

TD Préparation DS1
CRISTALLOGRAPHIE – SOLUTIONS AQUEUSES

Problème n°1 : Le nitrure de bore (Mines-Ponts MP 2025)

Le nitrure de bore (BN) peut être obtenu après traitement thermique d'un précurseur nommé le polyborazylène, obtenu par polymérisation d'un monomère cyclique, la borazine, de formule brute $B_3N_3H_6$. Les atomes de bore et d'azote forment de manière alternée un cycle à six chaînons. Le nitrure de bore peut cristalliser selon une structure de type blende : les atomes de bore décrivent une structure CFC dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés par les atomes d'azote.

- Q1.** Donner le nombre d'électrons de valence des éléments bore, azote et hydrogène.
- Q2.** Dessiner la structure de Lewis de la borazine.
- Q3.** Quelle est la géométrie autour des atomes de bore et d'azote ?
- Q4.** Quel est du bore ou de l'azote l'élément le plus électronégatif ? Justifier votre réponse.
- Q5.** Dessiner la maille du nitrure de bore (les atomes de bore seront représentés par un disque et ceux d'azote par une croix). Quelle est la nature des liaisons entre les atomes ?
- Q6.** Déterminer le nombre d'atomes par maille pour chaque élément ainsi que leur coordinence, dont on précisera la définition.
- Q7.** Calculer le paramètre de maille a associé à cette maille, sachant que les atomes de bore et d'azote sont en contact mais pas les atomes de bore entre eux.
- Q8.** Déterminer la masse volumique ρ du nitrure de bore.

Données :

constante d'Avogadro : $N_A \approx 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

masse molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{B}) = 11$; $M(\text{N}) = 14$

rayons atomiques (pm) : $r(\text{B}) = 85$; $r(\text{N}) = 65$

on considérera :

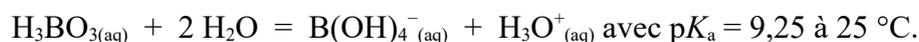
$\sqrt{2} \approx 10/7$; $\sqrt{3} \approx 7/4$

Problème n°2 : Contrôle de la concentration en bore dans le circuit primaire (Centrale-Supelec PSI 2024)

Certaines questions, repérées par une barre en marge, ne sont pas guidées et demandent de l'initiative de la part du candidat. Les pistes de recherche doivent être consignées par le candidat sur sa copie ; si elles sont pertinentes, elles seront valorisées. Le barème tient compte du temps nécessaire pour explorer ces pistes et élaborer un raisonnement, il valorise ces questions de façon très significative.

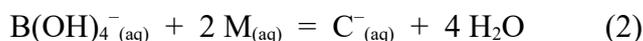
Chaque réacteur nucléaire est équipé d'un circuit de refroidissement du réacteur à l'arrêt. Ce circuit contient un mélange d'eau et de bore. Le bore, présent dans l'eau du circuit primaire sous forme d'acide borique dissous, permet de modérer, par sa capacité à absorber les neutrons, la réaction en chaîne. Les règles d'exploitation demandent de réaliser un contrôle de la concentration en bore.

L'acide borique H_3BO_3 est un monoacide faible :



A – Titrage pH-métrique

En présence de D-mannitol (noté M), l'ion $\text{B}(\text{OH})_{4(\text{aq})}^-$ donne un ion noté C^- . La dissociation de H_3BO_3 avec le D-mannitol s'écrit :



La constante thermodynamique d'équilibre de la réaction (2) est $K_2 = 10^5$.

Q1. Calculer la constante d'équilibre K de la réaction de formation de $\text{C}_{(\text{aq})}^-$, avec un coefficient stœchiométrique unité, à partir de l'acide borique et du D-mannitol aqueux à 25 °C. Commenter le résultat.

Le mélange $\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{aq})} + 2 \text{M}_{(\text{aq})}$ joue le rôle d'un acide faible au sens de Bronsted. On définit la constante d'acidité apparente de l'acide borique par $K_{a,\text{app}} = a(\text{C}^-) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+) / a(\text{H}_3\text{BO}_3)$ où interviennent les activités des espèces dissoutes.

Q2. Exprimer $\text{p}K_{a,\text{app}}$ en fonction de $\text{p}K = -\log K$, $[\text{M}_{(\text{aq})}]$ et de la concentration standard c° .

On étudie le dosage de l'acide borique par une solution d'hydroxyde de sodium.

