



Année scolaire
2011/2012

Classes de PCSI 5,6,7

Devoir surveillé de chimie n°1

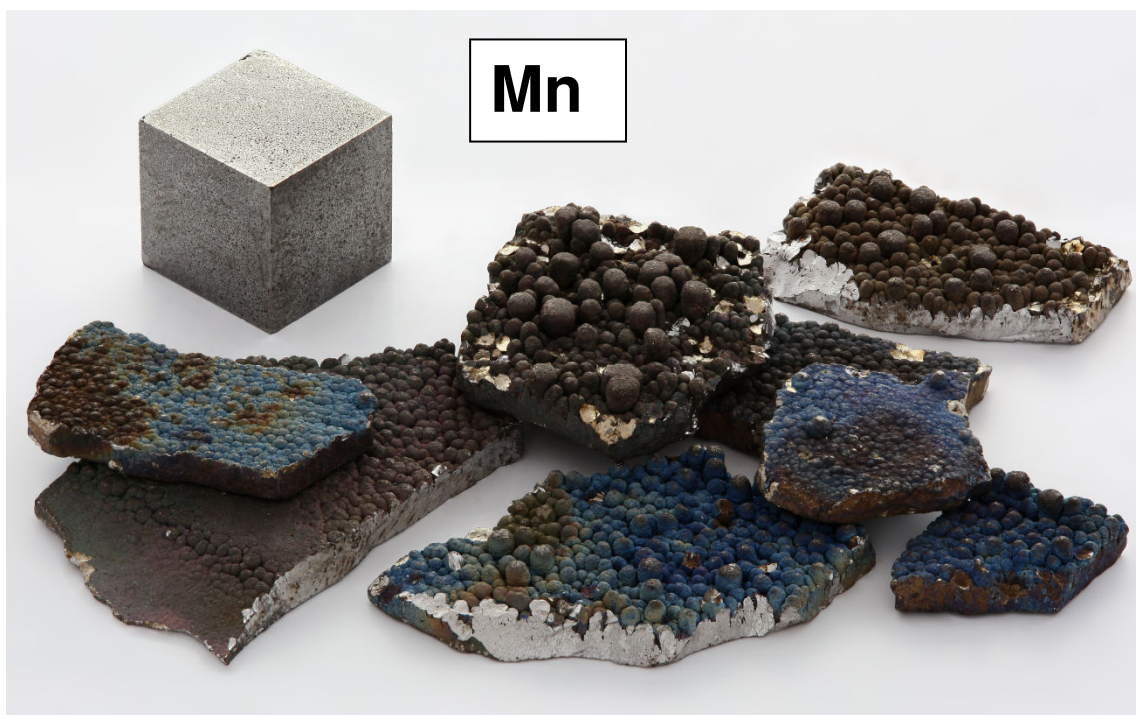
Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : interdit

De très nombreuses questions sont indépendantes.

Toute réponse non justifiée ne sera pas prise en compte. De plus, une présentation convenable est exigée : rédaction lisible, dans un français correct, réponses soulignées ou encadrées...

Le manganèse et ses composés



Le manganèse est un élément chimique de symbole Mn, dont les minerais sont utilisés depuis la préhistoire. On a en effet retrouvé cet élément dans les pigments de peintures rupestres. Dans l'Antiquité, des composés du manganèse ont été incorporés dans la fabrication de certains verres, et on pense que l'exceptionnelle dureté de l'acier spartiate provenait de la production accidentelle d'un alliage fer-manganèse.

De nos jours, la principale utilisation du manganèse est la sidérurgie, l'incorporation de cet élément dans les aciers ayant pour effet de renforcer considérablement la dureté de ceux-ci.

Le nom dérive de Magnesia, une partie de la province grecque de Thessalie, dont dérive également le mot grec pour aimant, magnes. Le mot manganèse est l'abréviation de manganesium, l'ancien nom pour l'élément. Ce nom découle des propriétés magnétiques de la pyrolusite, un minéral qui était déjà connu dans l'Antiquité.

Le corps simple manganèse a été préparé pour la première fois par le chimiste suédois Johan Gottlieb Gahn en 1774, en réduisant le dioxyde de manganèse par du carbone.

Rappel de quelques données :

Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Demi-équation électronique de réduction de l'eau : $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{g})} + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$

... ou en milieu acide : $\text{H}_{(\text{aq})}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{g})}$

I) L'atome et le corps simple

Le manganèse dans le tableau périodique

Le manganèse est un élément de la **4^{ème} période** de la classification périodique.

