AUTOUR DE L'ELEMENT FER

A. HAUT FOURNEAUX ET METALLURGIE : OBTENTION DU FER A L'ETAT METALLIQUE

1.

espèce	no (Fe)	espèce	no (Fe)
Fe	0	Fe_2O_3	+ III
FeO	+ II	Fe_3O_4	2 Fe + III et 1 Fe + II

2.

(1) 2 Fe (s) + O_2 (g) = 2 FeO (s)

(2) 6 FeO (s) + O_2 (g) = 2 Fe_3O_4 (s)

3.

En utilisant la loi de Hess, $\Delta_rH°_3 = 6.\Delta_fH°(Fe_2O_3,s) - 4.\Delta_fH°(Fe_3O_4,s) - \Delta_fH°(O_2,g)$.

AN : $\Delta_rH°_3 = -6\times825,5 + 4\times1\,120,9$ soit $\mathbf{\Delta_rH°_3 = -469,4\ kJ.mol^{-1}}$ à 298 K.

$\Delta_rS°_3 = 6.S°_m(Fe_2O_3,s) - 4.S°_m(Fe_3O_4,s) - S°_m(O_2,g)$.

AN : $\Delta_rS°_3 = 6\times78,5 - 4\times139,8 - 205,0$ soit $\mathbf{\Delta_rS°_3 = -293,2\ J.K^{-1}.mol^{-1}}$ à 298 K.

4. $\Delta_rC°_p = 6.C°_{p,m}(Fe_2O_3,s) - 4.C°_{p,m}(Fe_3O_4,s) - C°_{p,m}(O_2,g)$.

AN : $\Delta_rC°_p = 6\times103,7 - 4\times147,2 - 29,4$ soit $\mathbf{\Delta_rC°_p = 4\ J.K^{-1}.mol^{-1}}$ à 298 K.

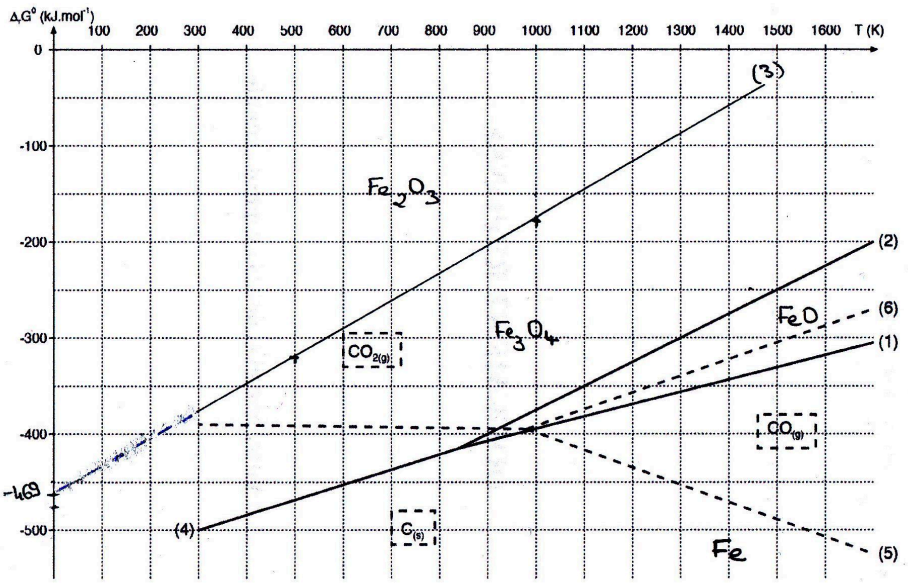
Or $\left(\frac{d\Delta_r H°}{dT}\right) = \Delta rC°_p$ et $\left(\frac{d\Delta_r S°}{dT}\right) = \frac{\Delta rC°_p}{T}$, la valeur trouvée pour $\Delta_rC°_p$ étant très faible, on pourra négliger l'influence de la température sur la valeur de $\Delta_rH°_3$ et $\Delta_rS°_3$ (en l'absence de changement d'état).

