

PCSI 2018/2019

option PSI

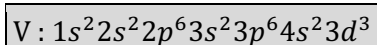
Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°6

Autour du vanadium

A) Structure électronique – Cristallographie

- 1) On connaît la position du vanadium dans la classification périodique, on en déduit :
- comme il est dans la quatrième période, que le nombre quantique principal le plus élevé de sa configuration électronique est $n_{\max} = 4$;
 - comme il est dans la cinquième colonne, soit la troisième du bloc d , que cette configuration se termine par d^3 .

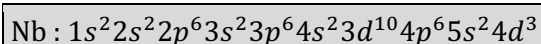
On applique donc la règle de Klechkowski en remplissant les orbitales atomiques (OA) jusqu'à rencontrer une OA de $n = 4$ puis on continue jusqu'au d^3 suivant. On obtient :



Le numéro atomique est le nombre de protons dans le noyau, égal au nombre d'électrons dans l'atome neutre. On compte donc les électrons de la configuration précédente et on trouve :

$$Z(\text{V}) = 23$$

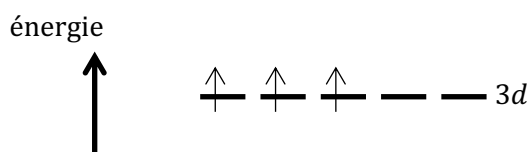
On a établi que la configuration électronique du vanadium se terminait par $3d^3$. Celle du niobium se termine donc par $4d^3$ selon la règle de Klechkowski. On trouve :



- 2) Les électrons de valence sont ceux des OA de nombre quantique principal n le plus élevé, ici les deux électrons de $4s$, ainsi que ceux des OA non remplies de n inférieurs, ici les trois électrons de $3d$:

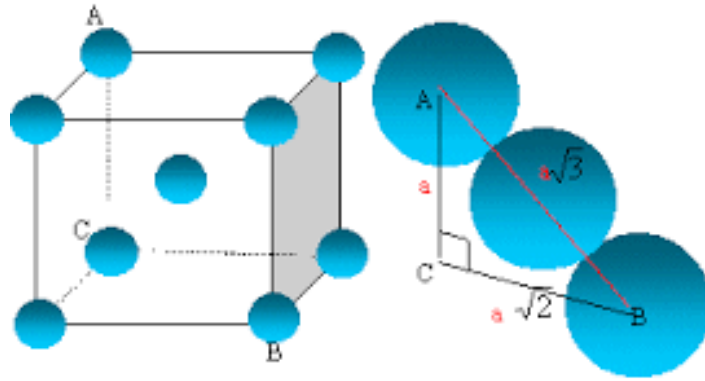
Le vanadium possède 5 électrons de valence.

Les électrons célibataires (non appariés) ne peuvent appartenir qu'à des OA non remplies, ici $3d$. Par application de la règle de Hund, les électrons s'y disposent à spins parallèles dans l'état fondamental, on peut schématiser le remplissage des OA $3d$ ainsi :



Un atome de vanadium possède 3 électrons célibataires.

- 3) La maille cubique centrée se présente ainsi :



Les atomes les plus proches, modélisés comme des sphères dures en tangence, sont le centre du cube et l'un des sommets, d'où la relation : $2R = \frac{a\sqrt{3}}{2}$.

$$R = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 131 \text{ pm}$$

4) La population de la maille est de $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes par maille. La compacité est le volume occupé par ces deux sphères par rapport au volume total de la maille, soit :

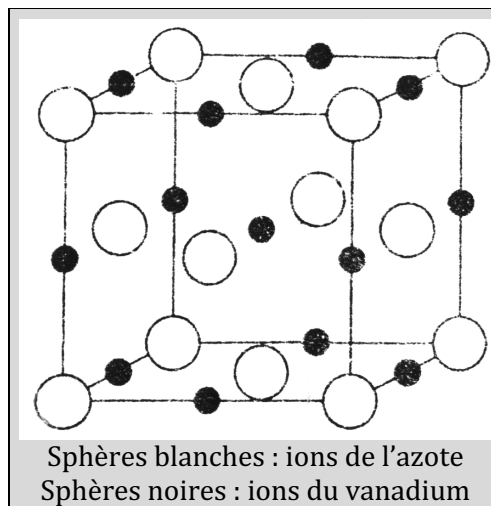
$$\gamma = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$$

La compacité de la structure est de 68%.

