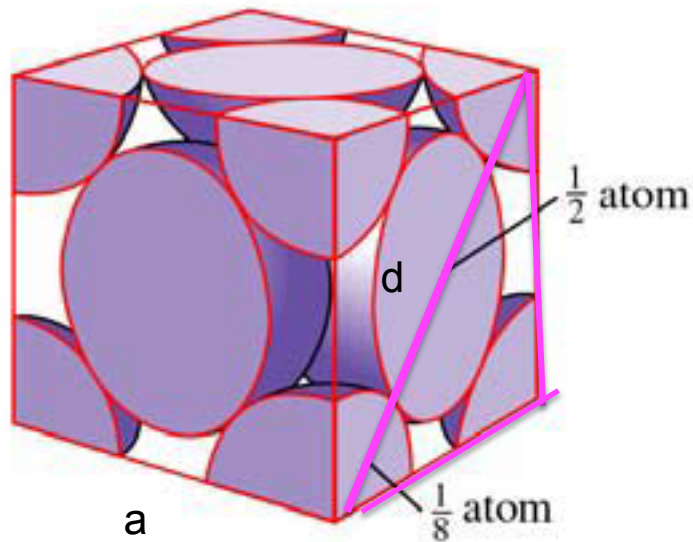


Silver crystallizes in a cubic close packed structure. The radius of a silver atom is 1.44Å (14 pm). Calculate the density of Ag. Density = mass per unit volume. Use the Pythagorean theorem to calculate the edge of the cube “a” and then the cubic volume.

Ag PM =107.9

Nombre Avogadro $6.022 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$



$$d=2r$$

Silver crystallizes in a cubic close packed structure. The radius of a silver atom is 1.44Å (14 pm). Calculate the density of Ag.

Density = mass per unit volume. Use the Pythagorean theorem to calculate the edge of the cube “a” and then the cubic volume.

$$a^2 + a^2 = (4r)^2 \quad a = \sqrt{8r^2} = r \sqrt{8}$$

$$\text{since } r = 1.44 \text{ \AA} \quad a = 1.44 \text{ \AA} (\sqrt{8}) = 4.07 \text{ \AA}$$

$$\text{Volume of the unit cell} = a^3 = (4.07 \text{ \AA})^3 = 67.4 \text{ \AA}^3$$

$$67.4 \text{ \AA}^3 \times (1.00 \times 10^{-8} \text{ cm/\AA})^3 = 6.74 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

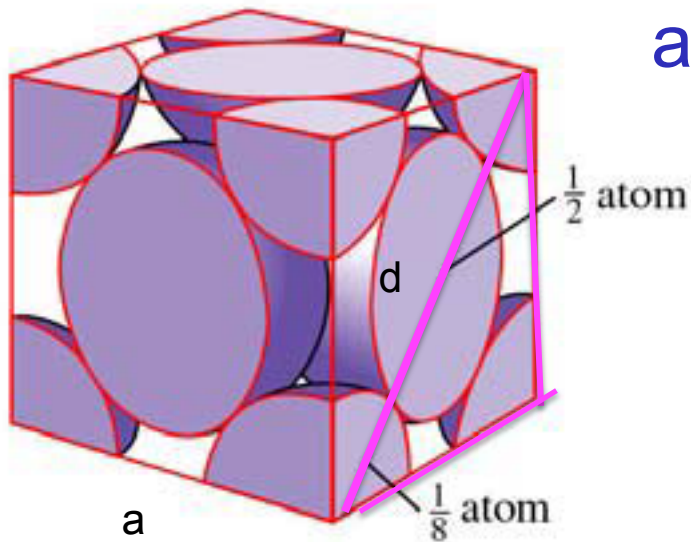
In the face-centered cubic there are 4 atoms per cell:

$$\text{Density} = (4 \text{ atoms})(6.022) \times 10^{23} \text{ atoms/mole} (107.9 \text{ g/mole}) / 6.74 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 =$$

$$10.8 \text{ g/cm}^3$$

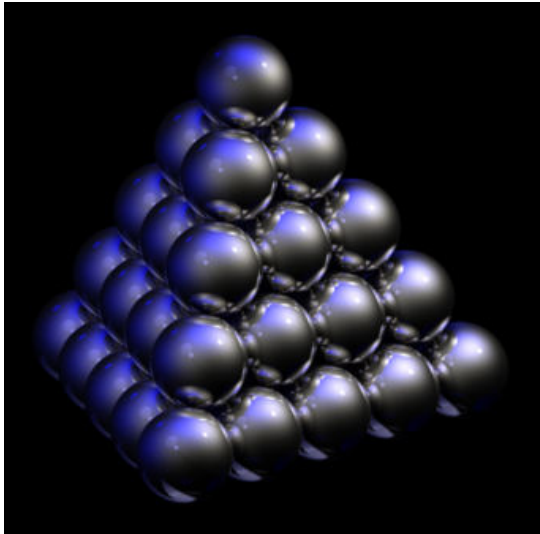
Effacité d'Empilement

$$\text{PE} = \frac{(\# \text{atoms in unit cell})(\text{volume of atom})}{(\text{volume unit cell})^3}$$



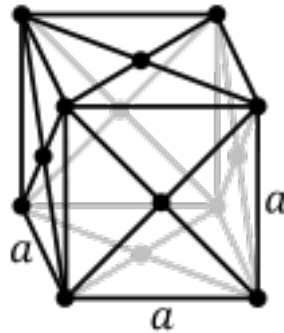
$$a = \sqrt{8r^2}$$

$$\frac{\text{PE} = 4\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{a^3} = 0.74 \quad 74\%$$

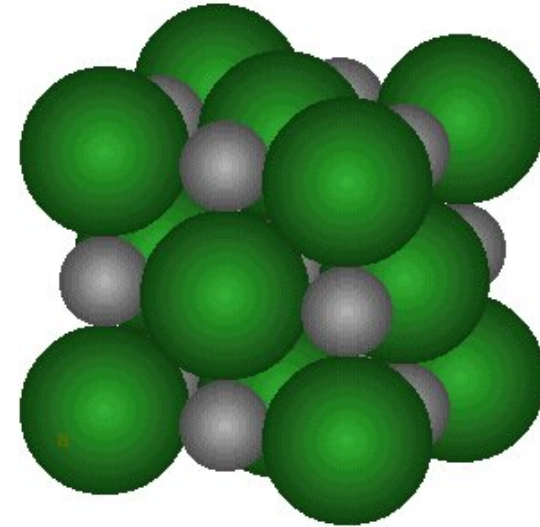


L'empilement de sphère formant une pyramide est un exemple de structure cubique compacte.

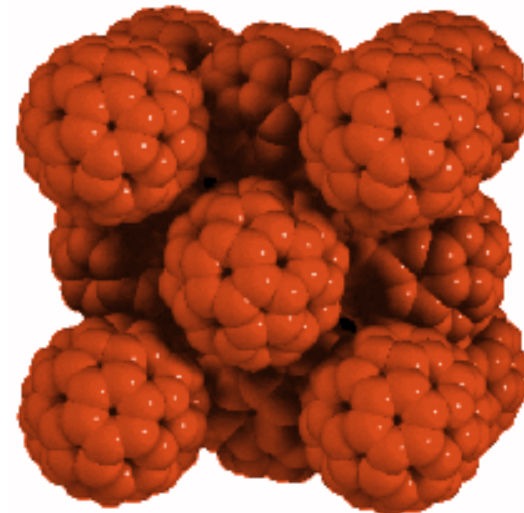
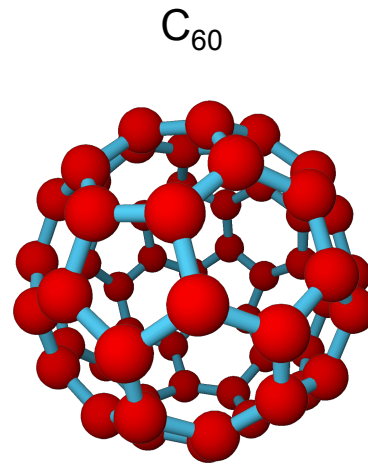
Exemples



NaCl: Solide ionique



Solide moléculaire



Nickel



Ca, Sr, Cu, Pt, Pd etcc

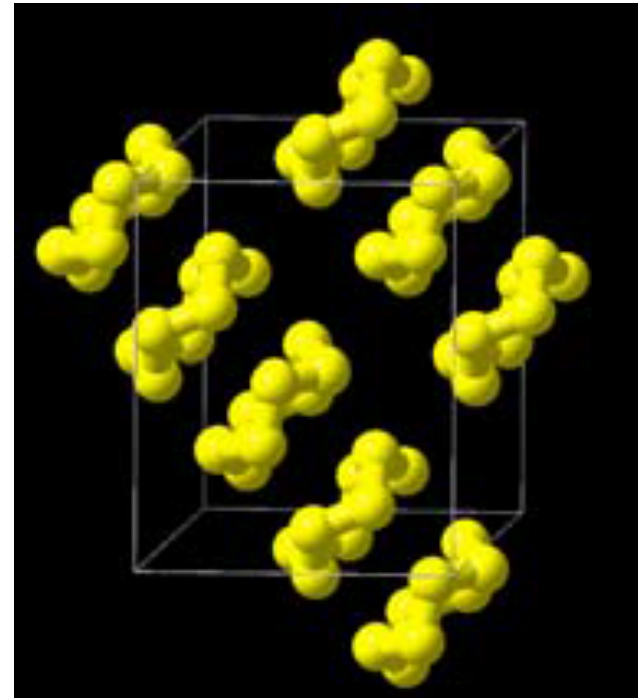
Solides Moléculaires

Forces de London (dipôles induits)
Faibles Intermoléculaires
PF = 115°



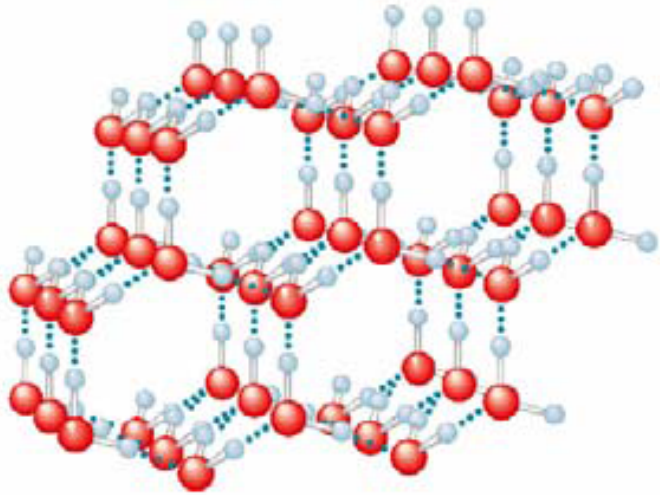
Liaison Intramolécule:
Liaison covalente forte

