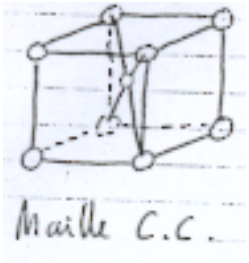
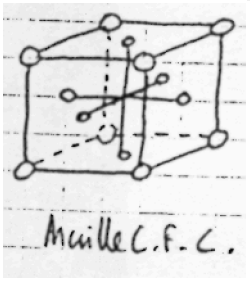
Première Partie : Structure du fer et du monoxyde de fer

1)





Sites octaédriques : le centre du cube (comptant pour 1) et les milieux des 12 arêtes (comptant chacun pour ¼) soit **4 sites octaédriques** par maille

Sites tétraédriques : le centre de chacun des 8 petits cubes contenus dans la maille soit **8 sites tétraédriques** par maille

2) Fe_α :

$\left(8*\frac{1}{8}\right)+1=2$ atomes en propre / maille,

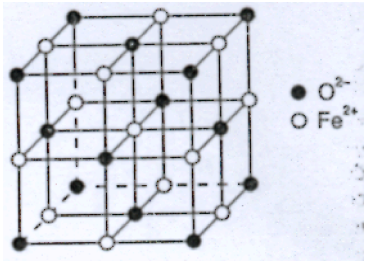
$\rho_{CC}=\frac{2*M_{Fe}}{N_A*a_\alpha^3}$ = 7840 kg.m^{-3}

Fe_γ :

$\left(8*\frac{1}{8}\right)+\left(6*\frac{1}{2}\right)=4$ atomes par maille

$\rho_{CFC}=\frac{4*M_{Fe}}{N_A*a_\gamma^3}$ = 8880 kg.m^{-3}

3)



Il s'agit d'une structure **CFC d'ion O^{2-}**, les ions **Fe^{2+} occupant les sites octaédriques**. On peut inverser le rôle joué par les ions Fe^{2+} et O^{2-}. On peut voir deux structures CFC décalées d'une demi-arête. **Coordinence 6 pour chaque ion**.

Deuxième Partie : Elaboration de l'acier

A1) Les métaux nobles (Ag, Au, Pt, Pd, Ir …) se trouvent en partie à l'état natif dans le minerai.

A2) On trouve le minerai de zinc essentiellement sous forme de sulfure, il est sous forme ZnS, la blende.

B1) CO : $|C\equiv O|$ (avec $\ominus$ sur C et $\oplus$ sur O) O_2 : $O=C=O$

B2) CO_2 est du type AX_2 => linéaire.

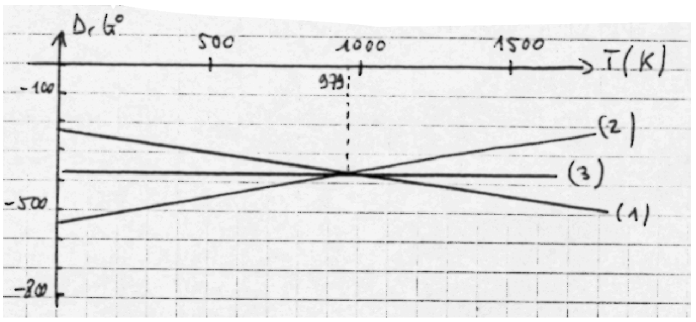
B3) On considère qu'en dehors de tout changement de phase, $\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$ sont indépendants de T.

B4) $\Delta_r G^\circ_1(T) = - 221 - 179.10^{-3}T$ en kJ/mol

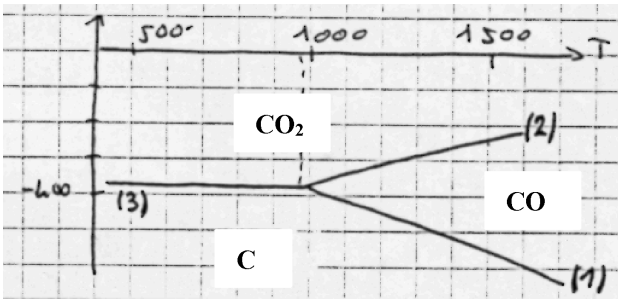
$\Delta_r G^\circ_2(T) = - 566 + 173.10^{-3}T$ en kJ/mol et vu que $(3) = \frac{1}{2}((1)+(2))$

