# Corrigé

# *Partie A. Le Fer*

## I – Etat Solide

### *I.1 Structure électronique*

I.1.1 Configuration électronique du fer dans son état fondamental :

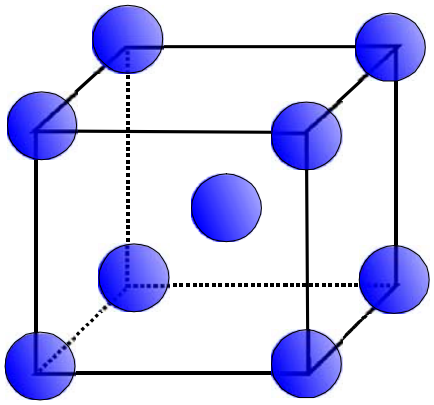
$[Ar]3d^6 4s^2$ ou $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

I.1.2 Ions les plus courants : $Fe^{2+}$ $[Ar]3d^6 4s^0$ car départ facile des 2 électrons s et $Fe^{3+}$ $[Ar]3d^5 4s^0$ car $3d^5$ stable (couche d à moitié pleine).

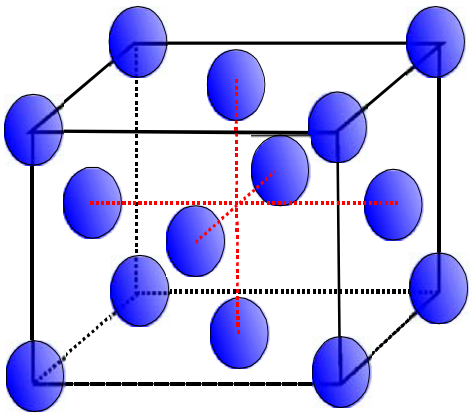
### *I.2 Structure cristalline du fer et du monoxyde de fer*

I.2.1 Maille élémentaire du type cubique centré (CC) et cubique à faces centrées (CFC) :

CC :



CFC :



I.2.2 Masse volumique des variétés allotropiques du fer.

- Fer α (CC) $8\times\frac{1}{8}+1=2$ *atomes propres / maille*

$$\rho_\alpha = \rho_{cc} = \frac{2\times M_{Fe}}{N_A \times a_\alpha^{\,3}} = \frac{2\times 55{,}85}{6{,}02.10^{23}\times(0{,}287.10^{-9})^3} = 7848{,}9.10^3\ g.m^{-3} = 7849\ kg.m^{-3}$$

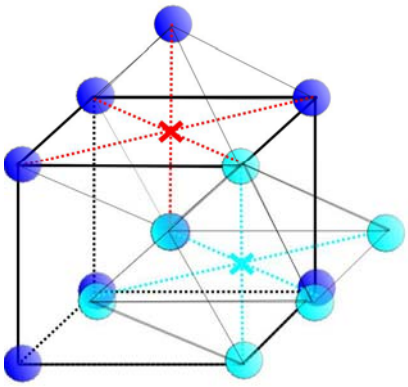
- Fer γ (CFC) $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$ *atomes propres / maille*

$$\rho_\gamma = \rho_{CFC} = \frac{4\times M_{Fe}}{N_A \times a_\gamma^{\,3}} = \frac{4\times 55{,}85}{6{,}02.10^{23}\times(0{,}347.10^{-9})^3} = 8881{,}7.10^3\ g.m^{-3} = 8882\ kg.m^{-3}$$

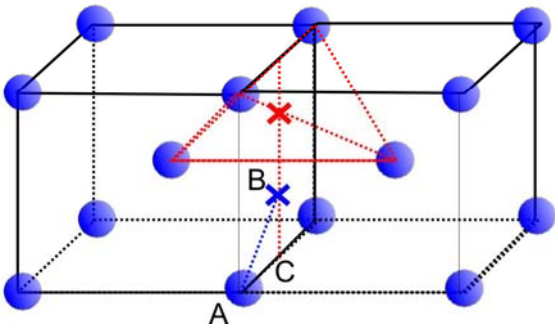
I.2.3 Rayon métallique du Fer α (CC)

$$a_\alpha = \frac{4\times R_\alpha}{\sqrt{3}} \Rightarrow R_\alpha = \frac{a_\alpha\times\sqrt{3}}{4} = \frac{0{,}287.10^{-9}\times\sqrt{3}}{4} = 1{,}24.10^{-10}\ m = 124\ pm$$

Sites Oh



Sites Td




- Sites octaédriques :
  Milieux des faces : 6/2 = 3 / maille
  Milieux des arêtes : 12/4 = 3 / maille
  Soit 6 / maille
- Sites tétraédriques :

  Aux 1/4 et 3/4 des médiatrices des arêtes : $\frac{12\times 2}{2} = 12$ sites tétraédriques / maille (ou 4 sur chaque face : $\frac{6\times 4}{2} = 12$ sites / maille).

- Rayon maximum des sites octaédriques

Octaèdre irrégulier aplati aux centres des faces. 2 atomes de fer à a/2 et 4 atomes de fer à $\frac{a\sqrt{2}}{2}$.

- la plus petite distance est a/2. Soit $R_{Oh} + R_\alpha = a/2$ avec $a = 4\frac{R_\alpha}{\sqrt{3}}$

$$\Rightarrow \quad R_{Oh} = \frac{2R_\alpha}{\sqrt{3}} - R_\alpha = R_\alpha\left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1\right) = 0{,}155 \times R_\alpha = 19{,}5 \ pm$$

- Rayon maximum des sites tétraédriques : (cf schéma)

$R_\alpha + R_{Td}$ = AB avec $AB^2 = AC^2 + BC^2 = \left(\frac{a}{4}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 = a^2\left(\frac{1}{16} + \frac{1}{4}\right) = a^2\frac{5}{16}$ AB = $\frac{\sqrt{5}}{4}a$

Soit $R_{Td} = \frac{\sqrt{5}}{4}a - R_\alpha$ avec $a = \frac{4R_\alpha}{\sqrt{3}}$

$$\Rightarrow R_{Td} = R_\alpha\left(\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{3}} - 1\right) = 0{,}291 R_\alpha = 36{,}4 \ pm$$

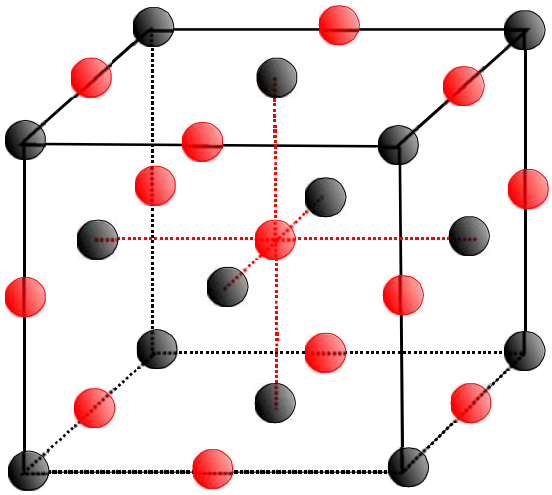
I.2.4 Solutions solides Fe + C.

On sait que R(Fe) = 124 pm et R (C) 77 pm, $R_{Td}$ = 36 pm et $R_{Oh}$ = 19 pm, les rayons du fer et du carbone sont trop différents pour envisager des solutions solides de substitution.
Il y a donc insertion avec déformation du réseau hôte.

I.2.5 FeO solide ionique qui cristallise dans une structure du type NaCl. L'oxygène est sous forme $O^{2-}$.

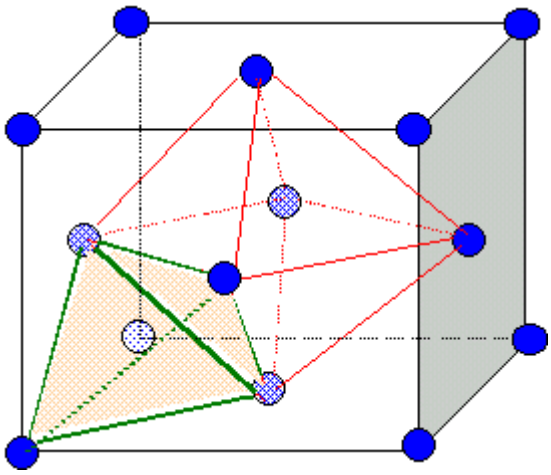
I.2.6
Il s'agit d'une structure du type CFC d'ions $O^{2-}$, les ions $Fe^{2+}$ occupant les sites Oh. On peut inverser le rôle joué par les ions $Fe^{2+}$ et $O^{2-}$. On peut voir deux structures CFC décalées d'une demie arête pour chaque ion.

Coordinence : 6



I.2.7

- Sites Oh : $1+\frac{12}{4} = 4$ *sites Oh/ maille* (1 au centre du cube comptant pour 1 et 12 au milieu de chaque arrête comptant pour 1/4).
- Sites Td : 8 sites Td / maille (au centre de chacun des 8 petits cubes contenu dans la maille, soit 8 sites Td / maille).



I.2.8 50 % des sites Oh occupés par $Fe^{3+}$ et 1/8 des sites Td par $Fe^{2+}$.

- $Fe^{3+}$ 50 % sites Oh $4\times\frac{1}{2} = 2$ $Fe^{3+}$ / maille

- $Fe^{2+}$ 1/8 sites Td $\frac{1}{8}\times 8 = 1\,Fe^{2+}$ / maille

- $O_2^{2-}$ $\frac{8}{8}+\frac{6}{2} = 4$ / maille

Soit $Fe_2^{III}Fe^{II}O_4$ ($Fe_3O_4$).

I.2.9 $R(Fe^{2+})$ = 82 pm
$R(Fe^{3+})$ = 67 pm
$R(O^{2-})$ = 132 pm

Dimension des sites dans un réseau CFC d'ions oxydes non déformé:

$$R_{Oh} = R(O^{2-})(\sqrt{2}-1) = 54{,}7 \text{ pm}$$

$$R_{Td} = R(O^{2-})(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}-1) = 29{,}7 \text{ pm}$$

Comme $R(Fe^{3+}) > R_{Oh}$ : déformation du réseau CFC.
Comme $R(Fe^{2+}) > R_{Td}$ : déformation du réseau CFC.

I.2.10 $\rho\, Fe_3O_4 = 5{,}18 \text{ g.cm}^{-3} = 5{,}18.10^6 \text{ g.m}^{-3}$

$$\rho_{Fe_3O_4} = \frac{3M_{Fe}}{N_A a^3} + \frac{4M_{O^{2-}}}{N_A a^3} = \frac{3\times 55{,}85 + 4\times 16{,}00}{6{,}02.10^{23}\times a^3} \Rightarrow a^3 = \frac{3\times 55{,}85 + 4\times 16{,}00}{\rho_{Fe_3O_4}\times 6{,}02.10^{23}}$$

A.N. a= 420 pm

Dans le cas de $O^{2-}$ (réseau CFC non déformé) : $a = \frac{4R(O^{2-})}{\sqrt{2}} = \frac{4\times 132}{\sqrt{2}} = 373{,}0 \; pm$

Le résultat est donc compatible avec la déformation du réseau CFC d'ion $O^{2-}$ induite par l'insertion des ions $Fe^{3+}$ et des ions $Fe^{2+}$.

