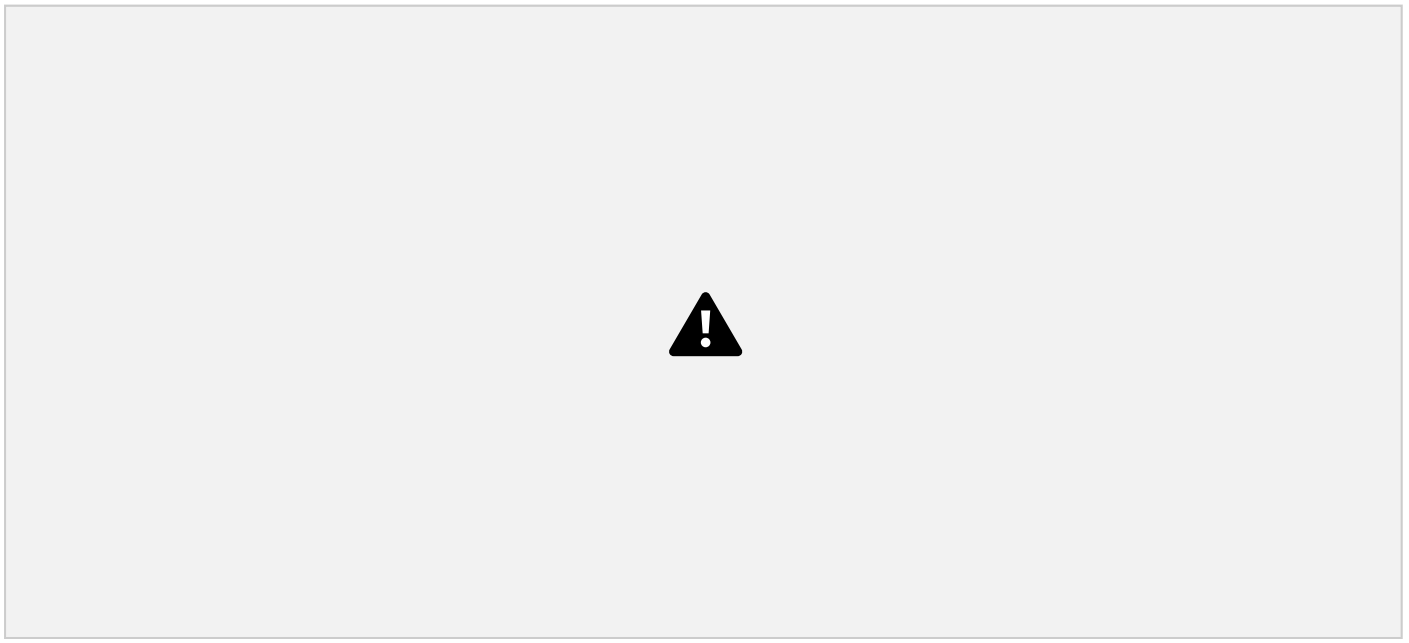


Les calculatrices sont autorisées.

N.B : Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur la copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Instructions générales

Les annexes 1 et 2 sont à rendre avec la copie.

Les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Le sujet se compose de 5 parties indépendantes qui peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. La numérotation des questions devra cependant être respectée.
Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à l'attribution de points. Les données nécessaires à la réalisation de ce problème sont regroupées en début d'énoncé.

Notation : A en solution aqueuse est noté $A_{(aq)}$, A en phase solide est noté $A_{(s)}$, A en phase liquide est noté $A_{(l)}$ et A en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$.

LE MANGANESE

Données

Valeurs numériques :

$$\frac{R.T.\ln(x)}{F} = 0,06.\log(x) \quad \text{V à 298 K}$$

Température thermodynamique : T(K) = t(°C) + 273
Potentiel de l'électrode de référence utilisée pour le dosage potentiométrique de la partie 5 :
$E_{réf}$ =0,245 V

Masses molaires :

M_O = 16,0 g.mol^{-1} — M_{Cl} = 35,5 g.mol^{-1}
M_{Mn} = 55,0 g.mol^{-1} — M_{Fe} = 56,0 g.mol^{-1}

Potentiels standard d'oxydo-réduction à 298 K et à pH =0 :

