



ÉPREUVE COMMUNE-FILIERES PC - TPC

CHIMIE 1

DURÉE: 4 heures

Distribuer aux candidats une feuille de papier millimétré

*L 'usage des calculatrices programmables et alphanumériques est autorisé
sous réserve des dispositions définies dans la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.*

Quelques aspects de la chimie du Fer

Mise en garde

Toute démonstration illisible ou incompréhensible sera considérée comme fausse.

Les parties I, II, III et IV sont indépendantes

Tournez la page S.V.P.

Données

Numéro atomique du fer: $Z = 26$

Masses molaires du fer $M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g.mol}^{-1}$ et de l'oxygène $M_{\text{O}} = 16,00 \text{ g.mol}^{-1}$

Paramètre de maille du fer α à 906°C : $a_\alpha = 0,291 \text{ nm}$

Paramètre de maille du fer γ à 906°C : $a_\gamma = 0,365 \text{ nm}$

Paramètre de maille de l'oxyde de fer FeO: $a = 0,432 \text{ nm}$

Rayon ionique de Fe^{2+} : $r_{\text{II}} = 0,076 \text{ nm}$

Energie de première ionisation du fer: $E_{\text{I}} = 7,90 \text{ eV}$

Energie de deuxième ionisation du fer: $E_{\text{II}} = 16,18 \text{ eV}$

Affinités électroniques de l'oxygène:

On rappelle que l'affinité électronique A_{E} a conventionnellement été définie comme l'énergie

libérée par l'atome lorsqu'un électron est ajouté à la couche de valence, et on donne:

Première affinité électronique: $A_{\text{E I}} = 141 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Deuxième affinité électronique: $A_{\text{E II}} = -844 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Energie de dissociation de la molécule de dioxygène: $E_{\text{D}} = 493 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpies molaires standard de formation $\Delta_f H^0$ et entropies molaires standard S^0 de quelques corps à la température de 298K :

Corps	Fe_α	Fe_{gaz}	O_2	FeO	Fe_3O_4	Fe_2O_3
$\Delta_f H^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	0	416,3	0	-259,6	-1091,2	-810,9
$S^0 \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	27,2		205,0	67,1	178,8	106,5

Enthalpies libres molaires standard de formation $\Delta_f G^0$ de quelques espèces à 298K :

Espèce	$\text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}}$	H^+	OH^-	Fe^{2+}	Fe^{3+}	$\alpha\text{-FeOOH}$
$\Delta_f G^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-237,0	0	-157,1	-84,9	-10,6	-495,7

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

Charge de l'électron: $-e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Constante de Faraday: $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits: $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

La notation $\log$ désigne le logarithme décimal.

PARTIE I

L'ELEMENT, LE METAL, LES IONS

1- L'élément

1.1 - Le numéro atomique de l'élément fer est $Z = 26$.

Indiquer la structure électronique de l'atome dans son niveau fondamental. Enoncer les règles qui permettent d'établir cette configuration.

1.2 - Indiquer les structures électroniques des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Les comparer à celle du fer et commenter.

2- Le métal

Le fer métallique peut cristalliser soit suivant une structure cubique centrée (fer α , stable à basse température) de paramètre de maille a_α , soit suivant une structure cubique à faces centrées (fer γ , stable à haute température) de paramètre de maille a_γ . La température d'équilibre de ces deux phases est 906°C à la pression de 1 bar.

2.1 - Quelle est la phase de plus haute entropie molaire ? Justifier la réponse par un raisonnement mettant en oeuvre l'affinité.

2.2 - Représenter schématiquement la maille de chacun des deux réseaux. Préciser la coordinence.

2.3 - Exprimer le rayon atomique du fer r_α dans le fer α et r_γ dans le fer γ en fonction de a_α et a_γ . Application numérique à 906°C . Commentaire.

2.4 - Calculer les compacités ζ_α et ζ_γ des deux réseaux. Quel est le plus compact ?