Les empilements compacts sont les empilements de sphères de type ABA ou ABC qui conduisent aux mailles respectivement hexagonale compacte et cubique faces centrées. La compacité γ est de 74%.

La maille cubique centrée ne correspond pas à un empilement compact.

5) D'après la description fournie, la maille est la suivante :



Chaque sphère noire possède six sphères blanches les plus proches (par exemple, le centre du cube est à égale distance des six centres de faces).

Chaque sphère blanche possède également six sphères noires les plus proches (par exemple le centre d'une face est à égale distance des milieux des quatre côtés de cette face, ainsi que des centres des deux cubes qui ont cette face en commun).

La coordinence est de 6/6.

6) On détermine la population de chaque ion :

$$\text{Ions de l'azote : } 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ par maille}$$

$$\text{Ions du vanadium : } 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ par maille}$$

Il y a donc le même nombre de chaque ion à l'échelle de la maille, donc à l'échelle du cristal tout entier. On en déduit :

La formule brute du cristal est VN.

La charge des ions de l'azote se déduit du renseignement : « L'azote est à son nombre d'oxydation minimal ». Or on sait que l'azote est en colonne 15 du tableau périodique, sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^3$, il lui manque donc 3 électrons pour saturer sa couche de valence. Son nombre d'oxydation minimal est donc de - III :

Les ions de l'azote sont les ions N^{3-} .

La charge des ions du vanadium se déduit alors de la formule brute VN. Comme un cristal est électriquement neutre, la charge d'un ion du vanadium doit être l'opposé de la charge d'un ion de l'azote :

Les ions du vanadium sont les ions V^{3+} .

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

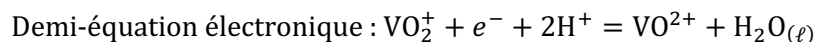
On note $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à 298 K.

7) Les cinq espèces se placent dans le diagramme des bas aux hauts potentiels par nombre d'oxydation croissant :

espèce	n. o. (V)	domaine
VO_2^+	+V	1
VO^{2+}	+IV	2
V^{3+}	+III	3
V^{2+}	+II	4
$V_{(s)}$	0	5

Frontière 1/2 : frontière de **prédominance** entre deux solutés

On détermine la valeur du potentiel de la frontière en écrivant la formule de Nernst et en y égalant les concentrations de VO_2^+ et VO^{2+} :



$$\text{Formule de Nernst générale : } E = E^\circ_1 + e^\circ \log \frac{a_{VO_2^+} \cdot a_{H^+}^2}{a_{VO^{2+}} \cdot a_{H_2O_{(\ell)}}}$$

En assimilant activité et concentration pour les solutés, en prenant égale à 1 l'activité du solvant, et en remarquant que $a_{H^+} = 1$ à pH = 0, l'expression devient : $E = E^\circ_1 + e^\circ \log \frac{[VO_2^+]}{[VO^{2+}]}$.

À la frontière 1/2, $[VO_2^+] = [VO^{2+}]$, donc : $E_{fr1/2} = E^\circ_1 = 1,00 \text{ V}$.

Frontière 2/3 : frontière de **prédominance** entre deux solutés

On détermine la valeur du potentiel de la frontière en écrivant la formule de Nernst et en y égalant les concentrations de VO^{2+} et V^{3+} :



Formule de Nernst générale : $E = E^\circ_1 + e^\circ \log \frac{a_{VO^{2+}} \cdot a_{H^+}^2}{a_{V^{3+}} \cdot a_{H_2O(\ell)}}$

En assimilant activité et concentration pour les solutés, en prenant égale à 1 l'activité du solvant, et en remarquant que $a_{H^+} = 1$ à pH = 0, l'expression devient : $E = E^\circ_1 + e^\circ \log \frac{[VO^{2+}]}{[V^{3+}]}$.

À la frontière 2/3, $[VO^{2+}] = [V^{3+}]$, donc : $E_{fr2/3} = E^\circ_2 = 0,34 \text{ V}$.