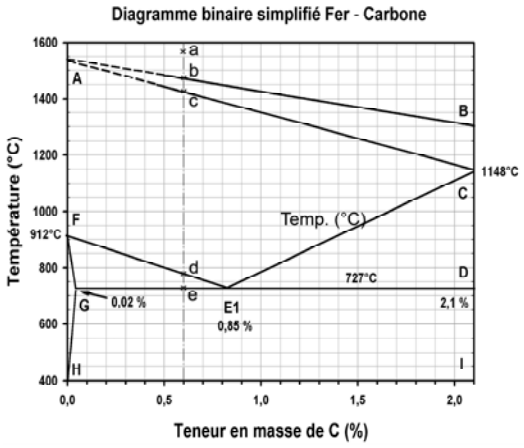
### *I.3 Diagramme binaire simplifié Fer – Carbone*

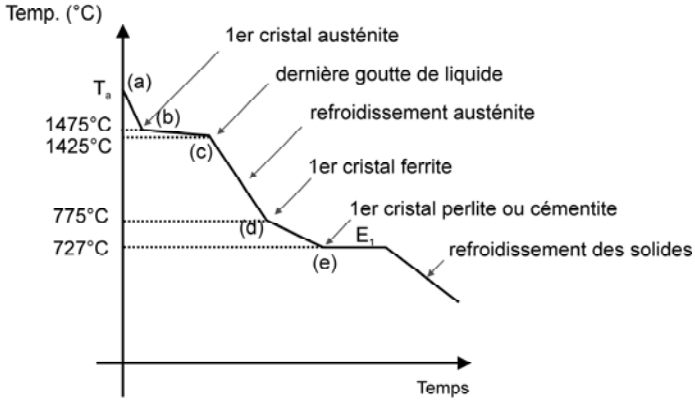
I.3.1. Domaine du Fe α et du Fe γ :
Fe α : pour une température < 912 °C : segment HF (fer α pur)
Fe γ : pour une température comprise entre 1538°C et 912°C : segment AF

I.3.2. Nature des espèces présentes dans les domaines ABC, $ACE_1F$, FGH, $E_1FG$, $CDE_1$ et HGDI :
ABC : Liquide + Austénite
$ACE_1F$ : Austénite
FGH : Ferrite
$E_1FG$ : Ferrite + Austénite
$CDE_1$ : Austénite + Cémentite (ou $Fe_3C$)
HGDI : Ferrite + Cémentite ($Fe_3C$)

I.3.3
- $E_1$ correspond à l'eutectoïde où existe l'équilibre Austénite = Ferrite (0,02 %) + Cémentite
- $E_2$ correspond à l'eutectique où existe l'équilibre Liquide = Austénite (2,1 %) + Cémentite

I.3.4.1 Courbe de refroidissement θ(t) :

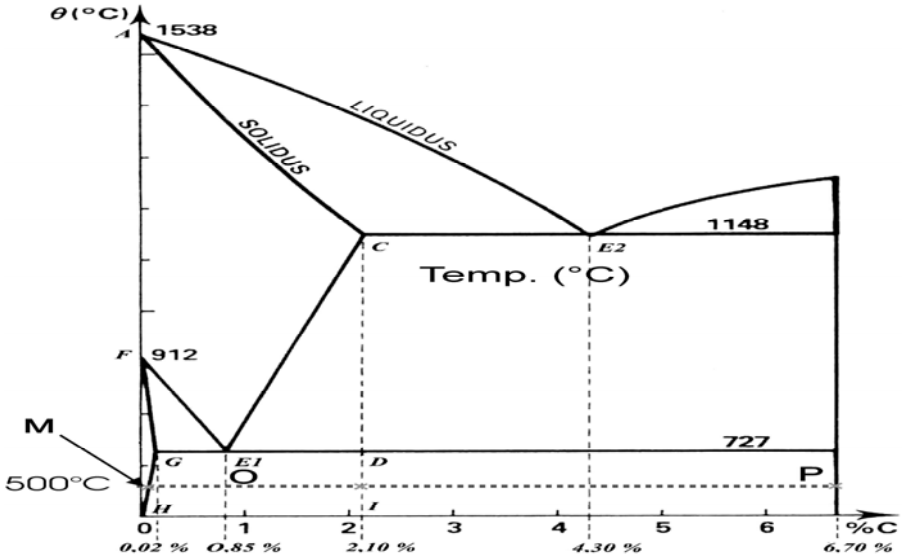



(a) → (b) : Liquide (donc pas d'équilibre)
(b) → (c) : Liquide = Austénite
(c) → (d) : Austénite (donc pas d'équilibre)
(d) → (e) : Austénite = Ferrite
(e) → fin : Ferrite + Perlite (le palier (e) correspond à l'équilibre eutectoïde $E_1$ : austénite = ferrite + cémentite)

I.3.4.2
1450°C : e)
1400 °C : c)
730°C : f) (ou d même si cela correspond moins à la proportion des phases d'après la règle des moments)
500°C : h) ou g)

I.3.5 Acier de composition eutectoïde $E_1$ 0,85 % en C :
Phases en présence : Ferrite + Cémentite ($Fe_3C$).




Proportions (selon la règle des moments, cf Schéma) :

- $$\frac{m_{ferrite}}{m_{cémentite}} = \frac{\overline{OP}}{\overline{OM}} = \frac{6{,}7-0{,}85}{0{,}85-0{,}01} = 6{,}96$$
- $$m_{ferrite} + m_{cémentite} = 100$$

$\Rightarrow \; m_{cémentite}\,(6{,}96+1) \;=\; 100 \;\Rightarrow\; m_{cémentite} \;=\; 12{,}6\ \%$ en masse et $m_{ferrite} = 87{,}4\ \%$.

I.3.6 Températures de début et de fin de solidification : à l'eutectoïde $E_1$, début de solidification à ≈1450°C et fin de solidification à ≈1380°C.

I.3.7 Microstructure à 1420°C : schéma e.

### *I.4 Diagramme d'Ellingham*

I.4.1 Métal pur à l'état natif : Au ou Cu ou Ag, …

I.4.2 Nombre d'oxydation du fer dans les oxydes FeO, $Fe_3O_4$ et $Fe_2O_3$ :
FeO : Fe(II)
$Fe_3O_4$ : $Fe^{III}{}_2Fe^{II}O_4$
$Fe_2O_3$ : Fe(III)

I.4.3

(1) $2\,Fe\,(s) + O_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,FeO$ $\qquad \Delta_rH_1^O = -532{,}2\ kJ.mol^{-1}$
$\Delta_rS_1^O = -140{,}8\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

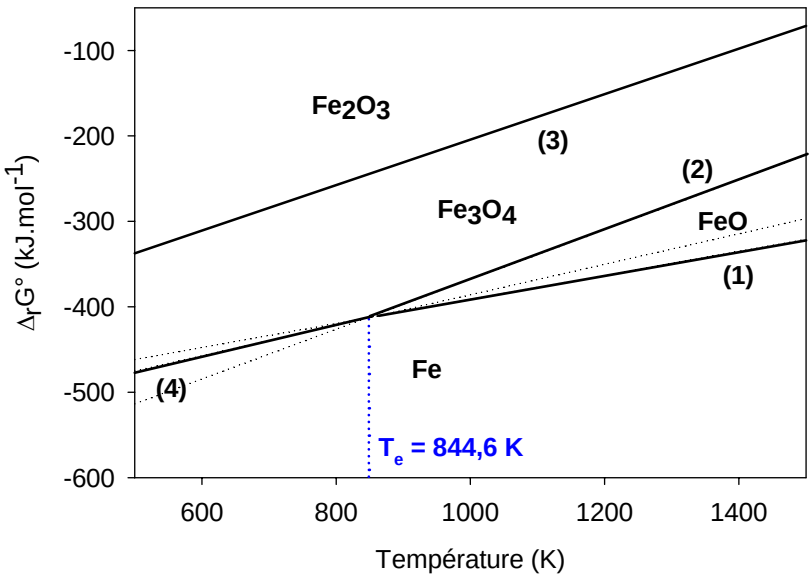
d'où $\Delta_rG_1^O = \Delta_rH_1^O - T\Delta_rS_1^O = -532{,}2.10^3 + 140{,}8T\ \ (J.mol^{-1})$

(2) $6\,FeO\,(s) + O_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,Fe_3O_4$ $\qquad \Delta_rH_2^O = -659{,}4\ kJ.mol^{-1}$
$\Delta_rS_2^O = -291{,}4\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

d'où $\Delta_rG_2^O = \Delta_rH_2^O - T\Delta_rS_2^O = -659{,}4.10^3 + 291{,}4T\ \ (J.mol^{-1})$

(3) $4\,Fe_3O_4\,(s) + O_2\,(g) \rightleftharpoons 6\,Fe_2O_3$ $\qquad \Delta_rH_3^O = -470{,}4\ kJ.mol^{-1}$
$\Delta_rS_3^O = -266{,}2\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

d'où $\Delta_rG_3^O = \Delta_rH_3^O - T\Delta_rS_3^O = -470{,}4.10^3 + 266{,}2T\ (J.mol^{-1})$




I.4.4

- Pour T < Te, FeO se dismute en $Fe_3O_4$ et Fe car FeO appartient à deux domaines disjoints.

- Dismutation de FeO :

$$\begin{array}{ll} 2\ FeO\ (s) & = 2\ Fe\ (s) + O_2\ (g) \\ 6\ FeO\ (s) + O_2\ (g) & = 2\ Fe_3O_4\ (s) \\ \hline 4\ FeO\ (s) & = Fe(s) + Fe_3O_4\ (s) \end{array}$$

- Nouvel équilibre (4) : 3/2 Fe (s) + $O_2$ (g) = 1/2 $Fe_3O_4$ (s)

| | | | |
|---|---|---|---|
| 3x | 2 Fe(s) + $O_2$(g) | = 2 FeO(s) | $\Delta_rG_1^O$ |
| | 6 FeO(s) + $O_2$(g) | = 2$Fe_3O_4$(s) | $\Delta_rG_2^O$ |
| x1/4 | 6 Fe(s) + 4 $O_2$(g) | = 2$Fe_3O_4$(s) | $3\Delta_rG_1^O+\Delta_rG_2^O$ |
| | 3/2 Fe(s) + $O_2$(g) | = 1/2$Fe_3O_4$(s) | $\Delta_rG_4^O = 3/4\Delta_rG_1^O+1/4\Delta_rG_2^O$ $=-564{,}5.10^3+178{,}5T$ (J.mol$^{-1}$) |

- Tracé de $\Delta_rG_4^O$, cf diagramme de la question I.4.3.

