DS n°2 – CORRECTION
SOLUTIONS AQUEUSES – CRISTALLOGRAPHIE – THERMOCHIMIE

Correction Problème n°1 : Objectif Lune (CCP MP 2018)

1.1.
Si (Z = 14) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$ couche de valence : $3s^2\ 3p^2$
O (Z = 8) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ couche de valence : $2s^2\ 2p^4$

Afin d'adopter la configuration stable d'un gaz rare, Si peut accepter 4 électrons en réalisant 4 liaisons : **Si a une valence 4**.

Le **carbone** est dans la même colonne que le silicium.

1.2.
La masse molaire d'un isotope de nombre de masse A vaut quasiment A $g \cdot mol^{-1}$.
En notant x la fraction de ^{29}Si et y celle de ^{30}Si :
$0{,}9323 + x + y = 1$
$M(Si) = 0{,}9323 \times 28 + x \times 29 + y \times 30$

$x + y = 0{,}0677$
$29.x + 30.y = 1{,}9956$

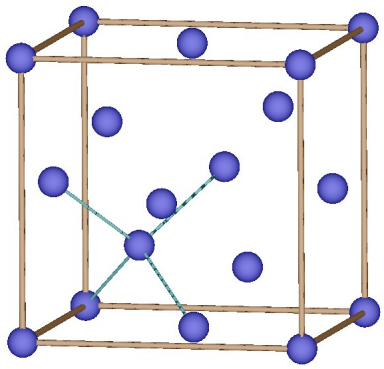
$29.x + 29.y = 1{,}9633$
$29.x + 30.y = 1{,}9956$

soit $y = 1{,}9956 - 1{,}9633 = 0{,}0323$
et $x = 0{,}0354$

3,54 % de ^{29}Si et 3,23 % de ^{30}Si.

$M(SiO_2) = M(Si) + 2 \times M(O)$
$M(SiO_2) = 60{,}1\ g \cdot mol^{-1}$

1.3.
maille du silicium :



population : 8 $= 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 4 \times 1$

Chaque atome de silicium est dans un site tétraédrique donc la **coordinence vaut 4** (cf maille).

$\mu = \left(\frac{8 \times M(Si)}{N_A \times a^3}\right)$ Avec $\mu = 2330\ kg \cdot m^{-3}$; $M(Si) = 28{,}1.10^{-3}\ kg.mol^{-1}$

on obtient **a = 543 pm**.

Le contact entre deux atomes de silicium a lieu sur la demi-diagonale du cube d'arête a/2 :
$2R(Si) = a\sqrt{3}/4$
soit **R(Si) = 118 pm**

2.1.
pour T < 1683 K : $SiO_{2(s)} = Si_{(s)} + O_{2(g)}$
d'après la loi de Hess : $\Delta_r H°_1 = \Sigma\ \nu_i.\Delta_f H°_i = 0 + 0 - (-910)$
$\Delta_r H°_1 = 910\ kJ \cdot mol^{-1}$

pour 1683 K < T < 1883 K : $SiO_{2(s)} = Si_{(\ell)} + O_{2(g)}$ (A)
$SiO_{2(s)} = Si_{(s)} + O_{2(g)}$ (B) $\Delta_r H° = 910\ kJ \cdot mol^{-1}$
$Si_{(s)} = Si_{(\ell)}$ (C) $\Delta_{fus} H° = 46\ kJ \cdot mol^{-1}$
(A) = (B) + (C)
$\Delta_r H°_1 = 910 + 46$
$\Delta_r H°_1 = 956\ kJ \cdot mol^{-1}$

Dans les deux cas $\Delta_r H°_1 > 0$ donc les réactions sont **endothermiques**.

