

Corrigé partie à dominante chimie

A. Thermodynamique

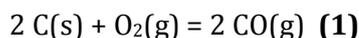
1) ${}_{26}\text{Fe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

$n_{\max} = 4 \Rightarrow$ il appartient à la **4^{ème} période**.

Dernière sous-couche remplie : $3d^6 \Rightarrow$ 6^{ème} élément du bloc d \Rightarrow **8^{ème} colonne**.

La configuration électronique de valence est **$3d^6 4s^2$** . Les nombres d'oxydation attendus pour le fer sont **+II** et **+III**. Les électrons 4s sont les plus faciles à arracher et le Fe (+III) possède une sous-couche d à demi-remplie. Les nombres d'oxydation supérieurs sont moins courants mais possible. Le Fe(VI) sous forme de ferrate (FeO_4^{2-}) en solution aqueuse donne une solution violette.

- 2) La combustion complète du carbone donne du $\text{CO}_{2(g)}$, mais comme indiqué dans le sujet, les conditions de fonctionnement du haut fourneau limitent l'oxydation à la formation de $\text{CO}_{(g)}$.



$$\Delta_r H^\circ_{(1)}(298K) = 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{(g)}) = -221 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ_{(1)}(298K) = 2 \times S^\circ(\text{CO}_{(g)}) - S^\circ(\text{O}_{2(g)}) - 2 \times S^\circ(\text{C}_{(s)}) = 178,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_{(1)}(298K) = \Delta_r H^\circ(298K) - T \times \Delta_r S^\circ(298K) = -274,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 : \text{La transformation est thermodynamiquement favorisée.}$$

On considère le système comme thermodynamiquement isolé. Aucun transfert thermique n'a le temps de se réaliser entre le système et le milieu extérieur. La transformation est qualifiée d'**adiabatique**. La chaleur dégagée sert à augmenter la température des produits formés dans le milieu réactionnel. La température varie et atteint une valeur maximale T_{\max} .

On va décomposer la transformation en deux étapes en passant par un chemin fictif :

- * une **combustion isobare et isotherme** : ΔH_1
- * puis un **échauffement isobare** des produits : ΔH_2

$$\text{Avec } \Delta H_{\text{système}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$\text{Soit : } \Delta_r H^\circ_{(1)}(298K) \times n_0 + 2 \times n_0 \times C_p^\circ(\text{CO}_{(g)}) \times (T_{\max} - T_i) = 0$$

$$\Leftrightarrow T_{\max} = \frac{\Delta_r H^\circ_{(1)}(298K)}{2 \times C_p^\circ(\text{CO}_{(g)})} + T_i = 4095 \text{ K}$$

- 3) En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r G^\circ_{(2)}(T) = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$

$$\Delta_r G^\circ_{(2)}(T) = (2 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - T \times (2 \times S^\circ(\text{CO}_{(g)}) - S^\circ(\text{C}_{(s)}) - S^\circ(\text{CO}_{2(g)})) = 172,5 - T \times 0,1756$$

$$\Delta_r G^\circ_{(2)}(T) = -RT \times \ln(K^\circ_{(2)}) = 0 \Leftrightarrow 172,5 - T_i \times 0,1756 = 0 \Leftrightarrow T_i = 982,3 \text{ K}$$

- 4) $P_{\text{tot}} = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$

$$K^\circ_{(2)}(1000 \text{ K}) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ_{(2)}(1000 \text{ K})}{RT}} = e^{\frac{3100}{8,31 \times 1000}} = 1,45$$

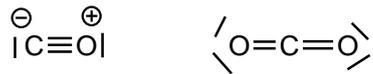
$$\text{Et } K^\circ_{(2)}(1000 \text{ K}) = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{P_{\text{CO}_2} \times P^\circ} = \frac{(P_{\text{CO}})^2}{(1 - P_{\text{CO}}) \times P^\circ} \Leftrightarrow (P_{\text{CO}})^2 + P_{\text{CO}} \times K^\circ_{(2)} \times P^\circ - K^\circ_{(2)} \times P^\circ = 0$$

On trouve : $P_{CO} = 0,68 \text{ bar}$ et $P_{CO_2} = 0,32 \text{ bar}$

5) Nombre d'oxydation de l'élément fer dans les oxydes :

- * FeO : **Fe(II)**
- * Fe₃O₄ : no(Fe) = 8/3 \Rightarrow **Fe^{III}₂Fe^{II}** : on parle d'oxyde mixte.
- * Fe₂O₃ : **Fe(III)**

6) Schéma de Lewis de CO et CO₂ :



CO₂ est une **molécule linéaire** (type AX₂)

