

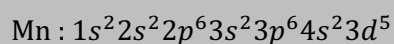
PCSI 2017/2018

option PSI

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°6

A) Le manganèse et ses nombres d'oxydation

1) Le numéro atomique du manganèse est : $Z(\text{Mn}) = 25$, ce qui signifie qu'un atome de manganèse a 25 protons dans son noyau. L'atome neutre a donc 25 électrons dans son cortège électronique, que l'on répartit dans les orbitales atomiques en appliquant la règle de Klechkowski, ce qui donne la configuration électronique fondamentale :



2) Le nombre quantique principal le plus élevé de la configuration électronique est $n_{max} = 4$: le manganèse est donc situé dans la **période (ligne) n°4** du tableau périodique.

La configuration électronique se termine en d^5 selon la règle de Klechkowski. Le manganèse est donc dans la 5^{ème} colonne du bloc d . Ce bloc étant précédé des deux colonnes du bloc s , il s'agit de la **colonne n°7** de la classification.

Le manganèse est situé (période 4 ; colonne 7).

3) Les métaux sont les éléments les moins électronégatifs du tableau périodique. En font ainsi partie tous les éléments du bloc s sauf H et He, tous les éléments des blocs d et f , et quelques éléments en bas à gauche du bloc p . Le manganèse étant situé dans le bloc d , on en déduit :

Le manganèse est un métal.

Le manganèse possède a priori les propriétés générales des métaux : opaque et réfléchissant, ductile et malléable, bon conducteur électrique et thermique...

4) Mn^{2+} est un ion monoatomique. Le nombre d'oxydation est dans ce cas égal à la charge de l'ion, donc : $\text{n.o.}(\text{Mn}) = +\text{II}$.

MnO_2 est un solide ionique. L'oxygène y est au n.o. de $-II$ (ions O^{2-}). Par électroneutralité, on en déduit que les ions du manganèse sont les ions Mn^{4+} , donc : $\text{n.o.}(\text{Mn}) = +\text{IV}$

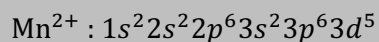
MnO_4^- est un ion polyatomique. Tous les atomes d'oxygène sont liés à l'atome de manganèse central, donc $\text{n.o.}(\text{O}) = -II$. Comme la somme des n.o. d'un ion polyatomique est égale à la charge de l'ion, on déduit : $\text{n.o.}(\text{Mn}) = +\text{VII}$.

En résumé :

Dans Mn^{2+} : $\text{n.o.}(\text{Mn}) = +\text{II}$
Dans MnO_2 : $\text{n.o.}(\text{Mn}) = +\text{IV}$
Dans MnO_4^- : $\text{n.o.}(\text{Mn}) = +\text{VII}$

5) Pour trouver la configuration électronique d'un cation, on écrit la configuration électronique de l'atome neutre et on retire le nombre d'électrons nécessaire à partir des orbitales atomiques (O.A.) les plus hautes en énergie.

Dans la configuration électronique du manganèse (écrite à la question 1), l'O.A. la plus haute en énergie est l' O.A. $4s$ (O.A. de nombre quantique principal le plus élevé). On retire donc les 2 électrons de cette O.A pour obtenir :



6) On détermine la population :

- des ions rouges : $2 + 4 \times \frac{1}{2} = 4$ par maille ;

- 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 du solide ionique est MnO_2 : on en déduit que les ions rouges sont les ions de l'oxygène et les gris ceux 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) Le volume de la maille parallélépipédique rectangle est $V_{\text{maille}} = a \times b \times c$.

Or l'énoncé indique que $b = a$ et que $c \approx 2a$, donc $V_{\text{maille}} \approx 2a^3$.

Dans le modèle du cristal parfait, la masse volumique du matériau se retrouve au niveau de la maille élémentaire, donc :

$$\rho = 5,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = \frac{4M(\text{O}) + 2M(\text{Mn})}{N_a \cdot V_{\text{maille}}} = \frac{4M(\text{O}) + 2M(\text{Mn})}{N_a \cdot (2a^3)} = \frac{2M(\text{O}) + M(\text{Mn})}{N_a \cdot a^3}$$

D'où on tire :

$$a = \sqrt[3]{\frac{2M(\text{O}) + M(\text{Mn})}{N_a \cdot \rho}} = 307 \text{ pm}$$

Les paramètres de la maille élémentaire sont donc :

$$a = b = 307 \text{ pm} \\ c \approx 2a = 614 \text{ pm}$$

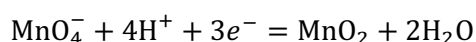
8) Les trois espèces du manganèse à placer, classées par nombre d'oxydation, sont :

+VII	MnO_4^-
+IV	MnO_2
+II	Mn^{2+}

MnO_2 étant un solide, on va rechercher ses frontières d'existence E_{fr1} dans le couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ d'une part, et E_{fr2} dans le couple $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ d'autre part.