$E°(\ Mn^{2+}_{(aq)} / Mn_{(s)}\ ) = -1,18$ V

$E°(\ Mn^{3+}_{(aq)} / Mn_{(s)}\ ) = 1,50$ V

$E°(\ MnO^{-}_{4(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}\ ) = 1,51$ V

$E°(\ MnO_{2(s)} / MnOOH_{(s)}\ ) = 1,16$ V

$E°(\ Zn(NH_3)^{2+}_{2\,(aq)} / Zn_{(s)}\ ) = -0,89$ V

$E°(\ Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}\ ) = 0,77$ V

$E°(\ I_{2(s)} / I^{-}_{(aq)}\ ) = 0,62$ V

$E°(\ S_4O^{2-}_{6\,(aq)} / S_2O^{2-}_{3\,(aq)}\ ) = 0,08$ V

$E°(\ H_2O_{2(l)} / H_{2(g)}\ ) = E°(\ H_3O^{+}_{(aq)} / H_{2(g)}\ ) = 0,00$ V

$E°(\ O_{2(g)} / H_2O_{(l)}\ ) = 1,23$ V

Produit de solubilité à 298 K :
$Mn(OH)_{3(s)}$: $K_{s1} = 10^{-35,7}$

Produit ionique de l'eau à 298 K :
$K_e = 10^{-14}$

Données thermodynamiques à 298 K :

Enthalpie standard de formation $\Delta_fH°$ et entropie molaire standard $S°_m$:

	$O_{2(g)}$	$Mn_{(s)}$	$MnO_{2(s)}$
$\Delta_fH°$(kJ.mol^{-1})	0	0	-520
$S°_m$ (J.K^{-1}.mol^{-1})	205	32	53

Partie 1 - Architecture moléculaire

L'élément manganèse possède un seul isotope représenté par le symbole $^{55}_{25}Mn$.

I.1 Qu'appelle-t-on nombre de masse ? Numéro atomique ? Donner leurs valeurs dans le cas du manganèse.

I.2 En déduire le nombre de protons, de neutrons et d'électrons pour l'atome $^{55}_{25}Mn$.

I.3 Donner alors la configuration électronique dans leur état fondamental de l'atome de manganèse Mn ainsi que des ions Mn^{2+} et Mn^{3+}.

I.4 Identifier les électrons de valence et de cœur pour l'atome de manganèse.

I.5 En déduire la place de l'élément manganèse dans la classification périodique. A quelle famille chimique appartient-il ?

Partie 2 - Utilisation du diagramme potentiel-pH de l'élément manganèse : dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler

Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément manganèse tracé pour une concentration de travail $C_T = 0{,}01$ mol.L^{-1} en espèces solubles est donné en annexe 1. Seules les espèces $Mn_{(s)}$, $Mn^{2+}_{(aq)}$, $Mn^{3+}_{(aq)}$, $Mn(OH)_{2(s)}$ et $Mn(OH)_{3(s)}$ sont prises en considération.

II.1 En justifiant soigneusement votre réponse, attribuer chaque domaine A, B, C, D et E à chacune des espèces mentionnées ci-dessus.

II.2 *Hydroxyde de manganèse (III)*

II.2.1 Écrire l'équation de dissolution de l'hydroxyde de manganèse (III) $Mn(OH)_{3(s)}$ en milieu basique. Cette réaction, de produit de solubilité K_{s1}, sera notée réaction (1).

II.2.2 En utilisant le diagramme fourni en annexe 1, retrouver la valeur du produit de solubilité K_{s1} pour la réaction (1) à 298 K. Comparer avec la valeur figurant dans les données.

II.3 *Couples de l'eau*

II.3.1 Donner les demi-équations rédox des couples de l'eau ainsi que les potentiels de frontière associés. A la frontière, les pressions partielles des gaz mis en jeu sont prises égales à 1 bar.

II.3.2 Tracer sur le diagramme donné en annexe 1 page 10/11, les deux droites correspondant aux couples de l'eau. On précisera le domaine de stabilité de chacune des espèces mises en jeu.

