

Titration de l'ion borohydrure

Dans ce problème, on s'intéresse à l'ion borohydrure BH_4^- . En laboratoire, on trouve à l'état solide du borohydrure de sodium NaBH_4 . C'est un agent réducteur notamment utilisé dans l'industrie pharmaceutique. En chimie organique, il permet la réduction d'une fonction carbonyle en fonction hydroxyde.

On va chercher à déterminer la pureté d'un échantillon de masse $m = 0,189$ g de borohydrure de sodium par iodométrie (principe expliqué en partie 3). On s'intéressera également à certains aspects cinétiques des réactions mises en jeu.

Des données numériques sont fournies tout au long du problème. En fin de problème sont rassemblées quelques masses molaires.

1 Questions préliminaires

On rappelle que l'atome de bore possède $Z = 5$ protons.

1. Déterminer la configuration électronique de l'atome de bore en précisant le nom de la règle employée.

On s'intéresse dans la suite de cette partie aux diagrammes potentiel - pH de l'iode et du bore qui ont été superposés sur la figure 1. Les différentes espèces considérées sont : BH_4^- (aq); B(OH)_3 (aq); B(OH)_4^- ; I^- (aq); I_3^- (aq) et IO_3^- (aq). On rappelle que : $E^\circ(\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23$ V et $E^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{H}_2(\text{g})) = 0$ V.

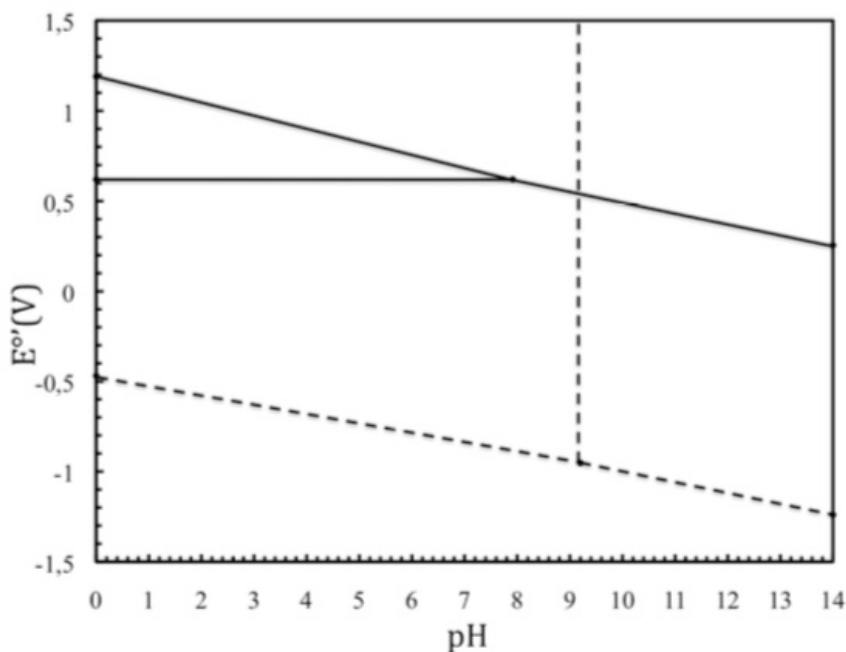


FIGURE 1: Diagramme potentiel - pH

- Remplir le diagramme potentiel - pH en justifiant brièvement.
- Superposer sur ce diagramme celui de l'eau.
- L'ion borohydrure est-il thermodynamiquement stable dans l'eau à $\text{pH} = 7$? $\text{pH} = 1$? $\text{pH} = 13$? Si non, écrire la réaction qui se produit pour un $\text{pH} \approx 13$.

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

La première partie a fourni des informations sur la stabilité **thermodynamique** de l'ion borohydrure dans l'eau. On s'intéresse dans cette partie à l'aspect cinétique de l'hydrolyse de l'ion borohydrure (i.e. sa réaction avec l'eau).

Expérimentalement, on remarque que, à pH fixé, pour la réaction entre BH_4^- et l'eau, le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale en BH_4^- .

5. À pH fixé, quel est l'ordre de la réaction par rapport à BH_4^- ?
6. Exprimer alors la concentration en ions BH_4^- en fonction du temps, d'une constante k_{obs} et de la concentration initiale en BH_4^- .
7. Quelle est l'unité de k_{obs} ?

L'étude de la dépendance de la constante de vitesse k_{obs} en fonction du pH a donné les résultats rassemblés figure 2.