I.4.5 Pour chaque droite tracée, la droite représente le domaine de coexistence des deux espèces avec $\Delta rG^O = -RT\ln\frac{P^O}{(P_{O_2})_{eq}} = +RT\ln\frac{(P_{O_2})_{eq}}{P^O}$. A partir de l'équilibre, à T constante, si on impose $PO_2 > PO_2$ (eq), on se déplace au dessus de la droite et on favorise l'espèce la plus oxydée (puisqu'en effet $PO_2 > PO_2$ (eq) $\Rightarrow$ $A = -\Delta_rG = -\Delta_rG° - RT\ln Q = RT\ln\frac{PO_2}{(PO_2)_{eq}} > 0$). D'où les domaines représentés sur le diagramme (Cf. diagramme de la question I.4.3).

I.4.6.1 Au point Te : $\Delta_rG_1^O = \Delta_rG_2^O$

Or $\Delta_rG_1^O = -532{,}2.10^3 + 140{,}8T$

$\Delta_rG_2^O = -659{,}4.10^3 + 291{,}4T$

D'où : $T_e = \frac{659{,}4.10^3 - 592{,}8.10^3}{291{,}4 - 140{,}8} = 844{,}6\ K$

En ce point $T_e$ se croisent les droites (1), (2) et (4). Donc les trois espèces solides coexistent et $Fe_3O_4$ (oxydant) réagit sur Fe (réducteur) pour donner FeO :

Fe + $Fe_3O_4$ = 4 FeO

I.4.6.2

A Te = 844 K :

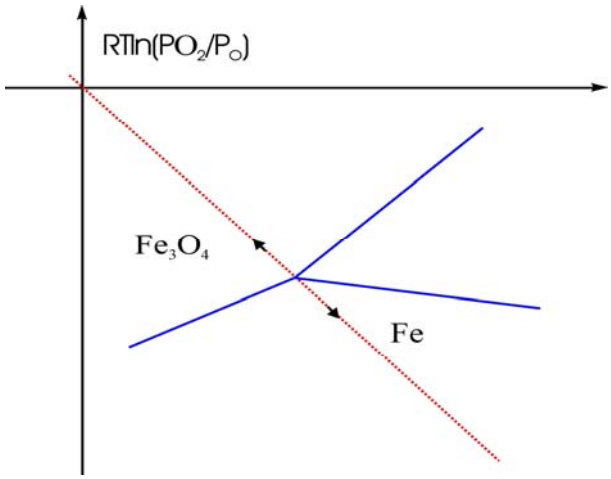
4 FeO (s) = Fe (s) + $Fe_3O_4$ (s)

- Calcul de la variance :

- variance $v = (n - r) + 2 - \varphi$ (2 pour T et P dans le cas général).
  $v = (n - r) + 1 - \varphi$ (car P n'est pas un facteur d'équilibre).
  soit $v = (3-1) + 1 - 3 = 0$.

- On peut aussi raisonner en considérant qu'en ce point les 2 équilibres (1), (2) et (4) sont réalisés, ce qui correspond à 2 équilibres indépendants ((4) est une combinaison de

(1) et (2)), 4 espèces (Fe, FeO, $Fe_3O_4$ et $O_2$) et 4 phases (3 phases solides et 1 phase gazeuse). Soit v = (4-2) + 2 – 4 = 0.




- Si on augmente T à P constant à partir de $T_e$ : formation de Fe (s).
- Si on diminue T à P constant : formation de $Fe_3O_4$.

I.4.6.3 Pour T < Te, FeO est thermodynamiquement instable mais existe néanmoins en raison d'une stabilité cinétique (espèce métastable). La dismutation n'est envisageable qu'en présence de dioxygène.

I.5 Les réactions de réduction de $Fe_2O_3$, puis de $Fe_3O_4$ par CO sont-elles des réactions thermodynamiquement favorisées ?

(A) $3\ Fe_2O_3\ (s) + CO\ (g) = 2\ Fe_3O_4\ (s) + CO_2\ (g)$ (quelque soit T)

(B) $1/4\ Fe_3O_4\ (s) + CO\ (g) = 3/4\ Fe\ (s) + CO_2\ (g)$ (pour $T < T_e$)

Pour T > Te, $Fe_3O_4$ se réduit tout d'abord en FeO, puis seulement FeO se réduit en Fe).

(C) $Fe_3O_4\ (s) + CO\ (g) = 3\ FeO\ (s) + CO_2\ (g)$ (pour $T > T_e$)

puis (D) $FeO\ (s) + CO\ (g) = Fe\ (s) + CO_2\ (g)$ (pour $T > T_e$)

$\Delta_rG_5^O = ?$ $\Delta_rS_5^O = 2S^O_{CO_2(g)} - 2S^O_{CO\ (g)} - S^O_{O_2(g)}$

$= 2x213,6 - 2x197,6 - 205 = -173\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

$\Delta_rH_5^O = 2\Delta_fH^O_{CO_2(g)} - 2\Delta_fH^O_{CO\ (g)} - \Delta_fH^O_{O_2(g)}$

$= 2x(-393,5.10^3) + 2x110,5.10^3 + 0 = -566,0.10^3\ J.mol^{-1}$

d'où $\Delta_rG_5^O = -566,0.10^3 + 173T\ (J.mol^{-1})$

$\Delta_rG_A^O = 1/2\ \Delta_rG_5^O - 1/2\ \Delta_rG_3^O = -47,8.10^3 - 46,6T\ (J.mol^{-1})$

et $\Delta_rG_B^O = 1/2\ \Delta_rG_5^O - 1/2\ \Delta_rG_4^O = -0,8.10^3 - 2,7T\ (J.mol^{-1})$

$\Delta_rG_C^O = 1/2\ \Delta_rG_5^O - 1/2\ \Delta_rG_2^O = +46,7.10^3 - 59,2T\ (J.mol^{-1})$

La réaction (A) est très favorisée sur tout le domaine de température car $\Delta_r G_A^O << 0$ quelque soit T. (B) est favorable quelque soit T < Te car $\Delta_r G_B^O < 0$ et (C) est également favorable quelque soit T > Te car $\Delta_r G_C^O < 0$.

I.6.1 Equation de conversion de FeS en FeO :

(6) $1/2\ S(g) + O_2(g) = SO_2(g)$ $\quad \Delta_r G_6^O = -361{,}5.10^3 + 73T\ (J.mol^{-1})$

(7) $Fe(s) + 1/2S_2(g) = FeS(s)$ $\quad \Delta_r G_7^O = -150{,}0.10^3 + 52{,}5T\ (J.mol^{-1})$

(8) $Fe(s) + 1/2O_2(g) = FeO(s)$ $\quad \Delta_r G_8^O = -264{,}0.10^3 + 64{,}6T\ (J.mol^{-1})$

---

$FeS(s) + 3/2O_2(g) = FeO(s) + SO_2(g)$ $\quad \Delta_r G^O$

$\Delta_r G^O = \Delta_r G^O_6 - \Delta_r G^O_7 + \Delta_r G^O_8$

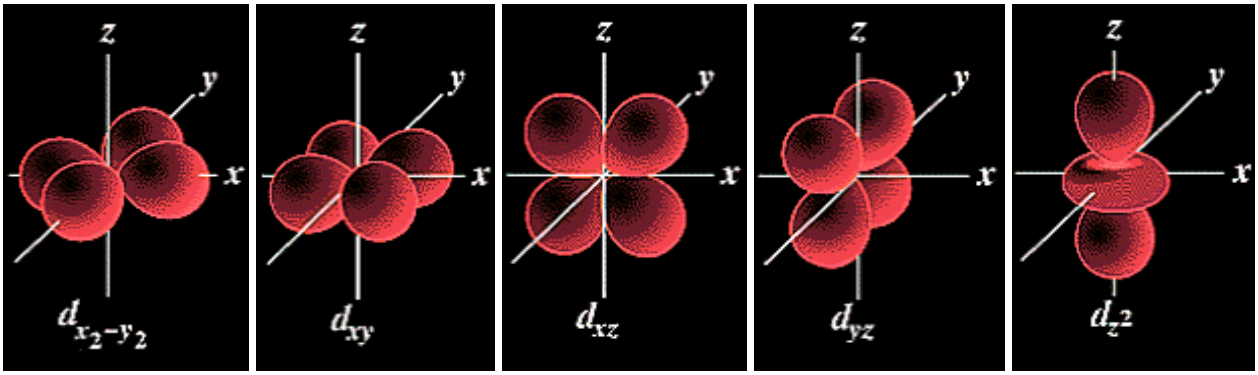
$= -475{,}5.10^3 + 85{,}1\ T\ (J.mol^{-1})$ : la réaction est favorisée car $\Delta_r G^O < 0$

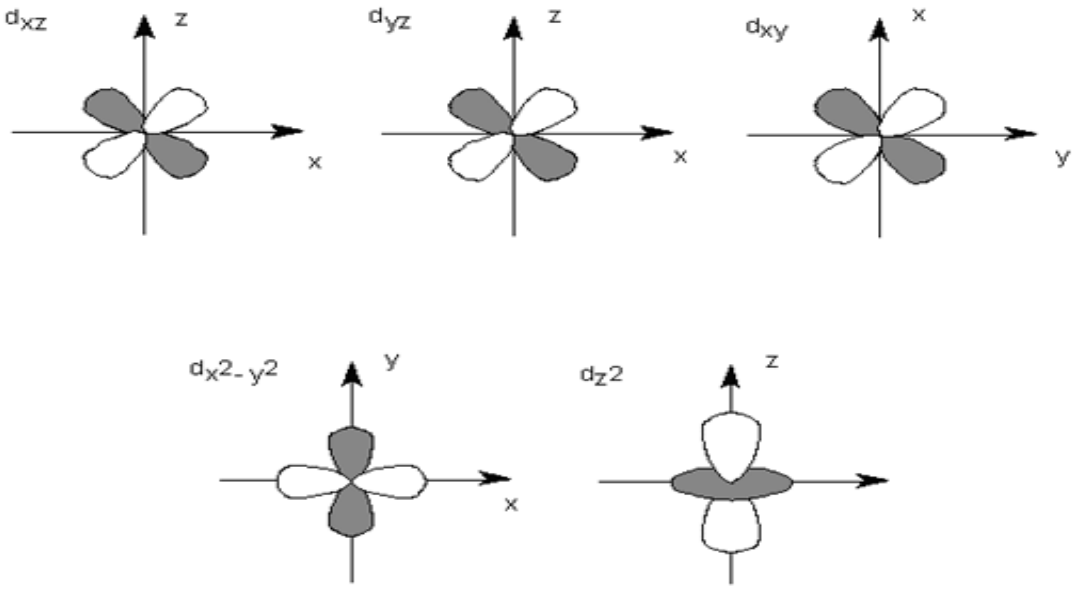
I.6.2 à T = 1273 K $\Delta_r G^O(1273\ K) = -367{,}17.10^3\ J.mol^{-1} < 0$, la réaction est donc favorisée

$K = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^O}{RT}\right) = 1{,}165.10^{15}$ : réaction déplacée vers la droite, favorable.

