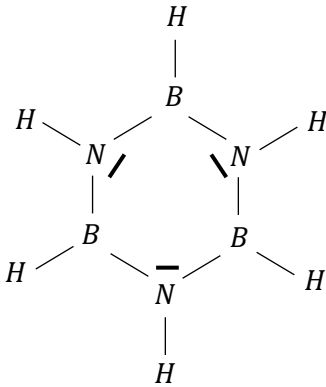


1-3) Le bore a **trois** électrons de valence, l'azote en a **cinq** et l'hydrogène n'en a **qu'un seul**.



Autour des atomes d'azote, la géométrie est **tétraédrique** :

les atomes d'hydrogène et de bore forment une pyramide à base triangulaire dont le sommet est l'atome d'azote lui-même.

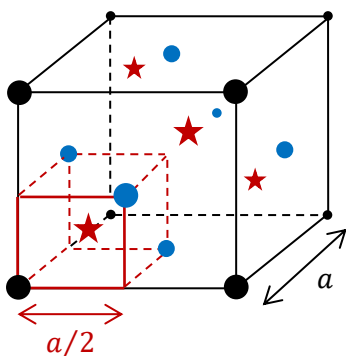
Ces quatre atomes **ne sont pas coplanaires**.

Le doublet non liant de l'azote est au-dessus de la pyramide.

4-8) L'azote est l'élément le **plus électronégatif**, il se situe à droite du bore sur la même ligne de la classification périodique. Sa capacité à attirer des électrons afin d'atteindre la structure électronique du gaz rare le plus proche (le néon) est plus grande. Cette différence d'électronégativité étant tout de même faible, le nitrure de bore est un **cristal covalent** à liaisons faiblement polarisées.

Les liaisons **covalentes** entre les atomes sont fortes ainsi le nitrure de bore est un matériau dur et résistant.

Le nitrure de bore a la même structure que le diamant, l'archétype des cristaux covalents.



Si on divise la maille en **huit petits cubes** de côté $\frac{a}{2}$, **chaque atome d'azote** est au centre de quatre de ces petits cubes, deux dans la moitié basse suivant une petite diagonale et deux dans la moitié haute suivant l'autre petite diagonale.

La maille contient **4** atomes de bore $\left(8 * \frac{1}{8} + 6 * \frac{1}{2}\right)$ et **4** atomes d'azote.

Leur coordinence, c'est-à-dire le nombre de plus proches voisins, vaut **4**.

9) Le nombre d'oxydation du zirconium dans Zr est égal à **0** et il vaut **IV** dans ZrO_2 , Zr^{4+} et $HZrO_3^-$.

10) Le zirconium **Zr occupe le domaine A**, le plus bas dans le diagramme. La frontière horizontale entre les domaines A et B signifie que **le domaine B concerne Zr^{4+}** . D'après l'annexe 4, $HZrO_3^-$ est la base conjuguée de ZrO_2 qui est elle-même la base conjuguée de Zr^{4+} : **Le domaine C est occupé par ZrO_2** .

11) D'après $Zr^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Zr$, $-1,50 = -1,44 + \frac{0,06}{4} \log(c_0) \rightarrow c_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Résultat confirmé à la frontière entre B et C par la valeur de $K_1 = 10^{55} = \frac{1}{10^{-12,75*4} c_0}$

12) D'après $ZrO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightleftharpoons Zr + 2H_2O$, $E = a - 0,06 \text{ pH}$

13) A la frontière entre ZrO_2 et $HZrO_3^-$, $K_2 = 10^{-5} = \frac{c_0}{10^{pH-14}} \rightarrow pH = 15$

Cette valeur est supérieure à 14, cela confirme que $HZrO_3^-$ n'est pas présent en solution aqueuse.

14) $O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightleftharpoons 2H_2O$, $E_2 = 1,23 - 0,06 pH$ $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$, $E_1 = -0,06 pH$

15) Les domaines du zirconium et de l'eau sont disjoints, le zirconium **n'est pas stable** en présence d'eau.

A $pH < 1,25$, il s'oxyde en Zr^{4+} selon $Zr + 4H^+ \rightleftharpoons Zr^{4+} + 2H_2$

A $pH > 1,25$, il s'oxyde en ZrO_2 selon $Zr + 2H_2O \rightleftharpoons ZrO_2 + 2H_2$

16) $\Delta_r H^0 = -1300 \text{ kJ.mol}^{-1}$ La réaction est fortement **exothermique** ($\Delta_r H^0 < 0$).

17) $\Delta_r S^0 = -170 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ Logiquement son signe est négatif car la réaction **consomme du gaz**.

18-19) $\Delta_r G^0(300 \text{ K}) = -1249 \text{ kJ.mol}^{-1} \rightarrow K^0(300 \text{ K}) \sim \exp(502) \gg 1$ La réaction est **totale**.

20) D'après la loi de Van 't Hoff $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} < 0$, $K^0(T)$ **diminue si la température augmente**.

21) D'après la loi de Le Chatelier, à température constante, une augmentation de la pression favorise le sens de consommation du gaz. Ici, l'avancement de la réaction **augmente si la pression augmente**.

En effet, $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^0} \right) = RT \ln \left(\frac{P_{\text{éq}}}{P} \right) < 0$ si $P > P_{\text{éq}}$.

22) En conclusion, l'oxydation du carbure de zirconium par le dioxygène est favorisée à **basse température et à haute pression**. On peut fortement limiter son oxydation à température ambiante grâce à un dépôt de chrome (passivation).