II.4 *Dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler*

<u>Mode opératoire</u> :

Dans un erlenmeyer, ajouter de l'eau jusqu'à ras bord, introduire 2 g de chlorure de manganèse (II) ($MnC1_{2(s)}$), une dizaine de pastilles de soude ($NaOH_{(s)}$) et un barreau aimanté. Boucher rapidement l'erlenmeyer de telle sorte qu'il n'y ait plus d'air au-dessus de l'eau. **On considérera que le volume d'eau analysé est de 250 mL.**

Placer sous agitation pendant 45 minutes. Ajouter rapidement de l'acide sulfurique concentré jusqu'à obtenir un pH voisin de 1. Ajouter alors 3 g d'iodure de potassium ($KI_{(s)}$) et laisser sous agitation pendant environ 5 minutes. L'augmentation de volume lors de l'ajout de l'acide sulfurique et de l'iodure de potassium est négligeable.

Prélever un volume V_p = 50 mL de la solution obtenue précédemment et l'introduire dans un bécher de 100 mL. Doser cette solution par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+_{(aq)}, S_2O^{2-}_{3\,(aq)}$)de concentration c_o = 1,25.10^{-2} mol.L^{-1}. L'équivalence est obtenue pour un volume $V_{éq}$ de solution de thiosulfate de sodium versé $V_{éq}$ = 8,2 mL.

On utilisera le diagramme potentiel-pH donné en annexe 1 pour répondre à certaines des questions suivantes.

II.4.1 Pour un pH inférieur à 6,5, le dioxygène dissous dans l'eau peut-il oxyder les ions $Mn^{2+}_{(aq)}$? Justifier.

II.4.2 *Réaction en milieu basique*

II.4.2.1 Quel est le rôle des pastilles de soude ? Sous quelle forme le manganèse (II) se trouve-t-il alors ?

II.4.2.2 La nouvelle espèce formée est-elle stable en présence de dioxygène ? Justifier, par une équation-bilan, la formation de $Mn(OH)_{3(s)}$.

II.4.3 Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit lorsque le milieu est acidifié par l'ajout d'acide sulfurique.

II.4.4 Donner l'équation-bilan de la réaction qui se produit, en milieu acide, lorsque l'iodure de potassium est additionné. On précise que l'iodure de potassium est oxydé en diiode $I_{2(aq)}$ qui donne une coloration brune à la solution.

II.4.5 Le diiode formé est dosé par la solution de thiosulfate de sodium. Donner l'équation-bilan de la réaction de dosage.

II.4.6 En expliquant soigneusement la démarche, relier la quantité de matière de dioxygène dissous avec le volume $V_{éq}$ de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

II.4.7 En déduire la concentration molaire puis massique en dioxygène dissous pour la solution étudiée.

II.4.8 Montrer par un calcul que le chlorure de manganèse (II) a été introduit en excès.

II.4.9. *Questions expérimentales*

II.4.9.1 Est-il nécessaire de mesurer avec une grande précision les masses de chlorure de manganèse (II) et de soude ?

II.4.9.2 Quelle verrerie utiliser pour prélever V_p ? Justifier.

II.4.9.3 A l'aide de quelle verrerie la solution de thiosulfate de sodium est-elle additionnée ?

Partie 3 - La pile Leclanché

Le schéma de la pile Leclanché est donné sur la figure 1. L'électrolyte est une solution saturée en chlorure d'ammonium ($NH^+_{4(aq)}, Cl^-_{(aq)}$)

Les deux couples mis en jeu sont les couples $Zn(NH_3)^{2+}_{2(aq)} / Zn_{(s)}$ et $MnO_{2(s)}/MnOOH_{(s)}$.



III.1 Écrire la demi-équation rédox mise en jeu à chaque électrode (on pourra utiliser les potentiels standard pour prévoir le sens). En déduire l'équation globale de la réaction de fonctionnement de cette pile.

III.2 Montrer que cette réaction est thermodynamiquement favorable en calculant sa constante d'équilibre.

III.3 Quelle électrode joue le rôle d'anode ? De cathode ?

III.4 Reproduire grossièrement le schéma de la pile. Comment mesurer la tension délivrée par cette pile ? Compléter alors le schéma de façon adéquate.

III.5 Sur le schéma précédent, indiquer la polarité de la pile ainsi que le sens de circulation des électrons.

III.6 Quel est le rôle de l'électrolyte ?

III.7 Calculer la force électromotrice dans les conditions standard de cette pile.