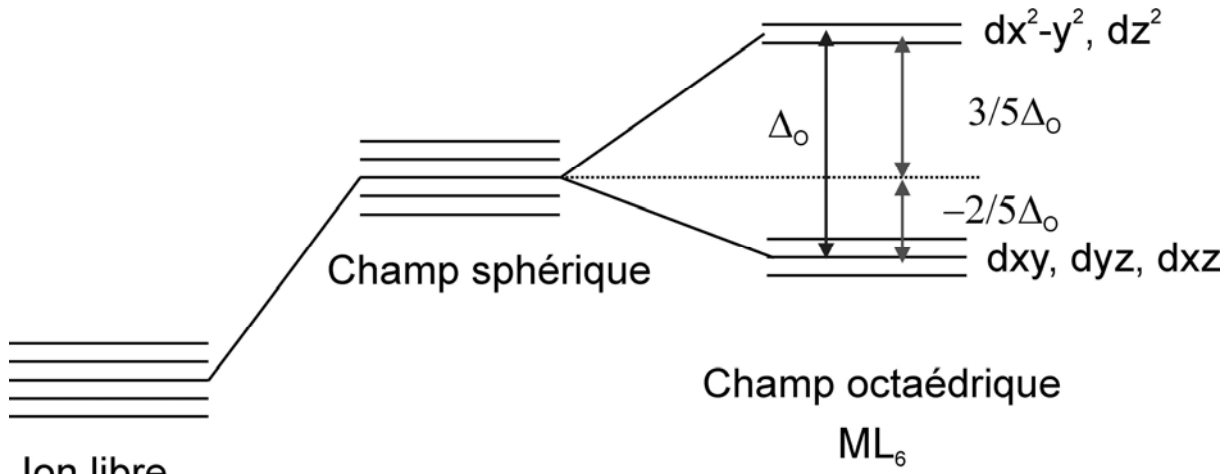
## II – Théorie du champ cristallin pour les complexes du Fer

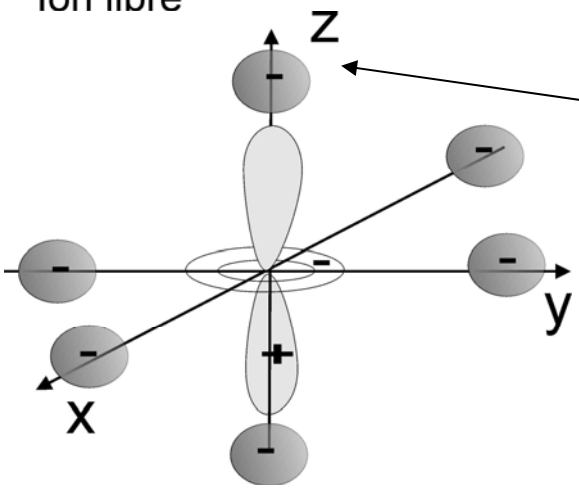
***II.1***



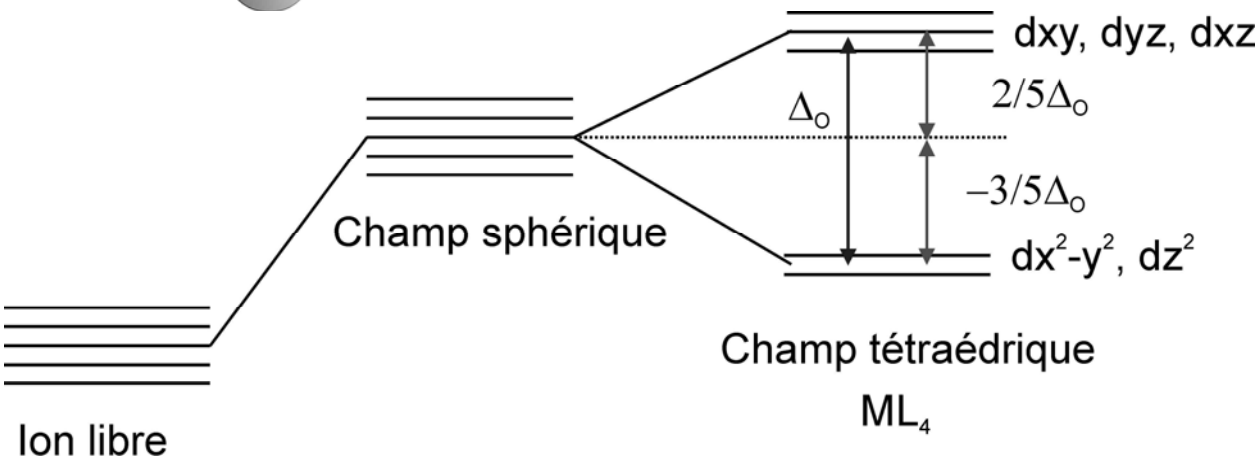



II.2



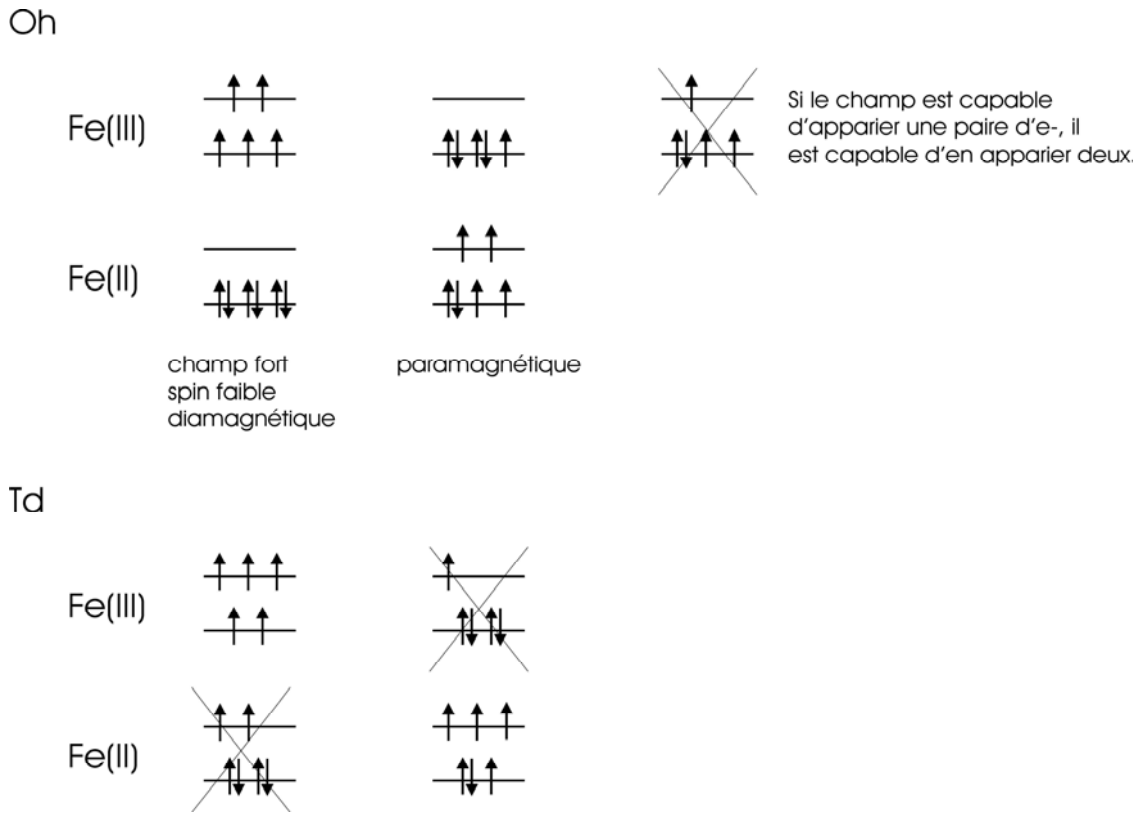




La densité de charge négative perturbe l'orbitale $dz^2$ qui se déstabilise. Idem pour l'orbitale $dx^2$-$y^2$.
Interaction faible avec les orbitales bissectrices.




Dans le cas d'un champ tétraédrique, l'interaction est plus faible avec les orbitales axiales.

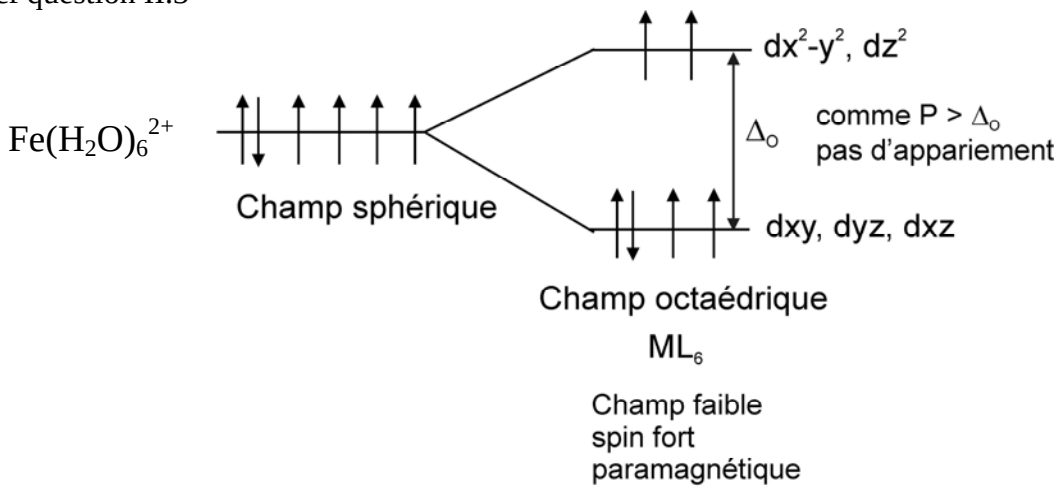
***II.3 Configuration électroniques pour Fe(II) et Fe(III) :***

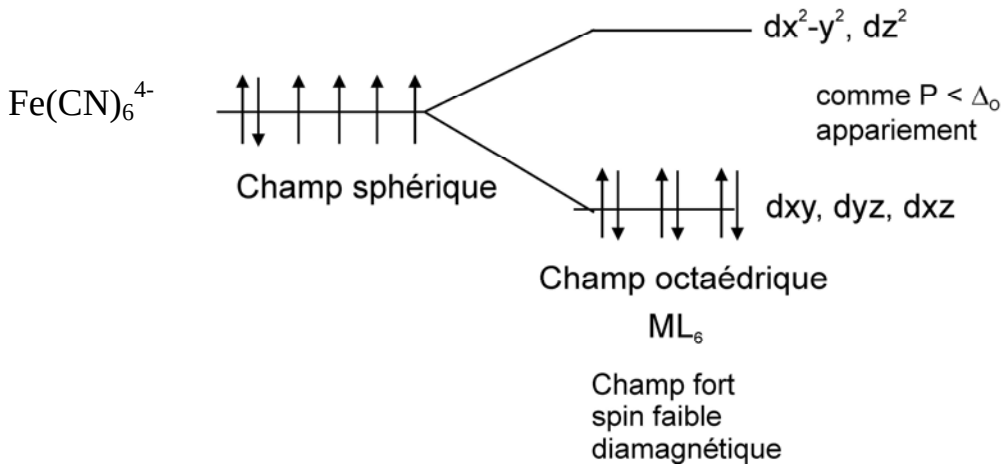



***II.4*** Il n'existe que très peu de cas où le champ tétraédrique est suffisamment fort pour apparier les électrons, donc, les complexes à spin faible et champ fort sont rares et les complexes à haut spin fréquents.

