

II - Cristal ionique
de TiX_2 : 8/14
Fluorine CaF_2 : $(Ca^{2+}, 2F^-)$

en description : ions du cation
et anion

$N_c(Ca^{2+}) = 8$

$N_c(F^-) = 4$

Ca^{2+} : C.F.C (a)
 $Z_{Ca^{2+}} = 4$

F^- : (S.T)
 $Z_{F^-} = 8$ } F^- occupent
la totalité
des (S.T)

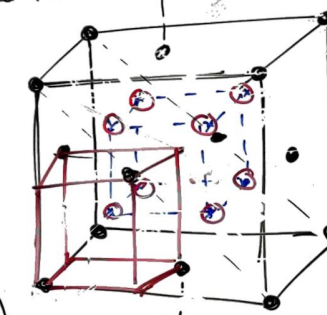
par maille :
 $(4Ca^{2+}, 8F^-)$: $4(Ca^{2+}, 2F^-)$
 $\Rightarrow 4CaF_2$

$mb(g.f.) = 4$
 $g.f. : CaF_2$

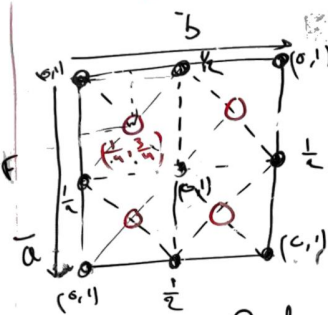
Ca^{2+} : C.F.C (a) : mode F

F^- : C.S (a/2) : mode I

CaF_2 : mode (F) : C.F.C



2A4, 4A3, 6A2



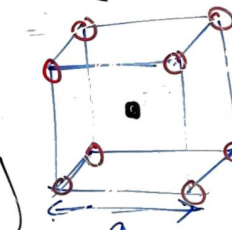
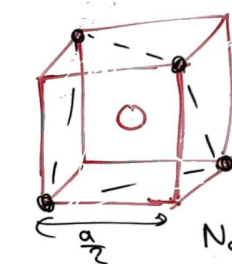
$$\rho = \frac{mb(g.f.) \cdot N_{g.f.}}{N_A \cdot V_{maille}}$$

$$\rho_{CaF_2} = \frac{4 \cdot M_{CaF_2}}{N_A \cdot a^3}$$

$$C_{CaF_2} = \frac{Z_{Ca^{2+}} V_{Ca^{2+}} + Z_{F^-} V_{F^-}}{a^3}$$

$$C_{CaF_2} = \frac{4 + \frac{4}{3} \pi [r_+^3 + 2(r_-)^3]}{a^3}$$

Composé $X = \frac{r_+}{r_-}$
avec $r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$



$N_c(Ca^{2+}) = 8$

Condition de stabilité :
 $r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$: Contact cation-anion
par contact anion-anion $2r_- < \frac{a}{2}$
 $nr_- < a$

$r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

$\frac{r_+}{r_-} + 1 = \frac{a\sqrt{3}}{nr_-} \Leftrightarrow \frac{r_+}{r_-} = \frac{a\sqrt{3}}{nr_-} - 1$

$a \cdot nr_- < a \Leftrightarrow \frac{1}{nr_-} > \frac{1}{a}$

$\frac{a\sqrt{3}}{nr_-} - 1 > \sqrt{3} - 1$

$\frac{r_+}{r_-} > \sqrt{3} - 1 \Leftrightarrow \frac{r_+}{r_-} < 1$

$(\sqrt{3} - 1) < \frac{r_+}{r_-} < 1 : 0,77 < \frac{r_+}{r_-} < 1$

II - Cristallinique
de T₁ πX_2 : 8/14

Fluor : CaF_2 : $(Ca^{2+}, 2F^-)$

descriptif rigide du
réseau : anion : F^-

F^- : C.F.C : Somets
et Centre de faces
Centre du Cube est
Niveau des anions

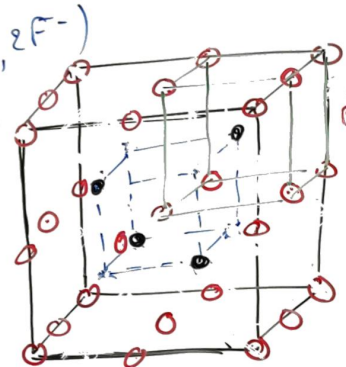
$$Z_{F^-} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 1 \times 1 + 1 \times \frac{1}{4}$$

