



**Concours Mathématiques et physique  
 Épreuve de Chimie**

Date : Mardi 03 juin 2008

Heure : 8<sup>h</sup>

Durée : 2h

Nombre de pages : 4

Barème/20 Partie I : 2 pts Partie II : 2,5 pts Partie III : 3,5 pts Partie IV : 2,5 pts Partie V : 5 pts Partie VI : 4,5 pts

Cet énoncé comporte trois pages de texte et un document annexe (page 4).

*Les candidats sont priés de présenter leurs réponses dans l'ordre même de l'énoncé.  
 L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.  
 L'utilisation des téléphones portables en salle d'examen est strictement interdite.  
 Aucun échange n'est autorisé entre les candidats.*

**DÉBUT DE L'ÉNONCÉ**

Le manganèse, de symbole Mn et de numéro atomique 25, est un métal gris clair et brillant. C'est le 12<sup>ème</sup> élément par son abondance dans la nature : il constitue près de 0,1 % en masse de la croûte terrestre. Il est largement répandu sous la forme de minerais, tels que la pyrolusite MnO<sub>2</sub>, minéral principal, la rhodochrosite, la franklinite, la psilomélane et la manganite. Le manganèse est très réactif. Il est corrodé à l'air humide et se dissout dans les acides.

**Données (à 298 K)**

- Masses molaires (g.mol<sup>-1</sup>) : manganèse M<sub>Mn</sub> = 55 ; aluminium M<sub>Al</sub> = 27 ; oxygène M<sub>O</sub> = 16.
- Constante d'autoprotolyse de l'eau : K<sub>e</sub> = 10<sup>-14</sup>.
- Constante des gaz parfaits : R = 8,32 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.
- Produit de solubilité de Mn(OH)<sub>2</sub> : K<sub>s</sub> = 4.10<sup>-14</sup>.
- Potentiels standard (normaux) redox :

Couple redox	H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> (g)	MnO <sub>2</sub> /Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> /Mn	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /MnO <sub>2</sub>
E° (V)	0,00	1,23	-1,19	1,69

➤  $\frac{RT}{F} \times \ln(x) = 0,06 \log_{10}(x)$  .

➤ Nombre d'Avogadro : N<sub>A</sub> = 6,023.10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>.

**Partie I : Chimie générale : (2 pts).**

- I-1) Écrire la structure électronique externe de l'atome de manganèse.
- I-2) Montrer qu'il s'agit d'un élément de transition.
- I-3) À quel groupe et période du tableau périodique appartient cet élément ? Justifier.
- I-4) Quel est l'état d'oxydation de l'ion manganèse le plus stable ? Justifier.

*Tournez la page S.V.P.*

## Partie II : Empilements compacts : (2,5 pts).

À l'état métallique les atomes de manganèse sont empilés selon le modèle compact cubique à faces centrées (C.F.C.). Le paramètre de la maille vaut  $a = 3,490 \text{ \AA}$ .

II-1) Représenter un dessin de la maille et de son contenu.

II-2) Donner la projection cotée de la maille et de son contenu sur le plan (a,b).

II-3) Quelle est la coordinence dans cet empilement ?

II-4) Calculer sa compacité.

II-5) Calculer le rayon des atomes de manganèse (en angström  $\text{\AA}$ ) dans cet empilement.

## Partie III : Diagramme d'Ellingham : (3,5 pts).

Les températures normales de fusion  $T_f^\circ$  et de vaporisation  $T_v^\circ$  d'un métal M sont largement supérieures à l'ambiante. Ce métal s'oxyde à l'air libre pour donner un composé de formule MO supposé solide dans le reste de cette partie.

III-1) Écrire l'équation chimique d'oxydation, relative à une mole de dioxygène, du métal M à la température ambiante en précisant l'état physique de chacun des intervenants.

III-2) Sans appliquer les approximations d'Ellingham, de quelles données thermodynamiques a-t-on besoin pour exprimer l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  en fonction de la température T ?

III-3) On se place dans les approximations d'Ellingham. Établir l'expression de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  en fonction de la température T, des entropies standard et des enthalpies de formation standard des produits et des réactifs.

III-4) Exprimer la loi d'action de masse relative à cet équilibre.

III-5) Établir la relation entre  $\Delta_r G^\circ$  et la constante d'équilibre  $K_T^\circ$ .

III-6) On considère le diagramme d'Ellingham du système étudié représenté sur la **figure 1**. En explicitant votre raisonnement, déduire du graphe :

a) l'expression numérique de  $\Delta_r G_I^\circ(T)$  pour  $T \leq T_f^\circ$ ,

b) l'expression numérique de  $\Delta_r G_{II}^\circ(T)$  pour  $T_f^\circ \leq T \leq T_v^\circ$ ,

c) l'enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  de l'oxyde MO,

d) l'enthalpie standard de fusion  $\Delta_{fus} H^\circ$  du métal M,

e) l'entropie standard de fusion  $\Delta_{fus} S^\circ$  du métal M.