2.2.
$Si_{(s)} = Si_{(\ell)}$ à T_{fus}
$\Delta_{fus} G° = - RT_{fus}.\ln K°$ avec $K° = a(Si_{(\ell)})/a(Si_{(s)})$
Les deux phases condensées étant seules dans leur phase, leur activité vaut 1.
$K° = 1$ d'où $\Delta_r G°(T_{fus}) = 0$
$\Delta_{fus} H° - T_{fus}.\Delta_{fus} S° = 0$
ce qui donne **$\Delta_{fus} S° = \Delta_{fus} H°/T_{fus}$.**

2.3.
pour T < 1683 K : $SiO_{2(s)} = Si_{(s)} + O_{2(g)}$
$\Delta_r S°_1 = \Sigma\ \nu_i.S°_{m,i} = 19 + 205 - 40$
$\Delta_r S°_1 = 184\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

pour 1683 K < T < 1883 K : $SiO_{2(s)} = Si_{(\ell)} + O_{2(g)}$ (A)
$SiO_{2(s)} = Si_{(s)} + O_{2(g)}$ (B) $\Delta_r S° = 184\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
$Si_{(s)} = Si_{(\ell)}$ (C) $\Delta_{fus} S° = 46.10^3/1683 = 27\ kJ \cdot mol^{-1}$
(A) = (B) + (C)
$\Delta_r S°_1 = 184 + 27$
$\Delta_r S°_1 = 211\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Dans les deux cas, il y a apparition d'un phase gazeuse donc augmentation du désordre soit $\Delta_r S°_1 > 0$.

2.4.
pour 1683 K < T < 1883 K : $SiO_{2(s)}$ = $Si_{(l)}$ + $O_{2(g)}$
$\Delta_rG°_1(T) = \Delta_rH°_1 - T.\Delta_rS°_1$
$\Delta_rG°_1(T) = 956 – 0,211.T$ (en kJ·mol^{-1})

$\Delta_rG°_1(1880) = 559$ kJ·mol^{-1}
$\Delta_rG°_1 = -RT.\ln K°$
$K°(1880) = 3.10^{-16}$

$K° = P(O_2)/P°$
soit $P(O_2) = 3.10^{-16}$ bar

2.5.
Pour la respiration « normale », il faut $P(O_2) = 0,2$ bar (l'air contient 20 % de O_2).
soit **K = 0,2**

$\Delta_rG°_1(T) = -RT.\ln K°$
$948.10^3 – 205.T = -RT.\ln K°$
soit $T = 948.10^3 / (205 – R.\ln K°)$
on obtient **T = 4341 K.**
Cela n'est pas correct car on a utilisé la formule de $\Delta_rG°_1(T)$ valable pour 1883 K < T < 2503 K.

2.6.
pour 2503 K < T < 2628 K, un calcul similaire donne :
$940.10^3 – 202.T = -RT.\ln K°$
soit $T = 940.10^3 / (202 – R.\ln K°)$
on obtient T = 4364 K, ce qui ne convient pas puisque hors du domaine de T.

pour T > 2628 K, un calcul similaire donne :
$1237.10^3 – 315.T = -RT.\ln K°$
soit $T = 1237.10^3 / (315 – R.\ln K°)$
on obtient T = 3767 K, ce qui convient désormais.

À cette température Si et SiO_2 sont gazeux donc l'expression de K n'est plus $P(O_2)/P°$ mais $(P(Si).P(O_2))/(P(SiO_2).P°)$. **La méthode de recherche de T est donc incorrecte puisque K n'est plus égale à 0,2.**

2.7.
Les silicates d'aluminium et de calcium sont des solides ioniques constitués d'ions Ca^{2+}, Al^{3+} et $(SiO_4)^{4-}$.

$Ca_xAl_y(SiO_4)_2$, pour respecter l'électroneutralité, il faut 2x + 3y = 8 (avec x et y entiers)
x = 1 et y = 2 conviennent
$Ca_xAl_y(SiO_4)_3$, pour respecter l'électroneutralité, il faut 2x + 3y = 12 (avec x et y entiers)
x = 3 et y = 2 conviennent

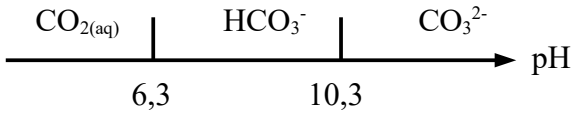
Les solides sont donc $CaAl_2(SiO_4)_2$ et $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$.

