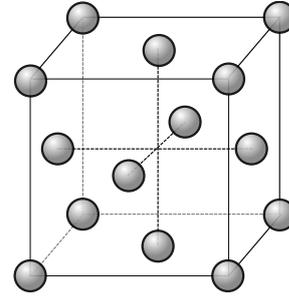


1 - Le zirconium appartient au bloc d. Il s'agit d'un métal.

2 - Structure CFC ci-contre.

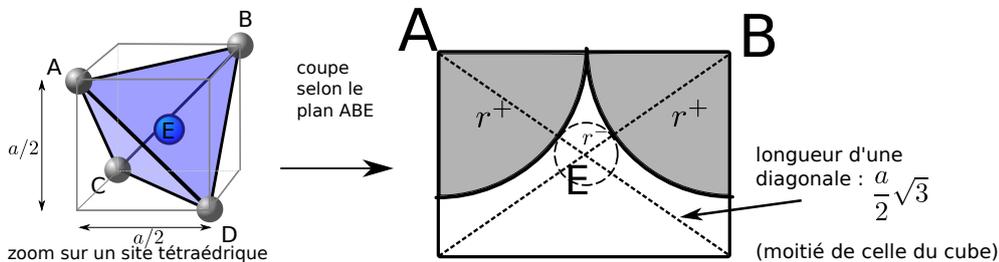
Il y a $N_+ = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ cations par maille.



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

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

5 - On s'aide du schéma ci-contre.



$$\text{On a } AE = \frac{\text{grande diagonale}}{4} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \text{ donc } \frac{a\sqrt{3}}{4} = r^+ + r^-, \text{ d'où } r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r^+.$$

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

7 - 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+} .

8 - 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.

$$9 - \rho = \frac{8m_O + 4m_{Zr}}{a^3}, \text{ d'où } \rho = \frac{8M_O + 4M_{Zr}}{N_A a^3}.$$

10 - Y_2O_3 doit être neutre, or on sait que O est sous forme O^{2-} , donc O_3 représente six charges négatives.

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

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

12 - On cherche une formule du type $Y_x Zr_{1-x} O_y$, avec pour avoir électroneutralité :

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

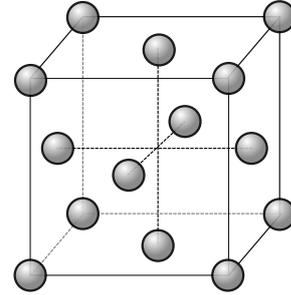
$$\text{On a donc } Y_x Zr_{1-x} O_{2-x/2}.$$

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

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

2 - Structure CFC ci-contre.

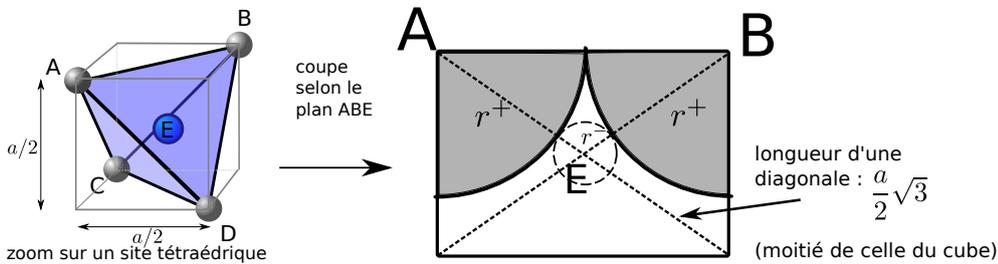
Il y a $N_+ = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ cations par maille.



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

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

5 - On s'aide du schéma ci-contre.



On a $AE = \frac{\text{grande diagonale}}{4} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ donc $\frac{a\sqrt{3}}{4} = r^+ + r^-$, d'où $r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r^+$.

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

7 - 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+} .

8 - 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.

9 - $\rho = \frac{8m_O + 4m_{Zr}}{a^3}$, d'où $\rho = \frac{8M_O + 4M_{Zr}}{N_A a^3}$.

10 - Y_2O_3 doit être neutre, or on sait que O est sous forme O^{2-} , donc O_3 représente six charges négatives.

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

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

12 - On cherche une formule du type $Y_x Zr_{1-x} O_y$, avec pour avoir électroneutralité :

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

On a donc $Y_x Zr_{1-x} O_{2-x/2}$.

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