2.5 - Combien existe-t-il de réseaux métalliques de structure compacte ? Les citer.

2.6 - Exprimer les masses volumiques ρ_α et ρ_γ du métal en fonction de la masse molaire M du fer et des paramètres de maille. Application numérique à 906°C . Commentaire.

3- Les complexes octaédriques des ions du fer en solution aqueuse dans le modèle du champ cristallin

On donne:

- la différence d'énergie entre les niveaux t_{2g} et e_g pour les complexes suivants, exprimée par $\Delta_0 = 10 Dq$

Complexe	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
$\Delta_0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	124	395	164	419

Tournez la page S.V.P.

- l'énergie moyenne d'appariement P de deux électrons dans les ions suivants

Ion	Fe ²⁺	Fe ³⁺
P (kJ.mol ⁻¹)	227	359

3.1-Donner une représentation des orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ en précisant la signification de ce qui sera indiqué sur les schémas.

3.2 - Indiquer pourquoi, dans un complexe octaédrique, les orbitales "d" sont séparées en deux groupes d'énergies différentes. Représenter schématiquement ces niveaux d'énergie.

3.3 - Indiquer sur un schéma, en la justifiant, la répartition électronique dans les niveaux t_{2g} et e_g des complexes $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$

3.4 - Ces complexes sont-ils diamagnétiques, paramagnétiques ?

3.5 - Calculer la valeur de l'énergie E_s de stabilisation due au champ cristallin pour $[Fe(CN)_6]^{3-}$ que l'on peut déduire des données de l'énoncé.

PARTIE II

LES OXYDES

1- Structure cristalline

1.1 - Etude géométrique du cristal parfait d'oxyde ferreux FeO

L'oxyde ferreux cristallise suivant une structure de type NaCl.

1.1.1 - Représenter schématiquement la maille élémentaire.

1.1.2 - Indiquer le nombre de motifs FeO par maille.

1.1.3 - Connaissant le paramètre de maille a et le rayon r_{Fe} de l'ion ferreux, déduire le rayon r_{O} de l'ion oxyde.

1.1.4 - Calculer la masse volumique ρ_0 du solide parfait.

1.2 - Etude énergétique du cristal parfait d'oxyde ferreux

A partir des données fournies, évaluer l'énergie réticulaire E_R du cristal en précisant les approximations éventuellement utilisées. Application numérique.

1.3 - Non stoechiométrie de FeO

1.31 - L'expérience indique que la masse volumique mesurée ρ d'un échantillon de Feo est inférieure à celle ρ_0 calculée précédemment à la question 1.14. Comment interpréter ce résultat ?