Il fait partie de la **colonne n°7** dans la numérotation officielle à 18 colonnes.

- 1) Nommer et énoncer la règle permettant de connaître l'ordre de remplissage des orbitales atomiques lorsqu'on écrit la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.
- 2) En utilisant de préférence les carreaux de votre copie, représenter un tableau périodique vierge. Bien mettre en évidence les blocs *s*, *p* et *d*, faisant partie de la numérotation en 18 colonnes, en indiquant précisément à quels numéros de colonne correspond chaque bloc. Placer le manganèse dans votre tableau.
- 3) En utilisant la règle énoncée au 1), montrer que le bloc *d* ne contient des éléments qu'à partir de la 4^{ème} période.
- 4) Un quatrième bloc, le bloc *f*, est très généralement représenté en-dessous du tableau périodique en 18 colonnes. Combien ce bloc comporte-t-il de colonnes ? Justifier à partir des nombres quantiques adéquats et du principe de Pauli. Ce bloc est constitué de deux lignes : les lanthanides et les actinides. À quelles périodes appartiennent ces éléments ?
- 5) Dédurre de la position du manganèse dans le tableau périodique la configuration électronique de cet atome dans son état fondamental. En déduire le numéro atomique du manganèse.
- 6) La masse molaire du manganèse est $M = 54,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il existe un unique isotope naturel du manganèse. Donner la composition du noyau d'un atome de manganèse.
- 7) Quels sont les électrons de valence du manganèse ?
- 8) Combien le manganèse possède-t-il d'électrons célibataires ? Énoncer la règle utilisée pour répondre à cette question.
- 9) Quelles sont les valeurs possibles pour les nombres quantiques magnétique m_l et de spin m_s pour les électrons célibataires du manganèse ?

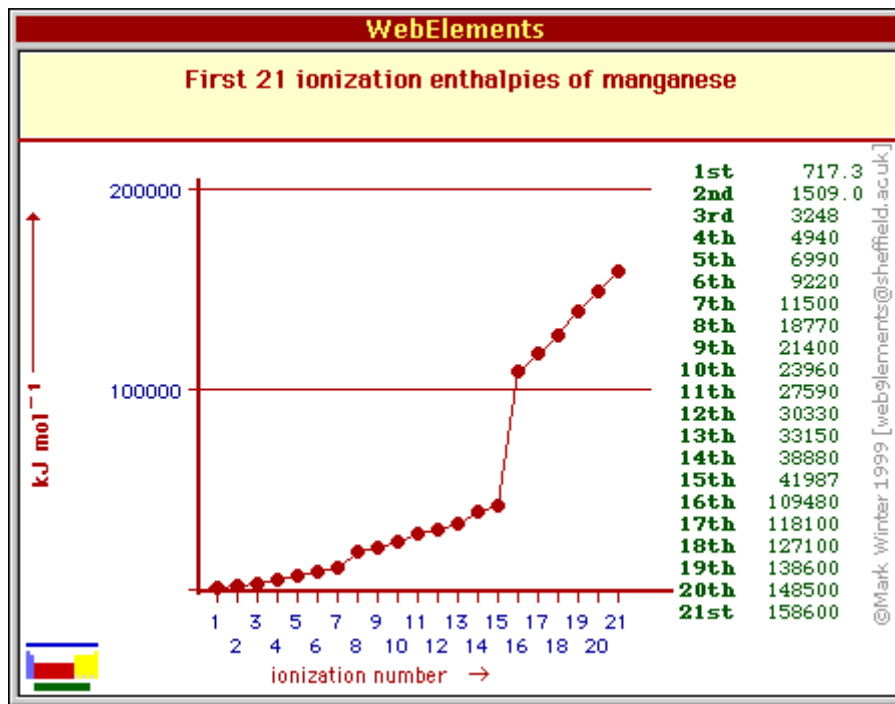
Le corps simple

- 10) Sur le tableau périodique dessiné à la question 2, situer approximativement la frontière entre métaux et non-métaux. En déduire si le manganèse est un métal ou un non métal.
- 11) Donner les principales propriétés des métaux.

