

PCSI 2017/2018

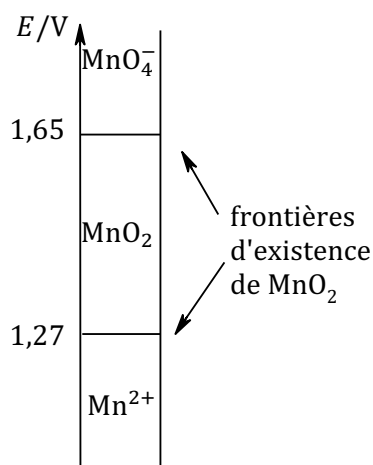
option PSI

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°6

N.B. Ce document donne brièvement les réponses aux questions, avec quelques justifications ou remarques très succinctes.
Un corrigé plus détaillé sera publié ultérieurement.

A) Le manganèse et ses nombres d'oxydation

- 1) $Z(\text{Mn}) = 25$ donc : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$
- 2) $n_{max} = 4$ donc **période (ligne) n°4** ; fin en d^5 donc 5^{ème} colonne du bloc d, soit **colonne n°7**
- 3) Mn est un **métal** (justifier : car les métaux sont les éléments de plus faible électronégativité, à gauche d'une frontière traversant le bloc p). Propriétés générales des métaux : opaque et réfléchissant, ductile et malléable, bon conducteur électrique et thermique...
- 4) Mn^{2+} ion monoatomique donc : $no(\text{Mn}) = +\text{II}$.
On sait que $no(\text{O}) = -\text{II}$, dont on déduit :
Dans MnO_2 : $no(\text{Mn}) = +\text{IV}$
Dans MnO_4^- : $no(\text{Mn}) = +\text{VII}$
- 5) On retire 2 électrons de l'OA 4s de Mn qui est la plus haute en énergie : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$
- 6) On détermine la population des ions rouges : $2 + 4 \times \frac{1}{2} = 4$ par maille ; et des ions gris : $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$ par maille.
Il y a donc deux fois plus d'ions rouges que d'ions gris. Or la formule brute est MnO_2 : les rouges sont donc les ions de l'oxygène et les gris du manganèse.
D'après les n.o. de la question 4, en termes d'ions monoatomiques, on conclut :
- les ions rouges sont les ions O^{2-}
- les ions gris sont les ions Mn^{4+}
- 7) Masse volumique $\rho = 5,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = \frac{4M(\text{O})+2M(\text{Mn})}{N_a \cdot a^2 \cdot (2a)} = \frac{2M(\text{O})+M(\text{Mn})}{N_a \cdot a^3}$
D'où $a = \sqrt[3]{\frac{2M(\text{O})+M(\text{Mn})}{N_a \cdot \rho}} = 307 \text{ pm} = b$
Donc $c = 2a = 614 \text{ pm}$
- 8) Voir démonstration dans le corrigé de l'exercice 6. On trouve, avec $C_{tra} = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$:



B) Dosage spectrophotométrique de l'élément manganèse

- 1) On choisit la longueur d'onde du spectre où l'absorption est maximale, λ_{max} , pour deux raisons :
- c'est là que les mesures sont les plus sensibles (A varie beaucoup quand C varie peu) ;
 - c'est là que l'incertitude due au réglage de λ est la plus faible, car $\frac{dA}{d\lambda} = 0$ à λ_{max} .

L'ion permanganate est violet ; ceci est dû au fait qu'il absorbe la couleur complémentaire (opposée au violet sur le cercle chromatique), qui est le vert (aux alentours de 520 nm).

- 2) Volume V_p de solution mère à prélever : $V_p = \frac{CV}{C_0} = 20,0$ mL

Mode opératoire d'une dilution :

- Prélever la solution mère à l'aide d'une pipette jaugée de 20 mL ;
- L'introduire dans une fiole jaugée de 100 mL ;
- Ajouter de l'eau distillée, en agitant régulièrement pour homogénéiser ;
- Réaliser la mise au trait (bas du ménisque sur le trait de jauge) puis agiter pour homogénéiser.