5. $\Delta_rG°_3(T) = \Delta_rH°_3(T) - T.\Delta_rS°_3(T)$

D'après la question précédente : $\Delta_rG°_3(T) = \Delta_rH°_3(298\ K) - T.\Delta_rS°_3(298\ K)$

Soit : $\mathbf{\Delta_rG°_3(T) = -469,4 + 0,2932.T}$ **en kJ.mol^{-1}**

6.



7. D'après les courbes (1) et (2), FeO(s) réagit sur lui-même pour T < 850 K, il est donc instable. La courbe (4) correspond donc à la frontière entre Fe_3O_4 et Fe.

(4) $3/2\ Fe\ (s) + O_2\ (g) = 1/2\ Fe_3O_4\ (s)$

8. voir courbe précédente.

9. Pour T > 980 K, C(s) est un plus fort réducteur que CO(g).

10. Les réactions mettant en jeu le solide C sont cependant plus lentes que celles mettant en jeu le gaz CO (meilleur contact).

11. Si T < 980 K, CO réagit sur lui-même, il se dismute en C et CO_2 selon : $2\ CO(g) = C(s) + CO_2(g)$

12. couples mis en jeu : FeO/Fe et CO_2/CO :
(7) = (1/2).[(6) – (1)] **$CO(g) + FeO(s) = CO_2(g) + Fe(s)$**

13. $\Delta_rG°_7 = (1/2).[\ \Delta_rG°_6 - \Delta_rG°_1]$ soit **$\Delta_rG°_7$ (T) = - 23,6 + 0,024.T en kJ.mol^{-1}.**

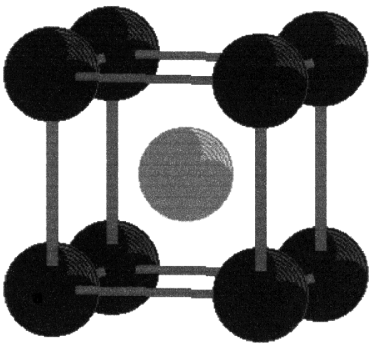
14. $$K°_7 = \frac{P_{CO2,éq}}{P_{CO,éq}}$$

D'après la question **13**, la réaction est exothermique ($\Delta_rH°_7$ = - 23,6 en kJ.mol^{-1}). D'après la loi de Van't Hoff, la réaction est favorisée à basse température. L'élévation dans le haut-fourneau est donc favorable à cette réaction. Cependant à partir de 1 000K, CO devient instable.

B. PROCEDE HABER-BOSH DE SYNTHESE DE L'AMMONIAC AVEC CATALYSEUR A BASE DE FER

15. Cela permet un meilleur contact entre le catalyseur et les gaz.

16. maille cubique centrée :



17. La réaction est exothermique.

18. Dans le sens direct de cette réaction, la quantité de gaz diminue donc le désordre aussi.

19. $$\Delta_r S°(723K) = \Delta_r S°(298K) + \int_{298}^{723} \frac{\Delta rC°_P}{T}.dT$$

20. Par définition $\Delta_rG°(T) = - RT.\ln K°(T)$ et $\Delta_rG°(T) = \Delta_rH°(T) – T.\Delta_rS°(T)$

Ici $\Delta_rG°(723) = \Delta_rH°(723) – 723.\Delta_rS°(723)$
AN : $\Delta_rG°(723) = - 114,7 + 723\times0,2459$ soit **$\Delta_rG°(723) = 63,1$ kJ.mol^{-1}**

$$K° = \exp\left(\frac{-\Delta_r G°}{RT}\right) \quad \text{AN :} \quad K° = \exp\left(\frac{-63100}{8,314\times723}\right) \qquad \mathbf{K° = 2,76.10^{-5}}$$

21. $$K° = \left(\frac{\left(P_{NH3,éq}\right)^2 P°^2}{(P_{N2,éq}).(P_{H2,éq})^3}\right)$$

22. $P_i = \frac{n_i}{n_{tot}} P$ donc $K^\circ = \left(\frac{\left(n_{NH3,éq}\right)^2 P^{\circ 2} (n_{tot})^2}{(n_{N2,éq}).(n_{H2,éq})^3 P^2} \right)$

23.

