

Géochimie

STU S5



Shop

- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



Etudier

Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



Emploi

- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE

Dr Chabou Moulley Charaf
Université Ferhat Abbas, Sétif 1
Institut d'Architecture et des Sciences de la Terre
Département des Sciences de la Terre
Année universitaire 2015-2016

LMD -Sciences de la Terre et de l'Univers-
Master Géologie des ressources minérales et
substances utiles
Cours de Géochimie fondamentale

Cours 1. Introduction à la géochimie

1. Définitions

La géochimie s'occupe de l'étude de la répartition des éléments chimiques (et de leurs isotopes), et des lois de leur comportement chimique dans les constituants de la Terre et du Système solaire. Elle comporte l'étude des roches et des sédiments qui constituent la Terre solide, les météorites et matériaux extra-terrestres (roches lunaires ...), ainsi que les fluides des océans, des mers, des eaux souterraines et de l'atmosphère. La géochimie s'occupe donc de l'étude du mouvement ou flux des éléments chimiques à travers les solides et fluides de la Terre. En tant que Science, cette branche de la géologie comporte aussi bien un aspect fondamental qu'appliqué. Certains géochimistes étudient les matériaux terrestres pour comprendre le fonctionnement du système Terre et les principes qui régissent ce système. La géochimie a ainsi contribué d'une manière remarquable à la compréhension de divers processus tels que la convection mantellique, la formation des planètes ou l'origine des roches magmatiques telles que les granites et basaltes. D'autres géochimistes utilisent les principes et méthodes de la géochimie à des fins appliqués, par exemple pour la recherche des substances minérales et énergétiques, ou pour la décontamination des sols et des eaux pollués.

2. Historique

La géochimie est une discipline relativement jeune. Le terme "géochimie" a été utilisé pour la première fois par le chimiste suisse Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) en 1838 (Schönbein est connu pour avoir découvert l'ozone). Schönbein avait notamment souligné que l'étude des propriétés chimiques de la Terre était aussi importante que l'études de l'âge des strates et des fossiles qu'elles contiennent. La naissance de la géochimie moderne est probablement due à la publication en 1908 du monumental ouvrage du minéralogiste et chimiste américain Frank Wigglesworth Clarke (1847-1931) "les données de la géochimie". L'école russe a ensuite eu une contribution majeure en géochimie, avec les travaux de Vladimir Ivanovich Vernadsky (1863-1945) et Aleksandr Evgenievich Fresman (1883-1945). Vernadsky publia en 1924 l'ouvrage

"geochemistry" (en russe) et "biosphère" (en russe) en 1926. C'est le premier qui définit la notion de biosphère. Fresman publia 4 volumes "geochemistry" entre 1934 et 1939. Mais ces travaux rédigés en russe n'ont eu qu'un faible impact au niveau international. Celui qui est considéré comme le fondateur de la géochimie moderne (avec Vernandsky) est le chimiste suisse Victor Moritz Goldschmidt (1888-1947). Il établit une classification géochimique des éléments, et développa les bases théoriques expliquant les affinités des éléments chimiques avec les différentes unités de la Terre. Il établit les lois régissant la distribution des éléments chimiques dans les minéraux et les roches et étudia la géochimie des terres rares. Il montra l'importance des rayons et charges ioniques, ainsi que des liaisons chimiques dans la formation des minéraux. De 1923 à 1938, il publia une série d'ouvrages en 8 volumes intitulée "Lois géochimiques de la distribution des éléments". En 1933, il donna la définition suivante de la géochimie : " La tâche principale de la géochimie est d'étudier la composition de la Terre dans son ensemble et de ses différentes composantes et de découvrir les lois qui régissent la répartition des différents éléments. Pour résoudre ces problèmes, le géochimiste a besoin de données analytiques des différents matériaux terrestres, c'est à dire des roches, des eaux et de l'atmosphère. En outre, il utilise et étudie les analyses de météorites, les données astrophysiques sur la composition des autres corps célestes et les données géophysiques sur la nature de l'intérieur de la Terre. Beaucoup d'informations utiles sont également obtenus de la synthèse de minéraux en laboratoire et de l'observation de leur mode de formation et les domaines de leur stabilité".

3. Les différentes branches de la géochimie

Les principales branches de la géochimie sont les suivantes :

3.1. La géochimie isotopique : discipline fondée sur la mesure et l'interprétation des compositions isotopiques des éléments chimiques constituant les divers milieux naturels.

3.2. Cosmochimie : Etude de la répartition, de l'origine et de l'histoire des éléments dans l'Univers, et dans le Système solaire en particulier.

3.3. Biogéochimie : Etude du rôle des systèmes biologiques sur les conditions physico-chimiques régnant à la surface de notre planète.

3.4. Géochimie organique : a pour but de reconstituer les caractères de la matière biologique fossile et son origine, à déterminer les processus de diagenèse de celle-ci. Elle est en grande partie axée sur la genèse des hydrocarbures.

3.5. *Géochimie des eaux* : elle traite de l'abondance absolue et relative des éléments et des isotopes dans l'eau, ainsi que de l'évolution de leur concentration en fonction des conditions physico-chimiques rencontrées par l'eau pendant son cycle ou son emmagasinement.

3.6. *Géochimie environnementale* : utilise les données de la géochimie pour l'étude de l'environnement.

3.7. *Géochimie appliquée (ou prospection géochimique)* : utilise les données de la géochimie fondamentale pour découvrir, recenser et estimer les ressources minérales.

3.8. *Géochimie marine* : Etude des principes qui régissent la répartition des éléments, isotopes et composants et les lois de leur comportement chimique dans le milieu marin.

4. Les éléments chimiques. Le tableau périodique des éléments

4.1. Les atomes

Un **atome** représente la subdivision la plus petite de la matière qui conserve les caractéristiques de l'élément chimique. Un atome est composé de trois différentes particules :

- **Protons** – de charge positive, résident au centre de l'atome au sein du **noyau**.
- **Electrons** – de charge négative, « gravitent » autour du noyau.
- **Neutrons** – de charge nulle, résident dans le noyau.

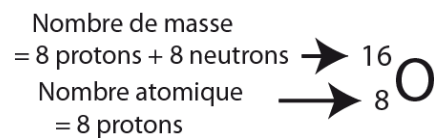
Dans le cas d'un atome neutre, chaque élément possède le même nombre de protons et le même nombre d'électrons.

Nombre de protons = Nombre d'électrons.

Nombre de protons = **nombre atomique**.

Nombre de protons + Nombre de neutrons = **nombre de masse**.

Exemple de symbole d'un élément chimique (cas de l'oxygène) :



Les **isotopes** sont des atomes d'un même élément mais qui possèdent un nombre différent de neutrons. Certains isotopes sont instables et donc radioactifs.

- Exemple : K (potassium) possède 19 protons. Tous les atomes de K ont 19 protons. Le nombre atomique de K = 19. Certains atomes de K possèdent 20 neutrons, certains ont 21 et d'autres ont 22 neutrons. Donc la masse atomique de K peut être 39, 40 ou 41. ^{40}K est radioactif et se transforme en ^{40}Ar et en ^{40}Ca .