Ionisation du manganèse

- 12) La première ionisation du manganèse conduit à l'ion Mn^+ . Donner la configuration électronique d'un ion Mn^+ dans son état fondamental.
- 13) Rappeler la définition de l'énergie de *i*-ème ionisation d'un élément, que l'on notera $E_I(i)$.

Le document ci-après reporte les 21 premières énergies d'ionisation du manganèse :



- 14) Ces données montrent une évolution croissante de $E_I(i)$ avec i , mais cette croissance n'est régulière que sur certains intervalles. Analyser cette évolution et expliquer l'origine des irrégularités.
- 15) Les énergies d'ionisation du tableau précédent sont données en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Expliquer comment convertir ces valeurs en électronvolts. On écrira le calcul numérique à effectuer pour convertir l'énergie de première ionisation si on disposait d'une calculatrice (on n'en demande pas le résultat).

II) Éléments de la même colonne ou de la même ligne

Le technétium

L'élément situé juste sous le manganèse dans la classification est le technétium, de symbole Tc. Cet élément est l'élément le plus léger ne possédant pas d'isotope stable, ce qui explique qu'il n'ait été découvert qu'en 1937. L'isotope ayant la période radioactive (ou demi-vie) la plus longue est l'isotope ^{98}Tc , de période 4,6 millions d'années.

- 16) Déterminer quelle est la configuration électronique du technétium, ainsi que son numéro atomique.
- 17) Qu'appelle-t-on période radioactive (ou demi-vie) ?
- 18) Comparer la demi-vie du technétium 98 à l'âge de la terre. Commenter.

Le potassium

Le potassium, de symbole K, est le **métal alcalin** faisant partie de la même période que le manganèse (4^{ème} période).

- 19) Déterminer la configuration électronique et le numéro atomique du potassium.
- 20) Le potassium est un métal très dangereux, car il s'enflamme violemment au contact de l'eau. Écrire la réaction qui se produit lorsqu'on place un morceau de potassium dans un cristalliseur d'eau. Quelle propriété chimique du potassium est mise en évidence dans cette réaction ?
- 21) Le potassium brûle également dans le dioxygène en émettant d'abondantes fumées blanches. De quoi sont composées ces fumées ? Écrire l'équation chimique de la combustion.

- 22) Les fumées blanches sont très solubles dans l'eau. La solution aqueuse obtenue à la suite de cette dissolution est-elle acide, basique ou neutre ? Justifier, écrire l'équation chimique rendant compte de cette dissolution.

III) Les minerais du manganèse

Les principaux minerais de manganèse sont la pyrolusite MnO_2 , la rhodochrosite MnCO_3 et les psilomelanes.

- 23) Quel ion du manganèse trouve-t-on dans la pyrolusite ?
- 24) La rhodochrosite est un empilement d'ions Mn^{2+} et d'ions carbonate CO_3^{2-} . Écrire l'ion carbonate selon la méthode de Lewis.
- 25) Donner la géométrie de l'ion carbonate selon la méthode VSEPR.

IV) Quelques réactions du manganèse

- 26) Lorsqu'on introduit de la poudre de manganèse dans de l'eau distillée, aucune réaction n'est observée. Pourtant, les lois de la thermodynamique prévoient une réaction du même type que celle observée avec le lithium, le sodium ou le potassium. Proposer une interprétation quant à cette apparente inertie du manganèse.
- 27) Par contre, lorsque la poudre de manganèse est versée dans une solution d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on observe une vive réaction, avec un abondant dégagement gazeux. Écrire l'équation chimique de cette réaction. Comment peut-on caractériser le gaz obtenu ? On rappelle que l'acide chlorhydrique est une solution aqueuse contenant les ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$.
- 28) La poudre de manganèse est pyrophorique, c'est-à-dire qu'elle peut s'enflammer très facilement dans l'air. Lorsqu'on fait ainsi brûler de la poudre de manganèse dans l'air, on observe la formation de deux corps composés : un oxyde de formule Mn_3O_4 et un nitrure de formule Mn_3N_2 . Écrire les réactions de formation de ces deux composés. Identifier les différents ions qu'ils contiennent.

V) Synthèse du dichlore au laboratoire

Le permanganate de potassium

L'un des composés du manganèse le plus utilisé au laboratoire pour ses propriétés oxydantes est le permanganate de potassium KMnO_4 . Ce corps se présente sous la forme de cristaux violets très solubles dans l'eau.

On rappelle que le potassium est un élément faisant partie de la famille des métaux alcalins.