On note $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ le terme prélogarithmique de la loi de Nernst.

Couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$:



La formule de Nernst est applicable si MnO_2 est présent ($E_{fr2} \leq E \leq E_{fr1}$), donc dans cette zone :

$$E = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) + \frac{e^\circ}{3} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{c^\circ} \cdot a_{\text{H}^+}^4 \right)$$

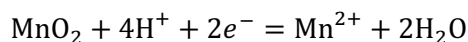
Or $a_{H^+} = 1$ car $pH = 0,0$.

À la frontière **d'existence** de MnO_2 , les ions en solution atteignent la concentration de tracé, donc $C_{tra} = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = [MnO_4^-]_{fr1} + [Mn^{2+}]_{fr1} \approx [MnO_4^-]_{fr1}$ si on suppose que Mn^{2+} est en concentration négligeable à cet endroit.

On trouve donc :

$$E_{fr1} = E^\circ(MnO_4^-/MnO_2) + \frac{e^\circ}{3} \log\left(\frac{C_{tra}}{c^\circ}\right) = 1,65 \text{ V}$$

Couple MnO_2/Mn^{2+} :



La formule de Nernst est applicable si MnO_2 est présent ($E_{fr2} \leq E \leq E_{fr1}$) :

$$E = E^\circ(MnO_2/Mn^{2+}) + \frac{e^\circ}{2} \log\left(\frac{a_{H^+}^4 c^\circ}{[Mn^{2+}]}\right)$$

Or $a_{H^+} = 1$ car $pH = 0,0$.

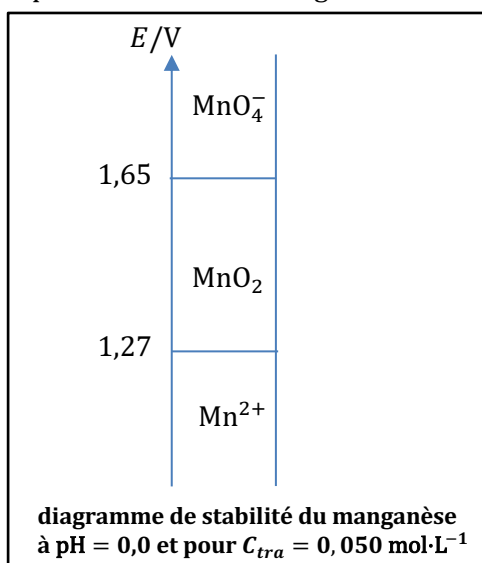
À la frontière **d'existence** de MnO_2 , les ions en solution atteignent la concentration de tracé, donc $C_{tra} = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = [MnO_4^-]_{fr2} + [Mn^{2+}]_{fr2} \approx [Mn^{2+}]_{fr2}$ si on suppose que MnO_4^- est en concentration négligeable à cet endroit.

On trouve donc :

$$E_{fr2} = E^\circ(MnO_2/Mn^{2+}) + \frac{e^\circ}{2} \log\left(\frac{c^\circ}{C_{tra}}\right) = 1,27 \text{ V}$$

Comme $E_{fr1} > E_{fr2}$, MnO_2 présente bien un domaine d'existence, c'est une espèce stable.

On peut alors tracer le diagramme :



B) Dosage spectrophotométrique de l'élément manganèse

1) On constate sur le spectre fourni à la figure 2 que $\lambda = 520 \text{ nm}$ est approximativement la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'ion permanganate en solution.

Choisir cette longueur d'onde λ_{max} pour des mesures d'absorbances se justifie par deux raisons :

- c'est à cette longueur d'onde que les mesures sont les plus sensibles (A prend des valeurs élevées pour des concentrations faibles) ;
- c'est à cette longueur d'onde que l'incertitude due au réglage de λ est la plus faible, car $\frac{dA}{d\lambda} = 0$ à $\lambda = \lambda_{max}$.

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 : $V_p = \frac{cV}{c_0} = 20,0 \text{ mL}$

Mode opératoire de la dilution :

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

3) Le graphe cherche à illustrer la **loi de Beer-Lambert**, c'est-à-dire : $A = (\epsilon \ell) \cdot C$
... où ϵ est le coefficient d'absorption molaire, ℓ la longueur optique de la cuve, et C la concentration du soluté, ici l'ion permanganate ($[\text{MnO}_4^-] = C$).

