

Ce corrigé est proposé par Gaëlle MULARD, et peut être communiqué à vos étudiants. Pour toute remarque ou question, vous pouvez me contacter : gaëlle-suzanne.mulard@ac-mancy-metz.fr

## Chimie et céramiques

CCMP.chi-MP-2025

### Le nitrure de bore

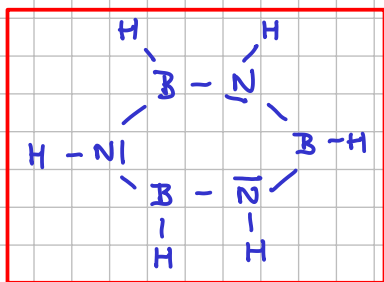
#### Q1. • Nombre d' $e^-$ de valence

\* H est dans la 1<sup>ère</sup> colonne de la classification périodique, il a donc 1  $e^-$  de valence.

\* B 13<sup>ème</sup>  
3  $e^-$  de valence.

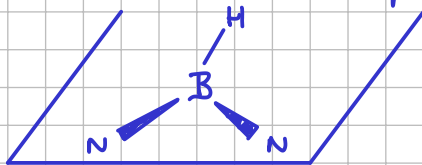
\* N 15<sup>ème</sup>  
5  $e^-$  de valence.

#### Q2. • Structure de Lewis de la borazine



#### Q3. • Géométrie autour d'un atome de B

On a une structure de type  $AX_3$ , donc une géométrie trigonale plane:



#### • Géométrie autour d'un atome de N

On a une structure de type  $AX_3E_1$ , donc une géométrie pyramidale:

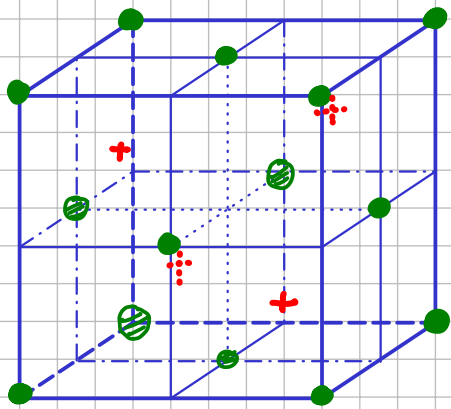


⌚ Cette question est hors-programme en MP depuis plus de 10 ans!

#### Q4. • Électronégativité

Dans le tableau périodique, l'électronégativité croît quand on se déplace vers la droite et le haut du tableau. B et N sont sur la même ligne, et N est le plus à droite, donc N est plus électronégatif que B.

### Q5. • Maille du nitruure de bore



● = atome de B

+ = atome de N

### • Nature des liaisons entre les atomes

Comme il s'agit d'atomes et non d'ions, la liaison B-N n'est pas ionique. Puisque B et N sont des non-métaux, il ne s'agit pas non plus d'une liaison métallique; donc par élimination on peut en conclure que la liaison est covalente.

### Q6. • Nombre d'atomes par maille

$$* N_B = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

sommets                  faces

$$* N_N = 4 \times 1 = 4 \quad (\text{chaque atome appartient en propre à la maille})$$

### • Coordinance

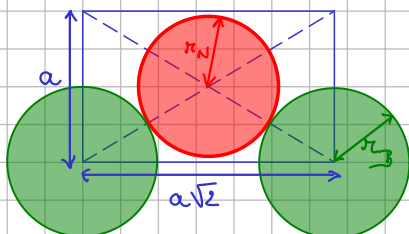
\* Pour un élément d'une maille, la coordinaence est le nombre de plus proches voisins.

\* Chaque atome de N est au centre d'un tétraèdre formé par 4 atomes de B, donc  $C_N = 4$ .

\* En itérant la maille on constate que de même chaque atome de B est au centre d'un tétraèdre de N donc  $C_B = 4$ .