$\Rightarrow \Delta_r G^\circ_3(T) = 0{,}5*[\Delta_r G^\circ_1(T) + \Delta_r G^\circ_2(T)] = -393{,}5 - 3.10^{-3}T$ (en kJ/mol)

B5)



B6) Pour T < 979K, CO oxydant réagit sur CO réducteur donc dismutation : $2CO \leftrightarrow CO_2 + C$



B7) A T > 979K, on obtient la réaction de C sur CO_2 pour donner CO qui cette fois est stable :

$C0_2 + C \leftrightarrow 2\ CO$.

C1) $C0_2 + C \leftrightarrow 2\ CO$

v=(C-R)+2-ϕ C, nombre de constituants

R, nombre de réactions indépendantes entre les constituants

2, pour T et P

ϕ, nombre de phases

d'où ici v = (3-1) + 2 - 2 = 2, équilibre divariant ; si on fixe 2 paramètres intensifs, tout est fixé.

C2) * *loi de Van't Hoff :*

$\frac{d\ln K_4}{dT} = \frac{\Delta_r H_4^\circ}{RT^2}$ or $\Delta_r H_4^\circ = 2\,\Delta_f H^\circ_{CO} - \Delta_f H^\circ_{CO2} = 172{,}5$ kJ/mol > 0

donc si T augmente, K_4 aussi => déplacement dans le sens de la formation de CO : sens $\xrightarrow{1}$

* *loi de Le Chatellier :*

si P augmente, la réaction se fait avec diminution du nombre de moles gazeuses, or pour l'équilibre **(4)**, une mole de réactif gazeux donne deux moles de produits gazeux,

donc si P augmente => déplacement dans le sens de la dismutation de CO : sens $\xleftarrow{2}$.

C3) Vu que $\mathbf{(4)} = \frac{1}{2}(\mathbf{(1)} - \mathbf{(2)})$

=> $\Delta_r G^\circ_4(T) = 0{,}5*[\,\Delta_r G^\circ_1(T) - \Delta_r G^\circ_2(T)] = 172{,}5 - 176.10^{-3}T$ (en kJ/mol)

et $K_4(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_4^\circ(T)}{RT}\right)$

T (K)	**700**	**800**	**900**	**1000**	**1100**
$\Delta_r G_4^\circ$ (kJ/mol)	49,2	31,5	13,9	-3,7	-21,3
K_4	$2{,}1.10^{-4}$	$8{,}8.10^{-3}$	0,16	1,6	10,3

C4) $K_4 = \frac{p(CO)^2}{p(CO_2).p^\circ}$

C5) $\begin{cases} p(CO) + p(CO_2) = 0{,}5 \\ K_4 = \frac{p(CO)^2}{p(CO_2).p^\circ} \end{cases}$ => $p(CO) + \frac{p(CO)^2}{K_4.p^\circ} = 0{,}5$

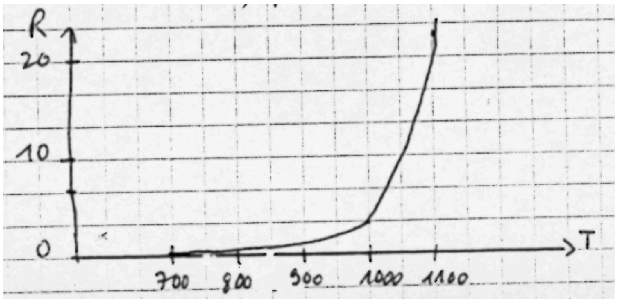
$$\Rightarrow \quad p(CO)^2 + p(CO)[K_4.p^\circ] - 0{,}5.K_4.p^\circ = 0$$

d'où $$p(CO) = \frac{-K_4.p^\circ + \sqrt{(K_4.p^\circ)^2 + 2.K_4.p^\circ}}{2}$$

C6) On calcule $p(CO)$ par la relation que l'on vient de trouver.

