



Exercice de cristallographie

Etude structurale du trioxyde de tungstène

D'après Centrale MP 2005 Physique-Chimie

ENONCE

L'élément tungstène de symbole W (de son ancien nom wolfram) est toujours combiné à l'élément oxygène dans ses minerais. La plupart des traitements de ces minerais aboutissent à l'obtention du trioxyde de tungstène (VI) de formule WO_3 . Il présente des propriétés optiques particulières, et c'est à partir de lui que se fait l'élaboration du métal tungstène.

Données :

Numéros atomiques : $O : 8 ; W : 74$.

Rayons ioniques (pm) : $H^+ : 10^{-5} ; Li^+ : 78 ; Na^+ : 98 ; K^+ : 133 ; O^{2-} : 132 ; W^{6+} : 62$.

QUESTION 1 L'élément tungstène a pour numéro atomique $Z = 74$.

- Donner la configuration électronique d'un atome de tungstène à l'état fondamental.
- A quelle famille appartient-il ?
- Justifier sa grande facilité à former l'ion W^{6+} .

QUESTION 2 Donner la formule de LEWIS et la géométrie de la molécule de trioxyde de tungstène gazeux WO_3 . On précisera la valeur de l'angle OWO (W est l'atome central).

QUESTION 3 Le trioxyde de tungstène solide est, en première approximation, un oxyde ionique. Il présente une structure cubique telle que les ions tungstène W^{6+} occupent les sommets de la maille et les ions oxyde O^{2-} le milieu des arêtes. On note a le paramètre de maille.

- Dessiner une maille et vérifier la stœchiométrie du cristal.
- Quelle est la coordinence de l'ion tungstène (par rapport à l'ion oxyde) et le nom du polyèdre de coordination de cet ion ? Quelle est la coordinence de l'ion oxyde (par rapport à l'ion tungstène) ? En déduire le nombre de polyèdres auxquels appartient chaque ion oxyde. Représenter une nouvelle maille déduite de celle de la QUESTION 3 a) par une translation $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$ et proposer une autre description simple de la structure.
- On admet une tangence anion-cation.

Calculer la compacité du cristal WO_3 . Conclure.

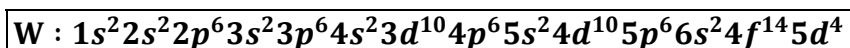
Le centre du cube et le milieu des faces de la maille dessinée à la QUESTION 3 a) sont vides. Calculer le rayon maximal des cations M^+ qui pourraient s'insérer dans ces deux sites sans déformation de la structure. On observe expérimentalement que les cations M^+ avec

$M = \text{H, Li, Na, K}$ peuvent s'insérer dans le cristal et qu'ils s'insèrent tous dans le même type de site. En déduire le type de site occupé.

Solution

QUESTION 1

a) $Z_W = 74$ donc, d'après la règle de KLECHKOWSKI :



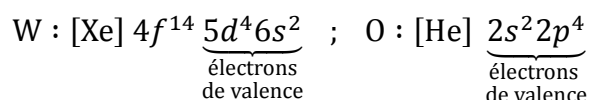
b) La couche $(n - 1)d$ étant incomplètement remplie :

W est un élément de transition

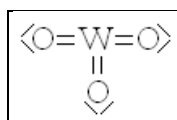
c) $\text{W} \rightarrow \text{W}^{6+} + 6e^-$. Les six électrons qui partent sont les électrons périphériques $6s^2 5d^4$. Leur énergie d'ionisation est faible car ils sont loin du noyau, donc peu retenus par lui. Ainsi,

l'ion W^{6+} est relativement facile à former

QUESTION 2



Dans WO_3 , il y a $N_v = 6 + 3 \times 6 = 24$ électrons de valence, soit 12 doublets de valence. Le schéma de LEWIS le plus probable est alors :



En effet, c'est la seule forme mésomère où toutes les charges formelles sont nulles, ce qui est un facteur de stabilité.