Frontière 3/4 : frontière de **prédominance** entre deux solutés

On détermine la valeur du potentiel de la frontière en écrivant la formule de Nernst et en y égalant les concentrations de V^{3+} et V^{2+} :



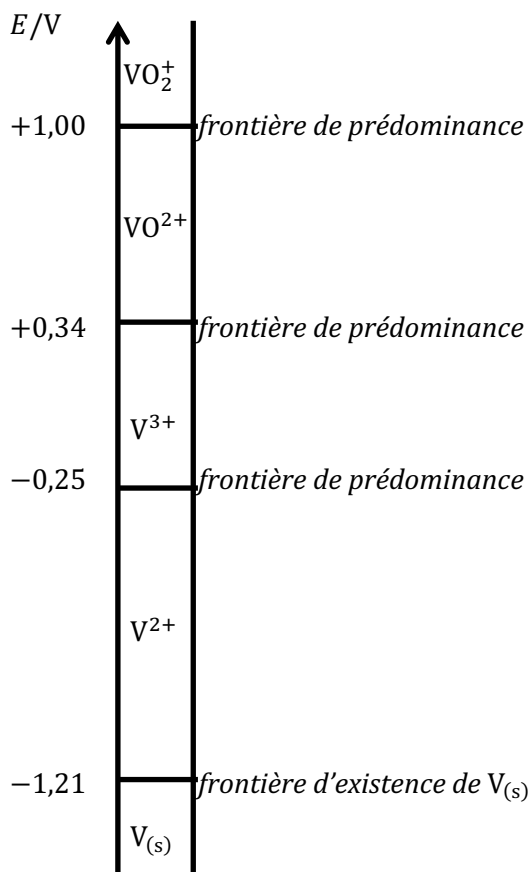
Formule de Nernst générale : $E = E^\circ_3 + e^\circ \log \frac{a_{V^{3+}}}{a_{V^{2+}}}$

En assimilant activité et concentration pour les solutés, l'expression devient : $E = E^\circ_3 + e^\circ \log \frac{[V^{3+}]}{[V^{2+}]}$.

À la frontière 3/4, $[V^{3+}] = [V^{2+}]$, donc : $E_{fr3/4} = E^\circ_3 = -0,25 \text{ V}$.

L'espèce 5 est un corps condensé pur (vanadium solide). La frontière 4/5 est donc la frontière d'**existence** de ce solide.

En résumé, le diagramme de stabilité du vanadium en solution aqueuse à pH = 0 est :

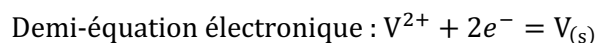


8) La concentration de tracé est la concentration totale en vanadium dans la solution lorsqu'elle est limpide (absence de tout corps condensé pur) : $C_{tra} = [VO_2^+] + [VO^{2+}] + [V^{3+}] + [V^{2+}]$, relation valable en l'absence de vanadium solide, donc dans les domaines 1, 2, 3 et 4.

Pour trouver la valeur de cette concentration de tracé, on utilise la valeur fournie de la frontière

d'existence du vanadium solide : $E_{fr4/5} = -1,21$ V.

En effet, on sait qu'en ce point, la formule de Nernst est applicable pour le couple $V^{2+}/V_{(s)}$ (limite de présence du vanadium) :



$$\text{Formule de Nernst générale en présence de } V_{(s)} : E = E^\circ_4 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{a_{V^{2+}}}{a_V}$$

L'activité du corps condensé pur vanadium est égale à 1. En assimilant activité et concentration pour le soluté, l'expression devient : $E = E^\circ_4 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[V^{2+}]}{c^\circ}$.

À la frontière d'existence du vanadium, la concentration de V^{2+} est sensiblement égale à la concentration de tracé : en effet, la solution devient limpide et on est très loin des domaines de prédominance de V^{3+} , VO^{2+} et VO_2^+ , ces trois espèces sont en concentration négligeable.