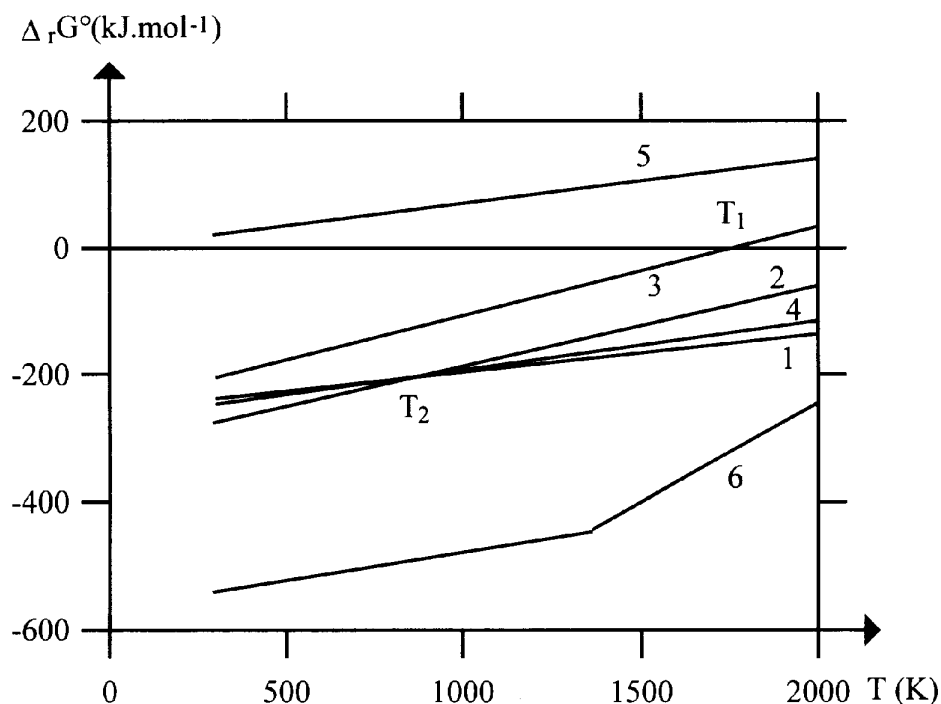
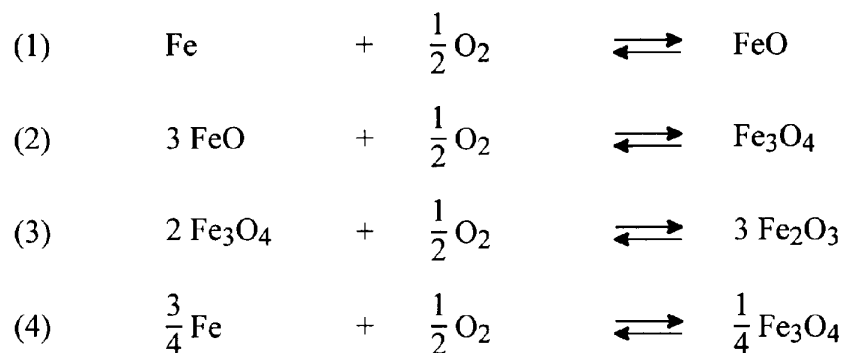
1.32 - On représente le cristal réel par $\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{Fe}_y^{\text{III}}\square_z\text{O}$, $\square$ représentant une lacune cationique. En exprimant l'électroneutralité du cristal, préciser les valeurs de x, y et z en fonction de P et P_0 . Application numérique: $P = 5700 \text{ kg.m}^{-3}$.

1.33 - Quel type de conduction est observée dans ce semi-conducteur ?

1.4 - Oxydes ferrique et magnétique. Quels sont les ions rencontrés dans l'oxyde ferrique Fe_2O_3 et l'oxyde magnétique Fe_3O_4 ?

2- Thermodynamique: diagramme d'Ellingham

La figure ci-après représente les variations avec la température de l'enthalpie libre standard des réactions suivantes, où le fer et ses oxydes sont à l'état solide, et l'on considère qu'ils ne sont pas miscibles entre eux:



Tournez la page S.V.P.

2.1

2.11 - Calculer la pente de la droite n° 2.

2.12 - Calculer la valeur de la température T_1 à laquelle la droite n°3 coupe l'axe horizontal du diagramme.2.13 - Calculer la valeur de la température T_2 à laquelle se croisent les droites 1, 2 et 4.2.2 - On place un morceau de fer dans du dioxygène que l'on maintient à la pression $P = 1$ bar et à la température T .

Indiquer ce que comporte le système lorsqu'il atteint l'équilibre

2.21 - pour $T < T_1$ 2.22 - pour $T > T_1$

Quelle est la variance de ce système ? Commenter.

2.3 - On place un morceau de fer dans une enceinte fermée, à la température T , contenant du dioxygène. Il se produit une oxydation du fer et on suppose que lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, il reste du fer métallique.

Indiquer quels sont les autres corps présents:

2.31 - pour $T < T_2$ 2.32 - pour $T > T_2$

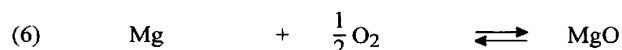
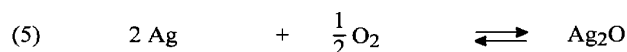
Quelle est la variance du système ?

