

# Epreuve de Physique C : Chimie

**Durée 2 h**

## AVERTISSEMENT

L'utilisation des calculatrices est autorisée.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction**, la **clarté** et la **précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans l'**appréciation des copies**. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

## I-Élément et cristallographie

**I.1.** Un des isotopes de l'élément fer a pour représentation :  $^{2656}\text{Fe}$

**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  $55,847 \text{ g.mol}^{-1}$ . Expliquer.

**I.2.** Le fer existe sous trois variétés cubiques polymorphiques. Pour des températures comprises entre  $910^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$ , la variété cristalline stable (notée Fe  $\gamma$  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 tétraédrique présents dans cette maille.

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

**I.2.5** Quelles 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  $910^\circ\text{C}$ , (notée Fe  $\alpha$ ) est de structure cubique centrée.

**I.3.1** Représenter la maille élémentaire du Fe  $\alpha$

**I.3.2** Montrer que la compacité du Fe  $\alpha$  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  $\alpha$  n'en accommode 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  $\alpha$  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.

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

**I.5.2** Les densités des variétés Fe  $\alpha$ , Fe  $\gamma$ , et Fe  $\delta$ , 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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Les diagrammes d'Ellingham 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 permettant de tracer les diagrammes d'Ellingham. Indiquer les significations thermodynamiques de l'ordonnée à l'origine et de la pente des droites  $\Delta_r G^\circ(T)$ .

**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, s'expriment à l'aide des relations suivantes :

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

Magnétite      Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> :  $\Delta_r G^\circ(T) = -545,1 + 0,1564 \times T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$

**II.2.1** Etablir la relation  $\Delta_r G^\circ(T)$  relative à l'oxydation de FeO en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

**II.2.2** Tracer le diagramme d'Ellingham entre 500 et 1200 K pour les oxydations du fer en FeO et en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. On pourra utiliser les valeurs à 500 K et à 1000 K.

**II.3.** Les deux relations d'oxydation en FeO et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> déterminent des domaines de stabilité.

**II.3.1.** Définissez ces domaines et 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, 2 000 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 standards des couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  valent respectivement 0,77 V et -0,44V.

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

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

**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.

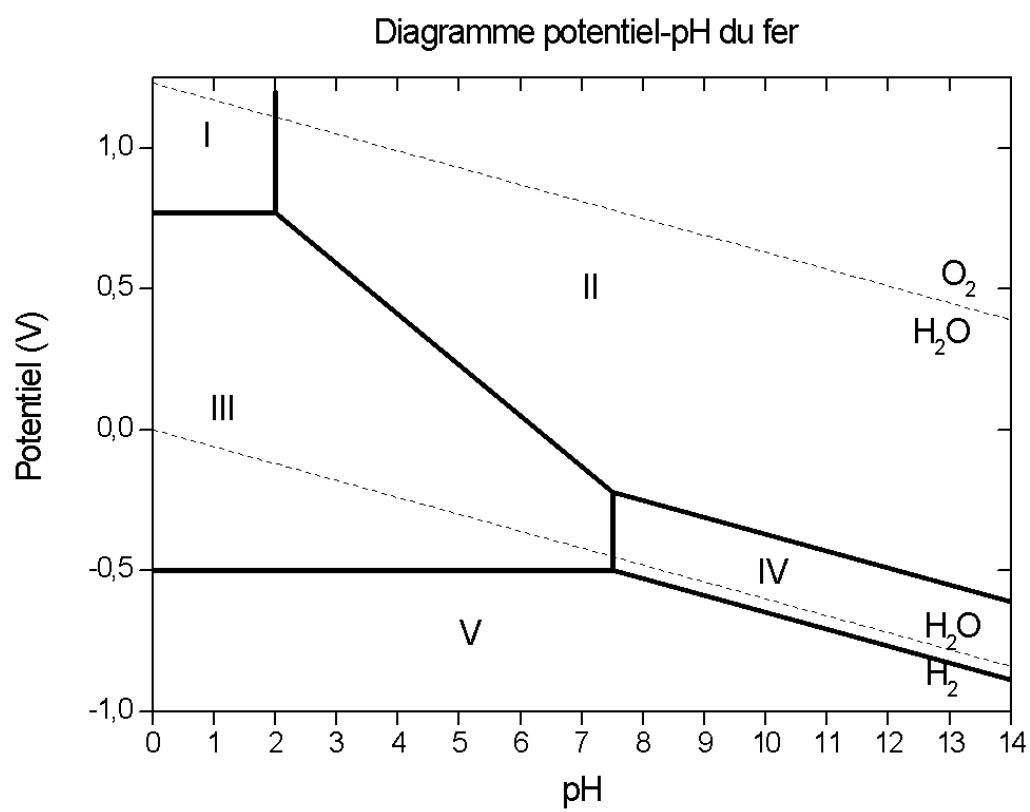
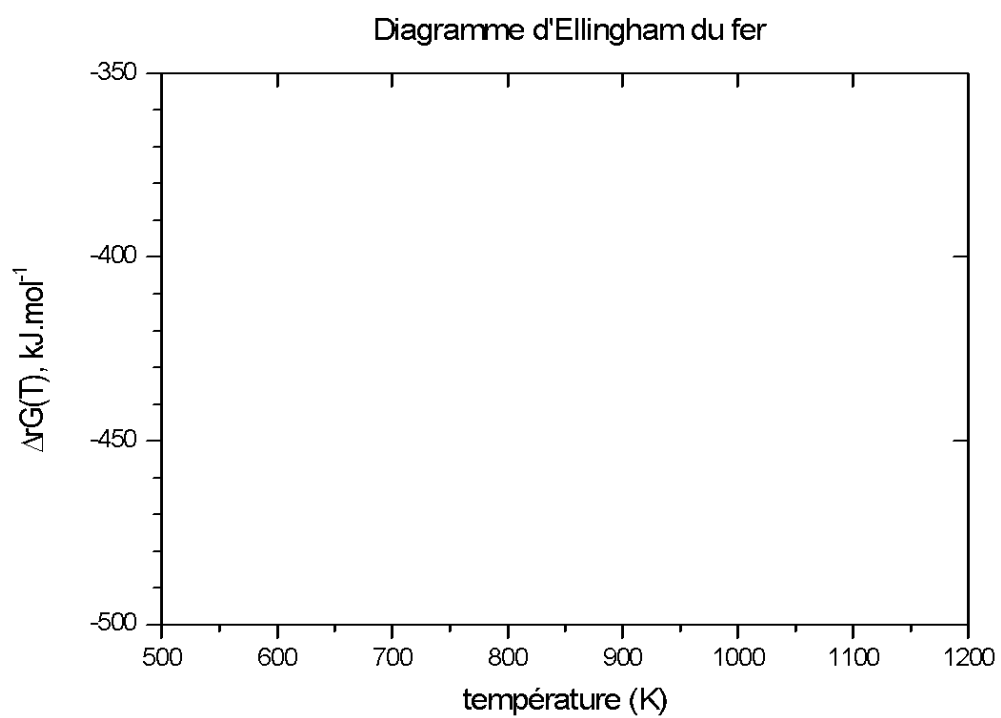
### **III.3.**

**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  $20^\circ\text{C}$ , 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 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  $E^\circ$  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  $\text{Fe}^{2+}$  et  $K_2$  pour le fer  $\text{Fe}^{3+}$ .

**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. Peut-on utiliser la méthode VSEPR pour la déterminer? 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.