

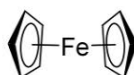
ÉPREUVE ORALE DE CHIMIE

À lire attentivement :

- La durée totale de l'épreuve est de 55 à 60 minutes, première moitié de ce temps pour la préparation sur table du sujet et deuxième moitié pour l'exposé au tableau devant l'examineur.
- Le sujet comporte deux parties indépendantes et pouvant être présentées dans un ordre quelconque.
- Une calculatrice est à disposition uniquement pendant la préparation.
- La calculatrice personnelle est autorisée uniquement pendant l'exposé au tableau.

Partie I : Question ouverte (8 points)

Synthèse du ferrocène $[Fe(Cp)_2]$

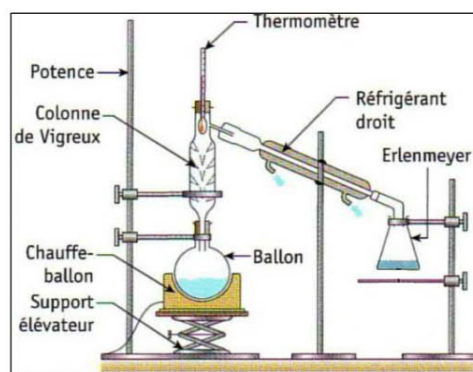


Cp désigne l'anion cyclopentadiényle $C_5H_5^-$

Discuter du protocole suivant :

- On place 30 mL de dicyclopentadiène **A** dans un ballon de 100 mL intégré dans le montage ci-contre.

Du produit **B** récolté dans l'erlenmeyer, 1 mL est prélevé pour réaliser un spectre RMN 1H **(a)** et 4,25 mL sont prélevés pour la suite du protocole.



- Dans un ballon de 250 mL équipé d'une ampoule de coulée est ajouté 4,25 mL du produit **B** et 50 mL d'éther diméthylque (DME). La solution est agitée sous atmosphère de diazote. 1 mL est prélevé pour réaliser un spectre RMN 1H **(b)**. 20 g d'hydroxyde potassium finement broyés sont ajoutés et le mélange est agité vigoureusement pendant 15 minutes. 1 mL est prélevé pour réaliser un spectre RMN 1H **(c)**. Dans l'ampoule de coulée est introduite 20 mL d'une solution de chlorure de fer(II) tétrahydraté (5 g) dans du diméthylsulfoxyde (DMSO). La solution est ensuite versée goutte à goutte pendant 30 minutes sous flux de diazote. 1 mL de solution est prélevé lorsque 2/3 de la solution a été ajoutée **(d)** puis 1 mL lorsque l'addition est finie **(e)** pour réaliser des spectres RMN 1H . Le mélange est agité pendant 15 minutes avant d'être versé dans un bécher contenant 80 g de glace et 75 mL d'acide chlorhydrique à 6 mol.L $^{-1}$. Le mélange est agité vigoureusement. Le précipité est essoré sur Büchner et lavé avec de l'eau. Le solide est enfin séché et purifié par sublimation pour obtenir des cristaux orange.