Calculer la pression de dioxygène à l'équilibre lorsque $T = 700$ K.

2.4 - Pour les paires suivantes,

(Fe, FeO), (FeO, Fe_3O_4), (Fe_3O_4 , Fe_2O_3), (Fe, Fe_3O_4), (Fe, Fe_2O_3), (FeO, Fe_2O_3)
 indiquer si la coexistence des deux solides est thermodynamiquement permise, et dans l'affirmative, préciser les conditions.

2.5 - Les deux courbes 5 et 6 de la figure précédente correspondent aux équations:



2.51 - Que peut-on en déduire quant aux réactions de réduction des différents oxydes de fer par l'argent et par le magnésium ?

2.52 - A quoi correspond le net changement de pente observé sur la courbe 6 ?

3- Cinétique de l'oxydation du fer dans le dioxygène

On place un morceau de fer, à température constante, dans du dioxygène. On observe la formation d'une succession de couches d'oxydes en surface du métal.

3.1 - Indiquer la nature de ces couches et l'ordre dans lequel elles se trouvent lorsque la température vaut 500K. Mêmes questions à 1000K.

3.2 - L'expérience montre que les épaisseurs ε_i des couches obéissent à des lois cinétiques du type $\varepsilon_i = k_i \cdot t^{1/2}$ et que le rapport de l'épaisseur des couches est indépendant du temps t . Quel est le phénomène qui limite la vitesse de croissance des couches ?

PARTIE III

CORROSION ELECTROCHIMIQUE

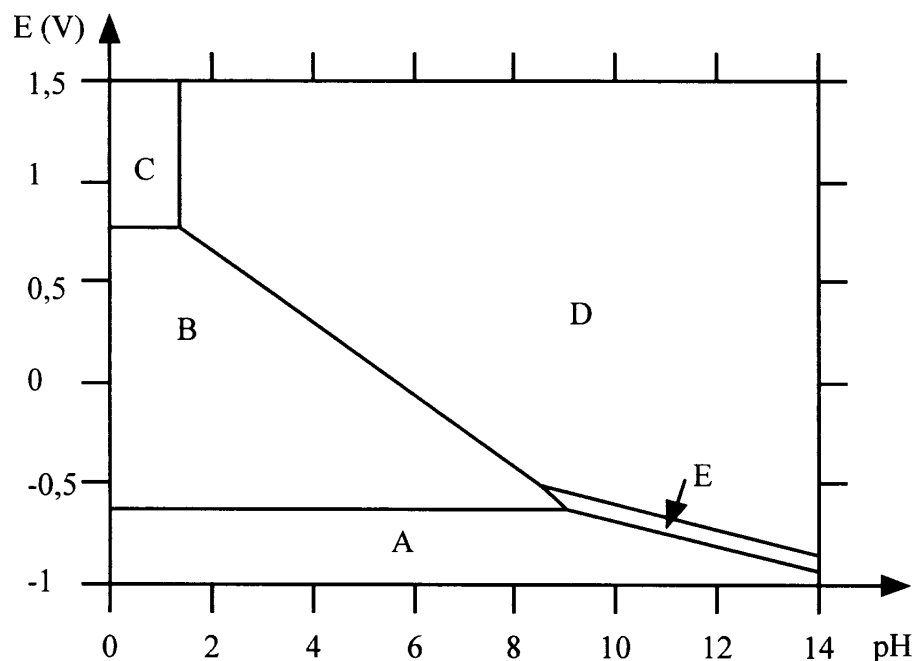
1- Etude thermodynamique: diagramme potentiel-pH à 25°C

Le diagramme potentiel-pH ci-après a été tracé en considérant les espèces suivantes:

- solides: le fer α noté Fe, l'oxyde magnétique Fe_3O_4 , la goethite (oxyde de fer III) α FeOOH ,

- dissoutes: les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_3O^+ et OH^- ,

avec l'hypothèse de concentrations maximales en ions Fe^{2+} et Fe^{3+} de $10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$



1.1 - Indiquer de quelles espèces du fer les domaines de prédominance ou d'existence A à E du diagramme sont représentatifs.

