

---

**Épreuve Commune de Chimie**

Durée : 3 h

---

Les calculatrices de type collègue sont autorisées. Les téléphones et tout autre objet connecté doivent être éteints au cours de l'épreuve et ne doivent en aucun cas être utilisés même à titre de montre.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il en fait mention dans sa copie et poursuit sa composition. Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser la numérotation de la question posée.

La rédaction se fera uniquement à l'encre bleue ou noire. Les découpages et collages sur la copie sont interdits.

Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas si nécessaire.

Les exercices sont indépendants et à l'intérieur d'un exercice, les parties sont indépendantes.

La page d'annexes est à rendre avec la copie.

---

Données générales pour l'ensemble de l'épreuve :

Numéro atomique des éléments : C : 6 ; N : 7

Masse molaire atomique des éléments, exprimée en  $\text{g.mol}^{-1}$  :

H : 1,0 ; C : 12,0 ; N : 14,0 ; O : 16,0 ; Na : 23,0 ; P : 31,0 ; K : 39,0

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Unités de température :  $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$

Nombre d'Avogadro :  $N_a = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

## Exercice 1 : Les airbag

### Données :

Numéro atomique du sodium Na : 11

Potentiels standard à 298 K :  $E^{\circ}_1(\text{Na}^+_{(aq)}/\text{Na}_{(s)}) = -2,71 \text{ V}$  ;  $E^{\circ}_2(\text{N}_{2(g)}/\text{N}^-_{3(aq)}) = -3,40 \text{ V}$

Produit de solubilité de  $\text{NaN}_{3(s)}$  :  $K_s = 10^{1,62}$

1 bar =  $10^5 \text{ Pa}$

Les airbag sont utilisés dans les voitures pour protéger les passagers en cas de choc violent. L'airbag permettrait d'obtenir jusque 25 % de personnes tuées en moins sur les routes. Pour protéger efficacement les passagers, l'airbag doit se gonfler en une fraction de secondes.

Une réaction chimique initiale explosive à partir d'azoture de sodium  $\text{NaN}_3$  produisant un gaz non toxique, le diazote, est exploitée.

### 1. Structure et géométrie des ions azoture

Les anions azoture sont des anions monovalents  $\text{N}_3^-$  composés de trois atomes d'azote consécutifs.

- 1.1. Donner une formule de Lewis non cyclique de l'ion azoture en justifiant.
- 1.2. Expliquer brièvement le principe de la théorie VSEPR.
- 1.3. En déduire la géométrie de l'ion azoture.

### 2. Solubilité de l'azoture de sodium

L'azoture de sodium  $\text{NaN}_3$  est un solide blanc ionique. La solubilité de  $\text{NaN}_{3(s)}$  dans l'eau est de 41,7 g pour 100 mL de solution aqueuse.

- 2.1. Rappeler les différentes étapes de la dissolution d'un composé ionique.
- 2.2. Ecrire la réaction de dissolution de l'azoture de sodium  $\text{NaN}_3$  solide dans l'eau.
- 2.3. Calculer cette solubilité  $s$  en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

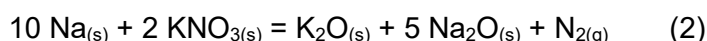
### 3. Fonctionnement des airbag

Dans les airbag, la décomposition de l'azoture de sodium solide  $\text{NaN}_3$  produit du diazote  $\text{N}_2$  gazeux et du sodium Na solide.

- 3.1. Ecrire le bilan de cette réaction avec des coefficients stœchiométriques entiers les plus petits possibles. Cette réaction sera notée (1).
- 3.2. Le sodium est-il oxydé ou réduit ? Justifier à l'aide des degrés d'oxydation.
- 3.3. Donner la configuration électronique de l'atome de sodium Na dans son état fondamental en nommant les règles utilisées.
- 3.4. Où se trouve le sodium dans la classification périodique ? Justifier.
- 3.5. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K$  de la réaction (1) en fonction des activités à l'équilibre, qui seront également explicitées.

- 3.6. Exprimer le potentiel de Nernst du couple  $\text{Na}_{(\text{aq})}^+/\text{Na}_{(\text{s})}$  puis celui du couple  $\text{N}_{2(\text{g})}/\text{N}_{3(\text{aq})}^-$ .
- 3.7. En déduire l'expression de la constante d'équilibre  $K$  en fonction des potentiels standards  $E^\circ_1(\text{Na}_{(\text{aq})}^+/\text{Na}_{(\text{s})})$ ,  $E^\circ_2(\text{N}_{2(\text{g})}/\text{N}_{3(\text{aq})}^-)$  et du  $K_s$ .
- 3.8. Calculer la valeur de  $K$ . Conclure.

