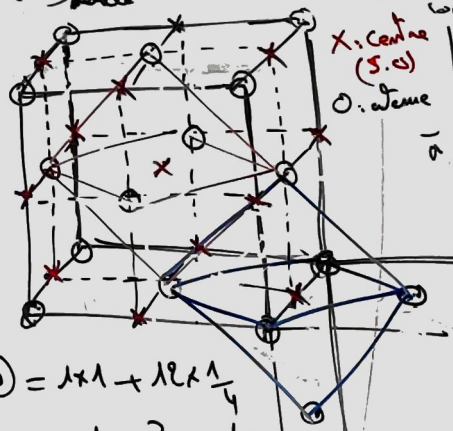


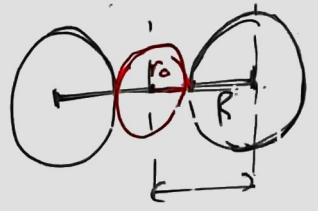
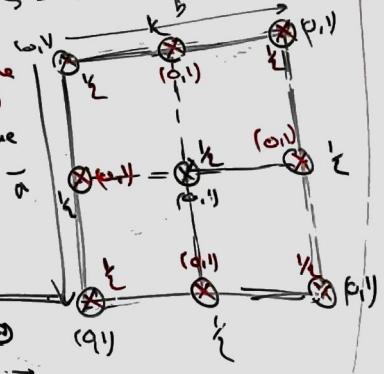
1) Les sites octaédriques
 Def: C. d'un v. de entouré par
 6 sphères du réseau qui
 occupent les sommets d'un
 octaèdre.

$m_b(S.O)_{\text{maille}} = 4$



$m_b(S.O) = 1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4}$
 $= 1 + 3 = 4$

Coord. réduits des (S.O)
 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
 $(\frac{1}{2}, 0, 0); (0, \frac{1}{2}, 0); (0, 0, \frac{1}{2})$
 ? hauteurs de la maille
 et localisation des centres
 des sites sur (001)



$R + r_o = \frac{a}{2}$
 $u_R = a\sqrt{2}$
 $a = \frac{u_R}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2} R$
 $R + r_o = R\sqrt{2}$

$r_o = R(\sqrt{2} - 1)$
 $r_o = 0,414 R$

$r_o, (r_o)$ le rayon maximal d'ions
 étrangère à insérer dans le S.O afin
 de former un alliage d'insertion
 sans déformer le réseau métallique

since C.F.C
 ABC - ABC - ...
 $N_c = 12$

$Z = 4$

$C = 0,74$: structure compacte

$m_b(S.O) = 4; m_b(S.T) = 9$
 $r_T = R(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1) = 0,225 R$
 $r_o = R(\sqrt{2} - 1) = 0,414 R$

IV - Les solutions solides

1) solution solide de substitution (S.S.S)

les atomes A remplacent les atomes du réseau (B)

formule chimique (alliage): $[A_x B_{(1-x)}]_g$

formule par maille: $Z (A_x B_{(1-x)})$

all $A_{2x} B_{2-2x}$

par maille $_{all} : m(A) + m(B) = Z$

A donne une S.S.S avec B

* Condition géométrique:
 $R_A \approx R_B$: voisins 0,85 $\left(\frac{R_A}{R_B} \right) (1,1)$

* Condition structurale:
 A et B cristallisent dans le même système cristallin

Z : $m(B)$ par maille

$$\rho_{all} = \frac{m(g.f.) \cdot N_{g.f.}}{N_0 (V_{maille})_{all}}$$

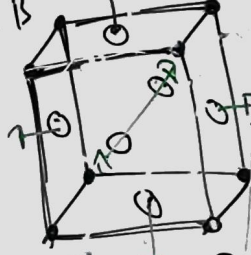
$$\rho_{all} = \frac{Z \cdot M(A_x B_{(1-x)})}{N_0 (V_{maille})_{all}}$$

$$\rho_{all} = \frac{Z [x M_A + (1-x) M_B]}{N_0 V_{maille} / all}$$

B donne une S.S.S avec A

B: c.f.c (a)

la maille de l'alliage



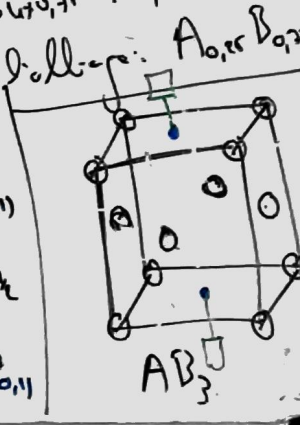
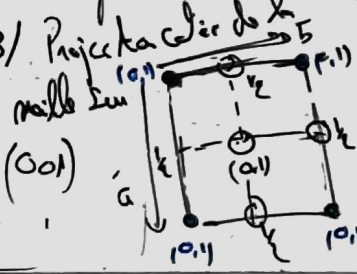
• A; ○: B