1.2 - Calculer la pente du segment de droite correspondant à la coexistence de l'oxyde magnétique et de la goethite.

1.3 - Calculer la valeur de pH à partir de laquelle on peut observer la formation de la goethite.

1.4 - Calculer les coordonnées du point d'intersection des segments de droite délimitant les domaines B, C et D du diagramme.

1.5 - En considérant la position des droites représentatives des couples $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$, pour des pressions gazeuses de 1 bar, que peut-on dire de l'oxydation du fer en Fe^{3+} et en FeOOH en l'absence de dioxygène ?

Tournez la page S.V.P.

1.6 - Dans l'hypothèse où seule la goethite forme une couche protectrice du métal, pour quels domaines du diagramme peut-on prévoir l'immunité, la corrosion ou la passivité du fer ?

2- Etude cinétique de la corrosion

2.1 - Courbe intensité-potentiel du couple Fe^{2+}/Fe

En solution agitée, l'équation de la courbe intensité-potentiel que l'on peut tracer à l'aide d'une électrode de fer plongeant dans une solution d'ions Fe^{2+} peut être mise sous la forme:

$$i = i_0 (\exp[(2-\varepsilon)F\eta/RT] - \exp[-\varepsilon F\eta/RT])$$

où: i représente l'intensité du courant qui traverse l'électrode;

η est la surtension, différence entre le potentiel appliqué E et le potentiel d'équilibre E_{eq} ;

i_0 est une constante et ε est une constante comprise entre 0 et 1.

Montrer que si η a une valeur positive η_a suffisamment grande, la branche anodique de la courbe intensité-potentiel peut-être représentée par l'équation approchée:

$$\eta_a = \alpha_a + \beta_a \log |i| \quad (\text{approximation de Tafel}).$$

Exprimer α_a et β_a en fonction de ε et i_0 .

2.2 - Corrosion du fer en solution acide désaérée

L'électrode de fer considérée est plongée dans une solution telle que les potentiels d'équilibre des couples Fe^{2+}/Fe et H^+/H_2 valent respectivement $E_{eq} = -0,50 \text{ V}$ et $E'_{eq} = 0,00 \text{ V}$.

On suppose que les seules réactions qui se produisent à la surface du métal sont l'oxydation du fer en Fe^{2+} et la réduction des ions hydrogène en H_2 .

2.21 - Ecrire les demi-équations électroniques correspondantes.

Lorsque le fer est abandonné dans la solution, que peut-on dire des vitesses d'oxydation du fer et de réduction des ions hydrogène et des intensités correspondantes ?

2.22 - On suppose que:

Les courbes intensité-potentiel des deux réactions électrochimiques considérées peuvent être représentées par les équations de Tafel:

$$\text{- oxydation du fer} \quad \eta_a = E - E_{eq} = \alpha_a + \beta_a \log |i|$$

$$\text{- réduction des ions hydrogène} \quad \eta'_c = E - E'_{eq} = \alpha'_c + \beta'_c \log |i|$$

Les intensités étant exprimées en ampère et les différences de potentiel en volt, on obtient:

$$\alpha_a = 0,40 \text{ V} \quad \beta_a = 0,04 \text{ V}$$

$$\alpha'_c = -0,80 \text{ V} \quad \beta'_c = -0,15 \text{ V}$$

Représenter graphiquement (sur la feuille de papier millimétré) pour des valeurs de $|i|$ comprises entre 10^{-5} et 10^{-2} A , les droites donnant E en fonction de $\log |i|$ (diagramme d'Evans) (échelles: 1 cm pour 0,1 V et 2 cm par unité de $\log |i|$).