On en déduit $p(CO_2)$ par : $p(CO_2) = 0{,}5 - p(CO)$

T (K)	**700**	**800**	**900**	**1000**	**1100**
***p*(CO) (bar)**	$1{,}0.10^{-2}$	$6{,}2.10^{-2}$	0,21	0,40	0,48
***p*(CO_2) (bar)**	0,49	0,44	0,29	0,10	0,02
R	$2{,}0.10^{-2}$	0,14	0,72	4	24



C7) Si T > 1100K, la phase gazeuse ne contient que du CO qui est stable en présence de coke.

Si T < 900K, l'équilibre est déplacé dans le sens de la dismutation de CO : sens $\xleftarrow{2}$

D1) FeO : d°II Fe_2O_3 : d°III

Fe_3O_4 : 3x-8=0 => x=8/3 soit un fer au d°II et deux fers au d°III donc entre Fe(II) et Fe(III)

D2) $\mathbf{(5)} : 2Fe + O_2 \leftrightarrow 2FeO$

$\mathbf{(6)} : 6FeO + O_2 \leftrightarrow 2Fe_3O_4$

$\mathbf{(7)} : 4Fe_3O_4 + O_2 \leftrightarrow 6Fe_2O_3$

$\mathbf{(8)} : \frac{3}{2}Fe + O_2 \leftrightarrow \frac{1}{2}Fe_3O_4$

D3a) Fe_2O_3 est le plus oxydé, c'est lui qui "reste" après toutes les oxydations lorsque le fer est en présence d'oxygène

D3b) La température T_e correspond à l'intersection des courbes **(5)** et **(6)** par exemple :

$\Rightarrow -518{,}7 + 125.10^{-3}.T_e = -624{,}1 + 250.10^{-3}.T_e \Rightarrow T_e = 843K$

En ce point se croisent les droites **(5)**, **(6)** et **(8)** ; donc les trois espèces sont présentes, et

Fe_3O_4 (oxydant) réagit sur Fe (réducteur) pour donner FeO : $Fe + Fe_3O_4 \leftrightarrow 4FeO$.

v = (3-1) + 2 - 3 = 1 donc si T est donnée, tout est connu.

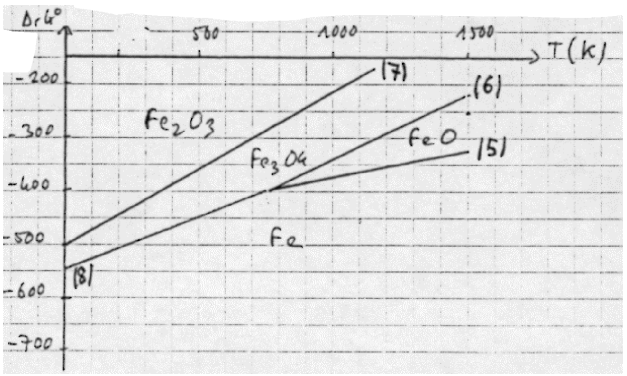
Pour $T < T_e$, FeO est à la fois le meilleur oxydant et le meilleur réducteur => dismutation de

de FeO. Donc pour $T < T_e$, FeO, n'est pas stable.

D3c) La courbe **(7)** est la plus haute donc Fe_2O_3 est réduit en Fe_3O_4 quelque soit la température.

Pour $T < T_e$, on vient de voir que FeO se dismutait en Fe et Fe_3O_4, on peut enlever les parties de droites associée à FeO (donc **(5)** et **(6)**) et ne garder que la partie de la droite **(8)**.

Pour $T > T_e$, FeO est stable => garder les portions de **(5)** et **(6)** mais enlever la portion de **(8).**



E1) $\mathbf{(9)} : 3Fe_2O_3 + CO \leftrightarrow CO_2 + 2Fe_3O_4$

Vu que $\mathbf{(9)} = \frac{1}{2}(\mathbf{(2)} - \mathbf{(7)})$ $\Rightarrow \Delta_r G^\circ_9(T) = -33 - 54.10^{-3}T$ (en kJ/mol)

$K_9(T) = \exp\left(\frac{33.10^3 + 54.T}{8{,}314.T}\right)$ donc K_9 (T = 700K) = $1{,}9.10^5$ donc la réaction **(9)** est totale.

