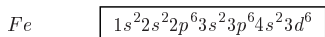


CONCOURS COMMUN 2011
 Épreuve de chimie
 Option : MP

1^{ère} Partie
 Structures électroniques et cristallines

1.1. Structure électronique

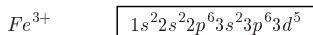
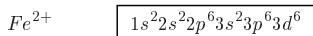
1.1.1. Configuration électronique :



1.1.2. Règles de remplissage utilisées :

- Règle de PAULI
 Dans un atome, deux électrons ne peuvent se trouver que dans un état quatique de spin opposés.
- Règle de HUND
 Les électrons se répartissent sur le maximum d'orbitales atomiques, avant de saturer totalement chaque orbitale de même niveaux énergétiques.
- Règle de KLECHKOVSKI
 Le remplissage des orbitales atomiques se fait dans l'ordre de $(n+l)$ croissant. Pour les mêmes valeur de $(n+l)$, les orbitales atomiques sont classées suivant les n croissant.

1.1.3. Configuration électronique :



1.2. Structures cristallines

1.2.1. Soit l'équilibre : $Fe(\alpha) \rightleftharpoons Fe(\gamma)$ d'affinité chimique $\mathcal{A} = \mathcal{A}^o + RT \ln \frac{a_{Fe\gamma}}{a_{Fe\alpha}} = \mathcal{A}^o$
 Soit :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r H^o + T \Delta_r S^o$$

A la température $T_{eq} = 906^\circ C$: $\Delta_r H^o + T_{eq} \Delta_r S^o$, d'où :

$$\mathcal{A} = (T - T_{eq}) \Delta_r S^o = (T - T_{eq}) (S_{m,Fe\gamma} - S_{m,Fe\alpha})$$

Le fer γ étant stable pour $T > T_{eq} \Rightarrow \mathcal{A} > 0$, donc :

$$S_{m,Fe\gamma} > S_{m,Fe\alpha}$$

1.2.2. Mailles des réseaux cristallin $Fe\alpha$ et $Fe\gamma$:

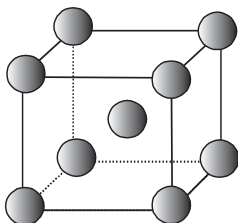


FIG. 1 - $Fe\alpha$
Structure cubique centrée

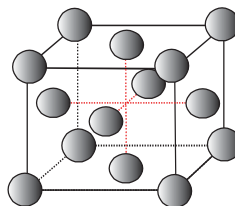


FIG. 2 - $Fe\gamma$
Structure cubique à faces centrées

- Multiplicité : $n_{Fe(\alpha)} = 2Fe$ par maille.
- Coordination : $Coord(Fe(\alpha)) = 8$

- Multiplicité : $n_{Fe(\gamma)} = 4Fe$ par maille.
- Coordination : $Coord(Fe(\gamma)) = 12$

1.2.3. Rayon atomique :

- Dans le fer α , on a tangence sur la petite diagonale :

$$r_\alpha = a_\alpha \frac{\sqrt{3}}{4}$$

Application numérique :

$$r_\alpha = 126.10^{-12} m$$

- Dans le fer γ , on a tangence sur la grande diagonale :

$$r_\gamma = a_\gamma \frac{\sqrt{2}}{4}$$

Application numérique :

$$r_\gamma = 129.10^{-12} m$$

• **Commentaire :**

Le rayon atomique dépend de la structure du réseaux cristallin. A un centième près $r_\gamma \approx r_\alpha$.