On prépare 10 mL d'une solution d'acide borique de concentration c_0 ; on ajoute x grammes de D-mannitol en s'assurant de respecter la condition $[\text{M}_{(\text{aq})}] \gg [\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{aq})}]$; on complète à 200 mL avec de l'eau distillée. On ajoute un barreau aimanté afin d'agiter le mélange.

On dispose dans la burette d'une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration $c_B = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On appelle V_B le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé au cours du dosage.

On réalise trois dosages à 25 °C avec des valeurs différentes de x , l'une d'elles correspondant au cas $x = 0$ (absence de D-mannitol). Les trois courbes (a), (b) et (c) correspondantes, obtenues suite à une étude expérimentale, figurent sur le graphe de la figure 1.

Q3. Déterminer c_0 ainsi que les valeurs de x notées respectivement x_a , x_b et x_c ayant conduit à chacune des courbes (a), (b) et (c).

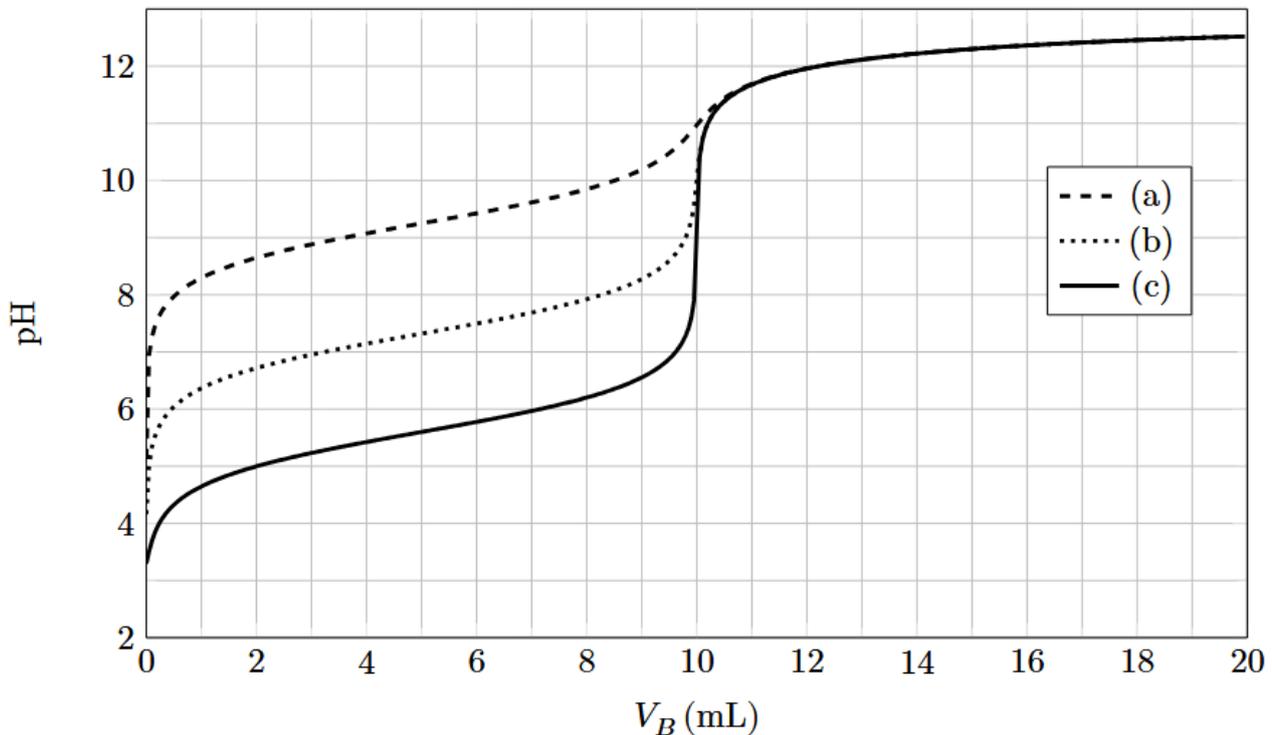


Figure 1 : Courbe de titrage pH-métrique de l'acide borique, avec ou sans D-mannitol, par l'hydroxyde de sodium.

B – Titrage conductimétrique

On s'intéresse à présent au principe d'une autre technique de titrage, conductimétrique.