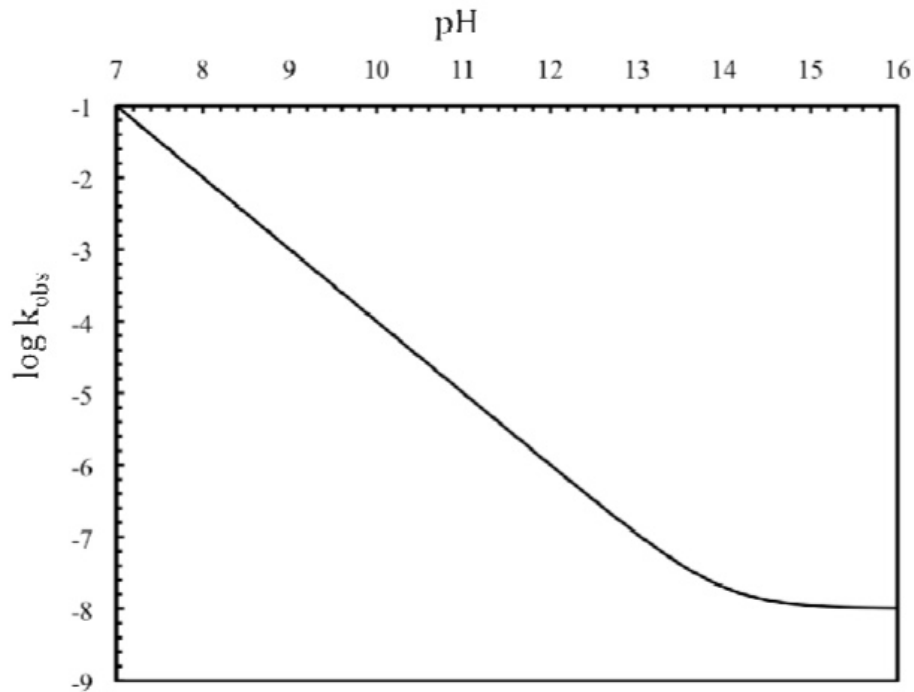


FIGURE 2: Résultats cinétiques

8. Quelle semble être la dépendance de k_{obs} en fonction de la concentration en $[\text{H}^+]$ (aq) pour des solutions au pH inférieur à 12 ?
9. Donner l'expression du temps de demi-réaction en fonction de k_{obs} . En évaluer l'ordre de grandeur pour des solutions neutres et basiques.
10. Dans la dernière partie, on titrera une solution aqueuse contenant des ions borohydrures dont le pH sera initialement fixé à 13. Expliquer pourquoi on se placera en milieu basique.

3 Détermination de la pureté de l'échantillon par iodométrie

Cette partie utilise certaines questions des deux premières parties, et notamment le diagramme potentiel - pH de la partie 1.

Toutes les espèces sont solubles dans l'eau.

Principe de l'iodométrie

L'iodométrie est une méthode chimique de titrage indirect. Elle fait appel aux couples $[I_3^- (aq) / I^- (aq)]$ et $[S_4O_6^{2-} (aq) / S_2O_3^{2-} (aq)]$. Le titrage est colorimétrique (la solution change de couleur à l'équivalence). On rajoute en général quelques gouttes de thiodène pour mieux repérer le changement de couleur.

Le protocole de titrage est le suivant :

- ajouter la masse $m = 0,189$ g de $NaBH_4$ solide dans une solution aqueuse de 80 mL à pH égal à 13 contenant $a = 10$ mmol de KIO_3 ;
- transvaser la solution dans une fiole jaugée de 100 mL que l'on remplit jusqu'au trait de jauge par de la soude à 0,1 mol/L;
- prélever une prise d'essai $E = 10$ mL de la fiole jaugée que l'on étend à 50 mL avec de l'eau distillée dans un bécher;
- verser 1 g d'iodure de potassium KI (s) dans le bécher;
- acidifier la solution jusqu'à pH ≈ 1 ;
- après 10 minutes de repos à l'abri de la lumière, on titre le contenu du bécher par une solution d'ions thio-sulfate $S_2O_3^{2-}$ de concentration égale à 0,100 mol/L. On observe un changement de couleur de la solution pour un volume à l'équivalence $V_e = 21$ mL.

On supposera ici, en accord avec les résultats de la partie 2, que les ions BH_4^- ne réagissent pas avec l'eau.

11. Quelle est la première réaction (1) qui a lieu lorsque l'on met les ions BH_4^- en contact avec les ions IO_3^- ? Justifier brièvement que la réaction est *a priori* totale.
12. Dans la réaction (1), les ions iodate sont introduits en **en excès** (on ne demande pas de la démontrer). Quelle quantité d'ions iodures I^- récupère-t-on?
13. Quelles sont les deux réactions qui ont lieu lorsque l'on acidifie le milieu jusqu'à un pH proche de 1? On ne s'intéressera pas à la réaction acido-basique par la suite. Quelle espèce iodée récupère-t-on?
Pour le titrage, on indique que le potentiel du couple $[S_4O_6^{2-} (aq) / S_2O_3^{2-} (aq)]$ est égal à 0,1 V.
14. Donner l'équation de réaction du titrage. Justifier qu'elle est thermodynamiquement favorable.
15. ¹ Déterminer la fraction massique en borohydrure de sodium dans le solide.

DONNÉES NUMÉRIQUES :

Masse molaires :

- $M(Na) = 23$ g/mol
- $M(B) = 10,8$ g/mol
- $M(H) = 1$ g/mol

1. Cette question est une mini-résolution de problème qui s'appuie sur les résultats établis partie 3.