

# CHIMIE

Calculatrices autorisées.

Les différentes parties peuvent être abordées dans un ordre quelconque et sont très largement indépendantes.

Le fer, avec une teneur en masse de 5%, est après l'aluminium le deuxième élément métallique (hors alcalins et alcalino-terreux) le plus répandu dans l'écorce terrestre. Il est présent principalement sous forme oxydée,  $Fe_2O_3$  (hématite) ou parfois  $Fe_3O_4$  (magnétite), avec des teneurs en fer comprises entre 30%, pour les minerais pauvres et 66%, pour les minerais riches. Environ 98% de la production minière de fer est destinée à l'élaboration de l'acier.

On trouve également cet élément dans l'hémoglobine ou la myoglobine, protéines assurant le transport du dioxygène chez les mammifères.

## Données pour l'ensemble du problème :

- Tous les gaz sont supposés parfaits ;
- Numéros atomiques :  
 $Z(C) = 6$  ;  $Z(O) = 8$  ;  $Z(F) = 9$  ;  $Z(Cl) = 17$  ;  $Z(Fe) = 26$  ;  $Z(I) = 53$  ;
- Constantes des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;
- Masses molaires :  
 $M(Fe) = 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(O) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(C) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Arête de la maille cubique du fer  $\alpha$  :  $a_\alpha = 287 \text{ pm}$  ;
- Arête de la maille cubique du fer  $\gamma$  :  $a_\gamma = 347 \text{ pm}$  ;
- Grandeurs thermodynamiques standard (supposées indépendantes de la température) :

Composés	$Fe_{(s)}$	$FeO_{(s)}$	$Fe_3O_{4(s)}$	$Fe_2O_{3(s)}$	$O_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-266	-1118	-824	0
$S_m^\circ(298 \text{ K})(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	27	58	146	87	205

# Filière TSI

## Partie I - Architecture de la matière pour l'élément fer

### I.A - L'atome et ses ions

Le symbole de l'isotope du fer le plus abondant sur Terre est  ${}_{26}^{56}\text{Fe}$ .

- I.A.1) Donner la composition du noyau de cet isotope.
- I.A.2) Quelle est la différence entre les divers isotopes d'un même élément ?
- I.A.3) Donner la configuration électronique du fer dans son état fondamental.
- I.A.4) Indiquer quels sont les électrons de coeur et de valence du fer dans son état fondamental.
- I.A.5) Préciser la position (colonne et période) occupée par l'élément fer dans la classification périodique.

### I.B - L'état solide cristallin

#### Structures cristallines du fer

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

- pour  $T \leq 1185 \text{ K}$ , le fer  $\alpha$  noté  $Fe_\alpha$  ;
- pour  $1185 \text{ K} \leq T \leq 1811 \text{ K}$ , le fer  $\gamma$  noté  $Fe_\gamma$ .

Le fer  $\alpha$  cristallise dans un système cubique centré ( $C \cdot C$ ) tandis que le fer  $\gamma$  cristallise dans un système cubique à faces centrées ( $C \cdot F \cdot C$ ). On note respectivement  $a_\alpha$  et  $a_\gamma$  les arêtes de la maille cubique dans ces deux structures.

- I.B.1) Faire un schéma des mailles de chacune de ces structures  $C \cdot C$  et  $C \cdot F \cdot C$  des variétés allotropiques respectives  $Fe_\alpha$  et  $Fe_\gamma$ .
- I.B.2) Combien une maille  $C \cdot C$  puis une maille  $C \cdot F \cdot C$  comptent-elles, en propre, d'atomes de fer ?
- I.B.3) En supposant qu'il y a dans la structure  $C \cdot C$  un contact entre les atomes sur la diagonale du cube, déterminer le rayon métallique du fer  $\alpha$  noté  $R_\alpha$ .
- I.B.4) En supposant qu'il y a dans la structure  $C \cdot F \cdot C$  un contact entre les atomes sur une diagonale d'une des faces du cube, déterminer le rayon métallique du fer  $\gamma$  noté  $R_\gamma$ .

### **Structures cristallines des oxydes du fer**

Comme la plupart des métaux, le fer se trouve à l'état naturel sous forme d'oxydes. Les principaux oxydes du fer sont :

- l'oxyde ferreux ou wüstite  $FeO$  ;
- l'oxyde magnétique ou magnétite  $Fe_3O_4$  ;
- et l'oxyde ferrique ou hématite  $Fe_2O_3$  .

La structure de type sel gemme de l'un des trois peut être décrit par une maille cubique : les ions oxyde  $O^{2-}$  constituent un réseau  $C \cdot F \cdot C$  et les ions fer occupent le milieu des arêtes, ainsi que le centre de cette maille cubique. Par ailleurs, l'un des deux autres oxydes, de structure cubique de type spinelle inverse, possède des ions fer à deux degrés (dit aussi nombre) d'oxydation différents. Le dernier oxyde a une structure de type corindon dérivant d'un empilement hexagonal compact.

