

TD Préparation DS1 – CORRECTION
CRISTALLOGRAPHIE – SOLUTIONS AQUEUSES

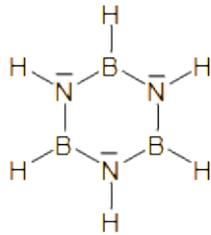
Correction Problème n°1 : Le nitrure de bore (Mines-Ponts MP 2025)

Q1.

Nombre d'électrons de valence : **B : 3 ; N : 5 ; H : 1.**

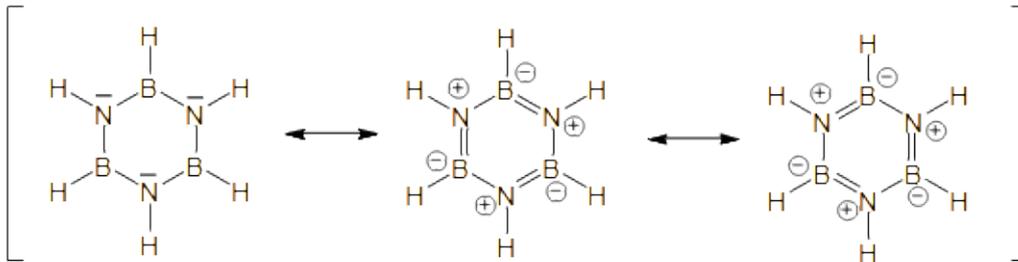
Q2.

Structure de Lewis :



Q3.

L'existence de formes mésomères impose la planéité de la molécule :

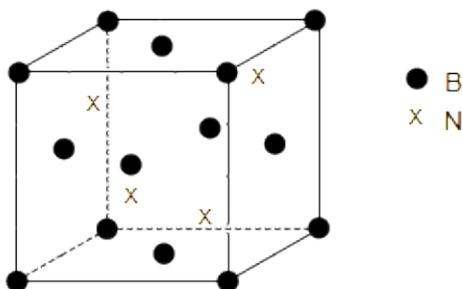


La géométrie est **trigonale plane** autour des atomes de bore et d'azote.

Q4.

L'azote est à droite du bore dans la classification et sur la même ligne, **l'azote est donc plus électronégatif que le bore.**

Q5.



La liaison B–N est **covalente**.

Q6.

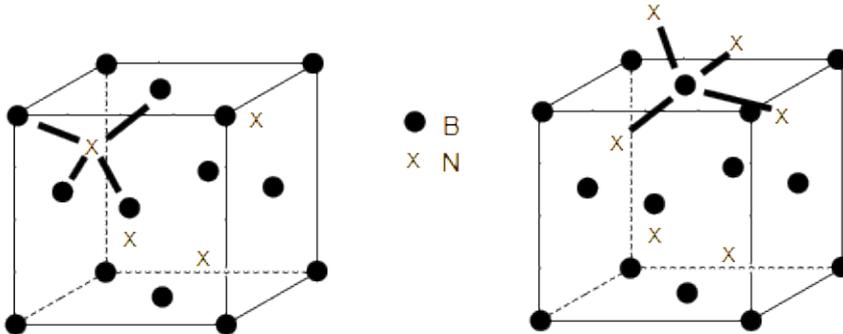
population en B : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$

population en N : $4 \times 1 = 4$

La coordinnence correspond au nombre de plus proches voisins.

coordinnence N (central) / B : 4

coordinnence B (central) / N : 4



Q7.

B et N sont en contact sur la demi-diagonale d'un cube d'arête $a/2$.

$$r(B) + r(N) = a\sqrt{3}/4$$

$$a = 4/\sqrt{3} \times (r(B) + r(N))$$

$$a = 4/(7/4) \times (85 + 65) = 16/7 \times 150 = 2400/7 \approx 343$$

$$a \approx 343 \text{ pm}$$

Q8.

$$\rho = (4 \times M(B) + 4 \times M(N)) / (N_A \times a^3)$$

$$\rho = (4 \times 11 + 4 \times 14) \cdot 10^{-3} / (6 \cdot 10^{23} \times (7/2 \cdot 10^2 \cdot 10^{-12})^3)$$

$$343 \approx 350 = 7/2 \cdot 10^2$$

$$\rho = 8 / (6 \times 343) \times 10^6$$

$$\rho \approx 8/2000 \times 10^6$$

$$6 \times 343 = 2058 \approx 2000$$

$$\rho \approx 4 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

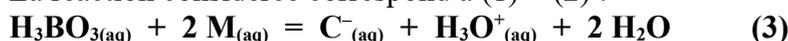
le calcul exact donne $4,01 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

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

Q1.



La réaction considérée correspond à (1) + (2) :



$$K = K_1 \times K_2$$

$$K = 10^{-4,25}$$

$K > K_1$, en présence de mannitol l'acide borique est plus acide.

