

## **Devoir Maison n°2**

**Durée : 2 heures**

### **Instructions générales**

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction. La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte. *4 points seront attribués sur la rédaction.*

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Plusieurs parties du problème sont indépendantes. Elles peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Le candidat prendra soin de bien numéroter les questions.

### **Chimie :**

#### **Problème 1 (2 h) : Extrait CCP 2013**

**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.*

---

<b>Les calculatrices sont autorisées</b>
--

**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<sup>e</sup> élément le plus abondant de l'Univers, il constitue 5 % de la masse de la croûte terrestre (4<sup>e</sup> 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<sup>e</sup> 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

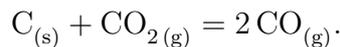
## Données :

- Masse molaire atomique du fer :  $M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Dans tout le sujet, les gaz seront assimilés à des gaz parfaits.
- Constantes :
  - constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
  - on prendra  $\frac{RT \ln 10}{F} = 0,060 \text{ V}$  à 298 K ;
  - produit ionique de l'eau à 298 K :  $K_e = 10^{-14}$  ;
  - $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$  ;
  - $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .
- Masse volumique de l'eau :  $\rho_{\text{eau}} = 1\,000 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Potentiels standard à 298 K :  $E^{\circ}(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ;  $E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}/\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ .
- Données thermodynamiques à 298 K :

	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{s})}$	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$
$\Delta_f H^{\circ}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	0	- 1 120,9	- 825,5
$S_m^{\circ}$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	205,0	139,8	78,5
$C_{p,m}^{\circ}$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	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 :



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  $\text{FeO}$ , l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . 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.

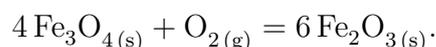
1. Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément fer au sein du fer métallique, de la wüstite, de l'hématite et de la magnétite.
2. Écrire les équations des réactions associées aux couples  $\text{FeO}_{(s)}/\text{Fe}_{(s)}$  (réaction 1) et  $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}/\text{FeO}_{(s)}$  (réaction 2) 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  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :

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

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  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}/\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$  (réaction 3) s'écrit :



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  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :



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



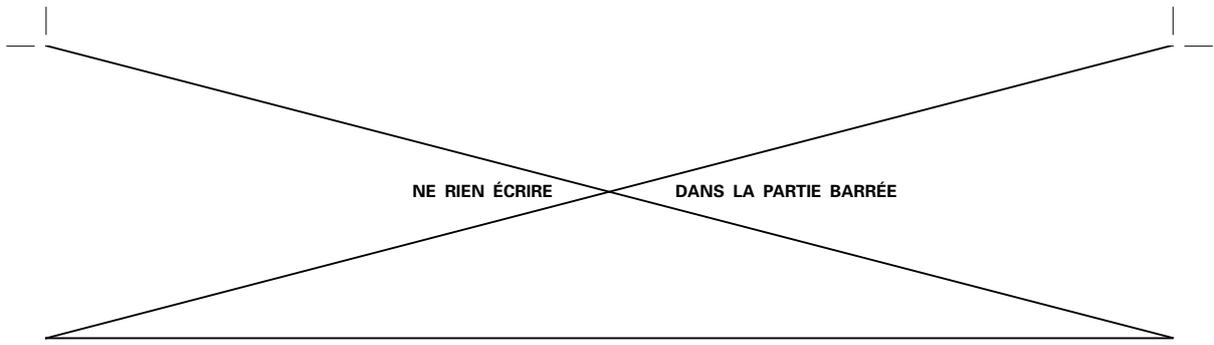
Les segments de droite (5) et (6) tracés sur le document réponse DR fourni en annexe correspondent à ces deux fonctions.

9. Pour une température  $T > 980 \text{ K}$ , 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  $T < 980 \text{ K}$  ? Justifier.

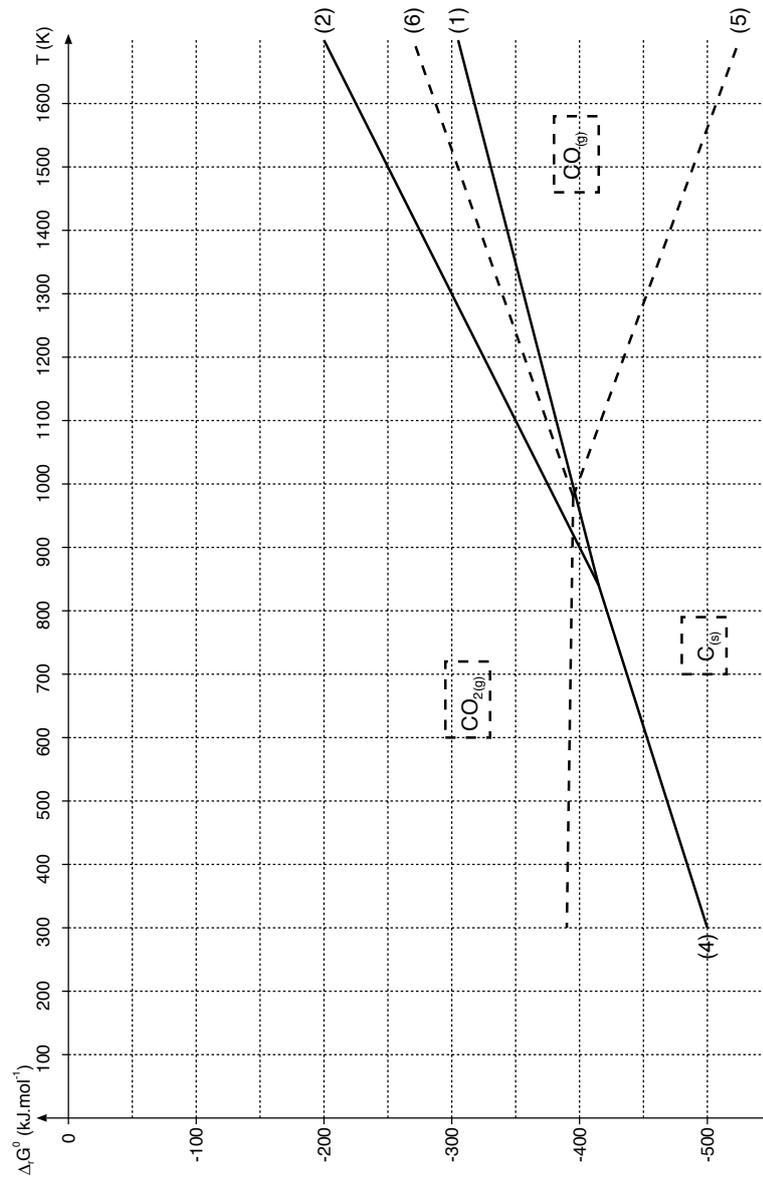
### A.3. Obtention du fer par réduction de ses oxydes

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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dans la partie intermédiaire se produit la réduction de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et enfin la partie basse est le siège de la réduction de la wüstite  $\text{FeO}$ .

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  $K_7^\circ$  aux pressions partielles à l'équilibre  $P_{\text{CO,eq}}$  et  $P_{\text{CO}_2,\text{eq}}$  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.



Document réponse DR (à rendre avec la copie)



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