ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,
SUPAERO (ISAE), ENSTA PARISTECH,
TELECOM PARISTECH, MINES PARISTECH,
MINES DE SAINT-ETIENNE, MINES DE NANCY,
TELECOM BRETAGNE, ENSAE PARISTECH (FILIERE MP)
ÉCOLE POLYTECHNIQUE (FILIÈRE TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2013

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : PC
Durée de l'épreuve : 4 heures

Sujet mis à disposition des concours :
Cycle International, ENSTIM, TELECOM INT, TPE-EIVP

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie

CHIMIE 2013 - Filière PC

L'usage d'ordinateur ou de calculette est interdit.

L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière PC, comporte 16 pages.

- Les candidats pourront admettre tout résultat fourni dans l'énoncé, qu'ils n'auraient pas établi, mais qui serait utile dans la poursuite de l'épreuve.
- Les candidats ne devront pas hésiter à formuler des commentaires succincts qui leur sembleront pertinents, même si l'énoncé ne le demande pas explicitement, à condition qu'ils s'inscrivent dans le programme du concours et soient en rapport avec le problème posé.
- Le barème tiendra compte de la longueur de l'énoncé.
- Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

Des données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.
Cette épreuve est constituée de deux parties indépendantes : la première est consacrée à l'étude de quelques composés du ruthénium, la seconde à la synthèse d'antidépresseurs. Ces parties sont elles-mêmes divisées en sous-parties largement indépendantes entre elles.

Étude de quelques composés du ruthénium.

Le ruthénium fut vraisemblablement isolé une première fois en 1808 par un chimiste polonais, J. Sniadecki, à partir d'un minerai de platine mais ses travaux ne furent pas attestés et il renonça aux droits sur sa découverte.
En 1828, G. Osann pensa avoir décelé la présence de trois nouveaux métaux dont le ruthénium (nom proposé par Osann) dans les résidus insolubles d'un minerai de platine dissous dans l'eau régale.
C'est uniquement en 1844 que le ruthénium métallique est obtenu pour la première fois à l'état pur par K. Klaus (il parvint à isoler six grammes de métal).
Le ruthénium tire son nom du latin « Ruthenia », qui signifie « Russie », pays de naissance de Klaus.

I. Ruthénium : L'atome et le métal

Le ruthénium (symbole Ru) a pour numéro atomique Z = 44. Il existe de nombreux isotopes naturels du ruthénium, dont un de masse molaire 101,904 g.mol^{-1} (31,6 %), et un autre de masse molaire 103,905 g.mol^{-1} (18,7 %).

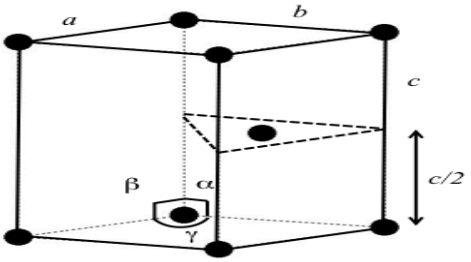
1- Donner la composition des noyaux de ces deux isotopes du ruthénium.

2- La configuration électronique de l'atome de ruthénium dans son état fondamental est [Kr]4d^{7}5s^1: est-ce la configuration attendue selon les règles de remplissage, que l'on rappellera ?

3- Localiser le ruthénium dans la classification périodique (période, colonne).

4- Déterminer les numéros atomiques du fer et de l'osmium, éléments situés respectivement au-dessus et en-dessous du ruthénium dans la classification périodique. Exposer clairement le raisonnement.

Le ruthénium est un métal brillant et argenté, d'une grande dureté, qui est très utilisé en alliage avec le platine ou le palladium pour augmenter leur dureté et leur résistance à la corrosion. La maille élémentaire du réseau est représentée ci-dessous (a = b = 270 pm ; c = 428 pm ; $\alpha = \beta = 90°$; $\gamma = 120°$) :





L'atome intérieur à cette maille est situé au centre du triangle équilatéral dessiné en pointillés épais.

5- Comment se nomme cette structure du ruthénium métallique ?

6- Déterminer à l'aide des données la valeur prévisible du rayon métallique du ruthénium.

7- Si l'atome intérieur à la maille est tangent aux atomes situés sur les sommets les plus proches, établir la relation entre *a* et *c*.

8- Ici le rapport *c*/*a* vaut 1,58. Les approximations numériques données en fin d'énoncé étant précises à 1% près, qu'en conclure ?

II. Corrosion sèche du ruthénium

Dans cette partie, nous allons étudier la thermodynamique de l'oxydation du ruthénium par le dioxygène à haute température (et plus particulièrement à 1100°C). En présence de dioxygène, le ruthénium peut s'oxyder en $RuO_2(s)$.

9- Ecrire l'équation (notée $\mathbf{R_1}$) de la réaction d'oxydation du ruthénium solide en $RuO_2(s)$ en prenant un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour le dioxygène. Calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction à 1100°C. Expliquer clairement la méthode et les éventuelles approximations.

Si l'on note K_1 la constante associée à R_1, le calcul conduit à : $\log(K_1) = 3,2$.