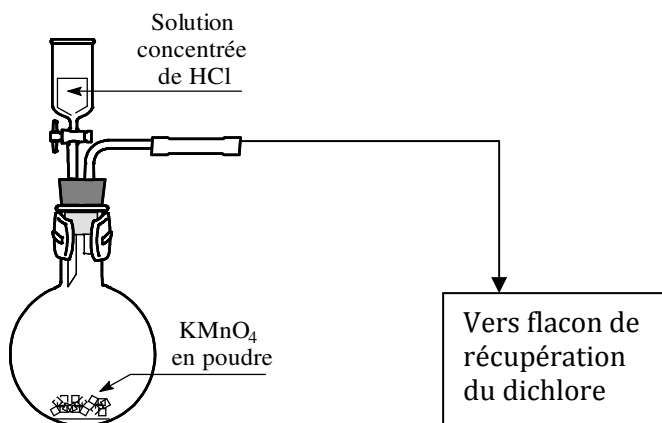
- 29) Si on admet une description ionique des liaisons, quel ion du manganèse se trouve dans KMnO_4 ? Existe-t-il des ions courants du manganèse ayant une charge positive plus élevée ?

En réalité, la liaison est bien de nature ionique entre les ions potassium K^+ et les ions permanganate MnO_4^- . Par contre, la liaison est plutôt de nature covalente entre l'oxygène et le manganèse dans l'ion permanganate.

- 30) Écrire l'ion permanganate MnO_4^- selon la méthode de Lewis.
- 31) Déterminer la géométrie de cet ion selon la méthode VSEPR.

Production de dichlore au laboratoire

Pour produire le dichlore au laboratoire, on construit le montage suivant :

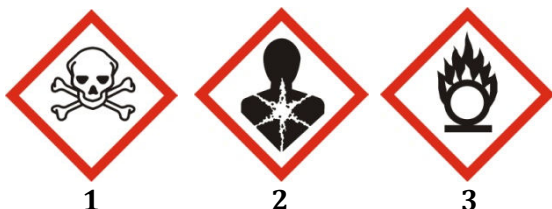


Réacteur de préparation de dichlore

Le dichlore est un gaz verdâtre très dense, qui emplît le ballon. On le récupère en dirigeant l'orifice de sortie dans un flacon de récupération, où il s'accumulera en chassant l'air. L'expérience doit impérativement être menée sous une hotte ventilée.

- 32) Le chlore fait partie de la famille des halogènes. Quel est le numéro de colonne de cette famille dans la classification périodique ? Quel est le premier élément de cette colonne ? Combien ces éléments ont-ils d'électrons de valence ?
- 33) Dans l'ordre croissant des numéros atomiques, le chlore est le deuxième halogène. Écrire la configuration électronique du chlore et donner son numéro atomique.
- 34) Donner la définition de l'affinité électronique d'un élément. Comparer l'affinité électronique du chlore avec celle de l'argon, qui est l'élément situé juste à sa droite dans la classification. Interpréter.
- 35) Écrire la formule de Lewis de la molécule de dichlore.

Dans les fiches de sécurité, le dichlore se voit attribuer les pictogrammes suivants (cadres rouges) :



- 36) Donner la signification sommaire de ces pictogrammes. Pourquoi la réaction doit-elle être impérativement réalisée sous la hotte ?

On rappelle que l'acide chlorhydrique peut être considéré comme une solution aqueuse d'ions H^+ et Cl^- . De plus, après la réaction, la solution contient du chlorure de manganèse Mn^{2+} , $2 Cl^-$.

- 37) Écrire l'équation chimique rendant compte de la synthèse du dichlore dans cette expérience.

Combustion de l'aluminium dans le dichlore

Un morceau de papier d'aluminium est chauffé dans la flamme d'un bec bunsen, puis introduit dans le flacon contenant le dichlore préalablement synthétisé. On observe une très vive réaction avec libération de fumées blanches. Cette réaction produit du chlorure d'aluminium de formule $AlCl_x$.

- 38) Sachant que le numéro atomique de l'aluminium est $Z = 13$, déterminer la valeur de x . Écrire l'équation chimique de la réaction de combustion de l'aluminium dans le dichlore.
- 39) Donner la structure de Lewis d'une molécule de formule $AlCl_x$.
- 40) Donner la géométrie de cette molécule en utilisant la méthode VSEPR.