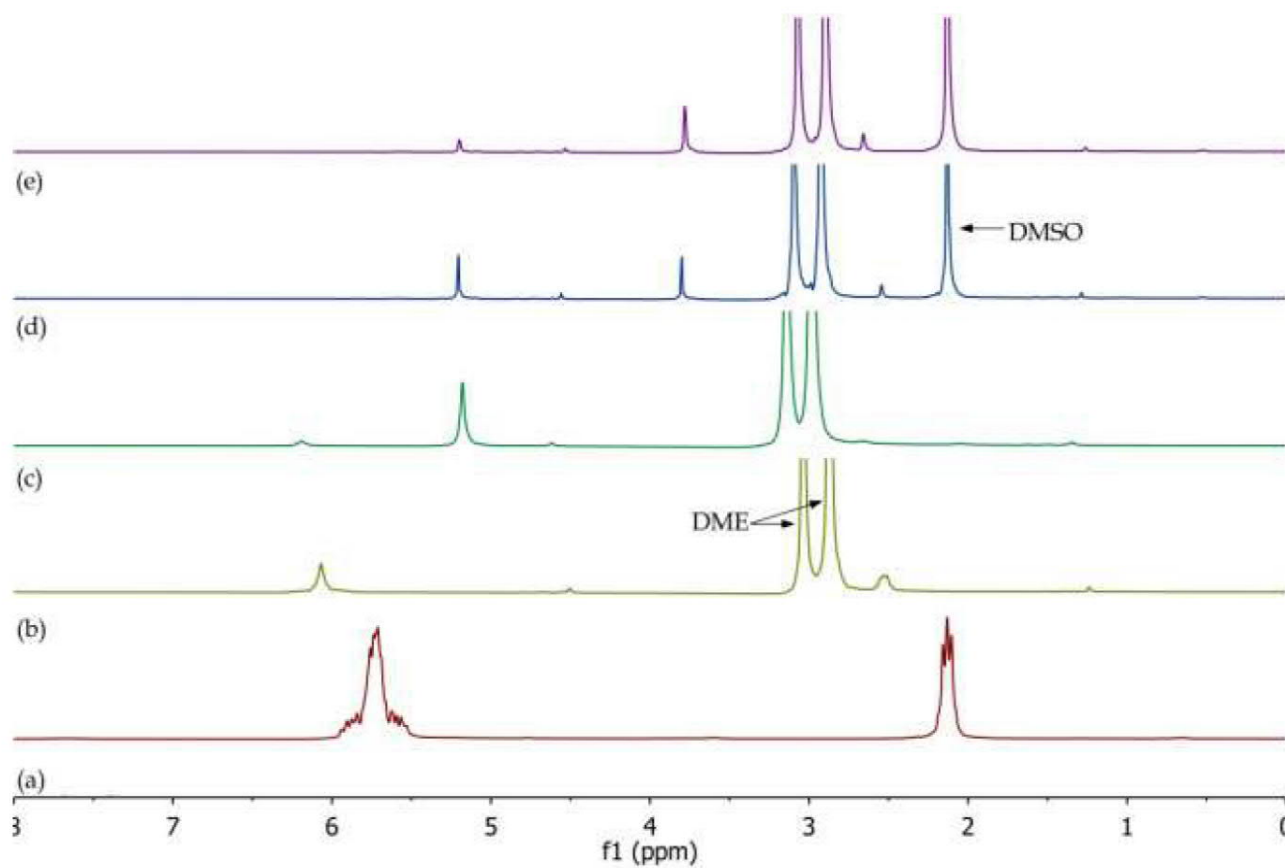
Données : solubilités dans l'eau à 20°C : DME 71 g.L $^{-1}$; DMSO miscible.

Couple	Fe^{3+}/Fe^{2+}	Fe^{2+}/Fe	O_2/H_2O	H_2O/H_2	$[Fe(Cp)_2]^+/[Fe(Cp)_2]$
$E^\circ(V)$	0,77	-0,44	1,23	0	0,64

