

Le problème traite du fer. Il comporte quatre parties indépendantes : l'étude de la structure du fer et du monoxyde de fer dans une première partie, l'élaboration dans le haut-fourneau de l'acier et son affinage en deuxième partie, la corrosion du fer à l'air en troisième partie et une application du fer en chimie organique en quatrième partie.

Remarques préliminaires importantes :
il est rappelé aux candidat(e)s que

- * *Les explications des phénomènes étudiés interviennent dans la notation au même titre que les calculs.*
- * *Les résultats exprimés sans unité ne seront pas comptabilisés.*
- * *Dans tous les calculs, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et les phases solides sont considérées comme non miscibles.
On utilise les indices suivants : (s) solide ; (l) liquide ; (g) gaz.
Les pressions partielles sont notées en caractères italiques.*
- * *Les données numériques sont répertoriées à la fin du problème.*

*Avec 5%, le fer est, après l'aluminium, le deuxième métal le plus répandu de l'écorce terrestre, et le quatrième élément après l'oxygène, le silicium et l'aluminium. On le trouve sous forme d'oxydes et l'un de ses minerais principaux est l'hématite (Fe_2O_3).
Le fer est le composant majoritaire de l'acier (alliage fer-carbone), qui est après le bois, le matériau le plus utilisé dans le monde, devant le béton et les matières plastiques.*

PREMIERE PARTIE

STRUCTURE DU FER ET DU MONOXYDE DE FER

On s'intéresse à deux variétés allotropiques du fer qui existent sous la pression atmosphérique :

pour $T < 906\text{ }^{\circ}\text{C}$, le fer α ($\text{Fe}\alpha$)

pour $906\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 1390\text{ }^{\circ}\text{C}$, le fer γ ($\text{Fe}\gamma$).

$\text{Fe}\alpha$ cristallise dans un système cubique centré (CC), pour lequel l'arête de la maille élémentaire mesure $a = 0,287 \cdot 10^{-9}\text{ m}$.

$\text{Fe}\gamma$ cristallise dans un système cubique à faces centrées (CFC) dont la maille a pour arête $a = 0,357 \cdot 10^{-9}\text{ m}$.

1) Représenter les mailles élémentaires de type CC et CFC.
Pour la maille CFC, préciser le nombre et la position des sites octaédriques et tétraédriques.

2) Calculer la masse volumique des variétés allotropiques $\text{Fe}\alpha$ et $\text{Fe}\gamma$.

Le monoxyde de fer, de formule FeO , est un solide ionique qui cristallise dans une structure de type NaCl.

3) Décrire et représenter la maille cristalline. Dans quel type de site se situent les cations ? Quelle est leur coordinence ?

DEUXIEME PARTIE

ELABORATION DE L'ACIER

Principe : Dans un premier temps, il va falloir réduire le minerai de fer par du coke (carbone graphite) dans un haut-fourneau, pour donner la fonte (alliage Fe-C qui contient moins de 6,7% de C). Puis on affine la fonte, par oxydation du carbone et des impuretés, dans un convertisseur pour donner de l'acier (alliage Fe-C qui contient moins de 1,7% de C).

A) Généralités

Comme la plupart des métaux, le fer se trouve à l'état naturel sous forme d'oxyde, il s'agit d'un minerai de Fe_2O_3 . Cependant, tous les métaux ne sont pas sous forme d'oxyde à l'état naturel.

A1) Citer un métal qui se trouve pur à l'état naturel.

A2) Citer un métal dont le minerai principal n'existe pas sous forme d'oxyde et donner la formule chimique du minerai correspondant.

Le minerai est ensuite réduit dans le haut-fourneau (figure 1). Il est le siège d'un double déplacement à contre-courant. Le minerai (Fe_2O_3) et le coke (C) sont introduits par le gueulard (vers 400°C)

; descendant, ils s'échauffent et les oxydes de fer subissent les diverses réductions. L'air chaud (appelé «vent») est insufflé en continu à la base (par les tuyères), il s'élève et assure la combustion du coke.

