

Autour du vanadium

A) Structure électronique - cristallographie.

1. Règles de remplissage à l'état fondamental
 - i) Règle de stabilité : les orbitales atomiques sont occupées par ordre d'énergie croissante.
 - ii) Règle de Klechkowski : l'énergie des orbitales atomique augmente avec la somme $n+l$ croissante et avec n au cas d'égalité.
 - iii) Règle d'exclusion de Pauli : Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.
 - iv) Règle de Hund : les électrons se répartissent sur le maximum d'orbitales dégénérées avant de s'apparier.

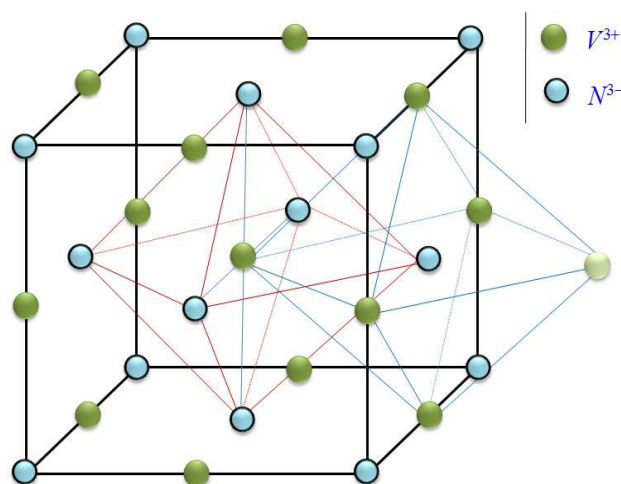
Configuration électronique du vanadium :

Le vanadium appartient à la 4^{ième} ligne (le plus grand nombre quantique principal des O.A remplies ou au cours de remplissage est $n=4$) et à la 5^{ième} colonne (l'atome renferme 5 électrons de valence dans sa couche externe)

Donc : $[V] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$. D'après la règle de Hund, les électrons se répartissent sur la couche externe

comme suit : $\boxed{\uparrow\downarrow}_{4s} \quad \boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{}\boxed{}\boxed{}_{3d}$.

2. $4R = a\sqrt{3}$ (tangence des atomes suivant la grande diagonale du cube). AN : $R = \frac{a\sqrt{3}}{4} \approx 130 \text{ pm}$.
3. $[N] = 1s^2 2s^2 2p^3$. L'ion nitrure N^{3-} est plus stable car il satisfait la règle de l'octet. Ion vanadium (III) : V^{3+} .
4. Maille VN.

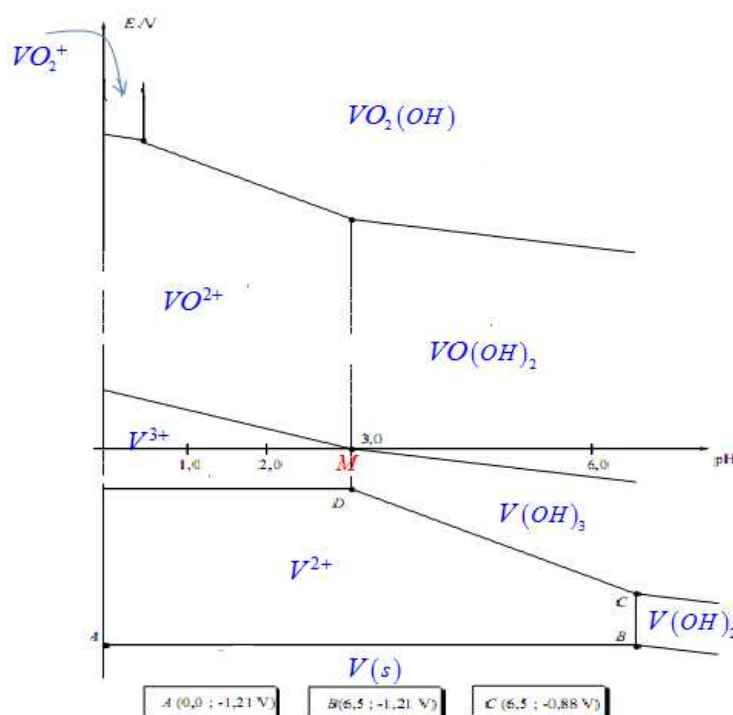


La structure est de coordinence [6/6] : chaque ion occupe un site octa formé par six ions de signe opposé.

B) Diagramme potentiel-pH.