En déduire: - le potentiel de corrosion E_{corr} du fer dans le milieu considéré,

- l'intensité de corrosion i_{corr} de la pièce de fer dans ces conditions.

2.23 - A quelle valeur du potentiel convient-il de porter le fer pour lui assurer une protection cathodique ?

Quelle est alors l'intensité de réduction des ions hydrogène (intensité de protection) ?

9

2.3 - Protection contre la corrosion Indiquer deux moyens courants que l'on peut mettre en oeuvre pour effectuer la protection cathodique d'un métal.

PARTIE IV

LE FER EN CHIMIE ORGANIQUE

Le fer peut intervenir en chimie organique comme réactif ou catalyseur.

1- Préparation de l'aniline à partir du nitrobenzène

La préparation de l'aniline à partir du nitrobenzène peut s'effectuer selon trois méthodes.

1.1 - Réaction avec un métal en milieu acide, tel le fer ou l'étain

Ecrire le bilan de la réaction dans le cas du fer.

Quel est le rôle du fer ?

Indiquer une raison qui justifie la préférence pour le fer lors de la synthèse industrielle.

1.2 - Hydrogénation catalytique du nitrobenzène

Ecrire le bilan de la réaction.

1.3 - Préparation électrochimique sur cathode de mercure en milieu acide

1.31 - L'expérience montre que cette réduction se fait en deux étapes successives.

Ecrire les deux demi-réactions électrochimiques successives, sachant que le nitrobenzène est dans la première étape réduit en phénylhydroxylamine $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NHOH}$.

1.32

1.321 - On peut caractériser la présence d'aniline dans le bain électrolytique par un test qualitatif: l'addition de quelques gouttes d'une solution aqueuse de dibrome provoque l'apparition d'un dérivé polybromé blanc.

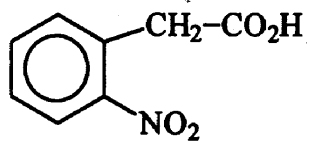
Ecrire la formule de ce dérivé et justifier son obtention.

1.322 - Pourquoi le test est-il négatif sur le réactif de départ (nitrobenzène) ?

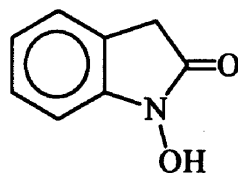
1.323 - La réaction entre le dibrome et le benzène nécessite du fer.

Quel est ici le rôle du fer ? Ecrire le mécanisme de la réaction.

1.33 - Dans le cas de la réduction de l'acide orthonitrophénylacétique **A**, on peut obtenir le composé **B**. Justifier l'obtention de **B** et indiquer le mécanisme réactionnel de la cyclisation.



A



B

Tournez la page S.V.P.

2- Un des débouchés industriels de l'aniline

Un des débouchés industriels de l'aniline est la synthèse de colorants.

2.1 - La synthèse de la paranitroaniline implique le passage par le paranitroacétamide.

2.1.1 - Proposer une synthèse de la paranitroaniline à partir du nitrobenzène.

Pourquoi la nitration directe de l'aniline ne peut être envisagée ?

2.1.2 - La paranitroaniline est obtenue sous forme d'un produit brut solide humide.

Proposer une méthode de purification. Décrire brièvement les manipulations correspondantes.

2.2 - On prépare une solution aqueuse acide de paranitroaniline que l'on refroidit dans un bain de glace et de sel. On verse lentement dans cette solution une solution aqueuse de nitrite de sodium. Ecrire la formule du composé obtenu et justifier les conditions expérimentales.

2.3 - On dissout du β -naphtol dans une solution aqueuse de soude.

Justifier l'emploi de soude pour effectuer cette dissolution.

Le mélange de la solution obtenue avec la solution préparée au § 2.2 fournit le "rouge para".

Donner sa formule. Ecrire l'équation-bilan de la réaction mise en jeu. Préciser les précautions expérimentales.

Fin de l'énoncé

