

CHIMIE

Le Manganèse

Le problème est composé de trois parties totalement indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres. Le manganèse est un métal utilisé en métallurgie pour la fabrication de certains aciers spéciaux. Aucune connaissance préalable sur l'élément manganèse n'est nécessaire pour aborder ce problème.

Toutes les données nécessaires à la résolution du problème sont rassemblées à la fin de l'énoncé.

Partie I - Architecture moléculaire

I.A -

Quelle est la configuration électronique :

- I.A.1) de l'atome de manganèse ?
- I.A.2) de l'ion manganèse (II) Mn^{2+} ?

I.B -

Proposer une formule de Lewis :

- I.B.1) pour l'ion permanganate MnO_4^- ,
- I.B.2) pour l'ion manganate MnO_4^{2-} ,

I.C -

Le métal manganèse présente plusieurs variétés allotropiques dont la nature dépend de la température ; dans l'une d'elles, le manganèse a une structure cubique centrée I , dans une autre une structure cubique à faces centrées F . Pour chacune de ces structures :

- I.C.1) faire le schéma de la maille élémentaire,
- I.C.2) indiquer le nombre d'atomes par maille,
- I.C.3) préciser la coordinence ou indice de coordination de l'atome de manganèse.

Filière TSI

Partie II - Oxydoréduction en solution aqueuse

Dans cette partie toutes les réactions étudiées le sont à 25, 0° C. Le diagramme $E = f(pH)$ donné en annexe est relatif aux espèces suivantes : $Mn(s)$; Mn^{2+} ; MnO_4^{2-} ; $MnO_2(s)$; MnO_4^- ; $Mn(OH)_2(s)$. Il a été tracé pour une somme des concentrations des espèces dissoutes égales à $C(\text{mol.L}^{-1})$.

II.A -

En justifiant votre réponse, attribuer chaque domaine A , B , C , D , E et F à l'une des espèces mentionnées ci-dessus.

II.B -

En utilisant des valeurs numériques lues sur le diagramme, en annexe, et éventuellement certaines des données numériques fournies, déterminer :

II.B.1) la valeur de $C(\text{mol.L}^{-1})$ utilisée pour le tracé,

II.B.2) le produit de solubilité de $Mn(OH)_2(s)$,

II.B.3) le potentiel redox du couple $MnO_2/Mn(OH)_2$. Retrouver cette valeur par le calcul.

II.C -

Après avoir écrit les demi-équations électroniques correspondantes, déterminer les pentes des frontières entre les espèces :

II.C.1) E et C

II.C.2) B et C

II.D -

II.D.1) Écrire l'équation-bilan de la réaction, relativement lente, qui se produit naturellement, à $pH = 0$, entre les ions permanganate et les ions manganèse (II).

II.D.2) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

II.E -

L'expérience montre que lors du dosage d'une solution d'eau oxygénée H_2O_2 la réduction des ions permanganate donne les ions manganèse (II).

II.E.1) Écrire la demi-équation électronique relative au couple MnO_4^-/Mn^{2+} .

II.E.2) À l'aide des données numériques fournies déterminer le potentiel redox standard de ce couple.

II.F -

Dans le commerce, la concentration d'une solution d'eau oxygénée est donnée par son titre en volumes. Ainsi une solution d'eau oxygénée à N volumes est une solution qui, pour un litre, donne par dismutation dans les conditions normales de température et de pression, N litres de dioxygène, selon la réaction d'équation-bilan : $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2(g)$.

On se propose de vérifier le titre d'une solution d'eau oxygénée utilisée pour l'entretien des piscines ; l'étiquette du bidon étudié indique : « eau oxygénée à 110 volumes ».

Pour réaliser cette vérification on commence par diluer 100 fois la solution commerciale puis on dose un volume $V_0 = 20,0$ mL de la solution diluée par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $C_1 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour un volume $V_{\text{éq}} = 15,6$ mL.

II.F.1) Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.

II.F.2) Calculer sa constante d'équilibre.

II.F.3) Décrire la préparation de la solution diluée d'eau oxygénée.

II.F.4) Déterminer la concentration de la solution dosée, puis celle de la solution commerciale et enfin son titre en volumes.

II.F.5) Pour quelle raison *chimique* met-on, lors de ce dosage, la solution de permanganate de potassium dans la burette et non dans le becher (l'eau oxygénée serait alors introduite à la burette) ?

II.G -

Le dosage ci-dessus est suivi par potentiométrie. Un millivoltmètre mesure la tension entre deux électrodes plongeant dans la solution : l'une est une électrode au calomel saturé, l'autre est une électrode de platine.

II.G.1) Préciser le rôle de chacune des électrodes. Faire un schéma légendé de l'électrode au calomel saturé.

II.G.2) Calculer la valeur indiquée par le millivoltmètre branché aux bornes des électrodes lorsque le volume de solution de permanganate de potassium versé vaut $V = 7,8$ mL. On prendra $P(O_2) = 0,20$ bar et $pH = 0,0$.

Partie III - Oxydoréduction en voie sèche

L'un des procédés d'élaboration du métal manganèse repose sur la réduction de l'un des oxydes de manganèse par l'aluminium. Le minerai utilisé est la pyrolusite principalement constitué d'oxyde de manganèse (IV) MnO_2 . Étudions quelques réactions relatives à cette élaboration.

III.A - Construction d'un diagramme d'Ellingham

III.A.1) Pour les couples (1) : Mn_2O_3/Mn et (2) : MnO_2/Mn_2O_3 écrire les équations-bilans d'obtention de l'oxydant en partant du réducteur en ne faisant intervenir qu'une seule mole de dioxygène.

