Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2011, filière TSI

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie 1 : structure cristalline
- Partie 2 : les complexes du fer en solution aqueuse
- Partie 3 : corrosion du fer dans l'air

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/tsi/2011/chimie

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

ROYAUME DU MAROC

Ministère de l'Éducation Nationale, de l'Enseignement Supérieur,
de la Formation des Cadres et de la Recherche Scientifique

Présidence du Concours National Commun
Institut National des Postes et Télécommunications
INPT

Concours National Commun d'admission aux Grandes Écoles d'Ingénieurs ou assimilées Session 2011

ÉPREUVE DE CHIMIE

Filière **TSI**

Durée 2 heures

Cette épreuve comporte 5 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est *autorisé*

L'énoncé de cette épreuve comporte 5 pages.
L'usage de la calculatrice est autorisé.

On veillera à une présentation claire et soignée des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références *des questions abordées.*

Quelques aspects de la chimie du fer

Le sujet est composé de trois parties totalement indépendantes.

Dans les applications numériques, qui ne doivent pas être négligées, une attention particulière sera prêtée au nombre de chiffres à utiliser pour afficher les résultats. Ce nombre, qui dépend en général du niveau de précision recherché, ne doit en aucun cas dépasser le nombre de chiffres significatifs permis par les données. La valeur numérique de toute grandeur physique doit être accompagnée de son unité dans le système international des unités (SI).

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.

Données numériques

- Numéro atomique du fer : Z = 26
- Masse molaire du fer : $M_{Fe} = 55,85\, g.mol^{-1}$
- Masse molaire de l'oxygène : $M_O = 16,00\, g.mol^{-1}$
- Paramètre de maille du fer α à $906\,^\circ C$: $a_\alpha = 0,291\, nm$
- Paramètre de maille du fer γ à $906\,^\circ C$: $a_\gamma = 0,365\, nm$
- Nombre d'AVOGADRO : $\mathcal{N}_A = 6,02.10^{23}\ mol^{-1}$
- Potentiel standard du couple redox $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$: $E^0 = 0,77\ V$
- On prendra à $298\ K$: $\ln(10).RT/\mathcal{F} = 0,06\, V$.

1ère partie
Structure cristalline

1.1. 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 de $906^\circ C$ à la pression de $P^0 = 1\ bar$.

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

1.1.2. Représenter schématiquement la maille de chacun des deux réseaux cristallins. Préciser le nombre d'atome de fer par maille et la coordinence dans chaque cas.

1.1.3. Exprimer le rayon atomique r_α dans le fer α et r_γ dans le fer γ en fonction des paramètres de mailles a_α et a_γ. Application numérique à $906°C$. Commentaire.

1.1.4. Calculer les compacités C_α et C_γ des deux réseaux cristallins à $906°C$. Quel est le plus compact ?

1.1.5. Exprimer les masses volumiques ρ_α du fer α et ρ_γ du fer γ en fonction de la masse molaire M_{Fe} et des paramètres de maille. Application numérique à $906°C$. Commentaire.

1.2. L'oxyde FeO

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

1.2.1. Sous quelle forme est l'oxygène dans les oxydes métalliques ?

1.2.2. Les ions oxygène constituant le réseau hôte (CFC), décrire et représenter la maille cristalline élémentaire. Indiquer le nombre de motifs FeO par maille. Dans quel type de site se situent les cations ? Quelle est leur coordinence ?

1.2.3. Le paramètre de maille de l'oxyde de fer FeO est $a = 0,432\ nm$. Calculer la masse volumique ρ_o de cet oxyde.

2ème partie

Les complexes du fer en solution aqueuse

Dans cette partie, toutes les réactions seront considérées à 298 K.

On note β_n la constante thermodynamique de formation globale d'un complexe ML_n selon l'équation-bilan :

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n$$

On note K_{fn} la constante thermodynamique de formation successive d'un complexe ML_n selon l'équation-bilan :

$$ML_{(n-1)} + L \rightleftharpoons ML_n$$

On note K_{dn} la constante thermodynamique de la réaction inverse de la précédente.

Le tableau suivant donne les logarithmes décimaux (log) des constantes globales de formation de quelques complexes, à $298\ K$:

Ion cental et ligand	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
$M = Fe^{2+}$ et $L = en$	4,3	7,5	9,5
$M = Fe^{2+}$ et $L = phen$	5,9	11,1	21,3
$M = Fe^{3+}$ et $L = phen$			14,3

en : éthylènediamine ($1,2$-diaminoéthane)
$phen$: $1,10$-phénanthroline

La $1,10$-phénanthroline, appelée aussi l'orthophénanthroline, est une monobase faible dans l'eau, son acide conjugué est noté $phenH^+$. On donne : $pK_A(phenH^+/phen) = 4,8$.

