

DEVOIR LIBRE n° 3

L'usage de calculatrices est interdit pour les 1^{er} et 4^{ème} problèmes, et autorisé pour les 2^{ème} et 3^{ème} problèmes.

PREMIER PROBLEME : Le Fer (d'après banque PT 2011)

L'usage de calculatrices est interdit pour ce problème. Ne pas oublier de joindre le document réponse à votre copie.

I- Elément et cristallographie

I.1. Un des isotopes de l'élément fer a pour représentation : ${}^{56}_{26}\text{Fe}$.

I.1.1. Donner la signification de chacun des nombres accolés ci-dessus au symbole Fe, pour cet isotope.

I.1.2. Indiquer la configuration électronique de l'atome de fer à l'état fondamental. On indiquera quelles sont les règles classiques suivies pour effectuer cette détermination.

I.1.3. Indiquer le nombre et la localisation des électrons de valence et préciser les configurations électroniques des ions ferreux et ferrique.

I.1.4. A quel groupe appartient le fer ? Pourquoi ?

I.1.5. La masse atomique exacte du fer est de 55,847 g.mol⁻¹. Expliquer.

I.2. Le fer existe sous trois variétés cubiques polymorphiques. Pour des températures comprises entre 910 °C et 1400 °C, la variété cristalline stable (notée Fe γ ou austénite) est de structure cubique face centrée.

I.2.1. Représenter la maille élémentaire de l'austénite.

I.2.2. On suppose que les atomes de fer sont des sphères indéformables et que la structure est compacte. Donner la définition et déterminer l'expression littérale de la compacité de l'austénite. Est-elle égale à

$$\frac{\pi\sqrt{2}}{6} ?$$

I.2.3. Donner le nombre et la position des sites tétraédriques présents dans cette maille.

I.2.4. Donner le nombre et la position des sites octaédriques présents dans cette maille.

I.2.5. Quelle est la relation entre le nombre de sites octaédriques et de sites tétraédriques dans cette structure ?

I.3. La variété cristalline stable à des températures inférieures à 910 °C, (notée Fe α) est de structure cubique centrée.

I.3.1. Représenter la maille élémentaire du Fe α .

I.3.2. Montrer que la compacité du Fe α vaut $\frac{\pi \sqrt{3}}{8}$.

I.3.3. Indiquer le nombre et la position des sites octaédriques présents dans cette maille.

L'austénite peut dissoudre une proportion notable de carbone (jusqu'à 2 % en masse) et former des aciers, alors que la variété Fe α n'en accomode que 0,02 % (en masse). Les atomes de carbone sont insérés dans les sites octaédriques du fer de rayon R_i . Les paramètres de maille pour le fer α et l'austénite valent respectivement 286,6 pm et 359,1 pm. La taille des sites octaédriques en fonction du paramètre de maille a est égale à $0,147a$ pour une structure cubique à face centrée et à $0,067a$ pour une structure cubique centrée.

I.4. Pourquoi les aciers sont obtenus principalement à partir de la variété austénite ?

I.5.1. Donner l'expression littérale et numérique de la masse volumique du fer α et de l'austénite en fonction du paramètre de maille en kg.m^{-3} .

I.5.2. Les densités des variétés Fe α , Fe γ , et Fe δ , stable entre 1400 °C et la température de fusion et cristallisant dans une maille cubique, sont identiques. Commenter.

II- Oxydation en voie sèche

II.1. On peut obtenir les oxydes de métaux par réactions hétérogènes, c'est-à-dire en mettant en présence un métal solide avec une phase gazeuse oxydante, tel le dioxygène.

Plusieurs oxydes peuvent se former par action du dioxygène sur le fer, en particulier la wüstite FeO et la magnétite Fe₃O₄. Les diagrammes d'Ellingham (courbes $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température T) sont des représentations simples permettant de comparer des couples oxydo-réducteurs entre eux, et de déterminer les espèces thermodynamiquement stables à une température donnée.

Dans le domaine de températures envisagées, le fer et ses oxydes sont solides.