10- En déduire, à 1100°C, la valeur de la pression de corrosion $P_{corr}(O_2(g))$ pour le ruthénium et tracer un diagramme d'existence de Ru(s) et $RuO_2(s)$ en fonction de $\log(P(O_2(g))/P°)$.

11- A l'aide des données, comparer le ruthénium et l'aluminium vis-à-vis de l'oxydation à 1100°C.

Les espèces gazeuses qui se forment lors d'une oxydation à haute température peuvent avoir une forte influence sur la vitesse de l'attaque. En présence de dioxygène, le ruthénium peut se sublimer mais aussi s'oxyder en $RuO_3(g)$ et $RuO_4(g)$ (en plus de $RuO_2(s)$).

Nous allons tracer le diagramme des espèces gazeuses M(g) à la température de 1100°C :

$\log(P(M(g))/P°) = f(\log(P(O_2(g))/P°))$

Pour construire un tel diagramme il faut prendre en compte toutes les réactions impliquées dans le processus d'oxydation. Les équations des réactions formant des gaz à partir de Ru(s) sont :

		$\log(K_i)$ à 1100°C
R_2	$Ru(s) = Ru(g)$	$\log(K_2) = -16,6$
R_3	$Ru(s) + 2\ O_2(g) = RuO_4(g)$	$\log(K_3) = -0,6$
R_4	$Ru(s) + 3/2\ O_2(g) = RuO_3(g)$	$\log(K_4) = -0,2$

12- A l'aide de ces données et du résultat de la question 11-, déterminer l'expression des fonctions $\log(P(M(g))/P°) = f(\log(P(O_2(g))/P°))$ pour les trois gaz Ru(g), $RuO_3(g)$ et $RuO_4(g)$ sur l'intervalle $-7 < \log(P(O_2(g))/P°) < 0$. Les gaz seront supposés parfaits.

13- Tracer sur un même graphique l'allure de $\log(P(M(g))/P°) = f(\log(P(O_2(g))/P°))$ pour les différentes espèces gazeuses du ruthénium. On se limitera à $-7 < \log(P(O_2(g))/P°) < 0$, commenter les valeurs respectives des P(M(g)) lorsqu'on est proche de ces bornes.

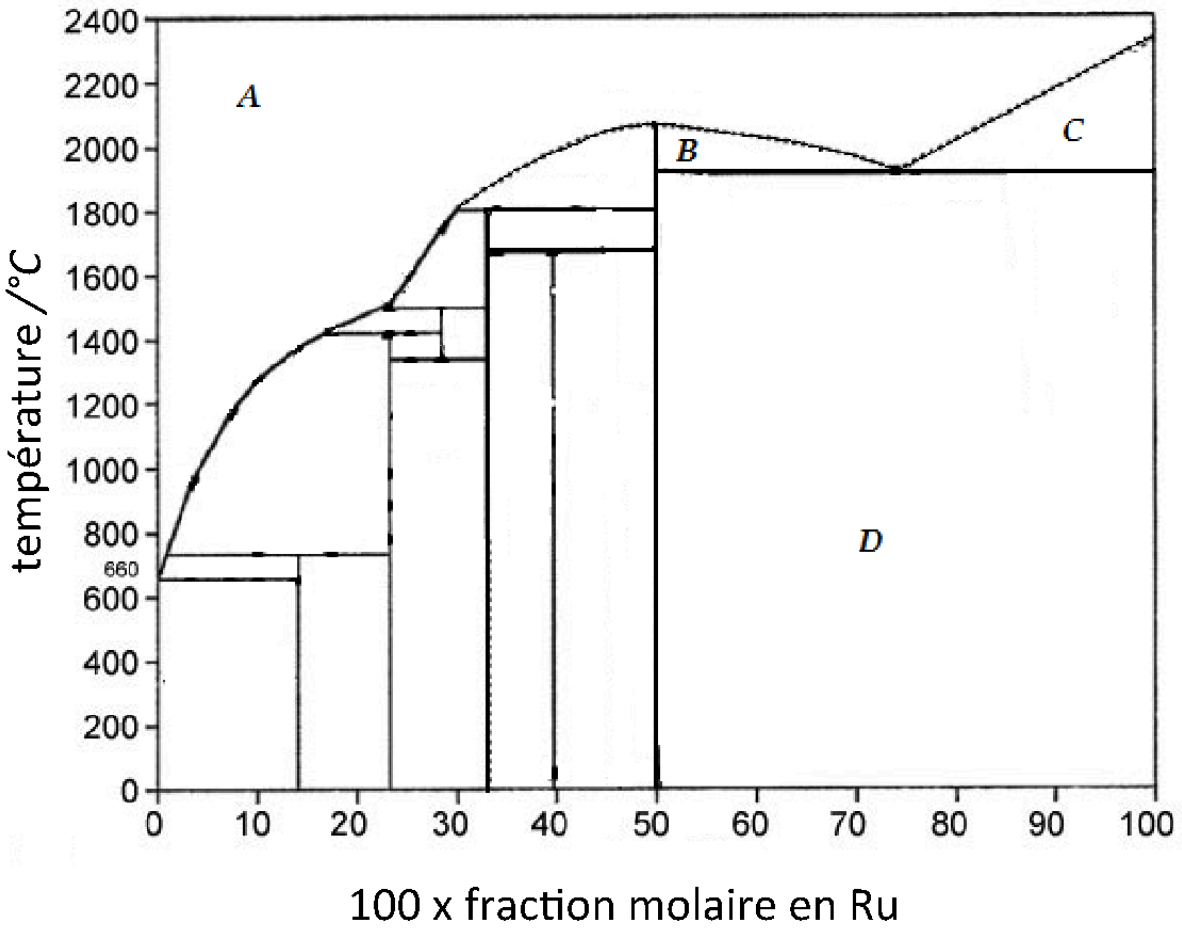
III. Alliages métalliques avec le ruthénium

