

Le nitrure de bore

Q. 1. Configurations électroniques des éléments bore, azote et hydrogène :

B ($Z = 5$) : $1s^2 \boxed{2s^2 2p^1}$ 3 électrons de valence ;

N ($Z = 7$) : $1s^2 \boxed{2s^2 2p^3}$ 5 électrons de valence ;

H ($Z = 1$) : $\boxed{1s^1}$ 1 électron de valence.

Q. 2. Pour représenter $B_3N_3H_6$ il faut placer :

$$E_v = 30 \text{ électrons de valence, soit } P_v = 15 \text{ paires de valence.}$$

Remarque : En calculant le nombre de doublets d'octet D_o nécessaire pour que chaque atome respecte la règle de l'octet (ou du duet), on peut déterminer le nombre de liaisons et donc de doublets non-liants. Ici le bore ne respectera pas l'octet.

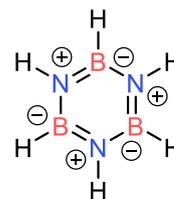
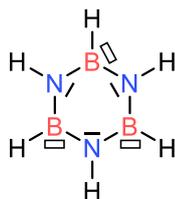
$$D_o = \frac{6 \cdot N_B + 8 \cdot N_N + 2 \cdot N_H}{2} = \frac{6 \times 3 + 8 \times 3 + 2 \times 6}{2} = 27 \text{ doublets}$$

Il y a $D_o - P_v = 12$ liaisons dans la structure de LEWIS ;

Et donc, $P_v - 12 = 3$ doublets non-liants dans la structure de LEWIS ;

Aussi, l'énoncé donne comme information que le borazine est un cycle.

Ces informations nous permettent alors proposer la 1^{ère} forme, ou même penser à la 2^{nde} qui est un mésomère :



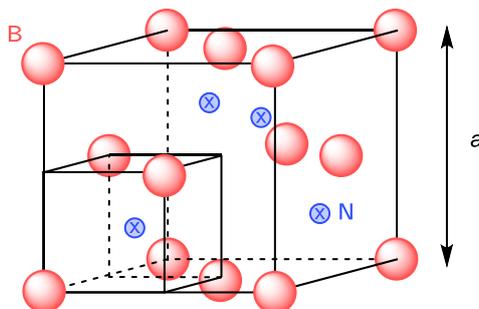
Q. 3. La forme mésomère de LEWIS la plus représentative si le nombre de charges formelles est minimisé. On garde donc la 1^{ère} forme. La théorie de GILLESPIE (méthode VSEPR) prévoit :

- Autour des atomes d'**azote N** : système de type $AX_3E_1 \rightarrow$ géométrie **pyramide trigonale** ;
- Autour des atomes de **bore B** : système de type $AX_3E_0 \rightarrow$ géométrie **trigonale plane**.

Q. 4. L'azote est plus électronégatif que le bore. Ils se trouvent tous deux dans la 2^e ligne de la CPE (*Annexe 6*), et l'électronégativité augmente de la gauche vers la droite.

$$\chi_N > \chi_B$$

Q. 5. D'après la description de l'énoncé, la maille cristalline est :



On peut penser que $1,7 > \Delta\chi > 0,4$. Les liaisons seraient **covalentes polaires**. Les paires sont partagées mais les électrons de valence passent statistiquement plus de temps sur l'atome d'azote.

Q. 12. À la frontière entre les domaines **A** et **C**, ZrO_2 (s) existe et Zr (s) aussi dont la demi-équation électronique est :

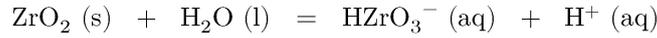


La relation de NERNST appliqué au couple ZrO_2/Zr s'écrit :

$$E_{\text{ZrO}_2/\text{Zr}} = E^\circ_{\text{ZrO}_2/\text{Zr}} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{1}{1} \cdot \frac{[\text{H}^+]^4}{c^\circ{}^4} \right) = \underbrace{E^\circ_{\text{ZrO}_2/\text{Zr}}}_{\text{o.o.}} \underbrace{- 0,06}_{\text{pente en V}} \text{ pH}$$

Ainsi, la pente de la frontière vaut $b = -0,06 \text{ V}$.

Q. 13. À la frontière $\text{HZrO}_3^- \text{ (aq)}/\text{ZrO}_2 \text{ (s)}$, on a $[\text{HZrO}_3^-] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



$$K_A = \frac{a_{\text{HZrO}_3^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{ZrO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{HZrO}_3^-]_{\text{éq}} [\text{H}^+]_{\text{éq}}}{c^\circ{}^2}$$

Comme on n'a pas explicitement la constante d'acidité K_A , il faut passer par K_2 (*Annexe 4*) :

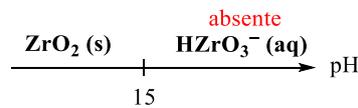
$$K_A = \frac{[\text{HZrO}_3^-]_{\text{éq}} [\text{H}^+]_{\text{éq}} [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{c^\circ{}^2 [\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = K_2 K_e$$

En exploitant les deux relations, il vient :

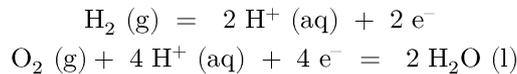
$$\frac{[\text{H}^+]_{\text{éq}}}{c^\circ} = \frac{K_2 K_e c^\circ}{[\text{HZrO}_3^-]_{\text{éq}}}$$

Et finalement,

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_2 + \text{p}K_e - \log \left(\frac{c^\circ}{c_0} \right) = 5 + 14 - 4 = 15} > 14$$



Q. 14. Relation $E = f(\text{pH})$ des couples de l'eau :



L'application de la relation de NERNST à chaque demi-équation d'oxydoréduction donne :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} \right) = \boxed{-0,06 \text{ pH}} \text{ (V)}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{2} \log(p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4) = \boxed{1,23 - 0,06 \text{ pH}} \text{ (V)}$$

Q. 15. On remarque que la pentes de la frontière du couple H^+/H_2 est la même et de valeurs supérieures que pour la frontière des domaines **A** et **C**. Ce qui revient à dire que leurs domaines sont disjoints.