Ce sont les électrons qui sont responsables des propriétés chimiques des atomes. La configuration électronique détermine les types d'atomes qui peuvent être liés à d'autres, la force et le type de la liaison. Donc, nous allons aborder l'étude des électrons et de la configuration électronique des atomes.

4.2. L'atome de Bohr

Les électrons « gravitent » autour du noyau en « couches », notées à partir de la première K, L, M, N etc (figure 1). Chaque couche peut posséder un certains nombres d'électrons. La couche K peut posséder 2 électrons, la couche L 8, la couche M 18 et la couche N 32.

Chaque couche est associée à un nombre quantique principal, n , où $n_K = 1$, $n_L = 2$, $n_M = 3$, $n_N = 4$, etc.

Le nombre d'électrons dans chaque couche est contrôlé par le nombre quantique principal suivant la relation : # électrons = $2n^2$

Donc, la couche K peut contenir 2 électrons, la couche L 8 électrons, la couche M 18 électrons, et la couche N 32 électrons.

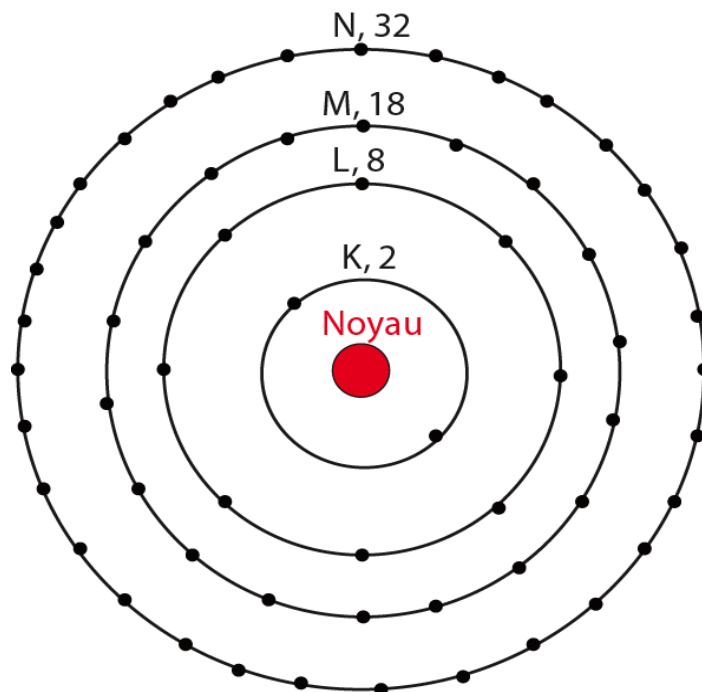


Figure 1. Configuration simplifiée d'un atome selon le modèle de Bohr

Les électrons des couches externes possèdent une énergie plus élevée que ceux des couches internes, car ils libèrent plus d'énergie lors de leur transition vers les couches internes. Lorsque ces transitions électroniques ont lieu, l'énergie est libérée sous forme de photons, comme les rayons X.

Planck a trouvé que l'énergie libérée lors des transitions électroniques est effectuée selon des paquets discrets, qu'il a appelé « **quanta** », et ces paquets d'énergie sont liés à une constante (appelée constante de Planck) et à la fréquence ou à la longueur d'onde de la radiation libérée.

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

où E = énergie

h = constante de Planck, $6,62517 \times 10^{-27}$ erg.sec.

ν = fréquence

c = vitesse de la lumière = $2,99793 \times 10^{10}$ cm/sec

λ = longueur d'onde.

4.3. Aperçu sur la mécanique quantique

La mécanique quantique nous apprend que les électrons gravitent autour du noyau sous forme de nuage électronique. L'électron n'est pas localisé au sens ponctuel du terme mais on peut décrire des régions de l'espace où cet électron a une forte probabilité de se trouver : c'est l'orbitale atomique. Ces orbitales atomiques sont désignées par leur nombre quantique principal n et également par un nombre qui caractérise la forme des orbitales atomiques : c'est le **nombre quantique azimutal** ou **nombre quantique orbital, l**. Une orbitale atomiques ne peut contenir que 2 électrons au maximum. Chaque électron possède un **nombre quantique de spin** ayant une valeur de +1/2 ou de -1/2. Les couches d'électrons sont décomposables en sous-couches s, p, d, f selon les valeurs du nombre quantique orbital d'après le tableau suivant :

Valeur de l	0	1	2	3
Notation de la sous-couche	s	p	d	f

Cette notation des sous-couches dérive des termes anglais qualifiant l'aspect des raies sharp, principal, diffuse, et fundamental. Les formes des surfaces décrites par ces sous-couches sont les suivantes :

- **Orbitales s-** sont de forme sphérique (figure 2). Lorsque la valeur du nombre quantique principal n augmente, le rayon moyen de l'orbitale augmente. Chacune de ces orbitales peut loger un maximum de deux électrons.

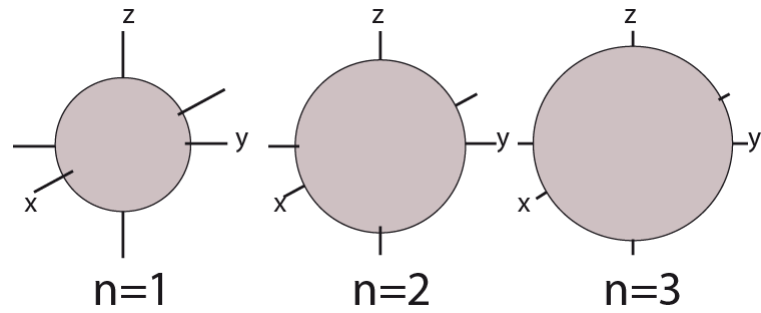


Figure 2. Forme des orbitales s.

Orbitales p- ne peuvent exister que si la valeur du nombre quantique principal soit égale ou supérieure à 2. Il existe trois différents types d'orbitales p, désignés p_x , p_y et p_z . Ces orbitales atomiques ont une forme d'haltères (figure 3), dont l'axe est orienté verticalement (p_z) et horizontalement (p_x et p_y). Chaque orbitale p peut accommoder un total de deux électrons, ce qui donne un maximum de six électrons pour les trois orbitales p de chaque couche principale.