II.1.1. Rappeler l'approximation d'Ellingham. On se placera dans ce cadre pour tracer les diagrammes d'Ellingham. Indiquer les significations thermodynamiques de l'ordonnée à l'origine et de la pente des droites $\Delta_f G^\circ(T)$.

II.1.2. Donner le degré d'oxydation du fer dans chacune des formes citées.

Les enthalpies libres standard de réaction $\Delta_r G^\circ(T)$ décrivant l'obtention d'oxydes de fer, à partir du fer et d'une mole de dioxygène ($\nu(\text{O}_{2(g)}) = -1$), s'expriment à l'aide des relations suivantes :

Wüstite FeO : $\Delta_1 G^\circ(T) = -518,7 + 0,1251 \times T$ (kJ.mol⁻¹)

Magnétite Fe₃O₄ : $\Delta_2 G^\circ(T) = -545,1 + 0,1564 \times T$ (kJ.mol⁻¹)

II.2.1. Etablir la relation $\Delta_4 G^\circ(T)$ relative à l'oxydation de FeO en Fe₃O₄, à partir d'une mole de dioxygène ($\nu(\text{O}_{2(g)}) = -1$).

II.2.2. Tracer le diagramme d'Ellingham entre 500 et 1200 K pour les équations (1), (2) et (4). On pourra utiliser les valeurs à 500 K et à 1000 K.

II.3. Les deux équations (1) et (4) permettent de déterminer des domaines de stabilité.

II.3.1. Définissez ces domaines, en montrant que le domaine de stabilité de l'oxydant se situe au-dessus de la courbe, et que le domaine de stabilité du réducteur se situe en dessous de la courbe.

Montrer qu'en dessous d'une température à déterminer, la wüstite FeO n'est pas stable thermodynamiquement.

II.3.2. Ecrire l'équation de la réaction traduisant cette instabilité thermodynamique.

II.3.3. Comment s'appelle ce type de réaction ? En donner la définition exacte.

II.3.4. Sur le diagramme, indiquer les nouveaux domaines de stabilité des oxydes.

III- Corrosion en voie aqueuse

III.1. La corrosion et son corollaire, la passivation du fer, est un problème très important puisque la production mondiale annuelle d'acier et de fonte est d'environ 600 millions de tonnes. Par suite de la corrosion, chaque seconde, 2000 kg de fer passent à l'état de rouille.

En milieu aqueux, le fer existe sous forme de métal ou sous forme d'hydroxydes de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Les produits de solubilité de ces hydroxydes sont tels que $\text{p}K_{s1} = 15$ pour $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{p}K_{s2} = 38$ pour $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Par ailleurs, les potentiels standard des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et Fe^{2+}/Fe valent respectivement 0,77 V et - 0,44 V.

III.1.1. Pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, indiquer la valeur du potentiel frontière entre la zone de prédominance de Fe^{2+} et celle de Fe^{3+} . Cette valeur dépend-elle de la concentration ?

III.1.2. On dissout 0,01 mole d'un sel de Fe(II) dans 1 litre d'eau. Compléter alors le diagramme potentiel - pH en indiquant la zone d'existence des trois espèces Fe, Fe^{2+} et Fe^{3+} et vérifier la valeur - 0,5 V.

III.2. On prend maintenant en compte la précipitation des hydroxydes à partir des solutions de sels ferreux et ferriques de concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

III.2.1. Donner l'expression littérale et calculer le pH d'apparition de la phase solide $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

III.2.2. De la même manière, donner l'expression littérale et calculer le pH d'apparition de la phase solide $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

III.2.3. Compléter le diagramme en rajoutant les hydroxydes.

III.3.

III.3.1. Donner les définitions des termes corrosion, immunité et passivation.

III.3.2. Sur le diagramme potentiel - pH complété, indiquer les zones d'immunité, de corrosion et de passivation du fer.

III.3.3. Proposer une méthode pour limiter l'oxydation du fer.

III.3.4. L'aspect thermodynamique est-il suffisant pour bien décrire le phénomène de corrosion ?