E2) $\mathbf{(10)}: \frac{1}{4}Fe_3O_4 + CO \leftrightarrow \frac{3}{4}Fe + CO_2$

$\Delta_rG^\circ_{10}(T) = 0,5*[\ \Delta_rG^\circ_2(T) - \Delta_rG^\circ_8(T)] = -10,5 + 9.10^{-3}T$ (en kJ/mol)

E3a) Pour **(11)**, $v_{11} = (4-1) + 2 - 3 = 2$
Pour **(12)**, $v_{12} = (4-1) + 2 - 3 = 2$

E3b) $K_{11} = \frac{p(CO_2)}{p(CO)} = K_{12}$ et $K(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_rG°(T)}{RT}\right)$

$\Delta_rG^\circ_{11}(T) = 0,5*(\ \Delta_rG^\circ_2(T) - \Delta_rG^\circ_6(T)) = 29,1 - 39.10^{-3}.T$ en kJ/mol

$\Delta_rG^\circ_{12}(T) = 0,5*(\ \Delta_rG^\circ_2(T) - \Delta_rG^\circ_5(T)) = -23,7 + 24.10^{-3}.T$ en kJ/mol

d'où, $K_{11}(T=1000K) = 3,1$ et $K_{12}(T=1000K) = 1$

Les équilibres **(11)** et **(12)** ont la même expression littérale pour leur constante mais pas les mêmes valeurs numériques, donc ils ne sont pas simultanés.

E3c) $K_{12}(T=1000K) = 1$ et $\frac{1}{R(T=1000K)} = 0,25$

Alors, à 1000K, la valeur de $\frac{p(CO_2)}{p(CO)}$ imposé par Boudouard est inférieure à la valeur de $K_{12} = \frac{p(CO_2)}{p(CO)}$ que l'on doit avoir pour que l'équilibre **(12)** s'établisse donc, **(12)** n'est pas possible à 1000K.

Lorsque T augmente, $\frac{p(CO_2)}{p(CO)}$ imposé par Boudouard diminue ainsi que K_{12} donc à une température on aura $1/R(T)$ égal à $K_{12}(T)$.

F1) $C + O_2 \rightarrow CO_2$ $\quad Si + O_2 \rightarrow SiO_2$ $\quad Mn + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MnO$

$P + \frac{5}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}P_2O_5$

F2) Pour le carbone, initialement, il y en avait 4% de la masse initiale (310 tonnes), à la fin il y en a 1% de la masse finale,

Soit : $\frac{310*4}{100} - \frac{0,93*310}{0,99*100} = 9,49$ tonnes de C à oxyder

soit un volume de O_2 à utiliser de : $\frac{9,49.10^6}{12,00} * 22,4.10^{-3}$ = 17715 m^3

Pour Si, il y a $\frac{310*1,5}{100} = 4,65$ tonnes à oxyder donc $\frac{4,65.10^6}{28,09} * 22,4.10^{-3}$ = 3710 m^3 d'O_2

Pour Mn, il y a 3,1 tonnes à oxyder donc $\frac{1}{2} * \frac{3,1.10^6}{54,94} * 22,4 =$ 630 m^3 d'O_2

Pour P, il y a 1,55 tonnes à oxyder donc $\frac{5}{4} * \frac{1,55.10^6}{30,97} * 22,4 =$ 1400 m^3 d'O_2

Au total, il faut 17715 + 3710 + 630 + 1400 = 23455 m^3 d'O_2.

F3) Réduction du FeO par le manganèse : Mn + FeO ↔ Fe + MnO **(15)**

On a $\Delta_r G^\circ_{15}(1900K) = \Delta_r G^\circ_{14}(1900K) - \Delta_r G^\circ_{13}(1900K) = -92$ kJ/mol

$\Delta_r G^\circ_{15}(1900K) < O$ => sens $\xrightarrow{1}$, FeO est réduit.

Troisième Partie : Corrosion du fer à l'air

1) Lorsque l'on part de la surface pour aller en profondeur, on trouve successivement :

Fe_2O_3 puis Fe_3O_4 puis FeO et enfin Fe.