$CaAl_2Si_2O_{8(s)}$ + 2 $H_2O_{(l)}$ + $CO_{2(g)}$ = $CaCO_{3(s)}$ + $Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)}$

Ca, Al, Si et C sont équilibrés, puis on équilibre H et O avec H_2O.

Correction Problème n°2 : Autour du dioxyde de carbone CO_2 (G2E 2018)

1.



2.
$CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$
à pH = 12,2, c'est CO_3^{2-} qui prédomine donc $CO_{2(aq)}$ réagit avec OH^- pour donner CO_3^{2-}.
$CO^{2(aq)} + 2\ OH^- = CO_3^{2-} + H_2O$

soit la réaction $CO_{2(g)} + 2\ OH^- = CO_3^{2-} + H_2O$

3.
Le mélange à doser par H_3O^+ contient OH^- et CO_3^{2-}.
Le virage de la phénolphtaléine marque la 1ère équivalence (1er saut de pH à 30 mL).
On remarque avec les courbes de pourcentage la disparition de CO_3^{2-} au profit de HCO_3^-.

Il s'est donc produit :

$OH^- + H_3O+ = 2\ H_2O$	$K_1 = 1/K_e$	**$K_1 = 10^{+14}$**
$CO_3^{2-} + H_3O^+ = HCO_3^- + H_2O$	$K_2 = 1/K_{a2}$	**$K_2 = 10^{+10,3}$**

K_1 et K_2 sont supérieures à 10^3, donc ces deux réactions sont quantitatives.

4.
à la 1ère équivalence, on a :
$n(H^+) = n(OH^-) + n(CO_3^{2-})$

$n(H^+) = c_A.V_{eq}$

CO_3^{2-} provient de $CO_{2(g)}$ selon : $CO_{2(g)} + 2\ OH^- = CO_3^{2-} + H_2O$
d'où $n(CO_3^{2-}) = n(CO_{2(g)}) = n_0$

On remarque qu'une partie de OH^- a été consommée par la réaction de dissolution de $CO_{2(g)}$.
au démarrage du dosage $n(OH^-) = n(OH^-)_{initial} – 2.n(CO_2)$
$n(OH^-) = c_0.V_0 – 2.n_0$

$c_A.V_{eq} = c_0.V_0 – 2.n_0 + n_0$
soit $\mathbf{n_0 = c_0.V_0 – c_A.V_{eq}}$

5.
$n_0 = 5.10^{-2} \times 50.10^{-3} – 5.10^{-2} \times 30.10^{-3}$
$n_0 = 1,00.10^{-3}$ mol
n_0 est la quantité de $CO_{2(g)}$ contenue dans V_{air} = 60 L d'air (la pompe a un débit de 40 $L.h^{-1}$ et fonctionne 1,5 h).

Cela correspond à une pression partielle : $P(CO_2) = n_0.R.T/V_{air}$
$P(CO_2) = 1.10^{-3} \times 8,31 \times 298 / 60.10^{-3}$
$P(CO_2)$ = 41 Pa

6.
Dans la bouteille, $c(CO_2) = 12\ g.L^{-1}$ et $P = P(CO_2) = 6$ bar
$CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$ K
$K = [CO_2]/P(CO_2)$
$[CO_2] = 12/44 = 0{,}273\ mol\cdot L^{-1}$

$K = 0{,}273 / 6$
K = 0,0455

7.
$s = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$

$K = [CO_2]/P(CO_2)$ soit $[CO_2] = K.P(CO_2)$
$K_{A1} = [HCO_3^-].[H_3O^+]/[CO_2]$
$K_{A2} = [CO_3^{2-}].[H_3O^+]/[HCO_3^-]$

$s = [CO_2].(1 + K_{A1}/[H_3O^+] + K_{A1}.K_{A2}/[H_3O^+]^2)$

$\mathbf{s = K.P(CO_2).(1 + K_{A1}/[H_3O^+] + K_{A1}.K_{A2}/[H_3O^+]^2)}$
$\mathbf{A = K.P(CO_2)}$ $\mathbf{B = K_{A1}}$ $\mathbf{C = K_{A1}.K_{A2}}$

8.
D'après l'expression de 7., s est une fonction décroissante de h, donc **s augmente quand le pH augmente**.
Le CO_2 de l'air est plus soluble dans de l'eau basique que dans l'eau distillée à pH = 7.