III-7) Établir l'expression puis calculer la pression du dioxygène à l'équilibre  $(P_{O_2})_{eq}$  à 300 K.

## Partie IV : Structures ioniques : (2,5 pts).

L'oxyde de manganèse de formule MnO cristallise selon le type NaCl avec un paramètre de maille  $a_i = 4,446 \text{ \AA}$ .

IV-1) Préciser son système cristallin.

IV-2) Préciser son type de réseau.

IV-3) Calculer le rayon de l'ion manganèse  $R_{Mn}$  sachant que celui de l'ion oxygène vaut  $R_O = 1,320 \text{ \AA}$ .

IV-4) En déduire que ce résultat est compatible avec une structure du type NaCl.

IV-5) Quelle est la coordinence des cations ?

IV-6) Calculer la compacité de ce réseau.

### **Partie V : Diagrammes de Pourbaix : (5 pts).**

En considérant à 298 K :

- Les espèces solides suivantes : Mn ;  $MnO_2$  et  $Mn(OH)_2$ .
- Les ions en solution une fois molaire :  $Mn^{2+}$  et  $MnO_4^-$ .

V-1) Établir les équations  $E = f(pH)$  des courbes frontières en calculant les potentiels normaux des couples Ox/Red inconnus si nécessaire.

V-2) Tracer le diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse en solution aqueuse.

V-3) Indexer ce diagramme. Préciser les domaines d'immunité, de passivation et d'oxydation du manganèse.

V-4) Qu'en est-il de la stabilité du manganèse métallique dans une solution acide en fonction de son pH (On prendra  $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$ ) ? Justifier.

### **Partie VI : Diagrammes d'équilibre entre phases : (4,5 pts).**

Sur la **figure 2** est représentée une portion du diagramme d'équilibre entre phases solide – liquide du système binaire aluminium – manganèse.

VI-1) Que peut-on dire de la solubilité à l'état solide du manganèse dans l'aluminium ? Justifier.

VI-2) Quelle est la nature du composé intermédiaire C ? Justifier.

VI-3) Trouver la formule du composé C.

VI-4) Relever les coordonnées des points eutectiques et péritectiques dans cette portion de diagramme.

VI-5) Indexer les domaines numérotés I, II, III et IV.

VI-6) Que représente le point Z de coordonnées (1,8 ; 659) ?

VI-7) On considère un mélange de composition pondérale en manganèse de 15% en équilibre à  $659^\circ\text{C}$ . Quelles sont les phases présentes à cette température ?

VI-8) Représenter pour ce mélange les lignes de conjugaison contenant les points représentatifs des différentes phases et les segments qui représentent les masses de chaque phase quand le solide global pèse 2 fois plus que le liquide.

VI-9) Déduire le rapport des masses des solides.