Le ruthénium peut être utilisé en alliage avec différents métaux.

14- Le ruthénium (Ru) et l'osmium (Os) sont miscibles à l'état solide (avec un très faible écart à l'idéalité) et à l'état liquide. Quelles sont les propriétés physico-chimiques qui doivent être proches pour justifier cette observation ? Est-ce cohérent avec les positions respectives de Ru et Os dans le tableau périodique ?

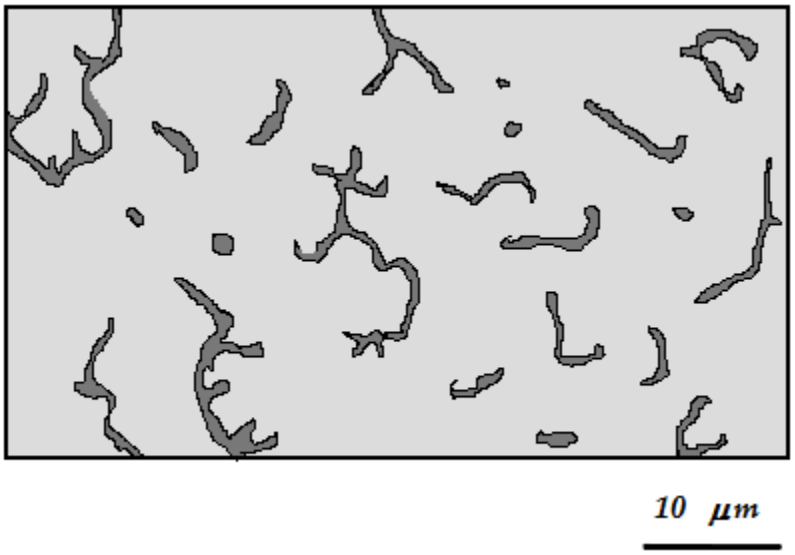
15- Proposer une allure pour le diagramme binaire isobare solide-liquide Ru-Os.

Le diagramme binaire Ru-Al est quant à lui bien plus complexe que le précédent. On présente ci-dessous une version simplifiée de ce diagramme (P = P°).

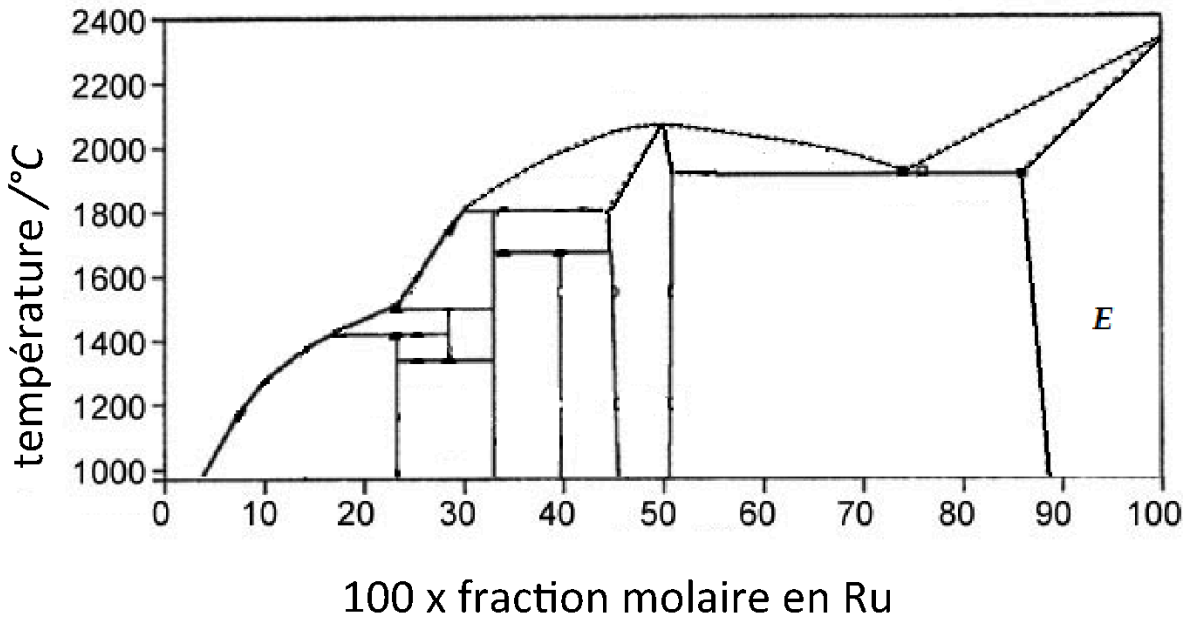


16- Indiquer, en justifiant brièvement, la nature des phases présentes dans les domaines **A**, **B**, **C** et **D** sur le diagramme précédent.