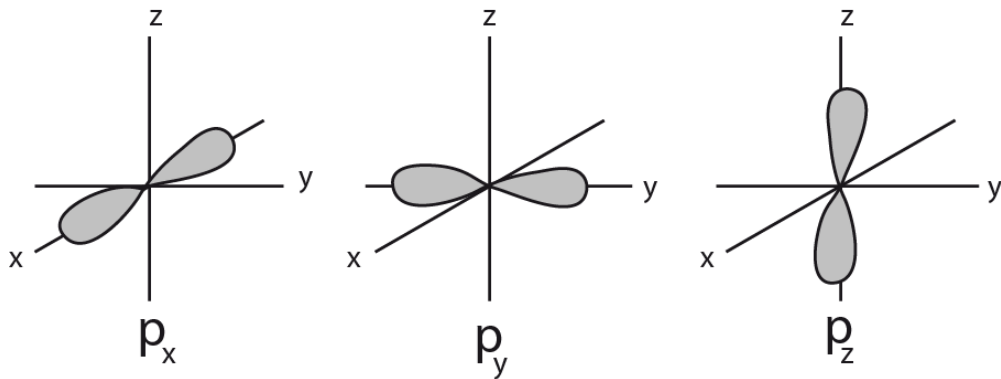


Figure 3. Forme des orbitales p.

- **Orbitales d-** ne peuvent être présentes que si la valeur du nombre quantique principal soit égale ou supérieure à 3. La forme des orbitales d ($l = 2$) est plus compliquée et il en existe 5 types (figure 4). Ils sont représentés sur la figure 4, et sont désignées par les symboles d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} . Puisque chaque orbitale ne peut contenir que 2 électrons, les orbitales d de chaque principale couche peuvent contenir un maximum de 10 électrons.

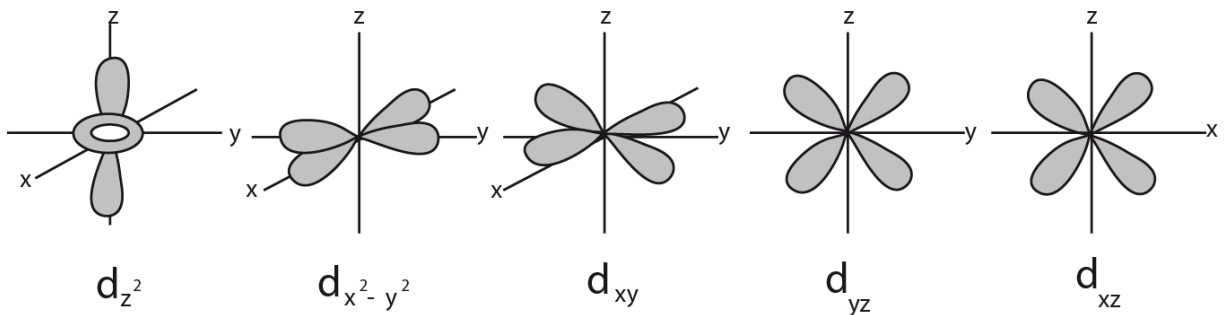


Figure 4. Forme des orbitales d.

- **Orbitales f-** sont plus difficiles à représenter. Il existe 7 orbitales f- possibles, chacune pouvant contenir 2 électrons, avec donc un maximum de 14 électrons. Ce sont les couches qui possèdent un nombre quantique principal ayant une valeur égale ou supérieure à 5 qui peuvent posséder des orbitales atomiques f.

Le principe d'exclusion de Pauli stipule que deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les mêmes nombres quantiques : en conséquence, une orbitale atomique contient au plus 2 électrons, et chacun de ces électrons possède une valeur opposée du nombre quantique de spin (+1/2 et -1/2).

Lorsque le nombre atomique (nombre de protons) dans un atome augmente, les couches et sous-couches de faible énergie se remplissent en premier. La figure 5 illustre qualitativement la relation qui existe entre l'énergie et les couches et sous-couche des atomes. Ainsi, la sous couche 1s qui possède l'énergie la plus faible est remplie en premier. Elle est suivie par l'orbitale 2s et les orbitales 2p. Lorsque le nombre quantique principal est égal à 3, les orbitales 3s, 3p et 3d sont remplies. Mais, à partir de $n = 4$, il y'a chevauchement entre l'énergie des orbitales s et d, et ainsi l'orbitale 4s est remplie avant les orbitales 3d. Les orbitales 4p ne peuvent contenir des électrons avant que les orbitales 3d ne soient pleines. Ce chevauchement continue de la même façon pour les couches de nombre quantique principal supérieur.

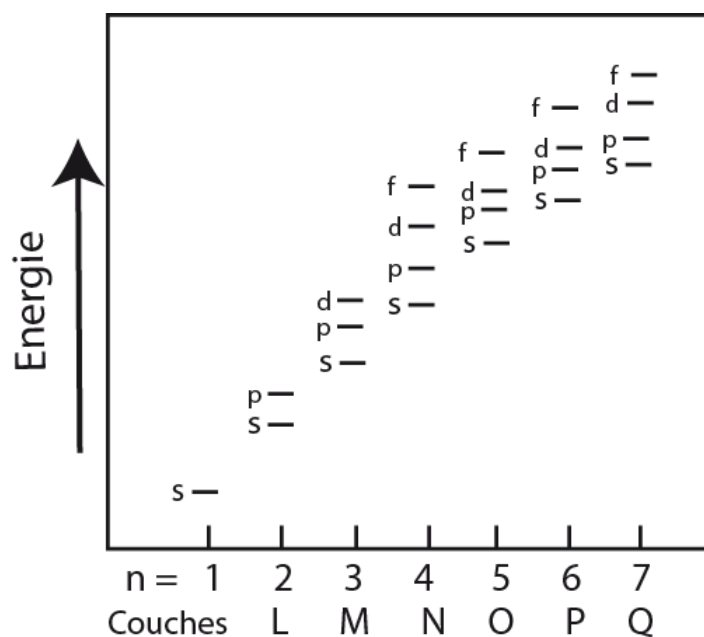


Figure 5. Relation entre énergie et couches et sous-couches des atomes.

4.4. Structure électronique des atomes et classification périodique des éléments

En se basant sur les niveaux d'énergie des différentes sous-couches, nous pouvons commencer à remplir la structure électronique des atomes comme cela est montré dans le tableau 1. Ce tableau comporte les éléments chimiques dont le nombre atomique est égal ou inférieur à 36.

Le remplissage périodique des couches et des sous-couches est à la base du tableau périodique des éléments. Les éléments qui possèdent la même configuration électronique de leurs couches externes (appelées **électrons de valence**) ont les mêmes propriétés chimiques. Les lignes du tableau, notées 1, 2, 3, 4, 5, 6, et 7, correspondent au nombre quantique principal (figure 8).

