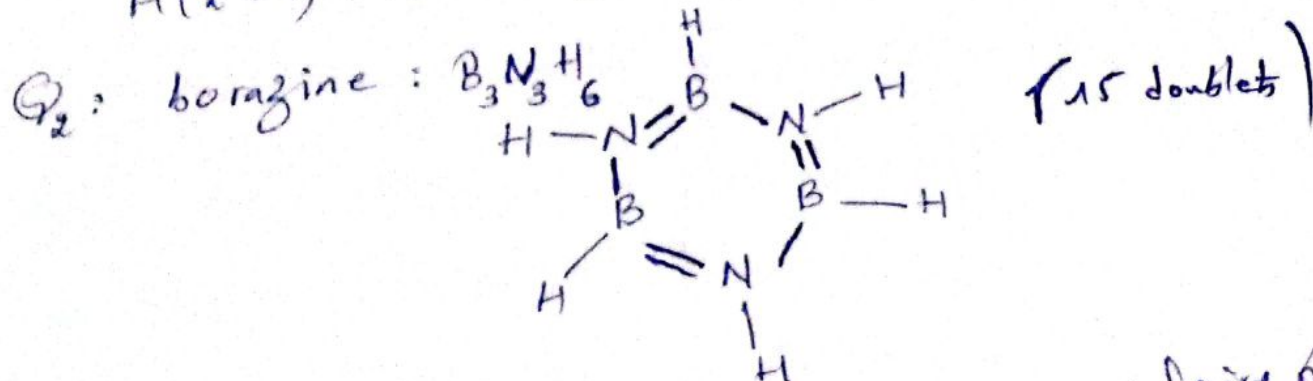
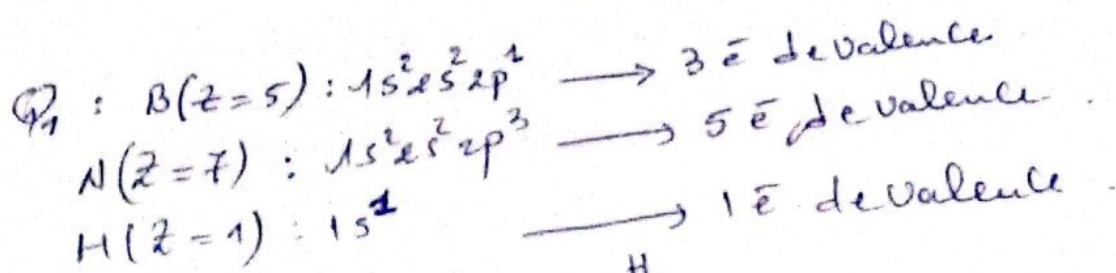


⑦

Corrigé de chimie Nins - points 2025

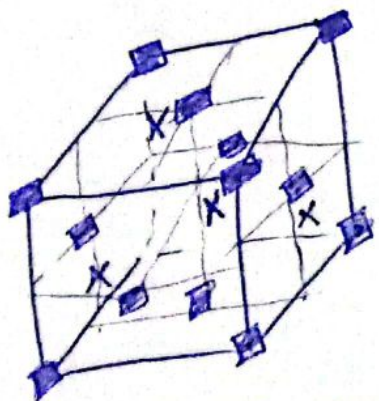
MP

Pr. E. BENHUMMOU



Q_3 : autour d'un atome de bore: $AX_3 \rightarrow$ triangulaire plan
 autour d'un atome d'azote: $AX_3 \rightarrow$ triangulaire plan

Q_4 : l'azote appartient à la quinzième colonne (15)
 le bore à la treizième colonne (or Δ Crat du
 gauche à droite et du bas à haut dans le tableau
 périodique $\Rightarrow \alpha(N) > \alpha(B)$.



$X = \text{Azote}$
 $\blacksquare = \text{bore}$

x puisque $\alpha(N) \neq \alpha(B) \Rightarrow$ liaison ionique
 avec un pourcentage
 ionique ≤ 1 .

Q₆ : le bore occupe le sommet et le centre des faces $\Rightarrow$ soit, donc, $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes de Bore / maille

• l'azote occupe la moitié des sites

tétraédriques $\Rightarrow$ soit, donc, $4 \times 1 = 4$ atomes de N par maille

• puisque l'azote se situe au centre d'un tétraèdre formé par B de façon alternée $\Rightarrow$ Coordination [4] par N.

$\Rightarrow$ de m par une simple translation

de $\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$ on trouve que, aussi

le bore a une coordination [4].