I.B.5) Représenter schématiquement la maille cubique de la structure de type sel gemme et en déduire la formule de l'oxyde décrit par celle-ci.

I.B.6) Déterminer le ou les degré(s) d'oxydation du fer dans chacun des trois oxydes. Conclure en identifiant la structure de chacun des deux oxydes restants par rapport à la question précédente.

## **Partie II - Étude thermodynamique de l'obtention d'un dimère à base de dichlore en phase gazeuse**

Le chlorure de fer (III) anhydre  $FeCl_3$ , également appelé chlorure ferrique ou perchlorure de fer, est un acide de Lewis assez puissant, utilisé comme catalyseur dans des réactions de chimie organique. Sous l'effet de la chaleur,  $FeCl_3$  fond, puis bout au voisinage de 588 K. Le chlorure de Fer (III) gazeux produit se dimérise alors partiellement pour former  $Fe_2Cl_{6(g)}$ .

### **II.A - À propos du chlore et de sa famille chimique**

#### **L'atome de chlore**

II.A.1) Donner la configuration électronique du chlore dans son état fondamental. Combien cet atome possède-t-il d'électrons de valence ? Donner la formule de Lewis de l'atome de chlore.

II.A.2) À quelle famille d'éléments chimiques appartient le chlore ? Citer deux autres éléments appartenant à la même famille.

#### **Étude de quelques composés à base de chlore**

II.A.3) Donner la formule de Lewis de l'ion chlorure  $Cl^-$  ? Justifier la stabilité de cet ion.

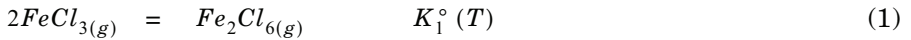
II.A.4) Donner la formule de Lewis du dichlore  $Cl_2$  et du phosgène  $COCl_2$  (l'atome de carbone est central).

Le chlore peut former de nombreux composés avec les autres atomes d'halogènes comme par exemple  $ICl_3$  et  $ICl_4^+$ , l'iode étant l'atome central.

II.A.5) Peut-on obtenir le même type de composés en remplaçant l'iode par un atome de fluor ?

## II.B - Équilibre de dimérisation du perchlorure de fer $FeCl_3$

On étudie, en phase gazeuse, l'équilibre de dimérisation de  $FeCl_3$  de constante  $K_1^\circ(T)$  à température donnée  $T$ .



La réaction se déroule sous une pression totale constante  $p_{\text{totale}} = 2 \cdot p^\circ = 2 \text{ bar}$ . À la température  $T_1 = 650 \text{ K}$ , la constante d'équilibre vaut  $K_1^\circ(T_1) = 175,5$  et à la température  $T_2 = 750 \text{ K}$ , elle vaut  $K_1^\circ(T_2) = 20,8$ . Initialement, le système, maintenu à la température  $T_2 = 750 \text{ K}$  contient  $n_1$  moles de  $FeCl_3$  et  $n_1$  moles de  $Fe_2Cl_6$ . Soit  $n_{\text{totale}}$  la quantité de matière totale d'espèces dans le système.

II.B.1) Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de  $p^\circ = 1 \text{ bar}$ .

II.B.2) Exprimer le quotient de réaction  $\mathcal{Q}_r$  en fonction de la quantité de matière de chacune des constituants, de la pression totale  $p_{\text{totale}}$ , de  $p^\circ$  et de  $n_{\text{totale}}$ . Déterminer la valeur  $\mathcal{Q}_{r,i}$ , à l'instant initial.

II.B.3) Initialement, le système est-il à l'équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse. Si ce n'est pas le cas, donner, en le justifiant, le sens d'évolution spontané du système.

II.B.4) Calculer à partir des valeurs de la constante standard de réaction  $K_1^\circ$  la valeur de l'enthalpie standard de la réaction de dimérisation  $\Delta_r H^\circ$  en la supposant indépendante de la température. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?

II.B.5) Calculer la valeur de l'entropie standard de la réaction de dimérisation  $\Delta_r S^\circ$  en la supposant indépendante de la température. Le signe de l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S^\circ$  était-il prévisible ? Justifier la réponse.

II.B.6) À partir d'un état d'équilibre du système, quel est l'effet d'une augmentation de température à pression constante ?

On considère maintenant une enceinte indéformable, thermostatée à  $750 \text{ K}$ , initialement vide. On y introduit une quantité  $n$  de chlorure de fer (III) gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenue constante et égale à  $p = 2 \cdot p^\circ$ . On désigne par  $\xi_1$  l'avancement de la réaction (1).

II.B.7) Calculer à l'équilibre la valeur du rapport  $\frac{\xi_1}{n}$  en supposant que la seule réaction qui se produit dans le milieu est la dimérisation.