- La colonne I est le groupe des éléments qui possèdent 1 électron sur leur couche externe, qui est dans ce cas une orbitale s. Les éléments du groupe IA sont appelés **métaux alcalins**.
- Les éléments de la colonne IIA, appelés **métaux alcalino-terreux**, ont 2 électrons sur la couche externe et l'orbitale s est pleine.
- Les groupes IIIA, IVA, VA, VIA et VIIA ont le même nombre d'électrons sur leurs couches externes que le nombre du groupe. Les éléments du groupe VII sont appelés **halogènes**.
- Les éléments du groupe 0 sont caractérisés par leur dernière couche électronique (et toutes ses orbitales) qui est saturée d'électrons. Ils sont appelés **gaz rares ou gaz inertes**, car ces éléments ne se combinent pas avec eux-mêmes ou avec les autres éléments dans des conditions normales.
- Les **métaux de transition** se situent entre les métaux alcalino-terreux (groupe IIA) et le groupe IIIA. Ils possèdent des orbitales "d" non saturées.
- Notez dans le tableau une discontinuité à partir de l'élément 57. A partir de Ce, les orbitales 6f- commencent à être remplies, et pour éviter que le tableau ne soit trop large, les éléments 58 à 71 (Ce à Lu) ont été placés en bas du tableau. Les éléments de La à Lu sont connus sous le nom de **Lanthanides**, et sont aussi souvent appelés **les Terres Rares**.
- De la même manière, une discontinuité apparaît à partir de l'élément 89, Ac où les orbitales 7f- commencent à être remplies, en commençant par l'élément Th. Les éléments 89 à 103 sont appelés **Actinides**.

At. #	Elem.	K		L			M			N					
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f				
1	H	1													
2	He	2	<----- Couche K pleine												
3	Li	2	1												
4	Be	2	2												
5	B	2	2	1											
6	C	2	2	2											
7	N	2	2	3											
8	O	2	2	4											
9	F	2	2	5											
10	Ne	2	2	6	<---- Couche L pleine										
11	Na	2	2	6	1										
12	Mg	2	2	6	2										
13	Al	2	2	6	2	1									
14	Si	2	2	6	2	2									
15	P	2	2	6	2	3									
16	S	2	2	6	2	4									
17	Cl	2	2	6	2	5									
18	Ar	2	2	6	2	6	<---- Orbitales 3p pleines								
19	K	2	2	6	2	6		1							
20	Ca	2	2	6	2	6		2							
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2							
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2							
23	V	2	2	6	2	6	3	2							
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1							
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2							
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2							
27	Co	2	2	6	2	6	7	2							
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2							
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1							
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2							
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1						
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2						
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3						
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4						
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5						
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6	<- Orbitales 4d pleines					

Tableau 1. Remplissage périodique des couches et des sous-couches.

**Tableau périodique
des éléments**

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

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

H - Gaz	Li - Solide	Br - Liquide	Tc - Artificiel
 Non-métaux	 Métaux de transition	 Métaux Terres Rares	 Halogènes
 Métaux alcalins	 Métaux alcalino-terreux	 Autres métaux	 Gaz rares

Figure 6. Tableau périodique des éléments.

4.4. Les ions

Les atomes possèdent le même nombre de protons et d'électrons. Cependant, les éléments dans le tableau périodique peuvent être divisés en deux groupes: ceux qui ont tendance à perdre des électrons et ceux qui sont capables de gagner des électrons. On appelle **ion**, un atome qui possède soit une charge positive soit une charge négative.

Les éléments qui ont tendance à perdre des électrons sont appelés **métaux**, tandis que ceux qui ont tendance à gagner des électrons sont dits **non-métaux**.

Les métaux ont donc tendance à former des ions positifs appelés **cations**, tandis que les non-métaux ont tendance à former des ions négatifs appelés **anions**.

4.5. Potentiels d'ionisation

Lorsqu'un électron est enlevé ou ajouté à un atome, il y'a un transfert d'énergie. **Le potentiel d'ionisation** d'un élément est l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre d'un élément pour lui arracher un électron. La version du tableau périodique montré ci-dessous donne la valeur du potentiel de première ionisation. Notez que les éléments qui possèdent un potentiel d'ionisation élevé ont tendance à ne pas céder d'électrons, alors que ceux qui possèdent un faible potentiel d'ionisation, cèdent plus facilement des électrons, et ont tendance à devenir des cations.

- Les gaz rares présentent le potentiel d'ionisation le plus élevé, ce qui traduit la stabilité de ces éléments. L'observation du tableau périodique montre les couches saturées, indiquant que les gaz rares ont tous en commun des orbitales p complètement saturées. Le fait que ces sous-couches soient entièrement pleines explique que ces éléments ne sont presque jamais à l'état d'ions et ne se combinent que rarement avec les autres éléments chimiques.
- Les éléments du groupe IA (les alcalins), ont par contre un très faible potentiel d'ionisation, et il est donc facile de leur arracher un électron. Etant donné que tous ces éléments ont en commun une couche externe contenant un électron dans l'orbitale s, ces éléments ont tendance à devenir des ions +1 (i.e. Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , etc.). Notons que la perte de cet électron confère à ces atomes une configuration électronique des gaz rares (les couches électroniques externes sont complètement remplies). Le second potentiel d'ionisation (l'énergie requise pour arracher un second électron) est aussi très élevé pour ces éléments, ce qui indique aussi que dès qu'ils deviennent des ions +1 ils auront une configuration électronique stable.

Potentiel de première ionisation
(en Electron Volts)

13.6 H 1																	VIII 24.6 He 2	
I 5.4 Li 3	II 9.3 Be 4											III 8.3 B 5	IV 11.3 C 6	V 14.5 N 7	VI 13.6 O 8	VII 17.4 F 9	21.6 Ne 10	
5.1 Na 11	7.6 Mg 12	6.6 Sc 21	6.8 Ti 22	6.7 V 23	6.8 Cr 24	7.4 Mn 25	7.9 Fe 26	7.9 Co 27	7.6 Ni 28	7.7 Cu 29	9.4 Zn 30	6.0 Al 13	8.1 Si 14	11.0 P 15	10.4 S 16	13.0 Cl 17	15.8 Ar 18	
4.4 K 19	6.1 Ca 20	6.6 Sc 21	6.8 Ti 22	6.7 V 23	6.8 Cr 24	7.4 Mn 25	7.9 Fe 26	7.9 Co 27	7.6 Ni 28	7.7 Cu 29	9.4 Zn 30	6.0 Al 13	8.1 Si 14	10.5 Ge 32	9.7 As 33	11.8 Se 34	14.0 Br 35	14.0 Kr 36
4.2 Rb 37	5.7 Sr 38	6.6 Y 39	7.0 Zr 40	6.8 Nb 41	7.2 Mo 42	7.5 Tc 43	7.7 Ru 44	8.3 Rh 45	7.6 Pd 46	7.6 Ag 47	9.0 Cd 48	5.8 In 49	7.3 Sn 50	8.6 Sb 51	9.0 Te 52	10.4 I 53	12.1 Xe 54	12.1 Xe 54
3.9 Cs 55	5.2 Ba 56	5.0 Lu 71	5.5 Hf 72	6 Ta 73	8.0 W 74	7.9 Re 75	8.7 Os 76	9.2 Ir 77	9.0 Pt 78	9.2 Au 79	10.4 Hg 80	6.1 Tl 81	7.4 Pb 82	8.0 Bi 83	8.4 Po 84	8.5 At 85	10.7 Rn 86	10.7 Rn 86
Fr 87	5.3 Ra 88	Lr 103																
5.6 La 57	6.9 Ce 58	5.8 Pr 59	6.3 Nd 60	Pm 61	5.6 Sm 62	5.7 Eu 63	6.2 Gd 64	6.7 Tb 65	6.8 Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	6.2 Yb 70				
Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102					

Figure 7. Potentiel de première ionisation des éléments chimiques (en E.V).