9.
pH = 3 soit $[H_3O^+] = 10^{-3}$
$K_{A1}/[H_3O^+] = 10^{-6,3}$
$K_{A1}.K_{A2}/[H_3O^+]^2 = 10^{-10,6}$
$(1 + K_{A1}/[H_3O^+] + K_{A1}.K_{A2}/[H_3O^+]^2) \approx 1$

s = K.P(CO2) = 0,0455 × 4.10-4 = 1,8.10-5 $mol\cdot L^{-1}$

Dans 1 L de champagne à pH = 3, il y a $1{,}8.10^{-5}$ mol de CO_2 dissous.

10.
quantité de matière de CO_2 à l'équilibre dans 10 cL de champagne
$n_{eq} = s.V = 1{,}8.10^{-5} \times 0{,}1 = 1{,}8.10^{-6}$ mol

quantité de matière de CO_2 initialement dans 10 cL de champagne
$n_{init} = 12/44 \times 0{,}1 = 2{,}7.10^{-2}$ mol

quantité de CO_2 dégazé :
$n(CO_2) = n_{init} - n_{eq}$
$n(CO_2) = 2{,}7.10^{-2}$ mol

volume de $CO_{2(g)}$ à $P(CO_2) = 1$ bar $= 10^5$ Pa et T = 10°C = 283 K (l'énoncé ne précise aucune température, on suppose le champagne frais)
$V(CO_2) = n(CO_2).R.T/P(CO_2) = 2{,}7.10^{-2} \times 8{,}31 \times 283 / 10^5$
$V(CO_2) = 6{,}3.10^{-4}\ m^3 = 0{,}63$ L

Volume réellement dégazé : 20 % du volume total
$V = 0,2 \times V(CO_2)$
$V = 1,3.10^{-4}\ m^3$

volume d'une bulle de 0,5 mm de diamètre
$V_{bulle} = 4/3\ \pi\ R^3 = 4/3 \times \pi \times ((0,5.10^{-3})/2)^3$
$V_{bulle} = 6,5.10^{-11}\ m^3$

nombre de bulles
$N = V/V_{bulle} = 1,3.10^{-4} / 6,5.10^{-11}$
$N = 2.10^6$

Il y a libération d'environ 2 millions de bulles !

11.
Loi de Hess : $\Delta_rH° = \Sigma\ \nu i.\Delta_fH°i = 2 \times (-1090) + (-905) - (-2170) – 2 \times (-394)$
$\mathbf{\Delta_rH° = -127\ kJ·mol^{-1}}$

$\Delta_rS° = \Sigma\ S°_{m,i} = 2 \times 65,5 + 43,4 – 95,0 – 2 \times 214$
$\mathbf{\Delta_rS° = -349\ J·K^{-1}·mol^{-1}}$

12.
Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham : $\Delta_rH°(353) = \Delta_rH°(298)$ et $\Delta_rS°(353) = \Delta_rS°(298)$
$\Delta_rG° = \Delta_rH° - T.\Delta_rS°$
$\Delta_rG°(353) = -127 + 353 \times 0,349$
$\Delta_rG°(353) = -3,8\ kJ·mol^{-1}$

$\Delta_rG° = -RT.\ln K°$
K°(353) = 3,66

13.
Loi de Van t'Hoff : $d(\ln K°)/dT = \Delta_rH°/(RT^2)$

$d(\ln K°) = \Delta_rH°/(RT^2)\ .\ dT$
Si T augmente, $dT > 0$, or $\Delta_rH° < 0$ donc $d(\ln K°) < 0$ et $\ln K°$ diminue.
Si T augmente, K° diminue.
Ainsi, une élévation de température déplace l'équilibre R dans le sens du rejet de CO_2.
L'option 2 paraît donc moins avantageuse que l'option 1 car le rendement du stockage de CO_2 sera moins bon à plus haute température.

