

Corrigé exercice 25

TITRAGE DE L'ION BOROHYDRURE

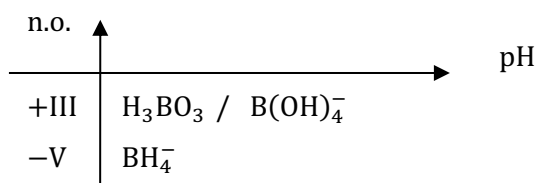
N.B. Toutes les espèces dans cet exercice sont des espèces dissoutes, on omettra l'indice (aq). Toutes les frontières sont donc des frontières de **prédominance**.

Attention à ne pas confondre le diiode solide $I_{2(s)}$ avec le diiode dissous $I_{2(aq)}$; dans cet exercice, on ne parle que du diiode dissous.

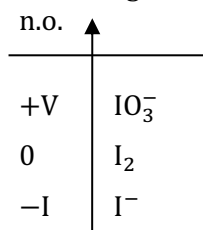
1) Comme BH_4^- est un excellent réducteur, on se doute qu'il ne doit être stable qu'aux très bas potentiels. De plus, le bore est au n.o. +III dans H_3BO_3 et dans $B(OH)_4^-$: ces deux espèces constituent donc un couple acido-basique ($H_3BO_3 + H_2O = B(OH)_4^- + H^+$), il doit donc y avoir une frontière verticale entre eux.

Ces deux informations conduisent à attribuer **les frontières en pointillés au diagramme potentiel-pH du bore**.

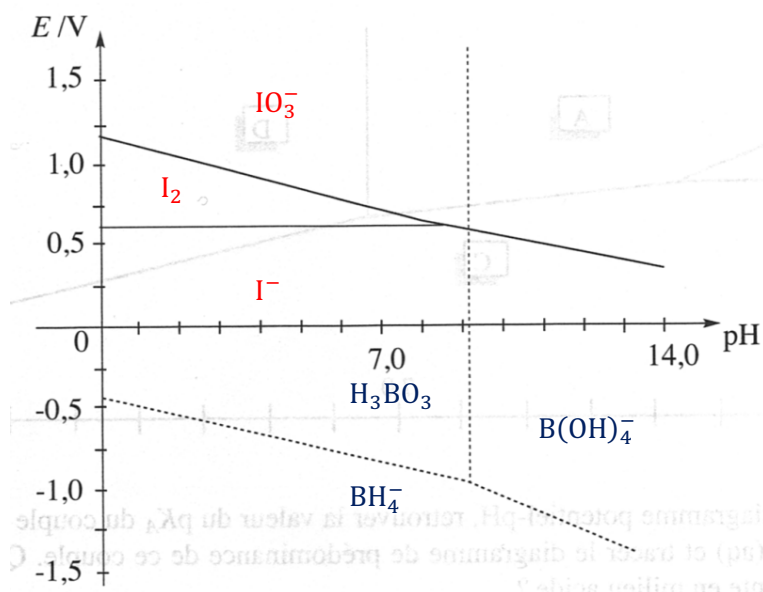
Remarque : comme l'énoncé considère les couples mettant en jeu BH_4^- comme des couples Ox/Red de l'élément bore et non pas H, il faut attribuer le n.o. +I à l'hydrogène dans BH_4^- comme dans H_3BO_3 et $B(OH)_4^-$. Avec cette convention, le bore est ainsi au n.o. -V dans BH_4^- .



Le diagramme en traits pleins est donc le diagramme potentiel-pH de l'élément iode, dont les nombres d'oxydation s'organisent ainsi :

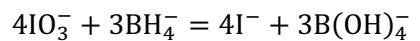
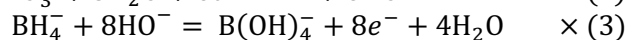
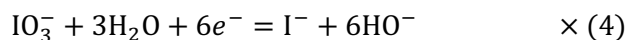


On retrouve bien une frontière horizontale pour I_2/I^- , couple n'échangeant pas H^+ dans la demi-équation électronique. Les valeurs des frontières à pH standard (pH = 0) sont proches des potentiels standard des couples E°_2 et E°_3 donnés dans l'énoncé (les valeurs exactes des frontières dépendent de la concentration de tracé et de la convention de frontière de prédominance).