2.1. Complexes successifs du fer(II)

2.1.1. Quelle est la relation entre K_{dn} et K_{fn} ?

2.1.2. Quelle est la relation entre β_n et les K_{fi} pour i entier compris entre 1 et n ?

2.1.3. On s'intéresse ici aux complexes entre $M = Fe^{2+}$ et $L = en$ (éthylènediamine).

2.1.3.1. Calculer les valeurs numériques de $\log K_{f1}$, $\log K_{f2}$, $\log K_{f3}$ pour ces complexes.

2.1.3.2. Tracer un diagramme donnant les zones de prédominance des différents complexes de Fe^{2+} avec l'éthylènediamine en fonction de $p(en)$ (on note $p(X) = -\log[X]$).

2.1.3.3. Que se passe-t-il quand on ajoute peu à peu une solution d'éthylènediamine à une solution d'ions fer (II) ? (on ne tiendra pas compte des propriétés acido-basiques de BRÖNSTED de ces deux espèces).

2.1.4. On considère maintenant les complexes entre $M = Fe^{2+}$ et $L = phen$.

2.1.4.1. Calculer les valeurs numériques de $\log K_{f1}$, $\log K_{f2}$, $\log K_{f3}$ pour ces complexes.

2.1.4.2. Peut-on tracer un diagramme donnant les zones de prédominance des différents complexes de Fe^{2+} avec 1,10-phénanthroline en fonction de $p(phen)$ comme à la question 2.1.3.2. ? Pourquoi ?

2.1.4.3. Tracer alors le diagramme de prédominance réel, faisant intervenir les espèces stables.

2.1.4.4. Que se passe-t-il quand on ajoute peu à peu une solution de 1,10-phénanthroline dans une solution d'ions fer (II) ? (on ne tiendra pas compte des propriétés acido-basiques de BRÖNSTED de ces deux espèces).

2.2. Influence du ligand sur les propriétés d'oxydoréduction du fer (II)

On étudie dans cette section l'effet de complexation, par la 1,10-phénantroline, sur les propriétés réductrices des ions Fe^{2+}. Pour cela, on cherche à connaître le potentiel standard du couple $Fe(phen)_3^{3+}$ / $Fe(phen)_3^{2+}$.

2.2.1. Écrire la demi-équation associée à ce couple redox.

2.2.2. Écrire la formule de NERST associée à ce couple redox.

2.2.3. Calculer le potentiel standard de ce couple redox.

2.2.4. Quelle est l'influence de la complexation sur le caractère réducteur de l'ion Fe^{2+} ?

2.3. Influence du fer (II) sur les propriétés acido-basiques du ligand

On prépare une solution aqueuse (notée S) de $phenH^+$ (acide conjugué de $phen$) de concentration $C_0 = 1,00.10^{-2} mol.L^{-1}$.

2.3.1. Quel est le pH de la solution S ?

2.3.2. On souhaite suivre par pH-métrie le dosage de $V_0 = 100\,mL$ de solution S par de la soude de concentration $C = 1,00.10^{-1} mol.L^{-1}$.

2.3.2.1. Dessiner le montage expérimental pour réaliser ce dosage. Préciser la nature des électrodes utilisées.

2.3.2.2. Dessiner l'allure de la courbe de dosage obtenue (pH en fonction du volume V de soude ajouté) en indiquant la valeur du pH en $V = 5mL$ et $V = 10mL$ (on négligera les variations de volume dues à l'ajout de soude).

2.3.3. On ajoute à $100\,mL$ de solution S une quantité $n = 1,00.10^{-2}\,mol$ d'ions Fe^{2+}, sans variation de volume.

2.3.3.1. En admettant que le seul complexe éventuellement formé est $Fe(phen)_3^{2+}$, écrire l'équation-bilan de la réaction se produisant lors de l'ajout des ions Fe^{2+} à la solution S. Calculer sa constante thermodynamique.

2.3.3.2. En déduire l'ordre de grandeur de la concentration résiduelle en $phenH^+$ et le pH de la solution à l'issue de la réaction.

2.3.4. Calculer le pK_A apparent du couple $phenH^+/phen$ en présence d'ions Fe^{2+} à $0,100\,mol.L^{-1}$ en excès, c'est-à-dire dans le cas où $phen$ est sous forme $1/3\,Fe(phen)_3^{2+}$. Commenter cette valeur et retrouver le pH demandé à la question 2.3.3.2.

3ème partie

Corrosion du fer dans l'air

Dans cette partie, on s'interesse au fer et à ses oxydes correspondant aux couples redox : FeO/Fe (1) ; Fe_3O_4/FeO (2) et Fe_2O_3/Fe_3O_4 (3).

Les réactions d'oxydation par le dioxygène gazeux O_2 correspondantes aux différents couples du fer seront notées (1), (2)et (3) respectivement. Dans l'approximation d'ELLINGHAM, les variations des enthalpies libres standards associées à ces réactions, ramenées à une mole de O_2, en fonction de la température T sont :

$$\Delta_r G_1^0 = -518,7 \; + \; 125.10^{-3}.T \; (kJ.mol^{-1})$$

$$\Delta_r G_2^0 = -624,1 \; + \; 250.10^{-3}.T \; (kJ.mol^{-1})$$

$$\Delta_r G_3^0 = -500,0 \; + \; 281.10^{-3}.T \; (kJ.mol^{-1})$$

3.1. Rappeler à quoi consiste l'approximation d'ELLINGHAM.

3.2. Écrire les réactions d'oxydation par le dioxygène correspondantes aux différents couples.