7) $3 \text{ Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (3)

$$K_{(3)}^\circ(T) = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{(P_{tot} - P_{CO})}{P_{CO}} \Leftrightarrow \frac{P_{tot}}{P_{CO}} - 1 = K_{(3)}^\circ(T) \Leftrightarrow \frac{P_{CO}}{P_{tot}} = \frac{1}{K_{(3)}^\circ(T) + 1}$$

8) X = 8 paramètres intensifs : P, T, $x_{CO}^V, x_{CO_2}^V, x_C^S, x_{Fe_3O_4}^S, x_{FeO}^S, x_{Fe}^S$

Y = 9 relations entre eux : $x_C^S = 1; x_{Fe_3O_4}^S = 1; x_{FeO}^S = 1; x_{Fe}^S = 1; x_{CO}^V + x_{CO_2}^V = 1;$

$$K_{(2)}^\circ(T) = \frac{x_{CO_2}^V}{x_{CO}^V}; K_{(4)}^\circ(T) = \frac{x_{CO_2}^V}{x_{CO}^V}; K_{(5)}^\circ(T) = \frac{x_{CO_2}^V}{x_{CO}^V}; K_{(6)}^\circ(T) = \frac{x_{CO_2}^V}{x_{CO}^V};$$

La pression n'est pas un facteur d'équilibre pour les transformations (4), (5) et (6), il faudra donc la donner.

$V = X - Y = -1 < 0$ donc **un tel système n'existe pas**. La coexistence des 4 solides n'est pas possible thermodynamiquement

9) **Domaine A = Fe(S) ; domaine B = FeO(s) ; domaine C = Fe₃O₄ (s)**

Exemple : A 800 K, l'équilibre (6) est atteint pour $P_{CO(eq)}/P_{tot} = 0,39$. Si on augmente le

rapport P_{CO}/P_{tot} , à T constante alors $Q < K_{(6)}^\circ(T) = \frac{P_{tot}}{P_{CO(eq)}} - 1$

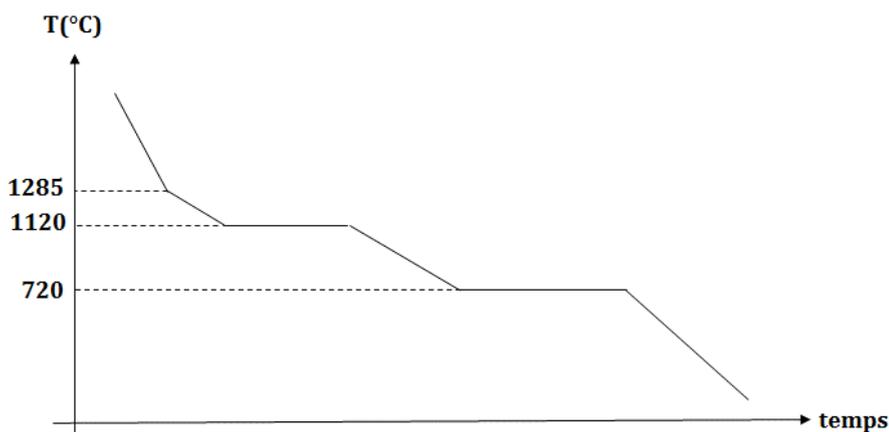
$$\text{Alors : } \Delta_r G_{(6)}(T) = RT \ln \left(\frac{Q}{K_{(6)}^\circ(T)} \right) < 0$$

D'après la condition d'évolution spontanée d'un système $\Delta_r G. d\xi < 0$, soit ici $d\xi > 0$. L'équilibre (6) est déplacé dans le sens de formation du Fe(S) jusqu'à disparition de la phase solide Fe₃O₄. Le domaine A correspond donc au domaine de stabilité du Fer solide.

10) Les conditions minimales de fonctionnement d'un haut fourneau correspondent à l'intersection des courbes (2) et (5) soit **T > 900 K** et **P_{CO}/P_{tot} = 0,5**.

11) **Domaine A** : Liquide. **Domaine B** : Insertion de carbone dans une structure de Fe(γ).
Domaine C : Insertion de carbone dans une structure de Fe(α)

12) Allure de la courbe d'analyse thermique T = f(t) pour un échantillon de teneur massique 3 % en carbone, entre T = 1600 °C et T = 500 °C :

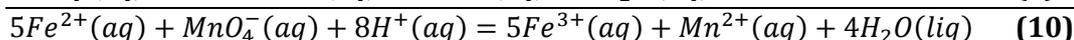
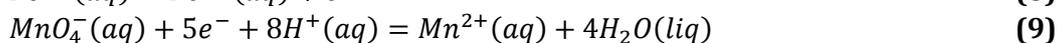