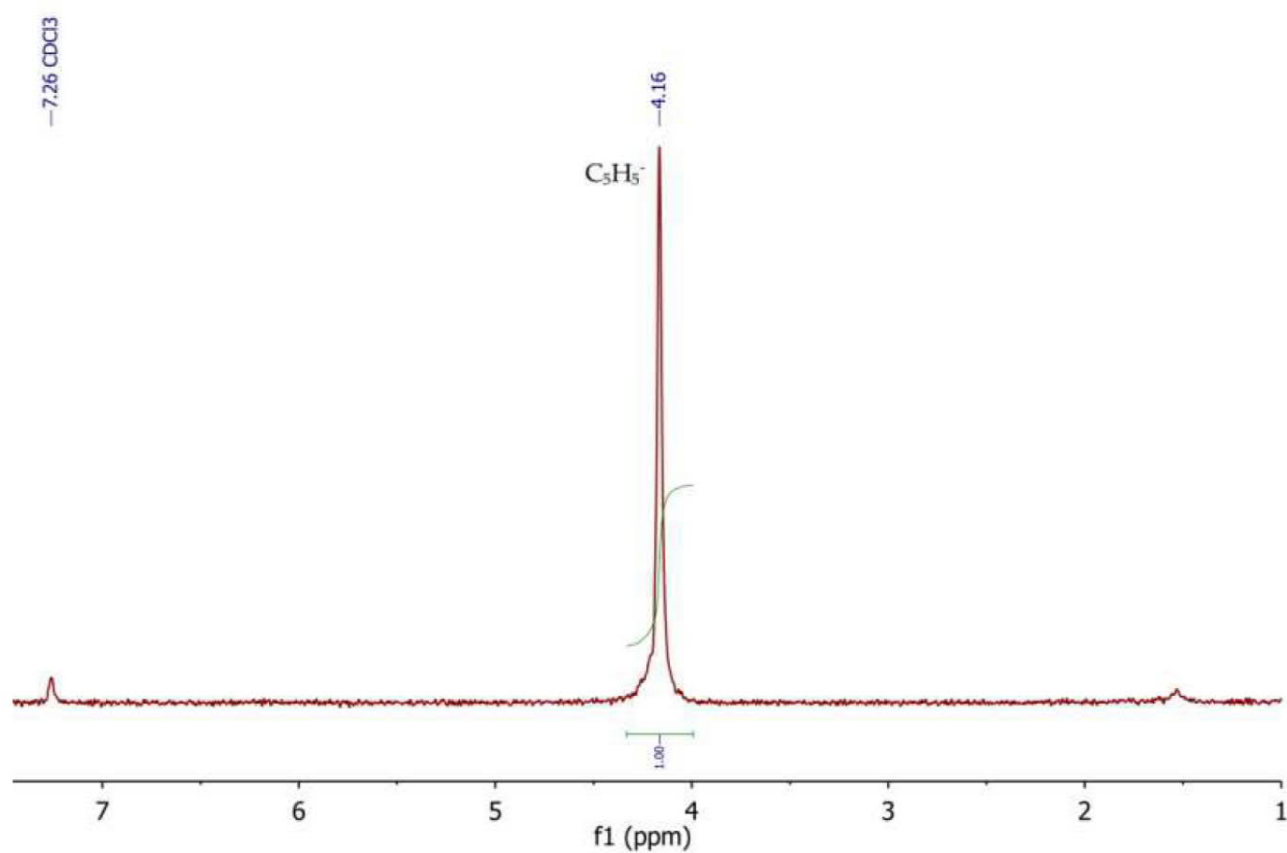
Élément	Fe	Cl	O	H	S	K
$M(g.mol^{-1})$	56	35,5	16	1	32	39

	$T_{fus}, P = 1 bar$	$T_{éb}, P = 1 bar$	$T_{point\ triple}$	$P_{sat}, T = 25^\circ C$	$P_{sat}, T = 162^\circ C$
Ferrocène	173 °C	249 °C	183 °C	10 $^{-5}$ bar	0,1 bar

Spectres RMN ^1H réalisés tout au long du protocole



Spectre RMN ^1H du produit purifié



Partie II : Exercice (12 points)

Cf au dos

Tournez la page SVP

Partie II : Exercice (12 points)

1. Donner l'équation de la combustion de l'acroléine $H_2C=CH-CH=O$ en phase gaz, en présence de dioxygène, pour donner du dioxyde de carbone et de l'eau (à l'état liquide).
2. Déterminer l'enthalpie standard de formation de l'acroléine sous forme gazeuse.

L'acroléine peut être obtenue à partir du glycérol. On injecte pour cela en continu un mélange gazeux eau-glycérol (de fraction massique égale à 0,20 en glycérol) dans un réacteur parfaitement agité continu contenant un catalyseur solide, maintenu à 300 °C et 1 bar. Le débit d'entrée en masse du mélange eau-glycérol est réglé à 12 g.h⁻¹. En sortie du réacteur, les gaz sont liquéfiés et collectés dans un flacon.

3. Écrire l'équation de la réaction de conversion du glycérol en acroléine (réaction (1)) en considérant toutes les espèces chimiques gazeuses. Attribuer un nom à cette réaction. Calculer son enthalpie standard de réaction.
4. Ce procédé est-il sans risque pour l'environnement ?
5. Commenter la valeur de température et de pression utilisées pour effectuer la réaction (1).
6. Dans les conditions d'utilisation du RPAC, on obtient un taux de conversion de 95 % lorsque le temps de passage est de 90 min. Calculer le débit entrant en quantité de matière et le débit sortant en quantité de matière du glycérol.

Données :

Enthalpie standard de combustion de l'acroléine : $\Delta_{comb}H^\circ(C_3H_4O) = -1664 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Masses molaires et enthalpies standard de formation :

Composés	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$H_2O_{(g)}$	Glycérol _(g)
$M \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	44	18	18	92
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-393,5	-285,8	-241,8	-597

Structure du glycérol :

