

## DEVOIR DE SYNTHÈSE DE CHIMIE MINÉRALE

### 2<sup>ème</sup> SEMESTRE

Le diagramme simplifié du vanadium donné en annexe est relatif à V(s), aux espèces solubles dans l'eau  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $VO_2^+$  (chacune à la concentration C mol.L<sup>-1</sup>) et à leurs hydroxydes solides, repérés respectivement par (I), (II), (III) et (IV).

1) Donner les formules des hydroxydes (I), (II), (III) et (IV). Compléter (en justifiant) le diagramme fourni en faisant figurer chaque espèce dans son domaine correspondant. S'agit-il dans chaque cas d'un domaine de prédominance ou d'existence.

2) En utilisant des valeurs numériques lues sur le diagramme, en annexe, déterminer la valeur de C mol.L<sup>-1</sup> utilisée pour le tracé.

3) Après avoir écrit les demi-équations électroniques correspondantes, déterminer les pentes des frontières BE, CF, GI, HJ et montrer qu'elles sont parallèles.

4) On constate que l'hydroxyde correspondant à l'ion le plus oxydé est rouge brique. Calculer son produit de solubilité K<sub>s</sub>, ainsi que celui des trois autres hydroxydes.

On élève progressivement, à pH = 2, le potentiel d'une solution d'ions  $V^{2+}$ . A partir de quel potentiel voit-on apparaître le précipité rouge brique ?

5) Les oxydes du vanadium ( $V_yO_x$ ), correspondant aux hydroxydes (I), (II), (III) et (IV), occupent pratiquement les mêmes domaines que ceux-ci. Donner les formules ( $V_yO_x$ ) des quatre oxydes (I'), (II'), (III') et (IV').

6) Tracer les droites des couples de l'eau et faire figurer sur ce diagramme les domaines de prédominance de H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, et O<sub>2</sub> avec la convention  $p(H_2)=p(O_2)=P^o$

6-a) Quel est l'oxyde le plus stable en présence d'eau ?

6-b) D'après le diagramme E-pH, le vanadium est-il un métal noble ?

6-c) Comment expliquez-vous la quasi absence de réaction du vanadium aussi bien vis-à-vis de l'eau, que vis-à-vis d'acide chlorhydrique dilué ? Justifier votre réponse l'allure des courbes intensité-potentiel.

6-e) L'hydroxyde correspondant à l'ion  $V^{2+}$  réagit-il avec l'eau ? Ecrire la réaction si elle existe. Trouve-t-on cet hydroxyde dans la nature ?

7) Pour quels domaines du diagramme peut-on prévoir l'immunité, la corrosion ou la passivité du vanadium ?

Données à 25°C :

$(RT/F) \ln(x) = 0,06 \log(x)$  exprimé en volt;

Produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$

$E^o (VO_2^+ / VO^{2+}) = 1,00 \text{ V}$  ;  $E^o (VO^{2+} / V^{3+}) = 0,36 \text{ V}$  ;  $E^o (V^{3+} / V^{2+}) = -0,25 \text{ V}$  ;

$E^o (V^{2+} / V) = -1,17 \text{ V}$  ;  $E^o (H^+ / H_{2(g)}) = 0,00 \text{ V}$  ;  $E^o (O_{2(g)} / H_2O) = 1,23 \text{ V}$ .

Nom et prénom :

Section :

Annexe

