

Correction de l'épreuve de chimie filière MP concours MINES PONTS session 2014

EL FILALI SAID

CPGE BENI MELLAL

MAROC

= elfilalisaid@yahoo.fr =

AUTOUR DU VANADIUM

A - STRUCTURE ÉLECTRONIQUE - CRISTALLOGRAPHIE

1 Les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental :

☞/ Règle (principe) d'exclusion de Pauli :

«Dans un atome ,deux électrons quelconques ne peuvent pas avoir les quatre nombres quantiques identiques»

☞/ Règle de Klechkovsky :

« Les sous-couches se remplissent par énergie croissante :

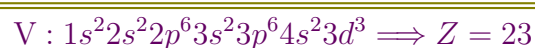
Les niveaux d'énergie $E_{(n,\ell)}$ augmentent avec $(n+\ell)$.

$E_{(n,\ell)}$ qui ont même valeur de $(n+\ell)$,augmente avec n »

☞/ Règle de Hund :

«Lorsque des électrons sont dans des orbitales dégénérées (de même énergie) la configuration la plus stable est celle pour laquelle le nombre quantique magnétique total de spin M_s est maximal.»

► Le vanadium appartient à la quatrième ligne donc $n = 4$ et la colonne 5 donc la configuration externe est $4s^2 3d^3$ ce qui donne



► Pour l'élément juste en dessous donc $n=5$ et présente la même structure externe $5s^2 4d^3$ donc sa structure est



C'est le niobium de symbole chimique Nb

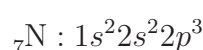
2 Le rayon d'un atome de vanadium, assimilé à une sphère dure :

Dans la structure cubique centrée le contact se fait selon la grande diagonale (diagonale du cube) donc

$$a\sqrt{3} = 4R_V \xrightarrow{\text{A.N}} R_V = 130 \text{ pm}$$

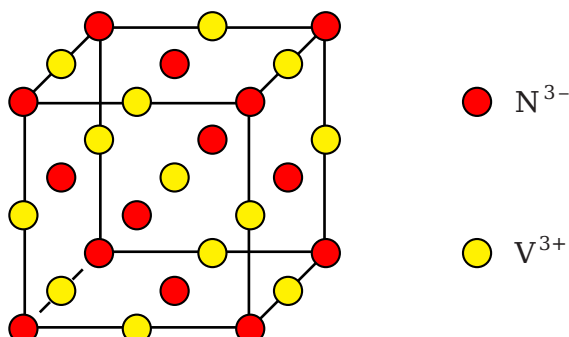
3 La formule pour les deux ions constituant le cristal de nitrure de vanadium :

Puisque l'azote un élément de la deuxième période donc il doit respecter la règle de l'octet :



afin d'acquérir la structure d'un gaz rare il doit capter trois électrons et devient N^{3-} et puisque le composé est neutre donc V^{3+}

4 la maille du nitrure de vanadium (origine sur l'anion).



► Coordinence (6 :6) puisque les cations et les anions occupent des sites octaédriques.

B - DIAGRAMME POTENTIEL-PH

5 Affectation des espèces dans les domaines correspondants :
on rappelle que le pouvoir oxydant augmente avec le nombre d'oxydation n.o ce qui donne :

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

6 Calcul de la concentration de tracé qui a été utilisée pour établir ce diagramme.
Soit le couple V^{2+}/V : $V^{2+} + 2e \rightleftharpoons V$

La formule de Nerst donne : $E = E^o + \frac{0,06}{2} \ln[V^{3+}] \Rightarrow C = 10^{\frac{E-E^o}{0,03}}$

$$C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

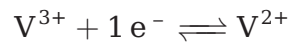
7 Calcul du produit de solubilité de $V(OH)_2(s)$



- $C = [V^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ - $pH_B = 6,5 \Rightarrow [OH^-]_B = 10^{-7,5} \text{ mol.L}^{-1}$ donc

$$K_{s2} = [V^{2+}][OH^-]_B \xrightarrow{\text{A.N}} K_{s2} = 10^{-16}$$

8 Calcul du potentiel standard du couple V^{3+}/V^{2+} .



$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{V}^{3+}]}{[\text{V}^{2+}]} \implies \mathbf{E} = \mathbf{E}^\circ = \mathbf{E}_D$$

