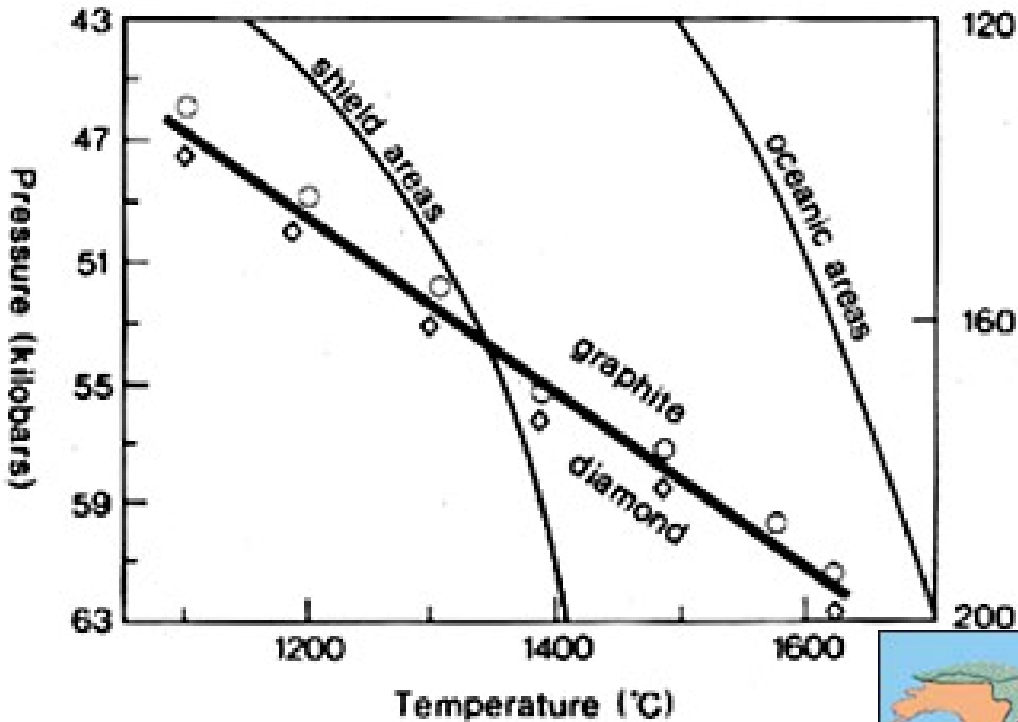


Diagramme de stabilité diamant-graphite.

Le diamant est stable à des pressions > 50 kbars (env. 120 km) et le graphite est stable à des pressions < 30 kbars

Carte montrant les archons (violet), zones où des dépôts de diamants sont le plus probable. (De Levinson *et al.*, 1992, p.241, courtoisie de Gems & Gemology)