Soufre S8

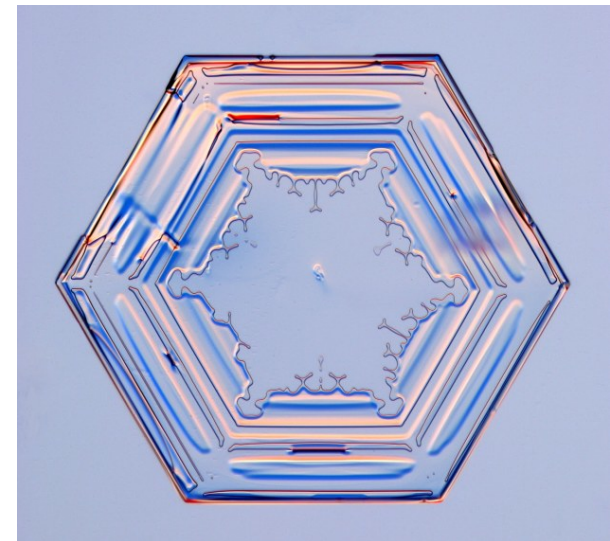
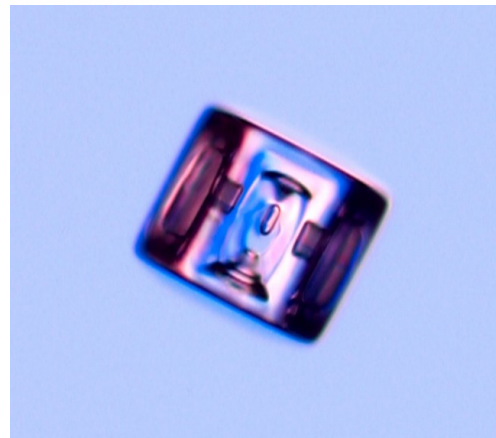
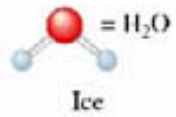
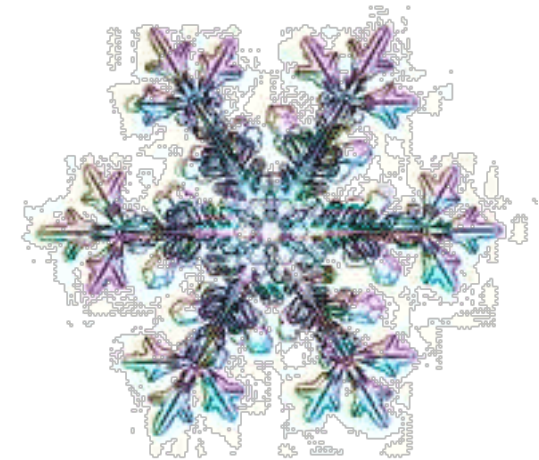


Solide Moléculaire

Solides Moléculaires: structure hexagonale



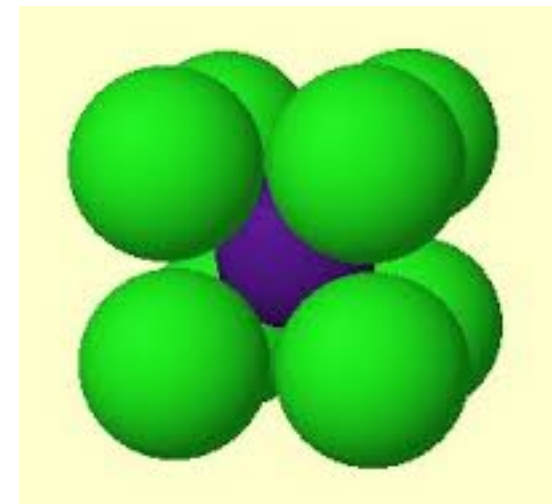
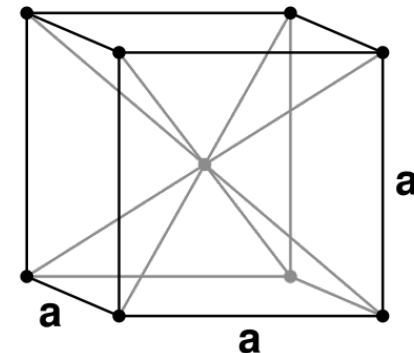
Liaison à Hydrogene
H---OH
Faible
PF 0°



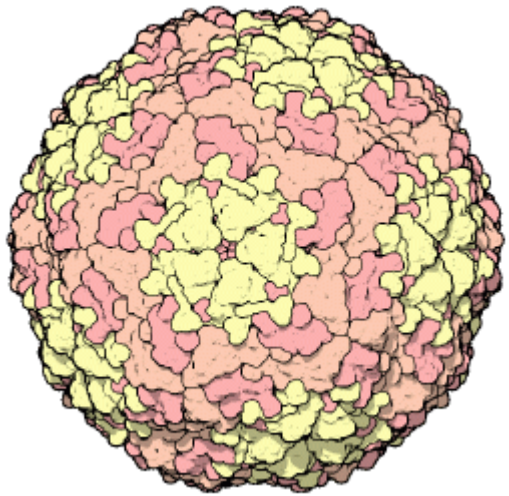
Structure Cubique Centrée (bcc)

Quand la liaison directionnelle est importante on a des structures moins compactes

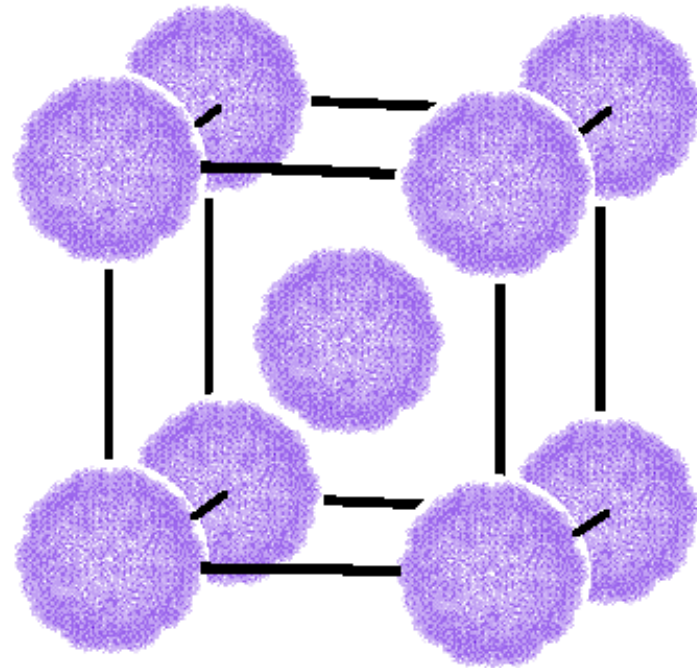
- Le système cubique centré possède 1 atome au centre de la maille en plus des 8 aux sommets. Il a donc une contribution de 2 atomes par maille ($(\frac{1}{8}) \cdot 8 + 1$). **Nombre de coordination 8.**
- Chaque atome aux sommets touche l'atome central en suivant les diagonales du cube. Cela permet de définir facilement le paramètre de la maille (a). On peut noter que les atomes aux sommets ne se touchent pas.
- L'efficacité de l'empilement dans une maille bcc est de 68%.



Structure Cubique centrée (bcc)



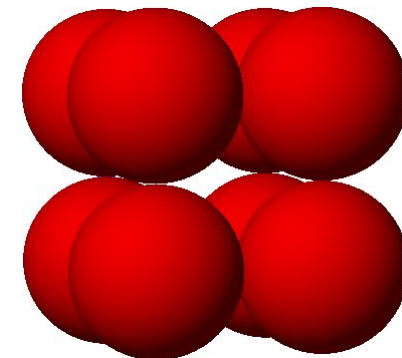
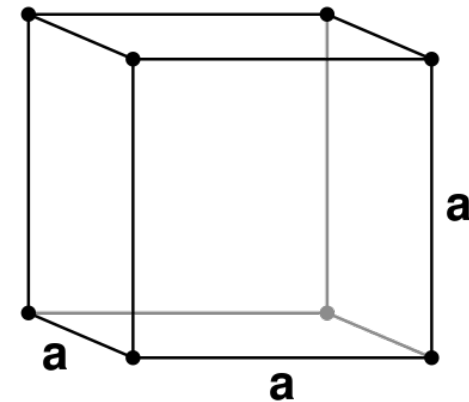
Capside* du virus de la maladie de la fièvre affteuse.



*Capside : protéine constituant la membrane virale.