### Q7. • Paramètre de maille

Le contact B-N a lieu sur le plan diagonal d'un petit cube:



ainsi, sur la diagonale du rectangle:

$$a^2 + (a\sqrt{2})^2 = [2(r_N + r_B)]^2 \Leftrightarrow 3a^2 = 4(r_N + r_B)^2$$

$$\Leftrightarrow a = \frac{2}{\sqrt{3}} (r_N + r_B) \approx \frac{2}{\sqrt{3}} \times (65 + 85) = \frac{8}{\sqrt{3}} \times 150$$

$$\approx \underline{\underline{1711 \mu\text{m}}}$$

### Q8. • Masse volumique

$$\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{N_B \times M(B) / N_A + N_N \times M(N) / N_A}{a^3} = \frac{4}{a^3 N_A} \cdot (M(B) + M(N))$$

$$\approx \frac{4}{(\underbrace{171 \cdot 10^{-12}}_{171^3 \approx 50 \cdot 10^5})^3 \times 6 \cdot 10^{23}} \times (11 + 14) \cdot 10^{-3} \approx \frac{4 \times 25 \times 10^{-3}}{50 \cdot 10^3 \times 10^{-36} \times 6 \times 10^{23}}$$

$\begin{matrix} = 100 = 10^2 \\ 6 \times 50 = 300 = 3 \cdot 10^2 \end{matrix}$

$$\approx \frac{1}{3} \times \frac{10^{-1}}{10^{-6}} \approx \underline{3 \cdot 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \quad \text{R} \rfloor \text{ Cette céramique est très dense!}$$

### Le carbure de zirconium

#### Q9. • Nombre d'oxydation du Zr dans les différentes espèces

espèce	Zr <sub>(s)</sub>	ZrO <sub>2(s)</sub>	Zr <sup>4+</sup> <sub>(aq)</sub>	HZrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
m.o. (Zr)	0	+IV	+IV	+IV

#### Q10. • Attribution des différentes espèces du diagramme

\* Les espèces sont réparties de bas en haut par m.o. croissant; on en déduit donc que le domaine  $A \leftrightarrow \text{Zr}_{(s)}$ .

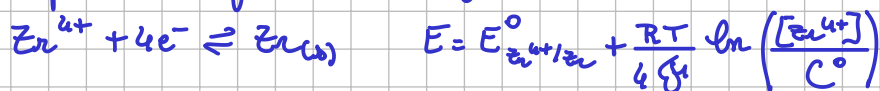
\* Les espèces de même m.o. sont classées par ordre de basicité croissante lorsque le pH augmente. Entre les 3 espèces restantes, d'après les équilibres donnés dans l'annexe 4, on constate que  $\text{ZrO}_{2(s)}$  est plus basique que  $\text{Zr}^{4+}$ , et que  $\text{HZrO}_3^-$  est plus basique que  $\text{ZrO}_{2(s)}$ .

\* Enfin la frontière entre  $A = \text{Zr}_{(s)}$  et B est horizontale, donc ne dépend pas du pH: il ne peut donc s'agir que de la frontière entre  $\text{Zr}_{(s)}$  et  $\text{Zr}^{4+}$ .  
 ainsi:  $B \leftrightarrow \text{Zr}^{4+}$ ;  $C \leftrightarrow \text{ZrO}_{2(s)}$  et  $\text{HZrO}_3^-$  n'apparaît pas sur le diagramme.

R] Prime à l'étudiant.e qui a lu les qu. avant de commencer, et en particulier la qu. Q13!

#### Q11. • Concentration de trace

On exploite la frontière horizontale entre  $\text{Zr}_{(s)}$  et  $\text{Zr}^{4+}$ :