Q₇ : déf: Coordination: le nbr de voisins le plus proches.

ona: $\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_N + r_B$

$$\Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot (r_N + r_B) = \frac{4}{\sqrt{3}} \times 4 \cdot (r_N + r_B) = \frac{16}{\sqrt{3}} (65 + 85) = 393 \text{ pm.}$$

Q₈ : on a: $\rho = \frac{m_{\text{tot}}}{V} = \frac{Z' \cdot m_N + Z'' \cdot m_B}{a^3}$

$$= \frac{Z' \cdot M_N + Z'' \cdot M_B}{N_A \cdot a^3}$$

avec $Z' = Z'' = 4$
= population

$$A. d. \rho = \frac{4 \cdot 11 + 4 \cdot 14}{6 \cdot 10^{23} \cdot (343 \cdot 10^{-12})^3} = 4,13 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \\ = 4,13 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Q.9. n.o($\text{Zr}_{(s)}$) = 0; n.o(Zr) dans ZrO_2 est +IV

n.o(Zr) dans $\text{Zr}_{(aq)}^{4+}$ est +IV,

n.o(Zr) dans HZrO_3^- est +IV.

Q.10: $A \rightarrow \text{Zr}_{(s)}$ car E est une fct croissante de n.o

or: HZrO_3^- est basique que $\text{ZrO}_2(s)$
et $\text{ZrO}_2(s)$ est plus basique que Zr^{4+}

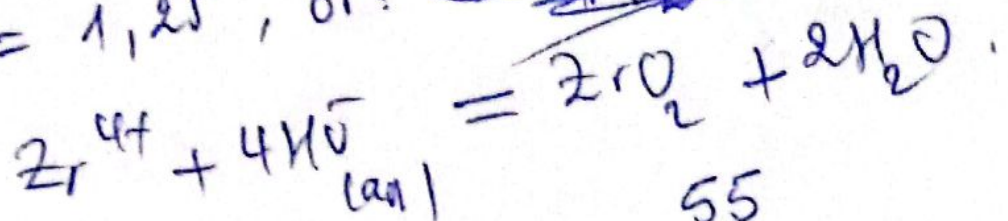
alors $B \rightarrow \text{Zr}^{4+}$

$C \rightarrow \text{ZrO}_2(s)$

$$Q.11. C_0 = \underset{\text{frontière}}{[\text{Zr}^{4+}]} = C_T.$$

or: à la frontière $\text{Zr}^{4+}/\text{ZrO}_2$ on a:

pH = 1,25, or:



$$K_1 = \frac{1}{[\text{Zr}^{4+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4} = 10^{55}$$

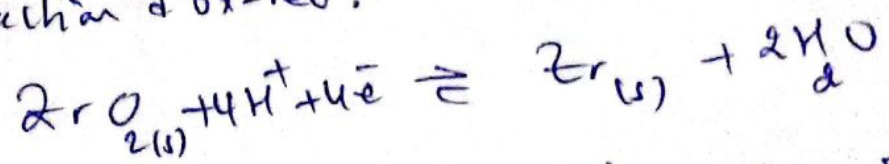
$$K_1 = \frac{1}{K_s} = 10^{55} = \frac{1}{[Zr^{4+}] \cdot K_e} \cdot [H_3O^+]^4$$

$$\Rightarrow C_0 = [Zr^{4+}] = \frac{10^{-4 \text{ pH}} \cdot 10^{56}}{10^{55}} = 10^{-1} \cdot 10^{-4 \times 1,25} = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \boxed{C_0 = 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

Q. 12 : on a la frontière st : $ZrO_{2(s)} / Zr_{(s)}$

demi-réaction d'ox-red :

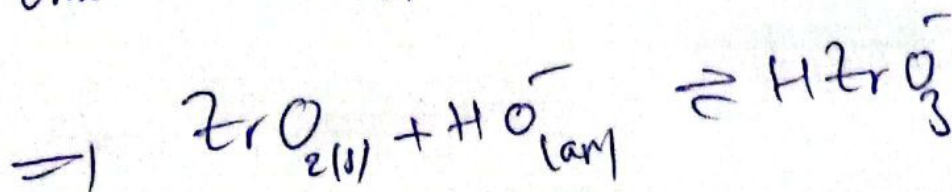


$$\Rightarrow \text{Nernst : } E(ZrO_2/Zr_{(s)}) = E^\circ(ZrO_2/Zr_{(s)}) + \frac{0,06}{4} \cdot \log [H^+]^4$$

$$= E^\circ(ZrO_2/Zr_{(s)}) - 0,06 \text{ pH}$$

d'où $\boxed{b = -0,06}$ (unité (V/pH))

Q. 13 : on a : $ZrO_{2(s)} / HZrO_3^-$



$$\Rightarrow K_2 = \frac{[HZrO_3^-]}{[H^+]} = \frac{C_0 \cdot [H_3O^+]}{K_e} = 10^{-5}$$

à la bonne $C_0 = C_T = [H_2O_3^-] = 10^{-5} M$.