Structure Cubique Simple

- Le système cubique simple consiste en un point de maille à chaque angle du cube. Chaque atome aux extrémités de la maille est ensuite également partagé entre 8 cubes adjacents et la maille contient donc 1 atome ($1/8 * 8$).
- Avec un seul atome par maille, la densité du système cubique simple est de seulement 52 %. Par conséquent, c'est une structure de haute énergie, la rendant rare dans la nature (e.g. **polonium**).
- Nombre de coordination = 6



La Toxicité du Polonium

- Le Polonium est considéré comme l'une des substances connues les plus mortelles : le seuil maximum de sécurité est de seulement 7 picogrammes (7×10^{-12} g).
- Le meurtre d'Alexander Litvinenko Secret service agent en 2006 était un empoisonnement par une dose de ^{210}Po . Litvinenko a probablement été la 1^{ère} personne à décéder des effets de la violente radation- α du ^{210}Po .
- Irène Joliot-Curie, fille de Marie Skłodowska et de Pierre Curie, et épouse de Frédéric Joliot-Curie, avait été exposée accidentellement au polonium lorsqu'une capsule scellée de cet élément explosa dans son laboratoire. 10 ans plus tard, le 17 mars 1956 à Paris, elle décédait d'une leucémie.
- **Nobel prize for discovering artificial radioactivity**

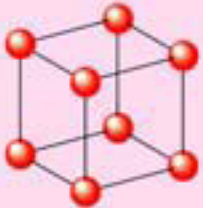
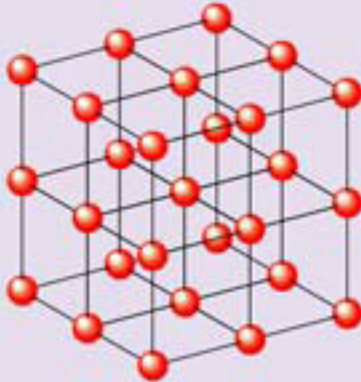

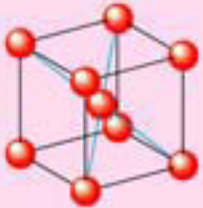
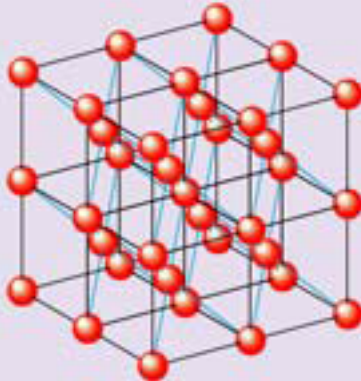
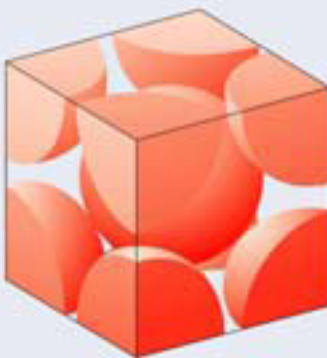
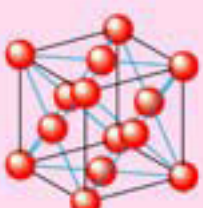
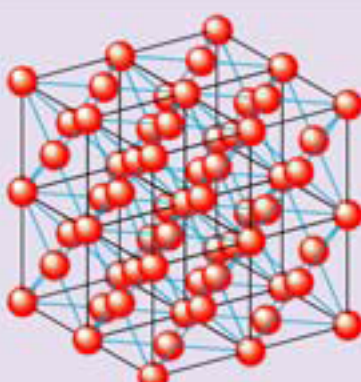
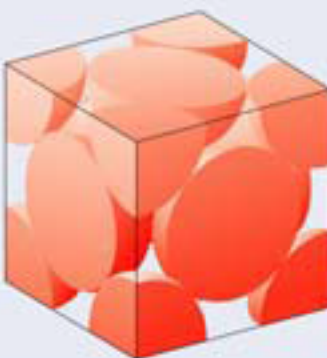


A. Litvinenko



I. Joliot-Curie

Quelques réseaux plus courants

Unit cell			
(a)	 <p>Simple cubic</p>		 <p>Polonium metal</p>
(b)	 <p>Body-centered cubic</p>		 <p>Uranium metal</p>
(c)	 <p>Face-centered cubic</p>		 <p>Gold metal</p>

PE = 52%
6 CN

PE = 68%
8CN

PE = 74%
12NN

Most stable Structure of Elements in the Solid State

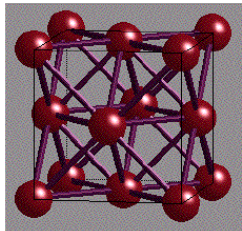
H hcp																	He hcp
Li bcc	Be hcp											B tetrag	C hcp	N hcp	O cubic	F	Ne fcc
Na bcc	Mg hcp											Al fcc	Si diam	P orthor	S orthor	Cl tetrag	Ar fcc
K bcc	Ca fcc	Sc hcp	Ti hcp	V bcc	Cr bcc	Mn bcc	Fe bcc	Co hcp	Ni fcc	Cu fcc	Zn hcp	Ga orthor	Ge diam	As rhomb	Se hcp	Br orthor	Kr fcc
Rb bcc	Sr fcc	Y hcp	Zr hcp	Nb bcc	Mo bcc	Tc hcp	Ru hcp	Rh fcc	Pd fcc	Ag fcc	Cd hcp	In tetrag	Sn tetrag	Sb rhomb	Te hcp	I orthor	Xe fcc
Cs bcc	Ba bcc	La hcp	Hf hcp	Ta bcc	W bcc	Re hcp	Os hcp	Ir fcc	Pt fcc	Au fcc	Hg rhomb	Tl hcp	Pb fcc	Bi rhomb	Po monoc	At	Rn fcc
Fr bcc	Ra bcc	Ac fcc	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

Ce fcc	Pr hcp	Nd hcp	Pm	Sm rhomb	Eu bcc	Gd hcp	Tb hcp	Dy hcp	Ho hcp	Er hcp	Tm hcp	Yb fcc	Lu hcp
Th fcc	Pa tetrag	U orthor	Np orthor	Pu monoc	Am hcp	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

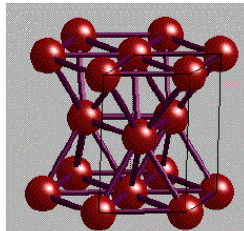
Figure 2.13. Preferred crystal structures of the elements. Shown are the ordinary forms of each element in its solid state (e.g., graphite, α -iron, etc.). The following abbreviations are used: fcc, bcc (body-centered cubic), hcp, cubic (simple cubic), diam (diamond or zinc blende), monoc (monoclinic), rhomb (rhombohedral), tetrag (tetragonal), and orthor (orthorhombic).

La Structure des Métaux – Vue d'Ensemble

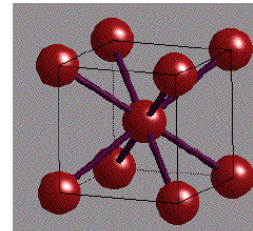
	'Densité'	CN	Exemples
ccp	0.74	12	Ca, Sr, Al, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag
hcp	0.74	12	Be, Mg, Sc, Ti, Co, Zn, Y, Zr
bcc	0.68	8+6	métaux alcalins, V, Cr, Fe, Nb, Mo, Ta, W
cubique simple	0.52	6	Po
diamant	0.34	4	C (non-métal), Si et Ge (semi-métaux)



CCP Cubic Close-Packing



HCP Hexagonal Close-Packing



BCC Body-Centred Cubic

La Structure des Métaux de Transition Vue d'Ensemble

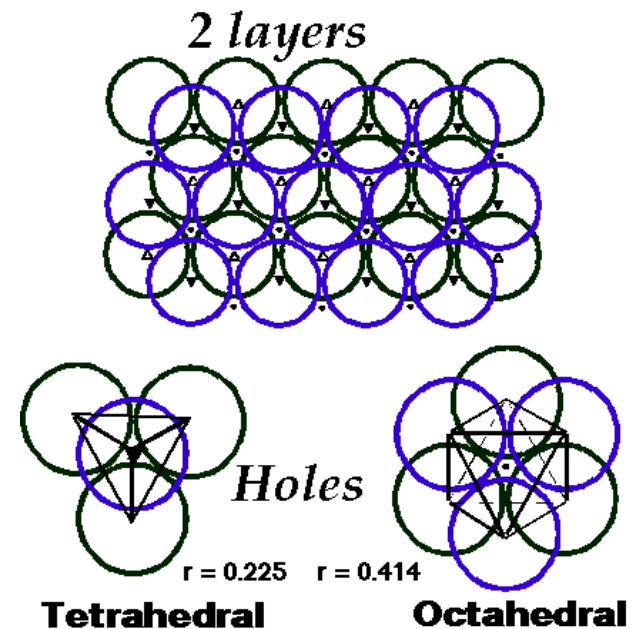
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

hcp
ccp = fcc
bcc

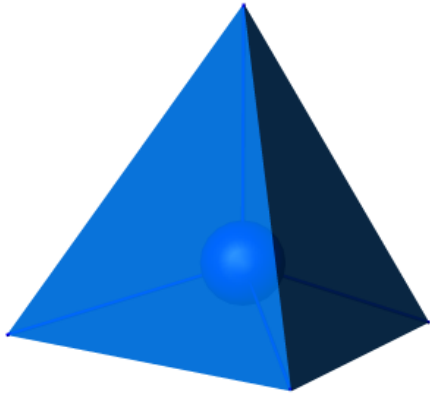
Il n'est toujours pas clair pourquoi certains métaux préfèrent certaines structures.

