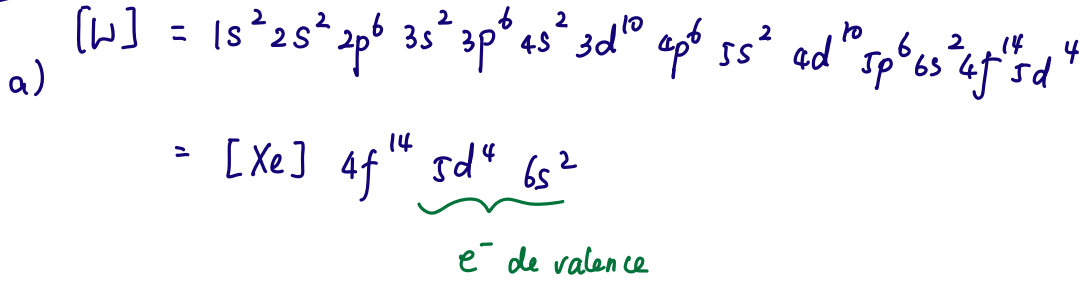


[1]



Règle de Klechkowski

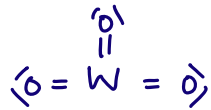
1s
2s 2p
3s 3p 3d
4s 4p 4d 4f
5s 5p 5d 5f
6s 6p 6d 6f

b) La sous-couche 5d non saturée \Rightarrow bloc d

\Rightarrow métal de transition



[2] Dans WO_3 , $nd = \frac{6 \times 3 + 6}{2} = 12$



VSEPR : AX_3E_0 triangulaire plane

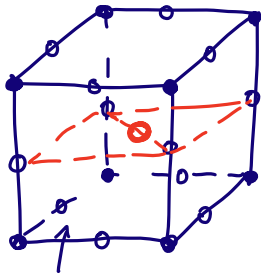
$\widehat{OWO} = 120^\circ$

[3]

a)

● W^{6+}

○ O^{2-}



$\mathcal{P}_{W^{6+}} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$

$\mathcal{P}_{O^{2-}} = 12 \times \frac{1}{4} = 3$

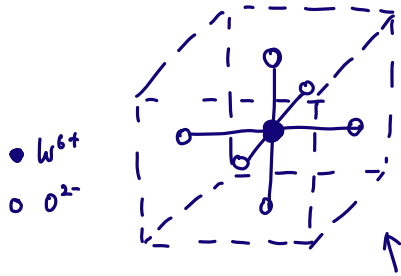
WO_3 Stoechiométrie vérifiée car $W:O = 1:3$

b) $N_{(W^{6+}/O^{2-})} = 6$ octèdre (polyèdre de coordination)

$N_{(O^{2-}/W^{6+})} = 2$

Chaque O^{2-} appartient à 2 octaèdre de centre W^{6+}

c) Par une translation $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$

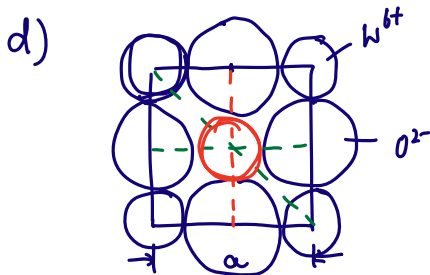


$$Z_{W^{6+}} = 1$$

$$Z_{O^{2-}} = 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

$\Rightarrow W_2O_3$ stoechiométrie

Structure cubique : Les ions O^{2-} occupent les centres de faces et les ions W^{6+} le centre du cube.



La tangence anion-cation

nous donne :

$$a = 2(R_{W^{6+}} + R_{O^{2-}})$$

$$a = 2(132 + 62) = 388 \text{ pm}$$

Rq: $\left. \begin{array}{l} a > 2R_{O^{2-}} \\ a > 2R_{W^{6+}} \end{array} \right\} \Rightarrow \text{règle de construction d'un cristal ionique est vérifiée}$

$$C = \frac{1 \times \frac{4}{3} \pi R_{W^{6+}}^3 + 3 \times \frac{4}{3} \pi R_{O^{2-}}^3}{a^3} = 0,51$$

$C < 0,74$, mais compacte qu'une structure compacte CFC.

e) • Centre du cube :

$$\sqrt{2} a \geq 2(R_+ + R_{O^{2-}})$$

$$\Rightarrow R_+ \leq 142 \text{ pm}$$

- Centre des faces :

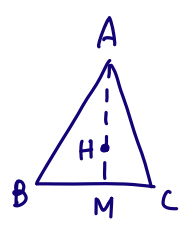
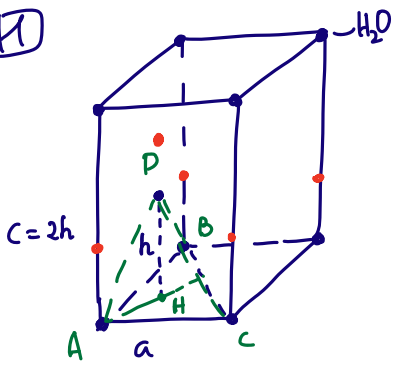
$$a \geq 2(R'_+ + R_{O^{2-}})$$

$$\Rightarrow R'_+ \leq 62 \text{ pm}$$

- Les cations M^+ s'insèrent dans le site de centre du cube.