	N_2 (g)	+	3 H_2 (g)	=	2 NH_3 (g)	n_{tot}
Etat initial	n_0		3 n_0		0	4 n_0
équilibre	$n_0 - \xi$		3 ($n_0 - \xi$)		2ξ	4 n_0 - 2ξ

24. $\rho = \frac{n_{NH3,éq}}{2.n_0} = \frac{\xi}{n_0}$

25.

	N_2 (g)	+	3 H_2 (g)	=	2 NH_3 (g)	n_{tot}
équilibre	$n_0(1 - \rho)$		3 $n_0(1 - \rho)$		2 $n_0\rho$	2 n_0 ($2 - \rho$)

26.

$$K^\circ = \left(\frac{\left(2n_0\rho\right)^2 P^{\circ 2} (2n_0(2-\rho))^2}{(n_0(1-\rho).(3n_0(1-\rho))^3 P^2} \right) \quad K^\circ = \left(\frac{\left(2\rho\right)^2 P^{\circ 2} (2(2-\rho))^2}{((1-\rho).(3(1-\rho))^3 P^2} \right)$$

Soit $K^\circ = \left(\frac{16\left(\rho\right)^2 P^{\circ 2} (2-\rho)^2}{27(1-\rho)^4 P^2} \right)$

27. $A = \frac{300 \times 3\sqrt{(3 \times K^\circ)}}{4} = \left(\frac{(\rho)(2-\rho)}{(1-\rho)^2} \right)$

Soit à résoudre $(A+1).\rho^2 - 2(1+A)\rho + A = 0$

On obtient **ρ = 0,42.**

28. Selon la loi de Le Châtelier, une diminution de pression appliquée à un système fermé en équilibre et maintenu à température constante, entraîne un déplacement ou une rupture de l'équilibre dans le sens pour lequel la réaction s'accompagne, à T et p constants, d'une augmentation de volume.

Ici le système contient des gaz et le système évolue dans le sens entraînant une augmentation de la quantité de matière de gaz soit dans le sens indirect. Ceci est donc **cohérent avec la pression élevée choisie.**

29. Selon la loi expérimentale de Van't Hoff, une diminution de température appliquée à un système en équilibre (maintenu à pression constante) entraîne un déplacement ou une rupture de l'équilibre dans le sens de la réaction qui, à T et p constants est exothermique.

La réaction est ici exothermique, une diminution de température déplace donc l'équilibre dans le sens direct. **La valeur choisie de 450° C, semble trop élevée.**

30. La valeur de T a été choisie pour accélérer la réaction.

PARTIE C. DOSAGE DES IONS FER (II) PRESENTS DANS UN PRODUIT PHYTOSANITAIRE

31. schéma : agitateur magnétique, bécher (solution S' + acide sulfurique), électrodes de Pt et électrode de référence (au calomel saturé par exemple) reliées à un voltmètre, burette (solution de dichromate de potassium).

32. Initialement le milieu est réducteur (présence de Fe(II) puis on introduit un oxydant (ion dichromate), le potentiel augmente donc et présente un saut à l'équivalence).

33. $Fe^{3+}(aq) + e^- = Fe^{2+}(aq)$

34. $E_1(Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)) = E°_1((Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)) + 0,06\log[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$.

35. $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\ H^+(aq) + 6\ e^- = 2\ Cr^{3+}(aq) + 7\ H_2O$.

36. $E_2(Cr_2O_7^{2-}(aq)/Cr^{3+}(aq)) = E°_2(Cr_2O_7^{2-}(aq)/Cr^{3+}(aq)) + (0,01).\log\{[Cr_2O_7^{2-}].[H^+]^{14}/[Cr^{3+}]^2\}$

37. $Fe^{2+}(aq) = Fe^{3+}(aq) + e^-$ (×6)

$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\ H^+(aq) + 6\ e^- = 2\ Cr^{3+}(aq) + 7\ H_2O$.