1.2.4. Compacité ou taux de remplissage à $906^\circ C$:

$$C = n \frac{V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4}{3} n \pi \left(\frac{r}{a} \right)^3$$

- Pour le fer α :

$$C_\alpha = \pi \frac{\sqrt{3}}{8}$$

Application numérique :

$$C_\alpha = 68\% / o$$

- Pour le fer γ :

$$C_\gamma = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}$$

Application numérique :

$$C_\gamma = 74\% / o$$

- Le fer γ est plus compact que le fer α

1.2.5. Masses volumiques des deux structures du Fer :

$$\rho = \frac{nM}{N_A V_{\text{maille}}}$$

- Pour le fer α :

$$\rho_\alpha = \frac{2M_{Fe}}{N_A a_\alpha^3}$$

Application numérique :

$$\rho_\alpha = 7530 \text{ kg.m}^{-3}$$

- Pour le fer γ :

$$\rho_\gamma = \frac{4M_{Fe}}{N_A a_\gamma^3}$$

Application numérique :

$$\rho_\gamma = 7631 \text{ kg.m}^{-3}$$

- **Commentaires :**

Le fer α est légèrement moins dense que le fer γ !!!

2^{ème} Partie

Les complexes du fer en solution aqueuse

2.1. Complexes successifs du fer(II)

2.1.1.

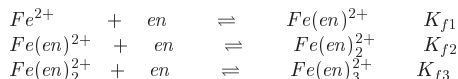
$$K_{dn} = \frac{1}{K_{fn}}$$

2.1.2.

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi}$$

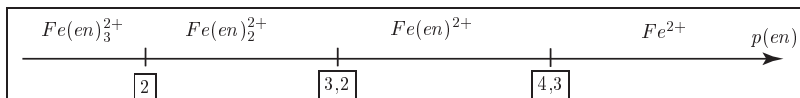
2.1.3.

2.1.3.1. Complexation successive du fer (II) avec (en)



- $K_{f1} = \beta_1 \Rightarrow \log K_{f1} = \log \beta_1 = \boxed{4,3}$
- $K_{f2} \times K_{f1} = \beta_2 \Rightarrow \log K_{f2} = \log \beta_2 - \log K_{f1} = \boxed{3,2}$
- $K_{f3} \times K_{f2} \times K_{f1} = \beta_3 \Rightarrow \log K_{f3} = \log \beta_3 - \log K_{f2} - \log K_{f1} = \boxed{2}$

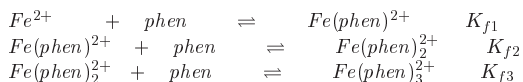
2.1.3.2. Diagramme de prédominance :



2.1.3.3. Complexation successive des ions Fe^{2+} par (en)

2.1.4.

2.1.4.1. Complexation successive du fer (II) avec (phen)

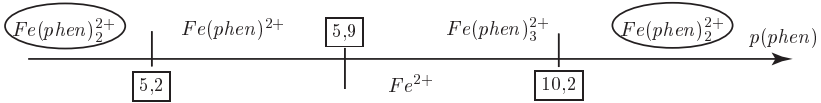


- $K_{f1} = \beta_1 \Rightarrow \log K_{f1} = \log \beta_1 = \boxed{5,9}$
- $K_{f2} \times K_{f1} = \beta_2 \Rightarrow \log K_{f2} = \log \beta_2 - \log K_{f1} = \boxed{5,2}$
- $K_{f3} \times K_{f2} \times K_{f1} = \beta_3 \Rightarrow \log K_{f3} = \log \beta_3 - \log K_{f2} - \log K_{f1} = \boxed{10,2}$

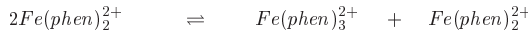
2.1.4.2. $\log K_{f3} > \log K_{f2}$ (instabilité - en premier lieu - de l'un des ions complexes), le diagramme ne sera pas, donc, similaire à celui représenté en $p(en)$.

2.1.4.3.