III.8 Ce type de pile peut se détériorer sans être utilisée. Par une comparaison judicieuse des potentiels standard, montrer que la réaction de réduction de l'eau est également envisageable. Écrire la demi-équation rédox correspondante et préciser l'électrode où a lieu cette demi-réaction. Quel est alors le risque encouru si la pile est laissée trop longtemps dans un appareil sans être utilisée ?

Partie 4 - Obtention du manganèse métallique par aluminothermie

On prépare du manganèse de pureté satisfaisante par réduction d'un oxyde de manganèse par l'aluminium métallique. Ce type de méthode est appelé aluminothermie. Le dioxyde de manganèse MnO_2 est réduit en manganèse Mn tandis que l'aluminium Al est oxydé en alumine $A1_2O_3$.

Pour les équations-bilans demandées, on prendra soin d'indiquer l'état physique de chaque constituant en précisant le domaine de température considéré. Pour ces équations-bilans, **le coefficient stoechiométrique pour le dioxygène sera pris égal à 1.**

IV.1 On souhaite tracer le diagramme d'Ellingham du couple MnO_2/Mn. On considère l'oxydation du manganèse en dioxyde de manganèse MnO_2 en présence de dioxygène gazeux. On admet que dans le domaine de température considéré, les deux espèces du manganèse sont solides. Cette réaction sera notée réaction (2).

IV.1.1 Donner l'équation-bilan de la réaction (2).

IV.1.2 Donner les expressions littérales de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction à 298 K.

IV.1.3 Donner les valeurs numériques de ces deux grandeurs.

IV.1.4 Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction (2) en fonction de la température, en rappelant les hypothèses utilisées.

IV.1.5 Compléter l'annexe 2 page 11/11 en traçant, en fonction de la température, l'enthalpie libre standard de la réaction (2). On précisera le domaine de stabilité des deux espèces mises en jeu dans le domaine d'étude (300 K - 1200 K).

IV.1.6 L'équilibre (2) étant atteint, quelle est l'influence :

IV.1.6.1 D'une augmentation de pression à température constante ? Justifier.

IV.1.6.2 D'une augmentation de température à pression constante ? Justifier.

IV.2 On considère à présent l'oxydation de l'aluminium en alumine $A1_2O_3$ en présence de dioxygène gazeux (réactions (3) et (3')) :

Pour T < 933 K : $\frac{4}{3}\,Al_{(s)} + O_{2(g)} = \frac{2}{3}\,Al_2O_{3(s)}$ (3) $\quad \mathbf{\Delta_r G_3^o = -1117 + 0,2083.T}$ en kJ.mol^{-1}

Pour T > 933 K : $\frac{4}{3}\,Al_{(l)} + O_{2(g)} = \frac{2}{3}\,Al_2O_{3(s)}$ (3') $\quad \mathbf{\Delta_r G_{3'}^o = -1132 + 0,2240.T}$ en kJ.mol^{-1}

Les représentations graphiques de $\Delta_r G_3^o$ et $\Delta_r G_{3'}^o$, sont données sur l'annexe 2.

IV.2.1 Attribuer sur le graphe les domaines de stabilité des différentes espèces de l'aluminium. On précisera l'état physique de chaque constituant.

IV.2.2 En utilisant le tracé, pourquoi peut-on conclure que le manganèse peut être obtenu par aluminothermie à 900 K ? Cette réaction sera appelée réaction (4).

IV.2.3 Écrire l'équation-bilan de la réaction (4). Le coefficient stœchiométrique du manganèse sera pris égal à 1.

IV.2.4 Calculer la valeur du quotient de réaction Q_4. On précise que les solides sont non miscibles.

IV.2.5 Donner l'expression, en fonction de la température, de l'enthalpie libre standard de la réaction (4). Calculer sa valeur pour T = 900 K.

IV.2.6 Rappeler le critère thermodynamique d'évolution spontanée d'un système en introduisant l'affinité chimique . L'équilibre thermodynamique est-il atteint pour la réaction (4) à 900 K ? Conclure quant à cette réaction à la température considérée.

IV.2.7 Calculer la température d'inversion de cet équilibre, notée T_i, c'est-à-dire la température pour laquelle °= 0. Conclure.

Partie 5 - Utilisation de l'ion permanganate MnO_4^- pour l'étude d'un alliage ferro-manganèse

Environ 75 % du manganèse industriel est utilisé sous forme d'alliages. Le ferro-manganèse carburé, alliage de manganèse, de fer et de carbone, est particulièrement utilisé car il possède une résistance mécanique élevée.