Le volume total d'un haut-fourneau est de l'ordre de $3\,000\text{ m}^3$, le diamètre du

creuset étant de 12 m pour un hauteur de 30 m. Il peut produire jusqu'à 10 000 tonnes de fonte par jour et a une durée de vie de 25 ans.

B) Les réactions d'oxydation du carbone

La combustion du carbone dans l'oxygène peut donner du monoxyde de carbone (CO) et du dioxyde de carbone (CO₂). Nous allons donc étudier le diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes.

B1) Donner les formules de Lewis de CO et de CO₂.

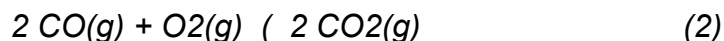
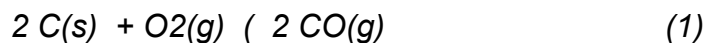
B2) D'après la théorie VSEPR, quelle est la géométrie de CO₂ ?

On veut tracer les droites d'Ellingham correspondant aux couples :

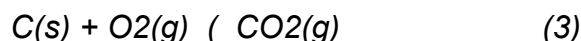
CO(g) / C(s) , CO₂(g) / CO(g) , CO₂(g) / C(s).

B3) Rappeler l'approximation d'Ellingham.

On envisage les réactions :



B4) A l'aide des données thermodynamiques, déterminer les enthalpies libres standard de réaction $\Delta_r G^1^\circ$ et $\Delta_r G^2^\circ$ en fonction de la température. En déduire l'expression de $\Delta_r G^3^\circ(T)$, variation de l'enthalpie libre standard de la réaction (3) avec la température :



B5) Représenter sur un graphique les variations de $\Delta_r G^\circ(T)$ pour les réactions (1), (2) et (3).

B6) Que pensez-vous de la stabilité de CO(g) pour $T > 979 \text{ K}$?

A l'aide d'un raisonnement thermodynamique, simplifier alors le diagramme précédent et préciser sur le diagramme simplifié les domaines de prédominance en présence d'oxygène, du carbone, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone.

B7) Que se passe-t-il lorsque l'on met en présence du CO₂(g) et du C(s) à une température supérieure à 979 K ?

C) Equilibre de BOUDOUARD

En fait, dans le haut-fourneau, on est toujours en présence d'un excès de carbone qui peut donc réagir avec le CO₂(g) formé pour donner le CO(g)

selon la réaction : $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$ (4)
que l'on appelle «équilibre de Boudouard».

Le nom de Boudouard est associé à cet équilibre car il fut le premier à réaliser une étude quantitative complète, malgré les difficultés expérimentales : haute température et gaz toxique.

L'équilibre de Boudouard est présent dans tout le haut-fourneau, en effet l'équilibre est très long à s'établir, il reste donc du CO même à des températures élevées. C'est pour cela que l'on considère que CO est le réducteur dans tout le haut-fourneau.

C1) Quelle est la variance de l'équilibre de Boudouard ? Interpréter.

C2) Quelle est l'influence d'une variation de température sur l'équilibre ?
Même question pour une variation de pression.

C3) Donner l'expression de la variation d'enthalpie libre de l'équilibre (4), notée $\Delta_r G^0(T)$, en fonction de la température.

Donner alors les valeurs de $\Delta_r G^0$ pour les cinq températures suivantes : $T_1 = 700 \text{ K}$, $T_2 = 800 \text{ K}$, $T_3 = 900 \text{ K}$, $T_4 = 1000 \text{ K}$, $T_5 = 1100 \text{ K}$.

En déduire la valeur de la constante de l'équilibre (4), notée K_4 , pour les cinq températures considérées.

C4) Donner l'expression de K_4 en fonction des pressions partielles en CO et CO_2 (notées $p(\text{CO})$ et $p(\text{CO}_2)$) et de p° (pression de référence, $p^\circ = 1 \text{ bar}$).

C5) En utilisant l'expression de K_4 et en prenant $p(\text{CO}) + p(\text{CO}_2) = 0,5 \text{ bar}$ (condition réelle dans le haut-fourneau), donner l'équation du second degré dont $p(\text{CO})$ est la solution.

