

Année scolaire
2018/2019

Classes de PCSI 5, 6 et 7
option PSI

Devoir surveillé de chimie n°6

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

Rappel : Une présentation soignée est exigée ; **les réponses doivent être justifiées** (avec **concision**) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Des données sont rassemblées sur la dernière page de cet énoncé.

Autour du vanadium

Le vanadium (symbole chimique V) est l'élément situé à la **quatrième** ligne et **cinquième colonne** de la classification périodique des éléments (classification comportant dix-huit colonnes numérotées de 1 à 18). Il est essentiellement utilisé comme additif dans les aciers mais est également potentiellement intéressant pour des applications en catalyse, céramiques avancées et batteries.

A) Structure électronique - cristallographie

1) Déterminer la configuration électronique d'un atome de vanadium dans son état fondamental et en déduire le numéro atomique de cet élément. Quelle est la configuration attendue pour l'élément situé juste en-dessous du vanadium dans la classification périodique (le niobium) ?

2) Combien un atome de vanadium possède-t-il d'électrons de valence ? d'électrons célibataires ?

Le vanadium cristallise dans un système cubique centré, de paramètre de maille $a = 303$ pm.

3) Calculer le rayon d'un atome de vanadium, assimilé à une sphère dure.

4) Calculer la compacité de la structure. S'agit-il d'une structure compacte ?

Le nitrure de vanadium est un cristal ionique, constitué d'un empilement d'ions monoatomiques du vanadium et d'ions monoatomiques de l'azote. L'azote y est à son nombre d'oxydation minimal.

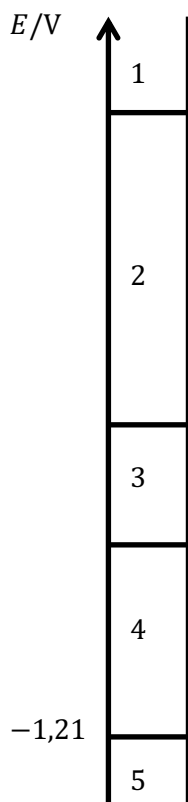
Dans ce cristal, les ions de l'azote occupent toutes les positions d'un réseau cubique à faces centrées. Les ions du vanadium sont situés au milieu de chaque arête et au centre du cube.

5) Représenter la maille du nitrure de vanadium. Quelle est la coordinence cation/anion ?

6) À l'aide des renseignements, déterminer la formule brute du nitrure de vanadium et la charge de ses ions constitutifs.

B) Diagramme de stabilité en solution aqueuse à pH=0

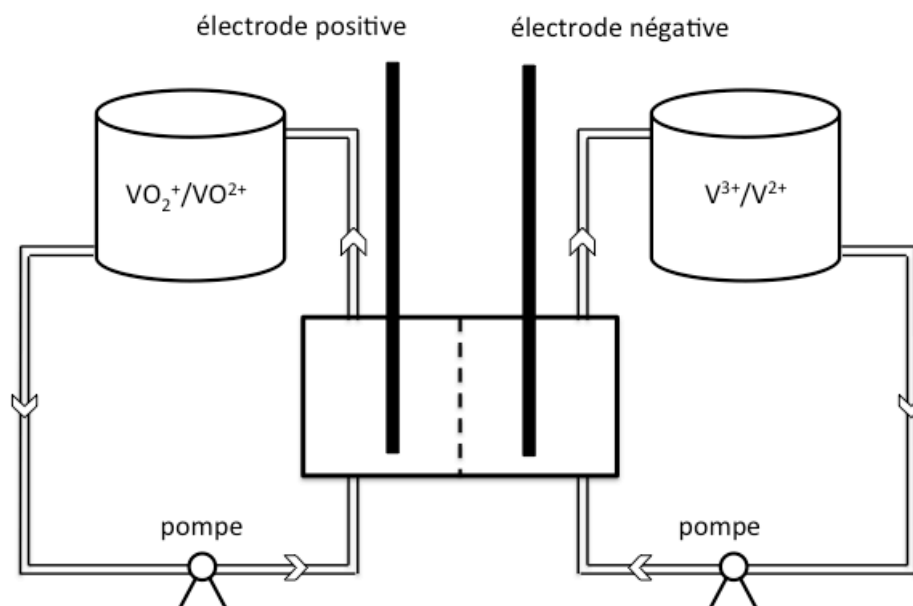
La figure suivante donne le diagramme de stabilité du vanadium en solution aqueuse à $\text{pH} = 0$ à 298 K. Les espèces présentes dans ce diagramme sont $\text{V}_{(s)}$, V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} et VO_2^+ .



