



**Concours Mathématiques et physique**  
**Corrigé de l'épreuve de Chimie**

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

- 0.5 pt I-1) La structure électronique externe de l'élément manganèse :  $4s^2 3d^5$
- 0.5 pt I-2) La sous couche « d » de l'élément manganèse est en cours de remplissage donc c'est un élément de transition
- 0.5 pt I-3) ( $4s^2$ ) : cet élément appartient à la 4<sup>ème</sup> période  
 $4s^2 3d^5$  : (5+2=7) cet élément appartient au groupe 7 du tableau périodique
- 0.5 pt I-4) L'état d'oxydation +II est le plus stable car il correspond à une sous couche  $3d^5$  à moitié garnie

**Partie II : Empilements compacts (2,5 pts)**

- 0.5 pt II-1) Voir figure a
- 0.5 pt II-2) Voir figure b
- 0.5 pt II-3) Coordinence = 12
- 0.5 pt II-4) Compacité = 0,74
- 0.5 pt II-5)  $r_{Mn} = a \frac{1}{2\sqrt{2}}$   $r_{Mn} = 1,234 \text{ Å}$

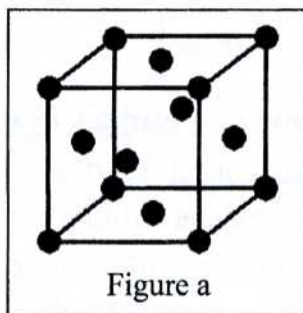


Figure a

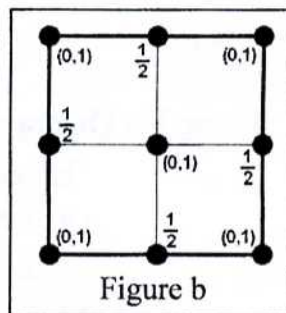


Figure b

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

- 0.25 pt III-1)  $2M_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2MO_{(s)}$
- 0.25 pt III-2) L'expression des capacités calorifiques standard en fonction de la température est nécessaire:  $C_p^\circ = f(T)$
- 0.5 pt III-3)  $\Delta_r G^\circ = (2 \cdot \Delta_f H_{MO}^\circ - 2 \cdot \Delta_f H_M^\circ - \Delta_f H_{O_2}^\circ) - T \cdot (2 \cdot S_{MO}^\circ - 2 \cdot S_M^\circ - S_{O_2}^\circ)$
- 0.25 pt III-4)  $K_p^\circ = \frac{P^\circ}{(P_{O_2})_{eq}}$
- 0.25 pt III-5)  $K_p^\circ = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}}$
- III-6)
- 0.25 pt a) Pour  $T \leq T_f^\circ$   $\Delta_r G_I^\circ(T) = -400 + T \cdot (0,143) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 0.25 pt b) Pour  $T_f^\circ \leq T \leq T_v^\circ$   $\Delta_r G_{II}^\circ(T) = -510 + T \cdot (0,300) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 0.25 pt c)  $\Delta_f H_{MO}^\circ = -200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Ordonnée à l'origine de la demi droite  $T \leq T_f^\circ$ )
- 0.5 pt d)  $\Delta_{fus} H_M^\circ = 55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Différence entre les ordonnées à l'origine des deux demi droites  $T \leq T_f^\circ$  et  $T \geq T_f^\circ$ )



0.25 pt e)  $\Delta_{\text{fus}}S^\circ_M = 78,6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (Pente de la demi droite  $T \leq T_f^\circ$ )

0.25 pt III-7)  $(P_{\text{O}_2})_{\text{eq}} = 7,34.10^{-63} \text{ bar}$

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

0.25 pt IV-1) Système cristallin : **cubique**

0.25 pt IV-2) Type de réseau : **cubique à faces centrées (CFC)**

IV-3) Les anions touchent les cations selon la moitié de l'arête de la maille cubique

0.25 pt  $R_{\text{Mn}} = \frac{a}{2} - R_{\text{O}}$

0.25 pt  $\Rightarrow R_{\text{Mn}} = 0,903 \text{ \AA}$

0.25 pt IV-4)  $\frac{R_{\text{Mn}}}{R_{\text{O}}} = \frac{0,903}{1,320} \Rightarrow \frac{R_{\text{Mn}}}{R_{\text{O}}} = 0,684$

0.25 pt  $\Rightarrow 0,41 < \frac{R_{\text{Mn}}}{R_{\text{O}}} < 0,73$  l'oxyde MnO cristallise selon le type NaCl

0.25 pt IV-5) Coordination des cations : **6**

0.25 pt **Octaédrique**

0.25 pt IV-6) Compacité du réseau :  $C = \frac{4 \frac{4}{3} \pi (R_{\text{O}^{2-}}^3 + R_{\text{Mn}^{2+}}^3)}{a_i^3}$