17- La structure microscopique à une température de 298 K d'un alliage de fraction molaire *x(Ru)* = 0,53 est schématisée ci-après. A quoi correspondent les différentes zones (claires et foncées) ? Déterminer le rapport des quantités de matière de chaque phase présente à l'aide du diagramme binaire. Ce résultat semble-t-il cohérent avec la structure microscopique ? Expliquer brièvement.



*On représente ci-dessous une partie du diagramme binaire Ru-Al, sans simplifications cette fois. Par rapport au diagramme précédent, on voit notamment un nouveau domaine **E**.*

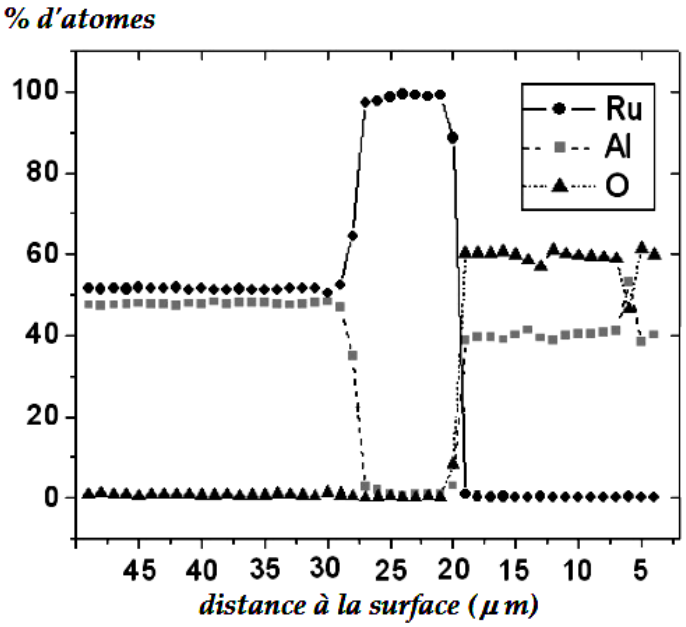


18- Préciser la nature de la (des) phase(s) dans le domaine ***E***.

L'utilisation de l'alliage ruthénium-aluminium de composition x(Ru)=0,53 (que l'on nommera par la suite alliage RuAl pour simplifier) en tant que barrière thermique (revêtement appliqué pour protéger les pièces métalliques) est à l'étude. Par exemple, dans les turbines ou les moteurs aéronautiques une circulation de gaz portés à très haute température exerce une forte contrainte thermique sur les pièces métalliques, qu'il faut donc protéger.

L'alliage RuAl, avec sa température de fusion très élevée et ses bonnes propriétés mécaniques, est un bon candidat. Néanmoins à de telles températures, il faut aussi étudier la résistance de l'alliage vis-à-vis de l'oxydation.

On étudie un échantillon de l'alliage RuAl. Après plusieurs heures d'exposition à l'air à une température de 1100°C, on mesure la composition atomique suivante dans le matériau (en fonction de la distance à la surface). La structure montre également l'existence de cavités à proximité de la surface.



Analyse de la composition atomique après 500 h. d'exposition à l'air à 1100°C

De plus, au cours de l'exposition à l'air, on observe alternativement des périodes d'augmentation de la masse de l'échantillon et des périodes de diminution de la masse.

19- Quelle est la température de fusion de cet alliage RuAl ?

20- Déterminer la nature chimique des différents composés obtenus en surface du matériau après exposition à l'air : proposer une représentation en coupe.

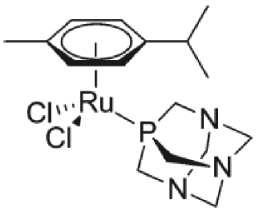
21- Ecrire les différentes équations de réaction qui permettent d'interpréter l'ensemble des observations expérimentales, notamment les cycles d'augmentation ou de diminution de la masse de l'échantillon et l'existence de cavités.

IV. Etude de réactions de substitution de ligands dans des complexes de ruthénium

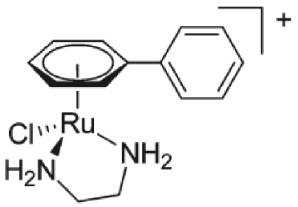
Depuis la découverte en 1965 de l'activité anti-tumorale du complexe cis-platine $[PtCl_2(NH_3)_2]$ de nombreux complexes métalliques ont été testés, avec pour objectif de trouver ceux ayant une bonne activité thérapeutique, induisant peu de résistance, produisant

moins d'effets secondaires et offrant un spectre d'action plus large. Ces complexes doivent être également suffisamment stables et solubles dans le sang.