Structures Ioniques Compactes

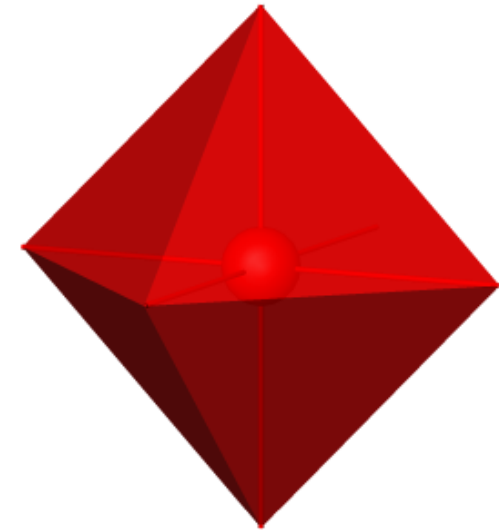
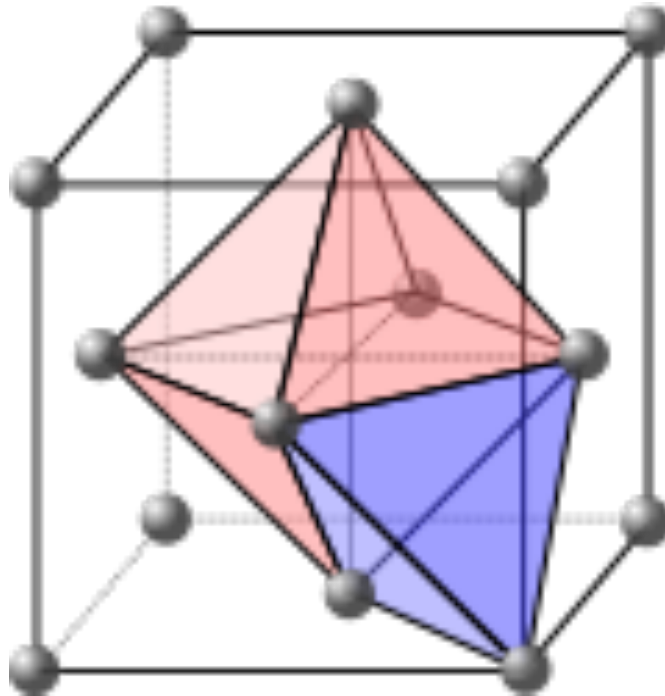
- Dans beaucoup de structures ioniques, les anions, qui sont plus gros que les cations, forment une rangée cp tandis que les cations occupent les trous interstitiels à travers les rangées d'anions.
- 2 types principaux de sites interstitiels : tétraédrique (CN = 4) et octaédrique (CN = 6).
- Pour N atomes d'une structure compacte, il y a N sites octaédriques et 2N sites tétraédriques.
- Sites octaédriques sont plus larges



Sites interstitiels cubique faces centrées



tetraèdre



octaèdre

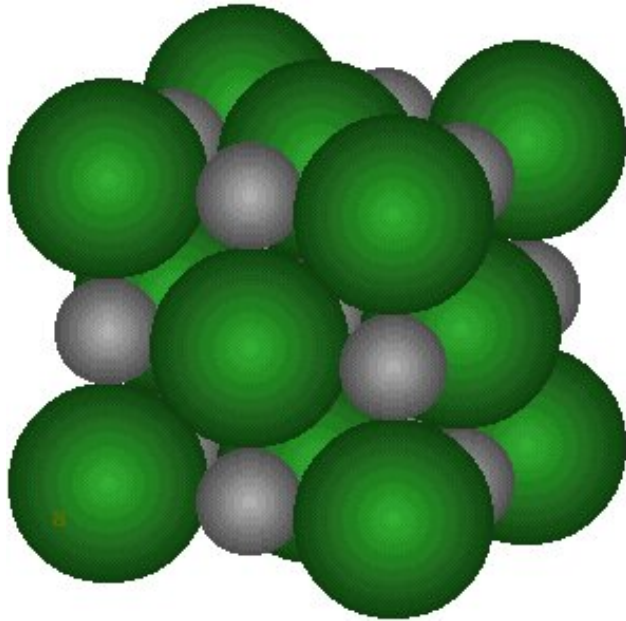
Les Règles Applicables au Rayon

Rayons ioniques évalués à partir de la distance internucléaire anion + cation in solides ioniques

Coordination	r/R
Tétraédrique, 4	0.225
Octaédrique, 6	0.414
Cubique, 8	0.732
Empilement compact, 12	1.000

Un outil de prédiction simple, mais attention, cela ne marche pas toujours !

Solides Ionique NaCl



La coordinnence du sodium est de 6 est celle de l'ion chlorure est de 6.

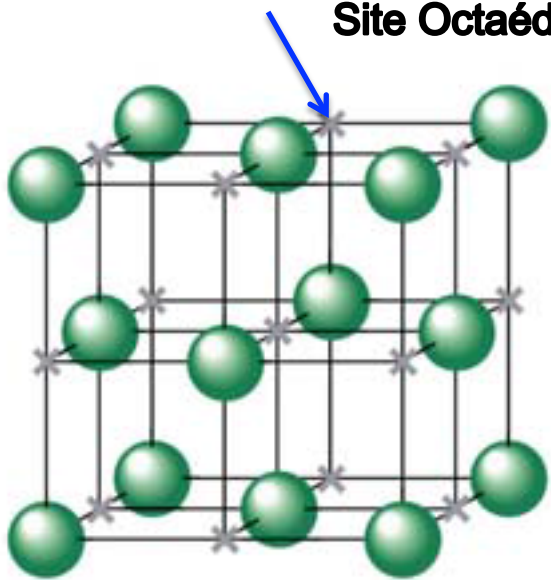
Le Na^+ ($r = 99 \text{ pm}$) occupes les sites octaédriques
D'une structure cubique à faces centrées définie
par les ions Cl^- plus gros ($r = 181 \text{ pm}$)

système cubique faces centrées
Beaucoup des systemes AB
(deux ions différent)

NaF , NaBr , NaI , NaH ,
 LiX , KX , RbX , CsF
 MgO , CaO , SrO , BaO , MnO
 MgS , CaS , SrS , BaS

Structure NaCl

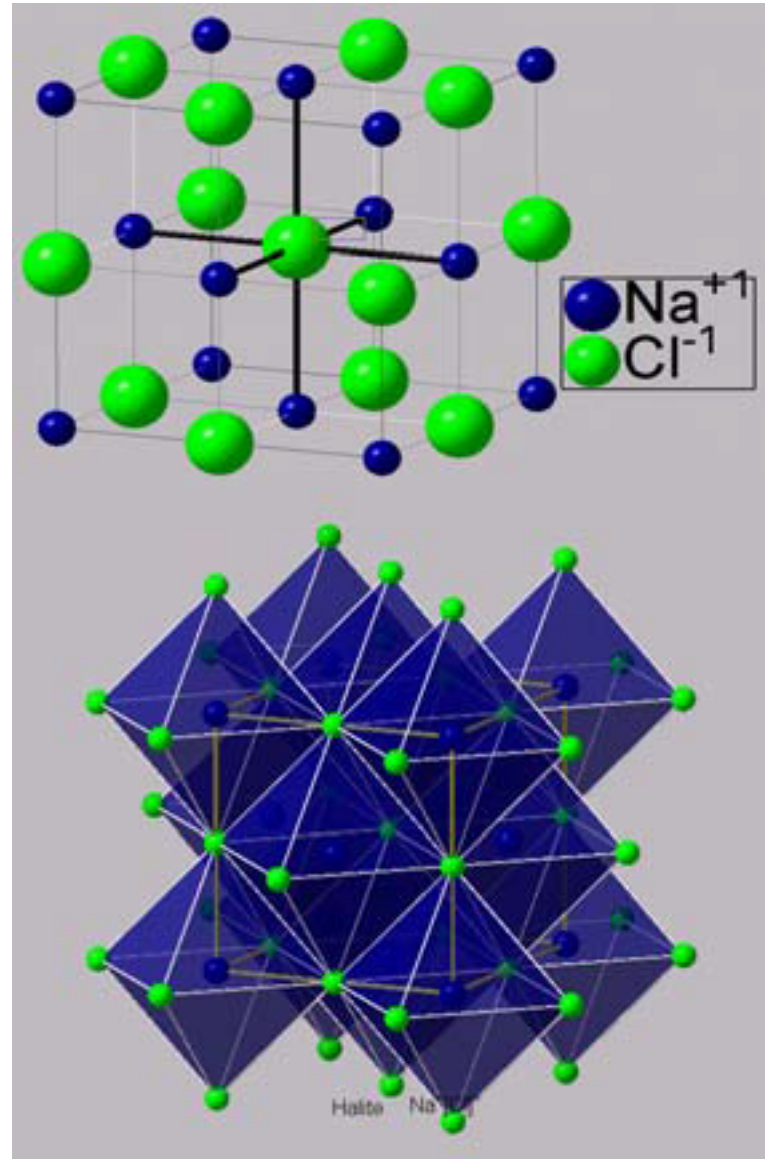
Site Octaédrique



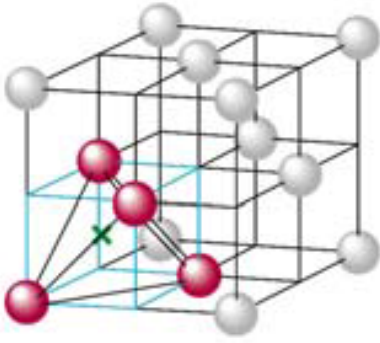
(a)