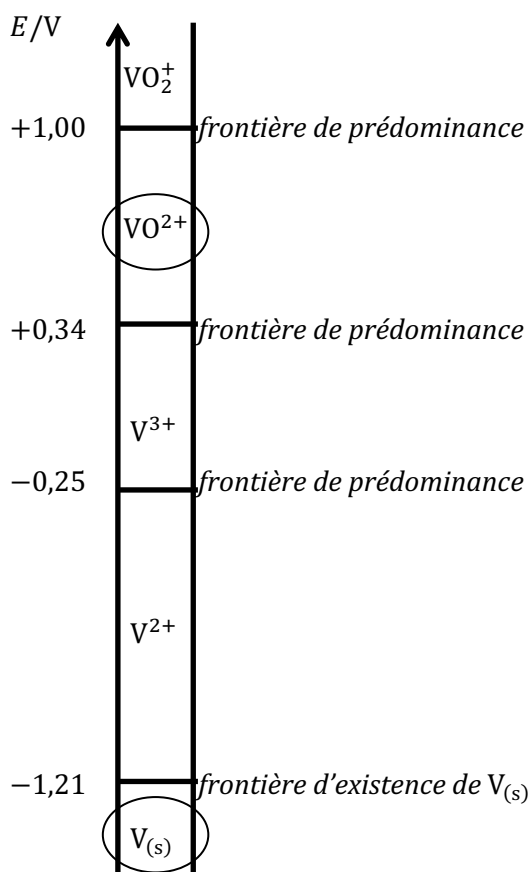
$$E_{fr4/5} = E^\circ_4 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{C_{tra}}{c^\circ}$$

On en tire :

$$\log \frac{C_{tra}}{c^\circ} = \frac{2}{e^\circ} (E_{fr4/5} - E^\circ_4) = \frac{2}{0,06} (-1,21 - (-1,18)) = \frac{1}{0,03} (-0,03) = -1$$

$$C_{tra} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

9) En observant les domaines des espèces apportées dans le diagramme de stabilité, on constate qu'ils sont **disjoints** :



Cet état est donc loin d'un état d'équilibre. VO^{2+} et $V_{(s)}$ vont donc réagir de manière totale ou quasi-totale pour donner des espèces situées entre eux dans le diagramme : V^{2+} et/ou V^{3+} .

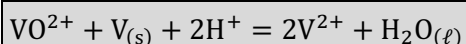
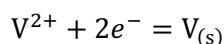
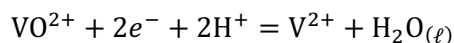
Il s'agit d'une réaction entre espèces de *n.o.* différents pour donner des espèces de *n.o.* intermédiaires :

Il va se produire une réaction de médimutation entre VO^{2+} et $V_{(s)}$.

10) L'état final ne peut contenir en quantités notables qu'une seule espèce ou bien deux espèces contiguës sur le diagramme. Or on constate que la quantité apportée de $V_{(s)}$ est 4 fois plus grande que celle de VO^{2+} . Il est donc probable **qu'il reste du vanadium solide en excès dans l'état final**. La seule espèce pouvant coexister notablement avec le vanadium (proche de sa frontière d'existence) est l'ion V^{2+} .

L'espèce **dissoute** non négligeable à l'équilibre devrait être l'ion V^{2+} .

La réaction modélisant la transformation qui a lieu entre l'état initial et l'état final est donc la médiamutation entre VO^{2+} et $V_{(s)}$ conduisant à V^{2+} :



Comme on l'a expliqué précédemment, cette réaction devrait être quasi-totale. Elle ne peut pas être *rigoureusement* totale car le réactif limitant VO^{2+} est un soluté. On réalise donc le bilan de matière (quantités de matière en moles) :

	VO^{2+}	$V_{(s)}$	H^+	V^{2+}	$H_2O_{(\ell)}$
état initial	0,020	0,080		0	
état final	traces	0,060	grand excès	0,040	grand excès

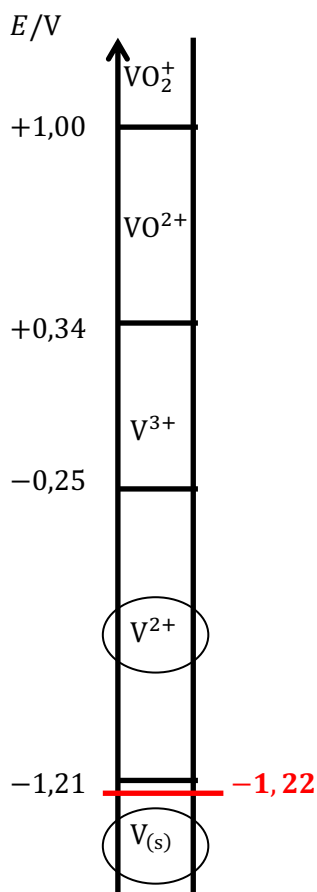
Dans l'état final, il reste donc 0,060 mol de poudre de vanadium métallique et la concentration de l'ion V^{2+} dans la solution est de $\frac{0,040 \text{ mol}}{V_0}$:

$$[V^{2+}] = 0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

11) On calcule le potentiel d'équilibre de la solution grâce à la loi de Nernst appliquée au couple $V^{2+}/V_{(s)}$, applicable car $V_{(s)}$ est présent et connaissant maintenant la concentration d'équilibre de V^{2+} : $[V^{2+}] = 0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$E = E^{\circ}_4 + \frac{e^{\circ}}{2} \log \frac{[V^{2+}]}{c^{\circ}} = -1,22 \text{ V}$$

