

COLLECTION CHIMIE ANALYTIQUE ET INORGANIQUE

Chimie inorganique

de la classification périodique au cristal

Robert Valls



ISTE
editions

Chimie inorganique examine la structure des cristaux à travers une lecture de la classification qui s'appuie sur les caractéristiques des atomes et des ions (électronégativité, potentiel d'ionisation, énergie de fixation électronique, etc.).

Il expose les fondements de la cristallographie à partir d'observations et d'analyses empiriques de la structure des métaux qui seront utiles dans la description des cristaux ioniques ; il présente également les cristaux type en fonction de la complexité de leur formule chimique et de leur empilement.

Dans cet ouvrage, la mémoire visuelle est largement sollicitée par de nombreuses représentations 3D originales et des notions comme l'ionicité ou la disponibilité spatiale permettent une approche simple et efficace de la structure des cristaux et de la nature de leurs liaisons.

L'auteur

Robert Valls est professeur en chimie du solide, chimie inorganique, chimie générale, thermodynamique et méthodologie à l'université et à l'IUT d'Aix-Marseille. Il est également chercheur à l'Institut Pythéas – Observatoire des sciences de l'univers (biotechnologie environnementale et chimiométrie appliquées à la valorisation de la biodiversité).



Table des matières

Remerciements	11
Introduction. Une approche de la chimie inorganique	13
Chapitre 1. Connaissance de la classification périodique	17
1.1. Présentation de la classification périodique	17
1.2. Construction de la classification périodique	18
1.2.1. Historique	18
1.2.1.1. Le pionnier : Antoine-Laurent de Lavoisier	19
1.2.1.2. Le créateur : Dimitri Ivanovitch Mendeleïev	20
1.2.1.3. L'auteur des dernières modifications : Henry Gwyn Jeffreys Moseley	22
1.2.2. Structuration de la classification périodique	25
1.2.3. Analyse des différentes propositions de classification	29
1.2.3.1. La classification selon Mendeleïev	29
1.2.3.2. La construction de la classification actuelle	31
1.2.4. Abondance des éléments	33
1.2.4.1. Abondance des éléments dans la croûte terrestre	33
1.2.4.2. Abondance dans le corps humain	37
1.3. Lecture de la classification	38
1.3.1. Le rayon atomique	39
1.3.2. L'électronégativité	41
1.3.3. Le potentiel d'ionisation	44
1.3.4. L'énergie de fixation électronique	47

1.4. Compréhension des ions à travers la classification.	49
1.4.1. La nature et la valence des ions à travers la classification	49
1.4.2. Le rayon des ions à travers la classification	53
1.4.3. La polarisabilité	55
1.4.4. Le rayon des ions dans les solides	57

Chapitre 2. Connaissance des cristaux métalliques 63

2.1. Propriétés des métaux.	63
2.1.1. Caractéristiques de la liaison métallique	64
2.1.2. La conductivité et la température de fusion des éléments	66
2.1.2.1. La conductivité	66
2.1.2.2. La température de fusion	67
2.2. Étude des empilements dans les métaux	68
2.2.1. Formation des empilements dans le plan	69
2.2.2. Formation du cristal	71
2.2.2.1. Empilement de plans N	71
2.2.2.2. Empilement de plans A	72
2.2.2.3. Les empilements à période élevée	76
2.2.3. Décompte des atomes dans une maille	76
2.2.4. La compacité.	78
2.2.4.1. Compacité du cubique P.	79
2.2.4.2. Compacité du cubique F.	79
2.2.5. Désignation des plans dans un cristal	80
2.2.6. Densité surfacique	83
2.2.6.1. Densité surfacique de la maille cubique P	84
2.2.6.2. Densité surfacique de la maille cubique I	84
2.2.6.3. Densité surfacique de la maille cubique F	85
2.2.6.4. Faces des cristaux	86
2.3. Représentation des cristaux métalliques	87
2.3.1. Définition de la maille	88
2.3.1.1. Les réseaux de Bravais	89
2.3.1.2. Les groupes d'espace et groupes ponctuels	90
2.3.1.3. Description de la notation codifiée	93
2.3.1.4. Description de la maille cubique centrée	98
2.3.1.5. Description de la maille cubique toutes faces centrées.	99
2.3.2. Géométrie des polyèdres simples.	102
2.3.2.1. Le cube.	102
2.3.2.2. Le tétraèdre	103
2.3.2.3. L'hexagone	105

2.3.3. Les sites	106
2.3.3.1. Les sites octaédriques	106
2.3.3.2. Les sites tétraédriques	107
2.4. Empilements et diagrammes	108
2.4.1. Lecture des diagrammes	110
2.4.1.1. Construction d'un diagramme	110
2.4.1.2. Lecture d'un diagramme selon une horizontale	111
2.4.1.3. Lecture d'un diagramme selon une verticale.	112
2.4.2. Les solutions solides	114
2.4.2.1. Les solutions solides de substitution	114
2.4.2.2. Les solutions solides d'insertion	115
2.4.3. Les composés intermétalliques	116
2.4.4. Les diagrammes de phase simple.	117
2.4.4.1. Diagrammes à miscibilité totale	117
2.4.4.2. Diagrammes à non-miscibilité avec eutectique	118
2.4.4.3. Diagrammes à miscibilité partielle	120
2.4.4.4. Présentation des différents types de diagrammes	121
2.4.4.5. Étude détaillée d'un diagramme	122

