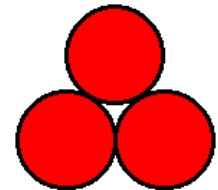
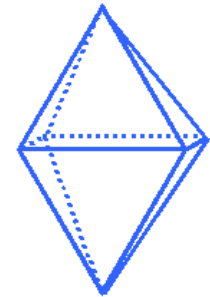
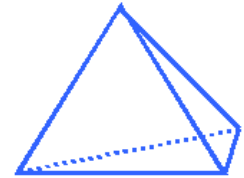


Structures Cristallines (Inorganiques)

- Toutes les structures cristallines peuvent être décrites par leurs éléments de symétrie, leur maille et leurs coordonnées atomiques.
- Beaucoup de structures de composés inorganiques peuvent être décrites comme un arrangement de polyèdre (tétraèdre, octaèdre, etc...).
- Beaucoup de structures de composés – ioniques, métalliques ou covalents – peuvent être décrites comme des structures à empilement compact.



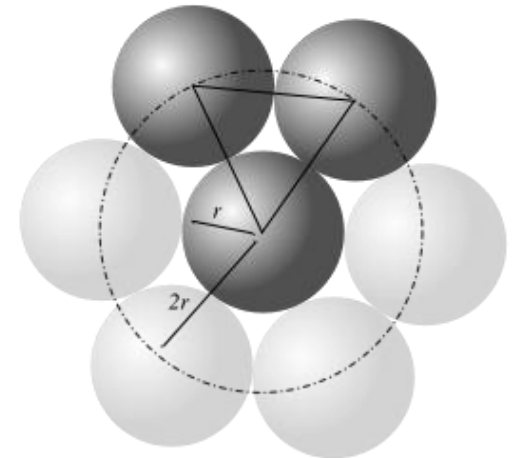
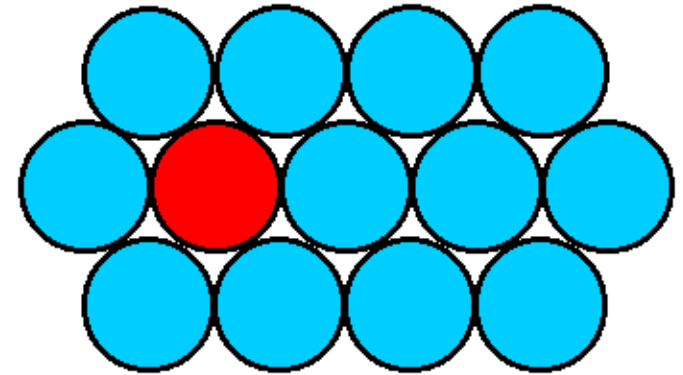
L'Empilement



Des formes même irrégulières peuvent être empilées ...

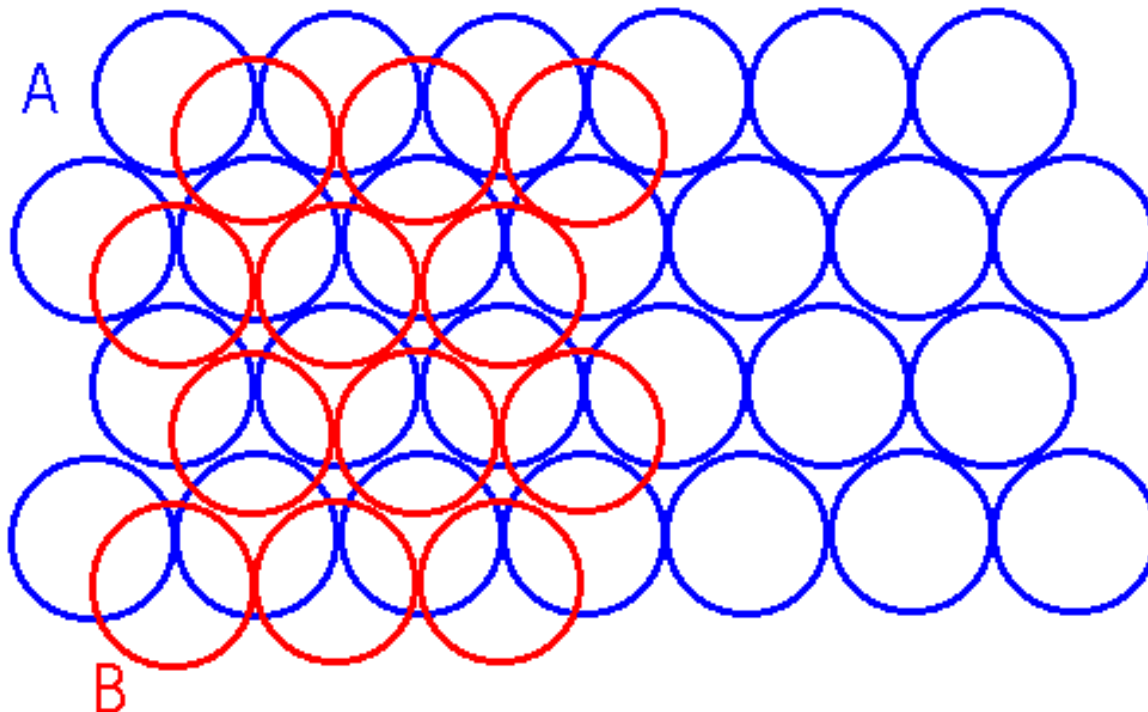
Structures Compactes – 2D

- L'empilement hexagonal compact est le meilleur moyen d'assembler des sphères de dimensions identiques.
- Le nombre de coordination (CN) est = 6, soit le nombre maximum possible pour un empilement en 2D.
- La densité de cet arrangement est de : $\frac{\pi}{\sqrt{12}} \simeq 0.9069$
- En 1940, le mathématicien hongrois L. F. Tóth a démontré que la maille hexagonale est la plus dense parmi tous les cas possibles d'empilement "d'unité circulaire", tant réguliers qu'irréguliers.