Ce potentiel est bien dans le domaine d'existence du vanadium et proche du domaine de V^{2+} :



D'après ce diagramme, à un potentiel de $-1,22$ V, les espèces VO_2^+ , VO^{2+} et V^{3+} sont toutes en concentrations négligeables. Mais parmi les trois, c'est V^{3+} qui a le domaine de stabilité le moins éloigné de la valeur $-1,22$ V. C'est donc cet ion qui se trouve en concentration la moins négligeable. Pour trouver la valeur de sa concentration, on utilise l'unicité du potentiel, c'est-à-dire le fait que la loi de Nernst donne la valeur $-1,22$ V pour tous les couples présents, en particulier le couple $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ dont on connaît déjà la concentration $[\text{V}^{2+}] = 0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$E = E^\circ_3 + e^\circ \log \frac{[\text{V}^{3+}]}{[\text{V}^{2+}]}$$

$$[\text{V}^{3+}] = [\text{V}^{2+}] \cdot 10^{\frac{E - E^\circ_3}{e^\circ}}$$

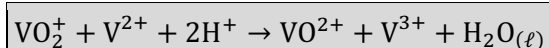
L'espèce négligeable « la moins négligeable » est l'ion V^{3+} , de concentration $[\text{V}^{3+}] \approx 3 \cdot 10^{-18} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

C) Batteries rechargeables à flux de vanadium

12) Lorsque la pile fonctionne en décharge, les électrons sont libérés vers le circuit extérieur à l'électrode négative, c'est-à-dire celle de droite. Il y a donc **oxydation** de V^{2+} en V^{3+} selon :
 $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+} + e^-$.

À l'électrode de gauche, les électrons en provenance du circuit extérieur provoquent la **réduction** de VO_2^+ en VO^{2+} , selon : $\text{VO}_2^+ + e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$.

En additionnant ces deux demi-équations, pour éliminer les électrons qui ne s'accumulent pas, on obtient l'équation globale de fonctionnement en décharge :



13) La tension à vide est la différence de potentiel entre les deux électrodes, chaque potentiel s'obtenant par la formule de Nernst. On réutilise les formules déjà écrites dans la partie B, en

supposant qu'on est toujours à pH proche de 0 (milieu acide sulfurique). On note entre crochets les concentrations de chaque espèce dans la cellule :

$$E_{pile} = \left(E^{\circ}_3 + e^{\circ} \log \frac{[V^{3+}]}{[V^{2+}]} \right) - \left(E^{\circ}_1 + e^{\circ} \log \frac{[VO_2^+]}{[VO^{2+}]} \right)$$

$$E_{pile} = (E^{\circ}_3 - E^{\circ}_1) + e^{\circ} \cdot \log \left(\frac{[V^{3+}] \cdot [VO_2^+]}{[V^{2+}] \cdot [VO_2^+]} \right)$$

14) À une date t , la charge qui a circulé dans le circuit extérieur est $q(t) = I \cdot t$. Ceci correspond à une quantité de matière d'électrons ayant circulé de : $\frac{q(t)}{F} = \frac{It}{F}$. D'après les demi-équations électroniques, c'est également la quantité de matière de V^{3+} et de VO_2^+ créés et de V^{2+} et VO_2^+ consommés.