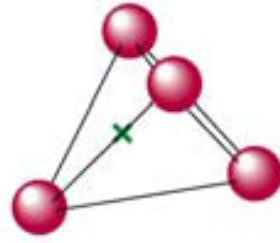
(b)



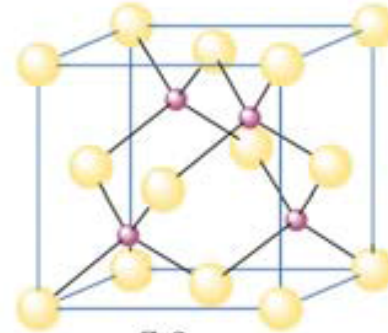
Solides Ionique à sites Tétraédriques



(a)



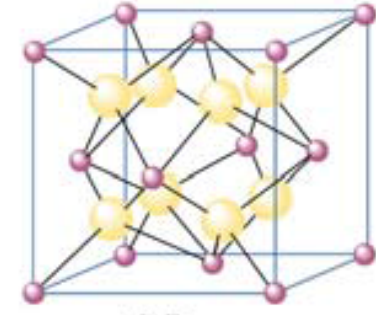
(b)



(c)

ZnS

ZnS



(d)

CaF₂

CaF₂

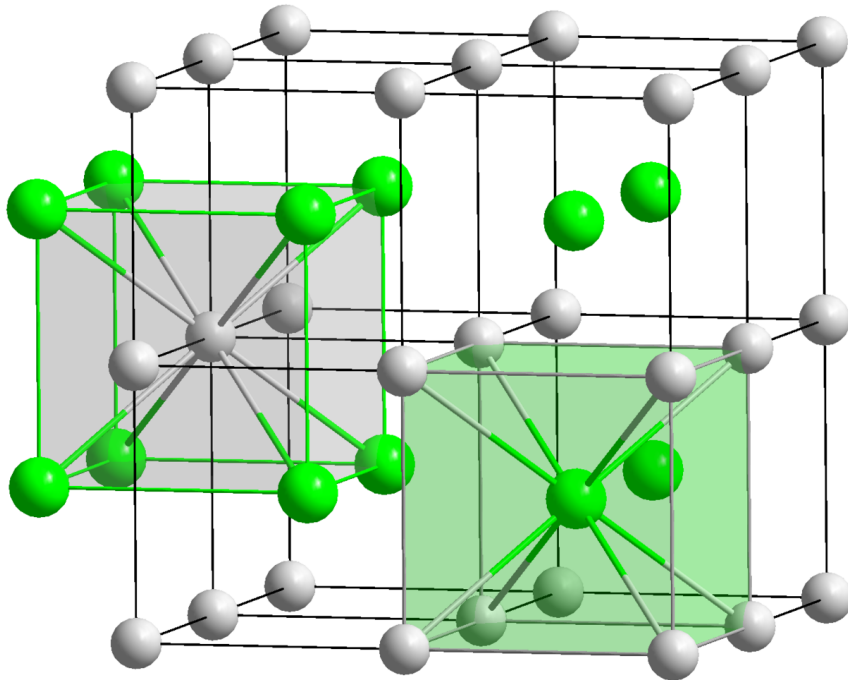
S²⁻ Forme une maille CCF
remplissage des
Sites tétraédriques par Zn²⁺

Ca²⁺ Forme une maille CCF
remplissage des
Sites tétraédriques par F⁻

$r(\text{Zn}^{2+}) \approx 0.35R$ (S²⁻) ZnS

CaF₂ $r(\text{Ca}^{2+}) \approx 0.35R$ (S²⁻)

CsCl: Structure Cubique Centrée (bcc)



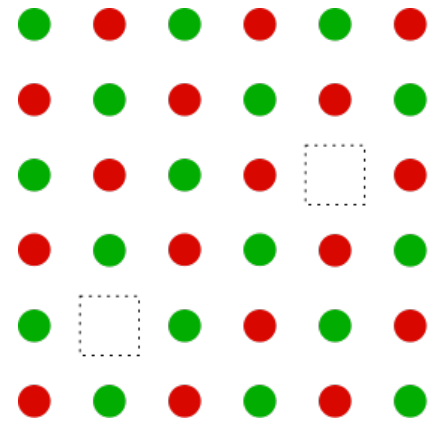
La coordinence du césium est de 8
est celle de l'ion chlorure est de 8.

Le Cs^+ ($r = 174\text{pm}$) occupe le centre du cube
D'une structure cubique centrée définie
par les ions Cl^- de taille similaire ($r = 181\text{ pm}$)

Défaut cristallins

Schottky

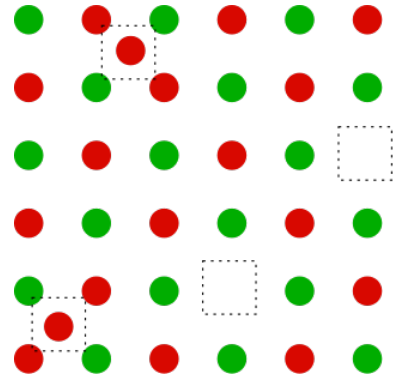
Lacune cationiques et anionique



- Cl
- Na

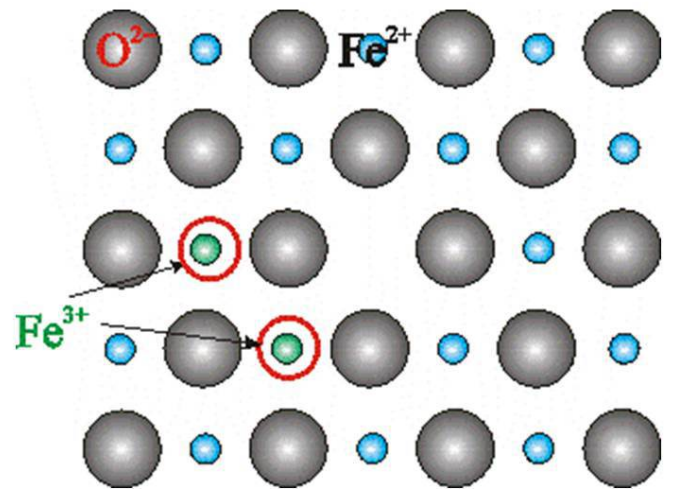
Frenkel

Déplacement à un site interstitiel



- Cl
- Na

FeO chauffé in O₂ → Fe_xO



Si un cation manque la charge peut être compensé par la perte d'un électron

Solides non Stoechiometriques

Les Alliages métalliques

Pour améliorer les propriétés métalliques (dureté, résistance, malléabilité on peut former des alliages

- **Alliage par substitution**: le métal soluté remplace le métal solvant dans le réseau: il faut que les métaux aient des tailles similaires et que le métal soluté tolère le nombre de coordination du métal solvant. Sterling silver 92.5% Ag and 7.5% Cu
- **Alliages d'insertion**: un métal A dans lequel un *non-métal* B vient occuper une partie des sites interstitiels octaédriques ou tétraédriques dépendamment de la taille. Ex. acier au carbone.
- Les deux type de structures peuvent être combiné pour améliorer les propriétés: l'acier inoxydable contient du carbone dans les sites interstitielles du réseau Fe et un ou deux métaux d dans les sites du réseaux. Acier Inox 18/10 18%Cr and 10% Ni



Alessi, 18/10 inox

Les Métaux

Métaux et Métalloïdes

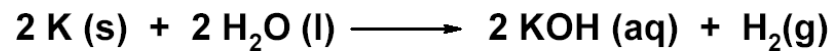
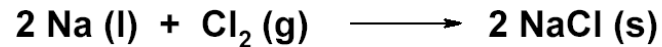
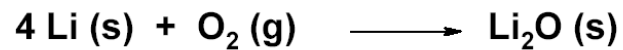
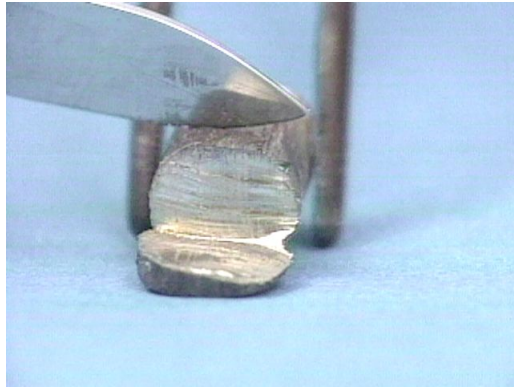
- Sur la base de ses propriétés physiques et chimiques générales, presque chaque élément du tableau périodique peut être défini soit comme un métal soit comme un non-métal. Cependant, quelques éléments ayant des propriétés intermédiaires sont définis comme des métalloïdes. (En grec *metallon* = métal et *eidos* = type).
- Les métalloïdes sont aussi appelés semi-métaux.
- Certains allotropes de ces éléments présentent des propriétés métalliques, métalloïdes ou non-métalliques plus ou moins prononcées. Par exemple, le phosphore, l'étain, le sélénium et le bismuth ont aussi des allotropes qui présentent des propriétés limites.