13) $N(C) = 4$ atomes de carbone par maille et $N(Fe) = 12$ atomes de fer par maille. Soit 4 motifs Fe_3C par maille.

$$\rho = \frac{4 \times M(Fe_3C)}{N_A \times a \times b \times c} = \frac{4 \times 179,4}{6,02 \times 10^{23} \times 508 \times 673 \times 451 \times 10^{-30}} = 7,73 \text{ g.cm}^{-3}$$

B. Dosage d'une solution d'ions Fe(II)

14) Equation bilan de la réaction de dosage :



$$(10) = 5 \times (8) + (9) \Leftrightarrow \Delta_r G_{(10)}^\circ = 5 \times \Delta_r G_{(8)}^\circ + \Delta_r G_{(9)}^\circ \Leftrightarrow -RT \ln(K_{(10)}^\circ) = 5FE_1^\circ - 5FE_2^\circ$$

$$\Leftrightarrow \ln(K_{(10)}^\circ) = \frac{5F(E_2^\circ - E_1^\circ)}{RT} \Leftrightarrow \log(K_{(10)}^\circ) = \frac{5F(E_2^\circ - E_1^\circ)}{RT \times \ln(10)} \approx \frac{5 \times (E_2^\circ - E_1^\circ)}{0,06} \text{ à } 298 \text{ K}$$

$$\text{Soit } K_{(10)}^\circ = 10^{\frac{5 \times (1,51 - 0,77)}{0,06}} = 4,6 \times 10^{61}.$$

La transformation est thermodynamiquement favorable.

15) Il est possible d'utiliser l'acide sulfurique H_2SO_4 . En effet, l'ion sulfate est électro-inerte contrairement aux ions chlorure (réducteur) et nitrate (oxydant). Les acides forts HCl et HNO_3 sont donc à proscrire.

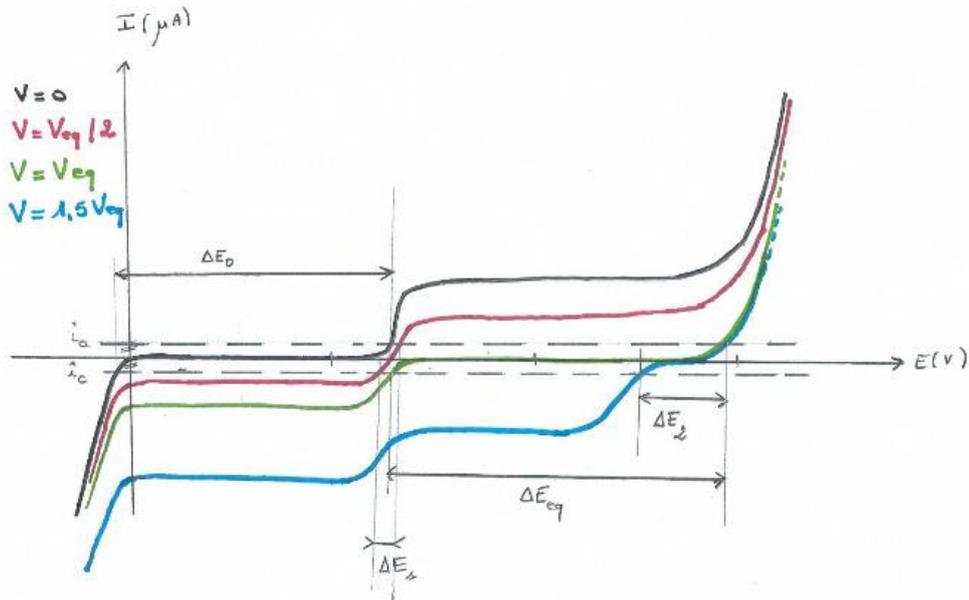
16) D'après la figure 3, l'ion $Mn^{2+}(aq)$ est une espèce électro-inerte dans l'eau. On obtient le faisceau de courbes représenté ci-dessous.

17) Pour prédire l'allure de la courbe de dosage à partir du faisceau de courbes intensité-potential, on représente i_a et i_c respectivement courant anodique et cathodique qui circule dans les électrodes et on détermine l'ordre de grandeur de ΔE , différence de potentiel mesurée entre l'anode et la cathode pour un courant appliqué de quelques microampères en fonction du volume de titrant versé.

On trouve ainsi :

- * Pour $V = 0 \text{ mL}$: ΔE_0
- * Pour $V < V_{eq}$: $\Delta E_1 \ll \Delta E_0$

- * Pour $V = V_{eq}$: $\Delta E_{eq} \gg \Delta E_1$
- * Pour $V > V_{eq}$: $\Delta E_2 < \Delta E_{eq}$



18) Le maximum en potentiel correspond à l'équivalence. On lit $V_{eq} = 7,6 \text{ mL}$.