III.A.2) Rappeler les approximations ou hypothèses d'Ellingham.

III.A.3) Dans le cadre de ces hypothèses exprimer $\Delta_r G_i^\circ(T)$ pour les réactions (1) et (2) pour $T < 1500$ K. On admettra que le métal et les deux oxydes de manganèse sont solides dans ces conditions.

III.A.4) Déterminer dans les mêmes conditions $\Delta_r G_3^\circ(T)$ pour le couple Al_2O_3/Al pour $T < 1500$ K.

III.A.5) Tracer, sur un même diagramme, les graphes $\Delta_r G_1^\circ(T)$, $\Delta_r G_2^\circ(T)$ et $\Delta_r G_3^\circ(T)$.

III.B - Utilisation du diagramme

III.B.1) En justifiant soigneusement votre réponse, indiquer où se situe le domaine d'existence stable de chacune des six espèces considérées au III.A.

III.B.2) On considère l'équilibre entre les espèces MnO_2 , Mn_2O_3 et O_2 . Déterminer sa variance puis en déduire la température d'équilibre lorsque la pression en dioxygène est maintenue égale à : $P(O_2) = 0,20$ bar.

III.B.3) Pour préparer le métal manganèse, on chauffe l'oxyde de manganèse (IV) à 1000 K sous une pression en dioxygène $P(O_2) = 0,20$ bar puis, à cette température, mais en l'absence de dioxygène, on fait agir le métal aluminium. Préciser les réactions qui se produisent, écrire leurs équations-bilans et calculer leurs enthalpies libres standard à 1000 K.

III.B.4) Dans une enceinte de volume $V = 100,0$ L, initialement vide et maintenue à 700 K, on place 0,800 mol de métal manganèse et on introduit progressivement du dioxygène. Représenter, en justifiant chaque partie du tracé, le graphe donnant la pression du dioxygène dans l'enceinte en fonction de la quantité de dioxygène introduite soit $P(O_2) = f(n(O_2)_{introduit})$.

Annexes

Données à 25, 0° C :

Numéro atomique :	$Mn : 25 ; O : 8$
$(RT/F) \cdot \ln(x) = 0,060 \cdot \log(x)$ exprimé en volt	
Produit ionique de l'eau :	$Ke = 1,0 \times 10^{-14}$
Potentiels redox standard :	
$E^\circ(Mn^{2+}/Mn) = -1,18 \text{ V}$	$E^\circ(MnO_2/Mn^{2+}) = 1,23 \text{ V}$
$E^\circ(MnO_4^-/MnO_2) = 1,69 \text{ V}$	$E^\circ(O_2/H_2O_2) = 0,70 \text{ V}$
Potentiel de l'électrode au calomel saturé	$E_{cal \text{ sat}} = 0,245 \text{ V} ;$
Volume molaire des gaz dans les conditions normales de température et de pression	$V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

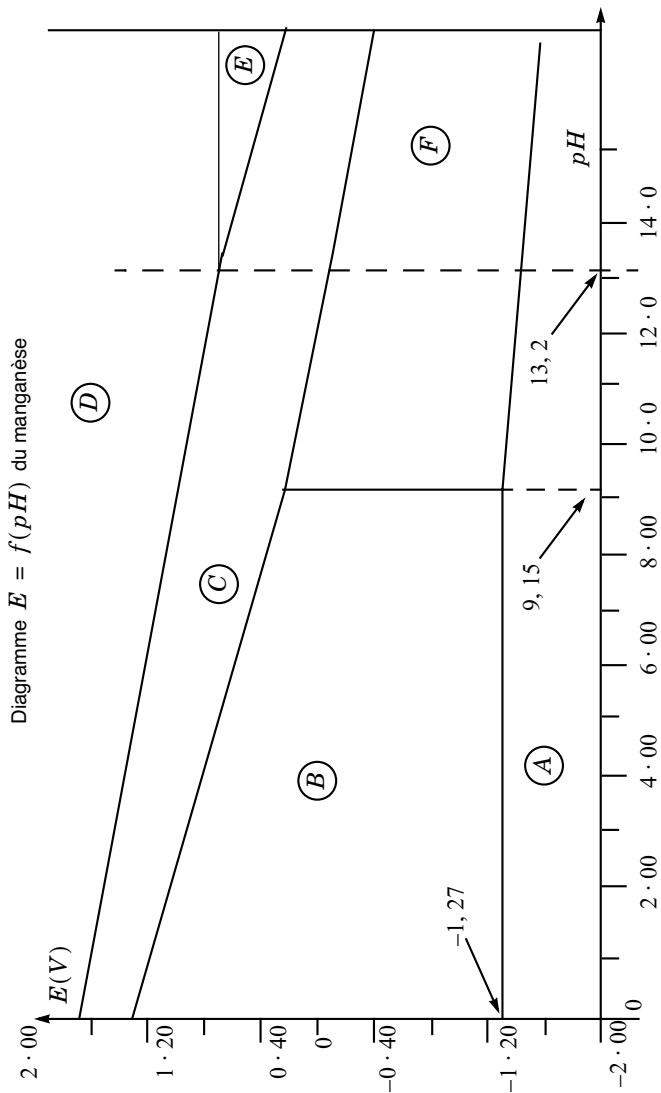
Données thermodynamiques à 298 K

	Mn	Mn_2O_3	MnO_2	Al	Al_2O_3	O_2
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-960	-520	0	-1676	0
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	32	110	53	28	51	205

Pour l'aluminium :

température de fusion : $T_{fus}(Al) = 933 \text{ K} ; \Delta_{fus} H^\circ(Al) = 11,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

température d'ébullition : $T_{éb}(Al) = 2523 \text{ K}$



••• FIN •••