13	14	15	16	17
B Boron	C Carbon	N Nitrogen	O Oxygen	F Fluorine
Al Aluminium	Si Silicon	P Phosphorus	S Sulfur	Cl Chlorine
Ga Gallium	Ge Germanium	As Arsenic	Se Selenium	Br Bromine
In Indium	Sn Tin	Sb Antimony	Te Tellurium	I Iodine
Tl Thallium	Pb Lead	Bi Bismuth	Po Polonium	At Astatine

Les Métaux Alcalins

Structure bcc

Métaux mous, argentés, à bas point de fusion (ci-dessous : Li)



Très réactifs – agents réducteurs puissants.
La réactivité augmente de Li → Cs

Elements: Abundances

	ppm*	Rank
Li	18	35
Na	22,700	7
K	18,400	8
Rb	78	23
Cs	2.6	46
Fr	Trace	—

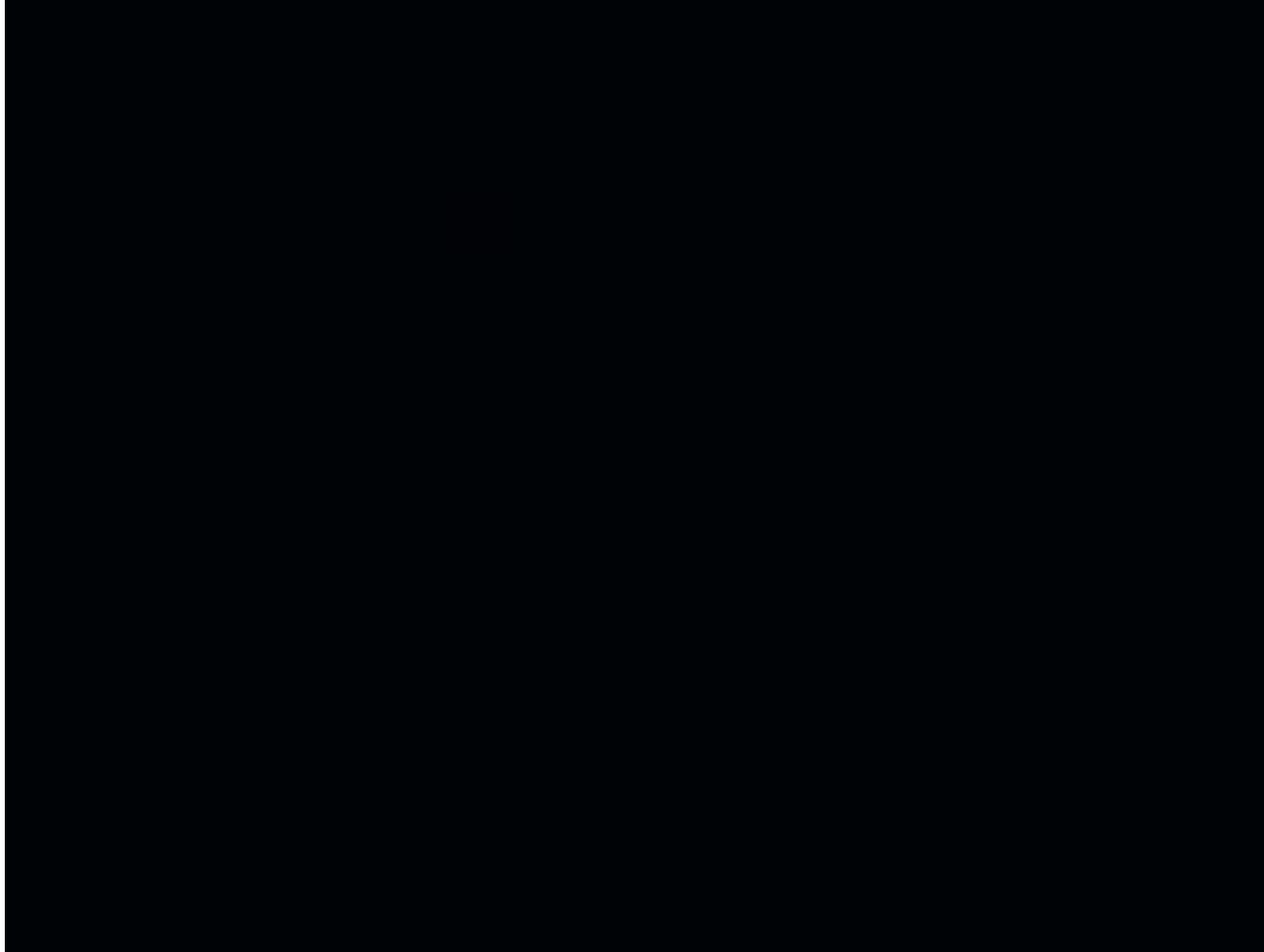
* Grams per 1000 kg of solid crust.

Les Métaux Alcalins et l'Eau



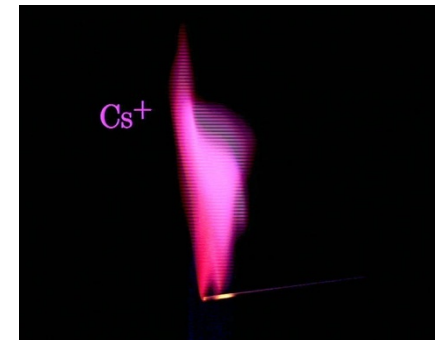
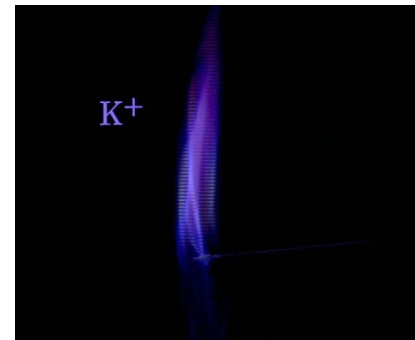
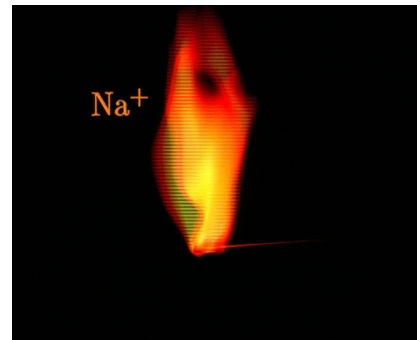
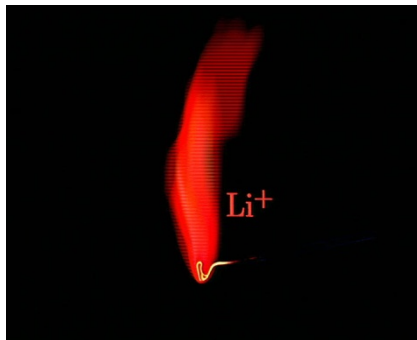
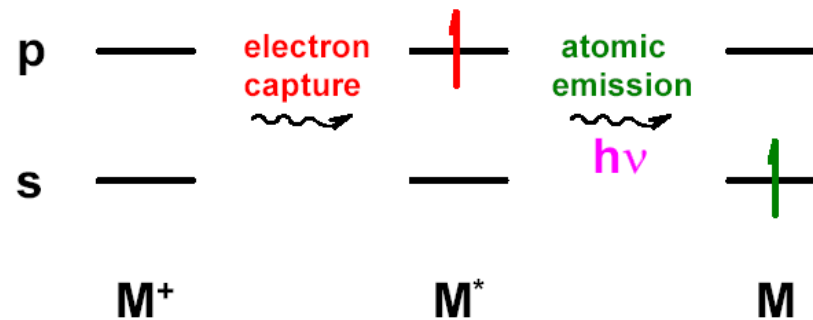
<http://www.youtube.com/watch?v=gRuoWkOlaHM>

Les Métaux Alcalins et l'Eau



http://www.metacafe.com/watch/898174/sodium_disposal/

Tests de Coloration de Flamme pour les Métaux Alcalins



(Vidéo: <http://www.cci.ethz.ch>)

Chauffer des métaux alcalins dans la flamme d'un bec Bunsen donne à cette dernière une coloration caractéristique, les électrons externes du métal étant aisément promus à un niveau d'énergie plus élevée. La recherche analytique de métaux alcalins par photométrie de flamme, spectroscopie d'émission atomique (SEA) ou d'absorption atomique (SAA) est basée sur ce phénomène.

Les Métaux Alcalino-Terreux

- Plus haut Pf, plus durs et plus denses que les métaux du Groupe I.
- Moins réactifs que les métaux du Groupe I mais réagissent quand-même avec beaucoup d'éléments électronégatifs. Ca, Sr, et Ba réagissent avec l'eau mais pas Be et Mg car leur surface se couvre immédiatement d'une couche d'oxyde protectrice.
- Uniquement au degré d'oxydation +2 dans les composés. Be peut former des liaisons covalentes (p.ex. BeCl_2 , $(\text{BeH}_2)_n$) mais les autres forment principalement des composés ioniques.
- Du fait de leur forte réactivité, on ne les trouve pas sous leur forme élémentaire dans la nature.

Elements: Abundances

	ppm*	Rank
Be	2	51
Mg	27,640	6
Ca	46,600	5
Sr	384	15
Ba	390	14
Ra	Trace	—

* Grams per 1000 kg of solid crust.

Le Béryllium

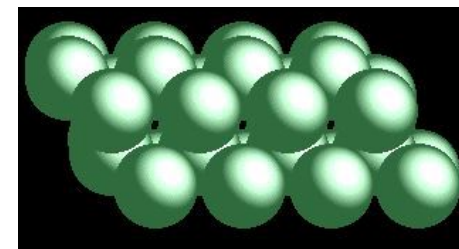
- Le béryllium est présent dans quelques 30 espèces minérales, les plus importantes étant le béryl et la bertrandite. Selon les impuretés incorporées dans le cristal, le béryl forme une série de pierres précieuses comme l'émeraude ou les aquamarines. Le béryl pur ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) est incolore, et l'addition de chrome permet de le rendre vert.
- Le béryllium étant transparent aux rayons X, il est utilisé dans les fenêtres à rayons X.
- Le béryllium est utilisé comme agent d'alliage pour produire du cuivre au béryllium (Cu avec 6-7 % Be), qui est aussi dur que l'acier et qui possède les mêmes conductivités thermique et électrique que Cu. Il est utilisé comme matériau structurel pour les avions à grande vitesse, les missiles, les engins spatiaux, et les satellites de communication.
- Be est hautement toxique : inhaler de la poussière ou des vapeurs contenant du béryllium provoque une inflammation pulmonaire ('béryllose').



