

MODULE

Radiocristallographie et Cristalochimie 2

Correction : Série N° 4

Corr série 4:

Ex: 1:

1 et 2:

• Ca^{2+} est remplacé par Pr^{3+} de Taille voisine.

Mn^{4+} est remplacé par Mn^{3+} de rayons ioniques assez proches.

Mécanisme de substitution:

$$Ca^{2+} + Mn^{4+} \longrightarrow Pr^{3+} + Mn^{3+}$$

on a: $x Ca^{2+} \longrightarrow x Pr^{3+}$

et $x Mn^{4+} \longrightarrow x Mn^{3+}$

Autotal? 6 charges \oplus \Rightarrow conservation de la neutralité électrique

d'où la formule: $Ca_{2-x}^{2+} Pr_x^{3+} Mn_{1-x}^{4+} Mn_x^{3+} O_4^{2-}$

Le mode de préparation de cette solution solide est par co-précipitation:

$$(2-x) CaO + \frac{x}{2} Pr_2O_3 + (1-x) MnO_2 + \frac{x}{2} Mn_2O_3 \longrightarrow Ca_{2-x}^{2+} Pr_x^{3+} Mn_{1-x}^{4+} Mn_x^{3+} O_4^{2-}$$

• obtenue de façon:

$$x Ca^{2+} \longrightarrow x La^{3+}$$

$$x Mn^{4+} \longrightarrow x Cr^{3+}$$

\Rightarrow formule générale: $Ca_{2-x}^{2+} La_x^{3+} Mn_{1-x}^{4+} Cr_x^{3+} O_4^{2-}$

Est: $(2-x) CaO + \frac{x}{2} La_2O_3 + (1-x) MnO_2 + \frac{x}{2} Cr_2O_3 \longrightarrow Ca_{2-x}^{2+} La_x^{3+} Mn_{1-x}^{4+} Cr_x^{3+} O_4^{2-}$

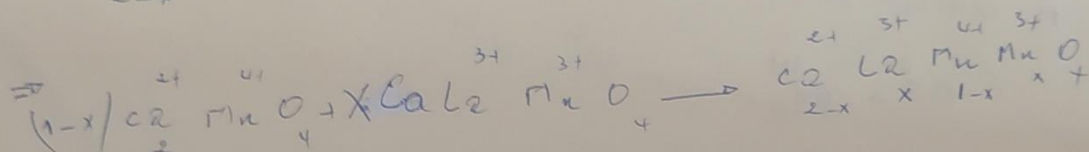
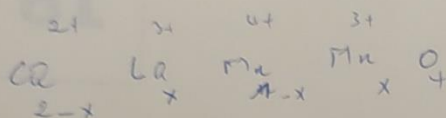
①

3- solution de substitution entre $\text{Ca}^{2+} \text{Mn}^{4+} \text{O}_4$ et $\text{Ca}^{2+} \text{La}^{3+} \text{Mn}^{3+} \text{O}_4$:

on remplace: $x \text{ Ca}^{2+} \rightarrow x \text{ La}^{3+}$

et $x \text{ Mn}^{4+} \rightarrow x \text{ Mn}^{3+}$

$$6\oplus \equiv 6\oplus$$

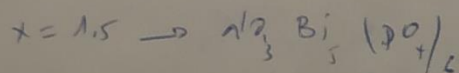
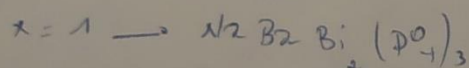
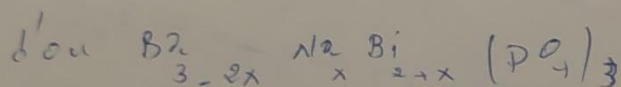


Ex: 2

1) $\text{Na}_2 \text{B}_2 \text{Bi}_2 (\text{PO}_4)_3$:



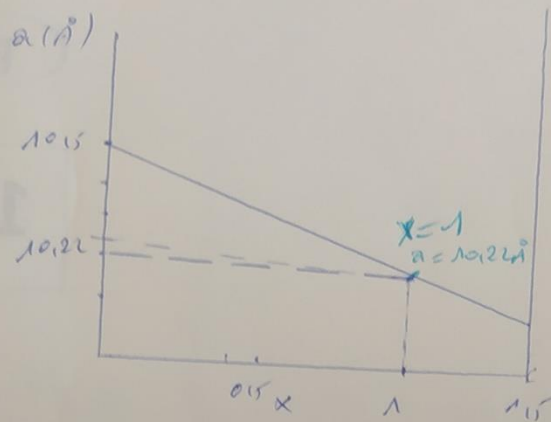
on remplace $2x \text{ B}_2 \text{Bi} \rightarrow x \text{ Na}^+ + x \text{ Bi}^{3+}$



3) soit $2 (\text{Na}_3 \text{Bi}_5 (\text{PO}_4)_6) = 10,1 \text{ A}^\circ$

$$2 (\text{B}_2 \text{Bi} (\text{PO}_4)_3) = 10,5$$

on utilise la loi de Vegard



Ex3:

$$U_3 S_5 \equiv U_2^{3+} U^{4+} S_5^{2-}$$

substitution couplée. $2x U^{3+} \rightarrow \begin{cases} x pb^{2+} \\ x pb^{4+} \end{cases}$

$$\Rightarrow \text{formule: } U^{3+} \xrightarrow{2-x} pb^x \xrightarrow{x} U^{4+} U^{4+} S_5^{2-}$$

$$\text{ou bien: } \begin{aligned} x U^{3+} &\rightarrow x pb^{4+} \\ x U^{4+} &\rightarrow x U^{3+} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{formule: } U^{3+} \xrightarrow{2-x} pb^x \xrightarrow{x} U^{4+} U^{3+} S_5^{2-}$$