14.
$\Delta_rG = \Delta_rG° + RT.\ln Q$
$A = -\ \Delta_rG$
soit $A = A° - RT \ln Q$
avec $A° = RT.\ln K°$
$A = RT.\ln (K°/Q)$

$K° = (P°/P_{CO2,eq})^2$
$Q = (P°/P_{CO2})^2$
$A = RT.\ \ln (P_{CO2}/P_{CO2,eq})^2$

Afin que le système évolue spontanément dans le sens direct ($d\xi > 0$), il faut $A > 0$ car $A.d\xi > 0$.
$A > 0$ entraîne $P_{CO2} > P_{CO2,eq}$
avec $P_{CO2,eq} = P°/\sqrt{K}$

Pour que la fixation du CO_2 puisse se faire, il faut $P_{CO2} > 0,52$ bar.

15.
$n(CO_2) = (P_{CO2}.V) / (RT) = (25.10^5 \times 10.10^{-3}) / (8,31 \times 353)$
$n(CO_2) = 8,52$ mol

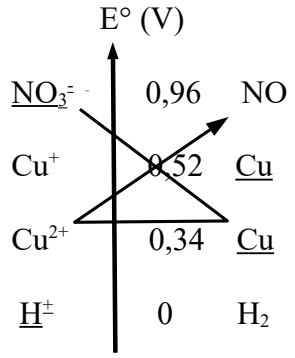
16.
à l'équilibre : $P_{CO2,eq} = P°/\sqrt{K} = 0,52$ bar
$n(CO_{2,eq}) = (P_{CO2,eq}.V) / (RT) = (0,52.10^5 \times 10.10^{-3}) / (8,31 \times 353)$
$n(CO_{2,eq}) = 0,177$ mol

fraction CO_2 fixé = $n(CO_{2,fixé}) / n(CO_2)$ avec $n(CO_{2,eq}) = n(CO_2) – n(CO_{2,eq})$
fraction CO_2 fixé = 0,98
98 % du $CO_{2(g)}$ est fixé sous forme de $MgCO_3$.

17.
L'eau a pour but de refroidir les roches afin de diminuer K° et de favoriser le stockage de CO_2 d'un point de vue thermodynamique.

Correction Problème n°3 : Dosage du cuivre dans un laiton simple (Banque PT 2017)

1.1.



acide nitrique : solution H^+ et NO_3^-
On constate que **H^+ n'est pas assez oxydant** pour attaquer et dissoudre Cu.
C'est le contre **anion NO_3^- qui va jouer ce rôle car il est très oxydant.**

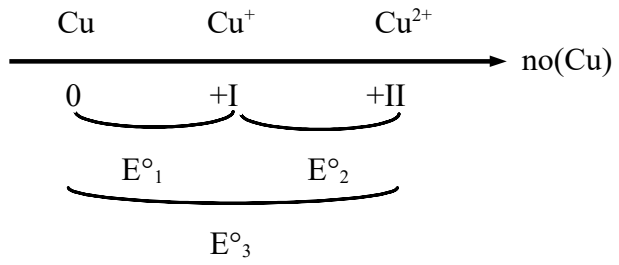
1.2.

$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- = NO + 2\,H_2O$ $\times 2$
$Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu$ $\times 3$

bilan : $3\,Cu + 2\,NO_3^- + 8\,H^+ = 3\,Cu^{2+} + 2\,NO + 4\,H_2O$

puis $NO + 1/2\,O_2 = NO_2$

2.1.



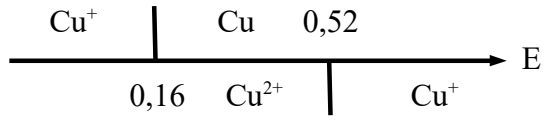
d'après la relation barycentrique : $(2-0)E°_3 = (2-1)E°_2 + (1-0)E°_1$
soit $E°_3 = (E°_1+E°_2)/2$

$E°(Cu^{2+}/Cu) = (E°(Cu^{2+}/Cu^+)+E°(Cu^+/Cu))/2$

$E°(Cu^{2+}/Cu) = (0,16+0,52)/2 = 0,34$ V
ceci est cohérent avec les données.