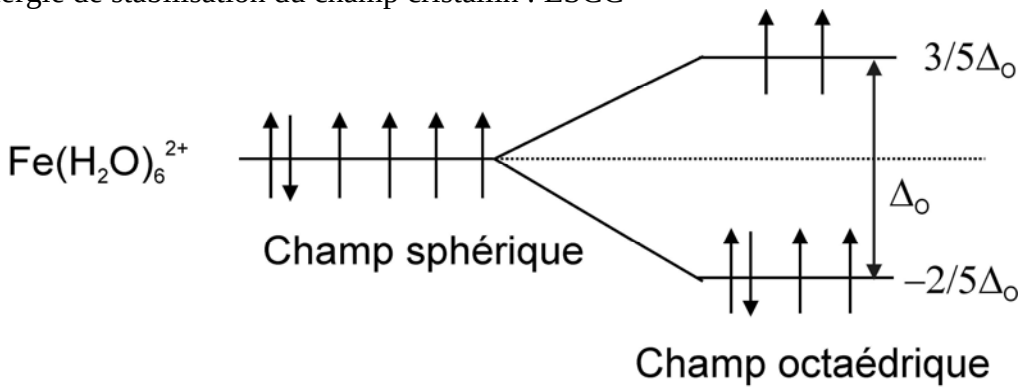
***II.5*** P = 17000 $cm^{-1}$ pour $Fe^{2+}$
$Fe(H_2O)_6^{2+}$ $\Delta_O$ = 10400 $cm^{-1}$
$Fe(CN)_6^{4-}$ $\Delta_O$ = 33000 $cm^{-1}$

II.5.1 $[Ar]3d^6 4s^0$.
II.5.2 cf question II.3





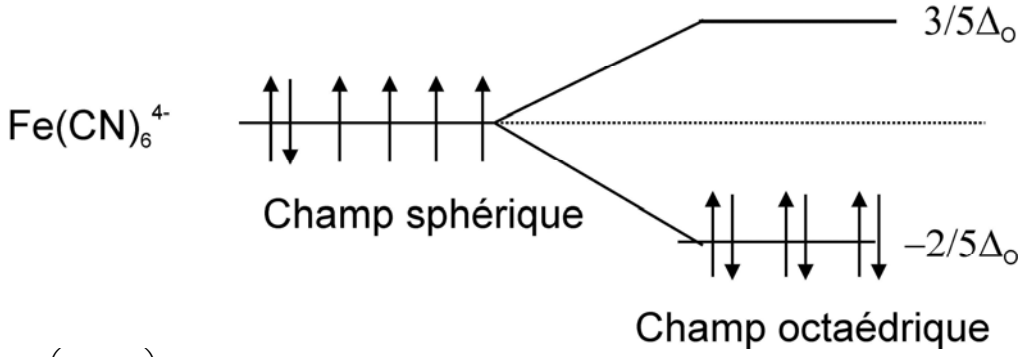

II.5.3 Energie de stabilisation du champ cristallin : ESCC




ESCC = $4\times\left(-\frac{2}{5}\Delta_O\right)+2\times\left(\frac{3}{5}\Delta_O\right) = -\frac{2}{5}\Delta_O$ / champ sphérique

A.N. ESCC = -4160 $cm^{-1}$. Stabilisé / champ sphérique.

Stabilisation : $4\times\left(\frac{2}{5}\Delta_O\right)+2\times\left(-\frac{3}{5}\Delta_O\right) = \frac{2}{5}\Delta_O > 0$




ESCC = $6\times\left(-\frac{2}{5}\Delta_O\right)+2\times P = -\frac{12}{5}\Delta_O + 2P$

A.N. ESCC = -45200 $cm^{-1}$. ESCC 10 fois plus élevé que dans le cas de $Fe(H_2O)_6^{2+}$.

## III Dosage des ions $Fe^{2+}$ à l'aide du réactif de Zimmermann-Reinhardt

### *III.1 Equation de la réaction de dosage :*

$$5x \quad Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad E^O(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0{,}77\ V$$
$$8H^+ + 5e^- + MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^O(MnO_4^-/Mn^{2+}) = +1{,}51\ V$$

$$5Fe^{2+} + 8H^+ + MnO_4^- \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

***III.2***

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

$E^O(MnO_4^-/Mn^{2+}) = +1{,}51\ V$
$E^O(Cl_2/Cl^-) = +1{,}36\ V$

En présence de chlorure une réaction d'oxydoréduction est possible entre $Cl^-$ et $MnO_4^-$. Une partie de $MnO_4^-$ ne dosera donc pas les ions $Fe^{2+}$. Le dichlore formé peut également réagir via une réaction d'oxydoréduction avec les ions $Fe^{2+}$.

***III.3 Evolution du potentiel de Nernst du couple $MnO_4^-/Mn^{2+}$ :***

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^O_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{RT}{5F}\ln\frac{[H^+]^8[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = 1{,}51 - \frac{8}{5}\times 0{,}059pH + \frac{0{,}059}{5}\log\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

en assimilant les activités aux concentrations.
Si on introduit $Mn^{2+}$, cela permet de diminuer le pouvoir oxydant du couple $MnO_4^-/Mn^{2+}$ en abaissant le potentiel du couple.

***III.4*** Conséquence pratique : on diminue le potentiel du couple $MnO_4^-/Mn^{2+}$ rendant défavorable la réaction d'oxydoréduction entre $MnO_4^-$ et $Cl^-$.

***III.5 Rôle de $H_3PO_4$ et $H_2SO_4$ dans le dosage :***
La présence de $H_2SO_4$ permet la formation d'un complexe incolore $Fe^{III}(HSO_4)^{2+}$ qui a pour conséquence d'abaisser le potentiel du couple $Fe^{3+}/Fe^{2+}$.
De même pour $H_3PO_4$ : formation d'un complexe incolore $Fe^{III}(HPO_4)^+$ qui augmente le pouvoir réducteur de $Fe^{2+}$ en diminuant le potentiel du nouveau couple.
Permet également de déterminer plus facilement l'équivalence en présence de $Cl^-$. Permet d'éviter la formation du complexe chloré $FeCl_6^{3-}$.

## IV Dosage des ions chlorures – Méthode de Laudat

IV.1.1

$$2x \quad 8H_3O^+ + 5e^- + MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 12H_2O$$
$$5x \quad C_6H_{12}O_6 + 3H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_7 + 2e^- + 2H_3O^+$$
glucose ac. gluconique

$$2MnO_4^- + 6H_3O^+ + 5C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5C_6H_{12}O_7 + 9H_2O$$

IV.1.2 Rôle de l'acide nitrique et de $KMnO_4$ : oxydant. Réaction d'oxydation en milieu acide.
Permet de cailler le lait pour l'obtention du sérum ou caillot, ce qui permet un dosage plus facile.

IV.2.1 Réaction de dosage :

(1) $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\ (s)$

IV.2.2 Rôle de $CrO_4^{2-}$ : indicateur de fin de réaction.

(2) $2Ag^+ + CrO_4^- \longrightarrow Ag_2CrO_4\ (s)$ (couleur rouge – brique)

IV.2.3 Masse de NaCl : 0,2856 g dans 100 mL, dont 10 mL dosé. $V_{Ag^+}$ = 9,85 mL pour doser tous les $Cl^-$ :

$$C_{Ag^+} = \frac{m_{NaCl}}{10{,}00 \times M_{NaCl}} \times \frac{1}{V_{Ag^+}} = \frac{0{,}2856}{10{,}00 \times 58{,}44} \times \frac{1}{9{,}85.10^{-3}} = 0{,}0496\ mol.L^{-1}$$

***IV.3 Dosage témoin de $SCN^-$***

IV.3.1 $Ag^+ + SCN^- \longrightarrow AgSCN\ (s)$

IV.3.2 Rôle de l'alun ferrique : Indicateur de fin de réaction, lorsque AgSCN a terminé de précipiter, le complexe $FeSCN^{2+}$ rouge se forme. La coloration rose-saumon traduit le début de la présence de $FeSCN^{2+}$. ($FeSCN^{2+}$ + Ag(SCN) blanc)

IV.3.3 $C_{SCN^-}$ = ?

$V_{SCN^-}$ = 9,80 mL, $V_{Ag^+}$ = 10,00 mL et $C_{Ag^+}$ = 0,0496 $mol.L^{-1}$

$$C_{SCN^-} = \frac{C_{Ag^+} V_{Ag^+}}{V_{SCN^-}} = \frac{0{,}050 \times 10{,}00}{9{,}80} = 0{,}0506\ mol.L^{-1}$$

***IV.4 Dosage des chlorures dans le lait***

$V'_{SCN^-}$ = 13,45 mL pour une masse de poudre de lait de 1,2660 g.

$V'_{Ag^+}$ = 20,00 mL.

$n_{Ag^+}$ versé = $n_{Cl^-} + n_{SCN^-}$

d'où $n_{Cl^-} = n_{Ag^+} - n_{SCN^-}$

$= C_{Ag^+}V'_{Ag^+} - C_{SCN^-}V'_{SCN^-}$

$= 0{,}0496 \times 20{,}00.10^{-3} - 0{,}0506 \times 13{,}45.10^{-3} = 0{,}311.10^{-3}$ mol

Teneur en $Cl^-$ : $T_{Cl^-} = n_{Cl^-}\, x \frac{100}{m_{poudre}} M_{Cl^-} = 0{,}872\ g$ pour 100g de poudre de lait

## V Cinétique de décomposition de $H_2O_2$

***V.1***

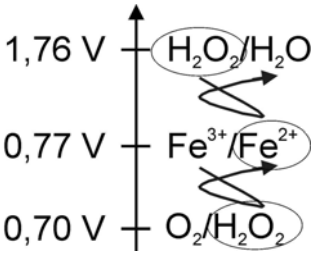
2x $8H_3O^+ + 5\,e^- + MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 12\,H_2O$

5x $H_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow O_2 + 2e^- + 2\,H_3O^+$

---

$2MnO_4^- + 6H_3O^+ + 5\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 14\,H_2O + 5\,O_2$

***V.2***




$$\begin{array}{ll} 2x & Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+} \\ & H_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow O_2 + 2e- + 2\,H_3O^+ \\ \hline & H_2O_2 + 2\,Fe^{3+} + 2\,H_2O \longrightarrow O_2 + 2\,Fe^{2+} + 2\,H_3O^+ \end{array}$$

et

$$\begin{array}{ll} 2x & Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^- \\ & H_2O_2 + 2e^- + 2H_3O^+ \longrightarrow 4H_2O \\ \hline & H_2O_2 + 2\,Fe^{2+} + 2\,H_3O^+ \longrightarrow O_2 + 2\,Fe^{3+} + 4\,H_2O \end{array}$$

Deux réactions rapides remplacent une réaction lente.

