Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2013, filière TSI

Chimie

Durée : 3 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A : hauts fourneaux et obtention du fer
- Partie B : synthèse de l'ammoniac par le procédé Haber-Bosch
- Partie C : dosage des ions fer(II) d'un produit phytosanitaire

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tsi/2013/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE TSI

CHIMIE

Durée : 3 heures

N.B. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les calculatrices sont autorisées

Instructions générales :

Toutes les réponses devront être justifiées.

Les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées. Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Les diverses parties sont indépendantes et peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Il prendra toutefois soin de bien numéroter les questions.

A en solution aqueuse est noté $A_{(aq)}$, A en phase solide est noté $A_{(s)}$, A en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$ et A en phase liquide est noté $A_{(l)}$.

Le sujet comporte 1 document réponse recto qui est à rendre avec la copie.

Autour de l'élément fer

Le fer est le 6^{e} élément le plus abondant de l'Univers, il constitue 5 % de la masse de la croûte terrestre (4^{e} élément le plus abondant), où il est présent sous forme de différents oxydes, et 35 % de la masse de la Terre dans son ensemble.

Le fer est un métal connu depuis fort longtemps par l'Homme, puisque sa métallurgie a débuté entre le deuxième et le premier millénaire avant notre ère. Elle n'a depuis cessé d'évoluer (invention du bas fourneau, puis du haut fourneau, etc.), les dernières avancées ayant été réalisées au milieu du XX^{e} siècle. En 2010, la production mondiale de minerai de fer s'élevait à 2,4 milliards de tonnes. La majorité de ce minerai est utilisée pour obtenir de l'acier dont le fer est le constituant majoritaire.

Le problème comporte trois parties indépendantes étudiant différents aspects de la chimie du fer :
A : hauts fourneaux et métallurgie : obtention du fer à l'état métallique
B : procédé Haber-Bosch de synthèse de l'ammoniac utilisant un catalyseur à base de fer
C : dosage des ions fer (II) présents dans un produit phytosanitaire

Données :

- Masse molaire atomique du fer : $M(\text{Fe}) = 55,85$ g·mol^{-1}.
- Dans tout le sujet, les gaz seront assimilés à des gaz parfaits.
- Constantes :
  - constante des gaz parfaits : $R = 8,314$ J·K^{-1}·mol^{-1} ;
  - on prendra $\dfrac{RT\ln 10}{F} = 0,060$ V à 298 K ;
  - produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$;
  - $T(\text{K}) = T(°\text{C}) + 273$;
  - 1 bar $= 10^5$ Pa.
- Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1\,000$ g·L^{-1}.
- Potentiels standard à 298 K : $E°(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = 0,77$ V ; $E°(\text{Cr}_2\text{O}^{2-}_{7(\text{aq})}/\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}) = 1,33$ V.
- Données thermodynamiques à 298 K :

	$\text{O}_{2\,(\text{g})}$	$\text{Fe}_3\text{O}_{4\,(\text{s})}$	$\text{Fe}_2\text{O}_{3\,(\text{s})}$
$\Delta_f H°$ (kJ·mol^{-1})	0	$-1\,120,9$	$-825,5$
$S°_m$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	205,0	139,8	78,5
$C°_{p,m}$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	29,4	147,2	103,7

A. Hauts fourneaux et métallurgie : obtention du fer à l'état métallique

Le fer à l'état métallique est obtenu par réduction de ses oxydes à l'aide de monoxyde de carbone gazeux. Schématiquement, le minerai, composé d'oxydes de fer, mélangé à du coke (composé majoritairement de carbone), est introduit par le haut (appelé gueulard) d'un haut fourneau. On injecte alors de l'air chauffé à 1 200 °C à la base du haut fourneau ce qui provoque la combustion du coke et l'établissement d'un état d'équilibre, appelé équilibre de Boudouard, relatif à la réaction d'équation :

$$\mathrm{C_{(s)}} + \mathrm{CO_{2\,(g)}} = 2\,\mathrm{CO_{(g)}}.$$

Le monoxyde de carbone produit permet alors la réduction des oxydes de fer présents dans le haut fourneau.

