



## Concours GIC session 2017

### Composition : Chimie 1

Durée : 3 Heures

*NB : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.*

- Les calculatrices sont autorisées ;
- Les trois parties sont indépendantes ;
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

## I. STRUCTURE DE LA MATIÈRE

### I.1. Configurations électroniques

**I.1.1.** Énoncer les différentes règles qui permettent de prévoir la configuration électronique des atomes à l'état fondamental : principe d'exclusion de Pauli, règles de Hund et de Klechkosky.

**I.1.2.** Quelle est la configuration électronique du fer Fe, des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans leurs états fondamentaux. Expliquer l'évolution des rayons ioniques des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

**I.1.3.** Qu'appelle-t-on élément de transition ? Citer deux caractéristiques (ou propriétés) communes à ces éléments.

### I.2. Variétés allotropiques du fer

Le fer existe sous plusieurs variétés allotropiques dont le fer  $\alpha$ , phase stable du fer au-dessous de  $906^\circ\text{C}$ , et le fer  $\gamma$ , phase stable du fer entre  $906^\circ\text{C}$  et  $1401^\circ\text{C}$ .

**I.2.1.** Le fer  $\alpha$  cristallise dans une structure cubique centrée de densité 7,92. En déduire le rayon métallique du fer dans cette structure notée  $r_{\text{Fe}}$ . On supposera ce rayon constant dans la suite. Préciser la compacité de cette structure.

**I.2.2.** Le fer  $\gamma$  cristallise dans une structure cubique à faces centrées de paramètre  $a_\gamma$ .

**I.2.2.1.** Quelles sont la coordinence et la compacité de cette structure ?

**I.2.2.2.** Calculer la densité du fer  $\gamma$ .

**I.2.2.3.** Ces deux variétés allotropiques du fer sont en équilibre à une température de  $906^\circ\text{C}$  sous une pression de 1 bar. Que se passe-t-il si on modifie la pression à température constante ? Quelle est la variété stable à haute pression ? Justifier.

## II. CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE RÉDUCTION DES IONS $\text{Fe}^{3+}$ PAR LES IONS $\text{Sn}^{2+}$

Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont réduits par les ions  $\text{Sn}^{2+}$ . Le but de cette partie est d'étudier la cinétique de cette réaction d'oxydation.

**II.1.** Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction. Calculer la constante d'équilibre  $K^\circ$ . Conclure.

**II.2.** L'expérience montre que la vitesse de cette réaction est donnée à un instant  $t$  par une expression de la forme :  $V = k [Fe^{3+}]^\alpha [Sn^{2+}]^\beta$  où  $[Fe^{3+}]$  et  $[Sn^{2+}]$  désignent les concentrations des réactifs à l'instant  $t$  considéré. Donner le nom des constantes  $k$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\alpha + \beta$ .

**II.3.** Pour une solution aqueuse contenant initialement des ions  $Fe^{3+}$  à la concentration de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  et des ions  $Sn^{2+}$  à la concentration de  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est de 2,08 s. Ce temps de demi-réaction reste le même si la concentration initiale de  $Sn^{2+}$  est divisé par 2. En cinétique chimique comment appelle-t-on de telles conditions initiales ? Déterminer numériquement  $k$  et  $\beta$ .

**II.4.** Dans une seconde série d'expérience, on réalise une série de mélanges stœchiométriques de  $Fe^{3+}$  et  $Sn^{2+}$ , de différentes concentrations. On constate alors que le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  pour chaque mélange étudié, est indépendant de la concentration initiale  $C_0$  des ions  $Sn^{2+}$ .

Donner  $t_{1/2}$  en fonction de  $C_0$ ,  $k$  et  $\alpha$ . Déterminer  $\alpha$  sachant que  $t_{1/2}$  est divisé par 4 lorsque la concentration initiale en ions  $Sn^{2+}$  est multipliée par 2.

**II.5.** Donner la valeur de  $\alpha + \beta$ . Pensez-vous à priori que cette réaction puisse être un acte élémentaire ?