- Le **premier** diagramme de prédominance **préliminaire** :



- Le complexe $Fe(phen)_2^{2+}$ est **instable** (se dismute en ions $Fe(phen)^{2+}$ et $Fe(phen)_3^{2+}$).
- La réaction de **dismutation** de l'ion complexe $Fe(phen)_2^{2+}$:

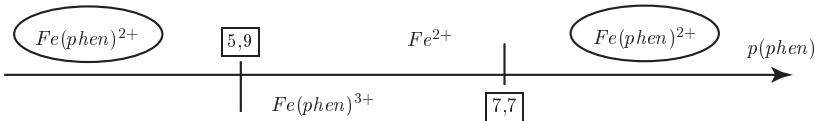


- La nouvelle frontière est, donc, déterminée par le couple $Fe(phen)^{2+} / Fe(phen)_3^{2+}$:



- Soit : $p(phen)_{\text{frontière}} = \frac{1}{2} \log K_{1eq} = \boxed{7,7}$

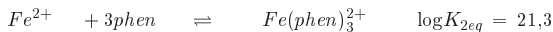
- Le **deuxième** diagramme de prédominance **préliminaire** :



- Le complexe $Fe(phen)_2^{2+}$ est **instable** (se dismute en ions Fe^{2+} et $Fe(phen)_3^{2+}$).
- La réaction de **dismutation** de l'ion complexe $Fe(phen)_2^{2+}$:

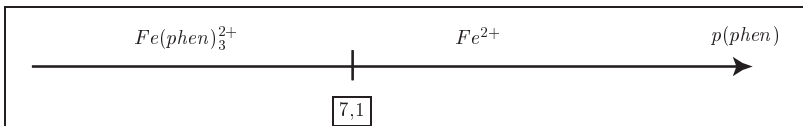


- La nouvelle frontière est, donc, déterminée par le couple $Fe^{2+} / Fe(phen)_3^{2+}$:



- Soit : $p(phen)_{\text{frontière}} = \frac{1}{2} \log K_{2eq} = \boxed{7,1}$

- Le diagramme de prédominance réel est :



2.1.4.4. On aura formation de l'unique ion complexes $Fe(phen)_3^{2+}$.

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

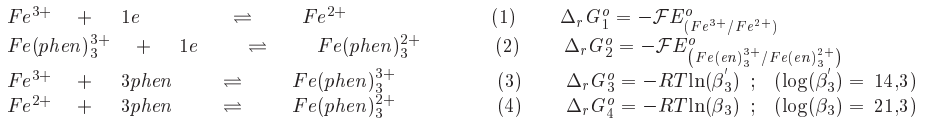
2.2.1. La demi-équation redox associée au couple $Fe(phen)_3^{3+}/Fe(phen)_3^{2+}$



2.2.2. Potentiel de NERNST du couple $Fe(phen)_3^{3+}/Fe(phen)_3^{2+}$:

$$E_{(Fe(en)_3^{3+}/Fe(en)_3^{2+})} = E_{(Fe(en)_3^{3+}/Fe(en)_3^{2+})}^o + 0,06 \log \frac{[Fe(en)_3^{3+}]}{[Fe(en)_3^{2+}]}$$

2.2.3. Potentiel standard du couple $Fe(phen)_3^{3+}/Fe(phen)_3^{2+}$



$$(2) + (3) \equiv (4) + (1)$$

$$\text{Soit : } \Delta_r G_2^o + \Delta_r G_3^o = \Delta_r G_4^o + \Delta_r G_1^o$$

$$\text{Ou : } E_{(Fe(en)_3^{3+}/Fe(en)_3^{2+})}^o = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^o + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{\beta_3}{\beta_3} \right)$$

Application numérique : $E_{(Fe(en)_3^{3+}/Fe(en)_3^{2+})}^o = 1,19 \text{ V}$

2.2.4. La complexation déminue le pouvoir réducteur des ions Fe^{2+} .

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

2.3.1. *pH* de la solution (S) :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_A(phenH^+/phen) - \log C_o) \quad ; \quad pH = \boxed{3,4}$$