A.1. Diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes

Les minerais de fer sont en fait constitués de plusieurs oxydes. On distingue en effet la wüstite FeO, l'hématite $\mathrm{Fe_2O_3}$ et la magnétite $\mathrm{Fe_3O_4}$. Il est donc nécessaire, pour comprendre la réduction du minerai de fer au sein d'un haut fourneau, d'étudier le diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes.

1. Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément fer au sein du fer métallique, de la wüstite, de l'hématite et de la magnétite.
2. Écrire les équations des réactions associées aux couples $\mathrm{FeO_{(s)}/Fe_{(s)}}$ (réaction 1) et $\mathrm{Fe_3O_{4\,(s)}/FeO_{(s)}}$ (réaction 2) dans le diagramme d'Ellingham. Dans ces deux équations, le coefficient stœchiométrique relatif au dioxygène sera pris égal à 1.

   On donne, pour les réactions 1 et 2, les expressions des enthalpies libres standard de réaction (exprimées en $\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$) :

   $$\Delta_r G_1^\circ(T) = -\,518,7 + 0,1251\,T \quad \text{et} \quad \Delta_r G_2^\circ(T) = -\,624,3 + 0,2503\,T.$$

   Elles correspondent aux segments de droite (1) et (2) tracés sur le diagramme d'Ellingham du document réponse DR fourni en annexe.

   L'équation de la réaction correspondant au couple $\mathrm{Fe_2O_{3\,(s)}/Fe_3O_{4\,(s)}}$ (réaction 3) s'écrit :

   $$4\,\mathrm{Fe_3O_{4\,(s)}} + \mathrm{O_{2\,(g)}} = 6\,\mathrm{Fe_2O_{3\,(s)}}.$$
3. Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_3^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_3^\circ$ de la réaction (3) à 298 K.
4. En déterminant la valeur de la capacité thermique de réaction à pression constante $\Delta_r C_p^\circ$ de la réaction (3), montrer que l'on peut se placer dans l'approximation d'Ellingham.
5. Exprimer alors l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_3^\circ(T)$ de la réaction (3) en fonction de la température.
6. Sur le document réponse DR fourni en annexe, compléter le diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes en traçant $\Delta_r G_3^\circ(T)$.

7. À quelle réaction d'oxydation est associée le segment de droite (4) ? Expliquer.
8. Pour chaque domaine, indiquer l'espèce du fer existante.

A.2. Diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes

Pour prévoir et optimiser les réactions ayant lieu dans le haut fourneau, il faut superposer au diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes étudié précédemment, le diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes.

Dans l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydation du carbone à l'état solide en monoxyde de carbone à l'état gazeux (réaction 5) s'exprime (en $\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$) :

$$2\,\mathrm{C_{(s)}} + \mathrm{O_{2\,(g)}} = 2\,\mathrm{CO_{(g)}} \qquad \Delta_r G_5^\circ = -\,221 - 0,179\,T$$

et celle de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone (réaction 6) s'exprime (en $\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$) :

$$2\,\mathrm{CO_{(g)}} + \mathrm{O_{2\,(g)}} = 2\,\mathrm{CO_{2\,(g)}} \qquad \Delta_r G_6^\circ = -\,566 + 0,173\,T.$$

Les segments de droite (5) et (6) tracés sur le document réponse DR fourni en annexe correspondent à ces deux fonctions.

9. Pour une température $T > 980$ K, indiquer, en vous appuyant sur les diagrammes d'Ellingham, quel est, entre le carbone et le monoxyde de carbone, le meilleur réducteur.
10. On considère pourtant que le réducteur qui intervient est le monoxyde de carbone. Comment l'expliquer ?
11. Que devient le monoxyde de carbone pour des températures $T < 980$ K ? Justifier.

A.3. Obtention du fer par réduction de ses oxydes

Au fur et à mesure de leur montée dans le haut fourneau, les gaz présents se refroidissent. En haut, on observera la réduction de l'hématite Fe_2O_3, dans la partie intermédiaire se produit la réduction de la magnétite Fe_3O_4 et enfin la partie basse est le siège de la réduction de la wüstite FeO.