Le volume de chaque compartiment étant constant et quasiment égal au volume V_R du réservoir, on trouve les concentrations dans le réservoir :

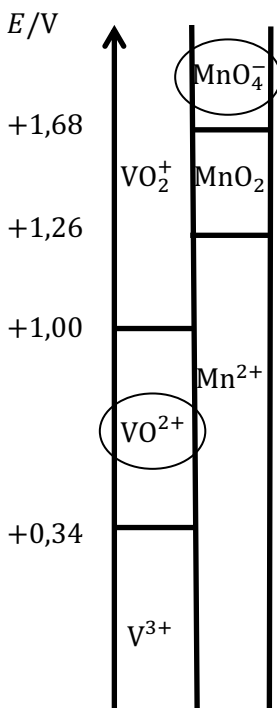
$$\begin{aligned} c_{V^{3+}}(t) &= c_{V^{3+}}(0) + \frac{It}{FV_R} \\ c_{VO_2^+}(t) &= c_{VO_2^+}(0) + \frac{It}{FV_R} \\ c_{V^{2+}}(t) &= c_{V^{2+}}(0) - \frac{It}{FV_R} \\ c_{VO_2^+}(t) &= c_{VO_2^+}(0) - \frac{It}{FV_R} \end{aligned}$$

15) Comme avantages, on peut citer une très grande autonomie, augmentant avec la taille des réservoirs, une recharge très rapide en vidant et remplissant le réservoir, sans nécessité d'arrêter le fonctionnement...

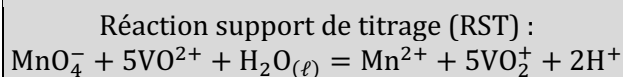
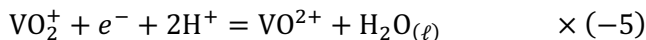
Comme inconvénient, on peut évoquer les grandes tailles et masse du dispositif, le système complexe de pompe... ce n'est certainement pas adapté pour faire fonctionner les petits objets de la vie courante !

D) Dosage d'espèce en solution

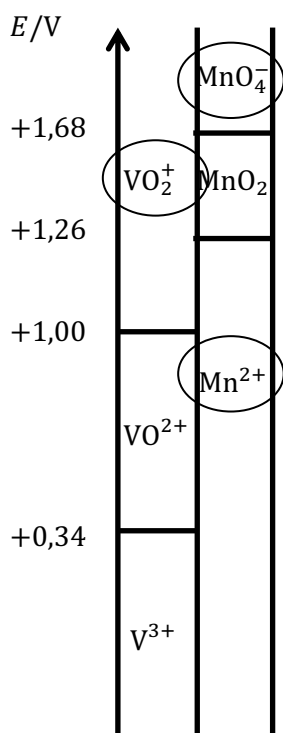
16) Le dosage consiste à apporter des ions permanganate MnO_4^- pour les faire réagir avec les ions VO^{2+} à titrer, ce que l'on visualise ainsi :



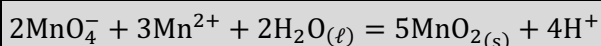
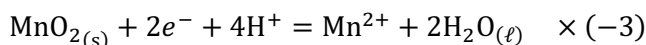
On constate que les espèces apportées sont dans des **domaines disjoints** et vont donc donner lieu à une réaction quasi-totale : **Les ions VO^{2+} sont oxydés en ions VO_2^+** . Avant l'équivalence, tant qu'il reste des ions VO^{2+} , les espèces VO^{2+} et VO_2^+ cohabitent et le potentiel d'équilibre de la solution reste voisin de leur frontière de prédominance, soit +1,00 V (zone tampon redox $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$). L'espèce stable du manganèse à ce potentiel est l'ion Mn^{2+} : **les ions MnO_4^- sont donc réduits en ions Mn^{2+}** . N.B. Le précipité MnO_2 ne peut pas se former tant qu'il reste des ions VO^{2+} , ce que confirme l'énoncé en disant que le précipité noir n'apparaît qu'à l'équivalence.



17) À l'équivalence, les ions VO^{2+} sont épuisés. **La solution contient donc les ions créés par la réaction précédente, à savoir VO_2^+ et Mn^{2+}** . Juste après l'équivalence, si on continue d'ajouter des ions permanganate, on se retrouve donc avec la situation suivante :



MnO_4^- et Mn^{2+} sont dans des domaines disjoints, ils donnent donc lieu à une **médiamutation** quasi-totale, qui produit le précipité MnO_2 .



18) À l'équivalence, les réactifs de la (RST) ont été apportés dans les proportions stœchiométriques, ce qui donne la relation :

$$cV_E = \frac{c_0V_0}{5}$$

On en tire :

$$c_0 = \frac{5cV_E}{V_0}$$

Une application numérique donne $c_0 = 0,008000 \dots \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, mais il faut déterminer quels chiffres sont significatifs en estimant l'incertitude-type sur c_0 .