On prépare 10 mL d'une solution d'acide borique de concentration c'_0 ; on la complète avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre un volume $V_A = 40$ mL où la concentration en acide borique est notée c_A . On ajoute un barreau aimanté.

Dans la burette, on dispose d'une solution titrante d'hydroxyde de sodium à la concentration $c_B = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On appelle V_B le volume de cette solution titrante versé au cours du dosage à 25 °C.

On utilise un conductimètre pour suivre l'évolution de la conductivité σ de la solution titrée en fonction du volume V_B .

Q4. Déterminer la loi de conductivité σ en fonction notamment du volume V_B de solution titrante versé avant et après l'équivalence.

Q5. Représenter, justifications à l'appui, l'allure de $(V_A+V_B)\cdot\sigma$ en fonction de V_B en y repérant le volume réel versé $V_{B,\text{éq}}$ à l'équivalence. Conclure sur la possibilité de titrer ainsi le bore en solution.

Données :

Tableau de conductivités molaires ioniques à 25 °C :

ion	H_3O^+	Na^+	OH^-	B(OH)_4^-
λ_i ($\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	35,0	5,01	19,8	6,70

Produit ionique de l'eau à 25 °C :

$$pK_e = 14,0$$

Masses molaires :

$$\text{acide borique } M(\text{H}_3\text{BO}_3) = 61,84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{D-mannitol } M(\text{D}) = 182,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Problème n°3 : Titrage de la vitamine C dans un comprimé de Vitascorbol 1000 mg effervescent (Agro-Véto ATS Bio 2019)

Indication : dans cette partie où une tâche complexe est demandée, toute initiative sera valorisée.

Lors d'une activité expérimentale au laboratoire, l'objectif est de contrôler la valeur de la masse de vitamine C contenue dans un comprimé de Vitascorbol 1000 mg effervescent.

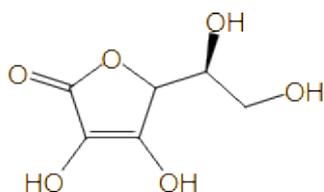
Deux méthodes sont mises en œuvre. L'une est un titrage indirect d'oxydo-réduction, l'autre un titrage pH-métrique assisté par ordinateur.

Les protocoles sont indiqués dans le document 1. Les résultats expérimentaux des étudiants, pour une méthode donnée, ont été comparables et ceux d'un binôme d'étudiants sont données dans le document 1.

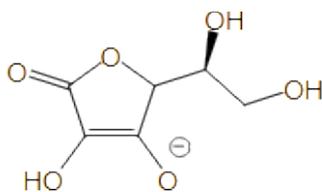
Le document 2 donne un extrait de la notice du Vitascorbol 1000 mg effervescent.

Question : En interprétant les résultats expérimentaux, indiquer, en justifiant, si l'une des deux méthodes est plus performante que l'autre pour contrôler la valeur de la masse de vitamine C contenue dans un comprimé de Vitascorbol 1000 mg effervescent.

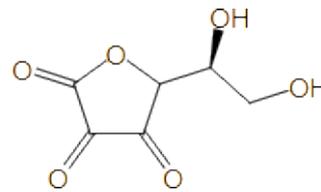
Données à T = 25 °C :



vitamine C (acide ascorbique)
notée H₂Asc



ion ascorbate
noté HAsc⁻



acide déshydroascorbique
noté Asc

Masses molaires moléculaire de la vitamine C : 176 g·mol⁻¹

pK_a du couple H₂Asc/HAsc⁻ : 4,2

pK_e = 14

Potentiel standard d'oxydoréduction :

Couple	C ₆ H ₆ O ₆ (Asc) / C ₆ H ₈ O ₆ (H ₂ Asc)	I ₂ /I ⁻	S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻
E° (V)	0,13	0,54	0,08

RTln(10)/F = 0,06 V

Document 1 : Titrages de la vitamine C dans un comprimé de Vitascorbol 1000 mg effervescent

- **Protocoles**

Titration 1 : la vitamine C est oxydée par un excès connu de diiode I_2 , le dosage effectué est le titrage en retour de l'excès de diiode (n'ayant pas réagi avec la vitamine C) par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

Titration 2 : Titrage acido-basique de la vitamine C par la soude ($Na^+ + HO^-$) avec un suivi pH-métrique.

- **Mise en œuvre expérimentale**

Préparation de la solution S de vitamine C

Dissoudre un comprimé de Vitascorbol 1000 mg effervescent dans 50,0 mL d'eau. La vitamine C est très dans l'eau mais certains excipients ne le sont pas et restent en suspension.