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 affine.

On constate également que l'écart entre l'origine et la droite de régression semble du même ordre de grandeur que l'écart entre tous les autres points et la droite, c'est-à-dire infime. On peut donc valider un passage par l'origine.

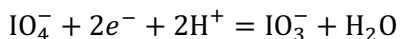
Enfin, on dispose d'un nombre de points significatif statistiquement (7 points).

Toutes ces observations permettent de conclure :

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 $\text{IO}_4^-/\text{IO}_3^-$:



La formule de Nernst donne à l'équilibre :

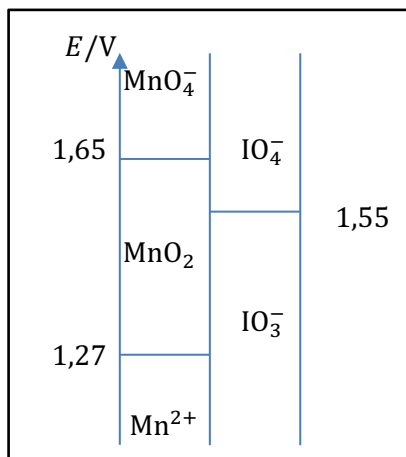
$$E = E^\circ(\text{IO}_4^-/\text{IO}_3^-) + \frac{e^\circ}{2} \log \left(\frac{[\text{IO}_4^-] a_{\text{H}^+}^2}{[\text{IO}_3^-]} \right)$$

Or $a_{\text{H}^+} = 1$ car $\text{pH} = 0,0$.

À la frontière de **prédominance**, on a $[\text{IO}_4^-]_{fr} = [\text{IO}_3^-]_{fr}$, ce qui permet de trouver :

$$E_{fr} = E^\circ(\text{IO}_4^-/\text{IO}_3^-) = 1,55 \text{ V}$$

On obtient donc le diagramme, superposé à celui du manganèse :



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

Cependant, on voit que si IO_4^- n'est pas en excès suffisant, le potentiel d'équilibre, à l'issue de cette réaction, 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 qu'en fin de réaction, on ait $[\text{IO}_4^-] \gg [\text{IO}_3^-]$, **d'au moins 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 :

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

Le volume de cette solution étant V_S , on en déduit la quantité d'ions 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 $m_{\text{Mn}} = C_S V_S \times M(\text{Mn}) = 7,82 \cdot 10^{-4} \text{ g}$.

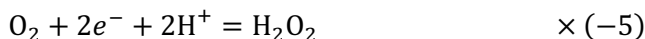
En rapportant à la masse m de l'échantillon de ciment, on trouve le pourcentage massique en manganèse demandé :

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

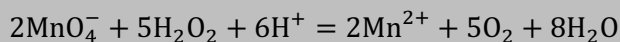
Cette teneur est bien dans l'intervalle indiqué dans l'énoncé pour les ciments usuels.

C) Titration manganométrique

1) Demi-équations électroniques :



D'où la réaction support de titrage :



2) La constante d'équilibre est égale au **quotient réactionnel pour un système à l'équilibre** ; elle s'exprime donc, pour une solution idéale et des gaz parfaits, par :

$$K^\circ = Q_{eq} = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 p_{\text{O}_2}^5 (c^\circ)^{11}}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}_2\text{O}_2]^5 [\text{H}^+]^6 (p^\circ)^5}$$

Pour un système à l'équilibre, il y a **unicité du potentiel**, c'est-à-dire que la formule de Nernst donne la même valeur pour les deux couples, soit :

$$E = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{e^\circ}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}](c^\circ)^8} \right) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) + \frac{e^\circ}{2} \log \left(\frac{p_{\text{O}_2}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2](c^\circ)(p^\circ)} \right)$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{e^\circ}{2} \log \left(\frac{p_{\text{O}_2}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2](c^\circ)(p^\circ)} \right) - \frac{e^\circ}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}](c^\circ)^8} \right)$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{e^\circ}{10} \log \left(\frac{p_{\text{O}_2}^5 [\text{H}^+]^{10}}{[\text{H}_2\text{O}_2]^5 (c^\circ)^5 (p^\circ)^5} \right) - \frac{e^\circ}{10} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16}}{[\text{Mn}^{2+}]^2 (c^\circ)^{16}} \right)$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{e^\circ}{10} \log \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 p_{\text{O}_2}^5 (c^\circ)^{11}}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}_2\text{O}_2]^5 [\text{H}^+]^6 (p^\circ)^5} \right) = \frac{e^\circ}{10} \log K^\circ$$