$$= 8$$

$(0,0,0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0); (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}); (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, 0, 0); (0, \frac{1}{2}, 0); (0, 0, \frac{1}{2})$

Ca^{2+} : la moitié des (S.T) alternés

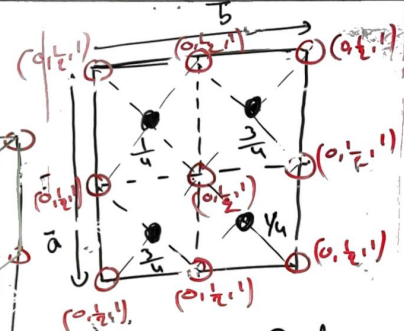
$$Z_{Ca^{2+}} = 4 : (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}); (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}); (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}); (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$$



par maille
 $(4 Ca^{2+}, 8 F^-)$
 $4(Ca^{2+}, 2F^-)$

πX_2

πX_2



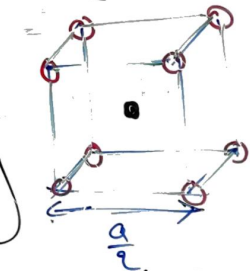
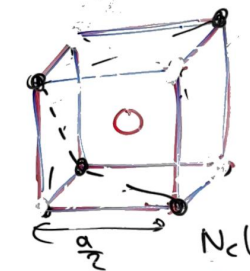
$$\rho = \frac{nb(g.b) \cdot N_g \cdot f}{N_A \cdot V_{maille}}$$

$$\rho_{CaF_2} = \frac{n \cdot N_{CaF_2}}{N_A \cdot a^3}$$

$$C_{CaF_2} = \frac{Z_{Ca^{2+}} V_{Ca^{2+}} + Z_{F^-} V_{F^-}}{a^3}$$

$$C_{CaF_2} = \frac{4 + \frac{4}{3} \pi [r_+^3 + 2(r_-)^3]}{a^3}$$

On pose $X = \frac{r_+}{r_-}$
avec $r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$



$N_c(Ca^{2+}) = 8$

Condition de stabilité :
 $r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$: Contact cation-anion
non contact anion-anion $2r_- \leq \frac{a}{2}$
 $r_- \leq \frac{a}{4}$

$$r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$\frac{r_+}{r_-} + 1 = \frac{a\sqrt{3}}{r_-} \Leftrightarrow \frac{r_+}{r_-} = \frac{a\sqrt{3}}{r_-} - 1$$

$$a \cdot r_- \leq a \Leftrightarrow \frac{1}{r_-} \geq \frac{1}{a}$$

$$\frac{a\sqrt{3}}{r_-} - 1 \geq \sqrt{3} - 1$$

$$\frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{3} - 1 \Leftrightarrow \frac{r_+}{r_-} < 1$$

$$(\sqrt{3} - 1) \leq \frac{r_+}{r_-} < 1 : 0,77 \leq \frac{r_+}{r_-} < 1$$

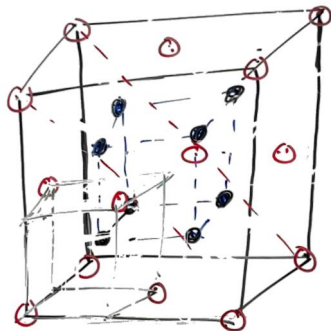
III - Cristal ionique
 de K_2O M_2X $\frac{4}{8}$: Antifluorine
 1^{ère} description
 origine du réseau : ion