- Les éléments du groupe IIA (les alcalino-terreux) ont un potentiel de première ionisation relativement faible et un potentiel de second ionisation aussi faible. Ainsi, ces éléments ont tendance à perdre deux électrons pour devenir des ions +2 (i.e. Be^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , etc.). Une fois qu'ils perdent ces deux électrons, ils auront aussi une configuration électronique avec une couche externe entièrement remplie d'électrons, similaire à celle des gaz rares.
- Les éléments du groupe VIIA (les halogènes) possèdent un potentiel de première ionisation très élevé. Ils n'ont pas tendance à libérer des électrons. Mais notons que s'ils captent un électron pour devenir des ions -1 , ils posséderont alors une couche électronique externe complètement remplie similaire à celle des gaz inertes. Ces éléments ont donc tendance à capter des électrons pour devenir des ions -1 (i.e. F^{-1} , Cl^{-1} , Br^{-1} , etc.).
- En se basant sur un raisonnement similaire, les éléments du groupe IIIA ont tendance à perdre 3 électrons pour devenir des ions +3 (i.e. B^{+3} , Al^{+3} , Ga^{+3} , etc.). Les éléments du groupe IVA ont tendance à perdre 4 électrons pour devenir des ions +4 (i.e. C^{+4} , Si^{+4} , Ge^{+4}). Mais Pb perd souvent 2 électrons seulement pour devenir Pb^{+2} .
- Les éléments du groupe VA ont tendance à perdre 5 électrons pour devenir des ions +5 (i.e. N^{+5} , P^{+5} , As^{+5}).
- Les éléments du groupe VIA ont tendance à gagner 2 électrons pour devenir des ions -2 (i.e. O^{-2} , S^{-2} , Se^{-2}), mais le soufre perd quelquefois 6 électrons pour devenir S^{+6} .
- Les éléments de transition possèdent tous des électrons appartenant aux orbitales d dans leurs couches externes, et leur potentiel de première ionisation est variable (faible à élevé), leur tendance est donc variable. Les éléments de la troisième colonne ont tendance à devenir des ions +3 (Sc^{+3} , Y^{+3} , La^{+3}), ceux de la quatrième colonne à devenir des ions +4 (Tl^{+4} , Zr^{+4} , Hf^{+4}) et ceux de la cinquième colonne des ions +5 (V^{+5} , Nb^{+5} , Ta^{+5}). Mais à partir de la cinquième et jusqu'à la onzième colonne, les éléments présentent des ions variables. Par exemple, Cr se trouve souvent sous forme de Cr^{+3} ; Mn : Mn^{+2} , Mn^{+3} ou Mn^{+} ; Fe peut être ou bien Fe^{+2} (fer ferreux) ou Fe^{+3} (fer ferrique); Ni, Co, et Zn deviennent des ions +2, et Cu peut se trouver sous forme de Cu^{+1} ou Cu^{+2} .
- Les terres rares ont tendance à devenir des ions +3, à l'exception de Eu, qui peut être aussi bien Eu^{+2} que Eu^{+3} . Les actinides U et Th ont tendance à devenir des ions +4.

En résumé, les états de valences des principaux éléments sont donnés sur la figure 8.

H ⁺¹		Eléments de transition															
Li ⁺¹	Be ⁺²												B ⁺³	C ⁺⁴	N ⁺⁵	O ⁻²	F ⁻¹
Na ⁺¹	Mg ⁺²												Al ⁺³	Si ⁺⁴	P ⁺⁵	S ⁻² S ⁺⁶	Cl ⁻¹
K ⁺¹	Ca ⁺²	Sc ⁺³	Ti ⁺⁴	V ⁺⁵	Cr ⁺³	Mn ⁺² Mn ⁺³ Mn ⁺⁴	Fe ⁺² Fe ⁺³	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cu ⁺²	Zn ⁺²	Ga ⁺³	Ge ⁺⁴	As ⁺³ As ⁺⁵			Br ⁻¹
Th ⁺⁴ REE +3, à l'exception de Eu, +2 U ⁺⁴																	

Figure 8. Valence des principaux éléments chimiques

4.6. Electronégativité

Une autre approche d'étudier la tendance des éléments à perdre ou à gagner des électrons est basée sur l'électronégativité. L'**électronégativité** est définie comme étant la tendance d'un atome dans une structure cristalline ou dans une molécule à attirer les électrons vers sa couche externe. Les éléments qui possèdent une faible valeur d'électronégativité sont des donneurs d'électrons, alors que ceux qui possèdent une valeur élevée sont des capteurs d'électrons. Les gaz rares ont une électronégativité nulle, car ils ne peuvent être ni accepteurs ni donneurs d'électrons. La différence d'électronégativité entre les atomes joue un rôle très important dans la détermination du type de liaison chimique qui se forme entre les éléments.

L'échelle de Pauling est l'échelle de l'électronégativité la plus utilisée. Elle fut développée par Linus Pauling (1901-1994) en 1932. Il s'agit d'une échelle relative. Dans cette échelle, l'élément le plus électronégatif, le fluor, a une valeur de 4 et l'élément le moins électronégatif, le francium, une valeur de 0,7. Les autres éléments ont une valeur d'électronégativité intermédiaire et les éléments de la deuxième période du tableau périodique des valeurs qui sont des multiples de 0,5 (figure 9).

Electronégativités des éléments (échelle de Pauling)

1																				
H 2.1	2													13	14	15	16	17		
Li 1.0	Be 1.5													B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0		
Na 0.9	Mg 1.2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12									
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8				
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5				
Cs 0.8	Ba 0.9	La* 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.4	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2				
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac [†] 1.1	* Lanthanides: 1.1–1.3 † Actinides: 1.3–1.5																	

Figure 9. Electronégativité des éléments chimiques selon l'échelle de Pauling

4.7. Rayon atomique et ionique

Les dimensions d'un atome ou d'un ion dépendent des dimensions du noyau atomique et du nombre d'électrons. Généralement, les atomes qui possèdent un nombre élevé d'électrons ont un rayon plus élevé de ceux qui possèdent un nombre inférieur d'électrons. Donc les ions ont un rayon différent de celui des atomes car ils peuvent gagner ou perdre des électrons.

- Lorsque la charge de l'ion devient plus positive, il y'a moins d'électron et l'ion possède alors un petit rayon.
- Lorsque la charge de l'ion devient plus négative, il y'a alors plus d'électrons et l'ion possède un rayon élevé.
- Lorsque le nombre atomique croit dans n'importe quelle colonne du tableau périodique, le nombre de protons et d'électrons croit, et donc les dimensions de l'atome ou de l'ion augmentent aussi.