0.25 pt  $\Rightarrow C = 0,58$

#### Partie V : Diagramme de Pourbaix (5 pts)

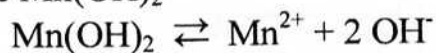
En considérant à 298 K:

- Les espèces solides suivantes : Mn ; MnO<sub>2</sub> et Mn(OH)<sub>2</sub>

- Les ions en solution une fois molaire : Mn<sup>2+</sup> et MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>

V-1) Equations E=f(pH) des courbes frontières

- pH de précipitation de Mn(OH)<sub>2</sub>



Pour une solution molaire en Mn<sup>2+</sup>, Mn(OH)<sub>2</sub> précipite si :  $[\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \geq K_s$

$$\text{or } K_e = [\text{OH}^-][\text{H}^+] \Rightarrow [\text{OH}^-]^2 = \frac{K_e^2}{[\text{H}^+]^2} \Rightarrow [\text{Mn}^{2+}] \frac{K_e^2}{[\text{H}^+]^2} \geq K_s$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] \leq \frac{1}{2} ([\text{Mn}^{2+}] \frac{K_e^2}{K_s}) \Rightarrow -\log[\text{H}^+] \geq -\frac{1}{2} \log([\text{Mn}^{2+}] \frac{K_e^2}{K_s})$$

0.25 pt  $\text{pH} \geq \frac{1}{2}(-\log[\text{Mn}^{2+}] - 2.\log K_e + \log K_s)$

0.25 pt  $\Rightarrow \text{pH} \geq 7,3$

0.25 pt

Nombre d'oxydation	pH	7,3
+VII	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
+IV	MnO <sub>2</sub>	
+II	Mn <sup>2+</sup>	Mn(OH) <sub>2</sub>
0	Mn	

- Couple  $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$  quelque soit pH

0.25 pt



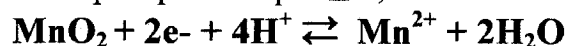
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^\circ - 0,08\text{pH} + 0,02.\log[\text{MnO}_4^-]$$

0.25 pt

$$\Rightarrow E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = 1,69 - 0,08.\text{pH} \quad \text{V}$$

- Couple  $\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$  quelque soit  $\text{pH} \leq 7,3$

0.25 pt



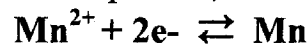
$$E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^\circ - 0,12 \text{ pH} + 0,03.\log\frac{1}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

0.25 pt

$$\Rightarrow E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = 1,23 - 0,12.\text{pH} \quad \text{V}$$

- Couple  $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$  quelque soit  $\text{pH} \leq 7,3$

0.25 pt



0.25 pt

$$E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^\circ + 0,03.\log[\text{Mn}^{2+}] \Rightarrow E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,19 \text{ V}$$

- Couple  $\text{MnO}_2 / \text{Mn(OH)}_2$  quelque soit  $\text{pH} \geq 7,3$

0.25 pt



$$E_{\text{MnO}_2/\text{Mn(OH)}_2} = E_{\text{MnO}_2/\text{Mn(OH)}_2}^\circ - 0,06\text{pH} \Rightarrow E_{\text{MnO}_2/\text{Mn(OH)}_2} = E_{\text{MnO}_2/\text{Mn(OH)}_2}^\circ - 0,06\text{pH}$$

Calcul du potentiel standard  $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn(OH)}_2}^\circ$

$$\text{Par continuité à pH}=7,3 \quad E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}(7,3) = E_{\text{MnO}_2/\text{Mn(OH)}_2}(7,3)$$

0.25 pt

$$\Rightarrow E_{\text{MnO}_2/\text{Mn(OH)}_2}^\circ = 0,792 \text{ V} \Rightarrow E_{\text{MnO}_2/\text{Mn(OH)}_2} = 0,79 - 0,06.\text{pH} \quad \text{V}$$

- Couple  $\text{Mn(OH)}_2 / \text{Mn}$  quelque soit  $\text{pH} \geq 7,3$

0.25 pt



$$E_{\text{Mn(OH)}_2/\text{Mn}} = E_{\text{Mn(OH)}_2/\text{Mn}}^\circ - 0,06.\text{pH}$$

$\Rightarrow$  Calcul du potentiel standard  $E_{\text{Mn(OH)}_2/\text{Mn}}^\circ$  par continuité à  $\text{pH}=7,3$