Dans les airbag, le sodium métallique est éliminé au fur et à mesure de sa formation selon la réaction suivante :



Les oxydes de sodium  $\text{Na}_2\text{O}$  et de potassium  $\text{K}_2\text{O}$  sont eux-mêmes éliminés par la silice pour aboutir uniquement à des produits inoffensifs.

- 3.9. Ecrire l'équation bilan des deux réactions précédentes (réactions (1) et (2)) produisant du diazote  $\text{N}_2$ .
- 3.10. On introduit les deux réactifs en proportions stœchiométriques. En admettant que le volume d'un airbag est environ 110 L, déterminer les masses de nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$  et d'azoture de sodium  $\text{NaN}_3$  pour le gonfler sous une pression de 1,00 bar à  $T = 20^\circ\text{C}$ .

## Exercice 2 : Le cyanure de potassium

Données :

Numéro atomique du potassium  $K$  : 19

Constantes d'acidité à 298 K :  $pK_{a,1}(\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}/\text{H}_2\text{PO}_{4(\text{aq})}^-) = 2,1$  ;  $pK_{a,2}(\text{H}_2\text{PO}_{4(\text{aq})}^-/\text{HPO}_{4(\text{aq})}^{2-}) = 7,2$  ;

$pK_{a,3}(\text{HPO}_{4(\text{aq})}^{2-}/\text{PO}_{4(\text{aq})}^{3-}) = 12,3$  ;  $pK_a(\text{HCN}_{(\text{aq})}/\text{CN}_{(\text{aq})}^-) = 9,3$

Produit ionique de l'eau à 298 K :  $K_e = 10^{-14}$

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

A température ambiante sous pression atmosphérique, le cyanure de potassium de formule  $\text{KCN}$  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 forme 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.

Nous allons nous intéresser dans cet exercice à la structure et à la synthèse du cyanure de potassium.

## 1. Structure cristallographique du cyanure de potassium KCN

- 1.1. A quel type de solide appartient le cyanure de potassium ? Expliquer la nature des interactions qui lient les entités dans ce type de solide ? Quelles sont leurs propriétés caractéristiques : température de changement d'état, propriétés mécaniques, propriétés électriques ?

A 25°C et sous pression atmosphérique, la structure cristallographique du cyanure de potassium est analogue à celle du chlorure de sodium NaCl : les anions  $\text{CN}^-$  occupent tous les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées (CFC) et les cations  $\text{K}^+$  occupent tous les sites octaédriques. On se place dans le modèle des sphères dures à savoir que chacun des ions est assimilé à une sphère indéformable.

- 1.2. Représenter en 3 dimensions la maille du cyanure de potassium.  
1.3. Donner la coordinence de chaque ion.  
1.4. Combien y-a-t-il d'ions  $\text{K}^+$  et d'ions  $\text{CN}^-$  dans la maille ? Justifier.  
1.5. On donne la masse volumique du cyanure de potassium :  $\rho_{\text{KCN}} = 1,520 \text{ g. cm}^{-3}$ . En déduire le paramètre de maille (en Å).

## 2. Structure moléculaire des ions potassium $\text{K}^+$ et cyanure $\text{CN}^-$

On s'intéresse dans un premier temps à l'atome de potassium.

- 2.1. Etablir la configuration électronique du potassium K dans son état fondamental. Quels sont les électrons de cœur ? les électrons de valence ?  
2.2. Sur quelle période et quelle colonne peut-on trouver le potassium dans la classification périodique ? Justifier.  
2.3. A quelle famille appartient cet élément ? Donner deux autres éléments appartenant également à cette famille ? Quelle est la propriété caractéristique de ces éléments ?  
2.4. Quelle est la configuration électronique dans son état fondamental de l'ion  $\text{K}^+$  ?

On s'intéresse au diagramme d'orbitales moléculaires (OM) de l'espèce diatomique  $\text{CN}^-$ .

