

Le vanadium (Mines MP 2014)

1 Dans la classification, les lignes successives comportent :

- 2 éléments pour la ligne 1 (H, He) ;
- 8 éléments pour les lignes 2 et 3 (blocs *s* et *p*) ;
- 18 éléments pour les lignes 4 et 5 (blocs *s*, *p* et *d*).

Par ailleurs, le nombre d'électrons de valence est le numéro de la colonne dans laquelle se situe l'élément, auquel il faut ôter 10 pour les éléments situés au-delà de la colonne 12 (i.e. dans le « bloc p »).

Le vanadium étant sur la 4^{ème} ligne et 5^{ème} colonne, il possède :

$$Z = 2 + 8 + 8 + 5 = \boxed{23 \text{ électrons}} \text{ et } \boxed{5 \text{ électrons de valence}}.$$

L'élément juste en dessous de lui dans la classification (il s'agit du niobium) possède :

$$Z = 2 + 8 + 8 + \underline{18} + 5 = \boxed{41 \text{ électrons}} \text{ et également } \boxed{5 \text{ électrons de valence}}.$$

2 Dans la maille d'un système cubique centré (atomes aux sommets et au centre du cube), il y a contact le long de la diagonale du cube donc

$$a\sqrt{3} = 4R$$

d'où

$$\boxed{R = \frac{a\sqrt{3}}{4} \approx 130 \text{ pm}}$$

Le jury précise tous les ans dans son rapport qu'il est indispensable de savoir faire les opérations élémentaires de calcul pour donner des applications numériques précises. On note ici en remarque les détails permettant de faire les calculs à la main. La valeur approchée de $\sqrt{3}$ est donnée.

$$R = \frac{300 \times 7/4}{4} = \frac{75 \times 7}{4} = \frac{525}{4} \approx 130 \text{ pm}$$

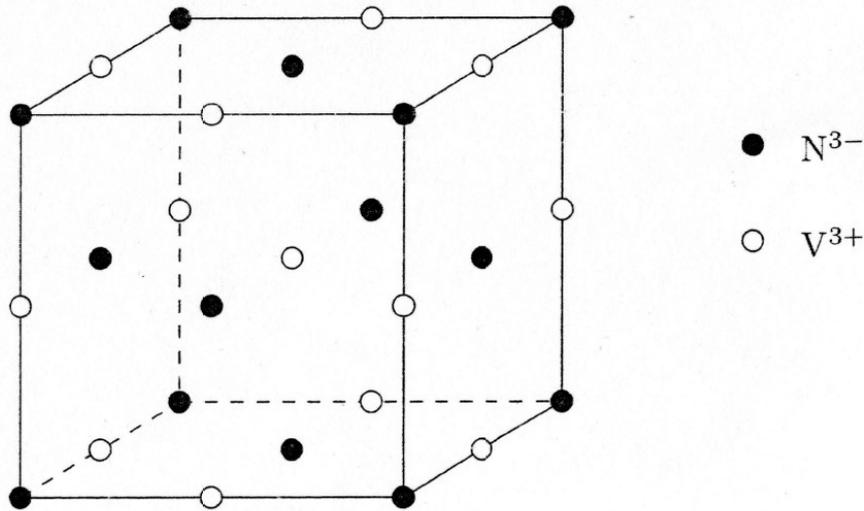
3 L'azote est dans la colonne 15 de la classification et est donc plus électronégatif que le vanadium (qui est dans la colonne 5 ; ils ne sont pas sur la même ligne mais la différence de colonne est ici très importante et domine), il aura donc tendance à former l'anion et le vanadium le cation.

En outre, étant dans la colonne 15, l'azote doit gagner 3 électrons pour devenir isoélectronique d'un gaz noble : il a donc tendance à former l'anion N^{3-} (et d'être trivalent lorsqu'il participe à une molécule).

Enfin, par électroneutralité du cristal et compte tenu de la formule chimique VN qui indique qu'il y a un vanadium pour un azote, le vanadium formera donc le cation V^{3+} (ce qui est possible puisqu'il peut céder jusqu'à 5 électrons).

Conclusion : $\boxed{\text{Le cristal VN est formé de } V^{3+} \text{ et } N^{3-}}.$

4 La maille du nitrure de vanadium, de type NaCl, est constituée d'un réseau cubique à faces centrées de N^{3-} , les ions V^{3+} occupant tous les sites octaédriques.



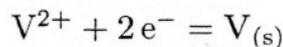
Les cations occupent des sites octaédriques donc la coordinence cation/anion est [6].