5. – pour un couple rédox, le domaine de l'oxyde est au dessus de celui du réducteur. Les domaines sont alors affectés, du bas en haut par ordre de degré d'oxydation croissant.
 - les hydroxydes sont stables à pH basique, les ions libres correspondant sont stables à pH acide.

n.O	Espèce / domaine	
V	VO_2^+ / 1	$VO_2(OH)$ / 6
IV	VO^{2+} / 2	$VO(OH)_2$ / 7
III	V^{3+} / 3	$V(OH)_3$ / 8
II	V^{2+} / 4	$V(OH)_2$ / 9
0	$V(s)$ / 5	



6. Le potentiel de Nernst du couple $V^{2+} / V(s)$: E^0

s'écrit : $E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log[V^{2+}]$.

Sur la frontière horizontale $E = E_A$ séparant les domaines des deux espèces, $[V^{2+}] = c$. D'où :

$$E_A = E^0 + 0,03 \log c \Rightarrow c = 10^{\frac{E_A - E^0}{0,03}}. \text{ AN : } E_A = -1,21V, \quad E^0 = -1,18V \Rightarrow c = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

7. En ajoutant des ions OH^- à une solution acide de concentration c en ions V^{2+} le premier grain de

l'hydroxyde $V(OH)_2$ apparaît à $pH_B = 6,5$. A l'équilibre hétérogène en B: $[V^{2+}][OH^-]^2 = c \left(\frac{K_e}{h_A} \right)^2 = K_{S2}$.

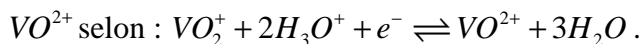
D'où: $pK_{S2} = pc + 2(pk_e - pH_A)$. AN: $pK_{S2} = 1 + 2(14 - 6,5) = 16$. $pK_{S2} = 10^{-16}$.

8. $E_C = E_{III/II}^0 + 0,06 \log \left(\frac{[V^{3+}]}{[V^{2+}]} \right)$. En C, $[V^{2+}] = c$ et $[V^{3+}] = \frac{K_{S3} h_C^3}{K_e}$. En M, $[V^{3+}]_M = c \Rightarrow K_{S3} = c \frac{K_e^3}{h_D^3}$. D'où :

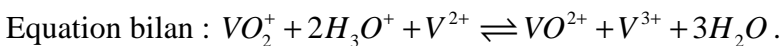
$$E_C = E_{III/II}^0 + 0,06 \log \left(\frac{h_C^3}{h_D^3} \right) \Rightarrow E_{III/II}^0 = E_C + 0,18(pH_C - pH_D). \text{ AN : } E_{III/II}^0 = -0,25V.$$

C) Batteries rechargeables à flux au vanadium.

9. en situation de décharge, sur l'électrode positive, VO_2^+ se réduit en



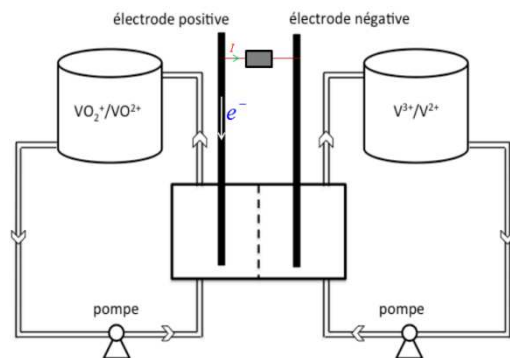
Sur l'électrode négative, V^{2+} est oxydé en V^{3+} selon :



10. La f.e.m. de la pile ainsi constituée est :

$$e = E^\oplus - E^\ominus = E_{VO_2^+/VO^{2+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{[VO_2^+]}{[VO^{2+}]} \right) - 0,12 pH - E_{V^{3+}/V^{2+}}^0 - 0,06 \log \left(\frac{[V^{3+}]}{[V^{2+}]} \right)$$

$$= E_{VO_2^+/VO^{2+}}^0 - E_{V^{3+}/V^{2+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{[VO_2^+]}{[VO^{2+}]} \frac{[V^{2+}]}{[V^{3+}]} \right) - 0,12 pH$$



11. La charge électrique transférée pour un avancement $d\xi$ est $dQ = eN_A d\xi = Fd\xi = Idt$. La quantité de

matière de A_i pénétrant dans le réservoir est alors : $dn_i = V_R dc_i = v_i d\xi = \frac{v_i Idt}{F} \Rightarrow c_i(t) = c_i(0) + \frac{v_i It}{FV_R}$.

$$\text{Soit : } c_{VO_2^+}(t) = \frac{I}{FV_R} t + c_{VO_2^+}(0); c_{V^{3+}}(t) = \frac{I}{FV_R} t + c_{V^{3+}}(0); c_{VO_2^+}(t) = -\frac{I}{FV_R} t + c_{VO_2^+}(0); c_{V^{2+}}(t) = -\frac{I}{FV_R} t + c_{V^{2+}}(0).$$

12. Pour chaque constituant A_i : $dn_i^S = dn_i^E + v_i d\xi \Rightarrow c_i^S dV = c_i^E dV + v_i d\xi \Rightarrow c_i^S(t) = c_i^E(t) + \frac{v_i I}{QF}$.