12. On observe la réduction de la wüstite par le monoxyde de carbone en bas du haut fourneau. Indiquer les couples oxydant-réducteur mis en jeu et écrire l'équation de la réaction de réduction de la wüstite par le monoxyde de carbone (réaction 7). Le coefficient stœchiométrique relatif au monoxyde de carbone sera pris égal à 1.
13. En justifiant, exprimer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_7^\circ(T)$ de la réaction (7) en fonction de la température.
14. Relier la constante d'équilibre K_7° aux pressions partielles à l'équilibre $P_{\mathrm{CO,eq}}$ et $P_{\mathrm{CO_2,eq}}$ en monoxyde de carbone et dioxyde de carbone.

    L'élévation dans le haut fourneau (on précise que la température diminue avec la hauteur) est-elle favorable à une plus grande réduction de la wüstite par le monoxyde de carbone ? Justifier.

B. Procédé Haber-Bosh de synthèse de l'ammoniac avec catalyseur à base de fer

L'ammoniac $NH_{3\,(g)}$ est un intermédiaire important dans l'industrie chimique qui l'utilise comme précurseur pour la production d'engrais, d'explosifs et de polymères. En 2010, sa production mondiale était d'environ 130 millions de tonnes.

La production de telles quantités de ce gaz a été rendue possible par l'apparition du procédé Haber-Bosch qui permet la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote, présent en abondance dans l'atmosphère, et du dihydrogène, obtenu par reformage du méthane à la vapeur d'eau, selon la réaction :

$$N_{2\,(g)} + 3\,H_{2\,(g)} = 2\,NH_{3\,(g)}.$$

Cette transformation chimique est lente, pour l'accélérer, on utilise un catalyseur à base de fer.

B.1. Le fer, base du catalyseur du procédé Haber-Bosch

15. Dans le procédé Haber-Bosch, justifier le fait que le fer soit finement divisé et déposé sur un support de silice et d'alumine.
16. Dans les conditions de la synthèse, le fer se présente sous sa variété α dans laquelle il cristallise selon une structure cubique centrée. Faire une représentation en perspective de la maille permettant de décrire cette structure.

B.2. Détermination de la constante d'équilibre à 450 °C

Afin de calculer le rendement de la synthèse, il est d'abord nécessaire de déterminer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de synthèse de l'ammoniac.

17. À 723 K, l'enthalpie standard de la réaction de synthèse de l'ammoniac vaut $-114,7$ kJ·mol^{-1}. Quelle caractéristique de la réaction peut être déduite de cette valeur ?
18. À 723 K, on a $\Delta_r S^\circ = -245,9$ J·K^{-1}·mol^{-1}. Justifier simplement le signe de l'entropie standard de réaction.
19. Les tables donnent les valeurs des deux grandeurs précédentes à 298 K. Indiquer, par exemple, quelle relation lie l'entropie standard de réaction à 723 K et l'entropie standard de réaction à 298 K.
20. Déterminer, à 723 K, la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction de synthèse de l'ammoniac.

B.3. Détermination du rendement de la synthèse

Les réactifs de la synthèse, diazote et dihydrogène, sont introduits en proportions stœchiométriques dans le réacteur qui est maintenu, tout au long de la synthèse, à une pression totale P de 300 bar et à une température T de 723 K.

21. Relier la constante d'équilibre K° aux pressions partielles à l'équilibre des différents constituants du système et à la pression standard.

22. Relier la constante d'équilibre K° aux quantités de matière à l'équilibre des différents constituants du système, à la quantité de matière totale à l'équilibre, à la pression totale et à la pression standard.
23. En réalisant un tableau d'avancement (on notera n_0 la quantité de matière initiale de diazote introduit dans le réacteur), exprimer les quantités de matière des différents constituants du système ainsi que la quantité de matière totale en fonction de n_0 et de l'avancement ξ de la réaction.
24. On définit le rendement ρ de la synthèse comme le rapport entre la quantité de matière d'ammoniac obtenue à l'équilibre et la quantité maximale d'ammoniac susceptible d'être obtenue si la réaction était totale. Exprimer le rendement ρ de la synthèse en fonction de n_0 et ξ.
25. En déduire les expressions des quantités de matière des différents constituants du système et de la quantité de matière totale en fonction de n_0 et ρ.
26. Montrer alors que la constante d'équilibre peut s'écrire :

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

27. Calculer la valeur du rendement ρ dans les conditions de la synthèse.

B.4. Commentaires sur les conditions de la synthèse

28. Quel serait l'effet d'une diminution de la pression totale à température constante sur le rendement de la synthèse ? Justifier.