Il s'agit d'une catalyse homogène (catalyse redox).

V.3.1 La glace est utilisée pour stopper la cinétique de la réaction.

V.3.2

$$2n(H_2O_2)_{restante} = 5n(MnO_4^-)_{versé}.$$

donc $$[H_2O_2]\text{ restante} = \frac{5}{2}\times\frac{[MnO_4^-]\times Véq}{Vdosé} = \frac{5}{2}\times\frac{C_O\times Véq}{Vdosé}$$

***V.4*** A un instant t n $(H_2O_2)$ restant $= n_O - 2\xi(t)$ où $n_O = [H_2O_2]_{t=0}V_{dosé}$

Donc $\xi(t) = \frac{5}{4}(V_{éq}(0)-V_{éq}(t))C_0$.

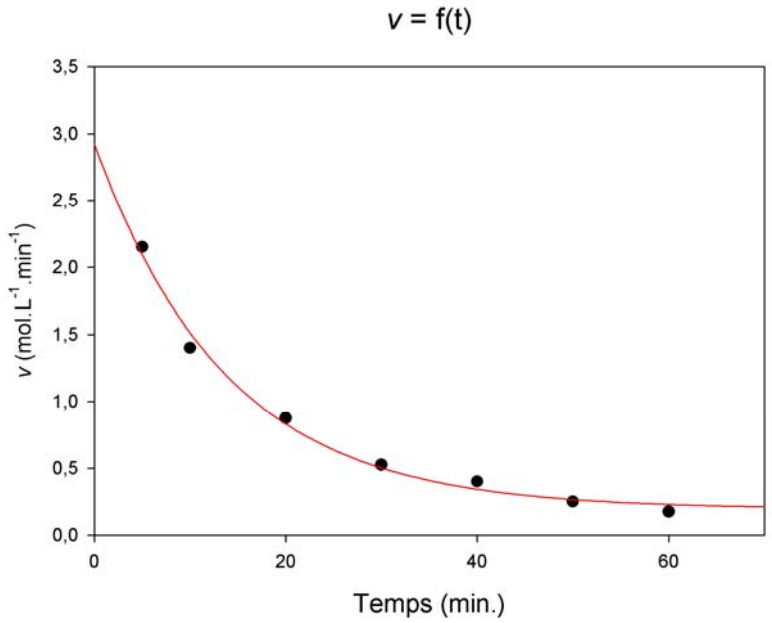
Or $v = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} \Rightarrow v = -\frac{1}{Vdosé}\times\frac{5[MnO_4^-]}{4}\times\frac{dVéq(t)}{dt} = -\frac{1}{Vdosé}\times\frac{5Co}{4}\times\frac{dVéq(t)}{dt}$.

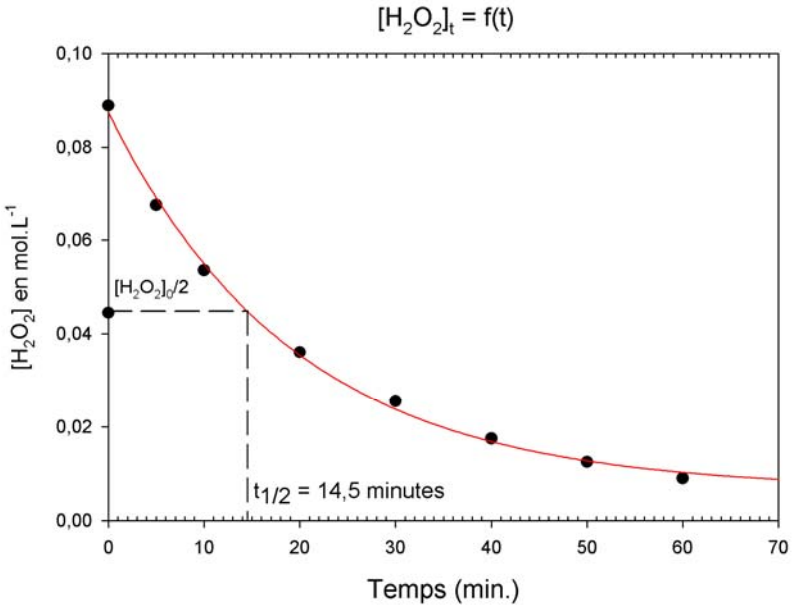
***V.5***

On assimile $\frac{dVéq(t)}{dt} \approx \frac{\Delta Véq(t)}{\Delta t}$ entre deux points.

D'où $v \approx -\frac{1}{10.10^{-3}}\times\frac{5\times 2.10^{-2}}{4}\times\frac{\Delta Véq(t)}{\Delta t} = -\frac{5}{2}\times\frac{\Delta Véq(t)}{\Delta t}$

| T (min.) | 0 | 5,0 | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 | 60,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V_{éq}$ (t) mL | 17,8 | 13,5 | 10,7 | 7,2 | 5,1 | 3,5 | 2,5 | 1,8 |
| ***v*** | **-** | **2,150** | **1,400** | **0,875** | **0,525** | **0,4000** | **0,250** | **0,175** |
| $[H_2O_2]_t$ *(mol.L⁻)* | 0,0890 | 0,0675 | 0,0535 | 0,0360 | 0,0255 | 0,0175 | 0,0125 | 0,0090 |




$t_{1/2½}$ = temps au bout duquel $[H_2O_2] = [H_2O_2]_0/2$, c'est-à-dire 14,5 minutes.

<u>Remarque 1</u> : sachant que la réaction est du 1er ordre, on peut répondre à cette question en ne considérant que le 1er graphique tracé v = f(t), puisque dans ce cas $v_{1/2} = k[H_2O_2]_{1/2} = k[H_2O_2]_0/2 = v_0/2$.

## VI. Corrosion du Fer

***VI.1***

A pH < 2,3

$$2\,Fe + O_2 + 4H^+ \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + 2H_2O$$

et $$4\,Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \longrightarrow 4\,Fe^{3+} + 2H_2O$$

A 2,3 < pH < 7,4

$$2\,Fe + O_2 + 4H^+ \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + 2H_2O$$

puis $$4\,Fe^{2+} + O_2 + 10H_2O \longrightarrow 4\,Fe(OH)_3\,(s) + 8H^+$$

A pH > 7,4

$$2\,Fe + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2\,Fe(OH)_2$$

puis $$4\,Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4\,Fe(OH)_3\,(s)$$

***VI.2***

- Surface exposée : $45{,}7 \times 0{,}1145\Pi \times 0{,}05 = 0{,}822\ m^2$
- Courant de protection demandé : $0{,}822 \times 11 = 9{,}04$ mA = 0,00904 A
- Pour protéger pendant 10 ans : $0{,}00904 \times 24 \times 365 \times 10 = 791{,}9$ Ah
- Une anode de 3,6 kg de Mg : $1000 \times \frac{3{,}6}{0{,}9} = 4000\ Ah$

Conclusion : avec **<u>une seule anode</u>**, on protège le tuyau pendant $\frac{4000}{79{,}19} = 50{,}50\ ans$

$$Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$$
$$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$$

---

$$Mg + Fe^{2+} \longrightarrow Mg^{2+} + Fe$$

# *Partie B. Chimie Organique*

## I Oxydation ménagée des alcools en classe de première s.

### *I.1 Réaction d'oxydation ménagée du butan-1-ol en butanal :*

On sait que :

$CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_2\text{-}OH + H_2O = CH_3(CH_2)_2COOH + 4H^+ + 4e^-$

$CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_2\text{-}OH = CH_3(CH_2)_2CHO + 2H^+ + 2e^-$

$2CrO_3\,(s) + 3H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 2H_3O^+$

et $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$

3x $CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_2\text{-}OH = CH_3(CH_2)_2CHO + 2H^+ + 2e^-$

---

$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 3CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_2\text{-}OH = 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3CH_3(CH_2)_2CHO$

(on s'arrête au stade de l'aldéhyde dans le cas où le réactif est en défaut)

***I.2***

- 1 mL de butan-1-ol où d= 0,81 et M = 74,12 g.mol$^{-1}$

  soit $\frac{0,81}{74,12} = 1,09.10^{-2}$ *mol* de butan-1-ol

- 25 g de $CrO_3$ dans 100 mL où $M(CrO_3)$ = 99,99 g.mol$^{-1}$

  soit environ 0,25 mole / 100 mL et 2,5.10$^{-3}$ mol de $CrO_3$ / 1 mL et 1,25.10$^{-3}$ mol de $Cr_2O_7^{2-}$ / mL.

  Il faut $\frac{1,09.10^{-2}}{3}$=3,63.10$^{-3}$ mol de $Cr_2O_7^{2-}$ pour oxyder totalement l'alcool.

  Or l'oxydation ménagée d'alcool utilise seulement 1,25.10$^{-3}$ mol de $Cr_2O_7^{2-}$. L'oxydant est donc bien en défaut.

***I.3*** En cas d'excès de l'oxydant, on aurait oxydé l'alcool primaire directement en acide.

$4Cr_2O_7^{2-} + 32H^+ + 6CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_2\text{-}OH = 8Cr^{3+} + 22H_2O + 6CH_3\text{-}(CH_2)_2COOH$

***I.4***

| | Test DNPH | Test Réactif de Schiff |
|---|---|---|
| Tube I | + | + |
| Tube II | + | - |
| Tube III | - | - |

<u>Test DNPH</u> : si le test est positif, on observe un précipité jaune-orange ou rouge qui caractérise la présence d'une cétone ou d'un aldéhyde.

<u>Test au réactif de Schiff</u> : le test est positif si l'on obtient une teinte rose montrant la présence d'aldéhyde (pas très caractéristique).

Conclusion : l'alcool primaire et secondaire se transforment respectivement en aldéhyde et cétone. Avec le butan-1-ol, le réactif de Schiff rosit montrant la présence d'un aldéhyde. Avec le butan-2-ol, le test est négatif montrant la présence d'une cétone. Avec le méthylpropane-2-ol les tests sont négatifs montrant que l'oxydation n'a pas eu lieu.

I.5.1 Test à réaliser à la place du réactif de Schiff :

- Liqueur de Fehling.
- Réactif de Tollens.

I.5.2

Test ou réactif de Fehling :

1. Dans un tube à essais, introduire 2 mL de liqueur de Fehling et ajouter environ 1 mL de la solution à tester.
2. Tiédir légèrement à la flamme en maintenant le tube avec une pince en bois.
3. Observer.

Test positif : Apparition d'un précipité rouge brique caractéristique des aldéhydes : $Cu_2O$.