O^{2-} : C.F.C

$$Z_{\text{O}^{2-}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$N_c(\text{K}^+) = 4$: K^+ occupent
 2 sites de S.T.
 $Z_{\text{K}^+} = 8 \text{K}^+$
 par maille $(8\text{K}^+, 4\text{O}^{2-}) : 4(2\text{K}^+, \text{O}^{2-})$
 $\Rightarrow 4 \text{K}_2\text{O}$

$\bullet : \text{K}^+ ; \circ : \text{F}^-$



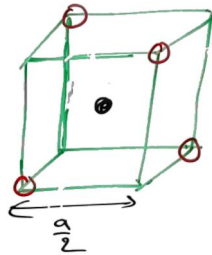
$3\text{Au } 4\text{A}_3 \text{ } 6\text{A}_2$

O^{2-} : C.F.C (a) : (F)

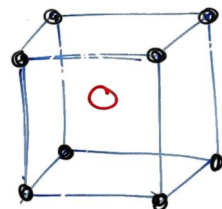
K^+ : C.S ($\frac{a}{2}$) : 2

K_2O : C.F.C : (F)

$\text{K}_2\text{O} : \text{M}_2\text{X} : 4/8$



$N_c(\text{K}^+) = 4$



$N_c(\text{O}^{2-}) = 8$

Fluorine $\text{CaF}_2 (\text{Ca}^{2+}, 2\text{F}^-)$; F^- : S.T ($\frac{a}{4}$)
 $N_c(\text{F}^-) = 4$

$$1 N_c(\text{Ca}^{2+}) = 2 N_c(\text{F}^-) = 8$$

$\text{CaF}_2 : 8/4$

Antifluorine : $\text{K}_2\text{O} (2\text{K}^+, \text{O}^{2-})$; K^+ : (S.T.)
 $2 N_c(\text{K}^+) = 1 N_c(\text{O}^{2-})$ $N_c(\text{K}^+) = 4$

$$\Rightarrow N_c(\text{O}^{2-}) = 8 : \text{K}_2\text{O} : 4/8$$

Cristal : $\text{M}_2\text{X} : (\alpha \text{M}^{2+}, \beta \text{X}^{n-})$

$$\alpha N_c(\text{M}^{2+}) = \beta N_c(\text{X}^{n-})$$

Série N° 3

EX 1 : $a = 4,16 \text{ \AA}$

O^{2-} : C.F.C

Li^+ : $(0, 0, \frac{1}{2}) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Fe^{P+} : $(\frac{1}{2}, 0, 0) ; (0, \frac{1}{2}, 0)$

① réseau (O^{2-}) : C.F.C

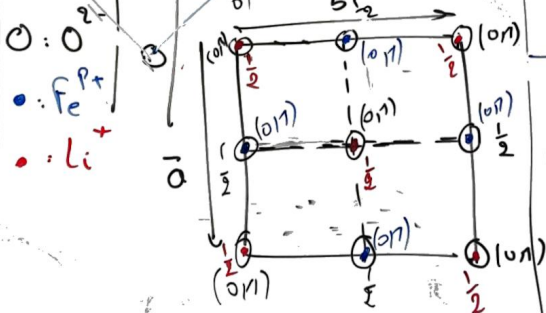
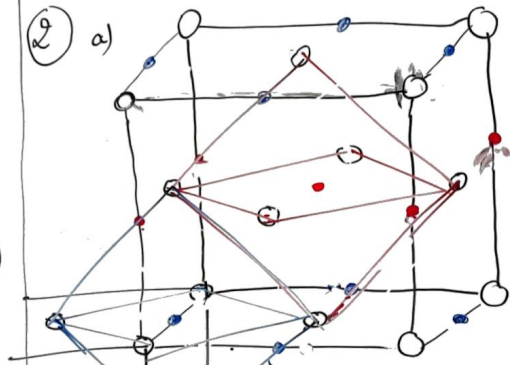
$4 \pi (O^{2-}) = 4 \times 1,4 = 5,6 \text{ \AA}$