Sachant que la réaction entre [8] et [4] donne :



donc la pente est

$$\text{pente}(\text{[8]}/\text{[4]}) = -\frac{0,06 \times 3}{1} \xrightarrow{\text{A.N}} \text{pente}(\text{[8]}/\text{[4]}) = -0,18$$

$$\text{Il en résulte que } \text{pente}(\text{[8]}/\text{[4]}) = \frac{\mathbf{E}(\text{C}) - \mathbf{E}(\text{D})}{\text{pH}(\text{C}) - \text{pH}(\text{D})}$$

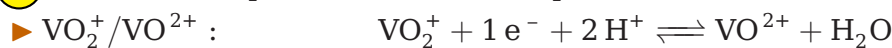
$$\mathbf{E}(\text{D}) = \mathbf{E}(\text{C}) - \text{pente}(\text{[8]}/\text{[4]}) (\text{pH}(\text{C}) - \text{pH}(\text{D})) \xrightarrow{\text{A.N}} \mathbf{E}(\text{D}) = -0,25 \text{ V}$$

D'où

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

C - BATTERIES RECHARGEABLES A FLUX AU VANADIUM

9 Les demi-équations redox à chaque électrode :



▶ L'équation bilan en situation de décharge.



10 La force électromotrice en fonction des concentrations

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

11 L'évolution de la concentration $c_i(t)$ des différentes espèces i du vanadium :

Pour un avancement élémentaire $d\xi$ de l'équation bilan correspond la charge

$$dq = I dt = e N_A d\xi = F d\xi$$

La variation de la concentration c_i est

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{V_R} \frac{dn_i}{dt} = \frac{\nu_i}{V_R} \frac{d\xi}{dt} \implies \frac{dc_i}{dt} = \frac{\nu_i}{V_R} \frac{I}{F}$$

ce qui donne après intégration

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

Avec $\nu_i < 0$ pour les réactifs et $\nu_i > 0$ pour les produits

12 La concentration $c_i(t)$ des espèces du vanadium juste en sortie de cellule :
Pour chaque constituant i on a :

$$dn_i^S = dn_i^E + \nu_i d\xi$$

Avec :

– dn_i^S quantité de matière du constituant i présent à la sortie pendant dt

– dn_i^E quantité de matière du constituant i présent à l'entrée pendant dt

Or :

$dn_i^E = c_i^E dV$ et $dn_i^S = c_i^S dV$ avec dV le volume qui passe pendant le temps dt d'où :

$$c_i^S dV = c_i^E dV + \nu_i \frac{I}{F} dt$$

et par conséquent

$$c_i^S = c_i^E + \frac{\nu_i I}{FQ(t)}$$

Avec $Q(t) = \frac{dV}{dt}$ le débit volumique

13 L'expression de la variation de la force électromotrice e en fonction du temps.

On a : $e = \mathbf{E}^\circ([\text{VO}_2^+]/[\text{VO}^{2+}]) - \mathbf{E}^\circ([\text{V}^{3+}]/[\text{V}^{2+}]) + 0,06 \log \frac{[\text{V}^{2+}][\text{H}^+]^2[\text{VO}_2^+]}{[\text{V}^{3+}][\text{VO}^{2+}]}$ qu'on peut écrire :

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

Sachant que $c_i(t) = c_i^e + \frac{\nu_i I}{2FQ}$

avec c_i^e représente la concentration à l'entrée c'est à dire au réservoir (de grand volume) à l'instant t et donc

$$c_i^e = c_i(t=0) + \frac{\nu_i I}{FV_R} t$$

Par conséquent :

$$c_i(t) = c_o + \frac{\nu_i I}{2FQ} + \frac{\nu_i I}{FV_R} t$$

Il en résulte que

$$e = \mathbf{E}^\circ([\text{VO}_2^+]/[\text{VO}^{2+}]) - \mathbf{E}^\circ([\text{V}^{3+}]/[\text{V}^{2+}]) + 0,12\text{pH} + 0,012 \log \left[\frac{c_o - \frac{I}{2FQ} - \frac{I}{FV_R} t}{c_o + \frac{I}{2FQ} + \frac{I}{FV_R} t} \right]$$