Test ou réactif de Tollens :

1. Verser dans un tube environ 2 mL d'une solution de $AgNO_3$ à 5 %.
2. Ajouter quelques gouttes d'une solution concentrée d'ammoniac, un précipité brun apparaît.
3. Ajouter à nouveau goutte à goutte la solution concentrée d'ammoniac jusqu'à la redissolution du précipité brun.
4. Ajouter quelques mL de la solution à tester. Chauffer légèrement en tournant le tube.

Test positif : Dépôt d'argent.

***I.6*** $KMnO_4$

I.7.1 $[H_2SO_4]_{commercial} = 0{,}95\times\frac{1{,}84}{98}\times 1000 = 17{,}84\ mol.L^{-1}$

Pour 1 L, 0,5 mole à prélever. Soit $\frac{0{,}5}{17{,}84} = 28{,}02.10^{-3}\,L$ =28 mL à pipeter et à compléter à 1L avec $H_2O$.

I.7.2

- Prendre un erlen de 1 L et ajouter environ 500 mL de $H_2O$ distillée, puis plonger l'erlen dans de la glace.
- Conditionner une pipette de 40 mL, puis pipeter à l'aide d'une propipette 28 mL de $H_2SO_4$ commercial.(On peut aussi utiliser une éprouvete graduée car le titre exact de la solution devra être déterminé par dosage).
- Verser goutte à goutte l'acide dans l'erlen. Transférer la solution dans une fiole jaugée de 1 L et compléter à 1L avec $H_2O$ de rinçage de l'erlen.

Précaution : hotte, gants, lunettes de protection, blouse et refroidissement du fait de l'exothermicité de la dissolution de $H_2SO_4$ dans l'eau.

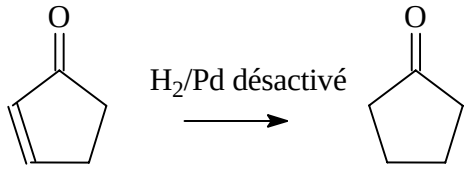
## II Réaction à partir de la cyclopent-2-énone

### *II.1*

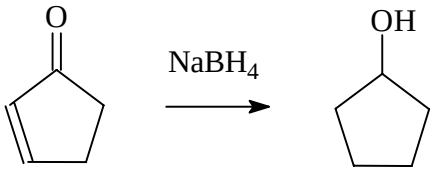
**a**

réaction de Clemmensen (Zn(Hg) / HCl)

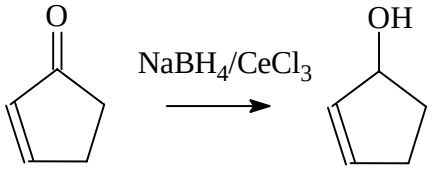
**b**




**c**

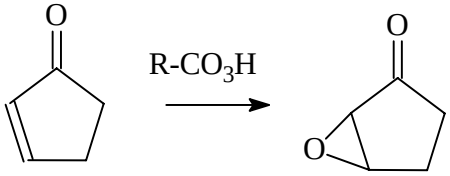



**d**



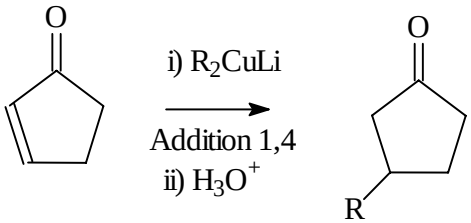

Réduction de Luche, Ce active C=O
ou i) $LiAlH_4$ ($Et_2O$) et ii) $H_30^+$

**e**

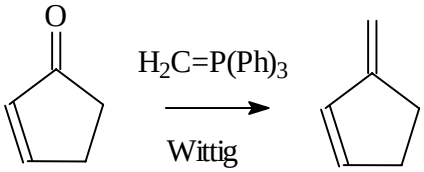



ou KOH/$H_2O_2$

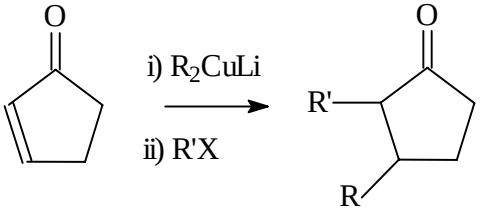
**f**



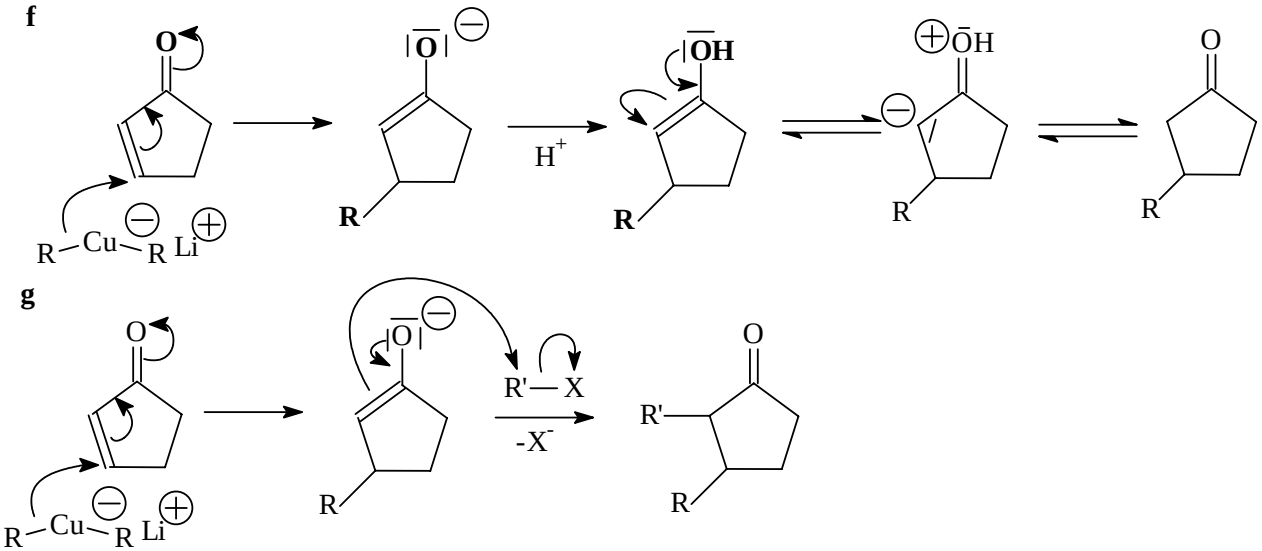

**h**




**g**



### *II.2 Mécanisme pour les séquences f et g :*



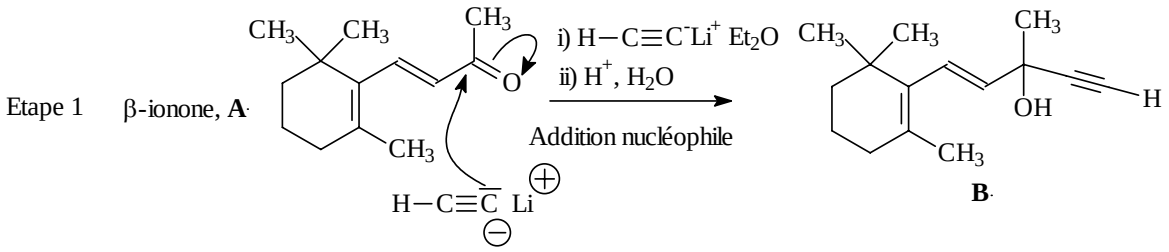

## III Synthèse du *β*-carotène

### *III.1 Couleur du β-carotène**

Deux bandes entre 400 et 500 nm : absorbe dans le vert / bleu. Donc, la couleur orange est réfléchie vers nous.

### *III.2 Procédure utilisée par BASF*

III.2.1 Réaction de passage de A à B :




Passage de **A** à **B** : Addition nucléophile
Le solvant doit être aprotique, la réaction n'est pas possible en milieu protique car il y a réaction entre $H—C\equiv C^- Li^+$ et le solvant.

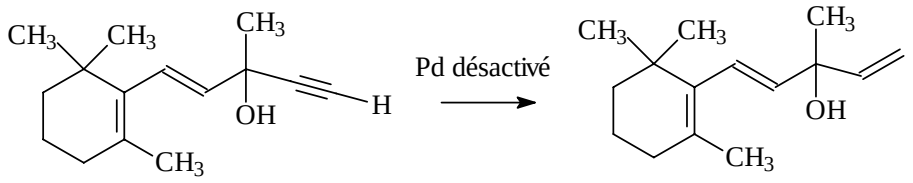
III.2.2 Modification du spectre IR lors du passage de **A** à **B** :

| | |
|---|---|
| A | Bande entre 1650 et 1750 $cm^{-1}$ : cétone qui disparaît |
| B | Nouvelle bande –OH vers 3400 $cm^{-1}$ |
| | (Nouvelle bande pour $\equiv$—H vers 3300 $cm^{-1}$) |

III.2.3 Calcul du nombre d'insaturations de **C** ($C_{15}H_{24}O$) :

Pour $C_nH_pO_c$ : $i = \frac{(2\times n+2)-p}{2}$ d'où $i = \frac{(2\times 15+2)-24}{2} = 4$ insaturations