$a\sqrt{2} = 4,16 \sqrt{2} = 5,88 \text{ \AA}$

$4 \pi (O^{2-}) < a\sqrt{2}$

→ Le réseau anionique non compact

② a)



③ 1^{re} méthode: O^{2-} : C.F.C

les cations $\{Li^+, Fe^{P+}\}$ occupent les positions des sites octaédriques du réseau O^{2-}

$N_c(Fe^{P+}) = N_c(Li^+) = 6$

2^{ème} méthode:

polyèdre octaédrique : $N_c(Li^+) = 6$

polyèdre octaédrique : $N_c(Fe^{P+}) = 6$

④

$Z(O^{2-}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

$Z(Li^+) = 1 \times 1 + 4 \times \frac{1}{4} = 2$

$Z(Fe^{P+}) = 8 \times \frac{1}{4} = 2$

⑤ par maille $(2Fe^{P+}, 2Li^+, 4O^{2-})$
 $2(Fe^{P+}, Li^+, 2O^{2-})$
 $2 Fe Li O_2$

$mb(g.s) = 2$; g.s. : $Fe Li O_2$

Un seul mode de translation
 $\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$
mode P

$Fe Li O_2$ est électriquement neutre

$\sum m.o = 0$

$m.o(Fe) + m.o(Li) + 2 m.o(O) = 0$
 $m.o(Fe) = - (m.o(Li) + 2 m.o(O))$
 $m.o(Fe) = III \Rightarrow Fe^{3+}$
ion ferrique.

Série N° 3

EX 1 : $= 4,76 \text{ \AA}$

⑥ on suppose contact $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$

$$r(\text{Fe}^{3+}) + r(\text{O}^{2-}) = \frac{a}{2}$$

or $r(\text{Fe}^{3+}) + r(\text{O}^{2-}) = 2,04 \text{ \AA} < \frac{a}{2}$

→ Fe^{3+} et O^{2-} ne sont pas en contact

on suppose contact $\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$

$$r(\text{Li}^+) + r(\text{O}^{2-}) = \frac{a}{2}$$

or $r(\text{Li}^+) + r(\text{O}^{2-}) = 2,08 \text{ \AA} = \frac{a}{2}$

→ contact $\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$

⑦ on remplace les cations Li^+ par des cations de Fer

O^{2-} : C.F.C

Fe^{3+} : $\begin{cases} \text{milieux des arrets} \\ \text{centre de cube} \end{cases}$

Fe^{3+} : occupent les (S.O) _{O^{2-}}

→ il n'agit de structure type de NaCl b/c

⑧ $\begin{aligned} Z(\text{O}^{2-}) &= 4 \\ Z(\text{Fe}^{3+}) &= 4 \end{aligned} \left. \begin{array}{l} \text{par maille: } 4\text{Fe}^{3+}, 4\text{O}^{2-} \\ \rightarrow 4 \text{ FeO} \end{array} \right\}$

⇒ $(4\text{Fe}^{3+}, 4\text{O}^{2-})$

$4(\text{Fe}^{3+}, \text{O}^{2-}) : 4 \text{ FeO}$

$$\sum n.o = 0$$

$$n.o(\text{Fe}) + n.o(\text{O}) = 0$$

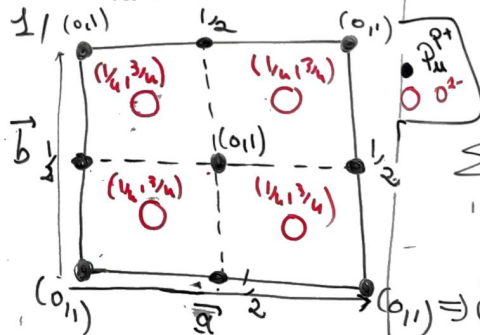
$$n.o(\text{Fe}) = -n.o(\text{O}) = \frac{+11}{1} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$$

ion ferreux

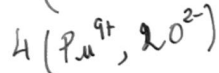
Série N° 3

exercice 2 :