2) **Réaction 1** : Au début du protocole, on ajoute en milieu basique (pH \approx 13) une quantité n_0 de NaBH_4 contenue dans l'échantillon, donc **une quantité n_0 d'ions BH_4^- , à une quantité $n = 0,0010$ mol de KIO_3 , donc d'ions IO_3^- .**

D'après le diagramme BH_4^- et IO_3^- sont dans des domaines de prédominance disjoints et réagissent donc quasi-totalement à ce pH en donnant les espèces compatibles I^- et B(OH)_4^- .

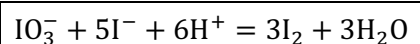
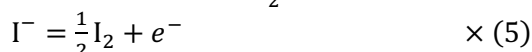
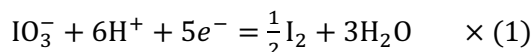


Comme la réaction est quasi-totale et que les ions BH_4^- sont limitants (car il s'agit d'un dosage en retour : on dosera ensuite l'excès de IO_3^-), le bilan de matière de cette réaction conduit à un avancement $\xi_f \approx \frac{n_0}{3}$, **il reste donc une quantité $(n - \frac{4}{3}n_0)$ d'ions IO_3^- après cette étape.**

Le volume de la solution précédente est étendu à 100 mL grâce à une fiole jaugée, puis on prélève 10 mL de solution. Dans ce prélèvement, il y a donc $\frac{1}{10}(n - \frac{4}{3}n_0)$ d'ions IO_3^- .

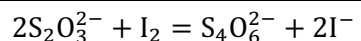
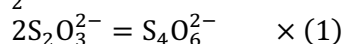
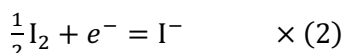
Réaction 2 : On souhaite transformer les ions IO_3^- en diiode, afin de doser ensuite très facilement ce dernier par les ions thiosulfate.

Pour cela, on ajoute un excès d'ions I^- et on passe en milieu nettement acide avec de l'acide chlorhydrique (pH voisin de 1). On voit alors sur le diagramme qu'à ce pH IO_3^- et I^- sont dans des domaines disjoints. Ils vont donc réagir quasi-totalement l'un avec l'autre pour fournir du diiode selon une réaction de **médiamutation** :



Cette réaction étant quasi-totale et IO_3^- étant limitant, elle produit une quantité de diiode égale au triple de la quantité apportée d'ions iodate : la solution à titrer contient $\frac{3}{10}(n - \frac{4}{3}n_0) = \frac{3}{10}n - \frac{2}{5}n_0$ de **diiode**.

Réaction 3 : Il s'agit de la réaction support de titrage, entre le diiode et les ions thiosulfate.



3) On donne : $V_e = 21,0$ mL pour le titrage précédent, la concentration du titrant thiosulfate étant de $C = 0,100$ mol·L⁻¹. On en déduit la quantité de diiode dosée :

$$\frac{CV_e}{2} = n_{\text{I}_2} = \frac{3}{10}n - \frac{2}{5}n_0$$

On peut maintenant en déduire n_0 :

$$n_0 = \frac{5}{2} \left(\frac{3}{10}n - \frac{CV_e}{2} \right)$$

En multipliant par la masse molaire de NaBH_4 , on en déduit la masse de NaBH_4 que contenait réellement les 0,189 g d'échantillon introduit au départ :

$$m_0 = \frac{5}{2}M \left(\frac{3}{10}n - \frac{CV_e}{2} \right) = 0,184 \text{ g}$$

L'échantillon contenait, en masse, $\frac{0,184}{0,189} \approx 97\%$ de NaBH_4 .