

# Devoir surveillé de chimie n°6

Année scolaire  
2023/2024

Classe de PCSI 3  
option PC

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

**N.B.** Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

De nombreuses questions sont indépendantes dans ce devoir.

*Données :*

- Constante de Nernst à 298 K :  $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$
- Masses molaires en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  : H : 1,0 ; C : 12,0 ; N : 14,0 ; O : 16,0 ; P : 31,0 ; K : 39,1
- Potentiel standard du couple  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ / \text{Ag}_{(\text{s})}$  :  $E^\circ = 0,80 \text{ V}$
- Constantes d'acidité :  
Couple  $\text{HCN}_{(\text{aq})} / \text{CN}_{(\text{aq})}^-$  :  $\text{p}K_a = 9,2$

| Couple        | $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) / \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$ | $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) / \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ | $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$ |
|---------------|---|---|--|
| $\text{p}K_a$ | 2,1   | 7,2   | 12,3   |

La température est supposée constante et égale à 298 K dans tout le problème. À cette température, le produit ionique de l'eau vaut :  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ .

## Le cyanure de potassium

À température ambiante sous pression atmosphérique, le cyanure de potassium de formule KCN se présente sous forme d'un composé cristallin incolore semblable au sucre et très soluble dans l'eau. Très toxique pour les mammifères, il a notamment été utilisé comme mort aux rats jusqu'en 1970. Il constitue l'une des seules substances qui forment des composés solubles de l'or dans l'eau et est ainsi utilisé en bijouterie pour exécuter des dorures, ainsi que pour extraire l'or du minerai. Le cyanure de potassium présente en outre de nombreuses applications en chimie organique, notamment dans la synthèse des nitriles et des acides carboxyliques.

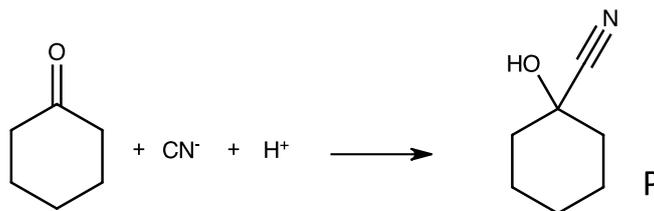
### I) Entités constitutives et dissolution dans l'eau

L'espèce chimique notée KCN et appelée « cyanure de potassium » est un solide ionique.