2.3.2. Dosage pH-métrie :

2.3.2.1. Montage expérimental du dosage pH-métrie :

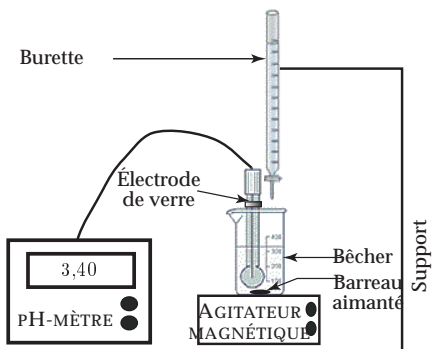


FIG. 3 – Montage expérimental d'un titrage pH-métrique

2.3.2.2. Allure de la courbe du dosage :

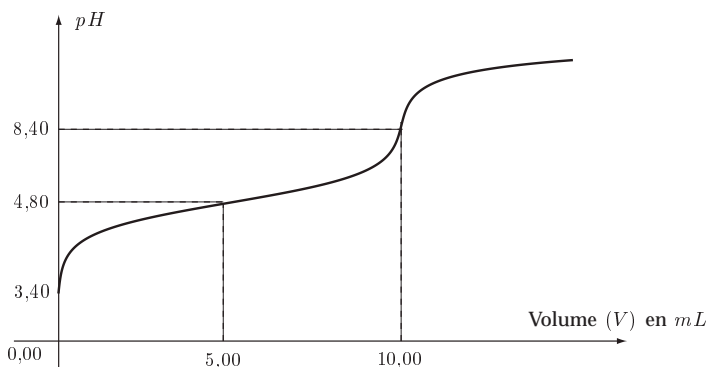


FIG. 4 – Courbe de titrage acido-basique
(Dosage de l'acide faible par la base forte)

Méthode de calcul du pH de la solution en $V = 10\text{ mL}$: Volume au point d'équivalence ($C_oV_o = CV$)

- Réaction du dosage :



- Constante d'équilibre : $K_{eq} = \frac{[phen]}{[phen.H^+][OH^-]} = 10^{9,2} \Rightarrow$ réaction quantitative.

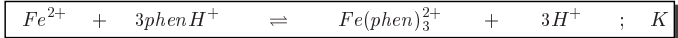
- Tableau d'avancement :

	OH^-	$phen.H^+$	$phen$	H_2O
A $t = 0$	CV	C_oV_o	–	
A $t > 0$	$CV - \xi$	$C_oV_o - \xi$	ξ	
A t_{eq}	\neq	\neq	CV	

- Conclusion : l'acide $phenH^+$ est complètement transformé en sa base conjuguée $phen$ (il ne reste que se forme de trace à la quantité $[phenH^+] = [OH^-]$). Le pH est, donc, celui d'une solution aqueuse de base faible $phen$, de concentration $[phen] = \frac{C_o V_o}{V + V_o}$.
- La constante d'équilibre s'écrit, donc, sous la forme : $K_{eq} = \frac{[phen]}{[OH^-]^2}$ avec $[phen] = \frac{C_o V_o}{V + V_o}$
- Finalement : $pH = 7 + \frac{1}{2} \left(pK_A + \log \frac{C_o V_o}{V + V_o} \right)$; $pH = 8,38$

2.3.3.

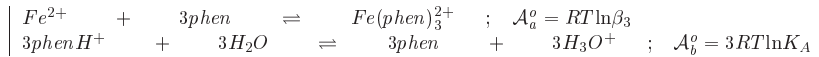
2.3.3.1. Équation-bilan de la réaction de complexation :



Ou bien :



Constante d'équilibre K : L'affinité chimique standard de l'équilibre $A^o = RT \ln K$.



$$A^o = A_a^o + A_b^o \Rightarrow K = \beta_3 K_A^3$$

Application numérique : $K = 7,94 \cdot 10^6$

2.3.3.2.

$$[Fe^{2+}]_o = \frac{10^{-2}}{100 \cdot 10^{-3}} = 10^{-1} \text{ molL}^{-1} \quad \text{et} \quad [phenH^+]_o = \frac{10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}} = 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

Tableau d'avancement :

	Fe^{2+}	$3phenH^+$	$Fe(phen)_3^{2+}$	$3H^+$
A $t = 0$	10^{-1}	10^{-2}		
A $t > 0$	$10^{-1} - \epsilon$	$10^{-2} - 3\epsilon$	ϵ	ϵ
A t_{eq}	$9,67 \cdot 10^{-2}$	C	$\frac{1}{3} 10^{-1}$	10^{-1}