Structures Compactes – de la 2D à la 3D

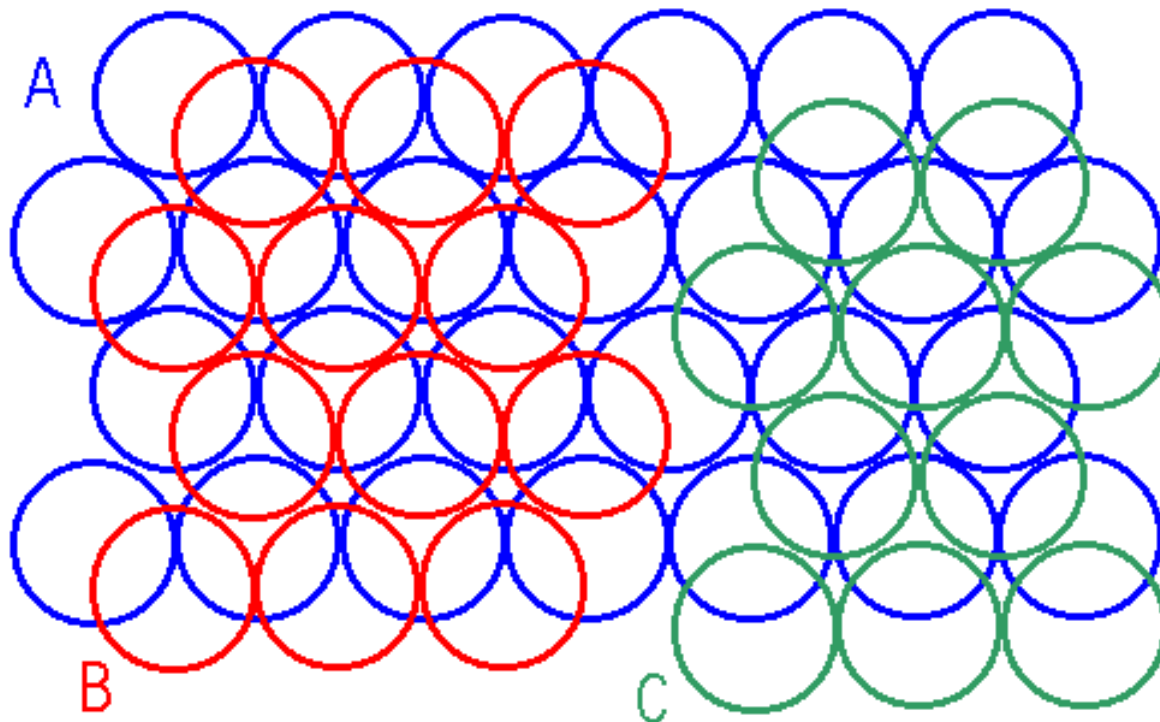
En commençant par une couche cp*, il y a 2 possibilités d'ajouter une 2e couche (on trouvera l'une ou l'autre de ces possibilités mais jamais de mélange) :



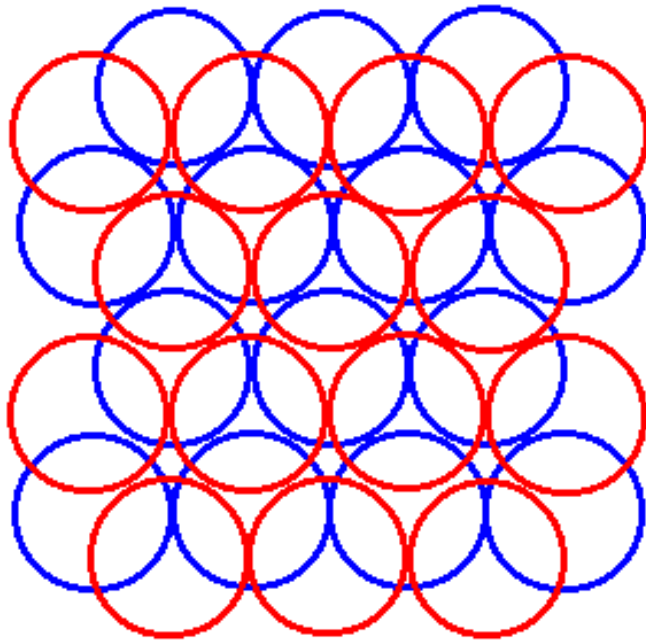
* cp : close packed = empilement compact