Avec la méthode VSEPR, on en déduit que la molécule est trigonale plane :

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

QUESTION 3

a) La maille (FIGURE 1) contient $\frac{8}{8} = 1$ atome de W pour $\frac{12}{4} = 3$ atomes de O :

la stoechiométrie est vérifiée

b) D'après le schéma de la **FIGURE 1**, W^{6+} est au contact de six O^{2-} , donc :

**la coordinnence de W^{6+} par rapport à O^{2-} est 6
le polyèdre de coordination est un octaèdre**

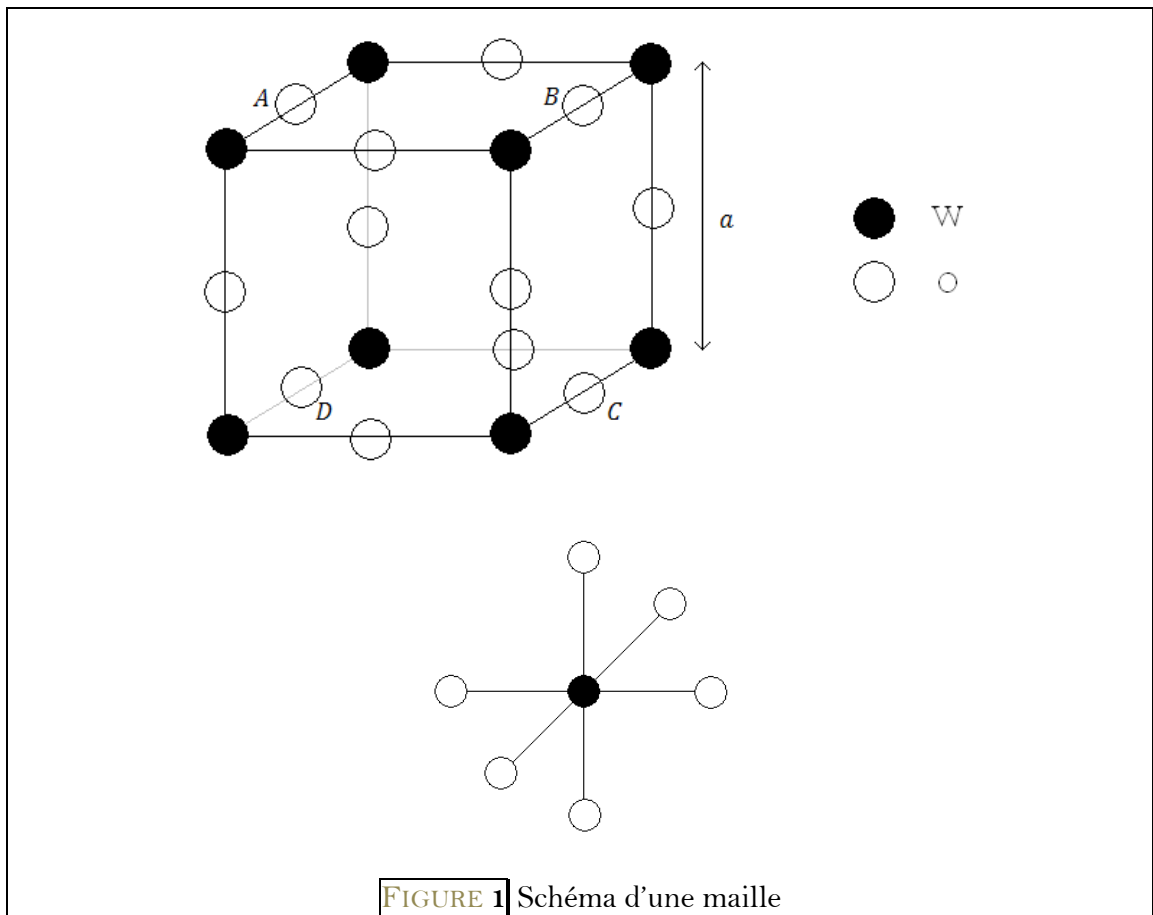
Chaque ion O^{2-} est au contact de deux W^{6+} :

