

Titration de l'ion borohydrure : proposition de corrigé

Les indices (aq) seront omis dans les équations de réaction, par souci de lisibilité.

1 Questions préliminaires

1. Pour l'atome de bore, $Z = 5$, donc en utilisant la règle de remplissage de Klechkowski, on obtient la configuration électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^1$.
2. Le diagramme potentiel - pH rempli est présenté figure 1 (l'espèce $I_2(aq)$ correspond à $I_3^-(aq)$ dans l'énoncé).

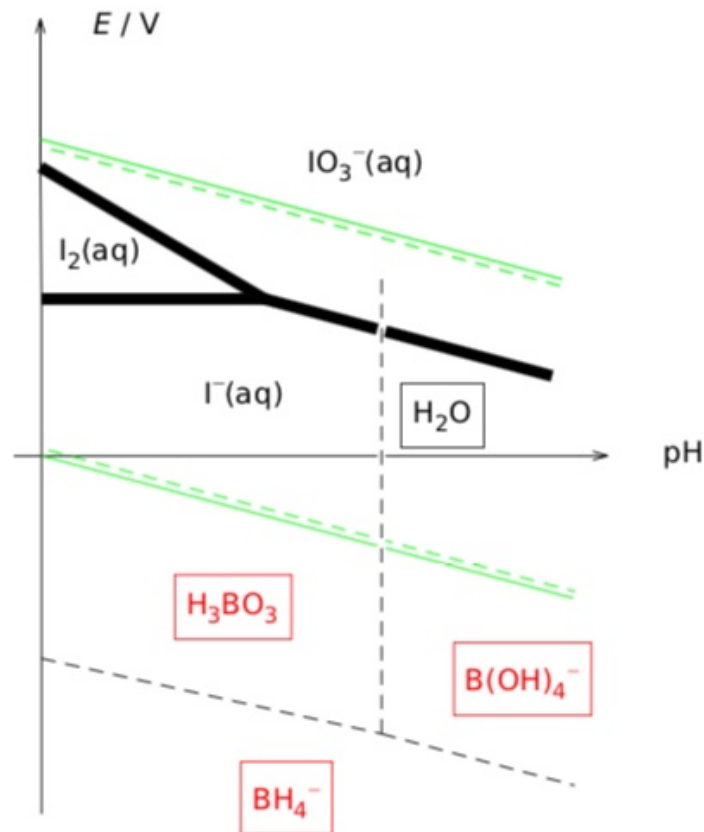
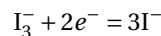


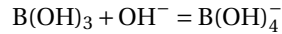
FIGURE 1: Diagramme potentiel - pH

Pour le remplir, on peut remarquer en écrivant la demi-équation pour le couple $I_3^-(aq) / I^-(aq)$ que le potentiel ne dépendra pas du pH ce qui justifie une droite horizontale :



Le nombre d'oxydation de l'iode dans I^- est égal à -1 tandis que dans I_3^- il est égal à -1/3. Donc I^- est en-dessous sur le diagramme. On place IO_3^- dans le dernier domaine.

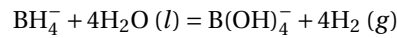
Pour le diagramme du bore, on reconnaît un couple acido-basique $B(OH)_3 / B(OH)_4^-$:



On peut donc placer les deux espèces (ici il n'y a pas de variation du potentiel avec le pH, d'où une droite verticale). On place enfin la dernière espèce, l'ion borohydrure, dans le domaine restant.

3. Voir figure 1.

4. On regarde sur le diagramme. Les domaines de prédominance de BH_4^- et de H_2O sont disjoints à $pH = 1$, $pH = 7$ et $pH = 13$. Par conséquent, BH_4^- n'est pas stable dans l'eau à ces pH, d'un point de vue purement thermodynamique. On prévoit donc une réaction entre les deux espèces :



2 Étude cinétique de l'hydrolyse de l'ion borohydrure

5. À pH fixé, le temps de demi-réaction ne dépendant pas de la concentration initiale en ions BH_4^- , on en déduit que l'ordre de la réaction par rapport à ceux est de 1.

6. On va pouvoir écrire que la vitesse de réaction v vérifie :

$$v = k_{obs}[BH_4^-] = -\frac{d[BH_4^-]}{dt}$$

En notant c_0 la concentration initiale en ions borohydrures, l'expression de la concentration d'iceux en fonction du temps vérifie :

$$[BH_4^-](t) = c_0 e^{-k_{obs}t}$$

7. L'unité de k_{obs} est alors s^{-1} .

8. Pour un pH inférieur à 12, la courbe de l'énoncé est de pente -1. On en déduit donc que :

$$k_{obs} = k_0[H^+]$$

avec k_1 une constante ne dépendant *a priori* que de la température.

9. Le temps de demi-réaction τ est le temps au bout duquel la concentration en ions hydroborures est égale à $c_0/2$. En remplaçant cela dans l'expression établie question 6, il vient :

$$\tau = \frac{\ln(2)}{k_{obs}}$$

10. On effectue des lectures graphiques pour obtenir les ordres de grandeur demandés. Pour une solution neutre, soit $pH \approx 7$, on a $k_{obs} \approx 0,1 s^{-1}$. Numériquement :

$$\tau \approx 7 s$$

Pour une solution très basique, $pH \approx 14$, on lit $\lg(k_{obs}/s^{-1}) \approx -7,5$. Numériquement :

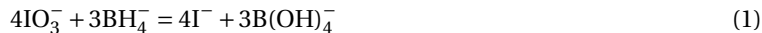
$$\tau \approx 2,2 \times 10^7 s$$

soit plus de huit mois.