Structures Compactes – de la 2D à la 3D

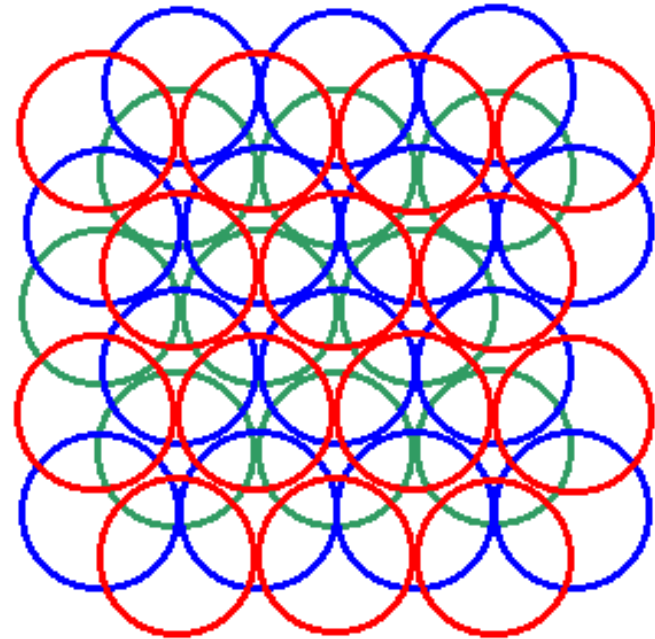
En commençant par une couche cp, il y a 2 possibilités d'ajouter une 2e couche (on trouvera l'une ou l'autre de ces possibilités mais jamais de mélange) :



Structures Compactes

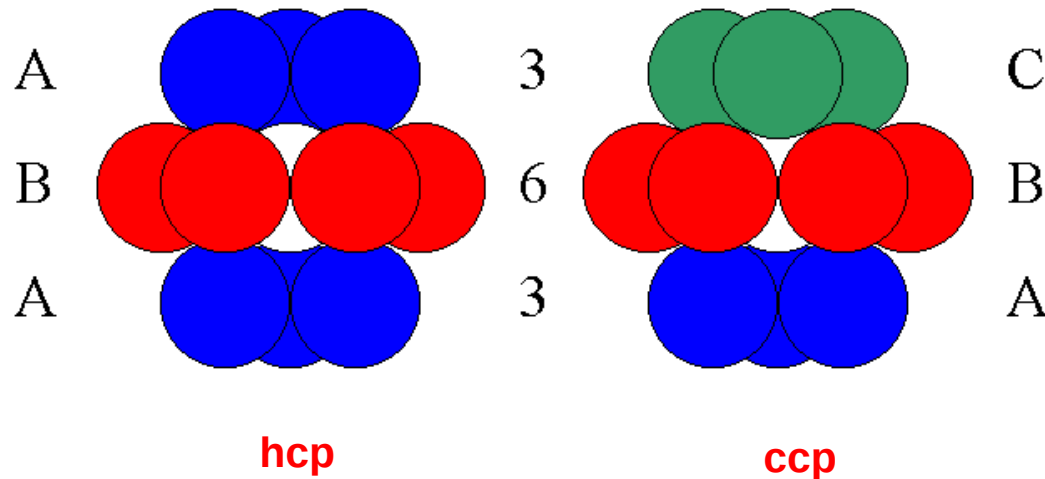


Structure hexagonale compacte (hc ou hcp).



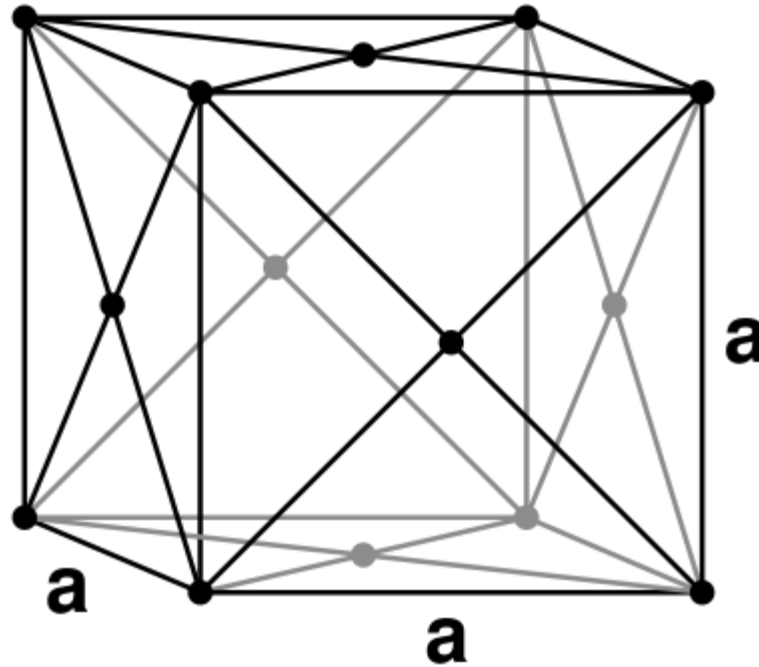
Structure cubique compacte (cc ou ccp).

Structures Compactes



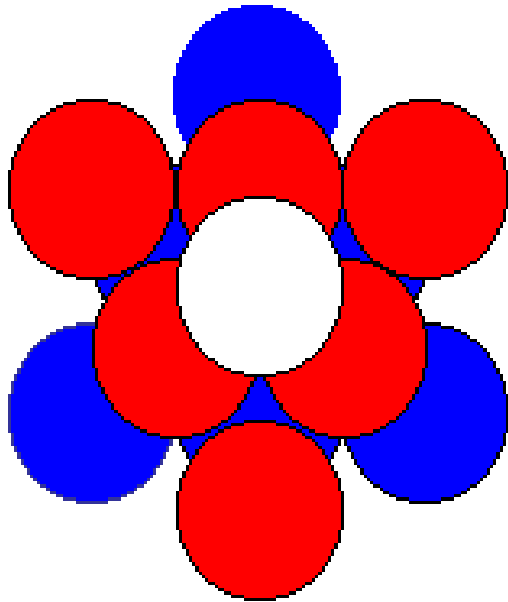
- Le type d'empilement n'est pas important. Le nombre de coordination de chaque sphère de grandeur équivalente est toujours de 12. D'autres nombres de coordination sont possibles pour des sphères de grandeur différente.
- Ces 2 arrangements ont une densité moyenne de : $\frac{\pi}{\sqrt{18}} \simeq 0.74048$
- La conjecture de Kepler affirme que c'est la plus haute densité qui puisse exister pour n'importe quel arrangement de sphères, tant régulières qu'irrégulières.