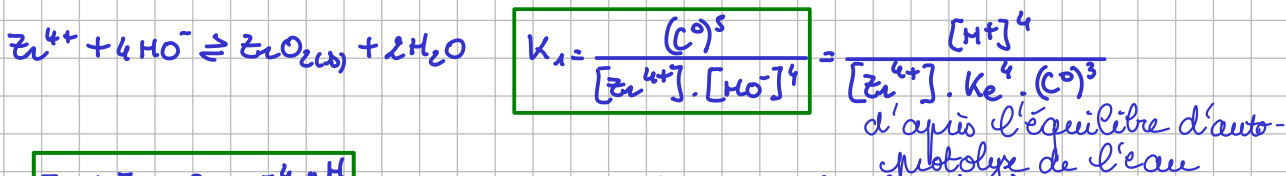
Dans la suite, on pose  $\alpha = \frac{RT}{F} \ln(10)$ , soit  $E_{A/B} = E_{\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}}^{\circ} + \frac{\alpha}{4} \log \left( \frac{c_0}{C^{\circ}} \right)$ , et donc:

$$c_0 = C^{\circ} \times 10^{\frac{4}{\alpha} (E_{A/B} - E_{\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}}^{\circ})} \approx 1 \times 10^{4/0,06 \times (-1,50 + 1,44)} \approx \underline{1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$\begin{matrix} = -0,06 \end{matrix}$

Q12. • Pente de la droite A/C

Le couple concerné est toujours  $Zn(IV)/Zn(O)$ , mais dans le domaine C il y a existence du précipité  $ZnO_2(s)$ . Ainsi, la concentration en  $Zn^{4+}$  est imposée par l'équilibre établi:



ainsi:  $[Zn^{4+}] = \frac{C^0 \cdot 10^{-4 \cdot pH}}{K_1 \cdot K_e^4}$ , et donc:  $E_{Ac} = E_{Zn^{4+}/Zn}^0 + \frac{\alpha}{4} \log \left( \frac{10^{-4 \cdot pH}}{K_1 \cdot K_e^4} \right)$

$$= E_{Zn^{4+}/Zn}^0 + \frac{\alpha}{4} (\mu K_1 + 4 \mu K_e) - \alpha \mu H$$

On en déduit que la pente cherchée est  $b = -\alpha = -\frac{RT \ln(10)}{F} \approx -0,06 \text{ V} \cdot \mu H^{-1}$

R) Ce résultat semble cohérent avec la figure 1.

$$[H^+][HO^-] = C^0 K_e$$

Q13. • pH de la frontière entre  $HZrO_3^-$  et  $ZrO_2(s)$

Cette frontière correspond à l'équilibre 2 de l'annexe 4:



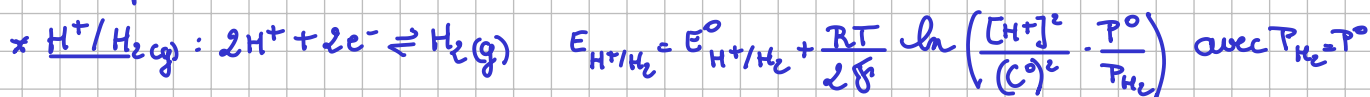
Il y a dissolution totale du précipité dès que  $Q_{r2} < K_{r2}$ . En considérant que le pH est suffisamment élevé pour que  $HZrO_3^-$  soit ultramajoritaire sur  $Zn^{4+}$ , on a à droite de la zone C:  $[HZrO_3^-] \approx c_0$ . Ainsi:

$$Q_{r2} < K_{r2} \Leftrightarrow \frac{c_0 \cdot (C^0 \cdot 10^{-pH})}{K_e \cdot (C^0)^2} < K_{r2} \Leftrightarrow 10^{-pH} < \frac{K_e \cdot K_{r2} \cdot C^0}{c_0}$$

$$\Leftrightarrow \mu H > \mu K_e + \mu K_{r2} + \log \left( \frac{c_0}{C^0} \right) \approx 14 + 5 - 4 = 15$$

ainsi le pH de la frontière entre  $HZrO_3^-$  et  $ZrO_2(s)$  est en-dehors du diagramme (inaccessible dans l'eau), ce qui justifie que  $HZrO_3^-$  n'y apparaisse pas.

