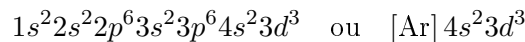


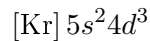
1 Structure électronique – cristallographie

- Les règles permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental sont la règle de KLECHKOWSKI et le principe d'exclusion de PAULI (deux électrons ne peuvent avoir les quatre mêmes nombres quantiques). La règle empirique de KLECHKOWSKI s'énonce ainsi :
 - Dans un atome polyélectronique, l'ordre de remplissage des orbitales est celui pour lequel la somme $(n + l)$ croît.
 - Pour deux valeurs égales de $(n + l)$ l'orbitale atomique qui est occupée la première est celle pour laquelle le nombre quantique n est le plus petit.

Dans le cas de l'atome de vanadium on a :



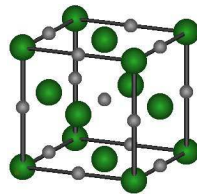
L'élément situé juste en dessous dans la classification périodique possède le même nombre d'électrons de valence. Les électrons occupent des orbitales atomiques de nombre quantique principal plus élevé. Cet élément (le niobium) a donc la configuration électronique :



- Dans une maille cubique centré, le contact entre les sphères dures a lieu selon la grande diagonale du cube. La relation de contact s'écrit :

$$4R = a\sqrt{3} \quad \text{soit} \quad R = \frac{a\sqrt{3}}{4} \simeq 130 \text{ pm}$$

- Le nitrure d'azote est composé par un anion N^{3-} , dont la configuration électronique est analogue à celle d'un gaz rare ce qui lui confère une certaine stabilité, et un cation V^{3+} .
- La maille du nitrure de vanadium est représentée ci-dessous. Les anions sont de couleur verte et les cations de couleur grise.



Les cations occupent les cavités octaédriques du réseau des anions. Il est donc entouré de six anions. Les réseaux cfc des anions et des cations sont équivalents, donc les anions sont aussi entourés de six cations. La coordinence est de 6-6.

2 Diagramme potentiel-pH

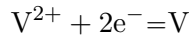
- Le degré d'oxydation de l'atome de vanadium dans les espèces considérées se calcule en prenant comme hypothèse que le degré d'oxydation de l'atome d'oxygène est de $-II$. Ainsi nous obtenons :

Espèce	V	V ²⁺	V(OH) ₂	V ³⁺	V(OH) ₃	VO ²⁺	VO(OH) ₂	VO ₂ ⁺	VO ₂ (OH)
d.o.	0	+II	+II	+III	+III	+IV	+IV	+V	+V

Les domaines de prédominance des espèces sont attribués en considérant que les espèces possédant un d.o. élevé prédominent à des valeurs de potentiel élevées. Ensuite, les acides, au sens de BRÖNSTED, prédomine pour de faibles valeurs de pH. En tenant compte de ces propriétés, on propose l'attribution :

Espèce	V	V ²⁺	V(OH) ₂	V ³⁺	V(OH) ₃	VO ²⁺	VO(OH) ₂	VO ₂ ⁺	VO ₂ (OH)
Attribution	5	4	3	2	1	9	8	7	6

6. Considérons l'équation de la frontière séparant les domaines des espèces V et V²⁺. La demi équation pour ce couple s'écrit sous la forme suivante :



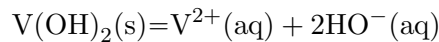
Si l'on note E° le potentiel standard du couple considéré, la formule de NERNST nous donne l'expression du potentiel frontière :

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

Graphiquement, nous lisons $E = E(A) = -1,21 \text{ V}$ ce qui nous permet de déduire la concentration de tracé :

$$c_T = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

7. Lorsque l'équilibre de solubilité est établi, la relation $K^{\circ} = (Qr)_{eq}$ est vérifiée.



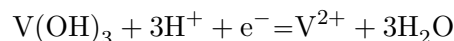
Si l'on considère de plus qu'à la frontière, nous avons par convention :

$$[V^{2+}] = c_T = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [HO^{-}] = 10^{-7,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La valeur du produit de solubilité s'écrit :

$$K_s = \frac{[V^{2+}][HO^{-}]^2}{c^{\circ 3}} \quad \text{soit} \quad K_s = 10^{-16}$$

8. Le potentiel recherché correspond à l'ordonnée du point D. Cette ordonnée s'obtient en considérant les coordonnées du point C et la valeur de la pente de la droite séparant les domaines 4 et 8. La demi équation pour ce couple s'écrit sous la forme suivante :