A l'équivalence :

$$n(Fe^{2+}) = 5 \times n(MnO_4^-) \Leftrightarrow [Fe^{2+}] = \frac{5 \times [MnO_4^-] \times V_{eq}}{V_0} = 3,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

19) La composition de la mélantérite est $Fe(SO_4)_7 \cdot 7H_2O$

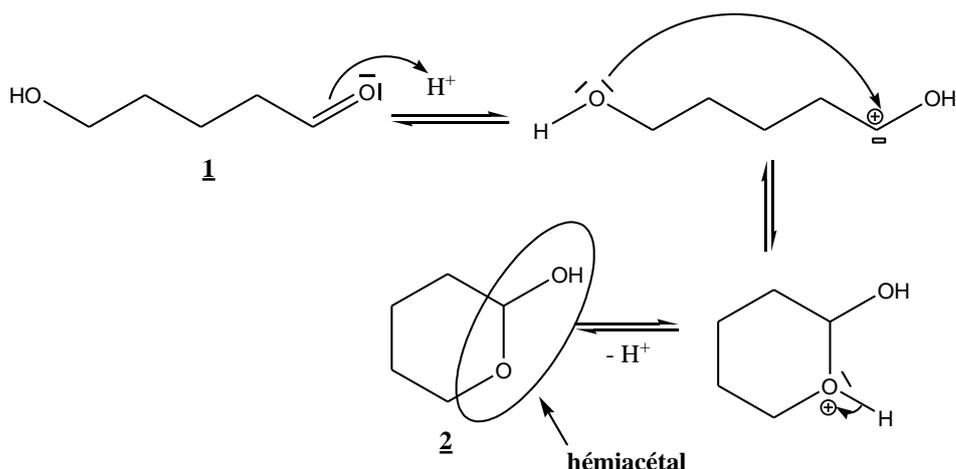
C. Synthèse d'une lactone

20) En prenant l'éthanol comme exemple, la formation de l'ester est thermodynamiquement défavorable ($\Delta_r G^0 = 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $K^0(298) = 10^{-3}$). Le flux de diazote permet d'éliminer le dihydrogène au fur et à mesure de sa formation et de déplacer l'équilibre dans le sens de formation de la lactone et d'augmenter le rendement de la réaction.

21)

Déplacement chimique δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
4,4	2H	t \Rightarrow couplés à 2 H voisins	Ha
2,6	2H	t \Rightarrow couplés à 2 H voisins	Hb
1,9	4H	massif	Hc

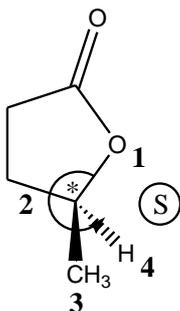
22) Mécanisme pour la transformation **1** → **2** :



23) La présence du noyau aromatique rend l'APTS soluble en milieu organique

24) La γ -valérolactone possède 1 centre stéréogène.

Le stéréo-isomère représenté ci-dessous est le (S)- γ -valérolactone



25) Le diol utilisé pour obtenir la γ -valérolactone est le **pentane-1,4-diol**.

26) Les énantiomères ont des propriétés chimiques identiques. Pour les différencier et donc favoriser la formation d'un énantiomère de la γ -valérolactone, il faut former des diastéréoisomères lors d'une des étapes élémentaires de la réaction. Comme la molécule réagit sur elle-même en présence d'un catalyseur, il faut rendre le catalyseur chiral en modifiant le ligand (présence d'un centre stéréogène ou d'une axe de rotation C₂)

27) Le nombre d'oxydation du ruthénium dans les complexes **5b** et **9** est de **+II**. Seul le nombre d'électrons de valence du ruthénium dans les complexes varie, passant de 18 à 16.

28) Le passage de **5d** à **5e** ne modifie pas le nombre d'oxydation du ruthénium. Cette étape est comparable à un échange de ligand (même si, ici, elle s'accompagne d'un échange de proton entre les deux ligands mis en jeu). Une suite de réaction du type élimination réductrice de H₂O, addition oxydante de RCH₂OH impliquant l'hydrure du complexe n'est pas possible puisque le H est en position trans par rapport au groupement OH.

29) Les étapes élémentaires permettant le passage du composé **11** au composé **9** et aux produits ester et dihydrogène sont une étape de β -H-élimination et une étape de désinsertion.

30) Il s'agit d'une saponification dont le schéma mécanistique est représenté ci-dessous :