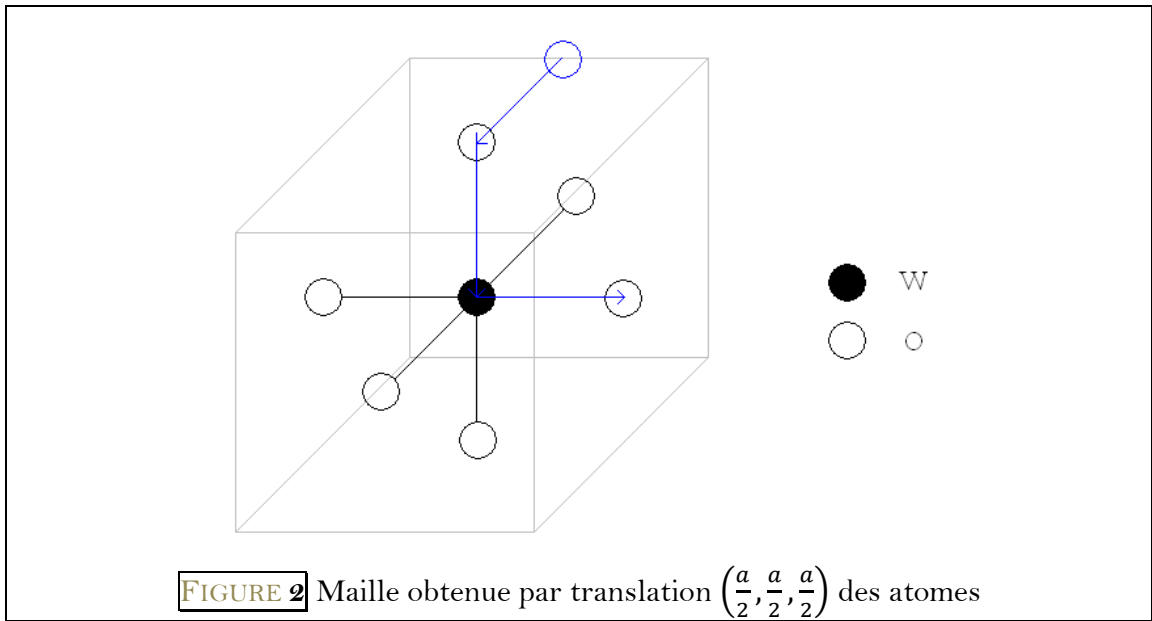
la coordinnence de O^{2-} par rapport à W^{6+} est donc 2

Il en résulte que :

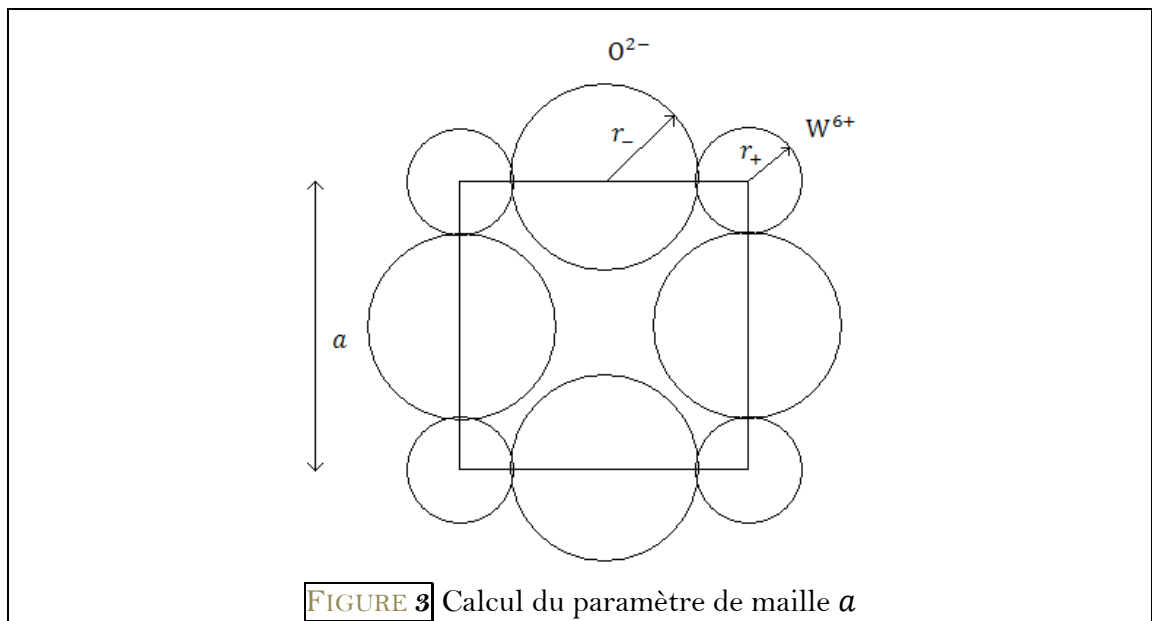
chaque O^{2-} appartient à deux octaèdres de centre W^{6+}