- 3) Le graphe illustre la loi de Beer-Lambert, c'est-à-dire : $A = (\epsilon\ell)C$

... où ϵ est le coefficient d'absorption molaire, ℓ la longueur optique de la cuve, et C la concentration du soluté.

En portant les points (C_i, A_i) sur un graphe, on constate qu'ils paraissent très bien alignés.

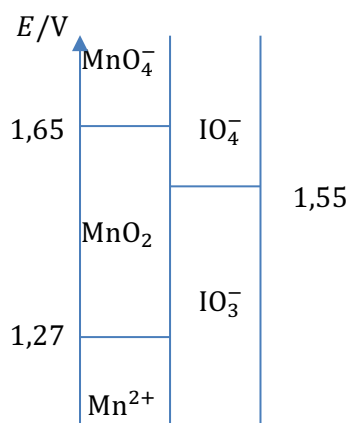
On a tracé la droite de régression linéaire : les points sont tous très proches de cette droite, ils se disposent de part et d'autre sans organisation apparente, sans courbure. Le coefficient de corrélation comporte trois « 9 », ce qui confirme la bonne corrélation linéaire.

De plus, on dispose d'un nombre de points significatif statistiquement (7).

On peut donc dire que la loi de Beer-Lambert (relation linéaire entre A et C) est très bien vérifiée ici.

La loi de Beer-Lambert n'est pas toujours bien vérifiée ; A n'est plus proportionnelle à C pour des solutions trop concentrées.

- 4) Pour le couple IO_4^-/IO_3^- , de potentiel standard $E^\circ = 1,55$ V ($IO_4^- + 2e^- + 2H^+ = IO_3^- + H_2O$), la loi de Nernst s'écrit : $E = E^\circ_3 + \frac{e^\circ}{2} \log \left(\frac{[IO_4^-][H^+]^2}{[IO_3^-]} \right)$. À la frontière de prédominance, on a $[IO_4^-]_{fr} = [IO_3^-]_{fr}$; d'où, à pH = 0, $E_{fr} = E^\circ_3 = 1,55$ V.



On constate que IO_4^- et Mn^{2+} sont dans des domaines de stabilité disjoints. Les ions IO_4^- oxydent donc les ions Mn^{2+} de manière quantitative.

Cependant, on voit que si IO_4^- n'est pas en excès suffisant, le potentiel d'équilibre sera voisin de la frontière de prédominance de $\text{IO}_4^-/\text{IO}_3^-$, soit 1,55 V, qui est dans le domaine d'existence de MnO_2 . Si on veut que la solution finale soit limpide, il faut que MnO_4^- soit le produit exclusif, donc que **le potentiel final soit au-dessus de 1,65 V**.

Pour cela, il faut $[\text{IO}_4^-] \gg [\text{IO}_3^-]$, **d'environ 3 ordres de grandeur (facteur 1000)**. Cela permet en effet que le terme $\frac{e^\circ}{2} \log \left(\frac{[\text{IO}_4^-]}{[\text{IO}_3^-]} \right)$ soit de l'ordre de 0,10 V dans la formule de Nernst pour ce couple.

5) D'après l'équation de la droite d'étalonnage (Figure 1), on trouve la concentration en ions permanganate dans la solution S :

$$C_S = \frac{A_S}{2,12 \cdot 10^3} = 7,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le volume de cette solution étant V_S , on en déduit la quantité d'ion permanganate qu'elle contient : $n = C_S V_S$. Or, d'après le protocole décrit, cette quantité provient de la transformation quantitative des ions Mn^{2+} , eux-mêmes provenant de tout le manganèse présent dans l'échantillon de ciment initial. Cet échantillon contenait donc $n = C_S V_S$ de manganèse, soit une masse de $m_{\text{Mn}} = C_S V_S M = 7,82 \cdot 10^{-4} \text{ g}$. En rapportant à la masse m de l'échantillon de ciment, on trouve le pourcentage massique en manganèse demandé :

$$w_{\text{Mn}} = \frac{m_{\text{Mn}}}{m} \times 100 = 0,051\%$$

Cette teneur est bien dans l'intervalle indiqué dans l'énoncé pour les ciments usuels.

