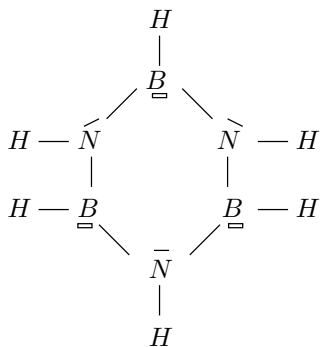


Mines MP Chimie 2025 (correction)

Q01. Au sein de la classification « réduite » (sans les éléments de transition), un élément de la colonne numéro n possède n électrons de valence, en conséquence :

élément	bore	azote	hydrogène
électrons de valence	3	5	1

Q02. Sur la borazine, il faut répartir un total de $3 \times 3 + 3 \times 5 + 6 \times 1 = 30$ électrons de valence, c'est-à-dire 15 doublets. L'énoncé indique que la molécule est cyclique avec une alternance B – N, en conséquence :



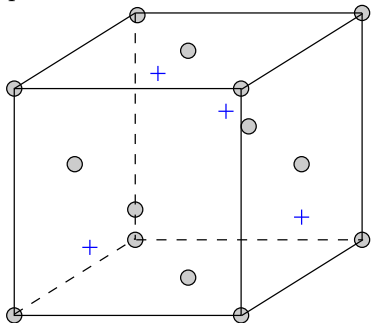
La formule proposée assure que l'azote respecte la règle de l'octet et l'hydrogène la règle du duet. Les éléments bore présente une lacune électronique.

Q03. Le bore engage trois liaisons simples, c'est-à-dire une structure type AX_3 et une **géométrie trigonale** autour de chaque atome de bore.

L'azote engage trois liaisons simples et possède un doublet non liant, c'est-à-dire une structure type AX_3E et une **géométrie pyramidale** autour de chaque atome d'azote.

Q04. L'azote et le bore sont dans la même ligne de la classification périodique, **l'azote étant plus à droite, il est plus électro-négatif que le bore.**

Q05. Les éléments bore occupent l'ensemble des sommets du cube et les centres de face.



Les éléments azote occupent le centre de la moitié des sites tétraédriques qui s'identifient aux petits cubes d'arête $a/2$.

L'énoncé parle « d'atomes », on peut donc raisonnablement envisager un **crystal co-valent**.

Q06. Il y a **4 entités bore par maille** : 8 sommets comptant pour $1/8$ et 6 centres de face comptant pour $1/2$.

Il y a **4 entités azote par maille**, les quatre éléments azote étant en propre dans la maille.

La **coordinnence** est le **nombre de plus proches voisins**. Un atome d'azote, au centre d'un tétraèdre, est nécessairement entouré de 4 atomes de bore. La maille contenant autant de bore que d'azote, la coordinnence du bore est également de 4, au final on obtient une **coordinnence 4-4**.

Q07. Entre les centres d'un atome d'azote et d'un atome de bore plus proches voisins, il y a $1/4$ de la grande diagonale, en conséquence :

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_N + r_B \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} (r_N + r_B)$$

$$a \approx \frac{16 \times (65 + 85)}{7} \approx \frac{16 \times 150}{7} \approx \frac{8 \times 300}{7} \approx \frac{24 \times 100}{7} \Rightarrow a \approx 3,5 \times 10^2 \text{ pm}$$

Q08. La maille contient 4 entités BN en propre, en conséquence :

$$\rho = \frac{4M_{\text{NB}}}{N_a a^3}$$

$$\rho \approx \frac{4 \times (11 + 14) \times 10^{-3}}{6 \times 10^{23} \times (3,5 \times 10^{-10})^3} \approx \frac{4 \times 25 \times 10^{-3}}{6 \times (3 \times 4 \times 3,5) \times 10^{-7}} \approx \frac{10^6}{240} \approx \frac{100}{24} \times 10^3$$

$$\Rightarrow \rho \approx 4 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Q09. En attribuant un degré d'oxydation $-II$ à l'oxygène et $+I$ à l'hydrogène, on en déduit :

espèce	Zr	Zr ⁴⁺	ZrO ₂	HZrO ₃ ⁻
n.o de Zr dans la structure	0	+IV	+IV	+IV

Q10. On place les espèces dans lesquelles le zirconium est au degré d'oxydation le plus important dans les zones de plus haut potentiel. Pour un même degré d'oxydation, les espèces les plus basiques occupent les domaines les plus basiques, l'ion métallique occupant nécessairement le domaine le plus acide. Compte tenu de l'équation $\text{ZrO}_2 + \text{HO}^- = \text{HZrO}_3^-$, ZrO₂ est la forme acide du couple et donc au final :

domaine	A	B	C
espèce	Zr	Zr ⁴⁺	ZrO ₂

Q11. Pour le couple Zr^{4+}/Zr , la formule de Nernst s'écrit à la frontière :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log ([Zr^{4+}]) \Rightarrow E_{fr.} = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log (c_0)$$

