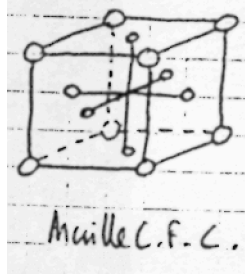
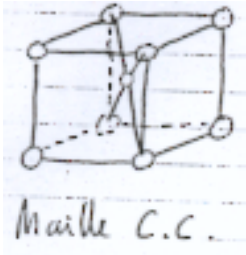


Première Partie : Structure du fer et du monoxyde de fer

1)



Sites octaédriques : le centre du cube (comptant pour 1) et les milieux des 12 arêtes (comptant chacun pour $\frac{1}{4}$) 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 :

$$\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + 1 = 2$$

atomes en

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

propre / maille,
= 7840 kg.m⁻³

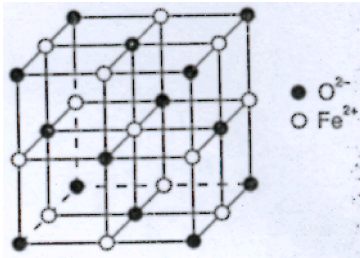
Fe_γ :

$$\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$$

atomes par maille

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

3)

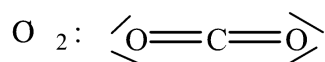
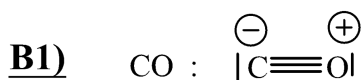


Il s'agit d'une structure **CFC d'ion O^{2-}** , les ions **Fe^{2+} occupant les sites octaédriques**. On peut inverser le rôle joué par les ions Fe^{2+} et O^{2-} . On peut voir deux structures CFC décalées d'une demi-arête. **Coordinnence 6 pour chaque ion.**

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 minéral.

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



B2) CO_2 est du type $\text{AX}_2 \Rightarrow$ linéaire.

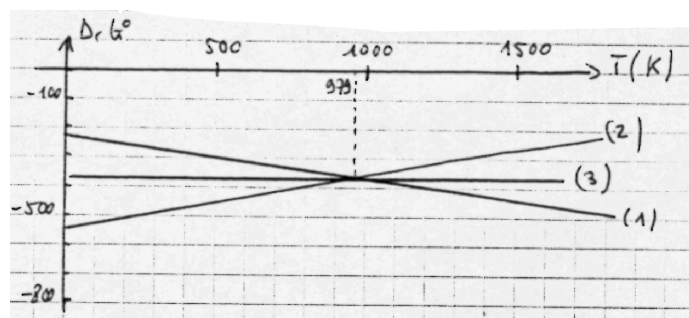
B3) On considère qu'en dehors de tout changement de phase, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de T.

B4) $\Delta_r G_1^\circ(T) = -221 - 179.10^{-3}T$ en kJ/mol

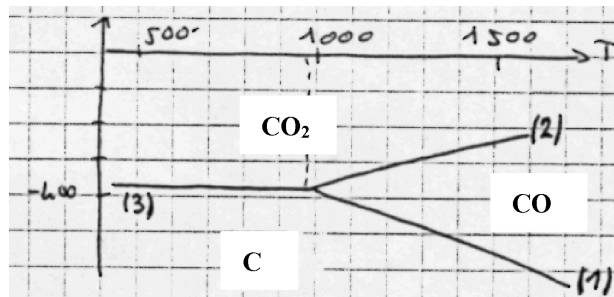
$\Delta_r G_2^\circ(T) = -566 + 173.10^{-3}T$ en kJ/mol et vu que $(3) = \frac{1}{2}((1) + (2))$

$\Rightarrow \Delta_r G_3^\circ(T) = 0,5 * [\Delta_r G_1^\circ(T) + \Delta_r G_2^\circ(T)] = -393,5 - 3.10^{-3}T$ (en kJ/mol)

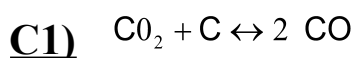
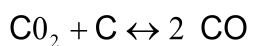
B5)



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 :



$v = (C - R) + 2 - \phi$ 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 :

$$\frac{d \ln K_4}{dT} = \frac{\Delta_r H_4^\circ}{RT^2} \text{ or } \Delta_r H_4^\circ = 2 \Delta_f H_{CO}^\circ - \Delta_f H_{CO_2}^\circ = 172,5 \text{ kJ/mol} > 0$$

donc si T augmente, K_4 aussi $\Rightarrow$ 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 $\Rightarrow$ déplacement dans le sens de la dismutation de CO : sens $\xleftarrow{2}$.