On se propose ici de déterminer le pourcentage massique en fer et en manganèse d'un alliage. Une masse d'alliage $m_{alliage}$ = 1,647 g est dissoute dans de l'acide nitrique (HNO_3). La solution obtenue est transvasée de façon quantitative dans une fiole jaugée de 500 mL puis complétée par de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La solution obtenue est appelée solution (S).

V.1 Détermination de la teneur en fer

Les alliages de type ferro-manganèse contiennent du fer au degré d'oxydation +3. Un volume de solution (S) V_s = 20,0 mL est prélevé. Une méthode, non décrite ici, permet de réduire quantitativement le fer au degré d'oxydation +2, sous forme d'ions $Fe^{2+}_{(aq)}$. Le dosage des ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ est réalisé, en milieu acide, avec une solution de permanganate de potassium ($K^+_{(aq)}, MnO^-_{4(aq)}$) de concentration $C_{MnO^-_{4(aq)}}$ = $2{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}. Il est suivi par potentiométrie. Dans les conditions opératoires, les couples rédox mis en jeu sont les couples $Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$ et $MnO^-_{4(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$

La courbe ci-dessous représente la différence de potentiel mesurée ΔE (en mV) en fonction du volume V (en mL) de solution de permanganate ajouté.



Figure 2 - Dosage potentiométrique des ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ par les ions $MnO^-_{4(aq)}$

V.1.1 Quelles sont les électrodes utilisées pour ce dosage potentiométrique ?

V.1.2 Donner l'équation-bilan de la réaction de dosage.

V.1.3 A l'aide de la courbe, déterminer le volume équivalent en précisant la méthode utilisée.

V.1.4 En utilisant la courbe de dosage, déterminer, dans les conditions du dosage, le potentiel standard du couple $Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$, E°($Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$). On précise que la différence de potentiel mesurée ΔE est $\Delta E = E_{mes}-E_{ref}$. Le potentiel de l'électrode de référence utilisée a pour valeur $E_{ref} = 0,245$ V.

V.1.5 Déterminer la concentration en ion $Fe^{2+}_{(aq)}$ pour la solution (S) ainsi que le pourcentage massique en fer de l'alliage analysé. La démarche utilisée devra être justifiée.

V.2 Détermination de la teneur en manganèse

Les alliages de type ferro-manganèse contiennent également du manganèse. On se propose de déterminer la teneur en manganèse grâce à un dosage par spectrophotométrie. L'ion permanganate $MnO^{-}_{4(aq)}$ est une espèce qui absorbe fortement pour une longueur d'onde λ = 526 nm.

Après dissolution de l'alliage dans une solution d'acide nitrique (HNO_3), le manganèse se trouve au degré d'oxydation +2 sous forme d'ions $Mn^{2+}_{(aq)}$. Pour oxyder les ions $Mn^{2+}_{(aq)}$ en ions permanganate $MnO^{-}_{4(aq)}$, on dilue la solution (S) par 20. Un réactif, non précisé ici, permet d'oxyder quantitativement les ions $Mn^{2+}_{(aq)}$ en ions permanganate $MnO^{-}_{4(aq)}$. La solution ainsi obtenue est appelée solution (S').
Avant de doser la solution (S'), on trace une droite d'étalonnage à l'aide de solutions dont la concentration en ions permanganate $MnO^{-}_{4(aq)}$ est connue. On obtient le graphe suivant :



Figure 3 - Courbe d'étalonnage d'une solution de permanganate de potassium par spectrophotométrie

L'absorbance de la solution (S'), mesurée dans les mêmes conditions est A(S') = 0,94.

V.2.1 Expliquer le mode opératoire (matériel et conditions opératoires) pour réaliser la dilution d'une solution par 20. Le volume final de la solution préparée est égal à 200 mL.

V.2.2 Déterminer la concentration en ions permanganate pour la solution (S'). En déduire la concentration de la solution (S).

