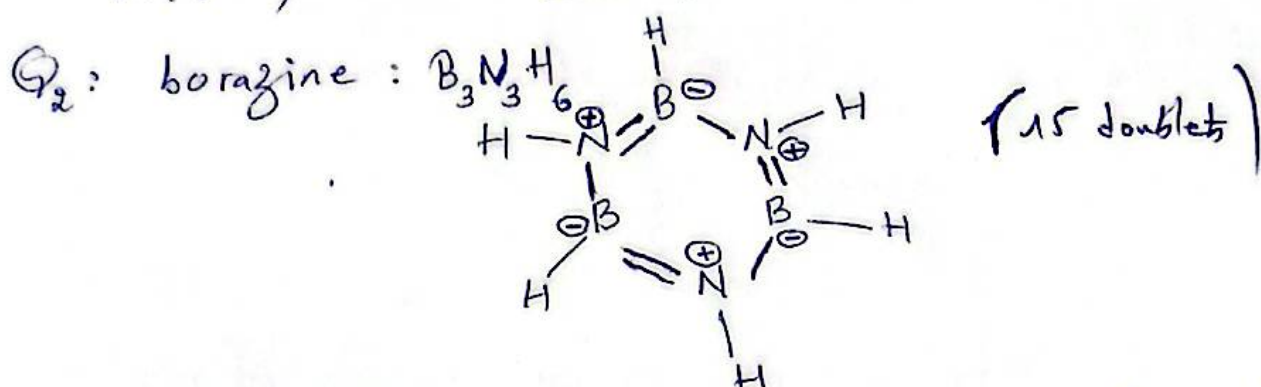
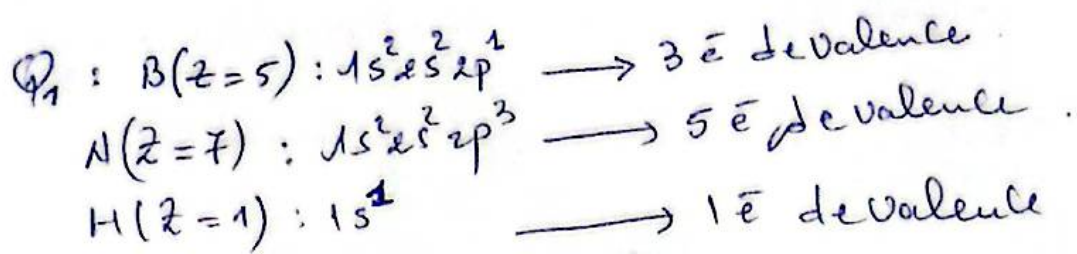


①

Corrigé de chimie 17ins - pmts 2025

MP

R. E. BENHMMOU.



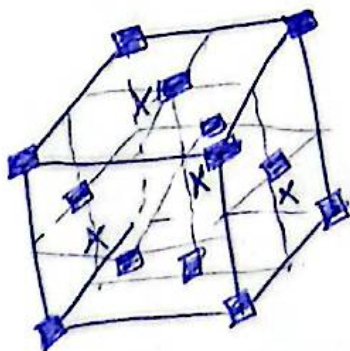
Q₃ : autour d'un atome de bore : $AX_3 \rightarrow$ triangulaire plan
 autour d'un atome d'azote : $AX_3 \rightarrow$ triangulaire plan

⚠ **Rp** autre forme (Anomalie) pour N : $AX_3^E \rightarrow$ pyramide à base triangulaire

Q₄ : l'azote appartient à la quinzième colonne (15)

le bore à la treizième colonne (13) car il est du gauche à droite et du bas à haut dans le tableau périodique $\Rightarrow \chi(N) > \chi(B)$.

Q₅ :



X = Azote

■ bore

x puisque $\chi(N) \neq \chi(B) \Rightarrow$ liaison covalente polaire

Q₆ : le bore occupe les sommets 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

On trouve que, aussi

le bore a une Coordination [4].

Q₇ : déf: Coordination: le nbre de voisins les plus proches.