IV- Stabilité des complexes cyanés du fer

IV.1. Par dissolution du sulfate hydraté $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau à 20 °C, on obtient une solution dont la coloration vert-clair est due à la formation d'un cation complexe de formule $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. En ajoutant à la solution vert-clair du cyanure de potassium (KCN), une coloration jaune-paille apparaît. Du fait de la réaction entre l'ion métallique et les ions cyanures, il s'est formé un composé insoluble, dont l'anion de même géométrie que le complexe aqueux (*non précisé par l'énoncé original* : c'est-à-dire un cation métallique central entouré de 6 ligands) est noté A.

IV.1.1. Identifier A et écrire l'équation chimique correspondant à sa formation.

IV.1.2. Le complexe A s'oxyde à l'air ambiant, il change de coloration et devient rouge orangé vif. Il s'est formé un composé soluble dont l'ion complexe, de même géométrie que le complexe aqueux, est noté B. Identifier B.

IV.2. Le potentiel redox E° du couple complexe B / A vaut 0,35 volt, alors que celui du couple $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} / \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ vaut 0,77 volt.

IV.2.1. Donner les demi-équations d'oxydo-réduction des couples $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} / \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et B / A et expliciter les potentiels notés respectivement E_2 et E_1 .

IV.2.2. Donner les équilibres de formation des complexes A et B à partir des complexes hexa aquo du fer correspondant (même degré d'oxydation). Expliciter les constantes d'équilibres K_1 pour le fer Fe^{2+} et K_2 pour le fer Fe^{3+} .

IV.2.3. Exprimer le potentiel standard du couple $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} / \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ en fonction du potentiel standard du couple B / A.

IV.2.4. Qu'en déduisez-vous quant à la différence de stabilité des ions complexes A et B ?