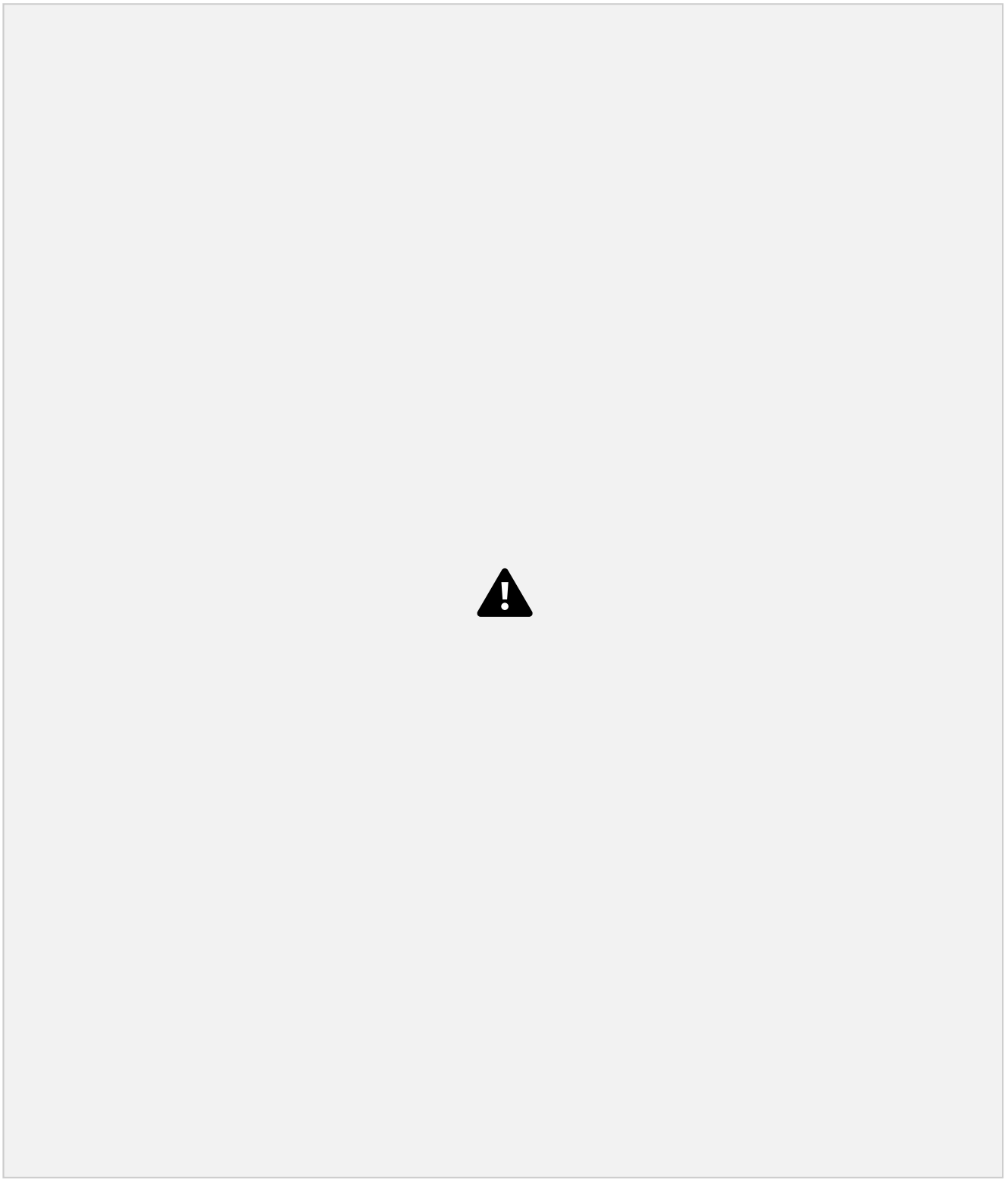
V.2.3 Déterminer alors le pourcentage massique en manganèse pour l'alliage analysé.

Fin de l'énoncé

ANNEXE 1 : diagramme potentiel-pH de l'élément manganèse

<u>Conventions de tracé</u> :

- La concentration totale en élément manganèse à l'état dissous est $C_T = 0{,}01$ mol.L^{-1} ;
- Sur une droite frontière séparant les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations en élément manganèse dans chacune de ces deux espèces sont égales ;
- A la frontière entre une espèce solide et une espèce dissoute, la concentration de l'espèce dissoute est égale à la concentration de travail.



ANNEXE 2 : diagramme d'Ellingham