On lit $E_{fr.} = -1,50$ V sur le graphique et donc :

$$-1,50 = -1,44 + \frac{0,06}{4} \log (c_0) \Rightarrow c_0 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Q12. La demi-équation s'écrit : $ZrO_{2(s)} + 4H^+ + 4e^- = Zr_{(s)} + 2H_2O_{(\ell)}$, de la formule de Nernst, on en déduit immédiatement : $b = -0,06 \text{ V/pH}$.

Q13. De l'équation $ZrO_{2(s)} + HO_{(aq)}^- = HZrO_{3(aq)}^-$, on obtient : $K_2 = \frac{[HZrO_3^-]}{[HO^-]}$.

La frontière est définie par l'apparition du précipité, en conséquence $[HZrO_3^-]_{fr.} = c_0$ et il vient :

$$[HO^-]_{fr.} = \frac{c_0}{K_2} \Rightarrow [HO^-]_{fr.} = 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow pH_{fr.} = 15 > 14$$

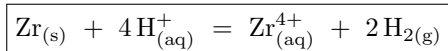
$HZrO_3^-$ est une **base forte** qui n'existe pas dans l'eau.

Q14. O_2/H_2O : $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O_{(\ell)}$, $E = (1,23 - 0,06 \text{ pH}) \text{ V}$

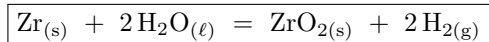
H^+/H_2 : $2H^+ + 2e^- = H_{2(g)}$, $E = (0,00 - 0,06 \text{ pH}) \text{ V}$

Q15. Le zirconium et l'eau n'ont **pas de domaine commun**, le **zirconium** n'est **pas stable dans l'eau**.

En milieu acide $pH < 1,25$, on observe l'oxydation du zirconium en ion zirconium et la réduction de H^+ en H_2 selon l'équation bilan :



Pour $pH > 1,25$, le zirconium s'oxyde en dioxyde de zirconium selon la demi-équation : $Zr_{(s)} + 2H_2O_{(\ell)} = ZrO_{2(s)} + 4H^+ + 4e^-$ et une équation bilan :



Q16. D'après la **loi de Hess** :

$$\Delta_r H^\circ = -1100 - 400 + 200 \Rightarrow \Delta_r H^\circ = -1300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est **exothermique**.

Q17. $\Delta_r S^\circ = 50 + 210 - 2 \times 200 - 30 \Rightarrow \Delta_r S^\circ = -170 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ < 0$, en cohérence avec le fait que le nombre d'entités gazeuses diminue quand on passe des réactifs aux produits.

Q18. Dans l'approximation d'Ellingham, il vient :

$$\Delta_r G^\circ = -1300 \times 10^3 - 300 \times -170 \Rightarrow \Delta_r G^\circ = -1249 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Q19. $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \Rightarrow K^\circ = \exp\left(-\frac{1249 \times 10^3}{8,3 \times 300}\right) \Rightarrow K^\circ \approx \exp(500) \gg 1$

La **réaction** peut être supposée **totale**.

Q20. La loi de Van't Hoff assure que $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$ (pour une réaction exothermique). On en déduit que **la constante d'équilibre est une fonction décroissante de la température**.

Q21. Le quotient de réaction a pour expression $Q_r = \frac{p_{CO_2} p^\circ}{p_{O_2}^2} = \frac{n_{CO_2} p^\circ}{n_{O_2}^2 p}$.

Partant d'une situation d'équilibre $Q_{r,1} = K^\circ(T)$, une augmentation de pression impose une baisse du quotient de réaction, le retour à l'équilibre entraîne une réaction dans le sens direct.

La formation du dioxyde de zirconium est favorisée par une augmentation de pression.

Q22. D'un point de vue thermodynamique, **la réaction est favorisée par une pression élevée et une température plutôt basse**.

Attention cependant qu'une baisse trop importante de la température crée un **risque de blocage cinétique**.

Travailler à haute pression nécessite une installation adaptée et présente un surcoût énergétique.