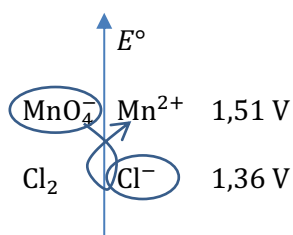
Finalement, on établit :

$$K^\circ = 10^{\frac{10}{e^\circ}(E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2))} \approx 10^{+137}$$

$K^\circ \gg 1$: ceci traduit le fait que la réaction est particulièrement favorable thermodynamiquement. Elle convient donc bien a priori pour un titrage, à condition que la cinétique s'y prête également.

3) D'après l'équation de la réaction support de titrage, celle-ci consomme des ions H^+ , qui ne doivent pas être limitants, c'est pourquoi il faut travailler en milieu suffisamment acide.

Cependant, si on acidifie une solution de permanganate de potassium par de l'acide chlorhydrique, on voit que les ions permanganate se trouveront en présence d'ions chlorure. Or on constate que $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$. Ceci traduit le fait qu'en milieu acide, les ions permanganate oxydent quantitativement les ions chlorure, ce qui produit du dichlore et des ions Mn^{2+} :



Or le dichlore est un gaz hautement toxique, il faut absolument éviter tout risque de dégagement de ce gaz dans le laboratoire ; il ne faut donc jamais mettre en présence des ions MnO_4^- et Cl^- .

4) Les ions permanganate sont violets. Avant l'équivalence, ils sont consommés quantitativement par la réaction support de titrage et la solution reste incolore. Dès que H_2O_2 est épuisé, les ions MnO_4^- s'accumulent brusquement 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, l'équivalence correspond au volume V_E de réactif titrant ajouté tel que les réactifs de la réaction support de titrage sont apportés dans les proportions stœchiométriques. D'après l'équation écrite à la question 1, on obtient la relation :

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-, \text{apportés à } V_E}}{2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{apportés dans le becher}}}{5}$$

$$\frac{C V_E}{2} = \frac{C_0 V_0}{5}$$

On en déduit :

$$C_{com} = 10 \times C_0 = 10 \times \frac{5 C V_E}{2 V_0} = \frac{25 C V_E}{V_0}$$

Application numérique :

Lorsqu'on effectue le calcul précédent, la calculatrice affiche 0,8991 (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). On évalue alors l'incertitude, pour savoir quels chiffres sont significatifs, en appliquant la formule rappelée en fin d'énoncé :

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

On peut alors conclure :

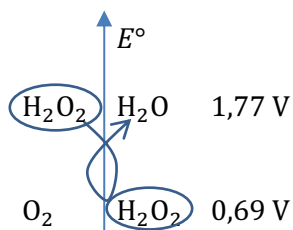
$$C_{com} = (0,899 \pm 0,013) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

D) Étude cinétique de décomposition de l'eau oxygénée

- 1) L'oxygène passe du nombre d'oxydation $-I$ dans H_2O_2 à 0 dans O_2 et $-II$ dans H_2O :

La décomposition de l'eau oxygénée est une **dismutation**.

- 2) Les deux couples Ox/Red mis en jeu dans cette réaction sont H_2O_2/H_2O et O_2/H_2O_2 . Or, d'après les données, $E^\circ(H_2O_2/H_2O) > E^\circ(O_2/H_2O_2)$ avec un écart supérieur à $1V$: la réaction est donc très favorable thermodynamiquement.



- 3) Par définition, si la réaction est d'ordre 1, c'est que sa loi de vitesse s'écrit :

$$v = k \cdot [H_2O_2]^1$$

- 4) On souhaite vérifier l'ordre 1 à partir d'un relevé de concentrations en fonction du temps. Il faut donc utiliser une *méthode intégrale*, c'est-à-dire établir la loi temporelle théorique $[H_2O_2] = f(t)$ caractéristique d'un ordre 1 et vérifier que les résultats expérimentaux suivent cette loi.