Filtrer la solution dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau à 100 mL. La solution ainsi préparée est nommée « solution S ».

Titration par oxydo-réduction (titration 1)

Prélever un volume $V_S = 10,0$ mL de la solution S et ajouter un volume $V_I = 20,0$ mL d'une solution de diiode de concentration $C_{\text{diiode}} = 0,050$ mol.L⁻¹. Effectuer le titrage en retour de l'excès de diiode par une solution de thiosulfate de sodium ($2 Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration $C_{\text{thio}} = 0,10$ mol.L⁻¹. Réaliser un premier titrage rapide pour repérer le volume équivalent, puis un second où l'équivalence est repérée à la goutte près. Le volume versé à l'équivalence est noté V_{eq} .

Pour bien repérer l'équivalence, on ajoute, lorsque la solution devient « jaune paille », une pointe de spatule de thiodène qui colore en bleu la solution en présence de diiode.

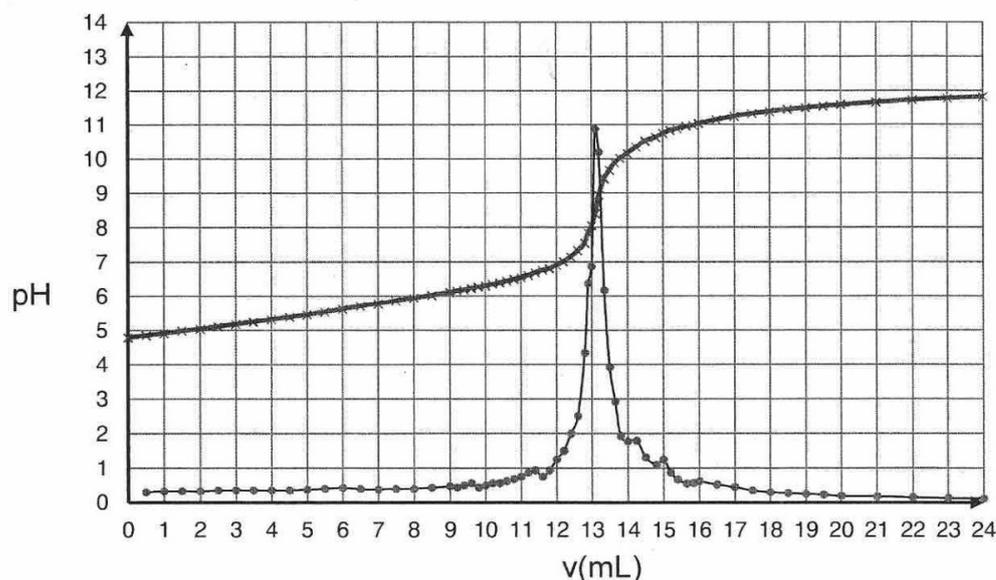
Titration acido-basique (titration 2)

Prélever un volume $V_S = 10,0$ mL de la solution S et la titrer par une solution de soude de concentration $C_{\text{soude}} = 0,050$ mol.L⁻¹. Le titrage est suivi par pH-métrie.

- **Résultats expérimentaux**

Titration par oxydo-réduction (titration 1) : Le volume versé à l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 8,6$ mL.

Titration acido-basique (titration 2) : La courbe de titrage $pH = f(v)$ obtenue expérimentalement est reportée sur la figure ci-après ainsi que la courbe représentant la dérivée $d(pH)/dv$.



Document 2 : Notice de médicament (source : site internet médicaments.gouv.fr)

Dénomination du médicament

VITASCORBOL 1 g, comprimé effervescent ACIDE ASCORBIQUE (VIT C) NON ASSOCIEE

Posologie

RESERVE A L'ADULTE (à partir de 15 ans).

Un comprimé par jour. Le comprimé doit être dissout dans un demi-verre d'eau.

Liste complète des substances actives et des excipients pour un comprimé effervescent.

Acide ascorbique..... 1,000 g

Les autres composants sont :

Bicarbonate de sodium, acide citrique anhydre, saccharose, saccharine sodique, polyoxyéthylène glycol 6000, benzoate de sodium, arôme orange, jaune orangé S (E 110).*

**Composition de l'arôme orange : huiles essentielles (citral – limonène – linalol – décanal) – jus concentré d'orange – maltodextrine.*