Les rayons atomique et ionique dépendent aussi de la nature de la liaison chimique entre les constituants et du nombre de coordination. Donc, les rayons atomique et ionique peuvent varier en fonction de l'environnement dans lequel les atomes ou les ions sont trouvés. Le tableau 2 concerne une colonne du tableau périodique et nous montre comment le rayon atomique des atomes augmente avec l'augmentation du nombre atomique.

Ion	R(Å) C.N. = 6	R (Å) C.N. = 8
Li ⁺¹	0.74	0.92
Na ⁺¹	1.02	1.18
K ⁺¹	1.38	1.51
Rb ⁺¹	1.52	1.61
Cs ⁺¹	1.67	1.74

Tableau 2. Colonne du tableau périodique (groupe IA) montrant l'augmentation du rayon ionique en fonction du numéro atomique et du nombre de coordination.

A partir de ce tableau, on voit bien l'effet de l'augmentation du nombre atomique (et du nombre total des électrons) pour des ions de même charge et l'effet du changement du nombre de coordination. Le rayon augmente avec l'augmentation du nombre total d'électrons du haut vers le bas dans le tableau. Le rayon ionique augmente également avec l'augmentation du nombre de coordination, étant donné que le nuage électronique est dilaté par la présence d'un nombre plus élevé d'ions autour de lui.

Examinons ensuite une ligne du tableau périodique pour voir comment le rayon est affecté par la charge ionique (tableau 3).

Ion	R(Å) C.N. = 4	R (Å) C.N. = 6
Na ⁺¹	0.99	1.02
Mg ⁺²	0.57	0.72
Al ⁺³	0.39	0.48
Si ⁺⁴	0.26	0.40
P ⁺⁵	0.17	0.38
S ⁺⁶	0.12	0.29
S ⁻²	1.84	
Cl ⁻¹		1.81

Tableau 3. Ligne du tableau périodique (ligne 2) montrant la diminution du rayon ionique avec la charge et son augmentation avec le nombre de coordination.

Ici, on remarque que lorsque la charge devient plus positive, le rayon ionique décroît. Cela est dû au fait qu'il y'a moins d'électrons sur les couches externes des ions. En général, les anions possèdent de grands rayons ioniques et les cations possèdent de petits rayons ioniques. L'addition d'un électron (ou plusieurs) à un anion entraîne un rayon ionique plus grand - la force d'attraction entre les protons et les électrons diminue. Inversement, la soustraction d'un électron à un cation donne un rayon ionique plus petit - la force d'attraction augmente.

4.8. Les liaisons chimiques

Les propriétés physiques et chimiques des cristaux dépendent parfois principalement des forces qui lient les atomes entre eux à l'intérieur de la structure cristalline. Ces forces sont connues sous l'appellation de liaisons chimiques. La liaison chimique dépend de la structure électronique des atomes, en particulier de la valence des électrons de la couche externe, et des dimensions de l'ion ou de l'atome.

En général, on connaît 4 différents types de liaison chimique, chaque type de liaison est en fait une transition d'un type à un autre.

4.8.1. La liaison ionique

Comme nous l'avons vu, il existe une tendance chez les atomes à perdre ou à gagner des électrons et devenir des ions dans le but d'acquérir une configuration électronique stable avec des couches électroniques externes saturées. Les ions chargés positifs sont appelés cations et ceux chargés négatifs sont les anions. Ces ions peuvent acquérir différentes valeurs de charge électrique qui dépendent du nombre d'électrons perdus ou gagnés.

- +1 cations monovalents.
- +2 cations divalents.
- +3 cations trivalents.
- +4 cations tétravalents.
- +5 cations pentavalents.
- -1 anions monovalents.
- -2 anions divalents.

Lorsque les atomes se transforment en des ions chargés, la force d'attraction entre les ions de charges opposées conduit à la formation d'une liaison ionique.

Par exemple (figure 10), Na possède un électron dans sa couche externe. Il aura tendance à céder cet électron et devenir un ion Na^{+1} . De la même façon, Cl possède 7 électrons sur sa couche externe et aura tendance à gagner un électron pour devenir un ion Cl^{-1} .

Une fois que ces atomes se transforment en Na^{+1} et Cl^{-1} , la force d'attraction entre ces ions de charges opposées conduit à la formation d'une liaison ionique.

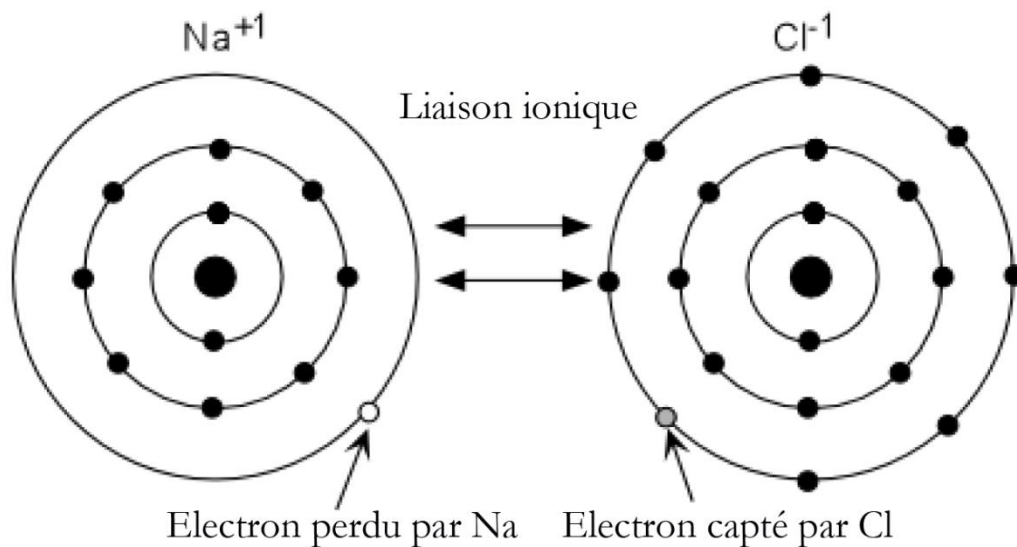


Figure 10. Exemple d'une liaison ionique (NaCl)

La liaison ionique est une liaison d'interaction électrostatique non directionnelle, car chaque ion est soumis au champ de ses voisins. Les cristaux qui possèdent des atomes liés entre eux par une liaison ionique présentent les propriétés suivantes :

- Leur dissolution dans des solvants polaires comme l'eau est très facile (H_2O est un solvant polaire car les ions d'hydrogène se placent dans un seul côté de la molécule d'eau et donnent une légère charge positive tandis que l'autre côté de la molécule d'eau possède une légère charge négative).
- Ils possèdent une dureté et une densité modérée.
- Leur température de fusion est élevée.
- Ils sont généralement de faible conducteur de chaleur et d'électricité (ce sont de bons isolants thermique et électrique).

4.8.2. La liaison covalente

Les liaisons covalentes se forment lorsque les atomes acquièrent une configuration électronique stable en partageant des électrons avec d'autres atomes. Le résultat est que les deux atomes possèdent en même temps une configuration électronique stable.