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

$$\Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot (r_N + r_B) = \frac{4}{\sqrt{3}} \times 4 \cdot (r_N + r_B) = \frac{16}{\sqrt{3}} (65 + 87) = 393 \text{ pm.}$$

$$Q_8 : \text{on a: } \rho = \frac{m_{\text{tot}}}{V} = \frac{Z' \cdot m_N + Z'' \cdot m_B}{a^3}$$

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

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

$$A. d: \rho = \frac{4.11 + 4.14}{6.10^3 \cdot (343.10^{-12})^3} = 4.13.10^6 \text{ g.m}^{-3} \\ = 4.13.10^3 \text{ kg.m}^{-3}.$$

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

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

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

Q.10: $A \rightarrow Zr_{(s)}$ car E est une f.e.t. anode de n.o

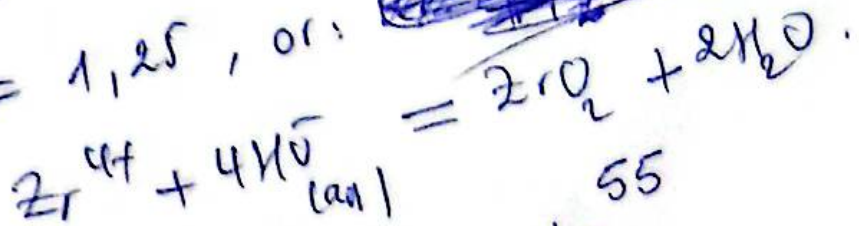
or: $HZrO_3^-$ est basique que $ZrO_2(s)$
et $ZrO_2(s)$ est plus basique que Zr^{4+}

alors $B \rightarrow Zr^{4+}$
 $C \rightarrow ZrO_2(s)$

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

or: à la frontière Zr^{4+}/ZrO_2 on a:

pH = 1,25, or:



$$K_1 = \frac{1}{[Zr^{4+}] \cdot [H_2O]^4} = 10^{55}$$

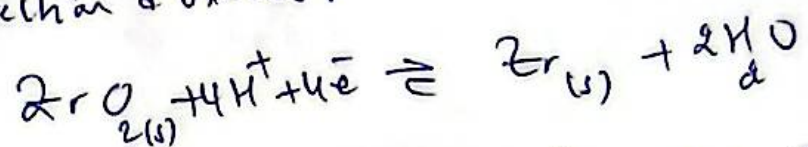
$$K_1 = \frac{1}{K_s} = 10^{55} = \frac{1}{[\text{Zr}^{4+}] \cdot K_e} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4$$

$$\Rightarrow C_0 = [\text{Zr}^{4+}] = \frac{10^{-4\text{pH}} \cdot 10^{56}}{10^{55}} = 10^{+1} \cdot 10^{-4 \times 11,25} = 10^{-45} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \boxed{C_0 = 10^{-45} \text{ mol/L}}$$

Q. 12 : on a la frontière st : $\text{ZrO}_2 / \text{Zr}_{(s)}$

demi-réaction d'ox-réd :

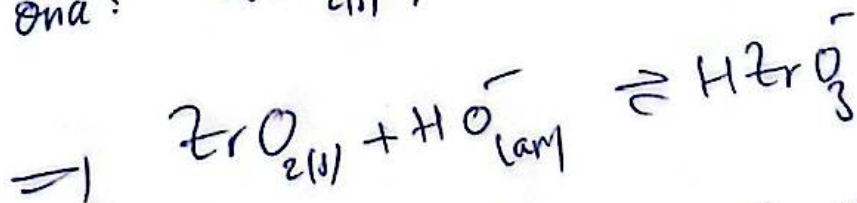


$$\Rightarrow \text{Nernst : } E(\text{ZrO}_2 / \text{Zr}_{(s)}) = E^\circ(\text{ZrO}_2 / \text{Zr}_{(s)}) + \frac{0,06}{4} \cdot \log [\text{H}^+]^4$$

$$= E^\circ(\text{ZrO}_2 / \text{Zr}_{(s)}) - 0,06 \text{ pH}$$

$$\text{donc } \boxed{b = -0,06} \text{ (unité (V/pH))}$$

Q. 13 : on a : $\text{ZrO}_{2(s)} / \text{HZrO}_3^-$



$$\Rightarrow K_2 = \frac{[\text{HZrO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{C_0 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_e} = 10^{-5}$$

1^o frontière $C_0 = C_1 = [H_2O_3^-] = 10^{-4} M$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-15} \Rightarrow pH = 15$$

$$\Rightarrow pH > 14$$

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

elle est donc nivelée, puisque

la base la plus forte, dans le cas où le solvant est l'eau, est les ions hydroxyde HO^- .