Béryl vert

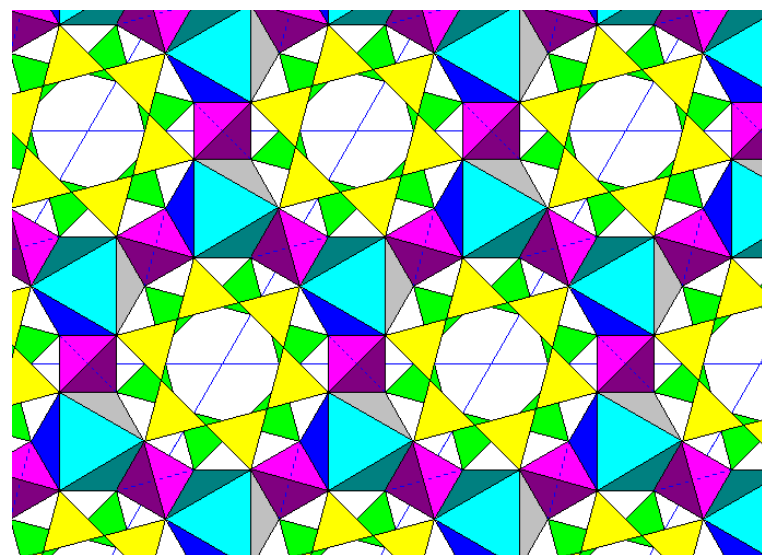
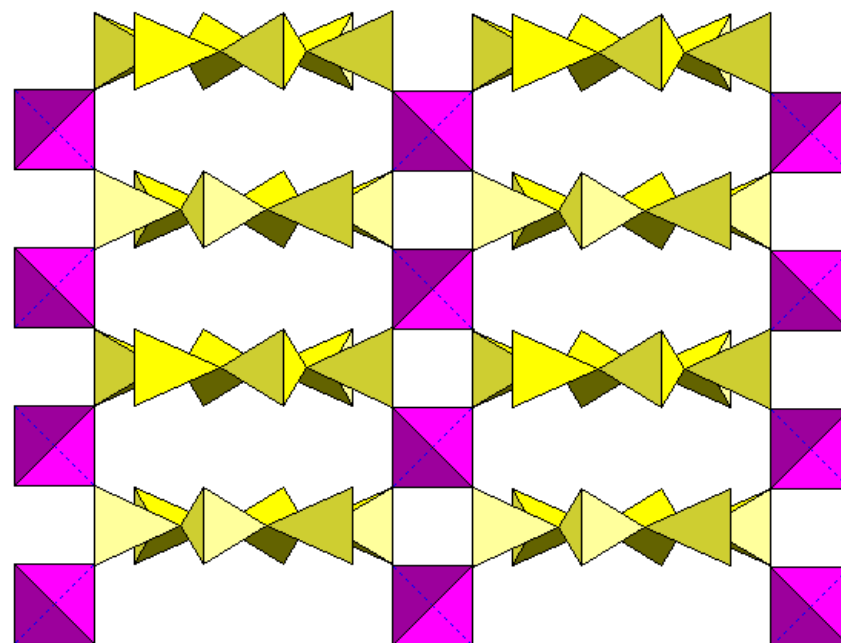
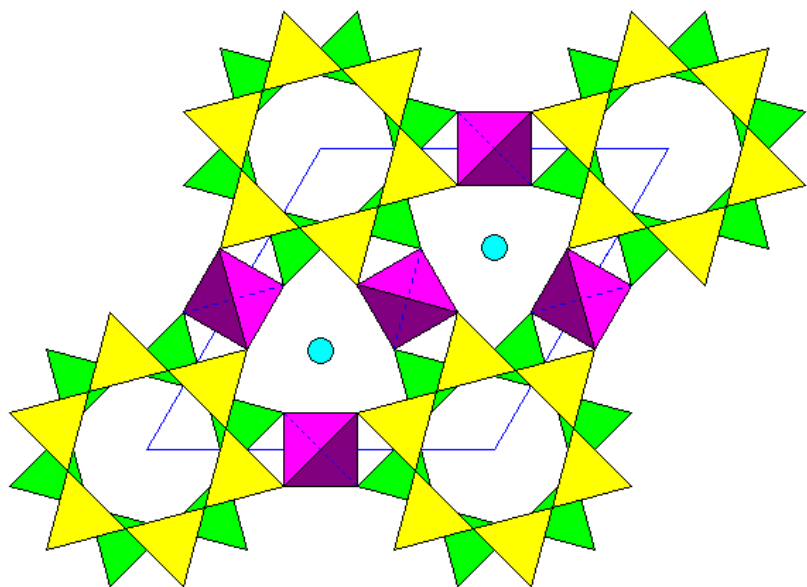