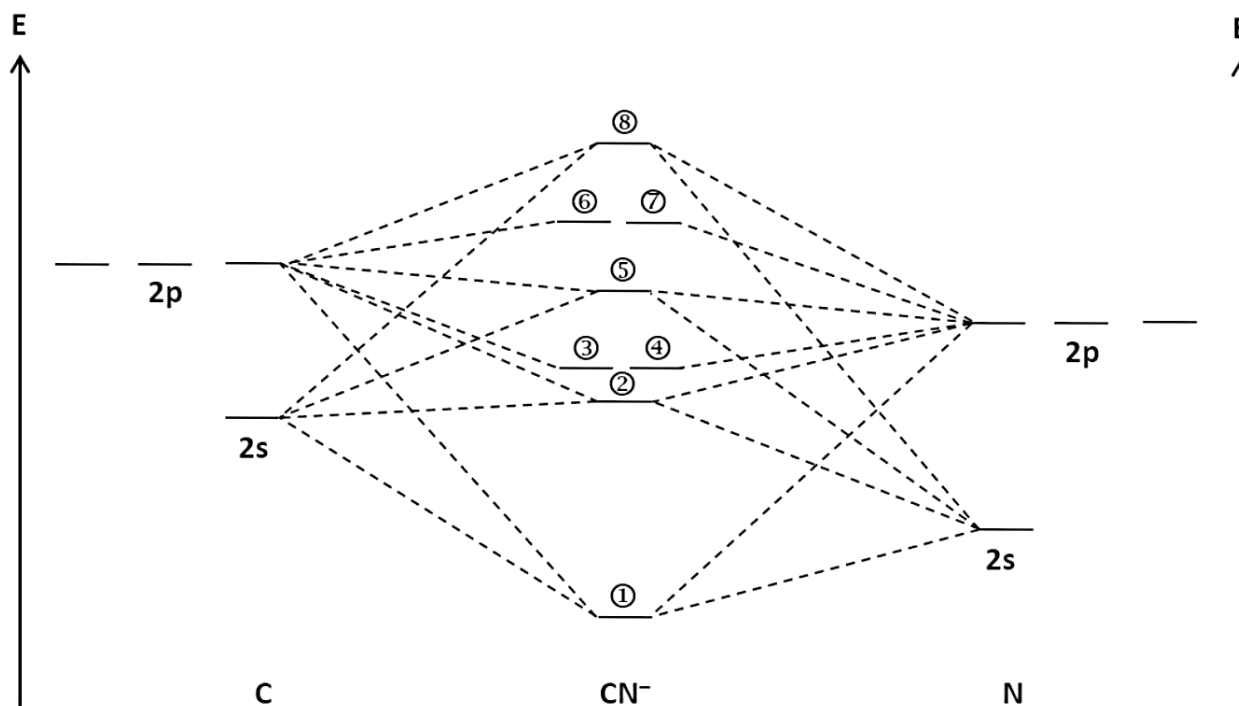
- 2.5. Etablir la configuration électronique des atomes de carbone et d'azote dans leur état fondamental et identifier, dans chaque cas, les électrons de cœur et les électrons de valence.  
2.6. Quelle est la signification de l'acronyme C.L.O.A. ? Rappeler le principe de cette méthode.

On donne les énergies des orbitales atomiques du carbone et de l'azote :

|         | $E_{2s} \text{ (eV)}$ | $E_{2p} \text{ (eV)}$ |
|---------|-----------------------|-----------------------|
| Carbone | -19,4                 | -10,7                 |
| Azote   | -25,6                 | -12,9                 |

- 2.7. Comment pouvez-vous justifier que le diagramme d'orbitales moléculaires de l'espèce diatomique  $\text{CN}^-$  est un diagramme corrélé (interactions s-p) ?

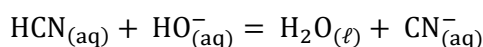
Le diagramme d'orbitales moléculaires de l'ion cyanure est donné ci-dessous. Les OM sont numérotées de ① à ⑧. L'axe internucléaire est placé sur l'axe Oz d'un repère Oxyz.



- 2.8. En raisonnant sur la symétrie des orbitales atomiques, justifier les interactions entre les OA des deux éléments à prendre en compte dans l'établissement du diagramme d'orbitales moléculaires de l'espèce diatomique  $\text{CN}^-$ . Préciser, en justifiant, le type  $\sigma$  ou  $\pi$  de chacune des OM identifiées.
- 2.9. Quel est le nombre d'électrons de valence dans l'ion  $\text{CN}^-$  ? Compléter avec les électrons le diagramme d'OM de l'ion cyanure donné en annexe.
- 2.10. Calculer l'indice de liaison de l'ion  $\text{CN}^-$ , sachant que l'OM ② est antiliante et l'OM ⑤ est liante. Conclure.
- 2.11. Cette espèce est-elle diamagnétique ou paramagnétique ? Justifier.
- 2.12. Etablir le schéma de Lewis de l'ion  $\text{CN}^-$ . Confronter cette structure et le modèle des OM pour décrire l'ion cyanure.