B. Diagramme potentiel-pH

5 Dans un diagramme potentiel-pH, les espèces les plus hautes sont celles dont le degré d'oxydation est le plus élevé. Par ailleurs, les hydroxydes solides n'existent que pour des pH plus élevés que les domaines des ions libres et se situent par conséquent à droite dans le diagramme. On obtient alors les domaines suivants :

d.o.	espèces (domaines)	
+V	VO_2^+ (1)	$VO_2(OH)_{(s)}$ (6)
+IV	VO^{2+} (2)	$VO(OH)_{2(s)}$ (7)
+III	V^{3+} (3)	$V(OH)_{3(s)}$ (8)
+II	V^{2+} (4)	$V(OH)_{2(s)}$ (9)
0	$V_{(s)}$ (5)	

6 Considérons le couple $V^{2+}/V_{(s)}$ dont le potentiel standard est $E^\circ = -1,18 \text{ V}$.



Le potentiel de Nernst pour ce couple s'écrit

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[V^{2+}]}{c^\circ}$$

avec $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ la concentration standard. On utilise la frontière entre les domaines (4) et (5) et on lit le potentiel au point A : $E_A = -1,21 \text{ V}$. Ainsi,

$$0,03 \log \frac{[V^{2+}]}{c^\circ} = E_A - E = -0,03 \text{ V}$$

soit

$$[V^{2+}] = c_{\text{tracé}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

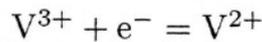
7 On se place à la frontière entre les domaines (4) et (9) et on lit le pH au point B : $\text{pH}_B = 6,5$. À l'apparition du précipité $\text{V}(\text{OH})_{2(s)}$, on a

$$K_{s_2} = [\text{V}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad \text{et} \quad [\text{V}^{2+}] = c_{\text{tracé}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Comme $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} = 10^{-7,5} \text{ mol.L}^{-1}$,

$$\boxed{K_{s_2} = 10^{-1} \cdot (10^{-7,5})^2 = 10^{-16}} \quad (\text{p}K_{s_2} = 16)$$

8 Considérons le couple $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ dont la demi-équation électronique est



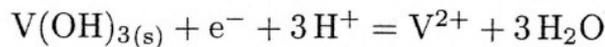
Le potentiel de Nernst s'écrit

$$E = E^\circ(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{V}^{3+}]}{[\text{V}^{2+}]} \right)$$

Sur la frontière entre les domaines (3) et (4), on a $[\text{V}^{3+}] = [\text{V}^{2+}]$, donc

$$E = E_D = E^\circ(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+})$$

Le potentiel au point D s'obtient en considérant la frontière DC qui met en jeu le couple $\text{V}(\text{OH})_{3(s)}/\text{V}^{2+}$ dont la demi-équation électronique est



La pente de la frontière DC est donc en $-0,18 \text{ pH}$ car on consomme 3 protons pour 1 électron. Le pH au point D est lu graphiquement ($\text{pH}_D = 3,0$) et les coordonnées de C sont données. On a donc

$$E_C = E_D - 0,18 \times (6,5 - 3)$$

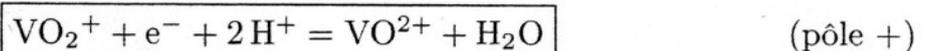
d'où $E_D = E_C + 0,18 \times 3,5 = -0,88 + 0,63 = -0,25 \text{ V}$

Ainsi,

$$\boxed{E^\circ(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) = -0,25 \text{ V}}$$

C. Batteries rechargeables à flux au vanadium

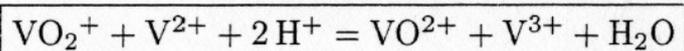
9 Les demi-équations électroniques mises en jeu sont



et



Dans une pile en situation de décharge, le pôle + est la cathode, il se produit donc ici la réduction de VO_2^+ . Le pôle - est l'anode et est le siège de l'oxydation de V^{2+} . Le bilan de fonctionnement de la pile est donc



On peut retrouver le sens des réactions en utilisant les domaines du diagramme, ou bien les potentiels standard en se rappelant que la situation de décharge est le sens spontané : l'oxydant le plus fort (le plus haut dans le diagramme) réagit avec le réducteur le plus fort (le plus bas dans le diagramme).

On peut aussi se rappeler que le courant circule du pôle + au pôle - à l'extérieur de la pile. Les électrons se déplacent en sens inverse, du pôle - où ils sont produits (oxydation) au pôle + où ils sont consommés (réduction).