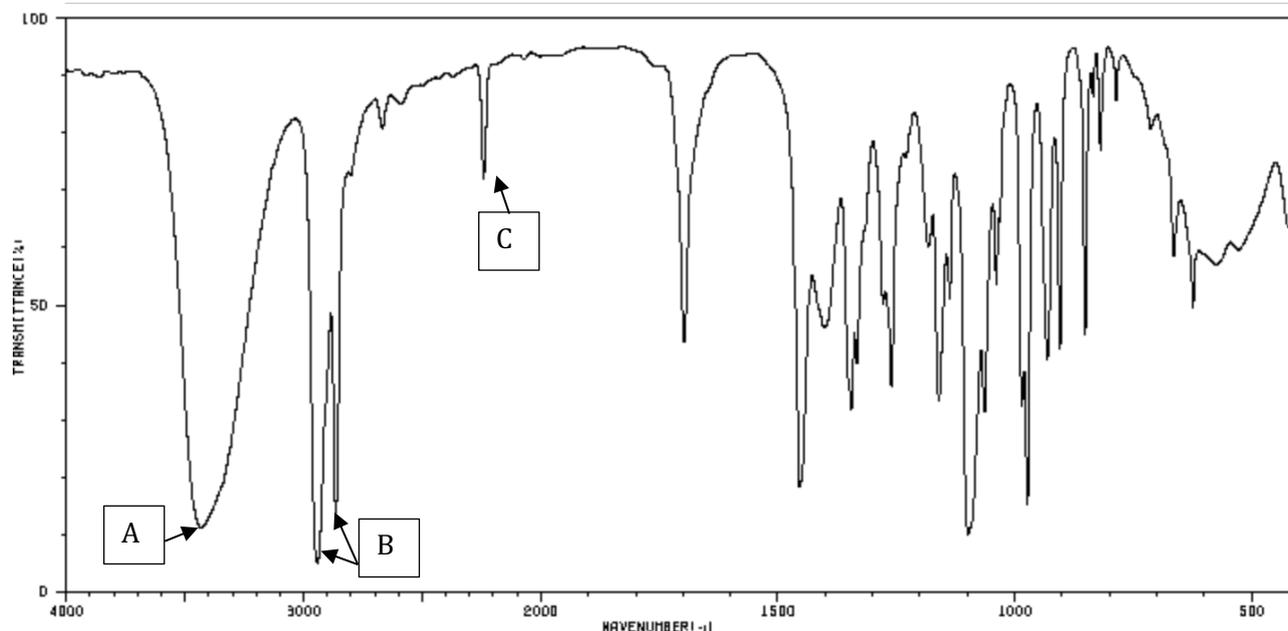
- 1) On rappelle que le potassium est l'élément alcalin de la 4<sup>ème</sup> période du tableau périodique. En déduire quel est l'ion du potassium présent dans l'espèce KCN.
- 2) En déduire la charge de l'ion diatomique appelé ion « cyanure » et écrire une structure de Lewis de cet ion. Déterminer le nombre d'oxydation du carbone et de l'azote dans cet ion.
- 3) Dans les tables de données chimiques, on trouve pour le cyanure de potassium une valeur notée :  $\text{p}K_s = -2,08$ . Montrer que cela indique que cette espèce est a priori très soluble dans l'eau.
- 4) On prépare une solution aqueuse en dissolvant  $n_0 = 0,0100 \text{ mol}$  de cyanure de potassium dans de l'eau distillée, dans une fiole jaugée de 100 mL. En testant le pH de la solution obtenue avec un morceau de papier pH, on constate que celle-ci est devenue basique (pH voisin de 11). Écrire la réaction responsable de ce phénomène et déterminer la valeur du pH avec un chiffre après la virgule par le calcul le plus simple possible.

## II) Utilisation du cyanure en chimie organique

Lorsqu'on traite la cyclohexanone par une solution de cyanure de potassium, et qu'on acidifie progressivement la solution, on obtient un produit P très utile en synthèse appelé cyanhydrine :



Le spectre infrarouge de P est donné ci-dessous :

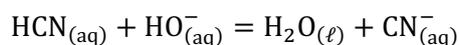


- 5) Proposer un mécanisme pour cette réaction.
- 6) Grâce à la table fournie à la fin de l'énoncé, identifier les liaisons responsables des bandes d'absorption notées A, B et C sur le spectre de P.
- 7) Comparer le nombre d'onde de la bande C du spectre de P avec celui de la bande C=O qu'on observe, par exemple, dans la cyclohexanone. Comment peut-on interpréter cette différence (deux arguments sont attendus) ?

## III) Synthèse du cyanure de potassium

L'une des synthèses les plus répandues du cyanure de potassium est réalisée en milieu aqueux en introduisant un volume  $V_a$  d'une solution aqueuse d'acide cyanhydrique  $\text{HCN}_{(\text{aq})}$  de concentration  $C_a = 1,75 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans un très grand volume d'une solution tamponnée à  $\text{pH} = 12,0$ .

La réaction produisant l'ion cyanure peut être modélisée par l'équation chimique (R) :



On obtient alors une solution aqueuse de cyanure de potassium ( $\text{K}^+_{(\text{aq})}$  et  $\text{CN}^-_{(\text{aq})}$ ). Plusieurs étapes non détaillées ici permettent ensuite d'isoler le cyanure de potassium sous forme solide.