Parmi les complexes testés, les complexes de ruthénium paraissent très prometteurs comme par exemple les deux complexes présentés ci-dessous :

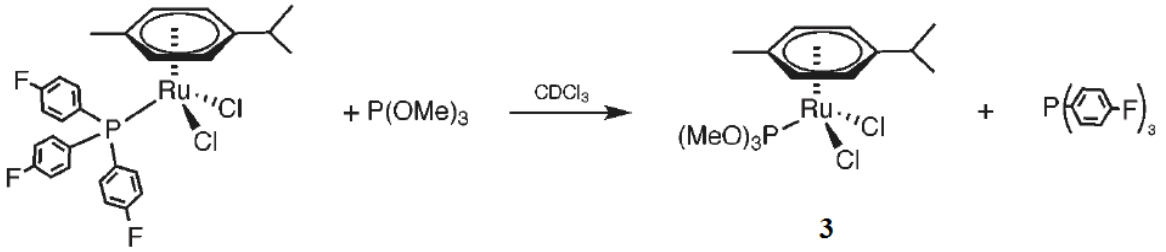


RAPTA-C



[Ru(η^6-biphenyl)Cl(en)]$^+$

*Dans l'organisme on observe des réactions de substitution de ligands. L'objet de cette partie est d'étudier la cinétique de la réaction de substitution ci-dessous afin d'en déterminer le mécanisme. L'évolution de la concentration de **1** est suivie au cours du temps par RMN du fluor.*



1

Les différents composés sont en solution dans $CDCl_3$. Initialement on introduit un large excès de $P(OMe)_3$.

*Expérimentalement, la vitesse de la réaction, définie comme étant la vitesse de disparition du complexe **1** est d'ordre global 1 (ordre 1 par rapport au complexe **1**). On note k_{exp} la constante de vitesse.*

22- Donner l'expression de la concentration en complexe **1** en fonction du temps. Expliquer comment on accède à la valeur de la constante de vitesse k_{exp} à partir des résultats expérimentaux.

Deux grands types de mécanisme peuvent être proposés pour cette réaction de substitution :

Mécanisme dissociatif :

$$\mathbf{1} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{C} + P(C_6H_4F)_3$$

$$\mathbf{C} + P(OMe)_3 \overset{k_2}{\rightarrow} \mathbf{3} \overset{k_2}{\rightarrow} \mathbf{3}$$

Mécanisme associatif :

$$\mathbf{1} + P(OMe)_3 \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} \mathbf{D}$$

$$\mathbf{D} \overset{k_2}{\rightarrow} \mathbf{3} \overset{k_4}{\rightarrow} \mathbf{3} + P(C_6H_4F)_3$$

23- Proposer une représentation pour les intermédiaires réactionnels **C** et **D**.

24- En supposant applicable l'approximation des états quasi-stationnaires, déterminer pour chacun des mécanismes une loi de vitesse théorique.

25- Ces deux mécanismes théoriques permettent-ils d'interpréter la loi de vitesse obtenue expérimentalement dans les conditions choisies ? A quelle(s) condition(s) ? Expliquer soigneusement.

26- L'expérience est effectuée trois fois, toujours avec un large excès de $P(OMe)_3$ par rapport au complexe **1**, mais en modifiant significativement sa concentration initiale $[P(OMe)_3]_0$. La constante de vitesse k_{exp} est presque invariante dans les trois expériences. En déduire le mécanisme de la réaction.

27- Les résultats précédents permettent-ils d'identifier l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme ? Expliquer.

Dans le cadre de la théorie d'Eyring, la constante de vitesse k_{exp} d'un acte élémentaire varie avec la température selon la loi :

$$k_{\exp} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right)$$

Dans cette expression, h est la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann et $\Delta G^{\neq}$ l'enthalpie libre d'activation (définie entre l'état de transition et les réactants).

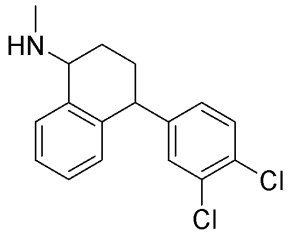
La constante de vitesse k_{exp} a été déterminée expérimentalement à différentes températures.

28- Expliquer comment on détermine à l'aide de ces résultats expérimentaux l'enthalpie d'activation $\Delta H^{\neq}$ et l'entropie d'activation $\Delta S^{\neq}$.

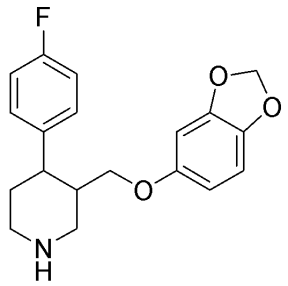
29- On obtient expérimentalement une entropie d'activation de 37,7 $J.K^{-1}.mol^{-1}$. En assimilant en première approximation l'entropie standard de l'étape cinétiquement déterminante à cette entropie d'activation, ce résultat numérique confirme-t-il *a priori* la nature du mécanisme de substitution ?