3.3. Quel est le nombre d'oxydation du fer dans chaque oxyde ?

3.4. Montrer que l'oxyde de fer FeO est thermodynamiquement instable dans un domaine de température que l'on précisera. Écrire l'équation de la réaction de dismutation de FeO.

Dans ces conditions montrer qu'il faut envisager un nouvel équilibre (4) que l'on écrira et dont on déterminera l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_4^0$ en fonction de T.

3.5. Le diagramme d'ELLINGHAM simplifié du fer et de ses oxydes est représenté sur la figure 1.

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

3.5.2. Déterminer l'abscisse T_e du point d'intersection des trois domaines A, B et C du diagramme.

3.5.3. Écrire l'équation de l'équilibre chimique existant en ce point.

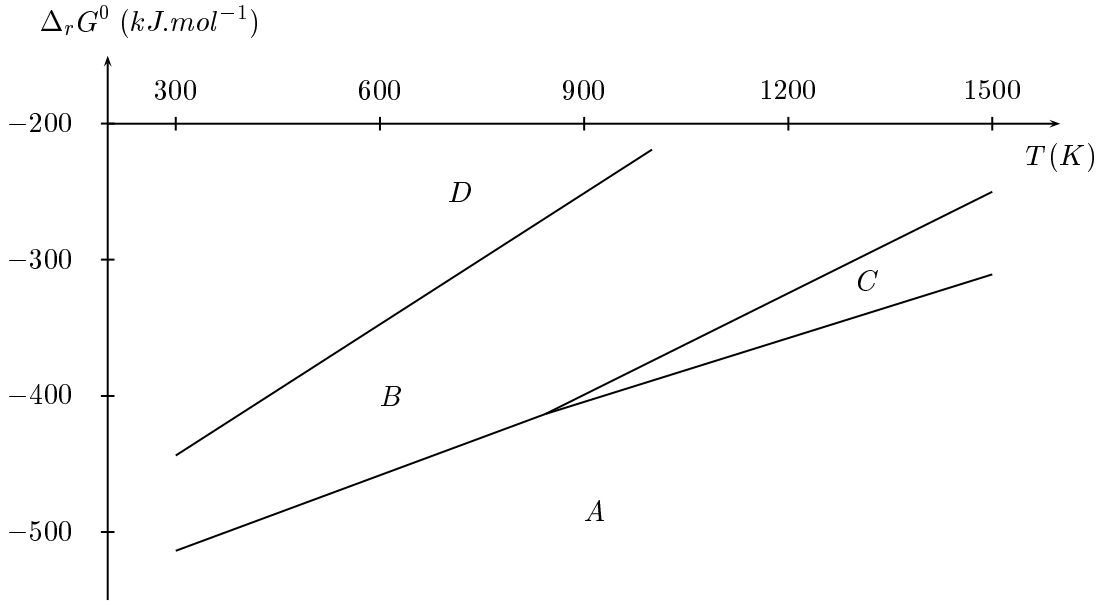


Figure 1: Diagramme d' ELLINGHAM du fer et de ses oxydes.

3.5.4. Calculer sa variance et interpréter. Que se passe-t-il à partir de T_e lorsque :

- on augmente T à pression P constante ?
- on diminue T à pression P constante ?

3.5.5. Que pensez-vous de la stabilité de FeO pour $T < T_e$?

3.6. A l'aide du diagramme d'ELLINGHAM du fer et de ses oxydes (figure 1), indiquer quelle doit être la succession des couches d'oxydes lors de l'oxydation du fer par l'oxygène pour une température de $900\ K$.

3.7. 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) :

$t\ (mn)$	30	60	120	240
$e(Fe_2O_3)\ (\mu m)$	1,7	2,2	3,3	4,7
$e(Fe_3O_4)\ (\mu m)$	7,5	10,0	14,0	19,5
$e(FeO)\ (\mu m)$	165,9	242,8	342,7	490,9

3.7.1. 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 : $e(i) = k_i.t^n$, avec $e(i) = e(Fe_2O_3)$; ou $e(Fe_3O_4)$; ou $e(FeO)$. Quelle est la valeur de n ?

3.7.2. En déduire les valeurs des constantes de vitesse d'oxydation k_i.

3.7.3. En exprimant $\dfrac{d\,e(i)}{dt}$, montrer que la vitesse de croissance de la couche i est inversement proportionnelle à l'épaisseur de cette dernière.

FIN DE L'ÉPREUVE

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
- Réactions de complexation
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions acide-base
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre

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/cnc/tsi