10 La force électromotrice e de la pile s'écrit

$$e = V^+ - V^- = E(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) - E(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+})$$

d'où

$$e = E^\circ(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}]c^{\circ 2}} \right) - E^\circ(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) - \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{V}^{3+}]}{[\text{V}^{2+}]} \right)$$

soit
$$e = E^\circ(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) - E^\circ(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2[\text{V}^{2+}]}{[\text{VO}^{2+}][\text{V}^{3+}]c^{\circ 2}} \right)$$

La suite de cette partie C est très originale car l'électrolyte est en écoulement ! Elle est peu dans l'esprit du programme, donc difficile, comme cela arrive régulièrement aux Mines... Tactiquement, il valait sans doute mieux sauter les questions 11 à 14 pour traiter la suite, quitte à y revenir en fin d'épreuve si possible.

11 Montrons que le caractère constant de l'intensité du courant I implique que la vitesse de la réaction est constante, et donc que les variations des concentrations des espèces i sont affines. On a

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{1 \times \mathcal{F} d\xi}{dt} = \mathcal{F} v$$

avec dQ la charge circulant pendant le temps dt , « 1 » car la réaction ne met en jeu le transfert que d'un seul électron, \mathcal{F} le Faraday et v la vitesse de la réaction. v étant proportionnelle à I , v est constante. En notant ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce i , on a

$$dn_i = \nu_i d\xi = \nu_i \frac{I}{\mathcal{F}} dt \quad \text{soit} \quad n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \frac{I}{\mathcal{F}} t$$

donc
$$c_i(t) = c_i(0) + \nu_i \frac{I}{\mathcal{F}V_R} t$$

Attention : $n_i(t)$ est ici la quantité de l'espèce A_i dans l'ensemble du dispositif {canalisation + cellule électrochimique + réservoir} mais s'identifie quasiment à la quantité présente dans le réservoir car celui-ci est de volume bien supérieur aux autres éléments ; la concentration $c_i(t)$ dans le réservoir peut ainsi s'écrire approximativement : $c_i(t) = n_i(t) / V_R$. En revanche, la variation de cette quantité a évidemment lieu dans la cellule électrochimique.

12 Inspirons-nous de la démonstration du premier principe industriel. Soient :

- \mathcal{S}^* l'intérieur de la cellule (système ouvert) et;
- \mathcal{S} le système fermé formé à t de \mathcal{S}^* et du volume $dV = Q(t) dt$ entrant dans \mathcal{S}^* entre t et $t + dt$; \mathcal{S} est formé à $t + dt$ de \mathcal{S}^* et du même volume dV qui est sorti de \mathcal{S}^* .
- $n_{i,\mathcal{S}^*}(t)$ la quantité de A_i dans \mathcal{S}^* à t , et $n_{i,\mathcal{S}}(t)$ la quantité de A_i dans \mathcal{S} à t ;

- δn_i^E [resp. δn_i^S] la quantité de A_i entrant dans [resp. sortant de] \mathcal{S}^* entre t et $t + dt$;

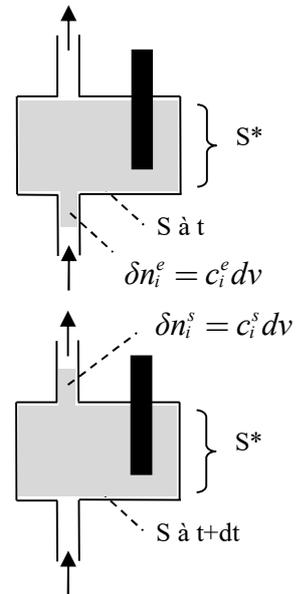
La variation de quantité de matière dans \mathcal{S} entre t et $t + dt$ s'écrit alors de deux façons :

$$n_{iS}(t + dt) - n_{iS}(t) = \delta n_i^{\text{créé dans } \mathcal{S} \text{ entre } t \text{ et } t+dt} = \nu_i d\xi$$

$$n_{iS}(t + dt) - n_{iS}(t) = \underbrace{n_{iS^*}(t + dt) - n_{iS^*}(t)}_{=0 \text{ en régime stationnaire}} + \delta n_i^S - \delta n_i^E$$

Ainsi :

$$\nu_i \frac{d\xi}{\frac{dt}{I/F}} = (c_i^S(t) - c_i^E(t)) \frac{dv}{\frac{dt}{Q(t) \cdot F}} \Rightarrow \boxed{c_i^S(t) = c_i^E(t) + \frac{\nu_i \cdot I}{Q(t) \cdot F}}$$



13 Dans la cellule on a

$$c_i^{\text{cell}}(t) = \frac{c_i^E(t) + c_i^S(t)}{2} = c_i^E(t) + \nu_i \frac{I}{2Q(t) \cdot F}$$