Synthèses d'antidépresseurs

La dépression nerveuse est une maladie majeure qui touche entre 5 et 10% de la population mondiale. Selon une étude récente, elle coûterait, rien que sur le territoire des Etats-Unis, plus de 40 milliards de dollars par an à la collectivité en soins médicaux et perte de productivité.
Les antidépresseurs agissent en général sur les taux de neurotransmetteurs comme la noradrénaline, la dopamine et la sérotonine, soit en inhibant les enzymes chargés de leur dégradation, soit en empêchant leur recapture.
Dans ce problème nous allons étudier les premières synthèses publiées de deux molécules de type inhibiteur sélectif, la sertraline (mise sur le marché en 1991) et la paroxétine (mise sur le marché en 1992). Ces molécules sont représentées ci-dessous, sans préciser leur stéréochimie.



sertraline



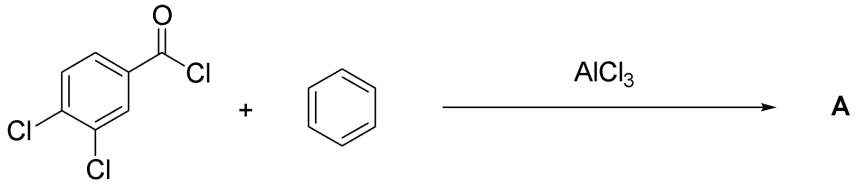
paroxétine

I. Synthèse de la sertraline (W.M. Welch et coll., 1985)

30- Combien existe-t-il de stéréoisomères de configuration de la sertraline ? Justifier.

31- Parmi tous les stéréoisomères de configuration de la sertraline, le stéréoisomère *cis* dans lequel tous les atomes de carbone asymétriques ont un stéréodescripteur *S* est celui présentant la meilleure activité thérapeutique. Le représenter à l'aide des conventions de Cram.

La première réaction de la synthèse est présentée ci-après.



32- Comment se nomme la réaction effectuée ici ? Détailler les conditions expérimentales. Représenter le produit **A** obtenu.

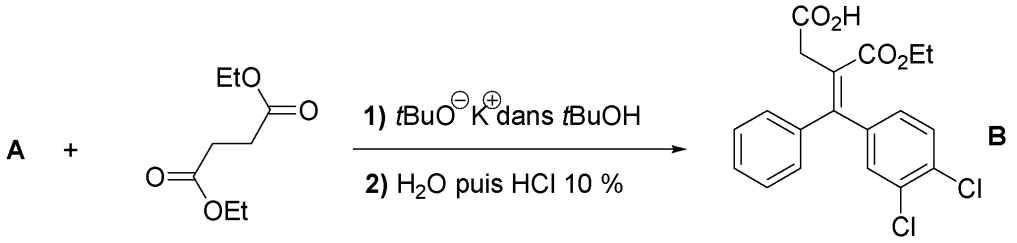
33- Proposer un mécanisme pour cette réaction.

Dans le mode opératoire, il est écrit que la réaction est effectuée avec 1,50 mol du chlorure d'acyle, un excès de benzène et 1,64 mol de trichlorure d'aluminium $AlCl_3$.

34- Justifier les quantités relatives employées.

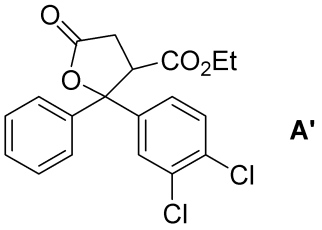
35- En fin de réaction, après une heure d'agitation, le mélange réactionnel est versé sur un mélange d'eau et de glace, puis agité. Quel est l'intérêt d'une telle opération ?

On effectue ensuite une réaction dite « de Stobbe » (H. Stobbe, 1893).
*La réaction est effectuée dans le tertiobutanol (t-BuOH), en présence de tertiobutanolate de potassium (t-BuOK). Dans ce milieu, la réaction du composé **A** avec le butanedioate de diéthyle conduit au composé **B** représenté ci-dessous (notations : Et, groupe éthyle $–CH_2CH_3$ et t-Bu, groupe tertiobutyle $–C(CH_3)_3$).*



*L'obtention du monoester **B** en fin de réaction peut paraître surprenante et nous allons essayer de déterminer le mécanisme de cette réaction.*

*Au cours de la première phase de la réaction (avant l'addition d'eau), on détecte la présence dans le milieu réactionnel de la lactone intermédiaire **A'** représentée ci-après.*

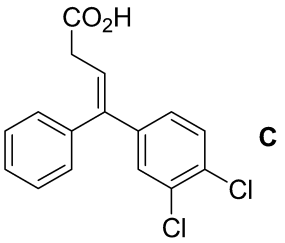


A'

36- Proposer un mécanisme qui explique la formation de la lactone **A'** à partir de **A**.

37- Proposer un mécanisme menant au composé **B** en partant de la lactone **A'**.

*Après un reflux pendant 36h du composé **B** en milieu acide (mélange d'acides éthanoïque et bromhydrique), on isole le composé **C** représenté ci-dessous.*



C

38- Au cours de la réaction de formation de **C**, un gaz se dégage. L'identifier. Donner la structure du composé (neutre) qui se forme intermédiairement dans le milieu. En mettant à profit la présence d'une double liaison éthylénique dans cet intermédiaire, proposer un mécanisme simple expliquant le dégagement gazeux.