Structure Cubique à Faces Centrées (fcc)

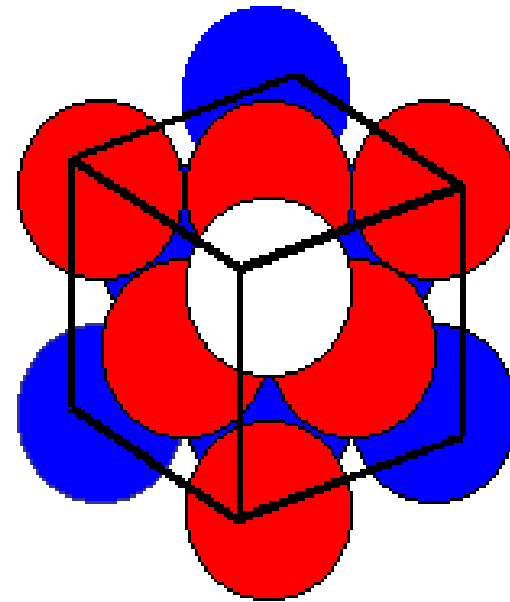


La structure cubique à faces centrées possède des atomes sur les faces du cube pour lesquels chaque maille reçoit une $\frac{1}{2}$ contribution, conduisant à un total de 4 atomes par maille ($\frac{1}{8}$ pour chaque sommet) * 8 sommets + ($\frac{1}{2}$ pour chaque face) * 6 faces).

ccp = fcc

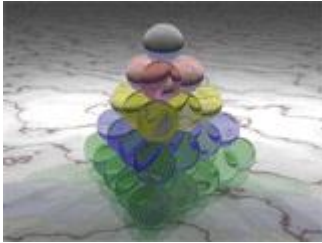


Construisez des couches ccp
(empilement ABC).

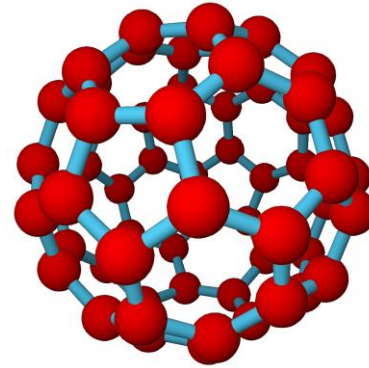
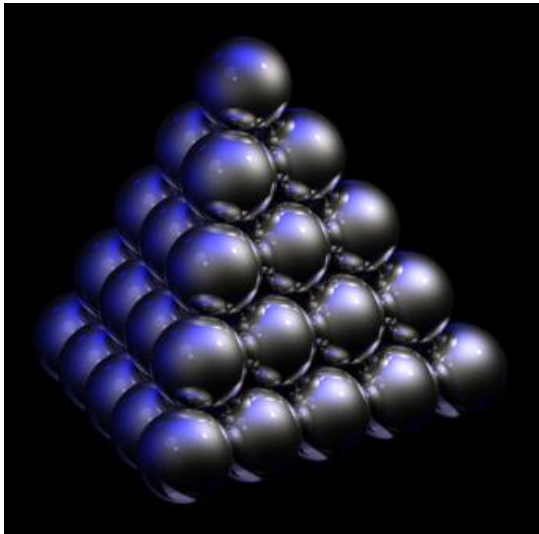


Ajoutez des lignes de construction →
Les couches cp d'une maille fcc sont
orientées perpendiculairement à la
diagonale du cube.

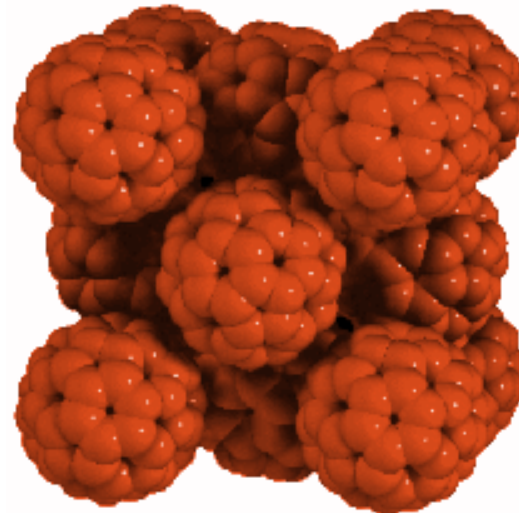
Exemples



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

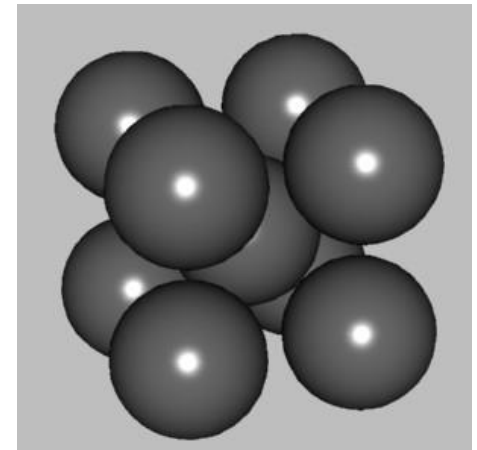
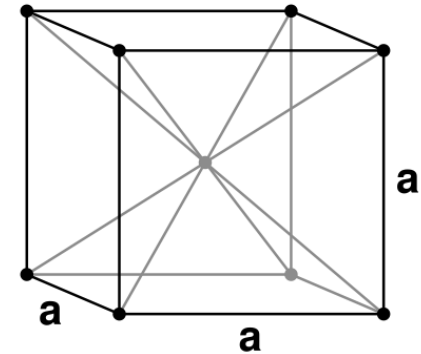