    Cela est-il cohérent avec les conditions choisies pour la synthèse industrielle ?
29. Quel serait l'effet d'une diminution de la température à pression constante sur le rendement de la synthèse ? Justifier.
30. La synthèse industrielle s'effectue à 450 °C, une température relativement élevée. Quelle peut être, à votre avis, la raison de ce choix ?

C. Dosage des ions fer (II) présents dans un produit phytosanitaire

Le sulfate de fer (II) est couramment utilisé comme produit phytosanitaire permettant de lutter contre la prolifération de la mousse (gazon, toitures, etc.). On trouve, par exemple, dans le commerce, des solutions prêtes à l'emploi. L'étiquette d'un produit de ce type précise que le pourcentage massique en ions fer (II) vaut $P = 6$ %, la solution ayant pour densité $d = 1,05$. On se propose de vérifier le pourcentage massique annoncé par le fabricant en titrant les ions fer (II), contenus dans une solution préparée à partir du produit phytosanitaire, par une solution de dichromate de potassium ($2\,K^+$, $Cr_2O_7^{2-}$).

Pour cela, on prélève 10,0 mL de la solution commerciale d'anti-mousse (solution S) que l'on introduit dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Après homogénéisation, on obtient la solution S'. On prélève alors $V_0 = 20,0$ mL de la solution S' que l'on introduit dans un bécher. On ajoute 5 mL d'acide sulfurique concentré. On titre alors le contenu du bécher par une solution de dichromate de potassium de concentration $C_1 = 2,00 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}. Ce titrage est suivi par potentiométrie et l'équivalence est obtenue pour un volume versé de solution de dichromate de potassium de 18,2 mL.

C.1. Aspect expérimental du titrage

31. Proposer un schéma, soigneusement annoté, du dispositif expérimental à mettre en œuvre pour réaliser ce titrage.
32. Donner l'allure de la courbe montrant l'évolution du potentiel de la solution en fonction du volume de solution de dichromate de potassium ajouté.

C.2. Études des couples mis en jeu

Lors de ce titrage, les couples $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$ et $Cr_2O^{2-}_{7(aq)}/Cr^{3+}_{(aq)}$ sont mis en jeu.

33. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction relative au couple $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$.
34. En déduire l'expression du potentiel de Nernst du couple $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$.
35. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction relative au couple $Cr_2O^{2-}_{7(aq)}/Cr^{3+}_{(aq)}$.
36. En déduire l'expression du potentiel de Nernst du couple $Cr_2O^{2-}_{7(aq)}/Cr^{3+}_{(aq)}$.

C.3. Étude de la réaction support du titrage

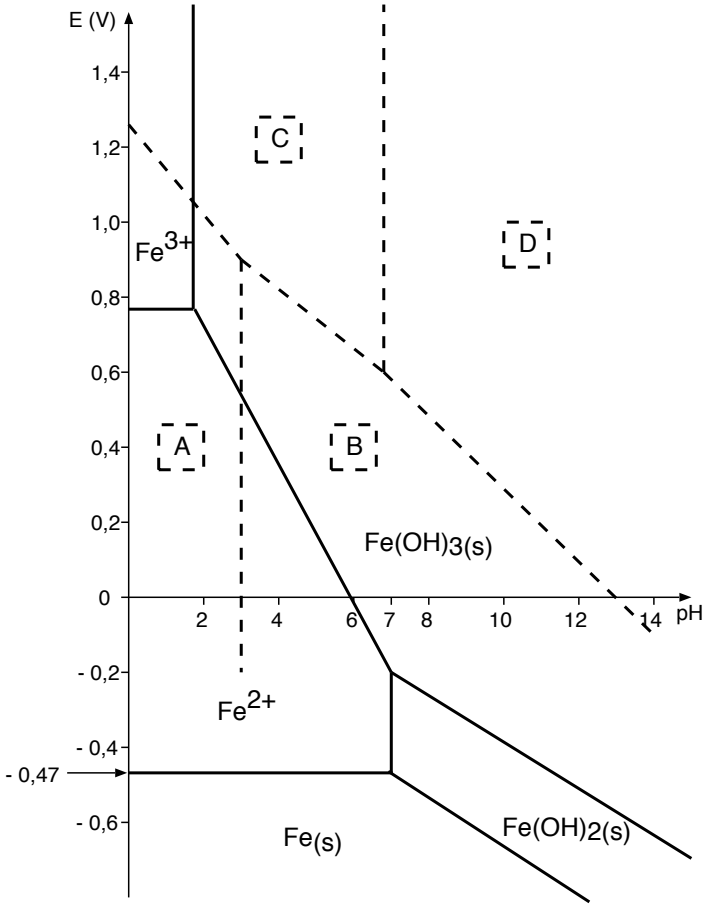
37. Des deux demi-équations d'oxydoréduction écrites en C.2., déduire l'équation de la réaction de titrage.
38. Des deux potentiels écrits en C.2., déduire l'expression littérale de la constante d'équilibre de cette réaction.
    Calculer la valeur de K° à 298 K. Conclure.