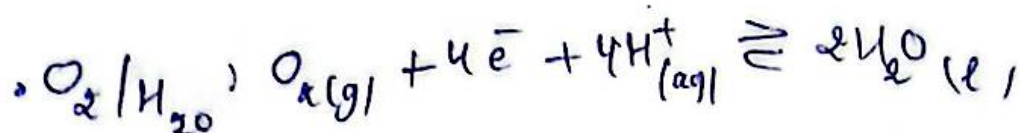
d'où son absence.



$$C = 1 \text{ mol } L^{-1} \Rightarrow E(H^+/H_2) = E^\circ(H^+/H_2) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H^+]^2 \cdot P^\circ}{P(H_2) \cdot C^\circ} \right)$$

$$P(H_2) = P(O_2) = 1 \text{ bar}$$

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



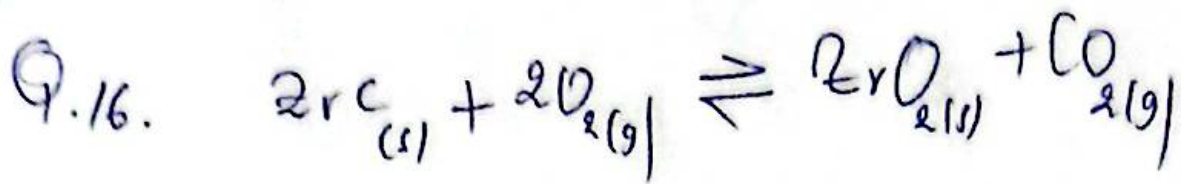
$$\Rightarrow E(O_2/H_2O) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

G_{15} : Dans ce cas, il suffit de superposer le diagramme $E = f(pH)$ de l'eau avec celui du zirconium,

dans ces conditions $E(H^+/H_2) (pH=1,25) > E(Zr^{4+}/Zr) (pH=1,25)$
et $E(H^+/H_2) (pH=1,25) > E(ZrO_2/Zr) (pH=1,25)$

$\Rightarrow Zr$ et H_2O ont deux domaines disjoints

$\Rightarrow$ l'eau va oxyder Zr en Zr^{4+} ou en ZrO_2 selon le pH.



Qua: $D_f H^\circ \xrightarrow{\text{Hess}} \sum_i \nu_i D_f H^\circ_i$

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

avec $D_f H^0(\mathcal{O}_{\mathbb{A}^1_g}) = 0$ car élément simple
plus de leur état
standard de référence.

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

$\Rightarrow R \times A$, donc leothermique.

$$Q_{12} \cdot \Delta r^0 \xrightarrow{\text{Hess}} \sum_i x_i \Delta_f S_i^0$$

ou $Ar S^0 = \sum_i p_i S_{m,i}^0$ selon les données.

$$\Rightarrow \Delta_r S^\circ = S_m^\circ(ZrO_{2(s)}) + S_m^\circ(CO_{2(g)}) - S_m^\circ(ZrC_{(s)}) - 2S_m^\circ(O_{2(g)})$$

$$\underline{\underline{A.N}} \quad 50 + 210 - 30 - 2 \times 200$$

$$= -170 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta_r S^\circ < 0 \Rightarrow$ l'entropie diminue (-1)
 Ce point est cohérent avec la r $\acute{e}$ s $\Rightarrow \Delta n_g < 0$
 $\Rightarrow$ le nb de moles de gaz diminue.

Q. 18. $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$
 $\stackrel{\text{A.N.}}{=} -1300 \cdot 10^3 - 300 \times (-170)$
 $= -1,249 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Q. 19. $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$
 $\stackrel{\text{A.N.}}{=} \exp\left(\frac{+1,249 \cdot 10^6}{300 \times 8,314}\right)$
 $= \exp(500,76)$
 $= \dots \gg 10^4 \Rightarrow R_x \text{ totale.}$

Q. 20. puisque $\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow$ si $T \uparrow \Rightarrow K^\circ \downarrow$
 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 Chatelier
 toute augmentation de P entraîne le déplacement
 d'équilibre vers le (sens direct ici) de diminution de n_g .

Q.22. Pour optimiser la Rx il faut :

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

fin