Q2.

$$K = (a(\text{C}^-) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)) / (a(\text{H}_3\text{BO}_3) \cdot a(\text{M})^2)$$

$$K = K_{a,\text{app}} / a(\text{M})^2$$

$$\text{p}K = \text{p}K_{a,\text{app}} + 2 \cdot \log([M] / c^\circ)$$

$$\text{p}K_{a,\text{app}} = \text{p}K - 2 \cdot \log([M] / c^\circ)$$

Q3.

équation de la réaction de titrage en l'absence de mannitol :



en présence de mannitol :



à l'équivalence : $n(\text{H}_3\text{BO}_3)_0 / 1 = n(\text{OH}^-)_{\text{eq}} / 1$

$$c_0 \cdot V_0 = c_B \cdot V_{\text{eq}}$$

avec $V_0 = 10 \text{ mL}$; $c_B = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et par lecture graphique au saut de pH $V_{\text{eq}} = 10 \text{ mL}$

Il vient $c_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

en absence de mannitol, à la demi-équivalence $[\text{H}_3\text{BO}_3] = [\text{B}(\text{OH})_4^-]$ et $\text{pH} = \text{p}K_a = 9,25$

C'est la courbe (a) qui correspond à l'absence de mannitol ($x_a = 0$) car on observe qu'à $V = 5,0 \text{ mL}$, le pH vaut 9,25.

en présence de mannitol, à la demi-équivalence $[\text{H}_3\text{BO}_3] = [\text{C}^-]$ (et donc $a(\text{H}_3\text{BO}_3) = a(\text{C}^-)$)

$$K_{a,\text{app}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH}_{1/2} = \text{p}K_{a,\text{app}}$$

$$\text{pH}_{1/2} = \text{p}K - 2 \cdot \log([M]_{1/2} / c^\circ)$$

L'énoncé précise qu'on se place dans des conditions où $[M] \gg [\text{H}_3\text{BO}_3]$. On peut donc faire l'hypothèse de M est en excès et que sa concentration reste quasi constante, ainsi $[M]_{1/2} = [M]$ (concentration apportée en M).

$$\text{pH}_{1/2} = \text{p}K - 2 \cdot \log([M] / c^\circ)$$

$$[M] = x / (M(D) \cdot V) \text{ avec } M(D) = 182,17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } V = 200 \text{ mL}$$

Pour (b), par lecture graphique à $V_{1/2} = 5,0 \text{ mL}$: $\text{pH}_{1/2} = 7,3$

On obtient $[M] = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ soit $x_b = 1,1 \text{ g}$

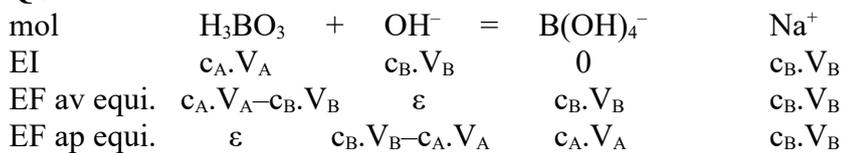
Pour (c), par lecture graphique à $V_{1/2} = 5,0 \text{ mL}$: $\text{pH}_{1/2} = 5,6$
On obtient $[M] = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ soit $x_c = 7,7 \text{ g}$

On peut vérifier que M est bien en excès :

$[\text{H}_3\text{BO}_3] = 10 \times c_0 / 200 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (dilution par 20 de la solution de H_3BO_3)

Dans les deux cas $[M]/2 > [\text{H}_3\text{BO}_3]$, facteur 3 pour (b), facteur 14 pour (c).

Q4.



avant l'équivalence :

$$\sigma = \lambda(\text{B(OH)}_4^-) \times c_B \cdot V_B / (V_A + V_B) + \lambda(\text{Na}^+) \times c_B \cdot V_B / (V_A + V_B)$$

après l'équivalence :

$$\sigma = \lambda(\text{B(OH)}_4^-) \times c_A \cdot V_A / (V_A + V_B) + \lambda(\text{Na}^+) \times c_B \cdot V_B / (V_A + V_B) + \lambda(\text{OH}^-) \times (c_B \cdot V_B - c_A \cdot V_A) / (V_A + V_B)$$

Q5.

avant l'équivalence :

$$(V_A + V_B) \cdot \sigma = (\lambda(\text{B(OH)}_4^-) + \lambda(\text{Na}^+)) \times c_B \cdot V_B$$

après l'équivalence :

$$(V_A + V_B) \cdot \sigma = \lambda(\text{B(OH)}_4^-) \times c_A \cdot V_A + \lambda(\text{Na}^+) \times c_B \cdot V_B + \lambda(\text{OH}^-) \times (c_B \cdot V_B - c_A \cdot V_A)$$

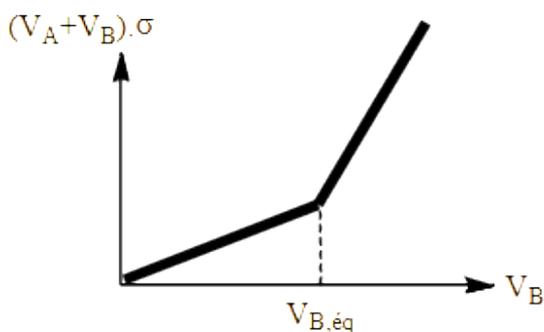
$$(V_A + V_B) \cdot \sigma = (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{OH}^-)) \times c_B \cdot V_B + (\lambda(\text{B(OH)}_4^-) - \lambda(\text{OH}^-)) \times c_A \cdot V_A$$

Cela donne deux droites.