C.4. Détermination du titre massique en ions fer (II) de la solution commerciale

39. De manière générale, comment définit-on l'équivalence lors d'un titrage ?
    Établir la relation entre la quantité de matière d'ions dichromate versés à l'équivalence et celle des ions fer (II) présents initialement dans le bécher.
40. Déterminer alors la concentration molaire C' en ions fer (II) de la solution S'.
41. En déduire la concentration molaire C de la solution commerciale d'anti-mousse (solution S).
42. Exprimer le titre massique en ions fer (II) de la solution commerciale d'anti-mousse en fonction de C, concentration molaire de la solution commerciale, de ρ, masse volumique de la solution et de $M(\text{Fe})$, masse molaire atomique du fer.
    Déterminer sa valeur trouvée expérimentalement et la comparer avec l'indication du fabricant.

C.5. Justification de la réaction support du titrage à l'aide des diagrammes potentiel-pH

On donne ci-dessous le diagramme potentiel-pH du fer (traits pleins) auquel on a superposé une partie de celui du chrome (traits pointillés) limité aux espèces $Cr^{3+}_{(aq)}$, $Cr_2O_{3\,(s)}$, $Cr_2O^{2-}_{7(aq)}$ et $CrO^{2-}_{4(aq)}$ (diagrammes établis en considérant que la concentration totale en espèces dissoutes est égale à 0,1 mol·L^{-1} et pour une température de 298 K) :



Diagrammes potentiel-pH simplifiés du fer et du chrome ($\mathbf{C_{tra} = 0,1\ mol{\cdot}L^{-1}}$)

43. Pour le diagramme potentiel-pH du chrome, indiquer, en justifiant, les espèces auxquelles correspondent les domaines A, B, C et D.
44. À partir du diagramme potentiel-pH du fer, retrouver la valeur du potentiel standard du couple $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$.
45. Retrouver, de même, la valeur du produit de solubilité de l'espèce $Fe(OH)_{2(s)}$.
46. Grâce aux diagrammes potentiel-pH, justifier que la réaction de dosage soit thermodynamiquement possible.

Fin de l'énoncé

IMPRIMERIE NATIONALE – 13 1177 – D'après documents fournis

DANS CE CADRE

Académie : Session :

Examen ou Concours : Série* :

Spécialité/option* : Repère de l'épreuve :

Épreuve/sous-épreuve :

NOM :

(en majuscules, suivi, s'il y a lieu, du nom d'épouse)

Prénoms :

Né(e) le

N° du candidat

(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)

NE RIEN ÉCRIRE

Examen ou Concours : **Concours Communs Polytechniques** Série* :

Spécialité/option : **FILIERE TSI**

Repère de l'épreuve : **CHIMIE**

Épreuve/sous-épreuve :

(Préciser, s'il y a lieu, le sujet choisi)

Si votre composition comporte plusieurs feuilles, numérotez-les et placez les intercalaires dans le bon sens.