La concentration d'entrée est celle dans les réservoirs, on peut donc utiliser le résultat de la question 11 :

$$c_i^E(t) = c_i(0) + \nu_i \frac{I}{\mathcal{F} V_R} t$$

d'où
$$c_i^{\text{cell}}(t) = c_i(0) + \nu_i \frac{I}{\mathcal{F}} \left(\frac{t}{V_R} + \frac{1}{2Q(t)} \right)$$

D'après l'expression de la force électromotrice obtenue à la question 10, en supposant que le pH ne varie pas dans le temps (en présence d'acide sulfurique, H^+ est en grand excès), on obtient

$$e(t) = E^\circ(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) - E^\circ(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) - 0,12 \text{ pH} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{VO}_2^+](t)[\text{V}^{2+}](t)}{[\text{VO}^{2+}](t)[\text{V}^{3+}](t)} \right)$$

avec $[i](t)$ les concentrations dans la cellule que l'on vient d'exprimer. Il vient

$$\boxed{e(t) = E^\circ(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) - E^\circ(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) - 0,12 \text{ pH} - 0,06 \sum_i \nu_i \log \left[c_i(0) + \nu_i \frac{I}{\mathcal{F}} \left(\frac{t}{V_R} + \frac{1}{2Q(t)} \right) \right]}$$

14 Parmi les avantages et les inconvénients, on peut citer par exemple :

- **avantages :** La recharge de cette pile est facile (il suffit de remplir les réservoirs). L'énergie totale disponible dépend de la taille des réservoirs et n'est donc pas dépendante de la puissance électrique, ce qui permet d'adapter le dispositif à son utilisation.
- **inconvénients :** L'encombrement de la pile est assez important du fait de la présence des réservoirs. Les pompes assurant la circulation consomment de l'énergie.

Pour les questions ouvertes de ce type, systématiquement présentes chaque année, toute réponse sensée donne généralement lieu à l'attribution de points. Il faut donc faire appel à son bon sens.

D. Dosage d'espèce en solution

15 Une solution apparaît de la **couleur complémentaire** de celle qui est absorbée. Ici, l'absorption dans le rouge (775 nm) entraîne une couleur **cyan** pour la solution.

775 nm est presque hors du champ du visible mais la bande d'absorption étant large, on peut supposer que le domaine rouge est absorbé.

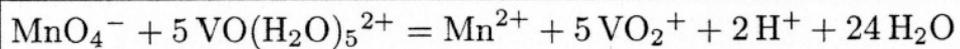
Le cyan est la couleur bleu-vert souvent appelée « turquoise ».

16 Les couples d'oxydoréduction impliqués dans ce dosage rédox sont $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{VO}_2^+/\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ dont les demi-équations électroniques sont



et $\text{VO}_2^+ + e^- + 2 \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$

L'équation de réaction du titrage est donc



17 Pour une réaction d'oxydoréduction, la constante d'équilibre est telle que

$$\log K^\circ = \frac{n}{0,06} \left(E^\circ_{\text{couple de l'oxydant}} - E^\circ_{\text{couple du réducteur}} \right)$$

La réaction de titrage met en jeu le transfert de 5 électrons. MnO_4^- est l'oxydant et $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ le réducteur (cet ion est l'écriture hydratée de l'ion VO^{2+}). La constante d'équilibre de la réaction s'écrit donc

$$\log K^\circ = \frac{5}{0,06} \left(E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{VO}_2^+/\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}) \right)$$

Application numérique :

$$K^\circ \approx 10^{42}$$

L'application numérique se fait à la main comme suit :

$$\log K^\circ = \frac{5}{0,06} (1,5 - 1,0) = \frac{2,5}{0,06} \approx \frac{2,4 + 0,12}{0,06} = 40 + 2 = 42$$

Comme $K^\circ \gg 1$, la réaction est **quantitative**, ce qui est indispensable pour une réaction de titrage.

18 À l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques. On a donc

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{1} = \frac{n(\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+})}{5}$$

soit

$$c V_{\text{eq}} = \frac{c_0 V_0}{5}$$

d'où

$$c_0 = 5 c \frac{V_{\text{eq}}}{V_0} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Application numérique :

$$c_0 = 5 \times 0,02 \times \frac{8,0}{100} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

E. Équilibre en phase gaz

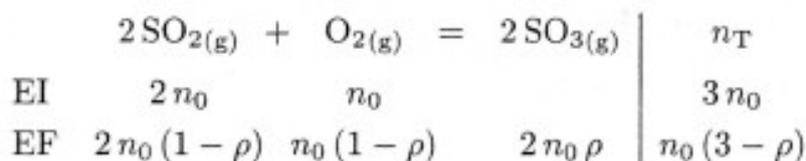
19 On remarque que $\rho_2 > \rho_1$ alors que $T_2 < T_1$, c'est-à-dire que la réaction est favorisée à basse température (le rendement est meilleur), ce qui est caractéristique, d'après la loi de Van't Hoff, d'une réaction **exothermique**.