2a) Pour trouver une relation de la forme $e(i) = k_i.t^n$ il faut passer par le logarithme , ainsi :

$\ln[e(i)] = \ln(k_i) + n.\ln(t)$ et on trace $\ln[e(i)]$ en fonction du temps qui est une droite.

t	**30**	**60**	**120**	**240**
ln(t)	3,40	4,09	4,79	5,48
e(Fe_2O_3)	1,7	2,2	3,3	4,7
ln[e(Fe_2O_3)]	0,5	0,79	1,19	1,54
e(Fe_3O_4)	7,5	10,0	14,0	19,5

ln[e(Fe_3O_4)]	2,01	2,30	2,64	2,97
e(FeO)	165,9	242,8	342,7	490,9
ln[e(FeO)]	5,11	5,49	5,83	6,19

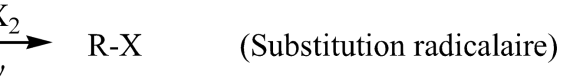
On obtient bien trois droites dont la pente est 0,5 pour les trois, donc n = 0,5 (loi parabolique)

2b) $k_i = \frac{e(i)}{\sqrt{t}}$ on trouve, $k_{Fe_2O_3} = 3{,}9.10^{-8} m.s^{-1/2}$; $k_{Fe_3O_4} = 0{,}17.10^{-6} m.s^{-1/2}$; $k_{Fe\,O} = 4{,}0.10^{-6} m.s^{-1/2}$

2c) $\frac{de(i)}{dt} = \frac{k_i}{2}.t^{\frac{-1}{2}} = \frac{k_i}{2.\sqrt{t}}$ or $e(i)=k_i.\sqrt{t}$ donc, $\frac{de(i)}{dt} = \frac{k_i^{\,2}}{2.e(i)}$ (vitesse inv. prop. à l'épaisseur)

Quatrième Partie : Le fer en chimie organique

A1) Un catalyseur accélère une réaction chimique thermodynamiquement permise sans intervenir dans le bilan et sans en changer la thermodynamique.

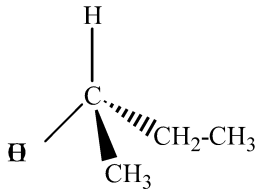
A2) 

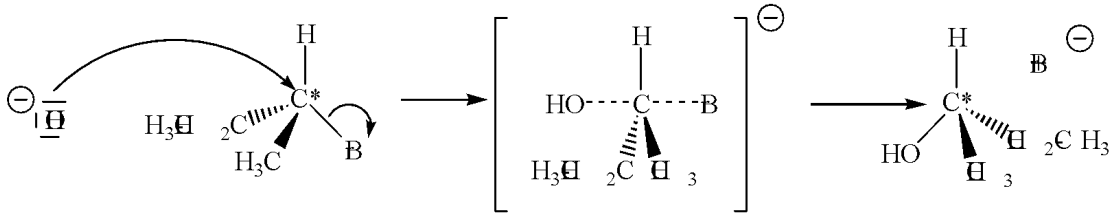
(Substitution radicalaire)

B1a) *S*ubstitution *N*ucléophile du *2*ème ordre (ou bimoléculaire)

B1b) $v = k.[\underline{A}].[OH^-]$

B :

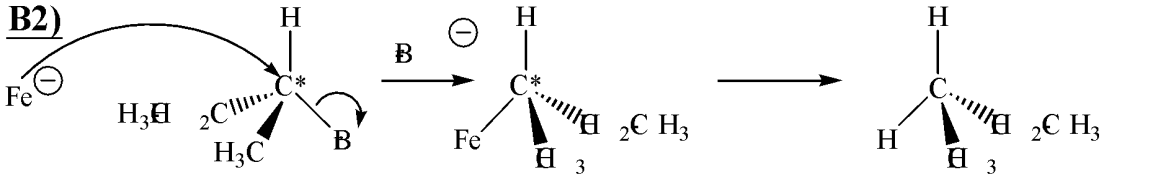




Etat de transition (plan)
les liaisons C-O et C-Br
sont respectivement partiellement
formée et partiellementrompue

A est (*R*), et **B** est (*S*) -inversion de Walden-

B2)



A

Intermédiaire

Alcane obtenu en fin de réaction

Pas (plus) de Carbone asymétrique