Note : /20

Appréciation du correcteur :*

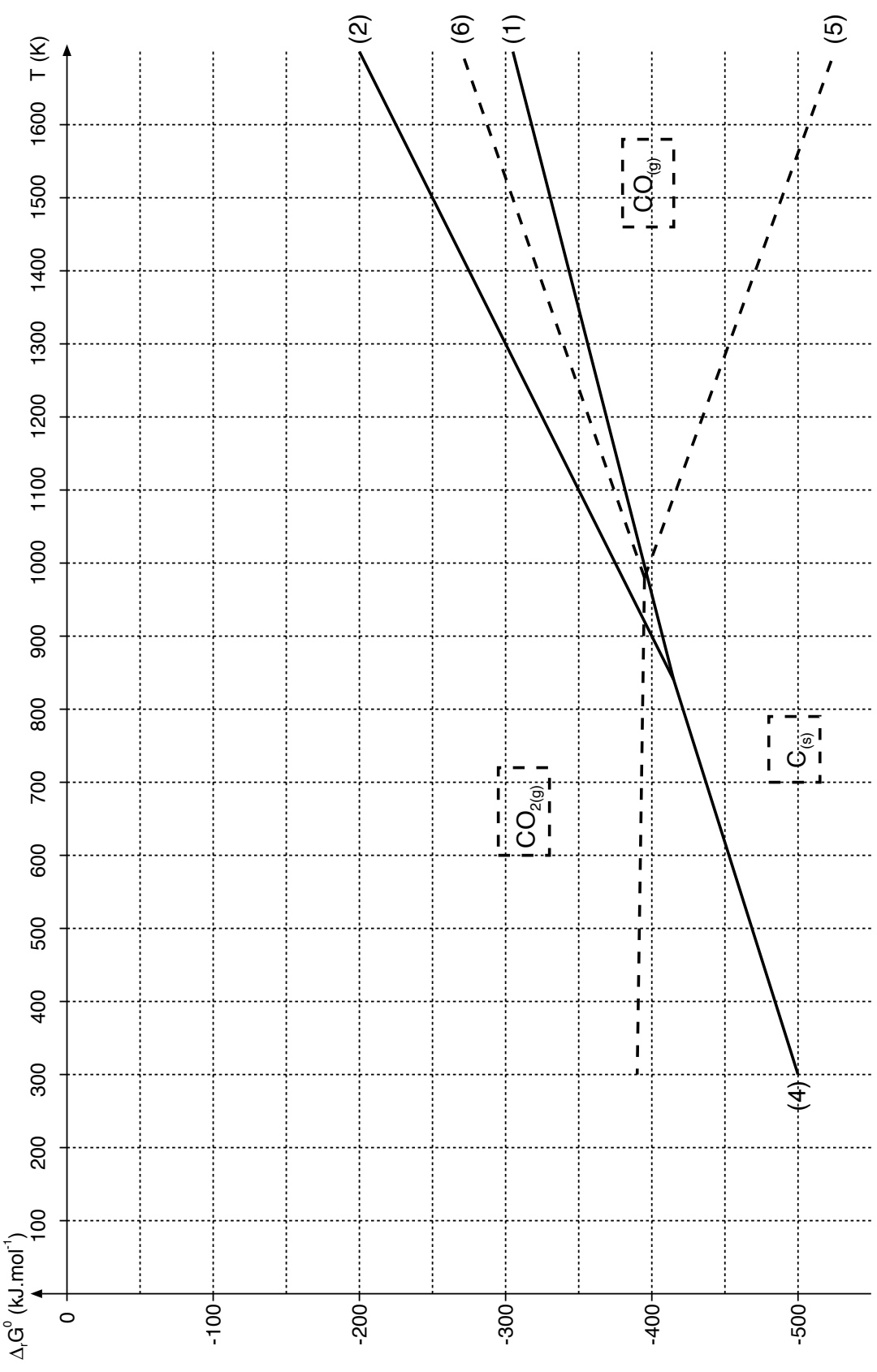
* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

DOCUMENT RÉPONSE

À rendre, non plié, dans la copie de chimie

NE RIEN ÉCRIRE DANS LA PARTIE BARRÉE

Document réponse DR (à rendre avec la copie)



Diagrammes d'Ellingham du fer et du carbone rapportés à une mole de dioxygène

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TSI chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Titrages et dosages
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Diagrammes potentiel-pH et corrosion humide (TSI2)

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/tsi