Soit: **$6\ Fe^{2+}(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\ H^+(aq) + 6\ e^- = 6\ Fe^{3+}(aq) + 2\ Cr^{3+}(aq) + 7\ H_2O$.**

38. A l'équilibre : $E_1 = E_2$

soit $E°_1 + 0,06\log[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = E°_2 + (0,01).\log\{[Cr_2O_7^{2-}].[H^+]^{14}/[Cr^{3+}]^2\}$

$E°_2 - E°_1 = (0,01).\log\{([Cr^{3+}]^2[Fe^{3+}]^6)/([Fe^{2+}]^6.[Cr_2O_7^{2-}].[H^+]^{14})\} = 0,01.\log K°$

$\log K° = (1/0,01).[E°_2 - E°_1]$ AN : $\log K° = 56$ soit $K° = 10^{56}$, la transformation peut être considérée comme quantitative.

39. A l'équivalence d'un titrage, le réactif titré et le réactif titrant sont intégralement consommés. Soit ici **$(n_{Fe2+})_{init}/6 = (n(_{Cr2O7)2-})_E$.**

40. Soit $C'.V_0/6 = C_1.V_E$. **$C' = 6.C_1.V_E/V_0$ AN : C' = 0,109 mol.L^{-1}.**

41. La solution commerciale d'anti-mousse (solution S) est 10 fois plus concentrée que la solution S' soit **C = 1,09 mol.L^{-1}.**

42. $P = m_{Fe}/m_{solution} = (C \times V_{solution} \times M_{Fe})/m_{solution}$ soit **$P = (C \times M_{Fe})/\rho$** avec $\rho = 1,05.10^3$ g.L^{-1}.

AN : $P = (1,09 \times 55,85)/(1,05.10^3)$ **P = 5,80 %,** cette valeur est cohérente avec la valeur indiquée (écart relatif de 3%).

43. De bas en haut du diagramme, les espèces sont placées par ordre croissant de nombre d'oxydation.
Le chrome est au nombre d'oxydation + III dans Cr^{3+} et Cr_2O_3. Il est au nombre d'oxydation + IV dans $Cr_2O_7^{2-}$ et CrO_4^{2-}.
D'autre part, l'espèce acide est majoritaire à bas pH par rapport à l'espèce basique.
$3\ H_2O + 2\ Cr^{3+}(aq) = Cr_2O_3(s) + 6\ H^+(aq)$ couple Cr^{3+}/Cr_2O_3
$H_2O + Cr_2O_7^{2-}(aq) = 2\ CrO_4^{2-}(aq) + 2\ H^+(aq)$ couple $Cr_2O_7^{2-}/CrO_4^{2-}$.

Espèce	A	B	C	D
domaine	$Cr^{3+}(aq)$	$Cr_2O_3(s)$	$Cr_2O_7^{2-}(aq)$	$CrO_4^{2-}(aq)$

44. Sur la frontière horizontale, Fe^{2+}/Fe, on a $[Fe^{2+}] = C_{tot}$ et le solide Fe existe à l'état de trace.
$E(Fe^{2+}/Fe) = E°(Fe^{2+}/Fe) + 0,03\log[Fe^{2+}] = E°(Fe^{2+}/Fe) + 0,03\log C_{tot}$
Soit $E°(Fe^{2+}/Fe) = E(Fe^{2+}/Fe) - 0,03\log C_{tot}$
AN : $E°(Fe^{2+}/Fe) = -0,47 + 0,03$ donc **$E°(Fe^{2+}/Fe) = -0,44$ V.**

45. Sur la frontière verticale, $Fe^{2+}/Fe(OH)_2$, on a $[Fe^{2+}] = C_{tot}$ et le solide $Fe(OH)_2$ existe à l'état de trace.

$$K_s = C_{tot}.[HO^-]^2 = \frac{C_{tot}.K_e^{\ 2}}{[H_3O^+]^2}$$

Or $K_s = [Fe^{2+}].[HO^-]^2$ donc .
Ou $pK_S = 2pK_E - 2pH - \log C_{tot}$

AN : $pK_s = 2 \times 14 - 2 \times 7 + 1$ **$pK_s == 15$**

46. L'ion dichromate (zone C) et l'ion fer (II) ont des domaines de prédominance disjoints d'après le diagramme, ils réagiront donc de façon totale lors du dosage.