Résoudre littéralement cette équation et en déduire l'expression de $p(\text{CO})$ en fonction de K_4 et de p° .

On veut tracer l'évolution du rapport $\frac{p(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}$ en fonction de la température.

C6) En utilisant les résultats précédemment établis, évaluer pour les cinq températures, $p(\text{CO})$, $p(\text{CO}_2)$, puis le rapport $R(T)$.

Tracer l'évolution de $R(T)$ en fonction de T .

C7) Quelle conclusion tirez-vous quant à la composition de la phase gazeuse pour $T > 1100 \text{ K}$?

Dans quel sens est déplacé l'équilibre pour $T < 900 \text{ K}$?

D) Equilibres entre le fer et ses oxydes

Avant d'étudier la réduction des divers oxydes de fer par le monoxyde de carbone, on s'intéresse au diagramme d'Ellingham correspondant aux couples : $\text{FeO}(\text{s}) / \text{Fe}(\text{s})$ (5) , $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) / \text{FeO}(\text{s})$ (6) , $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) / \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$

(7) et
 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) / \text{Fe}(\text{s})$ (8).

D1) Quel est le degré d'oxydation du fer dans chaque oxyde ? Pourquoi Fe_3O_4 est-il qualifié d'oxyde mixte ?

D2) Ecrire les réactions d'oxydation (ramenées à une mole de O_2) correspondant aux différents couples, notées réactions (5), (6), (7) et (8).

On donne (figure 2) le diagramme d'Ellingham pour les couples (5), (6), (7) et (8) (réactions écrites au D2) ainsi que l'expression des variations d'enthalpie libre des réactions (5), (6), (7) et (8) en fonction de la température :

$$\Delta_r G^{\circ}(T) = -518,7 + 125.10^{-3}.T \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G^{\circ}(T) = -624,1 + 250.10^{-3}.T \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G^{\circ}(T) = -500,0 + 281.10^{-3}.T \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G^{\circ}(T) = -545,1 + 156.10^{-3}.T \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$$

D3a) Justifier le fait que dans le minerai, l'oxyde soit Fe_2O_3 .

D3b) Les trois droites représentatives des couples (5), (6) et (8) se coupent en un même point. Déterminer l'abscisse de ce point (que l'on notera T_e). Montrer qu'en ce point, l'équilibre : $4 \text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ prédomine. Calculer sa variance et interpréter.

Dans quel sens est déplacé l'équilibre pour $T < T_e$? Que pensez-vous de la stabilité de FeO pour $T < T_e$?

D3c) A l'aide d'un raisonnement thermodynamique, représenter plus simplement le diagramme d'Ellingham et indiquer sur le diagramme simplifié les domaines de prédominance, en présence d'oxygène, du fer et de ses différents oxydes.

E) Réduction des oxydes de fer par CO : les équilibres de Chaudron

Dès l'introduction dans le gueulard, le minerai est d'abord desséché, puis Fe_2O_3 est réduit en Fe_3O_4 par CO.

E1) Ecrire l'équation de cette réduction, ramenée à une mole de CO, notée réaction (9).

Calculer la variation d'enthalpie libre standard de la réaction (9), notée $\Delta_r G^{\circ}(T)$, en fonction de la température.

En déduire l'expression de la constante de réaction $K_9(T)$ et calculer K_9 pour $T = 700 \text{ K}$; la réaction (9) est-elle totale ?

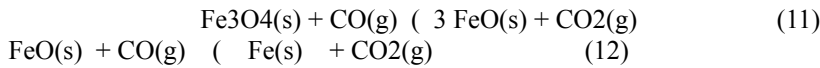
Puis, au fur et à mesure que le Fe_3O_4 formé et le coke descendent, leur température augmente. Lorsque la température n'a pas encore atteint 843 K , la réduction de Fe_3O_4 par CO conduit directement au fer solide.