C) Titrage manganimétrique

1) Demi-équations : $\text{MnO}_4^- + 5e^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ_4 = 1,51 \text{ V}$)
 et $\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$ ($E^\circ_5 = 0,69 \text{ V}$)

D'où la RST : $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

$$2) \quad K^\circ = Q_{eq} = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 p_{\text{O}_2}^5}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}_2\text{O}_2]^5 [\text{H}^+]^6}$$

On écrit l'unicité du potentiel de Nernst pour les deux couples pour établir :

$$K^\circ = 10^{\frac{10}{e^\circ}(E^\circ_4 - E^\circ_5)} = 10^{+137} \gg 1$$

Cette réaction est particulièrement favorable thermodynamiquement et convient donc bien a priori pour un titrage, à condition que la cinétique s'y prête également.

3) D'après la RST, la réaction consomme des ions H^+ , qui ne doivent pas être limitants, c'est pourquoi il faut travailler en milieu suffisamment acide.

On constate que $E^\circ_4 > E^\circ_6$ (couple Cl_2/Cl^-) : cela signifie que les ions permanganate peuvent oxyder

les ions Cl^- que contient l'acide chlorhydrique pour produire du dichlore. Or **le dichlore est un gaz hautement toxique**, il faut donc absolument éviter tout risque de dégagement de ce gaz dans le laboratoire.

4) Les ions permanganate sont violets. Avant l'équivalence, ils sont consommés quantitativement par la RST. Dès que H_2O_2 est épuisé, les ions MnO_4^- s'accumulent et la coloration violette apparaît.

5) Soit C_0 la concentration en H_2O_2 de la solution que l'on titre. Elle est obtenue par dilution 10 fois de la solution commerciale donc $C_0 = \frac{C_{com}}{10}$.

Par définition de l'équivalence et d'après la RST : $\frac{CV_E}{2} = \frac{C_0V_0}{5}$

Donc $C_{com} = 10C_0 = 10 \times \frac{5 CV_E}{2 V_0} = \frac{25 CV_E}{V_0}$

AN : En $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la calculatrice affiche 0,8991. On fait l'évaluation d'incertitude pour savoir quels chiffres sont significatifs :

$$U(C_{com}) = C_{com} \times \sqrt{\left(\frac{U(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{U(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{U(V_0)}{V_0}\right)^2} = 0,013 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Finalement :

$$C_{com} = (0,899 \pm 0,013) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

D) Étude cinétique de décomposition de l'eau oxygénée

1) L'oxygène passe de $no = -I$ dans H_2O_2 à 0 dans O_2 et $-II$ dans H_2O_2 : c'est une **dismutation**.

2) $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$ avec un écart supérieur à 1V : la réaction est donc très favorable thermodynamiquement.

