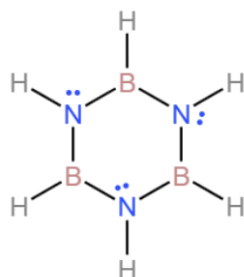


Chimie et céramiques

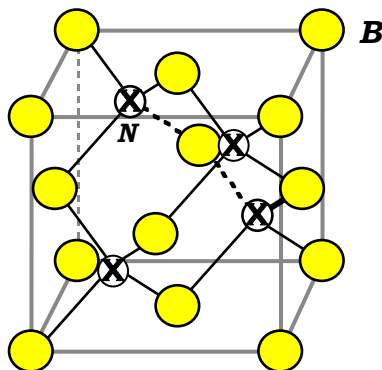
Correction proposée par A.NARJIS

LE NITRURE DE BORE

- Le nombre d'électron de valence : H : $1s^1$ donc $1e^-$ de valence .
 B : $1s^2 2s^2 2p^1$ donc $3e^-$ de valence .
 N : $1s^2 2s^2 2p^3$ donc $5e^-$ de valence .
- La structure de Lewis de la borazine :



- Autours de l'atome azote, la structure est de type AX_3E_1 donc **pyramide à base triangulaire**. Autours de l'atome bore, la structure est de type AX_3 donc **triangulaire**.
- L'azote est plus électronégatif que le bore ou de l'azote, car l'électronégativité augmente de gauche à droite aux seins d'une ligne dans le tableau périodique de Mendeleïev.
- La maille du nitrure de bore (voir figure suivante).
 Les liaisons entre azote et bore et type **covalente** (électronégativités voisines).
 Le bore : CFC puis l'azote occupent la moitié des sites tétraédriques par opposition.



- Le nombre d'atome par maille pour l'azote est 4 (moitié des sites tétraédriques).
 Le nombre d'atome par maille pour le bore est 4 (forment un CFC ; $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}$).
 La coordinence d'un atome est le nombre d'atomes de type diffèrent qui l'entourent.
 L'atome d'azote est situé dans un site tétraédrique formé par les 4 atomes de Bore donc la coordinence de l'azote est 4.
 L'atome de bore est aussi de coordinence 4.

- La tangence se fait entre azote et bore ce qui donne : $a \frac{\sqrt{3}}{4} = r_B + r_N$;
 Avec les valeurs données on trouve $a = 343 pm$

- La masse volumique : $\rho = \frac{N \cdot M_{BN}}{Na \cdot a^3} = \frac{4 \cdot M_{BN}}{Na \cdot a^3}$; $\rho = 4130 kg \cdot m^{-3}$

LE CARBURE DE ZIRCONIUM

9. Les nombres d'oxydation de l'élément zirconium dans les différentes espèces :

	Zr(s)	ZrO _{2(s)}	Zr ⁴⁺ _{aq}	HZrO ₃ ⁻ _{aq}
n.o(Zr) dans	0	+IV	+IV	+IV

10. On classe selon les nombres d'oxydation et on trace un diagramme préliminaire :

+IV	Zr ⁴⁺ _{aq}	ZrO _{2(s)}	HZrO ₃ ⁻ _{aq}
0	Zr(s)		

Par identification :

A : Zr(s) B : Zr₄⁺ C : ZrO_{2(s)} (HZrO₃⁻_{aq} ne figure pas; on va justifier plus tard).

Les domaines A et C : domaines d'existence (espèces solides) .

Le domaine B : Domaine de prédominance (espèce soluble).

11. La frontière qui sépare A et B est déterminée par le couple redox : Zr⁴⁺/Zr(s) :

La demi-équation redox : $Zr^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Zr_{(s)}$

Le potentiel de Nernst : $E = E^o + \frac{0,06}{4} \log [Zr^{4+}]$

A la frontière : $E_f = E^o + \frac{0,06}{4} \log C_o$

On trouve : $C_o = 10^{-4} \text{ mol / L}$

La droite de la frontière entre les domaines A et C a pour équation $E = a + b.pH$.

12. Le couple C/A est le couple redox : ZrO₃⁻_{aq}/Zr(s) :

La demi-équation redox : $HZrO_3^- + 5e^- + 5H^+ \rightleftharpoons Zr_{(s)} + 3H_2O$

La pente : $b = -0,06 \cdot \frac{\alpha(H^+)}{\alpha(e^-)} = -0,06V / \text{unité de } pH$

13. La frontière verticale entre les espèces HZrO₃⁻ (aq) et ZrO_{2(s)} :

$$ZrO_2(s) + OH^- = HZrO_3^-(aq) : K_2 = \frac{[HZrO_3^-]}{[OH^-]} =$$

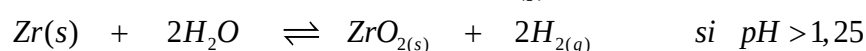
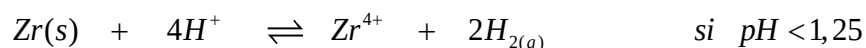
A la frontière : $K_2 = \frac{C_o}{[OH^-]_f}$ on trouve $pH_f = 15$ (>14) donc HZrO₃⁻ ne figure pas.

14. Les deux couples de l'eau :

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} ; E_{H^+/H_2} = 0,00 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} ; \boxed{E_{H^+/H_2} = -0,06 pH}$$

$$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O ; E_{O_2/H_2O} = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log [H^+]^4 P_{O_2} ; \boxed{E_{O_2/H_2O} = 1,23 - 0,06 pH}$$

15. Le zirconium et l'eau sont disjoints dans le diagramme, donc il n'est pas stable dans l'eau. Il réagit avec l'eau si $pH < 1,25$ pour donner Zr⁴⁺ ou pour donner ZrO₂ si $pH > 1,25$ suivant :



OXYDATION DU CARBURE DE ZIRCONIUM

16. On a : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{CO_{2(g)}} + \Delta_f H^\circ_{ZrO_{2(s)}} - \Delta_f H^\circ_{ZrC_{(s)}} - 2 \cancel{\Delta_f H^\circ_{O_{2(g)}}} \dots$

A.N : $\Delta_r H^\circ = -1300 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est donc exothermique.

17. On a : $\Delta_r S^\circ = S^\circ_{m,CO_{2(g)}} + S^\circ_{m,ZrO_{2(s)}} - S^\circ_{m,ZrC_{(s)}} - 2S^\circ_{m,O_{2(g)}} \dots$

A.N : $\Delta_r S^\circ = -170 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ < 0$ car $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} = 1 - 2 < 0$.

18. On a : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ_{298} - T \Delta_r S^\circ_{298}$ dans l'approximation d'Ellingham.

A.N : $\Delta_r G^\circ_{300K} = -1249 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_r H^\circ < 0$.

19. La constante d'équilibre : $K^\circ_{300K} = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ_{298}}{RT}}$. A.N ; $K^\circ_{300K} \approx 10^{520}$. La réaction peut être considérée totale.

20. D'après l'isobare de Van-t-Hof ; $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$. Si on augmente T alors K° diminue.

21. So on augmente la pression on favorise l'oxydation du carbure de zirconium car $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} < 0$.

22. On en déduit alors les conditions opératoires optimales pour cette réaction:

- Haute pression.(installations coûteuses)
- Faible température. (et faites attention à la cinétique).En pratique on travaille à 700K.