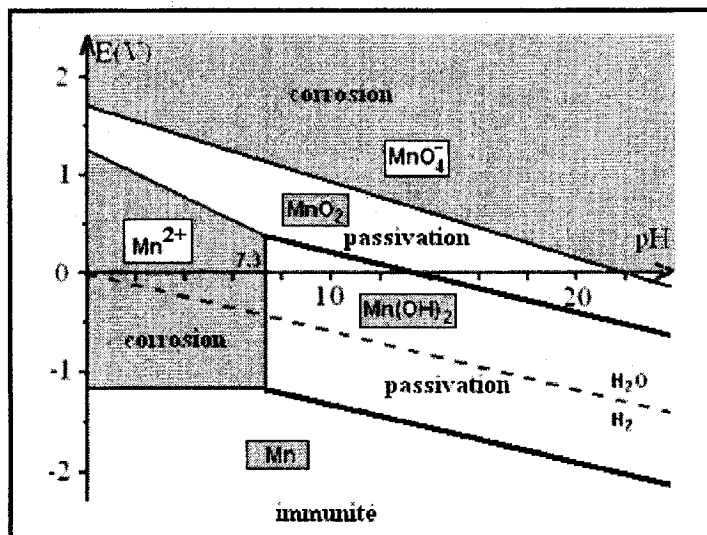
$$E_{\text{Mn(OH)}_2/\text{Mn}}(7,3) = E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}(7,3)$$

0.25 pt

$$\Rightarrow E_{\text{Mn(OH)}_2/\text{Mn}}^\circ = -0,75 \text{ V} \Rightarrow E_{\text{Mn(OH)}_2/\text{Mn}} = -0,75 - 0,06.\text{pH} \quad \text{V}$$

1 pt

V-2) Tracé du diagramme potentiel-pH du manganèse simplifié en solution aqueuse :



0.5 pt

V-3) Indexation : voir diagramme potentiel-pH

0.5 pt V-4) La **courbe de réduction de l'eau** (en pointillé) montre qu'une lame de manganèse plongée dans une solution acide sera attaquée. Le potentiel du couple  $H^+/H_2$  est supérieur à celui du couple  $Mn^{2+}/Mn$

#### Partie VI : Diagramme d'équilibre entre phases (4,5 pts)

Sur la figure 2 est représentée une portion du diagramme d'équilibre entre phases solide-liquide du binaire Aluminium – Manganèse

0.25 pt VI-1) La présence d'une **courbe de miscibilité** solide-solide du côté de l'aluminium montre que le manganèse solide est **partiellement soluble** dans l'aluminium solide

0.25 pt VI-2) Le composé intermédiaire C est **non congruent**. A  $710^\circ C$  il se **décompose** pour donner un **solide** et un **liquide** de composition 4,1

0.25 pt VI-3) Formule de C :  $X_{Mn} = \frac{1}{1 + (\frac{1}{w_{Mn}} - 1) \frac{M_{Mn}}{M_{Al}}} \Rightarrow X_{Mn} = 0,14 \Rightarrow C : Al_6Mn$

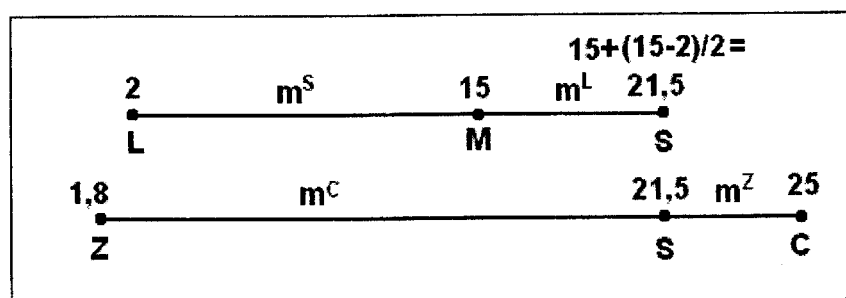
0.25 pt VI-4) Point eutectique : (2 ; 659) Point péritectique : (4,1 ; 710)

0.5 pt VI-5) Domaine I : **liquide + solution solide  $\alpha$  (manganèse dans aluminium)**  
 Domaine II : **solution solide  $\alpha$**   
 Domaine III : **liquide + solide C**  
 Domaine IV : **solution solide  $\alpha$  + solide C**

0.5 pt VI-6) Le point Z de coordonnées (1,8 ; 659) représente la **solution solide  $\alpha$  la plus riche en manganèse**

0.5 pt VI-7) A  $695^\circ C$ , le mélange de composition pondérale en manganèse de 15% contient trois phases en équilibre : **liquide (E), solution solide  $\alpha$  (Z), solide C**

0.5 pt VI-8)



0.5 pt VI-9)  $\frac{m^C}{m^Z} = \frac{21,5 - 1,8}{25 - 21,5} = 5,63$

**FIN DU CORRIGE**