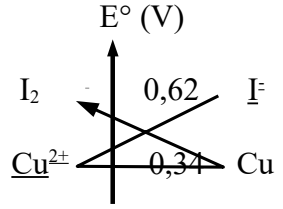
2.2.

Domaine de prédominance (On le réalise pour une concentration des ions de 1 mol·L^{-1} et à pH = 0)



Cu^+ possède des domaines disjoints, il est donc instable et se dismute.
Seul l'ion Cu^{2+} est stable à pH = 0.

2.3.



L'oxydation des ions I^- par Cu^{2+} n'est pas permise d'un point de vue thermodynamique.

2.4.

Couple Cu^{2+}/CuI

$Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI$
$E = E°(Cu^{2+}/CuI) + 0,06.\log([Cu^{2+}].[I^-])$

$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$
$E = E°(Cu^{2+}/Cu^+) + 0,06.\log([Cu^{2+}]/[Cu^+])$

par unicité du potentiel :
$E°(Cu^{2+}/CuI) + 0,06.\log([Cu^{2+}].[I^-]) = E°(Cu^{2+}/Cu^+) + 0,06.\log([Cu^{2+}]/[Cu^+])$

$CuI = Cu^+ + I^-$ $K_s = [Cu^+].[I^-]$

On obtient :
$E°(Cu^{2+}/CuI) + 0,06.\log([Cu^{2+}].[I^-]) = E°(Cu^{2+}/Cu^+) + 0,06.\log([Cu^{2+}].[I^-]/Ks)$
$E°(Cu^{2+}/CuI) = E°(Cu^{2+}/Cu^+) + 0,06.\log(1/K_s)$
$\mathbf{E°(Cu^{2+}/CuI) = E°(Cu^{2+}/Cu^+) + 0,06.pK_s}$
$E°(Cu^{2+}/CuI) = 0,88$ V

Couple CuI/Cu

$CuI + e^- = Cu + I^-$
$E = E°(CuI/Cu) + 0,06.\log(1/[I^-])$

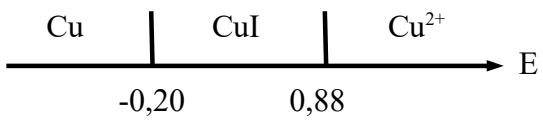
$Cu^+ + e^- = Cu$
$E = E°(Cu^+/Cu) + 0,06.\log([Cu^+])$

par unicité du potentiel :
$E°(CuI/Cu) + 0,06.\log(1/[I^-]) = E°(Cu^+/Cu) + 0,06.\log([Cu^+])$

$CuI = Cu^+ + I^-$ $K_s = [Cu^+].[I^-]$

On obtient :
$E°(CuI/Cu) + 0,06.\log(1/[I^-]) = E°(Cu^+/Cu) + 0,06.\log(K_s/[I^-])$
$E°(CuI/Cu) = E°(Cu^+/Cu) + 0,06.\log(K_s)$
$\mathbf{E°(CuI/Cu) = E°(Cu^+/Cu) - 0,06.pK_s}$
$E°(CuI/Cu) = -0,20$ V

Domaine de prédominance en présence d'ion iodure



Désormais Cu(+I) possède son domaine de stabilité sous forme de CuI.

2.5.
$Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI$ × 2
$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$ × 1

on obtient :
$2\,Cu^{2+} + 4\,I^- = 2\,CuI + I_2$

3.1.
solution de Na^+ ; OH^- à $1{,}00.10^{-2}$ mol·L^{-1}
$[OH^-] = 1{,}00.10^{-2}$ mol·L^{-1}
pOH = 2,0
pH = 12,0

3.2.
$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$ × 1
$S_4O_6^{2-} + 2\,e^- = 2\,S_2O_3^{2-}$ × 1
$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} = 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$ K

3.3.
log K = n/0,06 × (E°(Ox) – E°(Red))
log K = 2/0,06 × (E°(I_2/I^-) - E°($S_4O_6^{2-}$/$S_2O_3^{2-}$))
log K = 2/0,06 × (0,62 – 0,09) = 17,7
K = $10^{+17,7}$
La réaction peut être considérée totale.