- 8) Rappeler les caractéristiques d'une solution tampon acido-basique.
- 9) Proposer un protocole permettant de synthétiser 1,000 L d'une solution tampon à  $\text{pH} = 12,0$  et de concentration totale en espèces phosphorées dissoutes de  $C = 1,000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à l'aide de tout

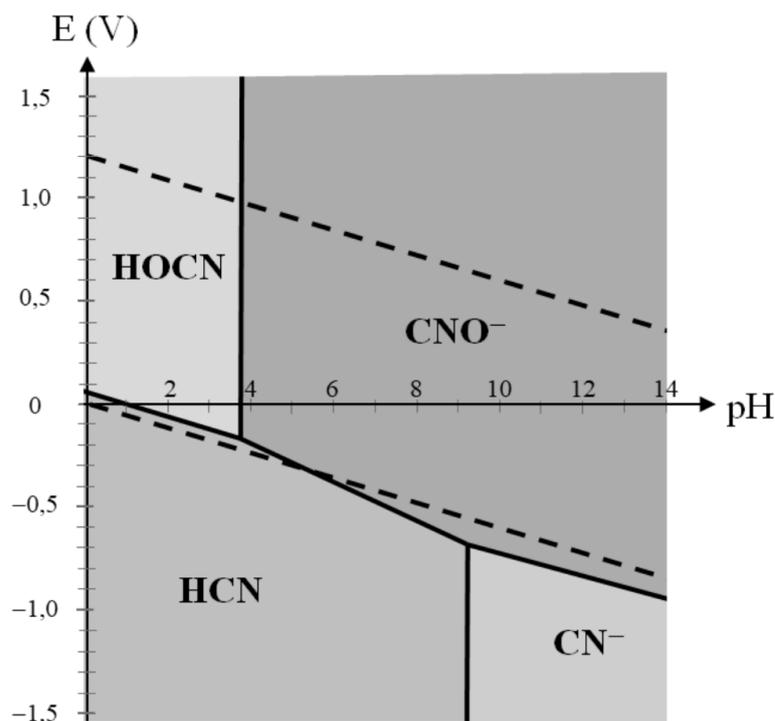
matériel de laboratoire nécessaire, d'eau distillée et de certaines des espèces solides suivantes :  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{s})$  ;  $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{s})$  ;  $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{s})$  et  $\text{K}_3\text{PO}_4(\text{s})$ . On justifiera clairement le protocole proposé et on donnera la concentration de toutes les espèces phosphorées dans la solution aqueuse ainsi préparée.

- 10) Montrer par un calcul de rapport de concentrations que la transformation de l'acide cyanhydrique en cyanure de potassium est quantitative au pH retenu pour la synthèse.
- 11) En considérant le volume de solution tampon suffisamment grand pour que les concentrations des espèces phosphorées varient peu, estimer le volume  $V_a$  de solution d'acide cyanhydrique nécessaire pour synthétiser une masse de  $m = 100$  g de cyanure de potassium par la réaction (R).

#### IV) Étude de l'oxydation lente des ions cyanure

On fournit ci-après un diagramme potentiel-pH faisant apparaître les domaines de prédominance du cyanure  $\text{CN}^-_{(\text{aq})}$  et des espèces  $\text{HOCN}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{CNO}^-_{(\text{aq})}$ ,  $\text{HCN}_{(\text{aq})}$ , dont les frontières sont dessinées en traits pleins.

- 12) Sachant que  $\text{CNO}^-$  est isoélectronique de  $\text{CO}_2$ , donner une structure de Lewis pour l'ion  $\text{CNO}^-$  et en déduire le nombre d'oxydation du carbone et de l'azote dans cet ion. Quelle est la nature du couple  $\text{CNO}^-/\text{CN}^-$  ? Justifier par un argument basé sur les nombres d'oxydation.
- 13) Déterminer l'équation de la frontière de prédominance entre  $\text{CNO}^-$  et  $\text{CN}^-$ . En déduire, en utilisant le diagramme, la valeur du potentiel standard du couple  $\text{CNO}^-/\text{CN}^-$  à  $\text{pH} = 0$  (c'est-à-dire pour la demi-équation électronique équilibrée avec  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ ).
- 14) À l'aide du diagramme, identifier un autre couple acido-basique que  $\text{HCN}/\text{CN}^-$  et déterminer la valeur de son  $\text{p}K_a$ .



Source : J. S. Afr. Inst. Min. Metall, vol. 90, no. 2, Feb. 1990.

Les frontières correspondant au diagramme potentiel-pH de l'eau ont été ajoutées en pointillés.