C₆₀

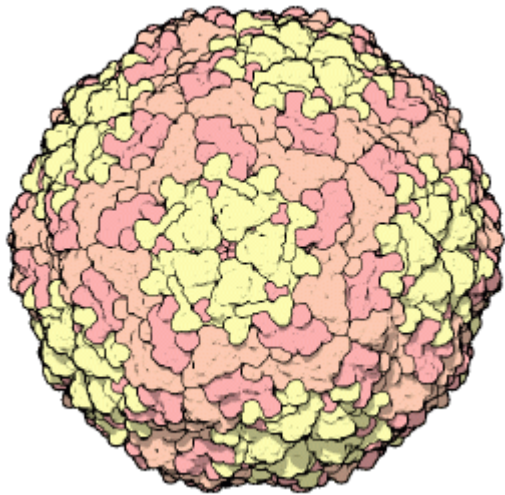


Structure Cubique Centrée (bcc)

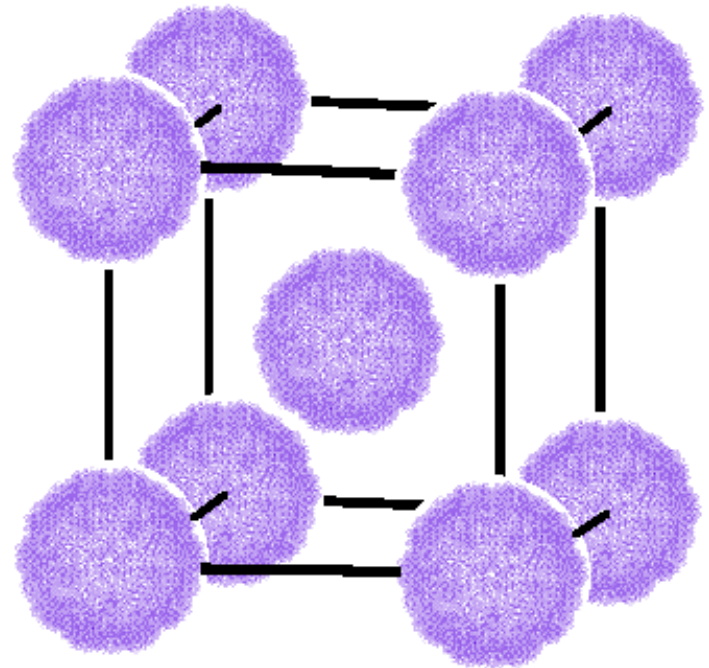
- Le système cubique centré possède 1 atome au centre de la maille en plus des 8 aux sommets. Il a donc une contribution de 2 atomes par maille $((1/8)*8 + 1)$.
- Chaque atome aux sommets touche l'atome central en suivant les diagonales du cube. Cela permet de définir facilement le paramètre de la maille (a) dont la valeur approximative est $2,3r$. 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)



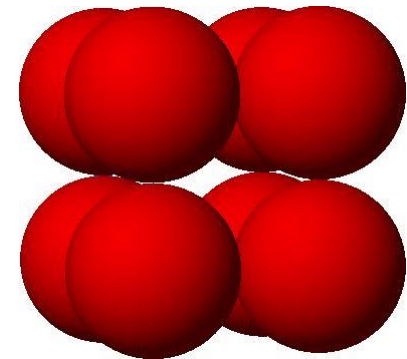
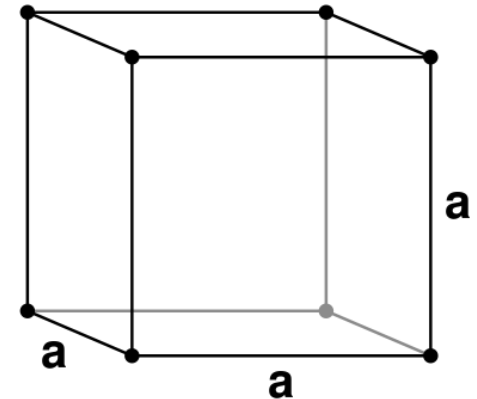
Capside* du virus de la
maladie de la fièvre affteuse.



*Capside : protéine constituant la membrane virale.

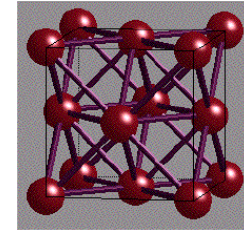
Structure Cubique Simple

- 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 (**polonium**).
- Nombre de coordination (NC) = 6

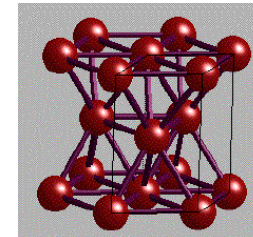


La Structure des Métaux – Vue d'Ensemble

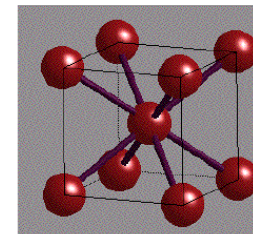
	'Densité' NC	
ccp	0.74	12
hcp	0.74	12
bcc	0.68	8+6
simple cubic	0.52	6
diamond	0.34	4