3.4.
réaction de titrage : $I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} = 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$
à l'équivalence : $n(I_2) = n(S_2O_3^{2-})/2$
$n(I_2) = c_3.v_3/2$

3.5.
I_2 est formé par : $2\,Cu^{2+} + 4\,I^- = 2\,CuI + I_2$
$n(I_2) = n(Cu^{2+})/2$

$n(Cu^{2+}) = c_3.v_3$
Cette quantité est présente dans la prise d'essai v^1.

Dans le volume V_f de S_1, $n(Cu^{2+}) = c_3.v_3.V_f/v_1$

3.6.

Cu^{2+} provient de Cu selon :

$3\ Cu + 2\ NO_3^- + 8\ H^+ = 3\ Cu^{2+} + 2\ NO + 4\ H_2O$

$n(Cu) = n(Cu^{2+})$

$m(Cu) = n(Cu).M(Cu) = c_3.v_3.V_f.M(Cu)/v_1$

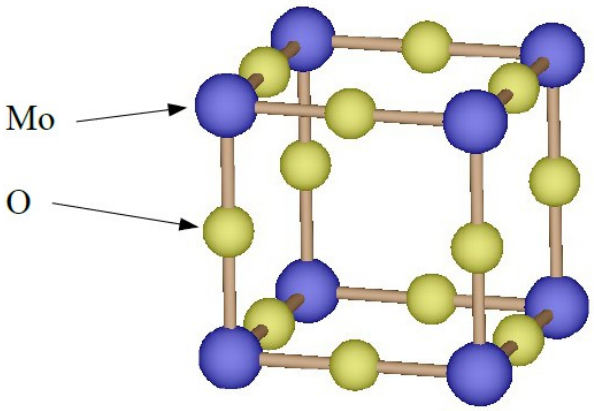
soit le pourcentage massique : $\mathbf{100\frac{c_3 v_3 V_f M(Cu)}{v_1 m}}$

On peut vérifier le résultat donné dans l'énoncé :

$$100\frac{2{,}5.10^{-2}\times 11{,}1.10^{-3}\times 0{,}2\times 63{,}5}{10.10^{-3}\times 0{,}5}=70{,}5$$

Correction Problème n°4 : Étude du trioxyde de molybdène MoO_3 (E3A MP 2011)

1.1.
maille de MoO_3 :



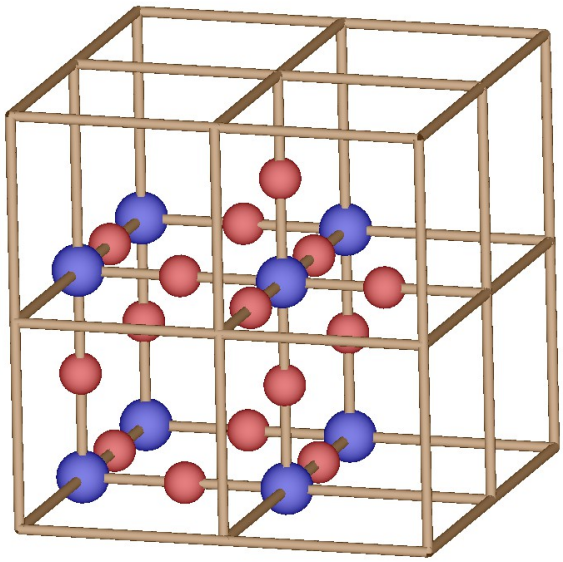
population de Mo : 1 (= 8 × 1/8)
population de O = 3 (= 12 × 1/4)

1.2.