13. Dans la cellule $c_i^E(t) = c_i(t) \Rightarrow [A_i](t) = \frac{1}{2}(c_i^S(t) + c_i^E(t)) = c_i(t) + \frac{v_i I}{2QF}$.

Soit: $[VO_2^+] = [V^{3+}] = c_0 + \frac{I}{FV_R} \left(t + \frac{V_R}{Q} \right)$ et $[VO_2^+] = [V^{2+}] = c_0 - \frac{I}{FV_R} \left(t + \frac{V_R}{Q} \right)$. d'où l'expression de la

$$f.e.m \quad e(t) = E_{VO_2^+/VO^{2+}}^0 - E_{V^{3+}/V^{2+}}^0 + 0,12 \log \left(\frac{c_0 - \frac{I}{FV_R} \left(t + \frac{V_R}{Q} \right)}{c_0 + \frac{I}{FV_R} \left(t + \frac{V_R}{Q} \right)} \right) \text{ qui diminue très lentement avec le temps.}$$

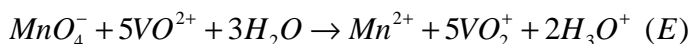
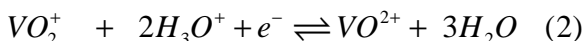
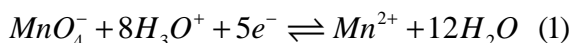
14. Avantages : batteries rechargeables (longue durée de vie) et permettent un stockage massif d'énergie.

Inconvénient : elles sont encombrantes, relativement coûteuses et demandent une circulation en permanence d'électrolyte.

D) Dosage d'espèce en solution.

15. La solution absorbe au maximum dans le rouge, sa coloration est verte.

16. Equation bilan : $(E) = (1) - 5 \times (2)$



$$17. \Delta_r G^0 = \Delta_r G_1^0 - 5\Delta_r G_2^0 = -5F(E_1^0 - E_2^0) \Rightarrow K^0(T) = \exp\left(\frac{5F(E_1^0 - E_2^0)}{RT}\right) = 10^{\frac{5(E_1^0 - E_2^0)}{RT \ln 10}}. \text{ AN : à } 25^\circ\text{C,}$$

$K^2(25^\circ\text{C}) \# 4,610^{41} \gg \gg 1$: réaction quantitative.

$$18. \text{ A l'équivalence, } n(MnO_4^-)_{\text{ajouté}} = cV_{\text{eq}} = \frac{n(VO^{2+})}{5} = \frac{c_0 V_0}{5} \Rightarrow c_0 = 5 \frac{cV_{\text{eq}}}{V_0}. \text{ AN : } c_0 = 8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

E) Equilibre en phase gaz.

19. $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$. Le taux de conversion diminue avec la température :

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_1^0}{RT^2} < 0. \text{ La réaction est donc exothermique.}$$

20. Tableau d'avancement :

	$SO_2(g)$	$O_2(g)$	$SO_3(g)$	n_g
EI	$2n_0$	n_0		$3n_0$
A l'équilibre	$2n_0(1-\rho)$	$n_0(1-\rho)$	ρn_0	$n_0(3-2\rho)$

$$K^0(T) = \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2 \times p_{O_2}} \frac{p^0}{p} = \frac{(3-2\rho)\rho^2}{4(1-\rho)^3} \frac{p^0}{p}. \text{ AN : } K^0(T_1) = 1. \quad K^0(T_2) = 28.$$

$$21. \Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T). \text{ AN : } \Delta_r G^0(T_1) = 0. \quad \Delta_r G^0(T_2) \# 23 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

$$22. \text{ Le quotient de la réaction est } Q = \frac{n_{SO_3}^2 \times n_g}{n_{SO_2}^2 \times n_{O_2}} \frac{p^0}{p} : \text{ Pour une variation } dp \text{ de pression du système initialement}$$

en équilibre à température et composition constante, l'affinité chimique est :

$$\mathcal{A}(T, n_i, p + dp) = -RT \frac{dQ}{Q} = RT \frac{dp}{p}. \quad dp > 0 \Rightarrow \mathcal{A}(T, n_i, p + dp) > 0 \Rightarrow d\xi > 0 : \text{ une élévation isotherme de}$$

pression du système initialement en équilibre à composition constante déplace l'équilibre dans le sens direct, sens de diminution de la quantité du gaz conformément à la loi de Le Chatelier.