Par exemple (figure 11), l'oxygène possède 6 électrons sur sa couche externe, 2 sont sur des orbitales s et 4 sur des orbitales p. S'il peut capter deux électrons pour compléter la sous-couche p, il possédera alors la configuration électronique stable d'un gaz rare. Un second atome d'oxygène aura lui aussi besoin de deux électrons pour atteindre une configuration stable. Si les deux oxygènes mettent en commun 2 électrons chacun, ils posséderont alors une configuration électronique stable permanente. La liaison covalente ainsi formée est très forte. Ainsi, on trouve l'oxygène gazeux formé de la molécule O_2 . De la même manière, les gaz F_2 et Cl_2 sont composés chacun d'une paire F et Cl formée par une liaison covalente.

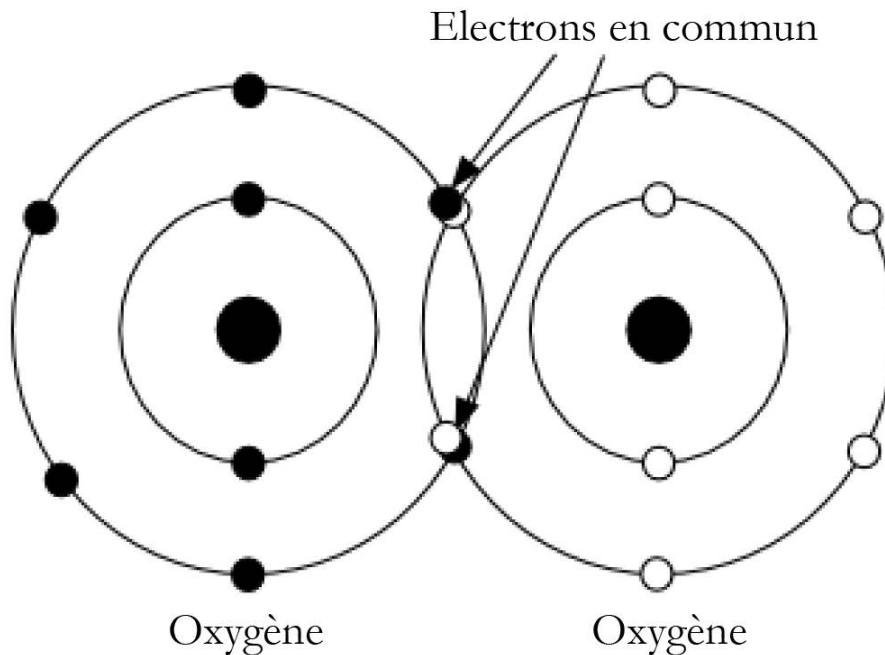


Figure 11. Exemple d'une liaison covalente (O_2)

La liaison covalente est une liaison dirigée très forte, puisqu'elle se produit le long de la zone où les électrons sont partagés. Les cristaux possédant des liaisons covalentes présentent les propriétés suivantes :

- Relativement insoluble dans des solvants polaires comme l'eau.
- Température de fusion élevée.
- Ils ont tendance à avoir une forte dureté.
- Généralement faibles conducteurs thermique et électrique.

Les éléments situés dans la partie droite du tableau périodique ont tendance à se lier entre eux par des liaisons covalentes pour former des molécules qu'on trouve dans les structures cristallines. Si et O par exemple forment la molécule SiO_4^{4-} qui peut se lier à d'autres atomes et molécules par des liaisons ioniques ou covalentes.

Le carbone possède 4 électrons sur sa coque externe et à besoin de quatre autres électrons pour atteindre une configuration électronique stable. Donc l'atome du carbone peut partager des électrons avec 4 autres atomes de carbones et former ainsi des liaisons covalentes. Ce qui donne des composés comme le diamant ou le graphite qui sont formés par des liaisons covalentes fortes entre les atomes du Carbone.

En réalité, la liaison entre les atomes n'est pas habituellement une liaison ionique ou covalente pure, mais plutôt un mélange de ces types de liaisons. La participation de chaque type de liaison est déterminée par la différence d'électronégativité entre les atomes liés entre eux.

Par exemple, l'observation du tableau d'électronégativité des éléments indique que la valeur de Cl est 3,16 et celle de Na est 0,93. la différence d'électronégativité est de 2,3, suggérant que 80% seulement de la liaison dans NaCl soit ionique (figure 12). De même, on remarque que pour une grande différence d'électronégativité comme pour NaF, la liaison est à 90% ionique. La liaison entre les atomes d'oxygène ou de carbone, où la différence d'électronégativité est égale à 0, est une liaison covalente pure.

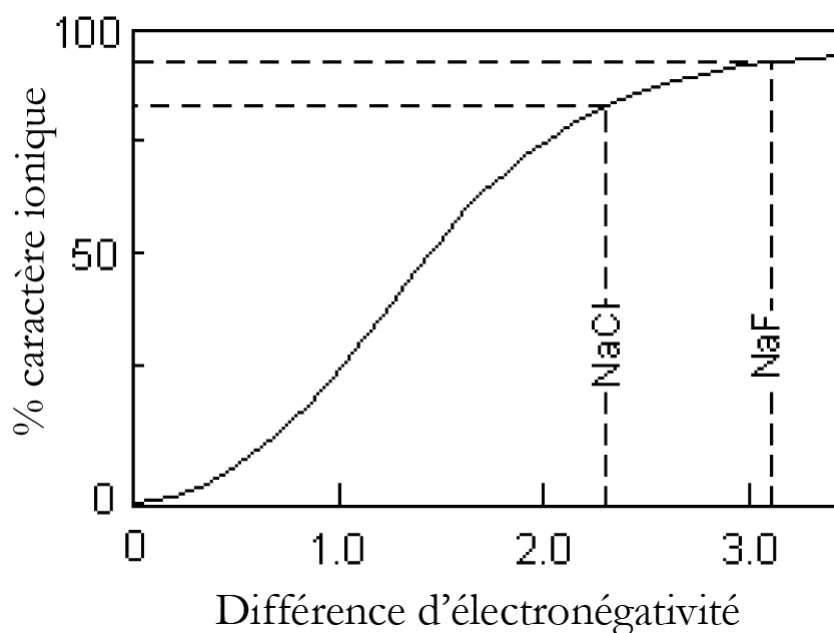


Figure 12. Courbe montrant le % du caractère ionique d'une liaison en fonction de la différence d'électronégativité entre les ions.

4.8.3. La liaison métallique

Nous avons vu que les matériaux caractérisés par un des types de liaison précédente étaient de mauvais conducteurs électriques. Cependant, les métaux présentent une conductivité électrique élevée et sont donc caractérisés par un nouveau type de liaison : c'est la liaison métallique.

C'est une liaison où beaucoup d'électrons ne sont pas associés à un atome spécifique. Les atomes métalliques sont dans un *nuage* d'électrons qui se déplacent d'un atome à l'autre (figure 13). Les ions se lient par des liaisons covalentes en partageant leurs électrons des orbitales intérieures tandis que les électrons externes peuvent aller partout dans la structure.