Σx^2

1



$$HM = \frac{1}{3} AM = \frac{1}{3} \sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2}$$

$$DH = \sqrt{DM^2 - HM^2} = \sqrt{AM^2 - HM^2}$$

$$= \sqrt{\frac{2}{3}} a$$

$$\Rightarrow c = 2\sqrt{\frac{2}{3}} a$$

2

$$Z_0 = 8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{4} + 2 = 4$$

4 molécules de H_2O

3

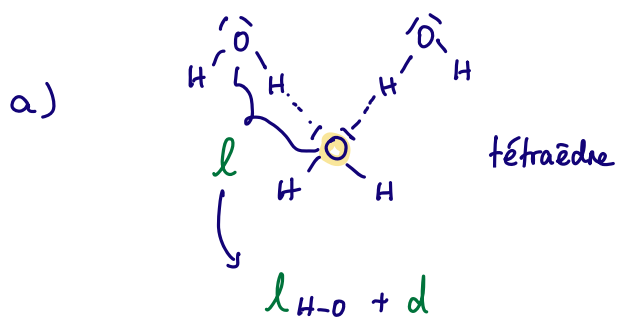
$$\rho = \frac{Z_{H_2O} \times M_{H_2O}}{N_A \cdot V_{maille}} \quad , \quad V_{maille} = a^3 \cos 60^\circ \cdot c$$

$\xrightarrow{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$

$$\Rightarrow a = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\Rightarrow l = \frac{3}{8} c = \frac{3}{8} \left(2\sqrt{\frac{2}{3}} a \right) = 2,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

4



b)

$$d = l - l_{O-H}$$
$$= 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

c) liaison hydrogène

Rq: $d < l_{O-H} \Rightarrow \text{énergie de liaison H} < \text{énergie de liaison H-O}$

$\Sigma \times 3$

~~1s~~
~~2s 2p~~
~~3s 3p 3d~~
~~4s 4p 4d 4f~~
~~5s 5p 5d 5f~~
~~6s 6p~~

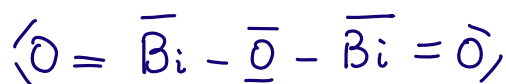
① $Z(\text{Bi}) = 83$

$$\begin{aligned}
 [\text{Bi}] &= 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3 \\
 &= [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} \underbrace{6s^2 6p^3}_{e^- \text{ de valence}}
 \end{aligned}$$

② $\text{Bi}_2\text{O}_3 :$ $n_v = 5 \times 2 + 6 \times 3 = 28$

$n_d = 28/2 = 14$

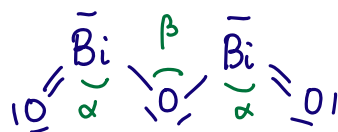
Lewis :



Bi et O : respectent l'octet

sans liaison peroxyde -O-O-

Géométrie :



Bi : AX_2E_1

triangulaire plane

$\alpha < 120^\circ$

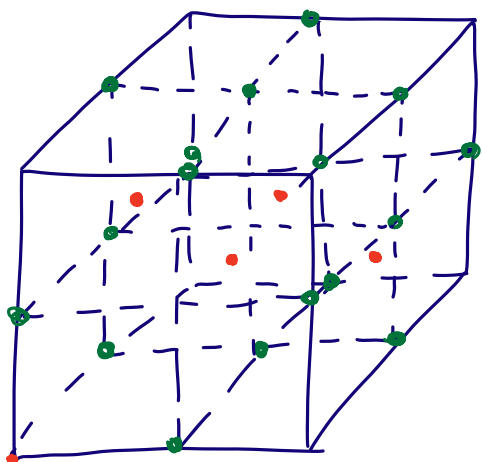
O : AX_2E_2

Coudé

$\beta < 109.5^\circ$

3

O^{2-}
 Bi^{3+}



0

cube $a \Rightarrow 8$ petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$

$$P_{O^{2-}} = 12 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} = 6$$

$$P_{Bi^{3+}} = 4$$

Bi_2O_3 stoechiométrie vérifiée

• Coordination $N_{Bi^{3+}/O^{2-}} = 6$

$$N_{O^{2-}/Bi^{3+}} = 4$$

4

Tangence anion-cation selon la diagonale d'un petit cube de côté $\frac{a}{2}$:

$$\frac{\sqrt{3}}{2}a = 2(R_{Bi^{3+}} + R_{O^{2-}})$$

$$\text{A.N. } a = \frac{4(140 + 108)}{\sqrt{3}} = 573 \text{ pm}$$

$$\rho = \frac{2 \times M(Bi) + 3 \times M(O)}{N_A \cdot a^3}, \quad \text{A.N. } \rho = \frac{(2 \times 209 + 6 \times 16) \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (573 \cdot 10^{-12})^3}$$

$$\rho = 8,23 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

5

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R_{Bi^{3+}}^3 + 3 \times \frac{4}{3} \pi R_{O^{2-}}^3}{a^3}, \quad \text{A.N. } C = 0,48$$

C'est une faible compacité, car beaucoup de sites ne sont pas occupés.