Q14. • Couples de l'eau



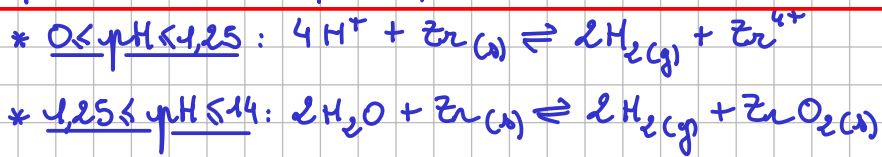
$$\Leftrightarrow E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 - \alpha \mu H \approx -0,06 \mu H \text{ (en V)}$$



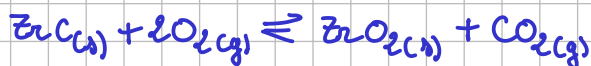
$$\Leftrightarrow E_{O_2/H_2O} = E_{O_2/H_2O}^0 - \alpha \mu H \approx 1,23 - 0,06 \mu H \text{ (en V)}$$

#### Q15. • Stabilité du Zr en présence d'eau

Si on superpose le diagramme E-pH du Zr et celui de l'eau, on constate que le domaine de stabilité de l'eau (entre les deux droites précédentes) et celui de  $Zr_{(s)}$  (domaine A) sont totalement disjoints: le Zr est instable en présence d'eau quel que soit le pH. Ainsi, on observe:



#### Oxyde du carbure de zirconium



#### Q16. • Caractère endo- ou exothermique

D'après la loi de Hess:  $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(ZrO_2(s)) + \Delta_f H^\circ(CO_2(g)) - \Delta_f H^\circ(ZrC_{(s)}) - 2 \Delta_f H^\circ(O_2(g))$

$$\approx -1100 - 400 + 200 - 2 \times 0 \approx \underline{-1300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Ainsi  $\Delta_r H^\circ < 0$  donc la réaction est exothermique. R/ Ce résultat était attendu, car la réaction est une combustion.

#### Q17. • Entropie standard de réaction

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(ZrO_2(s)) + S_m^\circ(CO_2(g)) - S_m^\circ(ZrC_{(s)}) - 2S_m^\circ(O_2(g))$$

$$\approx 50 + 210 - 30 - 2 \times 200 \approx \underline{-170 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$\Delta_r S^\circ < 0$  était prévisible car le désordre diminue: on produit 2 fois moins de gaz que ce qu'on a consommé.

#### Q18. • Enthalpie libre standard de réaction

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham,  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont considérés comme indépendants de la température:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ \approx -1300 \cdot 10^3 - 300 \times (-170)$$

$$\approx -1300 \cdot 10^3 + 51 \cdot 10^3 \approx \underline{-1249 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

#### Q19. • Constante d'équilibre

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ) \Leftrightarrow K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \approx \exp\left(-\frac{-1249 \cdot 10^3}{8 \times 300}\right) \approx \underline{\exp(5 \times 10^4)}$$

Comme  $K^\circ \gg 1$ , la réaction est quasi totale à 300 K.

## Q20. • Sens de variation de $K^\circ$ avec la température

⊙ d'après la loi de Van't Hoff:  $\frac{d(\ln(K^\circ))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

Or  $\Delta_r H^\circ < 0$  donc  $\frac{d(\ln(K^\circ))}{dT} < 0$  et donc  $\ln(K^\circ)$ , donc  $K^\circ$ , sont des fonctions décroissantes de la température.

## Q21. • Influence de la pression

On part de l'équilibre établi; en notant  $x$  les fractions molaires dans la phase gazeuse on a:  $Q_r = K^\circ(T)$  avec  $Q_r = \frac{P_{CO_2} \cdot P^\circ}{P_{O_2}^2} = \frac{x_{CO_2} \cdot P \cdot P^\circ}{x_{O_2}^2 \cdot P^2} = \frac{x_{CO_2} \cdot P^\circ}{x_{O_2}^2 \cdot P}$

ainsi, toutes choses égales par ailleurs, une augmentation de la pression  $P$  tend à faire diminuer  $Q_r$  qui devient égal à  $Q_r < K^\circ(T)$ : la réaction tend donc à se produire dans le sens direct.

R| On retrouve la loi de Le Châtelier.

## Q22. • Conditions opératoires optimales

D'après les 2 qu. précédentes, il vaut mieux (si possible) se placer à basse température et haute pression.