*Le composé **C** est dissous dans de l'acétate d'éthyle. On ajoute dans cette solution du palladium sur charbon, et on y fait barboter du dihydrogène. Après traitements on isole le composé **D**.*

39- Représenter le composé **D**.

40- La réaction de formation de **D** est-elle stéréosélective ? Justifier.

*Par action sur **D** d'un léger excès de chlorure de thionyle $SOCl_2$ on obtient un composé **E**.*

41- Donner la structure de Lewis de $SOCl_2$. Ecrire l'équation de la réaction et donner la structure de **E**. Observe-t-on un dégagement gazeux dans cette étape ? Si oui, lequel ?

*Le composé **E** obtenu est dissous dans du disulfure de carbone CS_2 puis on ajoute un large excès de trichlorure d'aluminium $AlCl_3$. Après 16 heures d'agitation à température ambiante et addition d'eau en fin de réaction, on obtient un composé **F**.*

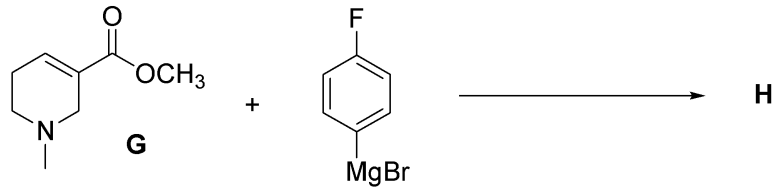
42- Justifier le fait d'avoir choisi CS_2. Montrer que l'intermédiaire formé au cours de cette réaction, très réactif, peut potentiellement réagir sur différents sites et conduire ainsi à différents produits. Représenter le produit **F** obtenu (très majoritairement) et justifier soigneusement la sélectivité.

43- Suggérer une préparation de la sertraline en partant de **F** et de méthylamine CH_3NH_2. Indiquer schématiquement la suite de réactions envisagées, les éventuels réactifs supplémentaires et les conditions opératoires.

II. Synthèse de la paroxétine (J.A. Christensen et R.F. Squires, 1977)

La synthèse étudiée ici va nous conduire à l'obtention d'un seul stéréoisomère de configuration de la paroxétine (voir la structure de la paroxétine en début de problème).

*La première étape de la synthèse est une réaction entre le bromure de p-fluorophénylmagnésium et le composé **G** représentés ci-dessous. Cette réaction est suivie d'une hydrolyse acide qui conduit au composé **H**.*



44- Montrer que la molécule **G** possède deux sites susceptibles d'être attaqués par l'organomagnésien.

45- L'étude du composé **H** par spectroscopie infrarouge indique que la fonction ester a été préservée au cours de la réaction. En déduire la structure du composé **H**. Proposer un mécanisme pour la formation de **H**.

46- Combien existe-t-il de stéréoisomères de configuration du composé **H** ? Justifier.

*A la fin de cette première réaction on obtient un mélange de tous les stéréoisomères de configuration du composé **H**. Si l'on dissout ce mélange dans du benzène en présence de méthanolate de sodium CH_3ONa et que l'on chauffe au reflux pendant 2 heures, on récupère à la fin uniquement le mélange racémique trans pur du composé **H**.*

47- Quelles sont les précautions expérimentales à prendre pour réaliser cette étape ? Donner les pictogrammes de sécurité pour le benzène et le méthanolate de sodium.

48- Donner une représentation de Cram des stéréoisomères du mélange racémique *trans* pur du composé **H**.

49- Proposer un mécanisme pour cette réaction d'isomérisation.

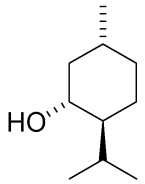
50- Qu'en déduire sur les stéréoisomères *trans* de **H** par rapport aux stéréoisomères *cis* ?

51- Quel équilibre conformationnel peut-on écrire pour chacun des stéréoisomères *trans* de **H** ? Une des deux conformations est-elle plus stable ? Justifier. On indique que le cycle azoté adopte une conformation de type cyclohexanique chaise.

*Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique contenant le mélange **H** est portée au reflux, puis distillée. Après évaporation des solvants, le solide résultant est soumis à l'action d'un léger excès de chlorure de thionyle $SOCl_2$. On obtient alors le composé **I** (mélange racémique).*

52- Quel est le rôle de la distillation lors du chauffage de **H** en milieu chlorhydrique aqueux ? Représenter un des stéréoisomères **I** obtenus.

*Sur le mélange **I** en solution dans la pyridine à 0°C, on ajoute un équivalent de (-)-menthol. Après traitements (extraction, séchage et évaporation du solvant) on obtient un liquide (L). Les constituants de ce liquide sont séparés. On poursuit la synthèse avec un des constituants que l'on a isolé, noté **J**, qui sera précisé ultérieurement.*



(-)-menthol



pyridine

53- Que signifie le (-) dans le nom (-)-menthol ?

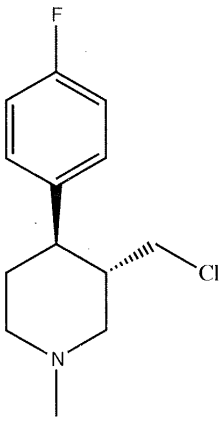
54- Représenter les constituants du liquide.

