

Le tétrahydroborate de sodium NaBH₄

1. - Présentation du bore et du tétrahydroborate de sodium NaBH₄

Le bore, élément de la 2^e période et de la 13^e colonne de la classification périodique, est, sous forme de corps simple, un métalloïde noir, brillant et dur. Il se combine avec de nombreux éléments pour former, par exemple, des borures avec des métaux moins électronégatifs que lui, des borates ou des perborates avec l'oxygène et du borane ou des hydroborates avec l'hydrogène. Le tétrahydroborate de sodium NaBH₄, aussi appelé borohydrure de sodium, est un solide blanc, utilisé notamment dans l'industrie pharmaceutique en tant qu'agent réducteur source d'ions hydrure H⁻ mais également dans les systèmes expérimentaux de pile à combustible comme source de dihydrogène, carburant de moteurs thermiques.

Q23. Écrire la configuration électronique de l'atome de bore dans son état fondamental. Préciser la(les) valeur(s) des nombres quantiques principal n et secondaire ℓ de ses orbitales atomiques de valence.

Q24. Représenter un schéma de Lewis de l'anion tétrahydroborate BH₄⁻, puis préciser la géométrie autour de l'atome central de bore. Justifier sa dénomination d'"hydrure".

2. - Synthèses et structure de NaBH₄ solide

De nombreuses voies de synthèse du tétrahydroborate de sodium NaBH₄ ont été explorées. Actuellement, c'est la transformation à haute température se produisant entre le triméthoxyborane B(OCH₃)₃ solide et l'hydrure de sodium NaH solide qui permet de produire du tétrahydroborate de sodium NaBH₄ à l'échelle industrielle. Le méthanolate de sodium CH₃ONa solide, également formé lors de cette transformation, peut être subséquentement traité avec du diborane B₂H₆ gazeux, pour mener à une transformation exothermique modélisée par la réaction (1) :



La transformation (1) est une alternative industrielle intéressante à la formation du NaBH₄. De nouvelles voies de synthèse sont aujourd'hui étudiées. Elles ont pour principal objectif de recycler le métaborate de sodium NaBO₂, produit d'hydrolyse du NaBH₄. Cependant, aucune n'a encore montré une efficacité et une viabilité industrielle suffisantes.

Q25. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique du triméthoxyborane B(OCH₃)₃ solide avec l'hydrure de sodium NaH solide. Quels sont les inconvénients de cette transformation, d'un point de vue industriel ? Comparer avec la transformation modélisée par la réaction (1).

Q26. Déterminer la valeur de la variance d'un système physico-chimique qui, après la transformation modélisée par la réaction (1), a atteint un état d'équilibre. Conclure.

Q27. Prévoir le signe de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction (1). Donner, en les justifiant soigneusement, deux moyens d'optimiser le rendement de cette réaction.

Le tétrahydroborate de sodium NaBH₄ solide cristallise, selon une structure de type NaCl, les anions constituant un réseau de type cubique faces centrées et les cations occupant l'ensemble des sites interstitiels octaédriques de ce réseau. Le paramètre de maille a vaut 0,610 nm. Des valeurs de rayons covalents et ioniques sont fournies dans les données.

Q28. Représenter, dans une maille conventionnelle cubique, les positions des centres des anions tétrahydroborate BH₄⁻. Établir la relation de "non-contact" entre ces anions. En déduire une condition sur la valeur du rayon de l'anion tétrahydroborate BH₄⁻.

Q29. Indiquer la position des centres des sites interstitiels octaédriques occupés par les cations sodium Na⁺. Établir la relation de "contact" entre les cations sodium Na⁺ et les anions tétrahydroborate BH₄⁻. En déduire une valeur du rayon de l'anion tétrahydroborate BH₄⁻. Conclure.

Q30. Comparer cette valeur à celles pouvant être calculées à partir des données fournies. Conclure quant à la nature de la liaison B-H dans l'anion tétrahydroborate BH₄⁻.

3. - Capacité de stockage du dihydrogène par NaBH₄ ; influence de l'hydrolyse

Le tétrahydruroborate de sodium peut être impliqué dans des transformations formant du dihydrogène. Il peut être ainsi vu comme un système de stockage de ce gaz, présentant notamment un avantage sur le plan de la sécurité.

De manière générale, afin de pouvoir quantifier la capacité de stockage de dihydrogène d'un système donné, on définit la " capacité de stockage massique en dihydrogène ". Cette capacité est le rapport entre la masse de dihydrogène libérable par le système de stockage étudié et la masse de ce système. Par exemple, une solution (**S**) dite " stabilisée " (cf. partie suivante), préparée en dissolvant 36 g de NaBH₄ solide (limite de solubilité à 25 °C) dans 100 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, possède une capacité de stockage massique en dihydrogène de quelques pourcents.

D'un autre côté, un système de stockage constitué de NaBH₄ solide et de la quantité d'eau liquide nécessaire à sa transformation totale et exclusive en borate de sodium NaBO₂ anhydre solide aurait une bien meilleure capacité de stockage massique en dihydrogène, d'une dizaine de pourcents. Malheureusement, cette dernière transformation n'aboutit jamais à la formation du borate de sodium NaBO₂ anhydre, mais à la formation de borate de sodium hydraté, de formule NaBO₂·xH₂O. Une partie de l'eau se trouve donc en partie " piégée " par le borate de sodium. La capacité de stockage massique en dihydrogène dépend alors directement du degré d'hydratation du borate de sodium solide formé, c'est-à-dire de la valeur de x. Par exemple, elle chute à 5,5 % si l'on forme NaBO₂·4H₂O solide.