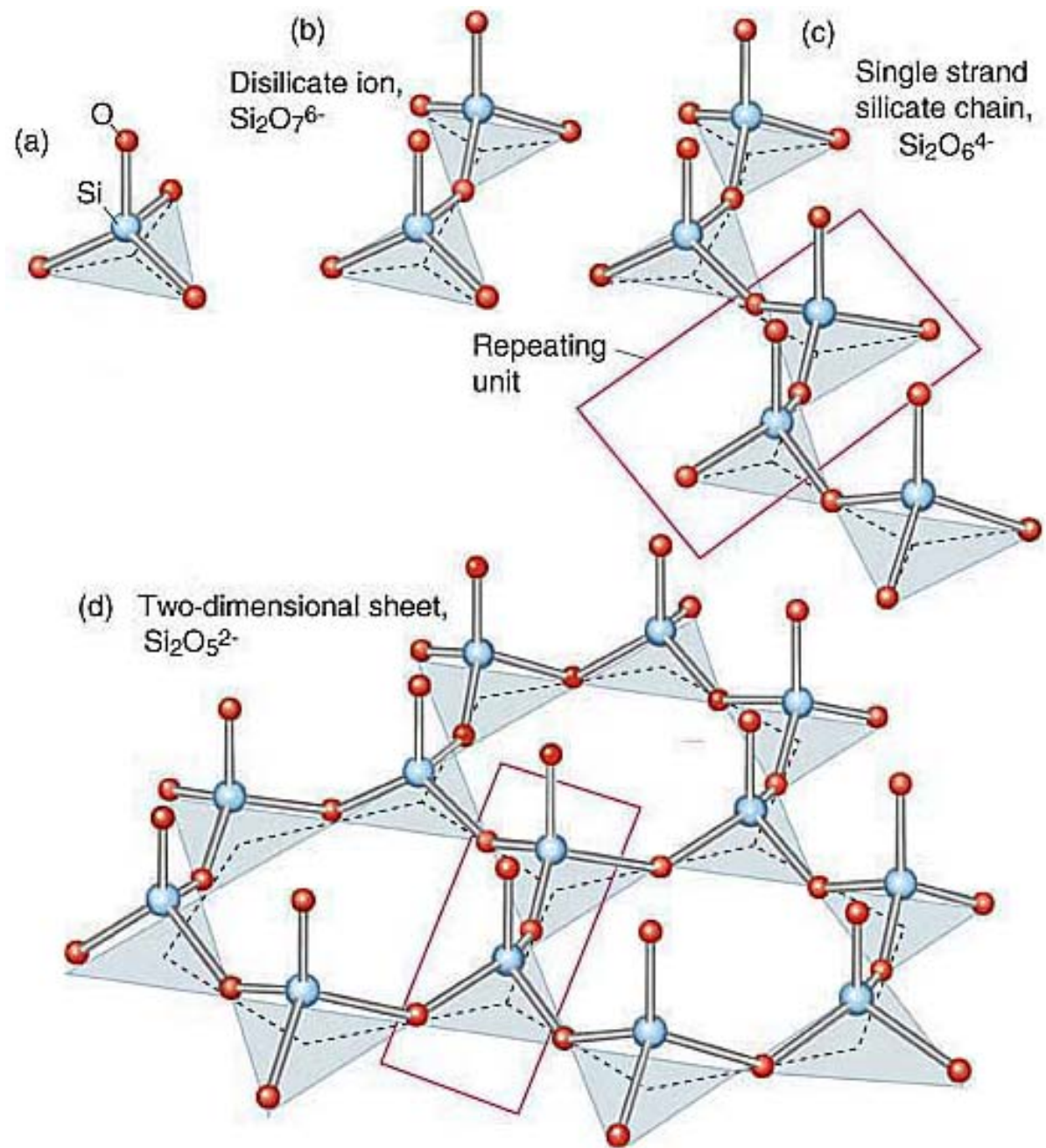
Bloc de cuivre au béryllium



Structure hcp

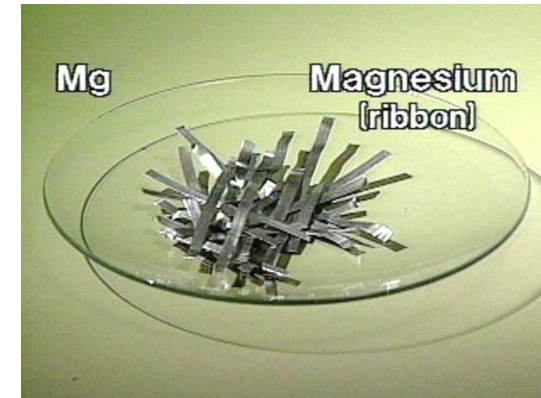
La structure du Béryl





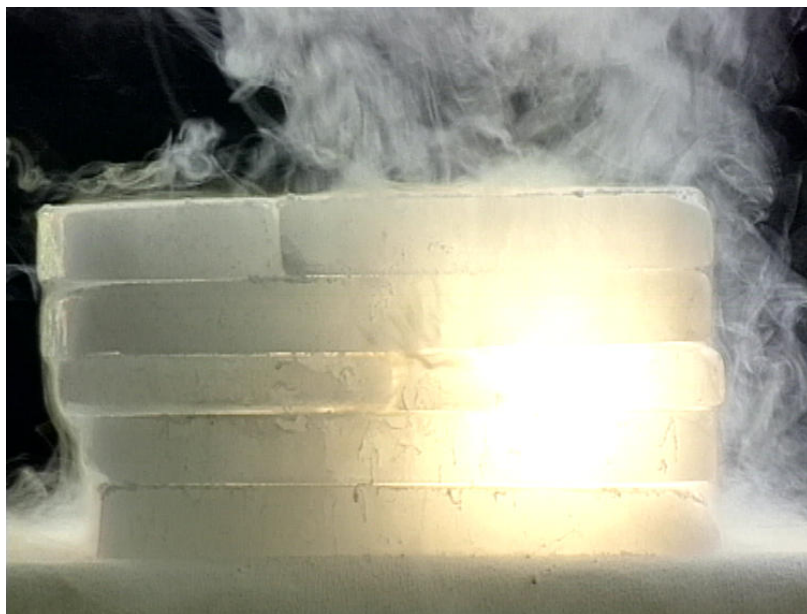
Le Magnésium

- Le magnésium est le **huitième élément** le plus abondant dans la croûte terrestre. On ne le trouve pas à l'état élémentaire, mais sous forme de grands dépôts de magnésite (MgCO_3), de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), et d'autres minéraux.
- L'eau de mer contient 0.15 % de Mg^{2+} .
- Le magnésium est un métal léger, blanc-argenté et assez solide. Il se ternit légèrement à l'air, et du magnésium finement divisé s'enflamme facilement en le chauffant à l'air et brûle d'une flamme blanche aveuglante.
- Il est utilisé notamment dans les lampes flashes et en pyrotechnie. Il est d'un tiers plus léger que l'aluminium et ses alliages avec Al servent essentiellement à la construction d'avions et de missiles. Le métal améliore les propriétés mécaniques de l'aluminium.
- 80 % de la production mondiale est obtenue par électrolyse de MgCl_2 .



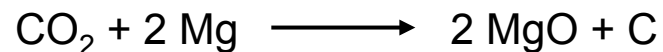
Carrosserie en alliage de Mg.

Réaction du Magnésium avec CO₂



(Vidéo: <http://www.cci.ethz.ch>)

Un trou est percé au centre d'un bloc de glace carbonique et est rempli de bandes de magnésium. Le métal est allumé avec un bec Bunsen. Aussitôt que le métal brûle en dégageant une lumière blanche aveuglante, il est recouvert d'un second bloc de glace carbonique. Tandis que la réaction progresse, le bloc entier commence à luire. Une fois la réaction terminée, on trouve le carbone produit au centre du bloc.



Barium

BARIUM INTO WATER

Le Bore

- Forme naturelle : borates. Les minéraux les plus importants sont la kernite $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ et le borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$.
- Seul non-métal du Groupe 13. Les composés du bore présentent de préférence des liaisons covalentes. Il n'existe pas de sels avec des ions B^{3+} .
- Tous les allotropes du bore sont très durs (élément le plus dur après le diamant) et semi-conducteurs.
- Le comportement du bore à l'air dépend de la cristallinité de l'échantillon, de la température, de la taille des particules et de la pureté. **En gros, le bore ne réagit pas avec l'air à température ambiante.** À des températures plus élevées, le bore brûle pour former de l'oxyde de bore (III), B_2O_3 .
- **Dans des conditions normales, le bore ne réagit ni avec l'eau ni avec l'acide chlorhydrique.**

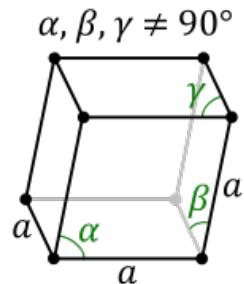


Bore

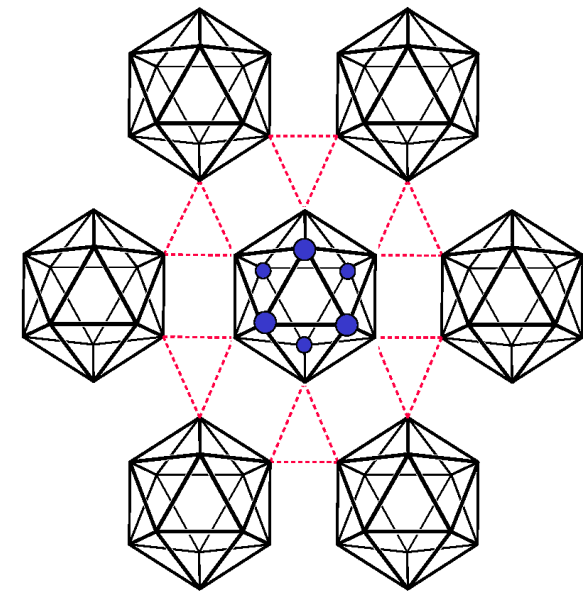


Les Allotropes du Bore

- Il existe plusieurs allotropes du bore (2 x rhomboédriques; 2 x tétraogonales). Tous contiennent des icosaèdres B_{12} connectés de manière covalente.
- L'allotrope le plus stable est le bore β -rhomboédrique. Le bore α -rhomboédrique est lui formé d'icosaèdres en **structure cubique compacte**.



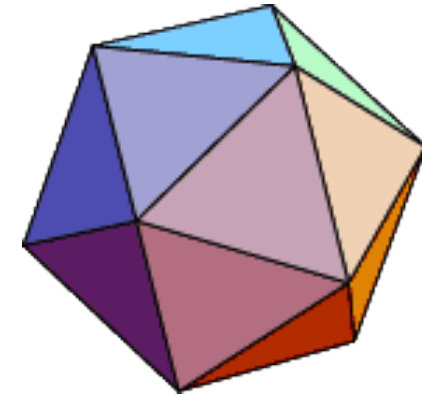
Dans le système rhomboédrique, le cristal est décrit par des vecteurs de longueur égale mais non orthogonaux entre eux.



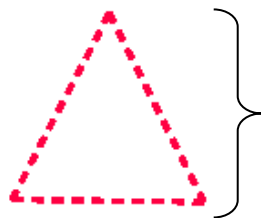
bore α -rhomboédrique

L'icosaèdre

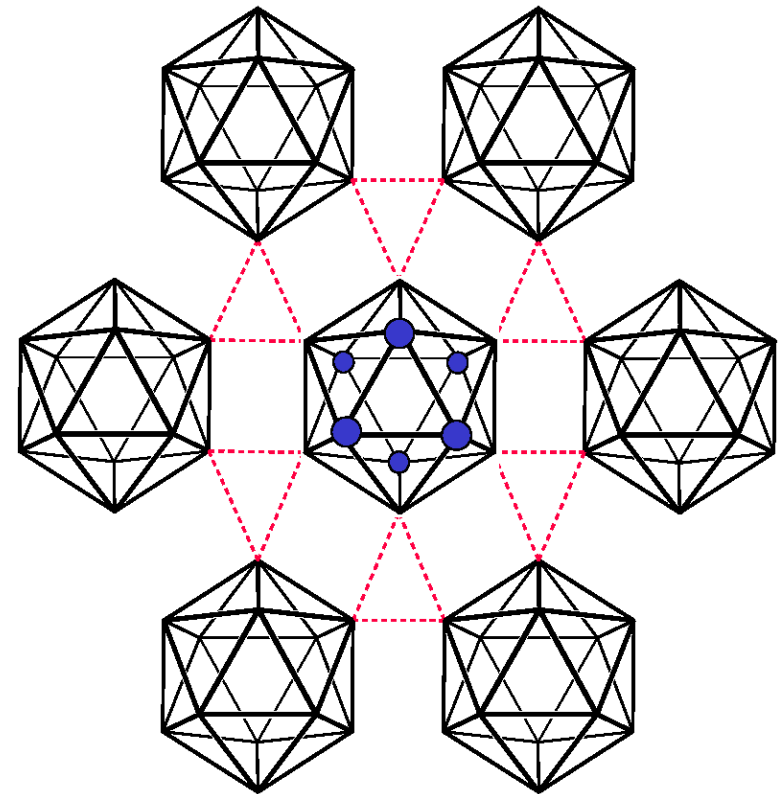
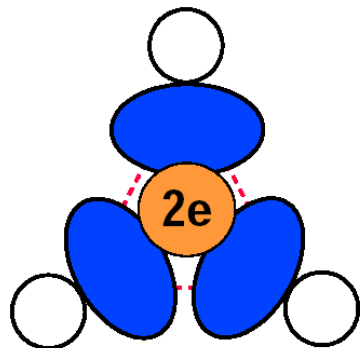
- L'icosaèdre a 12 sommets, 30 arêtes, et 20 triangles équilatéraux équivalents comme faces.
- C'est l'un des cinq solides platoniques (tous les côtés, angles et faces sont identiques. À chaque sommet d'un tel solide le même nombre de face se rencontrent).



La liaison dans le bore α -Rhomboédrique



Liaison fermée à trois centres – deux électrons ($3c/2e^-$). Dans une liaison à trois centres, une seule paire d'électrons joint trois atomes plutôt que deux



bore α -rhomboédrique : 6 atomes avec un nombre de coordination de 6 et 6 atomes avec un nombre de coordination de 7.