Ces électrons (dits électrons libres), tout en assurant une liaison entre les atomes (*liaison métallique*), circulent dans l'ensemble du cristal, et assurent la conductibilité électrique des métaux.

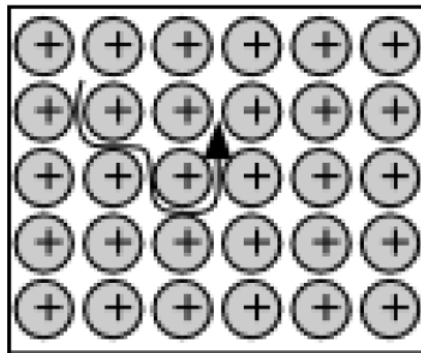


Figure 13. Electrons libres dans une liaison métallique

Les métaux purs présentent ce type de liaison. Lorsque les cristaux sont formés par une liaison métallique, ils présentent les caractéristiques suivantes :

- Dureté faible à modérée.
- Forte ductilité et malléabilité.
- Très bon conducteur électrique et thermique.
- Soluble seulement dans les acides.

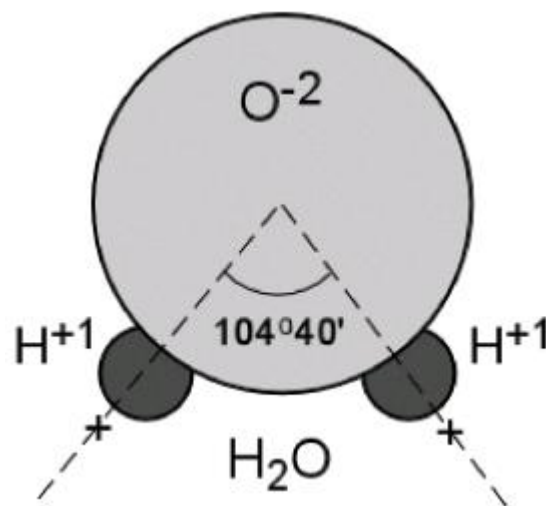
4.8.4. Les liaisons résiduelles

D'autres types de liaisons existent (liaisons résiduelles), qui sont nettement moins fortes que les précédentes, et concernent les atomes ou molécules partiellement chargés. Ces charges partielles sont créées lorsque les électrons se concentrent dans une partie de l'atome ou de la molécule de telle façon à créer une liaison ionique ou covalente. Ceci crée parfois un atome ou une molécule polarisée qui possède une concentration de charges négatives dans une partie de la structure et une concentration de charge positive dans l'autre partie. Lorsque des liaisons résiduelles se

produisent dans une structure cristalline, elles forment généralement des plans ou des zones de clivage facile car ces liaisons sont très faibles.

On parlera spécialement de deux types de liaisons résiduelles.

- **La liaison hydrogène** – se produit dans le cas spécial de l'hydrogène, qui possède un seul électron. Lorsque l'hydrogène cède cet électron et devient un ion H^{+1} ou partage cet unique électron avec un autre atome dans une liaison covalente, le noyau chargé positif de l'atome d'hydrogène est exposé, donnant à l'ion H une charge résiduelle +1, dont le champ électrostatique est suffisant pour attirer un atome très électronégatif. Tel est le cas de la molécule H_2O qui est une molécule polaire (figure 14). De la même manière, la molécule OH^{-1} , très commune chez les minéraux silicatés en feuillets comme les micas et les minéraux argileux, bien que possédant une charge-1 possède un noyau d'hydrogène exposé qui peut se lier avec d'autres éléments possédant une charge résiduelle négative formant une liaison hydrogène faible. Ainsi, les couches des molécules OH^{-1} dans les



silicates en feuillets présentent un clivage facile le long des plans $\{001\}$.

Figure 14. Liaison hydrogène dans une molécule d' H_2O .

- **Les liaisons de Van der Waals** sont aussi des liaisons résiduelles qui résultent de la polarisation des atomes ou des molécules. Il s'agit d'une liaison très faible qui lie des molécules neutres et des unités structurales essentiellement non chargées. La liaison est faite par l'intermédiaire de petites charges électrostatiques (figure 15). Cette liaison est plus faible que les liaisons ioniques, covalentes et métalliques.

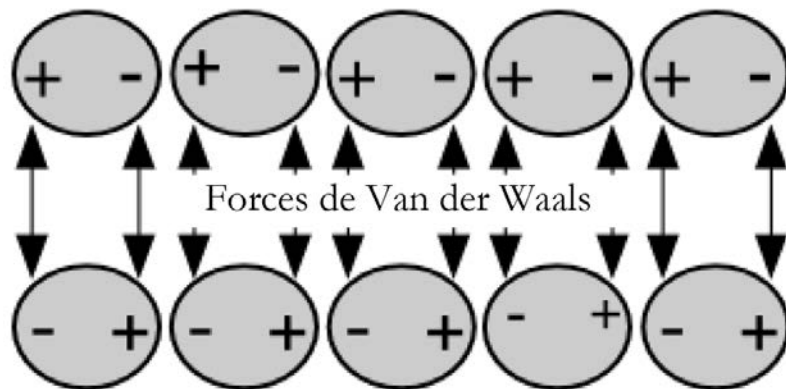


Figure 15. La liaison Van der Waals

Le **graphite** C, est un exemple d'un minéral qui possède des liaisons van der Waals. Le graphite se compose de feuillets d'atomes où chaque feuillet est constitué de liaisons covalentes - ces feuillets sont solides et flexibles. Chaque atome dans ces feuillets se lie avec trois autres atomes de carbone (notez que dans le diamant chaque atome se lie avec quatre autres atomes de carbone). Les feuillets adjacents sont liés faiblement entre eux par des liaisons van der Waals qui sont très faibles et sont facilement cassées. Le graphite est employé comme lubrifiant aux hautes températures à cause des propriétés de ces liaisons van der Waals.

Tableau 4. Liaisons chimiques importantes dans les minéraux et leurs propriétés

Type de Liaison	Ionique	Covalente	Métallique	Van Der Waals
Nature	Attraction électrostatique entre des ions de charge différente	Mise en commun d'une paire d'électrons	Mise en commun d'électrons libres	Liaisons faibles entre atomes neutres
Propriétés structurales	Non dirigée, coordination élevée entre les ions, structure dense	Liaison dirigée entre atomes, coordination faible, structure peu dense	Non dirigée, coordination très élevée, structure très dense	Même propriétés que la liaison métallique
Propriétés mécaniques	Liaison forte	Liaison forte	Liaison variable	Liaison faible
Propriétés thermiques	Température de fusion assez élevée	Température de fusion élevée	Température de fusion variable	Température de fusion basse
Propriétés électriques	Isolants moyens	Isolants	Conducteurs	Isolants
Exemples	Halite NaCl	Diamant C	Cuivre Cu	Graphite C

Bon courage



LIENS UTILES 🙌

Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