Soient :

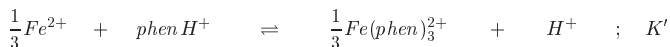
$$[H^+] = 10^{-2} \text{ molL}^{-1} \Rightarrow pH = 2$$

○ La concentration résiduelle de $phenH^+$ $[phenH^+] = C$ est telle que :

$$K = \frac{[Fe(phen)_3^{2+}][H^+]^3}{[Fe^{2+}][phenH^+]^3} \Rightarrow [phenH^+] = \sqrt[3]{\frac{[Fe(phen)_3^{2+}][H^+]^3}{[Fe^{2+}]K}}$$

soit : $C = 1,63 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$

2.3.4. Couple $phenH^+/phen$ en présence des ions Fe^{2+} :
l'équation bilan de l'équilibre s'écrit :



La constante de cet équilibre est déterminée en utilisant le résultat de la question 2.3.3.1. :

$$K' = K_A^{\text{apparent}} = \sqrt[3]{K} = K_A \sqrt[3]{\beta_3} \Rightarrow pK_A^{\text{apparent}} = -2,3$$

Commentaire :

En présence des ions Fe^{2+} , $phenH^+$ se comporte comme un acide fort (effet nivellement de l'acide en solution aqueuse en présence d'ions Fe^{2+}).

Le pH de la solution :

Tableau d'avancement :

	$1/3Fe^{2+}$	$phenH^+$	$1/3Fe(phen)_3^{2+}$	$3H^+$
A $t = 0$	10^{-1}	10^{-2}		
A $t > 0$	$10^{-1} - \epsilon$	$10^{-2} - \frac{1}{3}\epsilon$	$\frac{1}{3}\epsilon$	ϵ
A t_{eq}	$10^{-1} - \frac{1}{3}10^{-2}$	\neq	$\frac{1}{3}10^{-2}$	10^{-2}

$$[H^+] = 10^{-2} \Rightarrow pH = 2$$

3^{ème} Partie

Corrosion du fer dans l'air

3.1. Approximation d'Ellingham:

L'approximation d'ELLINGHAM consiste à considérer que l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction indépendantes de la température dans un intervalle sans changement d'état.

3.2. Réactions d'oxydation:



3.3. Nombre d'oxydation:

Oxyde de fer	FeO (Wuztite)	Fe_3O_4 (Magnétite)	Fe_2O_3 (Hématite)
Nombre d'oxydation du fer	$+II$	$(+8/3) \equiv Fe_2^{III}Fe^{II}O_4$	$+III$

3.4.

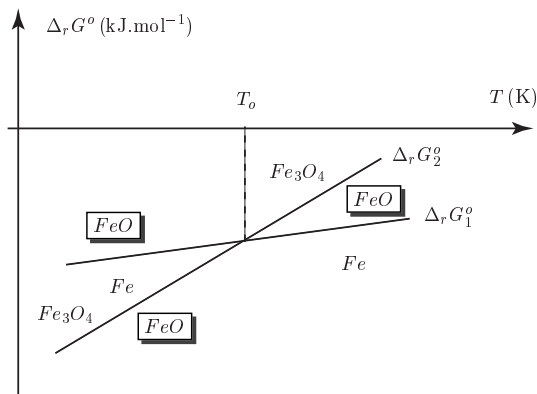


FIG. 5 – Diagramme d'ELLINGHAM pour les couples (1) et (2)

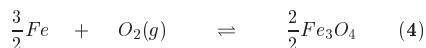
- Dans le domaine de température tel que $T < T_o$, FeO occupe deux domaines de prédominance *disjoints* (à la fois *oxydant fort* et *réducteur fort*), donc, *instable* (très réactif), ce qui entraîne sa *dismutation* en Fe et Fe_3O_4 .
- Détermination de T_o :

$$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r G_2^\circ \quad \Rightarrow \quad \boxed{T_o = 843 \text{ K}}$$

- Réaction de dismutation de FeO :