L'énoncé signale que seule l'incertitude sur la valeur de V_E n'est pas négligeable. On peut donc considérer que c_0 a été calculée en multipliant V_E par une constante parfaitement connue. Dans ce cas, on a immédiatement :

$$\frac{\delta c_0}{c_0} \approx \frac{\delta V_E}{V_E} \approx \frac{0,3}{8,0} \approx 0,00375$$

Par conséquent :

$$\delta c_0 \approx 0,00375 c_0 \approx 0,0003 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Conclusion :

La concentration de la solution en VO^{2+} est de :
 $c_0 = (0,0080 \pm 0,0003) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

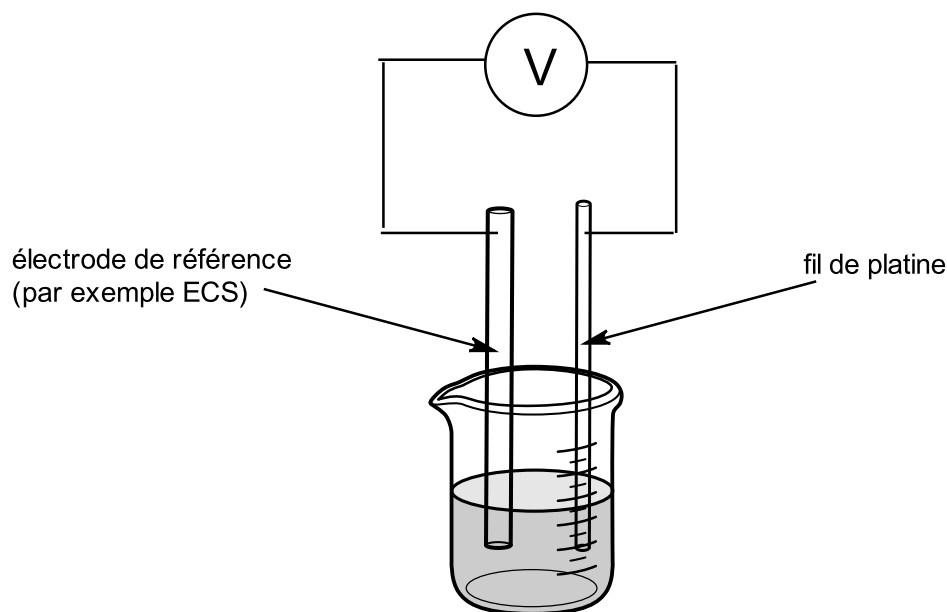
Pour augmenter la précision du titrage, il faut diminuer la valeur de $\frac{\delta V_E}{V_E}$.

Il est assez difficile de diminuer la valeur de δV_E en-deçà de $\pm 0,3 \text{ mL}$. On peut utiliser une burette de précision supérieure, améliorer la détection de la première trace de précipité par une méthode spectrophotométrique plutôt qu'à l'œil...

Par contre, on peut facilement améliorer la précision en augmentant la « descente de burette », c'est-à-dire la valeur de V_E . Pour cela, on peut utiliser une solution titrante moins concentrée, ou doser une quantité plus importante de solution.

19) Pour mesurer le potentiel d'une solution, il faut mesurer avec un voltmètre la différence de potentiel entre un fil de platine et une électrode de référence plongés dans la solution.

Une électrode de référence couramment utilisée est l'électrode au calomel saturée en KCl (ECS).



20) Avant l'équivalence, les ions VO^{2+} sont progressivement oxydés en ions VO_2^+ , le potentiel augmente donc progressivement en restant voisin de la valeur de la frontière de prédominance entre ces deux espèces, à savoir $+1,00 \text{ V}$ (zone tampon redox $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$). Cette valeur est exactement atteinte à la demi-équivalence ($\frac{V_E}{2} = 4,0 \text{ mL}$), car en ce point les concentrations des deux espèces sont égales (quantités égales à $\frac{c_0 V_0}{2}$).

À l'équivalence, les ions VO^{2+} sont brusquement épuisés, il se produit donc un **saut de potentiel**.

Ce saut est interrompu par un **point anguleux** à l'apparition du précipité MnO_2 , qui se produit à $+1,26 \text{ V}$, valeur du potentiel de la frontière d'existence de MnO_2 .

Allure de la courbe de titrage attendue $E = f(V)$