La loi de Van't Hoff s'écrit

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Pour une réaction exothermique, $\Delta_r H^\circ < 0$ donc la constante d'équilibre K° décroît si T augmente, ce qui diminue le rendement à haute température et l'augmente à basse température.

20 Écrivons un bilan d'avancement pour l'équilibre considéré :



À l'équilibre, on a
$$K^\circ = \frac{p(\text{SO}_3)^2 P^\circ}{p(\text{SO}_2)^2 p(\text{O}_2)}$$

avec $p(i)$ la pression partielle de i et $P^\circ = 1$ bar la pression standard. On sait que

$$p(i) = x_i P = \frac{n_i}{n_T} P$$

où x_i est la fraction molaire du constituant i et P la pression totale du système qui est ici constante. Il vient alors

$$K^\circ = \frac{\left(\frac{2\rho}{3-\rho}\right)^2 P^2 P^\circ}{\left(\frac{2(1-\rho)}{3-\rho}\right)^2 P^2 \left(\frac{1-\rho}{3-\rho}\right) P}$$

d'où

$$K^\circ = \frac{\rho^2 (3 - \rho) P^\circ}{(1 - \rho)^3 P}$$

21 Connaissant deux valeurs de K° pour deux températures différentes, $\Delta_r H^\circ$ s'obtient par intégration de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

soit
$$d \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{dT}{T^2}$$

En intégrant entre T_1 et T_2 en supposant que $\Delta_r H^\circ = C^{te}$, il vient

$$\ln \left(\frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1)$$

Calculons K_1° et K_2° aux températures T_1 et T_2 à l'aide de l'expression obtenue à la question précédente :

$$K_1^\circ = 5 \quad \text{et} \quad K_2^\circ = 176$$

Application numérique :

$$K_1^\circ = \frac{0,50^2 \times (3 - 0,50)}{(1 - 0,50)^3} \times \frac{1}{1} = \frac{2,5}{0,5} = 5$$

et
$$K_2^\circ = \frac{0,80^2 \times (3 - 0,80)}{(1 - 0,80)^3} \times \frac{1}{1} = \frac{(4 \times 0,20)^2 \times 2,20}{0,20^3} = \frac{16 \times 2,20}{0,20}$$

d'où
$$K_2^\circ = 16 \times 11 = 176$$

Par suite,
$$\frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} = \frac{176}{5} \approx \frac{175}{5} = 35$$

En injectant ces valeurs dans l'équation (1), on obtient numériquement

$$\ln 35 \approx \frac{\Delta_r H^\circ}{8,3} \left(\frac{1}{926} - \frac{1}{823} \right)$$

ce qui donne

$$\Delta_r H^\circ \approx -230 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Ce dernier calcul se fait comme suit :

$$\Delta_r H^\circ = \frac{8,3 \times \ln 35}{\frac{1}{926} - \frac{1}{823}} \approx \frac{8,3 \times \ln(5 \times 7)}{\frac{1}{926} - \frac{1}{823}} = \frac{8,3 \times (1,6 + 1,95)}{\frac{823 - 926}{823 \times 926}} \quad (\text{J.mol}^{-1})$$

soit
$$\Delta_r H^\circ \approx \frac{(8,3 \times 3,55) \times (926 \times 823)}{-100} \quad (\text{J.mol}^{-1})$$

L'énoncé demande une valeur approchée, on peut donc simplifier fortement :

$$\Delta_r H^\circ \approx -\frac{8 \times 4 \times 900 \times 800}{100} \quad (\text{J.mol}^{-1})$$

soit
$$\Delta_r H^\circ \approx -230 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Le calcul précis à l'aide d'une calculatrice donne $-218,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Les approximations de calcul sont donc tout à fait acceptables puisqu'elles n'entraînent qu'une erreur de l'ordre de 5 %.

22 D'après la question 20, le quotient de réaction s'écrit

$$Q = \frac{\rho^2 (3 - \rho)}{(1 - \rho)^3} \frac{P^\circ}{P}$$

Une légère augmentation de la pression entraîne donc une diminution de Q . La température étant constante, la constante d'équilibre ne change pas. Le quotient Q devient alors plus petit que K° (on avait égalité à l'équilibre avant la perturbation) et la réaction évolue dans le sens direct.