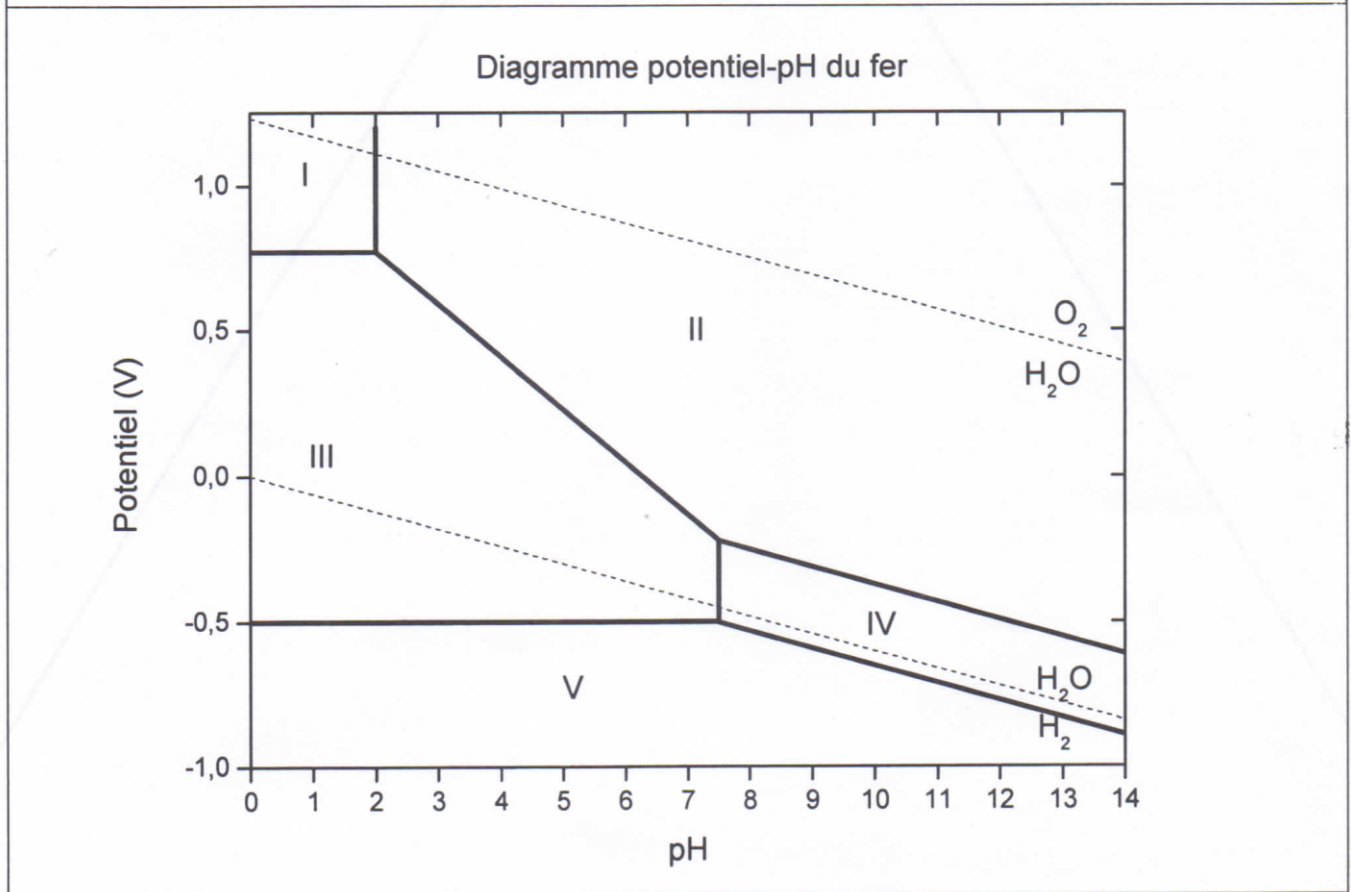
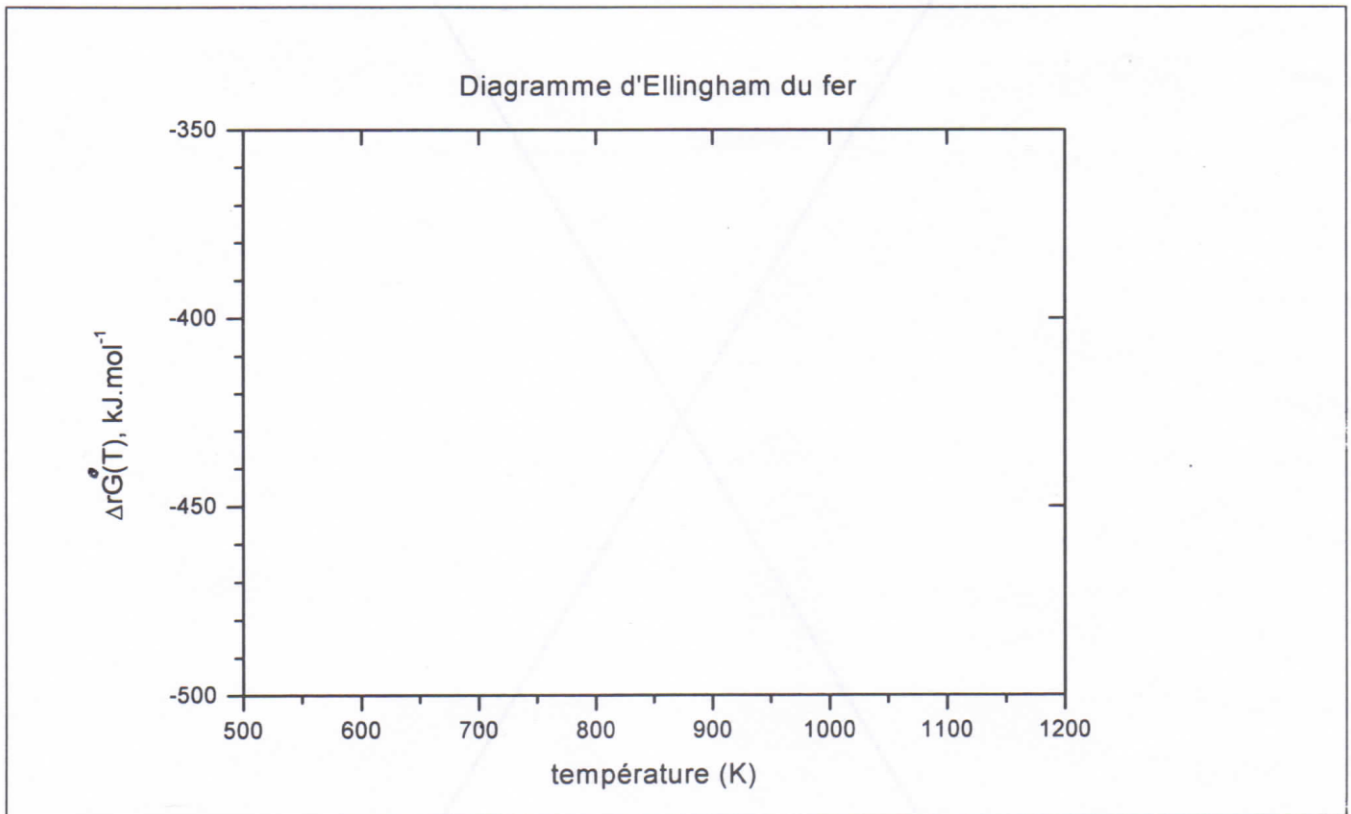
IV.3. La forme soluble du bleu de Prusse, dont la formule et la structure ont été longtemps discutées, correspondrait à un composé soluble dans l'eau, facilement oxydable et de formule brute $\text{KFe}_2(\text{CN})_6$. Ce composé cristallise dans le système cubique à face centrée.