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

$\Rightarrow \Delta_r G_4^\circ(T) = 0,5 * [\Delta_r G_1^\circ(T) - \Delta_r G_2^\circ(T)] = 172,5 - 176.10^{-3}T$ (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)
$$K_4 = \frac{p(CO)^2}{p(CO_2) \cdot p^\circ}$$

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

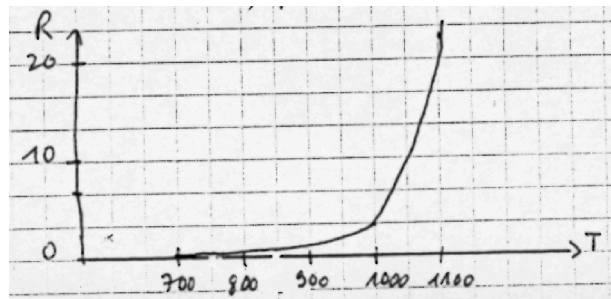
$$\Rightarrow p(\text{CO})^2 + p(\text{CO})[K_4 \cdot p^\circ] - 0,5 \cdot K_4 \cdot p^\circ = 0$$

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

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

On en déduit $p(\text{CO}_2)$ par : $p(\text{CO}_2) = 0,5 - p(\text{CO})$

T (K)	700	800	900	1000	1100
$p(\text{CO})$ (bar)	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	0,21	0,40	0,48
$p(\text{CO}_2)$ (bar)	0,49	0,44	0,29	0,10	0,02
R	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,14	0,72	4	24



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

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

D1) FeO : d°II Fe_2O_3 : d°III

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

D2) (5) : $2\text{Fe} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{FeO}$

(6) : $6\text{FeO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4$

(7) : $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \leftrightarrow 6\text{Fe}_2\text{O}_3$

(8) : $\frac{3}{2}\text{Fe} + \text{O}_2 \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{Fe}_3\text{O}_4$

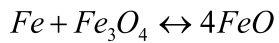
D3a) Fe_2O_3 est le plus oxydé, c'est lui qui "reste" après toutes les oxydations lorsque le fer est en présence d'oxygène

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

$$\Rightarrow -518,7 + 125 \cdot 10^{-3} \cdot T_e = -624,1 + 250 \cdot 10^{-3} \cdot T_e \Rightarrow T_e = 843K$$

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 :



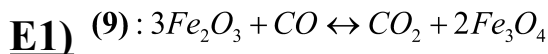
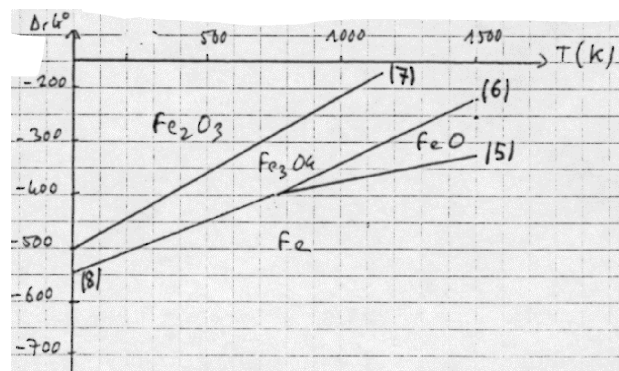
$v = (3-1) + 2 - 3 = 1$ donc si T est donnée, tout est connu.

Pour $T < T_e$, FeO est à la fois le meilleur oxydant et le meilleur réducteur $\Rightarrow$ dismutation 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.

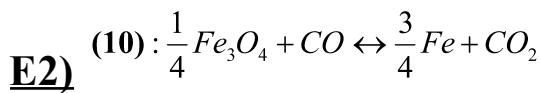
Pour $T < T_e$, on vient de voir que FeO se dismutait en Fe et Fe_3O_4 , on peut enlever les parties de droites associée à FeO (donc (5) et (6)) et ne garder que la partie de la droite (8).