E2) Ecrire la réaction correspondante (ramenée à une mole de CO) notée réaction (10), et calculer

la variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^{10}(T)$.

En fait, la vitesse de descente des charges dans le haut-fourneau est beaucoup plus grande que la vitesse de réduction ; aussi un mélange de fer et de Fe₃O₄ non réduit arrive-t-il dans la partie médiane du haut-fourneau, donc à des températures supérieures à 843 K.

La réduction de Fe₃O₄ pour T (843 K se fait alors en deux étapes :



E3a) Donner la variance des réactions (11) et (12).

E3b) Exprimer les constantes d'équilibre K₁₁(T) et K₁₂(T) en fonction de p(CO) et p(CO₂) et calculer K₁₁ et K₁₂ pour T = 1000 K.

Les équilibres (11) et (12) peuvent-ils être simultanés ? Justifier.

E3c) En comparant la valeur de K₁₂ à 1000 K et la valeur du rapport INCORPORER Equation.3 imposé par l'équilibre de Boudouard à 1000 K (valeur inverse de R(T) pour T₄ = 1000K, trouvée à la question C6), en déduire que la réduction (12) n'est pas possible à 1000 K. Justifier qu'elle le devient lorsque la température augmente (donc lorsque l'on descend dans le haut-fourneau).

F) Affinage de la fonte : obtention de l'acier

Finalement, à la sortie du haut-fourneau, on obtient de la fonte liquide, dont la composition massique moyenne est :

Fe : 93%, C : 4%, Si : 1,5%, Mn : 1%, P : 0,5%.

L'étape suivante consiste à affiner la fonte dans un convertisseur où une partie du carbone et les impuretés sont oxydées, pour conduire à l'acier. Cet affinage consiste à insuffler de l'oxygène pur sous pression (10 bars environ) dans un bain de fonte liquide à une température d'environ 1900 K. Le carbone passe alors à l'état de CO puis de CO₂ ; les autres constituants sont oxydés en SiO₂, MnO et P₂O₅ qui sont ensuite éliminés sous forme de scories.

F1) Ecrire les différentes réactions d'oxydation envisagées.

On veut, à partir d'une fonte contenant les valeurs moyennes en impuretés données plus haut, obtenir un acier à 1% de C (composition massique).

F2) Pour le traitement de 310 tonnes de fonte par le convertisseur, calculer le volume d'oxygène (pris dans les conditions normales de température et de pression) théoriquement nécessaire (on suppose toutes les réactions d'oxydation totales).

Ensuite, toujours vers 1900 K, on recarbone le fer pour obtenir un acier à teneur connue en carbone. Pour cela, on utilise des fontes au manganèse qui sont soit des ferromanganèses (78% de Mn, 6% de C), soit des spiegels (20% de Mn ; 5% de C). A cette température, FeO et Fe sont liquides ; la réaction (5) n'est plus valable et se trouve remplacée par la nouvelle réaction :



pour laquelle on donne : $\Delta_r G^{13}(1900 \text{ K}) = - 147 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

F3) Justifier que le manganèse apporté lors de cette étape permet de réduire le FeO formé en fin d'affinage.

On pourra s'appuyer sur la réaction : $\text{Mn}(\text{l}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MnO}(\text{l}) \quad (14)$,
pour laquelle on donne : $\Delta_r G^{14}(1900 \text{ K}) = - 239 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

TROISIEME PARTIE

CORROSION DU FER A L'AIR

1) A l'aide du diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes (figure 2), ou du diagramme d'Ellingham simplifié établi au D3c de la deuxième partie, indiquer quelle doit être la succession des couches d'oxydes lors de l'oxydation du fer par l'oxygène pour une température de 900 K.

Des études ont été menées pour étudier l'oxydation du fer à l'air, pour une température de 1200 K.

