

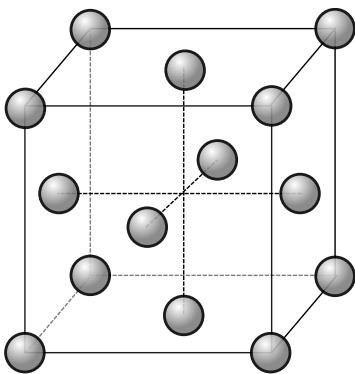
Correction – DM 17 – Oxyde de zirconium

1 - Le zirconium appartient au bloc d. Il s'agit d'un métal.

2 - On utilise les règles de Klechkowski (qui se résume au triangle de remplissage) et de Pauli (qui fixe le nombre maximal d'électrons par sous-couche : 2 pour s, 6 pour p, 10 pour d).

Ici  $Z = 40$ , donc  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$ .

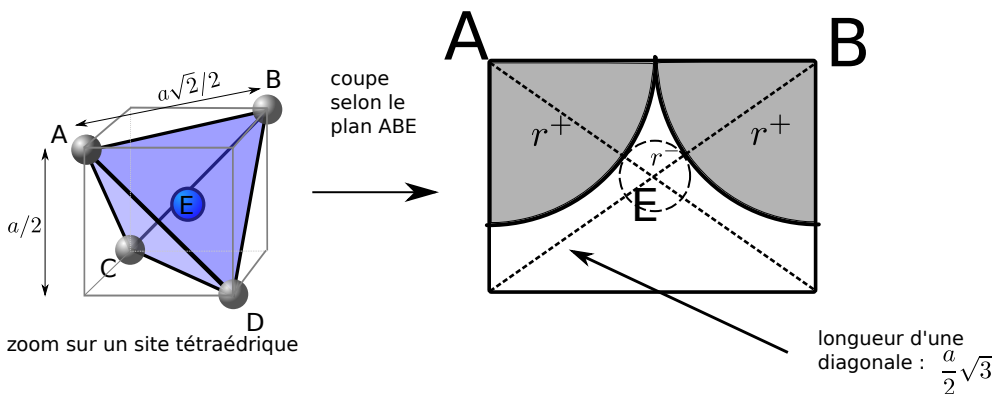
3 - Structure CFC ci-contre. Il y a  $N_+ = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$  cations par maille.



4 - On lit dans le cours que  $C = 0,74$ , valeur maximale possible pour des sphères identiques.

5 - Les sites tétraédriques sont situés au centre des cubes d'arête  $a/2$ , il y en a 8.

6 - On s'aide du schéma ci-contre.



Contact selon la diagonale du petit cube, donc  $\frac{1}{2} a\sqrt{3} = 2(r^+ + r^-)$ , d'où  $r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r^+$ .

7 - Il y a 8 anions par maille (car 8 sites tétraédriques).

8 - 4 cations et 8 anions, donc formule du type  $Zr_4O_8$ , qu'on simplifie en  $ZrO_2$ .

On vérifie que la neutralité est satisfaite : 2 anions  $O^{2-}$  compensent bien un cation  $Zr^{4+}$ .

**9** - Coordinence des anions (dans les sites) par rapport aux cations (sur la maille CFC) : 4, car ils sont en contact avec les quatre cations qui délimitent un site tétraédrique.

Coordinence des cations (sur la maille CFC) par rapport aux anions (dans les sites tétraédriques) : 8, car ils sont en contact avec les anions contenus dans les 8 sites adjacents.

**10** -  $\rho = \frac{8m_{\text{O}} + 4m_{\text{Zr}}}{a^3}$ , d'où  $\rho = \frac{8M_{\text{O}} + 4M_{\text{Zr}}}{N_A a^3}$ .

**11** -  $\text{Y}_2\text{O}_3$  doit être neutre, or on sait que O est sous forme  $\text{O}^{2-}$ , donc  $\text{O}_3$  représente six charges négatives.

La charge du cation yttrium est donc de +3 :  $\text{Y}^{3+}$ .

**12** - L'électroneutralité de la structure n'est plus respectée car les cations Y et Zr n'ont pas la même charge.

**13** - On cherche une formule du type  $\text{Y}_x \text{Zr}_{1-x} \text{O}_y$ , avec pour avoir électroneutralité :

$$0 = +3x + 4(1 - x) - 2y, \quad \text{d'où} \quad y = 2 - x/2.$$

On a donc  $\text{Y}_x \text{Zr}_{1-x} \text{O}_{2-x/2}$ .

On voit donc que pour préserver la neutralité, à mesure qu'on substitue des ions  $\text{Zr}^{4+}$  pour des ions  $\text{Y}^{3+}$  ( $x$  augmente), le cristal perd des ions  $\text{O}^{2-}$  (le terme  $2 - x/2$  diminue).