11. On étudiera une solution **aqueuse** contenant des ions borohydrures. Or, on vient de voir que pour des solutions neutres (ou acides), le temps de demi-réaction de l'hydrolyse est court. On aurait donc réaction entre les ions borohydrures et l'eau, ce qui fausserait le titrage et les mesures. Au contraire, en se plaçant en solution basique, le temps de demi-réaction étant très important à l'échelle de la manipulation, on pourra considérer que les ions borohydrures ne réagissent pas avec l'eau. On contourne le problème thermodynamique grâce à la cinétique.

3 Détermination de la pureté de l'échantillon par iodométrie

11. On est en milieu basique, on ne considère pas la réaction entre les ions BH_4^- et l'eau. Les domaines de prédominance de IO_3^- et de BH_4^- étant disjoints (voir diagramme potentiel - pH, figure 1), quand on met les deux espèces en contact, la réaction sera *a priori* totale. On écrit les demi-réactions pour les deux couples Red/Ox concernés, et on obtient la réaction suivante (*on omet les indices (aq)*) :

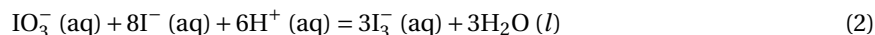


12. D'après l'énoncé, les ions iodate sont introduits en excès (on peut le retrouver rapidement par un calcul de quantité de matière), et donc ce sont les ions borohydrures qui sont limitants (ce qui est normal puisque c'est cette quantité que l'on cherche à déterminer, il faut donc qu'ils réagissent tous!). On note, par la suite, b la quantité d'ions borohydrures apportée. La réaction (1) étant totale, l'avancement maximale correspond à l'épuisement des ions borohydrures et est donc égal à $\frac{b}{3}$. La quantité d'ions iodures I^- récupérée est donc égale à $\frac{4b}{3}$.
13. Quand on acidifie le milieu, on a d'une part une réaction acido-basique avec formation d'acide borique :



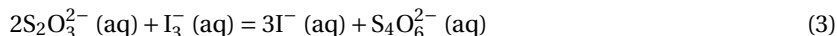
(réaction qui ne nous intéresse pas).

Mais d'autre part, on a un reste d'ions iodate IO_3^- (l'excès de la réaction (1)) et les ions iodures I^- qui ont été formés par la réaction (1). En milieu acide, on remarque que les domaines relatifs à ces deux espèces sont disjoints. Par conséquent on a une réaction (réaction dite de rétrodismutation). On écrit les deux demi-équations pour les couples $[\text{IO}_3^- (\text{aq}) / \text{I}_3^- (\text{aq})]$ et $[\text{I}_3^- (\text{aq}) / \text{I}^- (\text{aq})]$. On combine ces deux demi-équations, et on obtient :



On récupère donc des ions triiodure $\text{I}_3^- (\text{aq})$.

14. On titre par des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et il est indiqué dans le petit encadré que l'autre couple mis en jeu est le couple $[\text{I}_3^- (\text{aq}) / \text{I}^- (\text{aq})]$. Les ions thiosulfate vont ainsi réagir avec les ions triiodure. On écrit les deux demi-équations électroniques pour ces couples, et on obtient comme réaction de titrage :



C'est la réaction de titrage classique pour les titrages par iodométrie. On fait réagir un oxydant avec un réducteur et la différence des potentiels étant supérieure à 0,3 V, la réaction est favorable et totale. C'est donc une bonne réaction de titrage.

15. Il faut ici comprendre le protocole expérimental dans sa globalité. **La réaction (1) fait réagir une partie des ions iodate. On va ensuite doser l'excès d'ions iodate pour remonter à b , quantité d'ions borohydrures.**

La quantité d'ions iodate qui n'a pas réagi après la réaction (1) est égale à $a - \frac{4}{3}b$.

Dans l'équation (2), comme on a ajouté un grand excès de KI solide, on en déduit que ce sont les ions iodate IO_3^- qui sont limitants. Donc l'avancement final est égal à $\frac{1}{10} \left(a - \frac{4}{3}b \right)$ (on oublie pas qu'on a prélevé 1/10 de la solution, et donc 1/10 des ions iodate réstant). Cela donne donc une quantité n d'ions triiodure formée égale à $n = \frac{3}{10} \left(a - \frac{4}{3}b \right)$.

D'autre part, en notant c_T la concentration de la solution titrante d'ions thiosulfate, on déduit de l'équation (3) que la quantité d'ions iodure titrée est égale à :

$$n = \frac{1}{2} c_T V_e = \frac{3}{10} \left(a - \frac{4}{3}b \right)$$

On peut en déduire la masse de borohydrure de sodium présent dans l'échantillon :

$$m = \frac{5}{2} \left(\frac{3}{10} a - \frac{1}{2} c_T V_e \right) \times M(\text{NaBH}_4) = b \times M(\text{NaBH}_4) = 0,184 \text{ g}$$

La fraction massique α en borohydrure de sodium dans le solide vérifie alors : $\alpha = \frac{0,184}{0,189} = 0,975$.