On donne dans le tableau suivant les épaisseurs e (exprimées en micromètres) des différentes couches d'oxydes en fonction du temps t (exprimé en minutes) :

t 30 60 120 240
 $e(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 1,72, 23,34, 7e
 $e(\text{FeO})$ 165,9242, 8342,7490,9

2a) Exprimer les variations d'épaisseur des différentes couches d'oxydes en fonction du temps et montrer que les épaisseurs $e(i)$ peuvent se mettre sous la forme : $e(i) = k_i \cdot t^n$, avec $e(i) = e(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, ou $e(\text{Fe}_3\text{O}_4)$, ou $e(\text{FeO})$. Quelle est la valeur de n ?

2b) En déduire les valeurs des constantes de vitesse d'oxydation k_i .

2c) En exprimant INCORPORER Equation.3, montrer que la vitesse de croissance de la couche i est inversement proportionnelle à l'épaisseur de cette dernière.

QUATRIEME PARTIE

LE FER EN CHIMIE ORGANIQUE

A) Généralités

En chimie, le fer est le plus souvent un catalyseur, mais il peut parfois être aussi un réactif comme dans le cas du réactif de Collman.

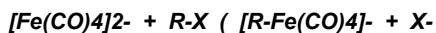
On connaît des méthodes de synthèse permettant de passer d'un alcane (noté R-H) à un monohalogénure d'alkyle (noté R-X), mais rares sont les méthodes permettant de faire l'inverse ; c'est une des utilisations possibles en synthèse organique du réactif de Collman.

A1) Définir un catalyseur.

A2) Citer une méthode permettant d'obtenir R-X à partir de R-H.

B) Le réactif de Collman

Le réactif de Collman est $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$
- ; c'est un nucléophile puissant qui attaque les halogénures d'alkyle avec création de liaison fer-carbone :



Le mécanisme de cette première étape est de type $\text{S}_{\text{N}}2$.

Ensuite dans une deuxième étape, le produit obtenu après attaque du R-X est protoné par H^+ avec coupure de la liaison fer-carbone formée au cours de la première étape et création d'une liaison carbone-hydrogène ; on obtient donc un alcane R-H (l'hydrogène a simplement pris la place du fer).

B1a) Rappeler la signification du S, du N et du 2 dans le sigle $\text{S}_{\text{N}}2$.

B1b) On étudie la réaction de type $\text{S}_{\text{N}}2$ suivante :

Ecrire la loi cinétique de cette réaction.

Donner la formule spatiale de B, ainsi que le mécanisme invoqué ; décrire la géométrie de l'état de transition.

Quelle est la configuration du carbone asymétrique de A ? Même question pour B.

On fait réagir, dans une première étape, le réactif de Collman sur A ; puis on protone le produit formé pour obtenir l'alcane.

B2) Ecrire la formule spatiale de l'intermédiaire, résultat de la première étape, puis celle de l'alcane obtenu en fin de réaction (pour simplifier, on pourra noter Fe- le réactif de Collman).

Y a-t-il un carbone asymétrique dans l'alcane d'arrivée ?

ANNEXES

données numériques

On notera le logarithme népérien : Ln et le logarithme décimal : log.

Données numériques générales :

*Masses molaires (en g.mol⁻¹) : Fe : 55,85 , Mg : 24,31 , C : 12,00 , Si : 28,09 ,
Mn : 54,94 , P : 30,97*

Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J.K⁻¹.mol⁻¹

Constante d'Avogadro : NA = 6,022.10²³ mol⁻¹

Volume molaire des gaz dans les conditions normales de T et P : Vm = 22,4 L

Données thermodynamiques :

On supposera que les enthalpies standard de formation et les entropies molaires sont indépendantes de la température.

Elément ou composé Enthalpie standard de formation à 298 K

CARSPÉCIAUX 68

if "Symbol"	fH° (kJ.mol ⁻¹)	Entropie molaire standard à 298 K
-------------	-----------------------------	-----------------------------------

S° (J.K⁻¹.mol⁻¹)

C graphite (s) 05,7

CO (g) -110,5197,9

CO₂ (g) -393,5213,8

O₂ (g) 0205,0

Température de fusion du fer : 1810 K et de FeO : 1695 K.

Figure 1 : Haut-fourneau

Figure 2 : Diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes

FIN DE L'EPREUVE