CCP Cubic Close-Packing



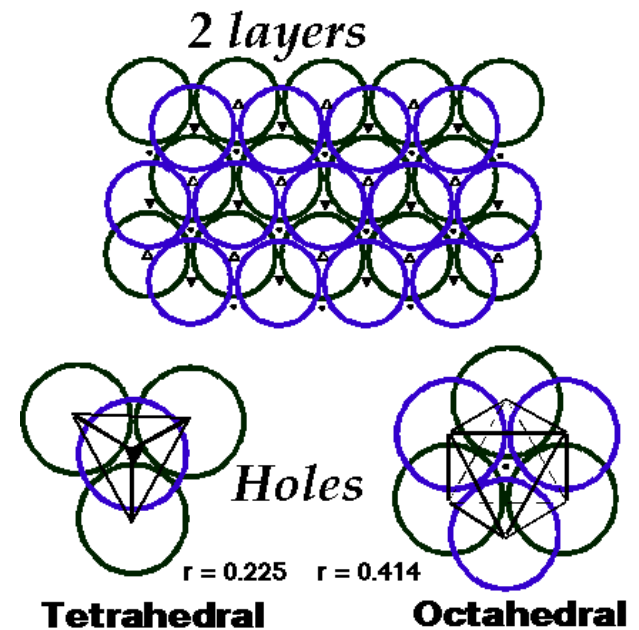
HCP Hexagonal Close-Packing



BCC Body-Centred Cubic

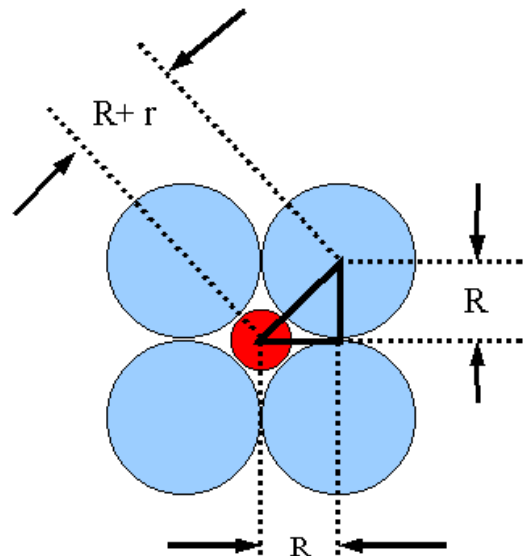
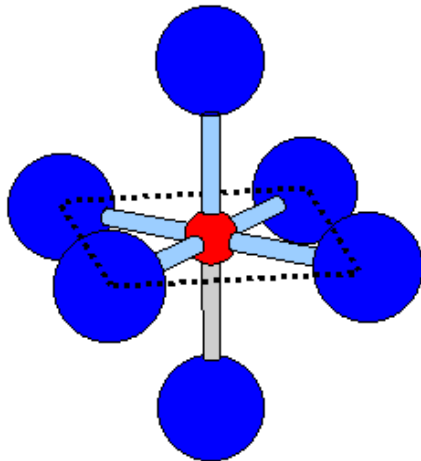
Structures Ioniques Compactes

- 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 (NC = 4) et octaédrique (NC = 6).
- Pour N atomes d'une structure compacte, il y a N sites octaédriques et 2N sites tétraédriques.



Les Règles Applicables au Rayon

Rationalisation pour la coordination octaédrique :
R = rayon d'un grand ion; r = rayon d'un petit ion



$$\begin{aligned}\frac{R}{R+r} &= \cos 45^\circ = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \Rightarrow \sqrt{2}R &= R+r \\ \Rightarrow (\sqrt{2}-1)R &= r \\ \Rightarrow \frac{r}{R} &= 0.414\end{aligned}$$

Les Règles Applicables au Rayon

Coordination

r/R

Tétraédrique, 4	0.225
Octaédrique, 6	0.414
Cubique, 8	0.732
Empilement compact, 12	1.000

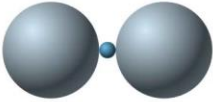
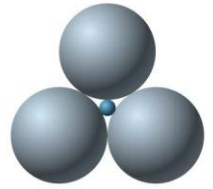
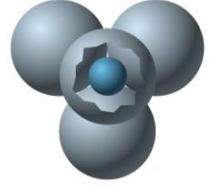
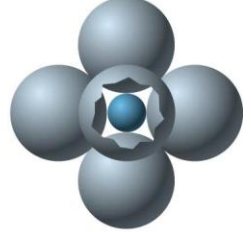
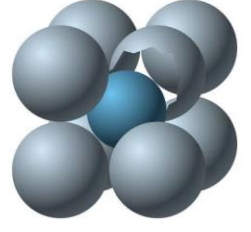
Un outil de prédiction simple, mais attention, cela ne marche pas toujours !