- 7) Affecter les espèces dans les domaines correspondants numérotés de 1 à 5, compléter les valeurs de potentiel pour les frontières manquantes, préciser si chaque frontière est une frontière d'existence ou de prédominance.
- 8) Définir et retrouver la concentration de tracé qui a été utilisée pour établir ce diagramme.
- Dans $V_0 = 1,00$ L d'eau distillée acidifiée, on introduit $n_1 = 0,080$ mol de vanadium métallique en poudre et $n_2 = 0,020$ mol d'ions VO^{2+} (apportés par dissolution de $VOCl_2$). On agite longuement jusqu'à l'état final.
- 9) Visualiser l'état initial sur le diagramme de stabilité du vanadium. En déduire qu'une réaction très avancée doit se produire. Comment nomme-t-on une réaction de ce type en oxydoréduction ?
- 10) D'après les quantités apportées et le diagramme, quelle espèce dissoute du vanadium devrait être majoritaire à l'état final ? Déterminer sa concentration par un bilan de matière réalisé sur la réaction appropriée.
- 11) Visualiser l'état final précédent sur le diagramme de stabilité. Quelle espèce dissoute du vanadium est la « moins négligeable » devant l'espèce dissoute majoritaire ? Vérifier qu'elle est tout de même largement négligeable en calculant sa concentration.

C) Batteries rechargeables à flux au vanadium.

Le schéma de principe de ce type de batterie est donné ci-après (le circuit extérieur n'est pas représenté). Les électrolytes sont préparés par dissolution de précurseurs de type sulfates ou oxysulfates en milieu acide sulfurique. Les deux réservoirs ont le même volume V_R , très grand par rapport aux volumes des tuyaux et de la cellule. On s'intéressera au fonctionnement du système en situation de décharge.



- 12) Écrire les demi-équations redox à chaque électrode et donner l'équation de fonctionnement et son sens d'évolution en situation de décharge.
- 13) Exprimer la tension à vide de la pile en fonction des concentrations c_i des espèces i et des potentiels standard pertinents.
- 14) Exprimer l'évolution de la concentration $c_i(t)$ des différentes espèces i du vanadium dans les réservoirs en fonction du temps t , du volume de réservoir V_R et de l'intensité de courant I qu'on supposera constante.
- 15) À votre avis, quels sont les avantages et les inconvénients de ce type de batteries ?

D) Dosage d'espèce en solution

Une solution contenant l'ion VO^{2+} , de volume $V_0=100$ mL et de pH supposé égal à zéro, est titrée par une solution de permanganate de potassium K^+ , MnO_4^- de concentration $c=0,0200$ mol.L⁻¹. Avant l'équivalence, la solution reste limpide. L'équivalence est repérée par l'apparition d'un précipité noirâtre dans la solution. On mesure un volume équivalent $V_E = 8,0$ mL. Compte tenu de la précision de la burette et de la difficulté de repérer la persistance du précipité noir, on estime l'incertitude-type de cette détermination à $\delta V_E = \pm 0,3$ mL.

Le diagramme de stabilité du manganèse est fourni dans les données.

- 16) En superposant les diagrammes de stabilité du vanadium et du manganèse, identifier la réaction support de titrage ; écrire son équation avec un nombre stœchiométrique relatif à MnO_4^- égal à 1.
- 17) Écrire l'équation de la réaction responsable de l'apparition d'un précipité noir à l'équivalence.
- 18) Calculer la concentration c_0 de la solution contenant l'ion VO^{2+} . Évaluer l'incertitude-type δc_0 de ce titrage, en supposant que la seule incertitude non négligeable soit celle liée à la détermination de V_E . Comment pourrait-on améliorer la précision de ce titrage ?
- 19) On souhaite mettre en œuvre un suivi potentiométrique de ce titrage : schématiser le montage électrique à réaliser.
- 20) Donner l'allure de la courbe potentiométrique $E = f(V)$ attendue au cours de ce titrage ; placer les points appropriés.

Données :

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V$

Constante de Faraday (charge d'une mole d'électrons) : $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Potentiels standard E° à pH = 0 :

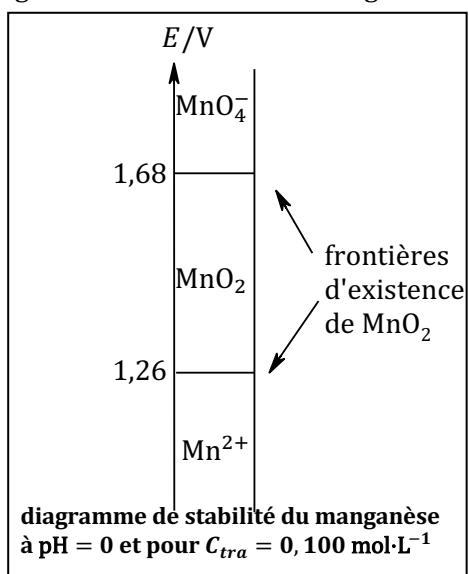
$\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+} : E^\circ_1 = +1,00 \text{ V}$

$\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+} : E^\circ_2 = +0,34 \text{ V}$

$\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+} : E^\circ_3 = -0,25 \text{ V}$

$\text{V}^{2+}/\text{V}_{(s)} : E^\circ_4 = -1,18 \text{ V}$

Diagramme de stabilité du manganèse à pH = 0,0



N.B. Le dioxyde de manganèse MnO_2 est un solide noir.