$$\rho = \frac{1 \times M(Mo) + 3 \times M(O)}{N_A a^3}$$

$$a = \left(\frac{1 \times M(Mo) + 3 \times M(O)}{N_A \rho} \right)^{\frac{1}{3}}$$

a = 371 pm

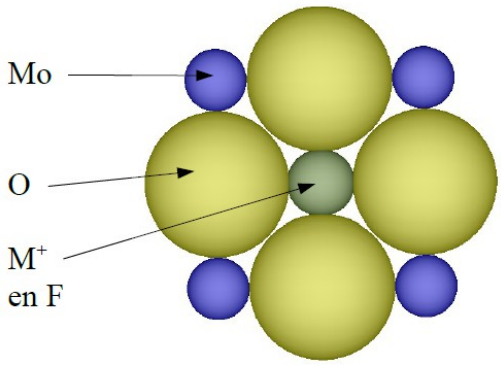


1.3.
Les 6 oxygènes forment un **octaèdre régulier** (arêtes identiques a√2/2).

1.4.
sur une arête : 2R(O) + 2R(Mo) = a
soit **R(Mo) = 56 pm**
On a fait le calcul en considérant la liaison purement covalente. Comme la valeur est assez différente de la valeur tabulée, on peut affirmer que **la liaison Mo-O possède un caractère ionique assez marqué**.

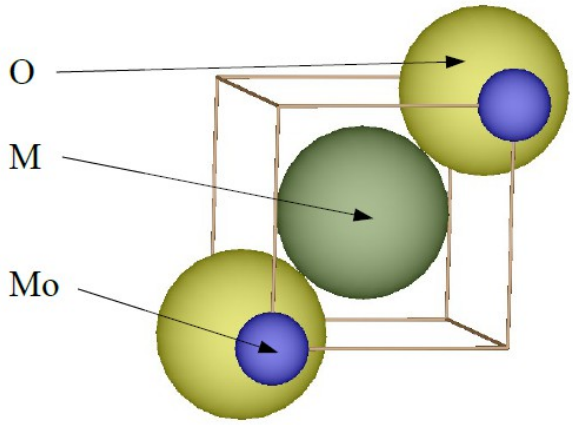
1.5.
<u>M^+ au centre d'une face :</u>

2R(O) + 2R(F) = a
soit **R(F) = 56 pm**



<u>M^+ au centre du cube :</u>

2R(O) + 2R(C) = a√2
soit **R(C) = 132 pm**



1.6.
Vu la taille de Li^+, il ne peut s'insérer que dans le site C sans déformer la structure.
Un seul Li^+ peut donc s'insérer dans la maille, ce qui est cohérent avec la formule $LiMoO_3$.

2.1.
dans MoO_3 : no(Mo) + 3×(-2) = 0
soit **no(Mo) = +VI**

dans $LiMoO_3$: no(Mo) + 1 + 3×(-2) = 0
soit n**o(Mo) = +V**

Les niveaux d'énergie des orbitales atomiques du Mo dans les deux espèces sont différents (vu que le nombre d'électrons de valence est différent).
Les transitions électroniques sont donc différentes ce qui est a l'origine des couleurs différentes.

2.2.
MoO_3 est Mo(+VI)O_3
Li_xMoO_3 est en fait $\mathbf{Li_xMo(+V)_xMo(+VI)_{1-x}O_3}$

BH_4^- est un donneur de H^-, on fait intervenir le couple H_2/H^- :
$H_2 + 2\,e^- = 2\,H^-$ × x
$MoO_3 + x\,Li^+ \; x\,e^- = Li_xMoO_3$ × 2

$$\mathbf{2\,MoO_3 + 2x\,Li^+ + 2x\,H^- = 2\,Li_xMoO_3 + x\,H_2}$$

2.3.
$MoO_3 + x\,Li^+ \; x\,e^- = Li_xMoO_3$
Il y a consommation d'électrons qui doivent donc être apportés par un circuit électrique annexe si le matériau doit rester neutre, d'où les propriétés électrochimiques.

Si le fonctionnement direct est thermodynamiquement permis, on réalise une pile. La réversibilité du phénomène sera possible en réalisant une **électrolyse**.