**On donne :**

- Rayons ioniques (ppm) :  $Fe^{2+}$  : 76 ;  $Fe^{3+}$  : 64 ;  $O^{2-}$  : 140.
- Numéro atomique : Fe : 26 ; O : 8 ; H : 1.
- Nombre d'Avogadro :  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$
- Potentiels standards  $E^\circ$  (en V) :  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  : 0,77 ;  $Sn^{4+}/Sn^{2+}$  : 0,14.
- On posera  $\frac{RT}{F} \ln X = 0,06 \ln X$
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .
- Masse volumique de l'eau :  $1000 \text{ kg m}^{-3}$ .

### III. CORROSION DU FER

#### III.1. Etude thermodynamique : diagramme potentiel-pH à 25°C

Le diagramme potentiel-pH a été tracé en considérant les espèces suivantes (figure) :

- solides :

le fer  $\alpha$  noté Fe, l'oxyde magnétique  $Fe_3O_4$ , la goethite (oxyde de fer III)  $\alpha$   $FeOOH$  ;

- dissoutes

les ions  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ;

Avec l'hypothèse de concentrations maximales en ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  de  $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $E^\circ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ .

Enthalpies libres molaires standard de formation  $\Delta_f G^\circ$  de quelques espèces à 25 °C :

Espèce	$H_2O(l)$	$H^+$	$HO^-$	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	$\alpha$ $FeOOH$
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	- 237	0	- 157,1	- 84,9	- 10,6	- 495,7

**III.1.1.** Indiquer de quelles espèces du fer les domaines de prédominance ou d'existence A à E du diagramme sont représentatifs.

**III.1.2.** Calculer la pente du segment de droite correspondant à la coexistence de l'oxyde magnétique et de la goethite.

**III.1.3.** Calculer la valeur du pH à partir de laquelle on peut observer de la goethite.

**III.1.4.** Calculer les coordonnées du point d'intersection des segments de droite délimitant les domaines B, C et D du diagramme.

**III.1.5.** En considérant la position des droites représentatives des couples  $O_2/H_2O$  et  $H_2O/H_2$ , pour des pressions gazeuses de 1 bar, que peut-on dire de l'oxydation du fer en  $Fe^{3+}$  et en  $FeOOH$  en l'absence de dioxygène.

**III.1.6.** Dans l'hypothèse où seule la goethite forme une couche protectrice du métal, pour quels domaines du diagramme peut-on prévoir l'immunité, la corrosion ou la passivité du fer ?

## **III.2. Etude cinétique de la corrosion**

### **III.2.1. Courbes intensité-potential du couple $Fe^{2+}/Fe$**

En solution agitée, l'équation de la courbe intensité-potential que l'on peut tracer à l'aide d'une électrode de fer plongeant dans une solution d'ions  $Fe^{2+}$  peut être mise sous la forme :

$$I = i_o \left( \exp\left[\frac{(2-\varepsilon)F\eta}{RT}\right] \right) - \exp\left(\frac{-\varepsilon F\eta}{RT}\right)$$

Où :  $i$  représente l'intensité du courant qui traverse l'électrode ;

$\eta$  est la surtension, différence entre le potentiel appliqué  $E$  et le potentiel d'équilibre  $E_e$  ;

$i_o$  est une constante et  $\varepsilon$  est une constante comprise entre 0 et 1 ;  $F = 96500 \text{ C}$

Montrer que si  $\eta$  a une valeur positive  $\eta_a$  suffisamment grande, la branche anodique de la courbe intensité-potential peut être représentée par l'équation approchée :

$$\eta_a = \alpha_a + \beta_a \log|i| \quad (\text{approximation de Tafel})$$

Exprimer  $\alpha_a$  et  $\beta_a$  en fonction de  $\varepsilon$  et  $i_o$ .

### **III.2.2. Corrosion du fer en solution acide désaérée**

L'électrode de fer considérée est plongée dans une solution telle que les potentiels d'équilibre des couples  $Fe^{2+}/Fe$  et  $H^+/H_2$  valent respectivement  $E_e = 0,50 \text{ V}$  et  $E'_e = 0,00 \text{ V}$ .