La Structure de NaCl

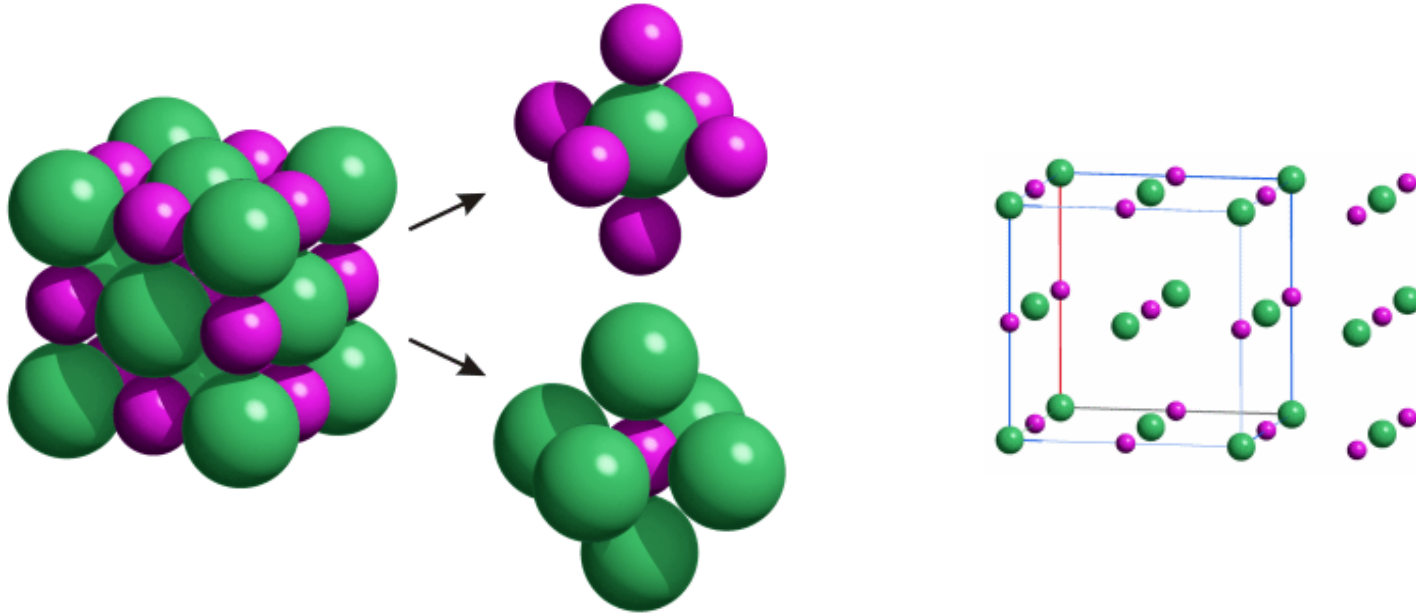
Na⁺: $r = 0.102 \text{ nm}$
 Cl⁻: $R = 0.181 \text{ nm}$
 Ratio: $r/R = 0.564$

Charge globale nulle (Na⁺:Cl⁻ = 1:1)

A quelle structure s'attendre?

Coordination Number	Cation-Anion Radius Ratio	Coordination Geometry
2	< 0.155	
3	0.155–0.225	
4	0.225–0.414	
6	0.414–0.732	
8	0.732–1.0	

La Structure de NaCl



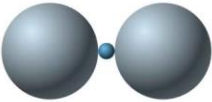
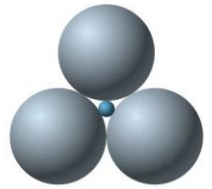
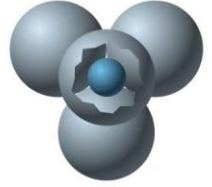
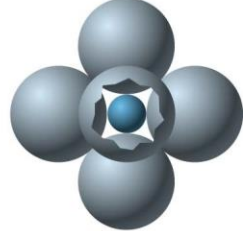
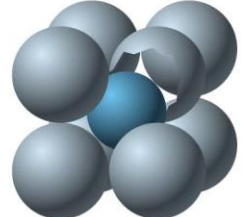
- Chaque Na^+ est coordonné à 6 Cl^- et chaque Cl^- est coordonné à 6 Na^+ . De même pour tous les autres halogénures alcalins, à l'exception de CsCl , CsBr et CsI .
- Peut être considérée comme ccp de Cl^- avec du Na^+ dans tous les sites octaédriques.

La Structure de CsCl

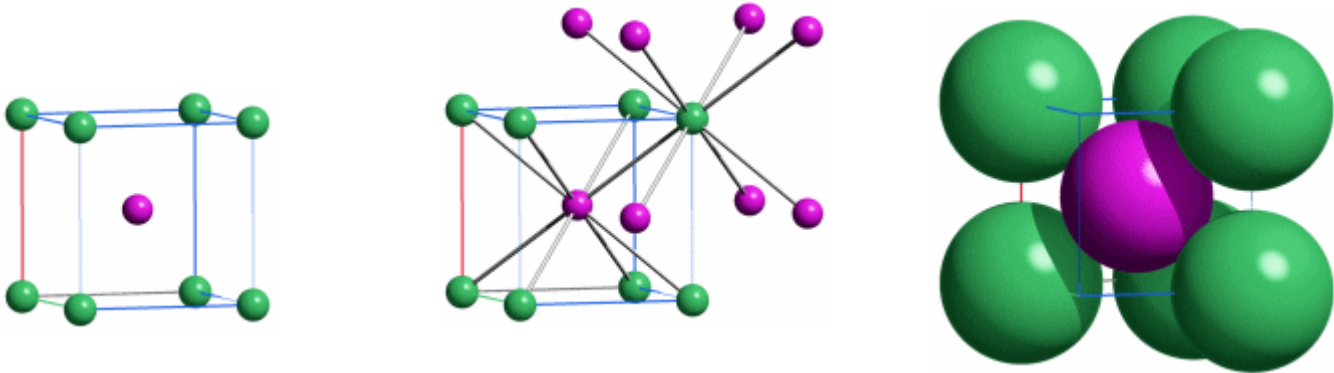
Cs^+ : $r = 0.170 \text{ nm}$
 Cl^- : $R = 0.181 \text{ nm}$
 Ratio: $r/R = 0.939$

Charge globale nulle ($\text{Cs}^+:\text{Cl}^- = 1:1$)

A quelle structure s'attendre?