La droite après l'équivalence a une pente plus importante que celle avant l'équivalence :

$$\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{OH}^-) > \lambda(\text{B(OH)}_4^-) + \lambda(\text{Na}^+)$$

On obtient :



Il est donc possible de **repérer l'équivalence à la rupture de pente.**

À l'équivalence : $n(\text{H}_3\text{BO}_3)_{0/1} = n(\text{OH}^-)_{\text{eq}/1}$

$$c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_{B,\text{eq}}$$

On détermine ainsi c_A .

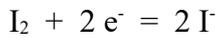
La solution initiale d'acide borique a été diluée 4 fois (10 mL prélevés pour une solution de 40 mL).

$$c'_0 = 4 \times c_A$$

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

Exploitation du titrage 1

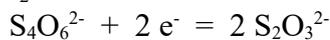
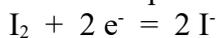
Le diiode I_2 introduit en excès oxyde entièrement la vitamine C.



$$\log K_1 = 2/0,06 \times (E^\circ(I_2/I^-) - E^\circ(Asc/H_2Asc)) = 2/0,06 \times (0,54 - 0,13) = 13,7$$

$K_1 = 10^{+13,7}$, la réaction est bien totale

Le diiode qui n'a pas réagi est dosé par le thiosulfate.



$$\log K_2 = 2/0,06 \times (E^\circ(I_2/I^-) - E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})) = 2/0,06 \times (0,54 - 0,08) = 15,3$$

$K_2 = 10^{+15,3}$, la réaction est bien totale

On réalise un retour en retour :

$$n(I_2)_{\text{initial}} = n(I_2)_{\text{consommé}} + n(I_2)_{\text{restant}}$$

$$n(I_2)_{\text{initial}} = C_{\text{diiode}} \cdot V_1 = 0,050 \times 20 \cdot 10^{-3}$$

$$n(I_2)_{\text{initial}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

par (1) : $n(I_2)_{\text{consommé}}/1 = n(H_2Asc)/1$

$$n(I_2)_{\text{consommé}} = n(H_2Asc)$$

à l'équivalence de (2) : $n(I_2)_{\text{restant}}/1 = n(S_2O_3^{2-})/2$

$$n(I_2)_{\text{restant}} = C_{\text{thio}} \cdot V_{\text{eq}}/2 = 0,10 \times 8,6 \cdot 10^{-3} / 2$$

$$n(I_2)_{\text{restant}} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Il vient :

$$n(H_2Asc) = 1,0 \cdot 10^{-3} - 4,3 \cdot 10^{-4}$$

$$n(H_2Asc) = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Seuls 10 mL des 100 mL de la solution S sont dosés.

$$\text{Donc } n(H_2Asc)_S = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(H_2Asc)_S = n(H_2Asc) \times M(H_2Asc) = 5,7 \cdot 10^{-3} \times 176$$

$$m(H_2Asc)_S = 1,00 \text{ g}$$

Exploitation du titrage 2

réaction de titrage : $\text{H}_2\text{Asc} + \text{OH}^- = \text{HAsc}^- + \text{H}_2\text{O}$ K
 $\log K = \text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) - \text{p}K_a(\text{H}_2\text{Asc}/\text{HAsc}^-) = 14 - 4,2 = 9,8$
 $K = 10^{+9,8}$, la réaction est bien totale

à l'équivalence : $n(\text{H}_2\text{Asc})/1 = n(\text{OH}^-)/1$

$$n(\text{H}_2\text{Asc}) = [\text{OH}^-] \cdot V_{\text{eq}}$$

Avec la méthode de la dérivée, on évalue V_{eq} comme le volume au maximum de la dérivée :

$$V_{\text{eq}} = \mathbf{13,1 \text{ mL}}$$

$$n(\text{H}_2\text{Asc}) = 0,050 \times 13,1 \cdot 10^{-3}$$

$$n(\text{H}_2\text{Asc}) = 6,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Seuls 10 mL des 100 mL de la solution S sont dosés.

$$\text{Donc } n(\text{H}_2\text{Asc})_S = 6,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{H}_2\text{Asc})_S = n(\text{H}_2\text{Asc}) \times M(\text{H}_2\text{Asc}) = 6,55 \cdot 10^{-3} \times 176$$

$$m(\text{H}_2\text{Asc})_S = \mathbf{1,15 \text{ g}}$$

La première méthode donne un résultat cohérent avec la notice.

Le titrage direct acido-basique surestime de manière non négligeable la masse de vitamine C.

On remarque en effet la présence d'acide citrique dans la liste des excipients.

Cet acide est dosé en même temps que la vitamine C ce qui explique la surestimation du volume équivalent.

La deuxième méthode reposant sur le titrage acido-basique n'est donc pas performante.

On utilisera donc le titrage redox en retour.