Q31. Justifier, en exploitant le diagramme *E*-pH fourni en **annexe**, que l'anion BH₄⁻ est thermodynamiquement instable dans l'eau, et ce quel que soit le pH de la solution aqueuse.

Q32. La réaction de décomposition de l'anion BH₄⁻ par l'eau est une hydrolyse. Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de l'anion BH₄⁻ dans une solution aqueuse de pH fixé à 14 et évaluer, à 298 K, sa constante d'équilibre. En déduire la valeur de la capacité de stockage massique en dihydrogène de la solution aqueuse stabilisée (**S**) en supposant que la densité de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH est égale à 1.

[...]

6. - Pouvoir énergétique du dihydrogène

Le dihydrogène est considéré comme le plus prometteur des modes de stockage, sous forme chimique, de l'énergie électrique. Il n'est ni polluant, ni toxique. Mise à part son obtention à partir de tétrahydruroborate de sodium, il peut être formé par électrolyse de l'eau ou selon la réaction dite de reformage à partir du gaz naturel. Le dihydrogène est utilisé dans les piles à combustible ou comme carburant dans des moteurs thermiques. Sa combustion ne génère que de l'eau. Son énergie massique de combustion dans l'air est supérieure à $100 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Par comparaison, 1,0 kg de dihydrogène est équivalent à 2,8 kg d'essence. Cependant, le principal verrou technologique au développement du dihydrogène comme source énergétique est son stockage, de manière sûre et sur du long terme, ce gaz étant hautement inflammable. C'est pourquoi l'utilisation de tétrahydruroborate comme système de stockage du dihydrogène étudiée plus haut peut s'avérer intéressante.

Q43. Rappeler le principe d'une électrolyse. Schématiser le dispositif expérimental légendé d'une cellule d'électrolyse et indiquer le sens de circulation des porteurs de charge lors de son fonctionnement.

Q44. Proposer, en argumentant votre réponse, parmi les solutions données ci-après, celle(s) permettant de réaliser l'électrolyse de l'eau sur électrode de platine :

- solution aqueuse d'acide sulfurique, H₂SO₄ diacide dont les deux acidités seront supposées fortes dans l'eau ;
- eau désionisée ;
- solution aqueuse d'acide chlorhydrique, HCl acide fort dans l'eau.

On suppose que les activités des différentes espèces électrochimiques actives sont égales à 1.

Q45. Écrire les équations des réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes, en fonction de(s) la solution(s) retenue(s) à la question précédente et en ne prenant en compte que les espèces majoritaires.

Données à 298 K

Constantes : Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 Constante des gaz parfaits : $R \approx 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $(RT/F) \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$ avec $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Rayons covalents et ioniques en nm :

Espèce	H	B	Na
Rayon covalent (nm)	0,040	0,080	
Rayon ionique (nm)	0,160 (hydrure H^-)	0,030	0,1

Électronégativité (Pauling) : $\chi(\text{B}) = 2,04$; $\chi(\text{H}) = 2,20$

Masse molaire en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{B}) = 11$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Na}) = 23$

Potentiers standard d'oxydoréduction E° en volt :

couple	$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{Na}^+_{(\text{aq})}/\text{Na}_{(\text{s})}$	$\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
$E^\circ(\text{V})$	0,000 0	-2,70	+1,36

couple	$\text{BO}_2^-_{(\text{aq})}/\text{BH}_4^-_{(\text{aq})}$	$\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}/\text{SO}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}/\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$
$E^\circ(\text{V})$	-0,41	+0,17	+1,23	+1,96

Surtension anodique η_a sur Pt en volt :

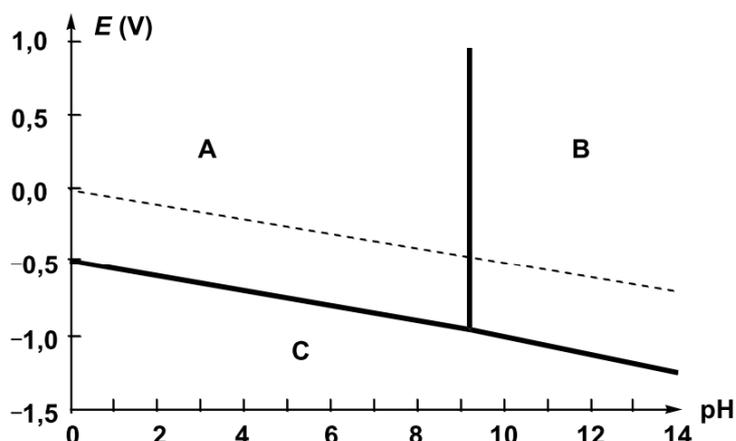
Couple	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}/\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$
$\eta_a(\text{V})$	+0,3	+0,1	+0,1

Surtension cathodique η_c sur Pt en volt :

Couple	$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{Na}^+_{(\text{aq})}/\text{Na}_{(\text{s})}$	$\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}/\text{SO}_{2(\text{g})}$
$\eta_c(\text{V})$	-0,1	-0,4	-1,4

Diagramme E -pH simplifié du bore :

Seules les espèces $\text{BH}_4^-_{(\text{aq})}$, $\text{H}_3\text{BO}_3_{(\text{aq})}$ et $\text{BO}_2^-_{(\text{aq})}$ ont été prises en compte.



La concentration totale des espèces dissoutes est égale à $c^\circ = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La droite tracée en traits pointillés délimite une partie du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

Constante d'acidité : $pK_a(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{BO}_2^-) = 9,2$