Coordination Number	Cation-Anion Radius Ratio	Coordination Geometry
2	< 0.155	
3	$0.155-0.225$	
4	$0.225-0.414$	
6	$0.414-0.732$	
8	$0.732-1.0$	

La Structure de CsCl



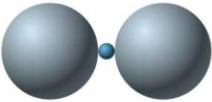
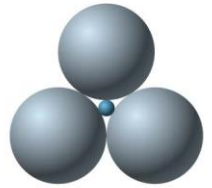
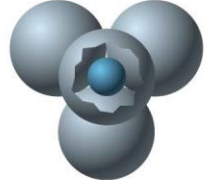
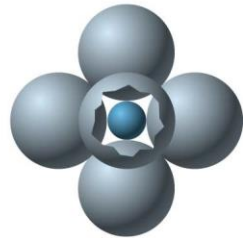
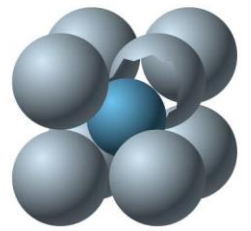
- Chaque Cs⁺ est coordonné à 8 Cl⁻ et chaque Cl⁻ est coordonné à 8 Cs⁺. Pareillement pour CsBr et CsI.
- CsCl peut être considéré comme une maille cubique simple de Cl⁻ avec Cs⁺ dans tous les sites interstitiels.

La Structure ZnS (Sphalérite ou Zinc Blende)

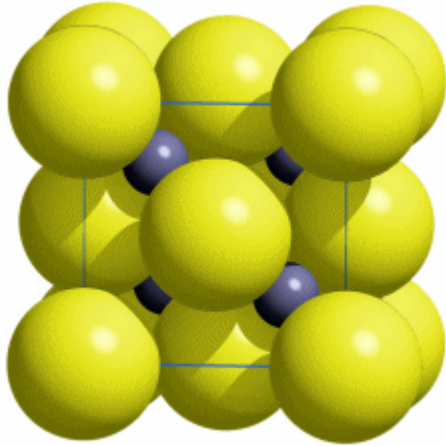
Zn^{2+} : $r = 0.074 \text{ nm}$
 S^{2-} : $R = 0.184 \text{ nm}$
 Ratio: $r/R = 0.402$

Charge globale nulle ($\text{Zn}^{2+}:\text{S}^{2-} = 1:1$)

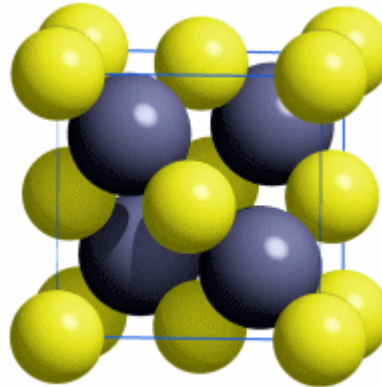
A quelle structure s'attendre?

Coordination Number	Cation-Anion Radius Ratio	Coordination Geometry
2	< 0.155	
3	$0.155-0.225$	
4	$0.225-0.414$	
6	$0.414-0.732$	
8	$0.732-1.0$	

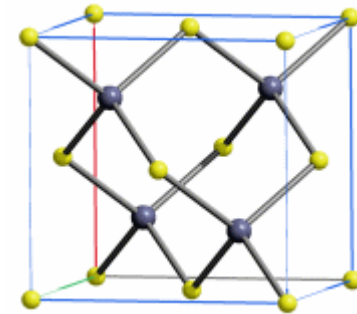
La Structure de ZnS (Sphalérite ou Zinc Blende)



(avec rayons ioniques)



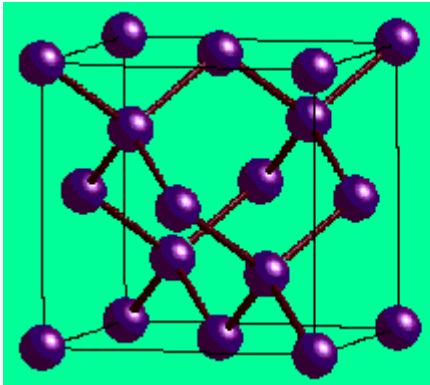
(avec rayons covalents)



(topologie)

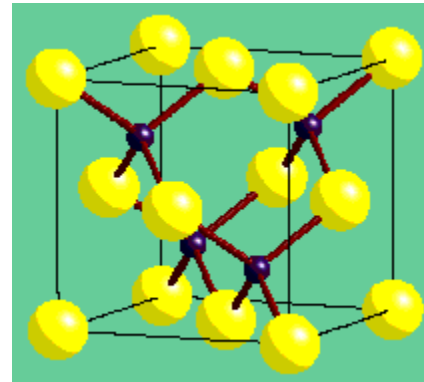
- Chaque Zn^{2+} est coordonné à 4 S^{2-} et chaque S^{2-} est coordonné à 4 Zn^{2+} . La structure est étroitement liée à la structure du diamant.
- ZnS peut être considéré comme une maille ccp de S^{2-} avec Zn^{2+} dans la moitié des sites tétraédriques.
- Notez que la différence d'électronégativité de Zn et de S n'est pas grande et que la liaison possède un caractère covalent fort.

Zinc Blende et le Diamant



Diamond

The diamond network with a single atom type



Zinc Blende

ZnS

The diamond network with alternate Zn & S atoms