3) $v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^1$

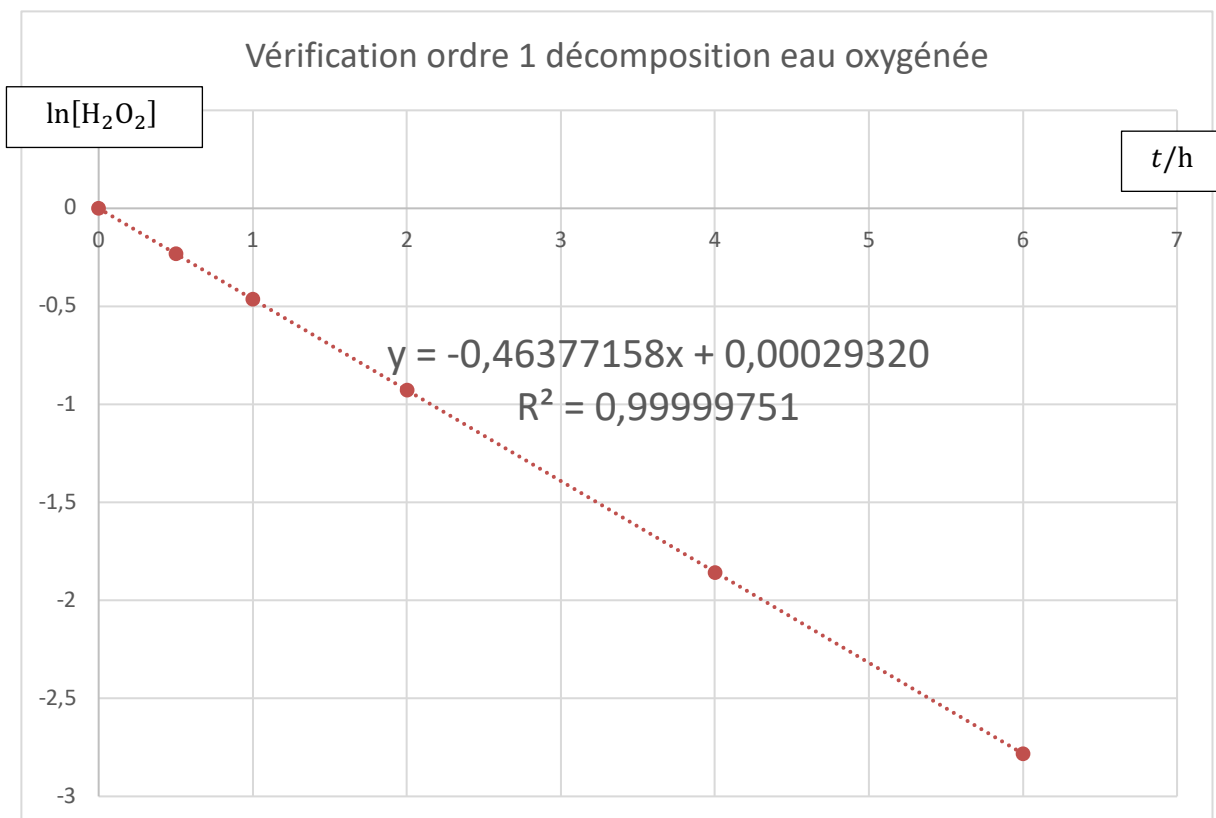
4) On résout l'équation différentielle : $v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2]$ et on trouve l'expression temporelle :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \exp(-kt)$$

Pour vérifier si elle est suivie expérimentalement, on la rend affine par passage au logarithme :

$$\ln[\text{H}_2\text{O}_2] = \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - k \cdot t$$

Puis on porte les points $(t_i; \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_i)$ sur un graphe pour savoir s'ils sont alignés. On obtient :



On trace la droite de régression linéaire. On constate que les points sont tous quasiment sur la droite. Aucune courbure n'est apparente. Le coefficient de corrélation est excellent avec cinq « 9 ». L'ordonnée à l'origine 0,0003 est cohérente avec la valeur $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0$ (écart imperceptible par rapport à l'écart entre les points).

L'ordre 1 est donc bien vérifié.

Selon la loi modèle, le coefficient directeur est assimilable à l'opposé de k donc :

$$k = 0,464 \text{ h}^{-1}$$

5) Loi d'Arrhenius : $k = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ à $T = 293 \text{ K}$

On cherche T' telle que :

$$2k = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT'}\right)$$

En divisant l'expression à T' par celle à T :

$$2 = \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

$$\text{Soit : } \ln 2 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)$$

$$\frac{1}{T'} = \frac{1}{T} - \frac{R \ln 2}{E_a}$$

$$T' = \frac{1}{\frac{1}{T} - \frac{R \ln 2}{E_a}} \approx 300 \text{ K } (\theta' \approx 27^\circ\text{C})$$