**FIN DE L'ÉNONCÉ**

**FIN DE L'ÉPREUVE**

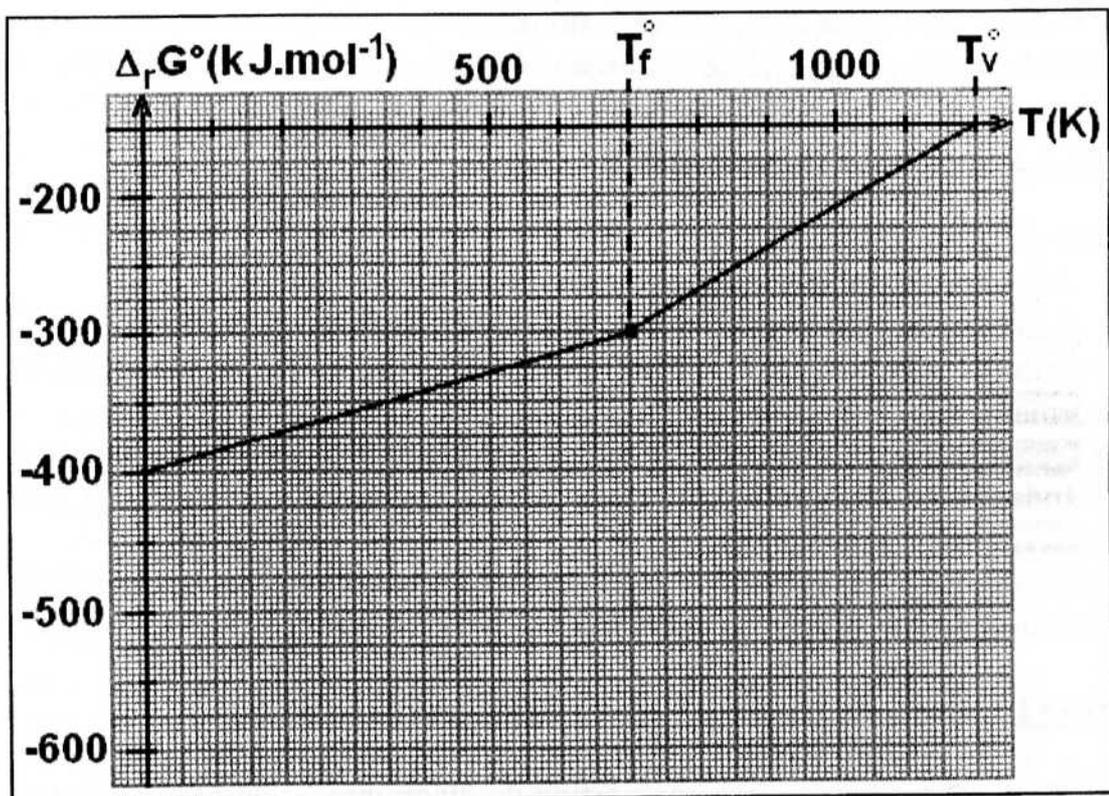


Figure 1 : Diagramme d'Ellingham du système MO/M

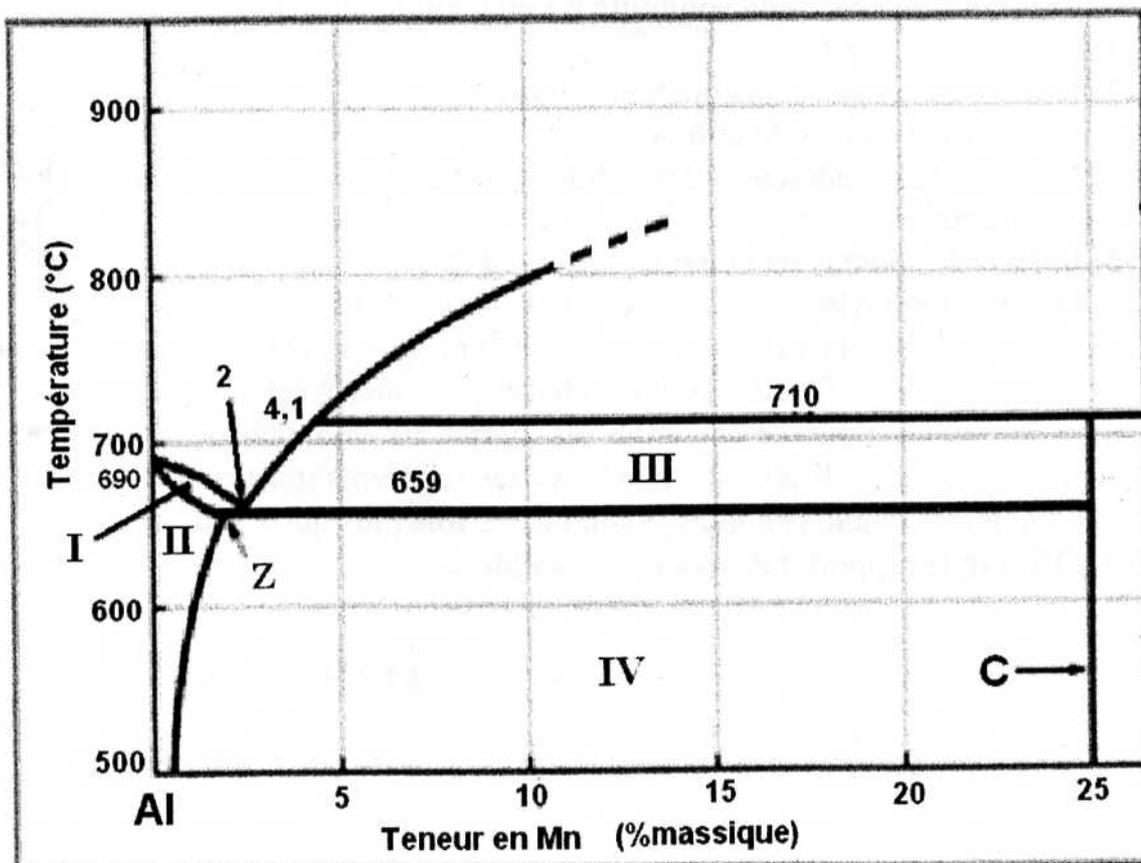


Figure 2 : Portion du diagramme binaire solide-liquide Al-Mn.