Par translation $\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$ des atomes de la **QUESTION 3 a)**, on obtient la maille cubique de la **FIGURE 2**.





c)



$$a = 2(r_+ + r_-)$$

$$r_+ = 62 \text{ pm et } r_- = 132 \text{ pm}$$

d'où :

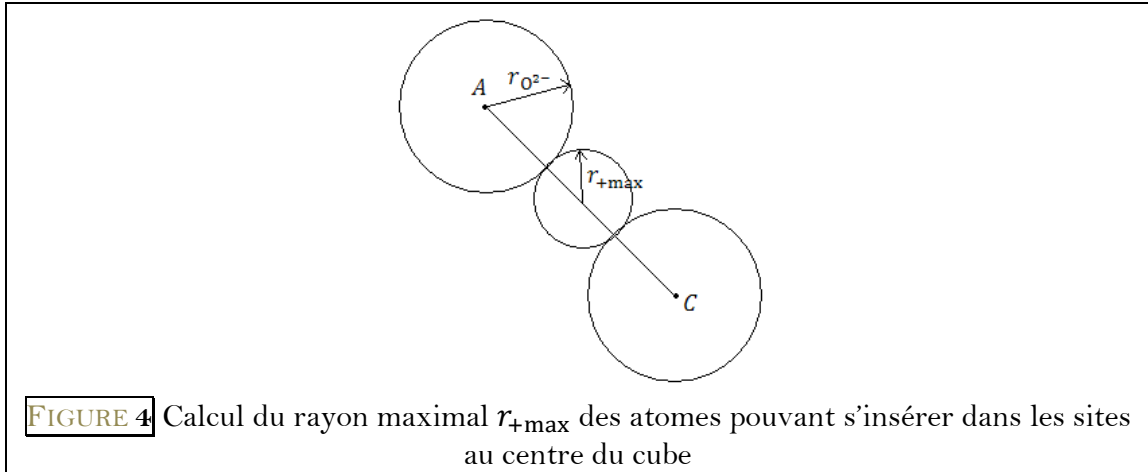
$$a = 388 \text{ pm}$$

D'où la compacité du cristal WO_3 :

$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi r_+^3 + 3 \times \frac{4}{3}\pi r_-^3}{a^3} = 0,51$$

(compacité inférieure aux cristaux métalliques compacts pour lesquels $C = 0,74$).

- Au centre du cube, ce sont les O^{2-} qui limitent la place disponible. Sur la diagonale AC par exemple (FIGURE 4) :



En notant r_{+max} le rayon maximal des atomes pouvant s'insérer dans les sites au centre du cube sans déformation de la structure :

$$2r_{+max} + 2r_{O^{2-}} = a\sqrt{2}$$

D'où

$$r_{+max} = \frac{a}{\sqrt{2}} - r_{O^{2-}} = 142 \text{ pm}$$

- Au milieu des faces, il en est de même. Sur la droite AB par exemple :

$$2r'_{+max} + 2r_{O^{2-}} = a$$

D'où

$$r'_{+max} = \frac{a}{2} - r_{O^{2-}} = 62 \text{ pm}$$

Le seul site pouvant accueillir des cations de rayon compris entre 10^{-5} pm et 133 pm est le site au centre du cube :

Les cations M^+ s'insèrent tous dans le site au centre du cube