- Dans le domaine où FeO se dismute, la frontière (droite d'ELLINGHAM) est déterminée par le couple Fe_3O_4/Fe (4) selon l'équilibre :



- L'enthalpie libre standard de l'équilibre (4) (à savoir que $4 \times (4) \equiv 3 \times (1) + (2)$) :

$$\Delta_r G_4^\circ = \frac{3}{4}\Delta_r G_1^\circ + \frac{1}{4}\Delta_r G_2^\circ$$

Soit :

$$\boxed{\Delta_r G_4^\circ = -545,1 + 156,3 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}}$$

3.5. Le diagramme d'ELLINGHAM simplifié du fer et ses oxydes est représenté ci-après.

3.5.1. Domaines de prédominance des espèces de l'élément fer :

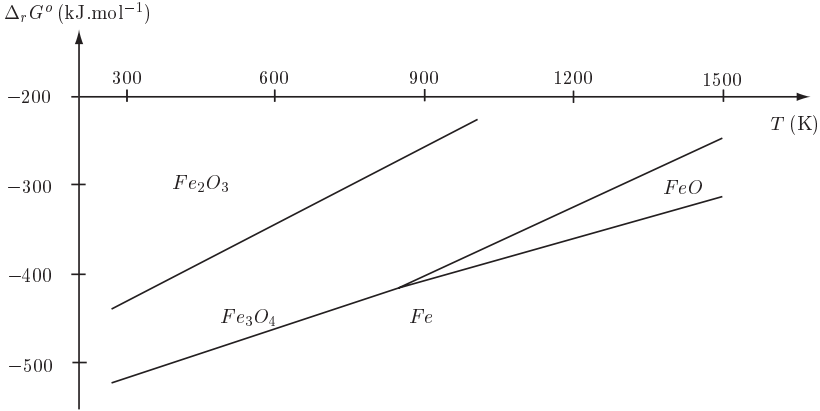


FIG. 6 - Diagramme d'ELLINGHAM du fer et de ses oxydes

3.5.2. L'abscisse du point d'intersection des trois domaines A, B et C du diagramme est :

$$T_e = T_o = 843 \text{ K}$$

3.5.3. A T_e coexiste les trois espèces Fe_3O_4 , Fe et FeO . L'équation de l'équilibre chimique résultant est :



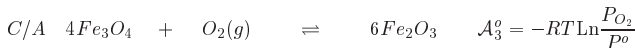
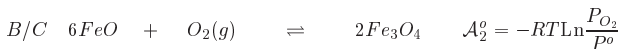
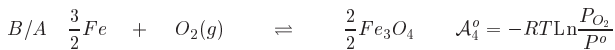
3.5.4. **Variance:**

Selon GIBBS (Règle des phases), la variance d'un système est définie par :

$$v = N - R - r + 2 - \varphi \quad \text{avec :} \quad \begin{cases} N : \text{Nombre de constituants physico-chimiques} \\ R : \text{Nombre de réactions chimiques linéairement indépendantes} \\ r : \text{Nombre de relations supplémentaires entre paramètres intensifs} \\ 2 : \text{Pour les variables } T \text{ et } P \\ \varphi : \text{Nombre de phases} \end{cases}$$

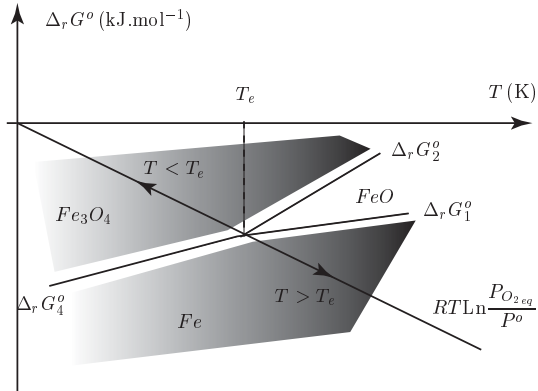
Pour l'équilibre étudié :