Chapitre 3. Connaissance des cristaux ioniques 129

3.1. Description des cristaux ioniques à covalents.	129
3.2. Les règles de Pauling	133
3.2.1. Le caractère ionique d'une liaison selon Pauling	134
3.2.2. Première règle de Pauling : les polyèdres de coordination	136
3.2.2.1. La coordinance quatre	137
3.2.2.2. La coordinance six	138
3.2.2.3. La coordinance huit	138
3.2.2.4. La coordinance douze	139
3.2.2.5. Les coordinances deux et trois	140
3.2.2.6. Bilan des coordinances	141
3.2.3. Deuxième règle de Pauling : principe de la valence électrostatique.	144
3.2.4. Troisième règle de Pauling : connexions des polyèdres	146
3.2.5. Quatrième règle de Pauling : séparation des cations	148
3.2.6. Cinquième règle de Pauling : homogénéité de l'environnement	149
3.2.7. Présentation des critères utilisés	150
3.3. Géométrie des cristaux binaires de type MX_n	151
3.3.1. Présentation des composés cités	151
3.3.2. Étude du chlorure de césium	153

3.3.2.1. Description de la maille à partir des réseaux d'ions	153
3.3.2.2. Description de la maille à partir des polyèdres de coordination	154
3.3.2.3. Calcul des différentes valeurs de la maille	155
3.3.2.4. Composés de type CsCl	157
3.3.3. Étude du chlorure de sodium	160
3.3.3.1. Description de la maille à partir des réseaux d'ions	161
3.3.3.2. Description de la maille à partir des polyèdres de coordination	163
3.3.3.3. Calcul des différentes valeurs de la maille	165
3.3.3.4. Composés de type NaCl	166
3.3.4. Étude du sulfure de zinc (sphalérite).	171
3.3.4.1. Description de la maille ZnS (sphalérite) à partir des réseaux d'ions	171
3.3.4.2. Description de la maille ZnS (sphalérite) à partir des polyèdres de coordination	172
3.3.4.3. Calcul des différentes valeurs de la maille ZnS (sphalérite). .	174
3.3.4.4. Composés de type ZnS (sphalérite)	175
3.3.5. Étude du sulfure de zinc (wurtzite).	177
3.3.5.1. Description de ZnS (wurtzite) à partir des réseaux d'ions . .	177
3.3.5.2. Description de la maille ZnS (wurtzite) à partir des polyèdres de coordination	179
3.3.5.3. Calcul des différentes valeurs de la maille ZnS (wurtzite). . .	180
3.3.5.4. Composés de type ZnS (wurtzite)	181
3.3.6. Étude de l'arséniure de nickel.	183
3.3.6.1. Description de la maille à partir des réseaux d'ions	184
3.3.6.2. Description de la maille NiAs à partir des polyèdres de coordination	185
3.3.6.3. Calcul des différentes valeurs de la maille NiAs	186
3.3.6.4. Composés de type NiAs.	187
3.4. Géométrie des cristaux binaires de type MX_2	189
3.4.1. Étude du fluorure de calcium	189
3.4.1.1. Description de la maille CaF_2 à partir des réseaux d'ions. . .	189
3.4.1.2. Description de la maille CaF_2 à partir des polyèdres de coordination	190
3.4.1.3. Calcul des différentes valeurs de la maille CaF_2	190
3.4.1.4. Composés de type CaF_2	192
3.4.2. Étude de l'oxyde de lithium	194
3.4.2.1. Description de la maille Li_2O à partir des réseaux d'ions . .	194
3.4.2.2. Calcul des différentes valeurs de la maille Li_2O	194
3.4.2.3. Composés de type Li_2O	195

3.4.3. Étude du rutile	196
3.4.3.1. Description de la maille TiO_2 à partir des réseaux d'ions . .	196
3.4.3.2. Description de la maille TiO_2 à partir des polyèdres de coordination	197
3.4.3.3. Calcul des différentes valeurs de la maille de TiO_2	198
3.4.3.4. Composés de type TiO_2	200
3.4.4. Étude de l'iodure de cadmium	202
3.4.4.1. Description de la maille CdI_2 à partir des réseaux d'ions . .	202
3.4.4.2. Description de la maille CdI_2 à partir des polyèdres de coordination	204
3.4.4.3. Calcul des différentes valeurs de la maille de CdI_2	204
3.4.4.4. Composés de type CdI_2	205
3.4.5. Étude du chlorure de cadmium	207
3.4.5.1. Description de la maille CdCl_2 à partir des réseaux d'ions . .	207
3.4.5.2. Description de la maille CdCl_2 à partir des polyèdres de coordination	208
3.4.5.3. Calcul des différentes valeurs de la maille de CdCl_2	209
3.4.5.4. Composés de type CdCl_2	209
3.5. Bilan des caractéristiques des structures binaires.	211
3.5.1. Caractéristiques cristallines	211
3.5.2. Caractéristiques de la disponibilité.	212
3.5.3. Caractéristiques des mailles	213
3.5.4. Caractéristiques des familles de composés	214
3.5.4.1. Les halogénures.	214
3.5.4.2. Les chalcogénures	215
3.6. Géométrie des cristaux ternaires de type AB_nO_m	216
3.6.1. Étude de la pérovskite SrTiO_3	216
3.6.1.1. Description de la maille SrTiO_3 à partir des réseaux d'ions . .	217
3.6.1.2. Description de la maille SrTiO_3 à partir des polyèdres de coordination	217
3.6.1.3. Calcul des différentes valeurs de la maille de SrTiO_3	219
3.6.1.4. Composés de type SrTiO_3	220
3.6.2. Étude du spinelle MgAl_2O_4	222
3.6.2.1. Description de la maille MgAl_2O_4 à partir des réseaux d'ions.	223
3.6.2.2. Description de la maille MgAl_2O_4 à partir des polyèdres de coordination	225
3.6.2.3. Calcul des différentes valeurs de la maille de MgAl_2O_4	226
3.6.2.4. Composés de type MgAl_2O_4	227