- 15) Indiquer à quels couples Ox/Red correspondent chacune de ces frontières en pointillés et établir leur équation.

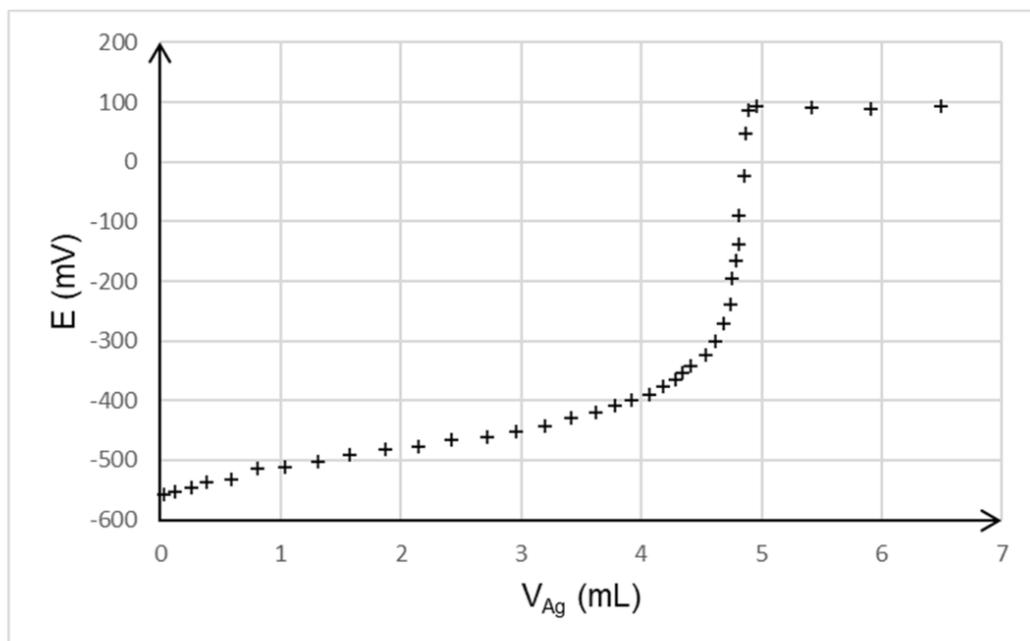
Dans la synthèse de la partie III, on n'a pas tenu compte du fait que les ions cyanure étaient en réalité instables dans l'eau en milieu basique désaéré (en l'absence de  $O_2$ ). En effet, leur oxydation est suffisamment lente pour se produire de manière négligeable lorsqu'on réalise la réaction (R). Toutefois, si on les laisse longtemps en solution aqueuse basique, la disparition progressive des ions  $CN^-$  peut être observée.

- 16) D'après le diagramme potentiel-pH, identifier la réaction responsable de la disparition des ions cyanure en solution aqueuse basique. Écrire son équation et déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.

Une étude cinétique de cette transformation a été réalisée par M.D. Adams en 1990. Pour cela, il prépare un volume  $V = 1,00$  L d'une solution aqueuse de cyanure de potassium de concentration initiale  $C_0 = (1,0000 \pm 0,0040) \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans un milieu tamponné à  $\text{pH} = 13,3$ . Il effectue un suivi de la concentration  $C(t)$  en ions cyanure du mélange réactionnel, en titrant à différents instants un échantillon de volume  $V' = 10,00$  mL (prélevé avec une pipette jaugée de tolérance  $\pm 0,02$  mL) du milieu réactionnel par une solution aqueuse de nitrate d'argent ( $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$  et  $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration  $C_{\text{Ag}} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (connue avec une précision de 1%).

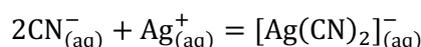
Chaque titrage peut être suivi par potentiométrie, en constituant une pile à l'aide d'une électrode d'argent et d'une électrode au calomel saturée en KCl plongées dans la solution.