IV.3.1. Montrer que dans $\text{KFe}_2(\text{CN})_6$, l'élément fer est présent sous ses deux degrés d'oxydation connus.

IV.3.2. Donner la formule de Lewis de l'ion cyanure. La géométrie de cet ion est linéaire. Pourquoi ? Que pouvez-vous en déduire à propos des électrons susceptibles d'être engagés dans une liaison chimique lors de la formation d'un complexe de coordination avec le fer ?

IV.3.3. Justifier la formule du bleu de Prusse sachant que le fer n'occupe que les sommets de la maille élémentaire, que les ligands cyanure sont alignés le long des arêtes et que l'ion potassium occupe le centre d'une face sur six.

DOCUMENT REPONSE A RENDRE AVEC LA COPIE



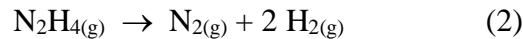
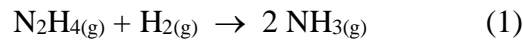
DEUXIEME PROBLEME : Décomposition de l'hydrazine

L'usage de calculatrices est autorisé pour ce problème.

On introduit $n_0 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol d'hydrazine N_2H_4 et $n_0 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol de dihydrogène H_2 dans une enceinte rigide et close, notée E, de volume $V = 2,315$ L.

A 427 °C, N_2H_4 est un gaz qui se décompose spontanément.

Les deux réactions suivantes sont envisageables :



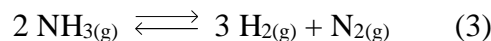
1) Déterminer la nature et le nombre de moles des espèces qui seraient présentes dans l'enceinte E à la fin de chacune des réactions précédentes prises séparément. Vous supposerez dans chaque cas que la réaction est totale.

2) On suppose que les deux réactions (1) et (2) interviennent simultanément. Soit 2α le nombre de moles de NH_3 formées selon la réaction (1) suite à la décomposition totale de N_2H_4 . Etablir la relation donnant α en fonction de la pression totale P dans l'enceinte E, de n_0 , de la température T, du volume V, et de la constante des gaz parfaits R.

3) La pression totale dans l'enceinte E à la fin de la décomposition de l'hydrazine à 427 °C est de 100251 Pa. Déterminer la valeur de α et la nature de la réaction de décomposition prépondérante.

4) Déterminer, dans ces conditions, les pressions partielles de NH_3 , de H_2 et de N_2 .

5) Dans l'enceinte E, la réaction suivante doit aussi être considérée :



Déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction (3) $\Delta_r G^\circ$ à 427 °C.