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



Vu que $(9) = \frac{1}{2}((2) - (7)) \Rightarrow \Delta_r G^\circ_9(T) = -33 - 54 \cdot 10^{-3} T$ (en kJ/mol)

$K_9(T) = \exp\left(\frac{33 \cdot 10^3 + 54 \cdot T}{8,314 \cdot T}\right)$ donc $K_9(T = 700K) = 1,9 \cdot 10^5$ donc la réaction (9) est totale.



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

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 $K(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$

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

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

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

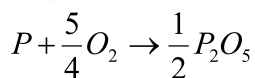
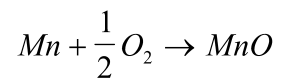
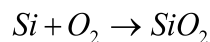
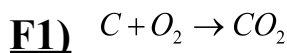
Les équilibres (11) et (12) ont la même expression littérale pour leur constante mais pas les mêmes valeurs numériques, donc ils ne sont pas simultanés.

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 $K_{12}(T)$.



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 : $\frac{9,49 \cdot 10^6}{12,00} * 22,4 \cdot 10^{-3} = 17715 \text{ m}^3$

Pour Si, il y a $\frac{310 * 1,5}{100} = 4,65$ tonnes à oxyder donc $\frac{4,65 \cdot 10^6}{28,09} * 22,4 \cdot 10^{-3} = 3710 \text{ m}^3 \text{ d}'O_2$

Pour Mn, il y a 3,1 tonnes à oxyder donc $\frac{1}{2} * \frac{3,1 \cdot 10^6}{54,94} * 22,4 = 630 \text{ m}^3 \text{ d}'O_2$

Pour P, il y a 1,55 tonnes à oxyder donc $\frac{5}{4} * \frac{1,55 \cdot 10^6}{30,97} * 22,4 = 1400 \text{ m}^3 \text{ d}'O_2$

Au total, il faut $17715 + 3710 + 630 + 1400 = 23455 \text{ m}^3 \text{ d}'O_2$.

F3) Réduction du FeO par le manganèse : $Mn + FeO \leftrightarrow Fe + MnO$ (15)

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

$\Delta_r G^\circ_{15}(1900K) < 0 \Rightarrow$ 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 $e(i) = k_i \cdot t^n$ il faut passer par le logarithme, ainsi :

$\ln[e(i)] = \ln(k_i) + n \cdot \ln(t)$ 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

$\ln[e(\text{Fe}_3\text{O}_4)]$	2,01	2,30	2,64	2,97
$e(\text{FeO})$	165,9	242,8	342,7	490,9
$\ln[e(\text{FeO})]$	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, $k_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 3,9 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1/2}$; $k_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,17 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1/2}$;
 $k_{\text{FeO}} = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1/2}$

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

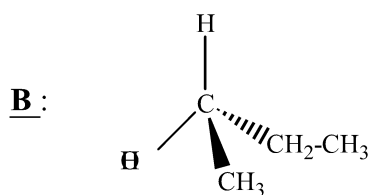
Quatrième Partie : Le fer en chimie organique

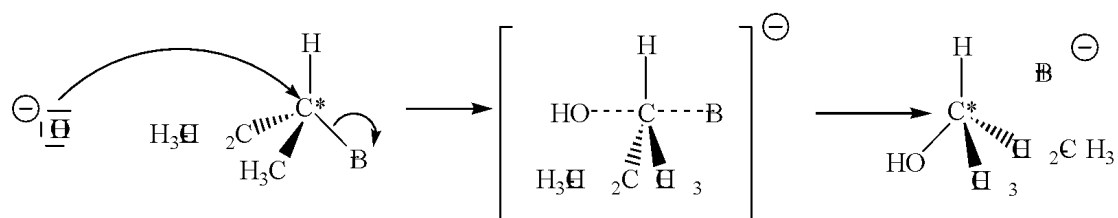
A1) Un catalyseur accélère une réaction chimique thermodynamiquement permise sans intervenir dans le bilan et sans en changer la thermodynamique.



B1a) Substitution Nucléophile du 2^{ème} ordre (ou bimoléculaire)

B1b) $v = k \cdot [\text{A}] [\text{OH}^-]$





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

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