On reproduit ci-dessous la courbe de titrage  $E = f(V)$  obtenue lors d'un de ces titrages, où  $E$  désigne la tension à vide mesurée de cette pile :



Source : P. L. Breuer, C. A. Sutcliffe, R. L. Meakin, *Hydrometallurgy*, 2011, 106, 135-140

La réaction support de titrage (RST) est une réaction de complexation, ayant pour équation :



Grâce à la présence du saut de potentiel et compte tenu de la précision de la burette utilisée, on peut estimer le volume équivalent de ce titrage à :  $V_{eq} = (4,81 \pm 0,10)$  mL.

- 17) D'après ces informations, déterminer la concentration  $C(t_i)$  en ions cyanure dans la solution analysée, ainsi que son incertitude-type.
- 18) Peut-on considérer que ce résultat montre de manière suffisamment probante que la réaction d'oxydation des ions cyanure a bien commencé au moment où on réalise cette analyse ?

- 19) Indiquer le rôle de l'électrode au calomel dans le montage potentiométrique. On rappelle que le potentiel de cette électrode vaut  $E_{ECS} = 245 \text{ mV}$  par rapport à l'ESH. En déduire la valeur du potentiel de la solution en référence à l'ESH à la demi-équivalence du titrage, valeur qu'on notera  $E_{1/2}$ .
- 20) Par un bilan de matière soigneusement posé, déterminer la composition de la solution à la demi-équivalence, sachant que la réaction (RST) est quantitative. Utiliser alors la valeur de  $E_{1/2}$  pour en déduire une estimation de la valeur de la constante d'équilibre  $K^{\circ}_{RST}$  de la réaction support de titrage. Commenter cette valeur.
- 21) Quelle est la concentration de l'espèce  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-_{(\text{aq})}$  à l'équivalence ? La présence d'un point anguleux manifeste sur la courbe de titrage, interrompant brutalement le saut de potentiel, peut être attribuée à l'apparition du solide AgCN. Écrire l'équation (RP) de la réaction de précipitation rendant compte de l'apparition de ce solide. Évaluer la constante d'équilibre  $K^{\circ}_{RP}$  de cette réaction.
- 22) Par combinaison des constantes d'équilibre  $K^{\circ}_{RST}$  et  $K^{\circ}_{RP}$  des réactions (RST) et (RP), déterminer la valeur du produit de solubilité  $K'_s$  du solide ionique AgCN.

### Bandes caractéristiques en spectroscopie infrarouge

| Liaison            | type de composé            | nombre d'onde<br>(en $\text{cm}^{-1}$ ) | commentaires     |
|--------------------|----------------------------|---|------------------|
| C-H                |                            | 2 480 – 3 000                           |                  |
| =C-H               |                            | > 3 000                                 |                  |
| $\equiv\text{C-H}$ |                            | 3 265 – 3 330                           |                  |
| Ar-H               |                            | 3 000 – 3 100                           |                  |
| O-H                | alcool libre               | 3 580 – 3 650                           | fine             |
|                    | liaison hydrogène          | 3 200 – 3 550                           | large            |
| N-H                | amine et amide             | 3 400 – 3 520                           |                  |
| S-H                | thiol                      | 2 550 – 2 800                           | peu intense      |
| C=C                | non conjuguée              | 1 640 – 1 670                           | peu intense      |
|                    | conjuguée                  | 1 600 – 1 650                           |                  |
|                    | aromatique                 | 1 650 – 2 000                           | plusieurs bandes |
| C $\equiv$ C       |                            | 2 100 – 2 260                           | peu intense      |
| C-O                | éther                      | 1 000 – 1 250                           |                  |
|                    | alcool                     | 970 – 1260                              |                  |
|                    | ester                      | 1 050 – 1 330                           |                  |
| C=O                | cétone                     | 1 715                                   | intense          |
|                    | aldéhyde                   | 1 720 – 1 740                           |                  |
|                    | acide carboxylique (libre) | 1 760                                   |                  |
|                    | ester                      | 1 735 – 1 750                           |                  |
|                    | anhydride                  | 1 720 – 1 800 et 1 770 – 1 870          |                  |
|                    | amide                      | 1 650 – 1 695                           |                  |
|                    | chlorure d'acyle           | 1 785 – 1 815                           |                  |
| C $\equiv$ N       | nitrile                    | 2 240 – 2 260                           | fine             |