6) Les pressions partielles calculées précédemment correspondent à l'état d'équilibre à $P = 100251$ Pa.

6-a) Elles ne permettent pas d'accéder rigoureusement à l'enthalpie libre standard de cette réaction (3) $\Delta_r G^\circ$. Pourquoi ?

6-b) Toutefois, pensez-vous que la valeur $\Delta_r G^\circ(427 \text{ °C})$ calculée à partir de ces pressions partielles soit très différente de celle fournie par les tables thermodynamiques ? Justifiez votre réponse.

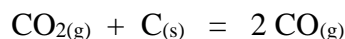
Données :

On suppose les gaz parfaits et on donne $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

TROISIEME PROBLEME : Etude de l'équilibre de Boudouard

L'usage de calculatrices est autorisé pour ce problème.

On s'intéresse à l'équilibre suivant :



1) Donner l'expression du quotient de réaction de cet équilibre, Q_r , en fonction des activités chimiques des constituants du système.

2) Exprimer Q_r en fonction des pressions partielles des gaz.

3) Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ à 298 K. Commenter les signes.

4) Calculer la constante de l'équilibre K° à 298 K.

5) Dans une enceinte de volume $V = 10 \text{ L}$, on introduit à 298 K (température maintenue constante dans cette question), un excès de carbone graphite et 0,10 mol de CO_2 .

α) Calculer l'enthalpie libre de réaction initiale du système. Que peut-on en conclure ?

β) Calculer les pressions partielles des gaz à l'équilibre.

6) Dans quel sens évoluera l'équilibre obtenu au 5) β) :

α) si on ajoute dans cette enceinte, à volume et température constants, une faible quantité de CO ? une faible quantité de C ? une faible quantité de diazote ?

β) si on ajoute dans cette enceinte, à pression et température constantes, une faible quantité de diazote ?

γ) si on augmente la température à pression et composition du système constantes ? Calculer K° à 800 K, en supposant $\Delta_r H^\circ$ constant entre 298 K et 800 K. Ce résultat corrobore-t-il vos prévisions ?

δ) si on augmente la pression à température et composition du système constantes ?

7) Dans les cas précédents, aura-t-on un déplacement ou une rupture de l'équilibre ?

Données :

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard absolues à 298 K :

	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{C}_{(s)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	- 110,5	- 393,5	
$S^\circ \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	197,6	213,7	5,7

On prendra $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$.

QUATRIEME PROBLEME : Cinétique d'hydrolyse du 2-chloro 2-méthyl propane

L'usage de calculatrices est interdit pour ce problème.

Le 2-chloro 2-méthyl propane ou chlorure de tertiobutyle s'hydrolyse suivant la réaction :



On veut suivre l'évolution de la réaction par conductimétrie.

On rappelle que la conductivité σ de la solution est donnée par l'expression :

$$\sigma = 1000 \sum_i \lambda_i^0 |z_i| C_i$$

où λ_i^0 est la conductivité molaire de l'ion i , z_i est la charge de l'ion i , et C_i est la concentration de l'ion i exprimée en mol.L⁻¹.

1) En supposant la cinétique d'ordre 1, de constante de vitesse k , établir la relation entre C , C_0 , k et t , où $C = [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$ à l'instant t , et $C_0 = [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0$ à l'instant $t = 0$.

En déduire que $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = -k t$, où σ_∞ représente la conductivité de la solution quand t tend vers l'infini.

2) On place sur l'agitateur magnétique un bécher de 100 mL contenant 80 mL d'un mélange d'eau-acétone et 20 mL de $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ de concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'acétone et on y introduit la cellule conductimétrique.

On enregistre σ en fonction du temps et on en déduit les valeurs de $y = \ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = f(t)$.

Ces valeurs sont données dans le tableau ci-dessous :

t en s	0	29	60	80	100	120
y	0	- 0,34	- 0,66	- 0,89	- 1,13	- 1,33

Vérifier graphiquement que la cinétique est d'ordre 1.

En déduire la valeur numérique de k .