- la pression n'est pas un facteur d'équilibre ($\sum \nu_{i,gaz} = 0$) $\Rightarrow v = N - R - r + 1 - \varphi$
- pas de relation supplémentaire entre paramètres intensifs ($r = 0$) $\Rightarrow v = N - R + 1 - \varphi$
- $N = 3$; $\varphi = 3$ et $R = 1$ $\Rightarrow v = 3 - 1 + 1 - 3 = \boxed{0}$
- Interprétation :** Le système est *invariant*. L'équilibre est complètement déterminé à $T = T_e$ (Il n'est, donc, pas nécessaire de fixer de paramètres intensifs).
- Influence de variation de la température à partir de T_e :
Les frontières qui définissent l'équilibre sont :



$$A \left[T = T_e \right] \quad \mathcal{A}_4^o = \mathcal{A}_2^o = \mathcal{A}_3^o = -RT \ln \frac{P_{O_2 eq}}{P^o}$$

Représentons sur dans un même plan d'ELLINGHAM les fonctions (droites) $\Delta_r G_4^o$, $\Delta_r G_2^o$, $\Delta_r G_3^o$ et $RT \ln \frac{P_{O_2 eq}}{P^o}$. Voir représentation ci-après.

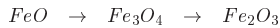


D'après le diagramme ci-dessus, on constate que toute variation de la température, partant de $T_e = T_o$, perturbe l'équilibre :

- Si on augmente T ($T_e + T_d$) à pression constante, on favorise, donc, la prédominance de Fe (domaine $T > T_e$).
- Si on diminue T ($T_e - T_d$) à pression constante, on favorise, donc, la prédominance de Fe_3O_4 (domaine $T < T_e$).

3.5.5. L'oxyde FeO est instable de point de vue thermodynamique pour $T < T_e$, cependant, d'après la question précédente 3.5.4., on pourra envisager l'existence de l'oxyde $FeO...!!!!$.

3.6. On aura la succession suivante :



3.7.

3.7.1.

- La couche d'oxyde Fe_2O_3

$$n = \frac{1}{3 \ln 2} \ln \frac{47}{17} \simeq 0,5$$

- La couche d'oxyde Fe_3O_4

$$n = \frac{1}{3 \ln 2} \ln \frac{195}{75} \simeq 0,5$$

$n = \frac{1}{2}$

- La couche d'oxyde FeO

$$n = \frac{1}{3 \ln 2} \ln \frac{4909}{1659} \simeq 0,5$$

3.7.2. Constantes de vitesse d'oxydation:

- La couche d'oxyde Fe_2O_3

$$k_{Fe_2O_3} = \frac{1}{4} \frac{10^{-6}}{1800^n} \left(1,7 + \frac{2,2}{2^n} + \frac{3,3}{4^n} + \frac{4,7}{8^n} \right) \simeq \boxed{3,9 \cdot 10^{-8} \text{ ms}^{-1/2}}$$

- La couche d'oxyde Fe_3O_4

$$k_{Fe_3O_4} = \frac{1}{4} \frac{10^{-6}}{1800^n} \left(7,5 + \frac{10}{2^n} + \frac{14}{4^n} + \frac{19,5}{8^n} \right) \simeq \boxed{1,7 \cdot 10^{-7} \text{ ms}^{-1/2}}$$

- La couche d'oxyde FeO

$$k_{FeO} = \frac{1}{4} \frac{10^{-6}}{1800^n} \left(165,9 + \frac{242,8}{2^n} + \frac{342,7}{4^n} + \frac{490,9}{8^n} \right) \simeq \boxed{2,7 \cdot 10^{-6} \text{ ms}^{-1/2}}$$

3.7.3. Vitesse de croissance d'une couche d'oxyde:

$$e(i) = k_i \cdot \sqrt{t} \quad \Rightarrow \quad \frac{de(i)}{dt} = \frac{k_i}{2\sqrt{t}} \quad \text{et} \quad \sqrt{t} = \frac{e}{k_i}$$

soit : $\boxed{\frac{de(i)}{dt} = \frac{k_i^2}{2e(i)}}$ d'où le résultat.