Les atomes A remplacent les atomes B qui occupent les sommets du cube: c'est une S.S.S formale qui traduit le contenu de la maille.

par maille $\begin{cases} m(A) = 8 \times \frac{1}{8} = 1 : (0,0,0) \\ m(B) = 6 \times \frac{1}{2} = 3 : \begin{cases} (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) \\ (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) \\ (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \end{cases} \end{cases}$

$\Rightarrow$ par maille: $A_1 B_3$

$\Rightarrow$ formule chimique: $A_{0,25} B_{0,75}$



IV - Les solutions solides

2/ Solution solide d'insertion (S.S.I)

B donne une (S.S.I) avec A (C.F.C : $Z=4$)

formule chimique d'alliage : AB_x

formule qui traduit le contenu de la maille : $\sum AB_x : A_z B_{2x}$

par maille : $m_B(A) + m_B(B) = Z + Zx \Rightarrow Z$

B donne une S.S.I avec A

R_B compatible avec le rayon de S.I.

A : C.F.C (R_A)

$$r_0 = R_A(r_c - 1) = 0,414 R_A$$

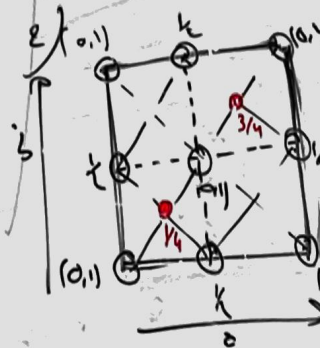
$$r_T = R_A(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1) = 0,225 R_A$$

alliage sans déformation

$R_B \leq$ rayon de S.I.

$$1) f_{all} = \frac{\sum n_{ABx}}{N_A (V_{maille})_{all}}$$

$$f_{all} = \frac{\sum (n_A + x n_B)}{N_A (V_{maille})_{all}}$$



$$m(A) = 4$$

$$m(B) = 2$$

$\Rightarrow$ par maille A_4B_2

$\Rightarrow 4 AB_{0,5}$

B se localisent dans le S.I

$$V_{occ}(S.I.) = \frac{m_B(\sum r_i)_{occ}}{m_B(\sum r_i)_{tot}} \times 100$$

Aliv. B donne une S.S.I avec A (C.F.C)

avec un taux d'occupation de 25%.

c) formule qui traduit le contenu de la maille

d) formule chimique de l'alliage.

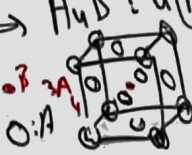
e) perspectives possibles de la maille

S.I. le plus volumineux : site octaédrique

$$V_{occ}(S.O.) = \frac{m_B(S.O.)_{occ}}{4} \times 100 \Rightarrow m_B(S.O.) = 1$$

$\Rightarrow$ Insertion d'un B par maille

$\Rightarrow A_4B : 4 AB_{0,25}$



Exercice N°3

Déf : variétés allotropiques :
sont des états solide que
représentent le m cristal
mais qui se différencient par
la structure cristalline :

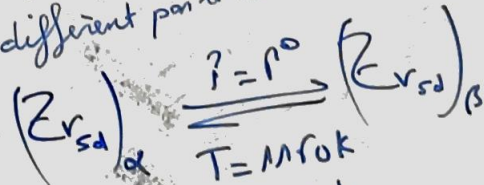
ex $(Zn)_\alpha$: H.C, $T \leq 1150$ K

$(Zn)_\beta$: C.F.C, $T \geq 1150$ K

$(Zn)_\alpha$ et $(Zn)_\beta$ se différencient par le
système cristallin

exp2. $(Fe)_\alpha$: C.C mode I,
 $(Fe)_\gamma$: C.F.C mode F

$(Fe)_\alpha$ et $(Fe)_\gamma$ cristallisent ds le m
système cristallin mais se
différent par le mode de réseau