### Partie III - Diagramme d'Ellingham du fer et application

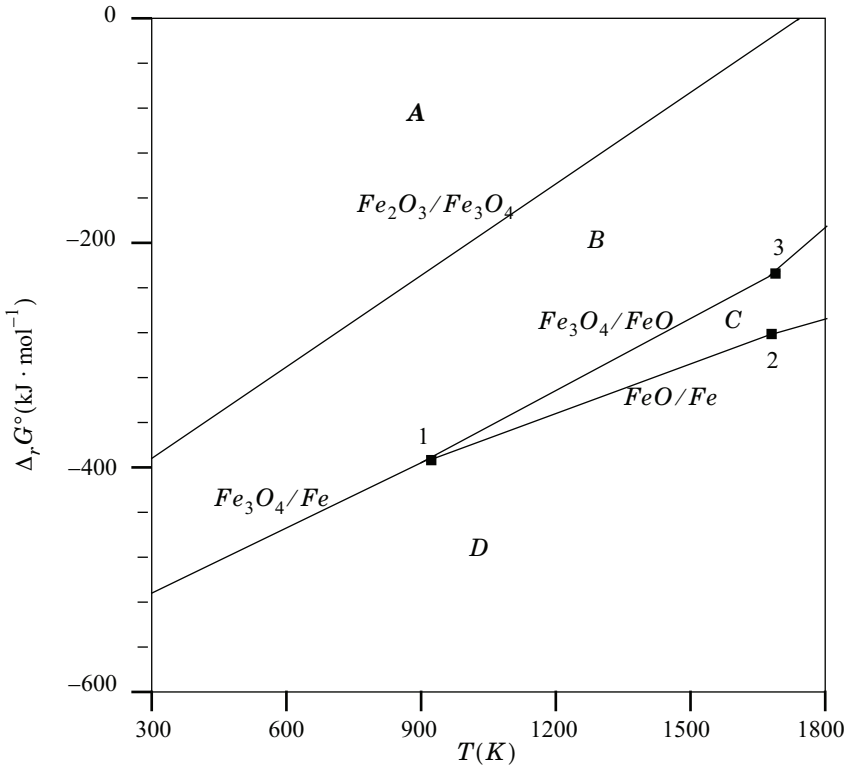


Figure 1 - Diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes

Le fer peut former trois oxydes : la wüstite  $FeO$ , la magnétite  $Fe_3O_4$  et l'hématite  $Fe_2O_3$ , qui est le constituant à base de fer de la majorité des minerais utilisés dans l'industrie. La réduction de cet oxyde peut alors être réalisée soit par réaction avec du monoxyde de carbone gazeux dans un haut-fourneau (le produit obtenu étant alors de la fonte, alliage de fer et de carbone), soit par réaction avec du dihydrogène gazeux dans le cas où il est nécessaire de produire de petites quantités de fer de haute pureté.

La détermination des conditions opératoires de ces réactions est déduite pour la partie thermodynamique de l'étude du diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes, représenté figure 1.

Sur celui-ci sont reportées les évolutions des enthalpies libres standard des réactions d'oxydation correspondant aux divers couples faisant intervenir le fer et/ou ses oxydes  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  et  $Fe_2O_3$ , dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, sur un intervalle de température compris entre 300 K et 1800 K et pour un nombre stœchiométrique algébrique égal à  $-1$  pour le dioxygène gazeux.

### III.A - Généralités

III.A.1) Écrire les équations-bilan correspondant aux quatre couples intervenant dans ce diagramme.

III.A.2) Rappeler la teneur de l'approximation d'Ellingham.

III.A.3) Justifier pourquoi les enthalpies standard de formation à 298 K du fer solide et du dioxygène gazeux sont nulles.

III.A.4) À quoi correspondent les points 2 et 3 ?

III.A.5) Commenter, sans calcul numérique détaillé, l'évolution des pentes observées en ces points pour les courbes correspondant aux couples  $FeO/Fe$  et  $Fe_3O_4/FeO$ .

### III.B - Domaines de stabilités des divers oxydes

En-dessous de 1500 K, toutes les espèces intervenant dans le diagramme sont solides.

*Nous nous placerons dans la suite toujours en-dessous de cette température.*

III.B.1) Calculer les enthalpies libres standard de réaction  $\Delta_r G^\circ(T)$  en fonction de la température pour les couples  $FeO/Fe$  et  $Fe_3O_4/FeO$ .

III.B.2) En déduire les coordonnées du point 1.

III.B.3) Quel phénomène est mis en évidence par cette intersection ? Justifier alors la prise en compte du couple  $Fe_3O_4/Fe$  pour une température inférieure à celle du point 1.

III.B.4) En déduire l'attribution correcte des domaines de stabilité **A**, **B**, **C** et **D** aux espèces  $Fe$ ,  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  et  $Fe_2O_3$ .

III.B.5) Sous quelle forme doit se trouver le fer solide dans l'air ambiant, où la pression partielle en dioxygène est égale à 0,20 bar, à 300 K ? On justifiera la réponse à l'aide des résultats de la question précédente.

---

••• FIN •••

---