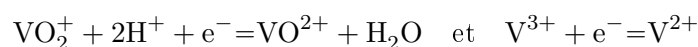
Si l'on note E° le potentiel standard du couple considéré, la formule de NERNST nous donne l'expression du potentiel frontière :

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[H^{+}]^3}{[V^{2+}]c^{\circ 2}}$$

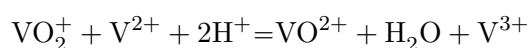
La pente vaut donc $-0,18 \text{ V} / \text{u.pH}$. Connaissant les coordonnées du point C et l'abscisse du point D, on déduit que son ordonnée vaut $-0,25 \text{ V}$.

3 Batteries rechargeables à flux au vanadium

9. Les deux demi équations redox s'écrivent :



En utilisant les conventions de l'énoncé, on déduit l'équation de la réaction dans le cas où la batterie se décharge :



10. La f.e.m. e s'écrit :

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

11. À partir de la relation entre le nombre d'électrons échangés et le courant, on peut, à l'aide d'un tableau d'avancement obtenir la relation entre les quantités de matières des différentes espèces et le courant. Pour les réactifs, nous avons :

$$n_i = n_i(0) - \frac{I\Delta t}{\mathcal{F}} \quad \text{avec} \quad n_i = [i] V_R$$

Pour les produits, nous avons une relation similaire :

$$n_i = n_i(0) + \frac{I\Delta t}{\mathcal{F}} \quad \text{avec} \quad n_i = [i] V_R$$

12. En effectuant un bilan de matière entre la quantité de matière d'entrée n_e et de sortie n_s de la cellule, nous obtenons pour les réactifs :

$$n_s = n_e - \frac{I\Delta t}{\mathcal{F}} \quad \text{soit} \quad [i]_s Q \Delta t = [i]_e Q \Delta t - \frac{I\Delta t}{\mathcal{F}}$$

De même pour les produits :

$$n_s = n_e + \frac{I\Delta t}{\mathcal{F}} \quad \text{soit} \quad [i]_s Q \Delta t = [i]_e Q \Delta t + \frac{I\Delta t}{\mathcal{F}}$$

13. Par hypothèse on a :

$$[i]_{cell} = \frac{[i]_s + [i]_e}{2} = [i]_e \pm \frac{I}{2\mathcal{F}Q} = [i]_0 \pm \frac{I}{\mathcal{F}} \left(\frac{1}{V_R} + \frac{1}{2Q} \right)$$

14. Avantages : recharge facile, pas d'autodécharge puissance ajustable en fonction du nombre de cellules. Inconvénients : encombrement et nécessité d'utiliser des pompes.

4 Dosage d'espèce en solution

15. La solution absorbe dans le rouge donc elle est bleue (couleur complémentaire).

16. L'équation de la réaction de titrage s'écrit :



17. La constante d'équilibre se calcule à partir de la formule :

$$\log K^\circ = \frac{5}{0,06} [E^\circ(\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+) - E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})] = 42$$

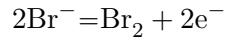
$K^\circ > 1$ la transformation est totale.

18. À l'équivalence nous avons la relation :

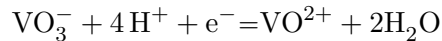
$$\frac{n(\text{VO}^{2+})}{5} = n(\text{MnO}_4^-) \quad \text{soit} \quad c_0 = 8.10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5 Catalyse de réactions d'halogénéation

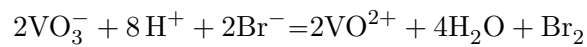
19. Il s'agit du (3*R*, 4*S*)-dibromooctane.
 20. Le réactif habituellement employé pour effectuer cette transformation est le dibrome. La sélectivité est alors *anti*, ce qui est aussi le cas ici.
 21. L'ion bromure subit une réaction d'oxydation pour laquelle la demi-équation s'écrit :



22. On suppose que dans les conditions de réaction, l'ion VO_3^- est réduit en ion VO^{2+} . La demi-équation redox s'écrit :



On en déduit l'équation suivante :



23. Le vanadate joue le rôle de catalyseur. L'équation de la réaction entre l'eau oxygénée et le bromure introduit s'écrit :



24. L'alcène et le dibrome sont plus solubles en phase organique, on peut donc supposer que la transformation se déroule en phase organique.