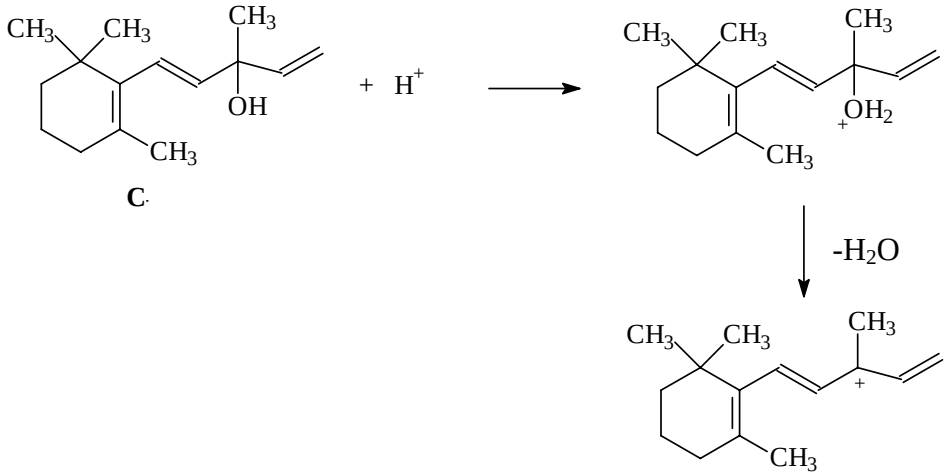
III.2.4




**B**.

Catalyseur : Pd désactivé

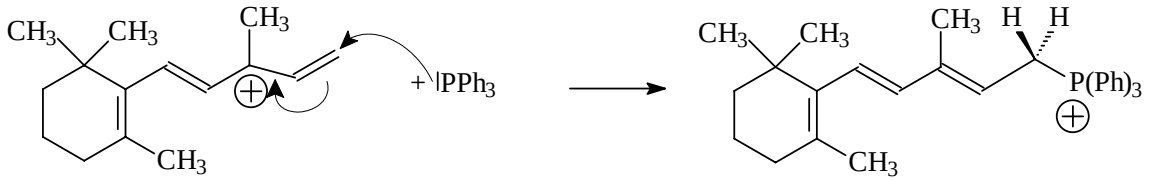
III.2.5.1



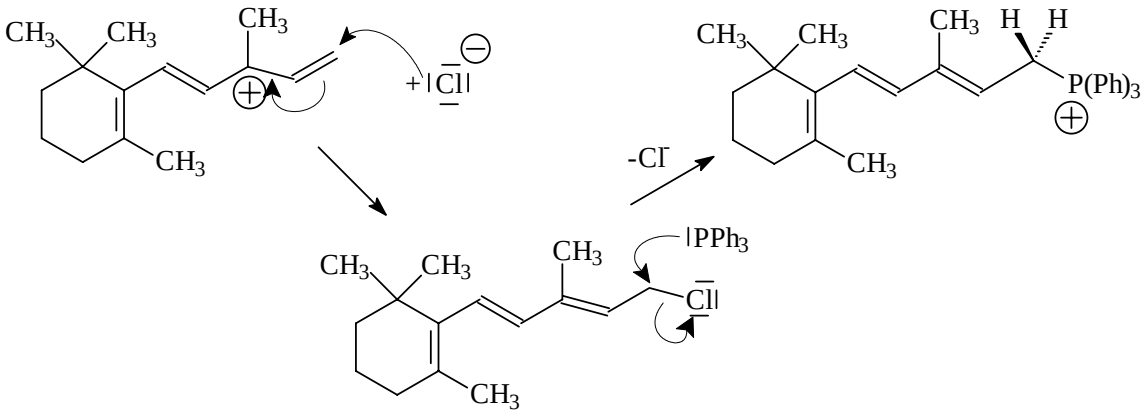

**C**.

Intermédiaire réactionnel : carbocation

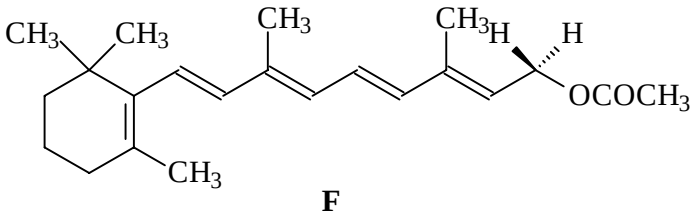
III.2.5.2




ou



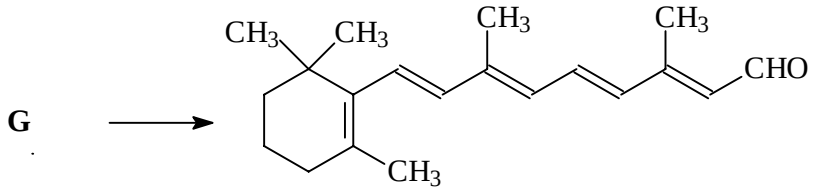
III.2.6 Réaction de Wittig
Formule semi-développée :



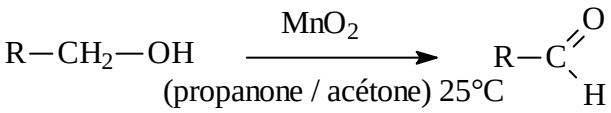

**F**

III.2.7 Réaction de saponification

III.2.8




retinal, **H ($C_{20}$)**

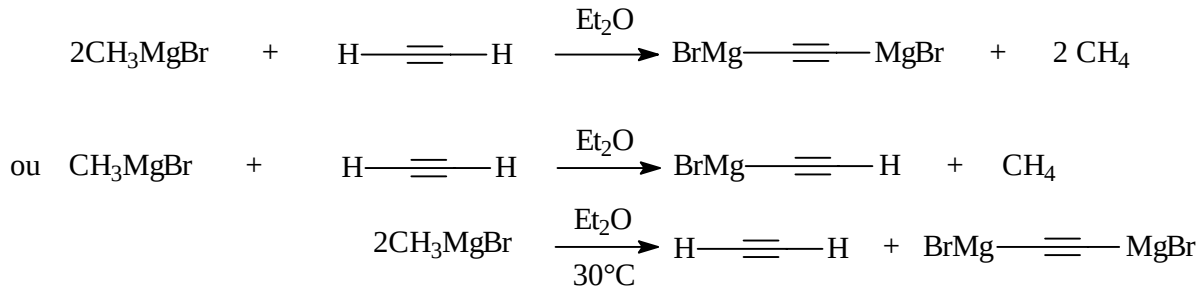



ou réactif de Sarett ($CrO_3$ – pyridine)

III.2.9 Réaction de couplage

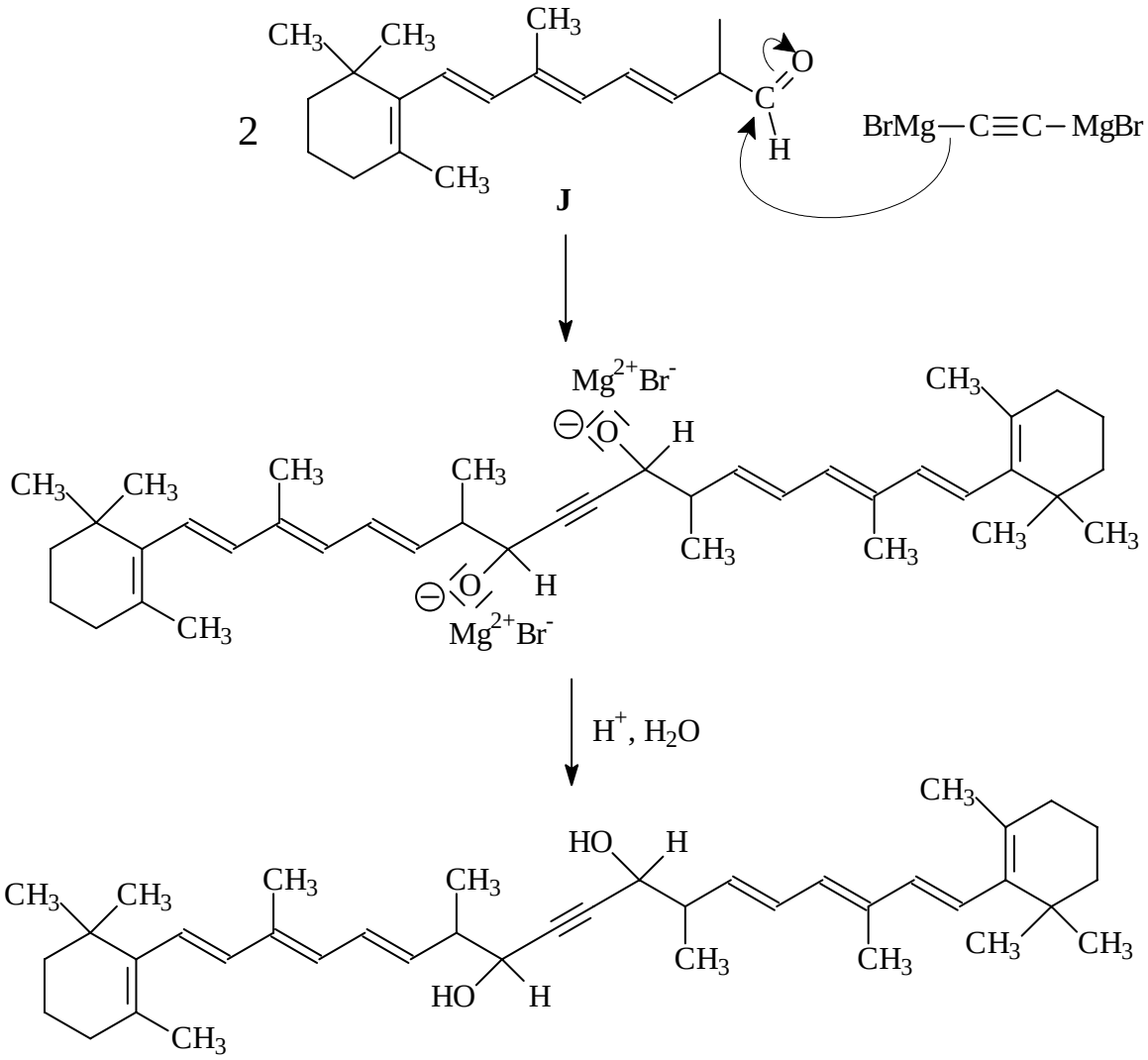
### *III.3 Synthèse de Roche*

III.3.1



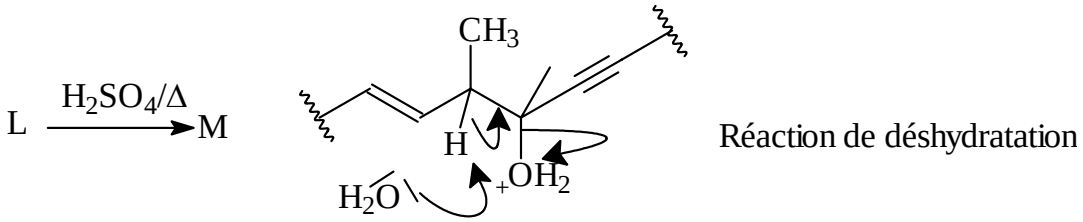

Le solvant doit être aprotique et également une base de Lewis afin de ne pas réagir avec l'organomagnésien qui est une base forte : solvant du type éther oxyde à utiliser.

III.3.2

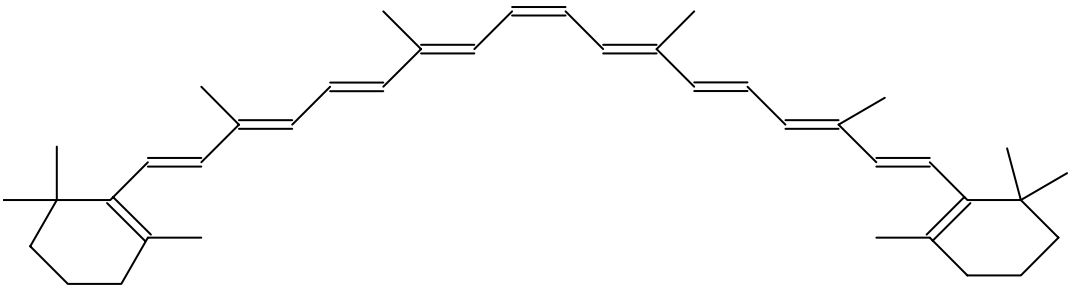



**L**, $C_{40}H_{58}O_2$

III.3.3



III.3.4



15-cis-beta-carotène, **N**

$$\mathbf{N} \xrightarrow{\text{Chauffage}} \mathbf{I}$$

(isomérisation cis → trans)

**Fin du corrigé**