On suppose que les seules réactions qui se produisent à la surface du métal sont l'oxydation du fer en  $Fe^{2+}$  et la réduction des ions hydrogène en  $H_2$ .

**III.2.2.1.** Ecrire les demi-équations électroniques correspondantes.

Lorsque le fer est abandonné dans la solution, que peut-on dire des vitesses d'oxydation du fer et réduction des ions hydrogène et des intensités correspondantes ?

**III.2.2.2.** On suppose que les courbes intensité-potential des deux réactions électrochimiques considérées peuvent être représentées par les équations de Tafel :

- Oxydation du fer  $\eta_a = E - E_e = \alpha_a + \beta_a \log|i|$
- Réduction des ions hydrogène  $\eta'_c = E - E'_e = \alpha'_c + \beta'_c \log|i|$

Les intensités étant exprimées en ampère et les différences de potentiel en volt, on obtient :

$$\alpha_a = 0,40 \text{ V} \quad \beta_a = 0,04 \text{ V} \quad \eta'_c = -0,80 \text{ V} \quad \beta'_c = -0,15 \text{ V}.$$

Représenter graphiquement (si possible sur une feuille de papier millimétré) pour des valeurs de  $|i|$  comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-2}$  A, les droites donnant E en fonction de  $\log|i|$  (diagramme d'Evans) (échelle 1 cm pour 0,1 V et 2 cm par unité de  $\log|i|$ ). Les coordonnées du point d'intersection de ces droites correspondent à  $E_{\text{corr}}$  et  $i_{\text{corr}}$  respectivement le potentiel et le courant de corrosion.

- Déduire du graphique :
- le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  du fer dans le milieu considéré ;
  - l'intensité de corrosion  $i_{\text{corr}}$  de la pièce de fr dans ces conditions

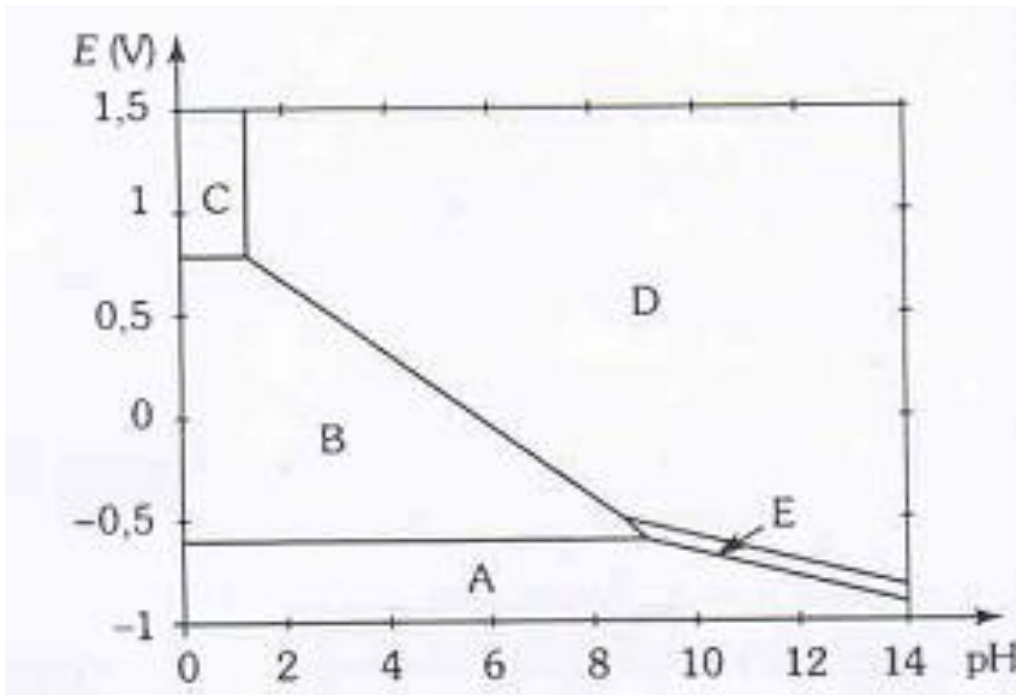


Figure : diagramme potentiel-pH du fer