Pour cela, on résout tout d'abord l'équation différentielle de l'ordre 1 :

$$v = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2]$$

Cette équation s'écrit :

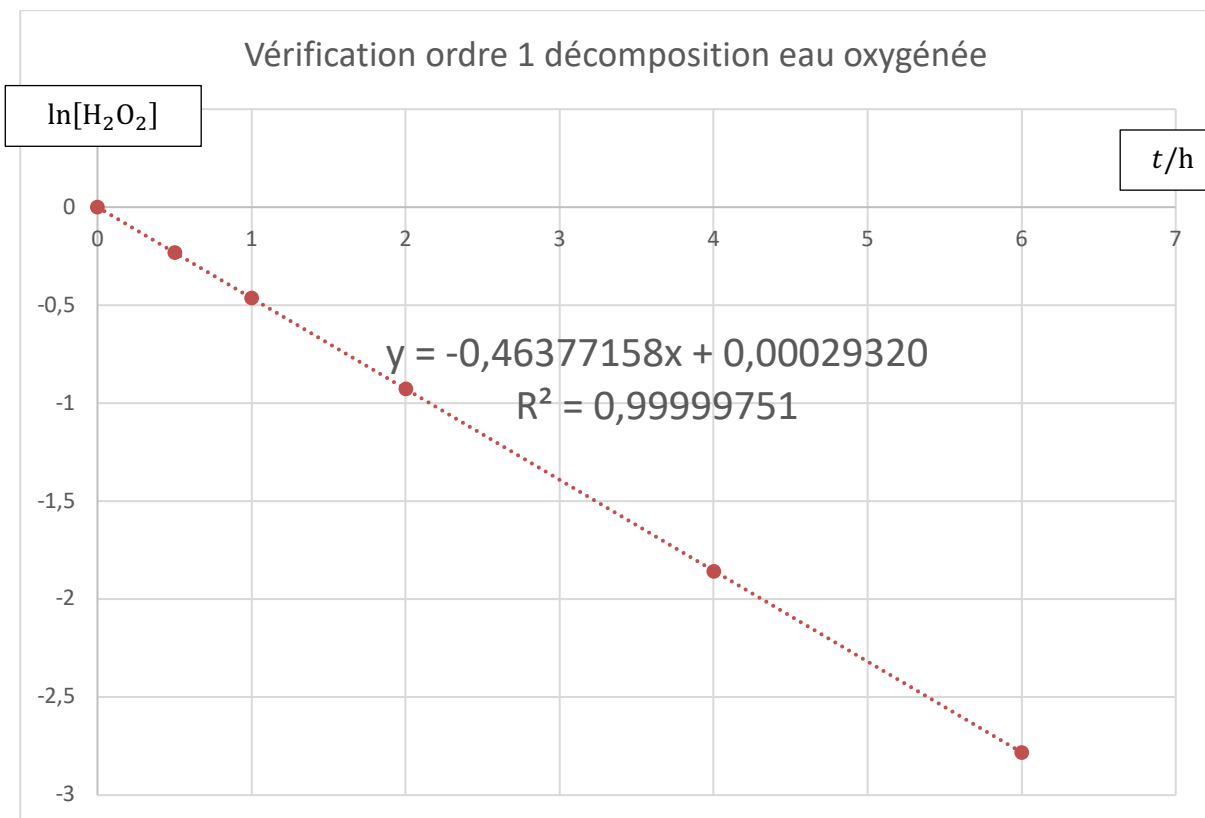
$$\frac{d[H_2O_2]}{[H_2O_2]} = -k \cdot dt$$

... que l'on intègre entre l'instant $t = 0$, où on note $[H_2O_2]_0$ la concentration initiale de H_2O_2 , et un instant t quelconque :

$$\int_{[H_2O_2]_0}^{[H_2O_2]} \frac{d[H_2O_2]'}{[H_2O_2]'} = -k \int_0^t dt'$$
$$\ln[H_2O_2] - \ln[H_2O_2]_0 = -kt$$
$$\ln[H_2O_2] = \ln[H_2O_2]_0 - kt$$

On constate ainsi que, **dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1, la fonction $\ln[H_2O_2]$ en en relation affine avec le temps.**

Pour vérifier que les résultats expérimentaux suivent bien une telle loi, on porte les points $(t_i; \ln[H_2O_2]_i)$ 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) D'après la loi d'Arrhenius, la constante cinétique dépend de la température absolue T selon :

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

...où \mathcal{A} est le facteur pré-exponentiel de la réaction et E_a l'énergie d'activation.

À $T_1 = 293 \text{ K}$, on a :

$$k(T_1) = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)$$

On cherche la température T_2 telle que :

$$k(T_2) = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right) = 2 \times k(T_1)$$

En divisant les deux relations précédentes, on trouve :

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) = 2$$

Soit :

$$\ln 2 = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R \ln 2}{E_a}$$

On trouve finalement :

$$T_2 = \frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{R \ln 2}{E_a}} \approx 300 \text{ K } (\theta' \approx 27^\circ\text{C})$$