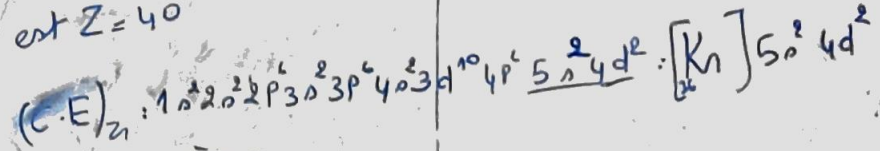


Transition allotropique

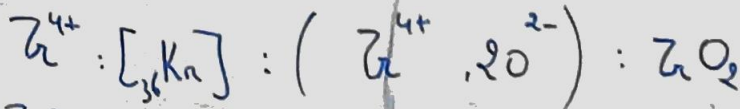
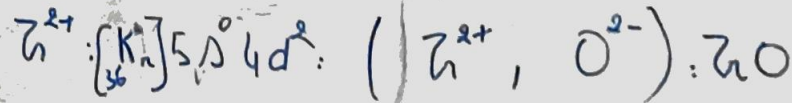
→ Transformation solide-solide

le Zr est 40^{ème} élément du
tableau périodique

Le numéro atomique de Zr
est $Z = 40$



$40Zr \in \begin{cases} 5^{ème} \text{ ligne} \\ 4^{ème} \text{ colonne} \end{cases}$ métal de transition



ZrO_2 l'oxyde le plus stable car il possède le cation le plus stable

couche de valence :

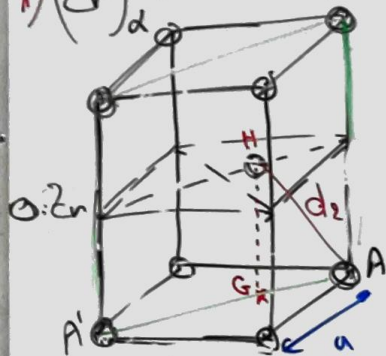


$5s^2 4d^2$ paramagnétique

Exercice N°3

I)

1) $(Zr)_d$: H.C.: T $\leq 1100K$

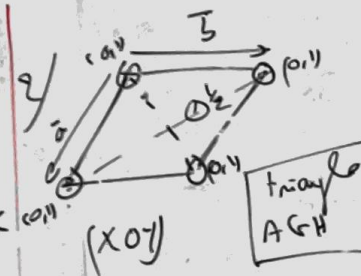


$$Z = 9 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2$$

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

ou

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



3) H.C.: AB-AB
avec $(A \parallel B) \perp (OZ)$

C.F.C.: ABC-ABC
avec $(A, B, C) \perp$ gde diagonale

4) H.C. idéal:
Contact ds atomes du même plan
 $2R = d_1 = a$
Contact ds atomes ds plans
successifs, $(A \parallel B)$:
 $2R = d_2$

H.C. idéal:

$$d_1 = d_2 = 2R = a$$

$$d_2 = \left(\frac{a\sqrt{3}}{3}\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2$$

$$d_2 = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$$

$$a^2 = \frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}$$

$$\frac{2}{3}a^2 = \frac{c^2}{4}$$

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63$$

H.C. idéal

$$d_1 = d_2 = 2R = a$$

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63$$

5) $(Zr)_d$ $\begin{cases} a = 3,23 \text{ \AA} \\ c = 5,15 \text{ \AA} \end{cases}$

$$\left(\frac{c}{a}\right)_{\text{reel}} = \frac{5,15}{3,23} = 1,59$$

$\Rightarrow$ l'empilement n'est pas rigoureusement compact

6) $d_1 = a = 3,23 \text{ \AA}$

$$d_2 = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$$

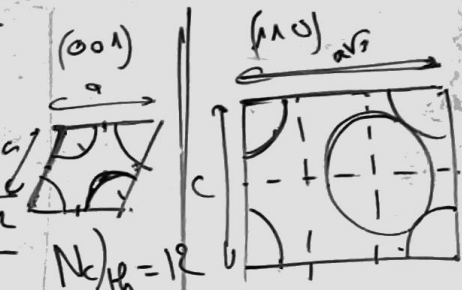
$$d_2 = \sqrt{\left(\frac{3,23}{3}\right)^2 + \left(\frac{5,15}{4}\right)^2}$$

$$d_2 = 3,18 \text{ \AA}$$

$$d_2 < d_1$$

$\Rightarrow$ contact entre les plans
 $2R_d = d_2$ donc $R_d = \frac{d_2}{2}$
 $R_d = \frac{3,18}{2} = 1,59 \text{ \AA}$

Trace ds atomes sur



$$N_k)_{\text{th}} = 12$$

$$N_k)_{\text{reel}} = 3 + 3 = 6$$