55- Proposer un mécanisme pour la réaction effectuée. On précisera le rôle joué par la pyridine.

56- Proposer une technique pour séparer les constituants du mélange, la décrire en quelques lignes.

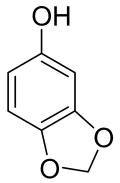
57- Expliquer le rôle du (-)-menthol dans cette synthèse.

58- Proposer une méthode (plusieurs réactions peuvent être nécessaires) pour obtenir le composé **K** ci-dessous à partir de **J** qu'on précisera, sans modification de la configuration de ses atomes de carbone asymétriques. Les mécanismes des réactions ne sont pas demandés.



K

*Dans du méthanol on ajoute un morceau de sodium (0,2 mol). A la fin du dégagement gazeux on ajoute 0,2 mol de sésamol (composé **L** ci-après) puis 0,2 mol du composé **K**. En fin de réaction on isole le composé **M**.*



L

59- Ecrire les équations des différentes réactions qui se produisent (indiquer la nature du dégagement gazeux). Préciser la structure du composé **M**.

60- Préciser la nature du mécanisme lors de la réaction avec le composé **K**. Justifier.

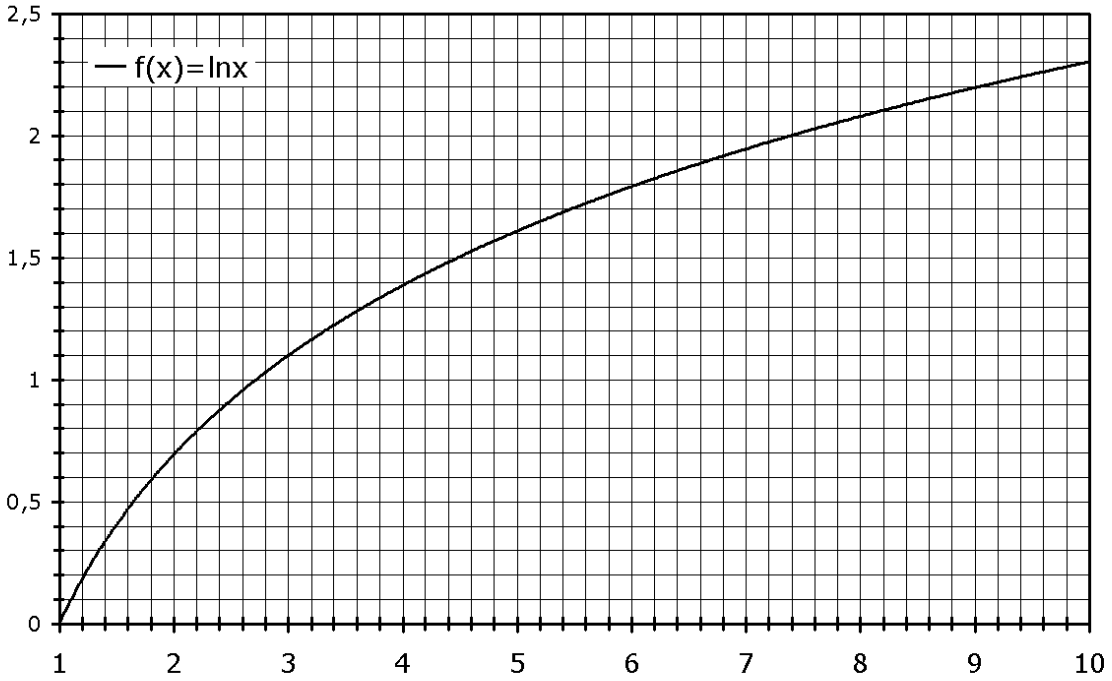
*Les deux dernières étapes de la synthèse, non étudiées ici, permettent d'obtenir **N**, un des stéréoisomères purs correspondant à la structure de la paroxétine donnée sans stéréochimie au début du problème, et ceci sans modifier la configuration des atomes de carbone asymétriques présents depuis **K**. Des tests ont montré que seul le stéréoisomère (-)-trans-(3S,4R) est actif (dans le cycle azoté l'atome d'azote porte le numéro 1), c'est donc ce stéréoisomère qui est la paroxétine.*

61- Représenter le stéréoisomère de configuration **N** finalement obtenu. Est-ce la paroxétine ?

Données:

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}0.10^{23}$ mol^{-1}
Constante des gaz parfaits : R= 8,3 J.K^{-1}.mol^{-1}
Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$
Z(Ru)=44
T_{fusion}(Al) = 933 K
T_{fusion}(Ru) = 2583 K
T_{fusion}(Os) = 3318 K
Rayon métallique de l'osmium : 135 pm
Grandeurs standard à 1100°C :

	Ru(s)	Ru(g)	RuO_2(s)	RuO_3(g)	RuO_4(g)	O_2(g)	Al(*l*)	Al_2O_3(s)
$\Delta_f H°$ /kJ.mol^{-1}	0	650	-280	-80	-180	0	0	-1690
S°/J.K^{-1}.mol^{-1}	70	225	185	390	440	255	85	225



Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$

Fin de l'énoncé
Fin de l'épreuve