

Session 2

EPREUVE

Chimie inorganique

Durée : 2 h 00

Aucun document autorisé – calculatrice autorisée

Données :

$$pK_{a1}(H_3O^+/H_2O) = 0 ; pK_{a2}(H_2O/HO^-) = 14 ; pK_{a3}(B(OH)_3 / B(OH)_4^-) = 9,2$$

Masses atomique en g/mol : H : 1 ; B : 11 ; O : 16

Données électrochimiques : (à 298K et pH=0)

Couple	H^+/H_2	$B(OH)_3/BH_4^-$	$B(OH)_4^-/BH_4^-$
$E^\circ (V/ENH)$	0	-0,48	-1,24 (à pH=14)

A - L'acide Borique

L'acide borique de formule $B(OH)_3$ est un antiseptique léger, peu irritant, utilisé en solution aqueuse diluée dans les solutions de lavage ophtalmique, mais aussi comme insecticide et absorbeur de neutrons dans les centrales nucléaires. L'acide borique sera considéré par la suite comme un monoacide faible compte tenu de la valeur de sa première constante d'acidité. Cette faible constante d'acidité rend d'ailleurs son dosage direct par l'hydroxyde de sodium délicat en pH-métrie ou avec un indicateur coloré.

- 1 – Déterminer le pH d'une solution aqueuse d'acide borique de concentration 10^{-2} mol/L.
- 2 – Ecrire la réaction de neutralisation de l'acide borique par l'hydroxyde de sodium, et calculer sa constante d'équilibre.
- 3 – A un volume V d'acide borique de concentration 10^{-2} mol/L on ajoute un volume $V/2$ de solution d'hydroxyde de sodium de même concentration. Que vaut le pH de la solution obtenue et quelle est la propriété de cette solution.
- 4 – On titre 100 mL d'une solution aqueuse d'acide borique avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration 10^{-2} mol/L. Le volume équivalent est de 11 mL. Calculer la masse d'acide borique présente dans les 100 mL de la solution aqueuse d'acide borique.

B – Le Borohydrure de sodium

Le borohydrure de sodium $NaBH_4$ est un sel soluble dans l'eau (et les alcools) utilisé dans un grand nombre de réactions chimiques en tant qu'agent réducteur.

- 1 – Déterminer les degrés d'oxydation du bore dans l'acide borique, l'ion tétrahydroxoborate, et dans le borohydrure de sodium.
- 2 - Ecrire la demi-réaction relative au couple rédox $B(OH)_3/BH_4^-$.
- 3 – Ecrire la réaction bilan de décomposition du borohydrure dans l'eau en milieu acide, et calculer sa constante d'équilibre. Que peut-on en déduire ?
- 4 – Exprimer les potentiels d'équilibre des couples H^+/H_2 et $B(OH)_3/BH_4^-$ en fonction du pH, en faisant l'hypothèse que toutes les espèces chimiques, hormis H^+ et OH^- , ont une activité égale à 1. Montrer que le borohydrure de sodium est instable dans l'eau quel que soit le pH.
- 5 – Pour des valeurs de pH $> 9,2$, peut-on toujours considérer $B(OH)_3$ comme forme oxydée ? Pourquoi ? Ecrire la réaction de décomposition du borohydrure dans l'eau pour des pH $> 9,2$