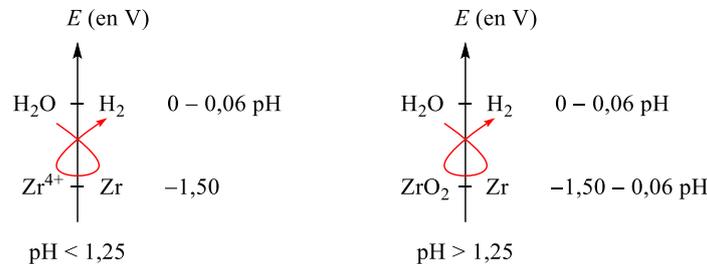
Pour $pH > 1,25$:

$$E_{H^+/H_2} > E_{ZrO_2/Zr}$$

Pour $pH < 1,25$:

$$E_{H^+/H_2} > E_{Zr^{4+}/Zr}$$

L'eau oxyderait de manière quantitative le zirconium solide pour former, selon le pH, des ions Zr(IV) ou du dioxyde de zirconium ZrO_2 .



Toutefois, si la thermodynamique est en faveur de l'oxydation du zirconium solide, il faut rester prudent sur la cinétique de celle-ci. Nous n'en savons *a priori* rien.

Oxydation du carbure de zirconium

Q. 16. Calcul de l'enthalpie standard de la réaction par la loi de HESS :



$$\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ_{ZrC (s)} - 2 \cdot \Delta_f H^\circ_{O_2 (g)} + \Delta_f H^\circ_{ZrO_2 (s)} + \Delta_f H^\circ_{CO_2 (g)} = \boxed{-1\,300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

L'enthalpie standard de réaction est particulièrement négative, la transformation est **exothermique** dans les conditions standards.

Q. 17. Calcul de l'entropie standard de la réaction :

$$\Delta_r S^\circ = -S^\circ_{m,ZrC (s)} - 2 \cdot S^\circ_{m,O_2 (g)} + S^\circ_{m,ZrO_2 (s)} + S^\circ_{m,CO_2 (g)} = \boxed{-170 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

L'entropie standard de réaction est négative, ce qui concorde avec la diminution du nombre de moles de gaz au cours de la transformation : le **désordre du système diminue** lors de la transformation.

Q. 18. Calcul de l'enthalpie libre standard de la réaction à 300 K :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = \boxed{-1\,249 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Q. 19. Calcul de la constante de réaction K° :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ}{RT}\right) = \boxed{10^{500}} \gg 10^4$$

La transformation est bien **quantitative** (mais pas nécessairement rapide).

Q. 20. D'après la loi de van't HOFF :

$$\frac{\underbrace{d \ln K^\circ}_{> 0}}{\underbrace{dT}_{> 0}} = \frac{\underbrace{\Delta_r H^\circ}_{< 0}}{\underbrace{RT^2}_{> 0}}$$

La fonction $\ln K^\circ$ est donc une fonction décroissante de la température. Par suite, K° est elle-même une fonction décroissante de la température. La formation de $ZrO_2 (s)$ est favorisée à basse température.

Q. 21. Étudions l'influence d'une augmentation de pression à température constante à partir d'une position d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{a_{\text{ZrO}_2, \text{éq(s)}}^1 \cdot a_{\text{CO}_2, \text{éq(g)}}^1}{a_{\text{ZrC}, \text{éq(s)}}^1 \cdot a_{\text{O}_2, \text{éq(g)}}^2} = \frac{x_{\text{ZrO}_2, \text{éq(s)}} \cdot x_{\text{CO}_2, \text{éq(g)}}}{x_{\text{ZrC}, \text{éq(s)}} \cdot x_{\text{O}_2, \text{éq(g)}}^2} \cdot \left(\frac{p^\circ}{p}\right)$$

L'augmentation de la pression de p à p' (avec $p' > p$) donne un nouvel état initial qui est caractérisé par un quotient Q_r' :

$$Q_r' = \frac{x_{\text{ZrO}_2, \text{éq(s)}} \cdot x_{\text{CO}_2, \text{éq(g)}}}{x_{\text{ZrC}, \text{éq(s)}} \cdot x_{\text{O}_2, \text{éq(g)}}^2} \cdot \left(\frac{p^\circ}{p'}\right) < K^\circ$$

La transformation évolue alors dans le sens 1, sens direct, sens de diminution du nombre de mole de gaz.

Q. 22. Idéalement, pour rendre cet « équilibre » (10^{500} ...) le plus favorable thermodynamiquement possible il faudrait :

- Abaisser la température (ou tout du moins rester à température ambiante) ;
- Augmenter la pression.