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{10^{-19}}{10^{-5}} = 10^{-14}$$

$$\Rightarrow pH = 14.$$

$\Rightarrow H_2O_3^-$ est une base très forte

$\Rightarrow$ nivelée par l'eau.

Q.14. pour l'eau : H^+/H_2 : $2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$

$$\begin{aligned} C^\circ &= 1 \text{ mol/L} \\ P(H_2) &= 1 \text{ bar} \\ P(O_2) &= 1 \text{ bar} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E(H^+/H_2) = E^\circ(H^+/H_2) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H^+]^2 \cdot P^\circ}{P(H_2) \cdot C^\circ} \right)$$

$$\Rightarrow E(H^+/H_2) = -0,06 \text{ pH}$$

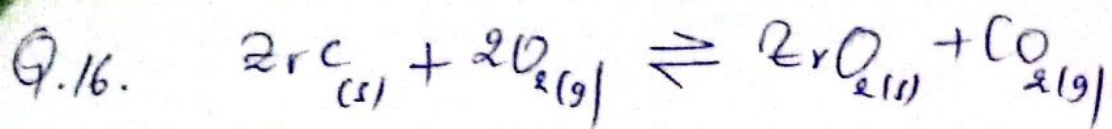
O_2/H_2O : $O_{2(g)} + 4e^- + 4H_{(aq)}^+ \rightleftharpoons 2H_2O(l)$

$$E(O_2/H_2O) = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[H^+]^4 \cdot P^\circ}{(C^\circ)^4 \cdot P^\circ} \right)$$

$$E(O_2/H_2O) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

Q.15. On doit superposer le diagramme $E = f(pH)$ de l'eau avec celui du zirconium,

car dans ce cas, puisque Zr appartient au domaine de stabilité de l'eau $\Rightarrow$ et donc stable dans l'eau.



ona: $\Delta_r H^\circ \xrightarrow{\text{Hess}} \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i$

$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = 1 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{rO}_{2(l)}) + 1 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{rC}_{(s)})$

avec $\Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)}) = 0$ car élément simple
plus dans leur état
standard de référence.

A.N: $\Delta_r H^\circ = -1100 + (-400) + 200$
 $= -1100 - 400 + 200$
 $= -1300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$

$\Rightarrow$ Rxn exothermique.

Q.17. $\Delta_r S^\circ \xrightarrow{\text{Hess}} \sum_i \nu_i \Delta_f S^\circ_i$

ou $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S^\circ_{m,i}$ selon les données.

$\Rightarrow \Delta_r S^\circ = S^\circ_m(\text{rO}_{2(l)}) + S^\circ_m(\text{CO}_{2(g)}) - S^\circ_m(\text{rC}_{(s)})$
 $\xrightarrow{\text{A.N}} 50 + 210 - 30 - 2 \times 200$
 $= -170 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ < 0 \Rightarrow$ l'entropie diminue

ce qui est cohérent avec la réx $\Rightarrow \Delta n_g < 0$
 $\Rightarrow$ le nbre de mol de gaz diminue.

Q. 18. $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$
 $\stackrel{\text{A.N.}}{=} -1300.10^3 - 300 \times (-170)$
 $= -1,249.10^4 \text{ J.mol}^{-1}$

Q. 19. $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$
 $\stackrel{\text{A.N.}}{=} \exp\left(\frac{+1,249.10^4}{300 \times 8,314}\right)$

$$= \exp(500,76)$$

$$= \dots \gg 10^4 \Rightarrow 2^{\text{e}} \text{ totale.}$$

Q. 20. puisque $\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow$ si $T \uparrow \Rightarrow K^\circ \downarrow$

$$\text{puisque } \frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Q. 21. on a $\Delta n_g = -1 < 0$, selon le Châtelier

toute augmentation de P entraîne le déplacement
d'équilibre (à l'échelle direct ici) de diminution de n_g .

2.22. Pour optimiser la Rx il faut :

- travailler à basse température
- // // // à Haute pression

fin