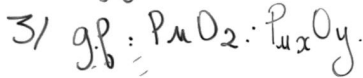
L'oxyde PuO_2 présent dans le combustible dans le réacteur nucléaire. Les cations Pu^{4+} (CFC) Les anions O^{2-} occupent la totalité des S.T



2/ $Z(\text{O}^{2-}) = 8$ (totalité des S.T.)
 $Z(\text{Pu}^{4+}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$
 par maille (4 Pu^{4+} , 8 O^{2-})



$n(\text{g.f.}) = 4$



$\Rightarrow \begin{cases} x = 1 \\ y = 2 \end{cases}$

PuO_2 électriquement neutre

$\Sigma \text{charge} = 0$

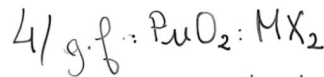
$9 + 2 \times (-2) = 0$

$9 = 4$

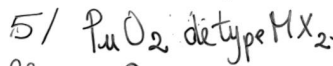
$\Rightarrow$ cation Pu^{4+} . no (Pu) = IV

oxyde de Pu (IV)

$\Rightarrow \text{m.o.}(\text{Pu}) = \text{IV}$



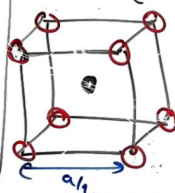
$\Rightarrow \text{PuO}_2$ appartient à la famille fluorine.



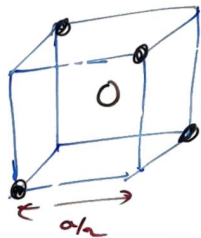
fluorine: 8/4 $\Rightarrow$

$N_c(\text{Pu}^{4+}) = 8$

$N_c(\text{O}^{2-}) = 4$



$N_c(\text{Pu}^{4+}) = 8$



$N_c(\text{O}^{2-}) = 4$

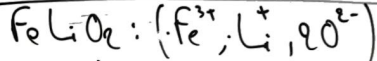


6/a/ $d(\text{Pu-O}) = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

$d(\text{Pu-O}) = \frac{512\sqrt{3}}{4} = 225 \text{ Å}$

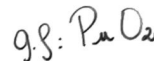
b/ $d(\text{Pu-O}) = R_{\text{Pu}^{4+}} + R_{\text{O}^{2-}}$

$R_{\text{Pu}^{4+}} = d(\text{Pu-O}) - R_{\text{O}^{2-}}$
 $= 2,25 - 1,32$
 $= 0,93 \text{ Å}$



$1N_c(\text{Fe}^{3+}) + 1N_c(\text{Li}^+) = 2N_c(\text{O}^{2-})$

$\Rightarrow N_c(\text{O}^{2-}) = 6$



$\rho_{\text{PuO}_2} = \frac{n(\text{g.f.}) M_{\text{g.f.}}}{N_A a^3}$
 $= \frac{4(M_{\text{Pu}} + 2M_{\text{O}})}{6,02 \cdot 10^{23} \times (5,12 \cdot 10^{-8})^3}$
 $= 13,04 \text{ g.cm}^{-3}$

d/

$C = \frac{Z_{\text{Pu}^{4+}} \times V_{\text{Pu}^{4+}} + Z_{\text{O}^{2-}} \times V_{\text{O}^{2-}}}{a^3}$

$= \frac{4 \times 4 \times \frac{4}{3} \pi (R_{\text{Pu}^{4+}}^3 + 2R_{\text{O}^{2-}}^3)}{a^3}$

$= 0,64$