14 Les avantages et les inconvénients de ce type de batteries (D'après site Wikipédia) :

► **Les avantages:**

- Durée de vie : 10 à 20 ans
- Énergie/Poids : 10 à 20 Wh/kg
- Énergie/volume : 15 à 25 Wh/l
- rendement charge/décharge 75-80 %
- Nombre de cycles de charges > 10000 cycles
- On peut augmenter la capacité en augmentant le volume des réservoirs
- On peut recharger l'accumulateur en changeant le contenu du réservoir sans attendre une éventuelle (et parfois impossible sans moyen de charge) recharge énergétique.

► **Les inconvénients :**

- Tension nominale par élément : 1,15 à 1,55 (V)
- L'encombrement de la pile.
- Très coûteuses.

D - DOSAGE D'ESPÈCE EN SOLUTION

15 la couleur de cette solution est Bleue cyan (couleur complémentaire de la couleur rouge correspond à 775 nm)

16 la réaction de titrage



17 valeur approchée de la constante d'équilibre de la réaction de titrage

$$\log K = \frac{1 \times 5}{0,06} (1,5 - 1) \implies K \simeq 10^{42}$$

D'où la réaction est totale

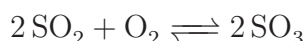
18 Calcul de la concentration c_o de la solution :

A l'équivalence on a : $n(\text{MnO}_4^-) = \frac{n(\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+})}{5}$ Ce qui donne

$$\left[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+} \right] = \frac{5C_{V_{eq}}}{V_o} \xrightarrow{\text{A.N}} \left[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+} \right] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

E - ÉQUILIBRE EN PHASE GAZ

19 La réaction d'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre :



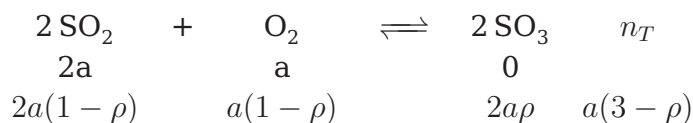
- Pour $T_1 = 926 \text{ K}$ on a $\rho_1 = 0,5$

- Pour $T_2 = 823 \text{ K}$ on a $\rho_2 = 0,8$

On conclut que le rendement est une fonction décroissante de la température.

Par conséquent si on diminue la température l'équilibre se déplace dans le sens exothermique et puisque $\rho_2 > \rho_1$ alors le sens exothermique est le sens direct.

20 La constante d'équilibre en fonction de ρ :



$$\mathbf{K} = \frac{P_{(\text{SO}_3)}^2}{P_{(\text{SO}_2)}^2 P_{(\text{O}_2)}} \implies \mathbf{K} = \frac{\rho^2(3-\rho)}{P(1-\rho)^3}$$

21 Calculons l'enthalpie standard de réaction de l'équilibre d'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre :

Sachant que :

- A la température $T_1=926$ K on a $\rho_1 = 0.5$ donc $\mathbf{K}_1 = 5$

- A la température $T_2=823$ K on a $\rho_2 = 0.8$ donc $\mathbf{K}_2 = 176$

Et comme : $\frac{d \ln \mathbf{K}}{dT} = \frac{\Delta_r \mathbf{H}^\circ}{RT^2} \implies \ln \frac{\mathbf{K}_2}{\mathbf{K}_1} = \frac{\Delta_r \mathbf{H}^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$

Ce qui donne

$$\Delta_r \mathbf{H}^\circ = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\mathbf{K}_2}{\mathbf{K}_1} \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r \mathbf{H}^\circ = -219 \text{ kJ mol}^{-1}$$

22 L'influence sur la position de l'équilibre d'une légère augmentation isotherme de pression : Il évolue dans le sens d'une diminution du nombre de moles gaz c'est à dire dans le sens direct.