### 3. Synthèse du cyanure de potassium KCN

L'une des synthèses les plus répandues du cyanure de potassium est réalisée en milieu aqueux tamponné à  $\text{pH} = 12,0$  par traitement d'une solution aqueuse de potasse ( $\text{K}_{(\text{aq})}^+, \text{HO}_{(\text{aq})}^-$ ), considérée en excès, par un volume  $V_a$  d'une solution aqueuse d'acide cyanhydrique  $\text{HCN}_{(\text{aq})}$  de concentration  $C_a = 1,75 \text{ mol.L}^{-1}$  selon la transformation modélisée par la réaction d'équation chimique :

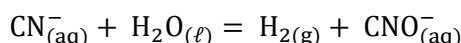


On obtient alors une solution aqueuse de cyanure de potassium ( $\text{K}_{(\text{aq})}^+, \text{CN}_{(\text{aq})}^-$ ). Plusieurs étapes permettent ensuite d'isoler le cyanure de potassium sous forme solide.

- 3.1. Rappeler les caractéristiques d'une solution tampon.

- 3.2. Tracer le diagramme de prédominance des espèces phosphorées  $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_{4(\text{aq})}^-$ ,  $\text{HPO}_{4(\text{aq})}^{2-}$  et  $\text{PO}_{4(\text{aq})}^{3-}$ . En déduire les solides ioniques à sélectionner pour préparer une solution tampon de  $\text{pH} = 12,0$ .
- 3.3. Ecrire la relation entre le  $\text{pH}$  et le  $\text{pK}_a$  du couple acide-base mis en jeu.
- 3.4. Proposer un protocole permettant de synthétiser 1,0 L de solution tampon à  $\text{pH} = 12,0$  et de concentration totale en espèces dissoutes phosphorées de  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Indiquer les masses des solides ioniques à peser parmi  $\text{NaH}_2\text{PO}_{4(\text{s})}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_{4(\text{s})}$  et  $\text{Na}_3\text{PO}_{4(\text{s})}$ .
- 3.5. Calculer la constante d'équilibre de la transformation de l'acide cyanhydrique  $\text{HCN}_{(\text{aq})}$  en cyanure  $\text{CN}_{(\text{aq})}^-$ . Conclure.
- 3.6. En considérant la transformation quantitative, calculer le volume  $V_a$  d'acide cyanhydrique aqueux nécessaire pour synthétiser une masse de 1,00 kg de cyanure de potassium solide. Détailler le calcul.

En réalité, les ions cyanures  $\text{CN}^-$  se dégradent lentement en milieu aqueux basique désaéré selon la réaction :



Une étude cinétique de cette transformation a été réalisée par M.D. Adams en 1990. Un volume  $V = 1,0 \text{ L}$  d'une solution aqueuse de cyanure de potassium ( $\text{K}_{(\text{aq})}^+$ ,  $\text{CN}_{(\text{aq})}^-$ ) de concentration initiale  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  dans un milieu tamponné de  $\text{pH} = 13,3$  a été préparé à une température de  $50^\circ\text{C}$ . Le suivi de la concentration  $C(t)$  en ions cyanure  $\text{CN}^-$  du mélange réactionnel a été réalisé par titrage potentiométrique des ions cyanures par une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ ,  $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$ ).

- 3.7. Ecrire la loi de vitesse dans le cas d'une hypothèse d'ordre 1 par rapport aux ions cyanure  $\text{CN}^-$ . Que pouvez-vous dire du réactif  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  ?
- 3.8. Etablir l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en ions cyanure et donner sa solution.
- 3.9. Quel est le tracé à réaliser afin de montrer que la réaction est bien d'ordre 1 ?

Ce tracé conduit à une droite. Les concentrations étant exprimées en  $\text{mol.L}^{-1}$  et le temps en heures, l'équation de la droite obtenue est la suivante :

$$y = -8,0 \cdot 10^{-4}x - 4,6046$$

- 3.10. Déterminer la constante de vitesse de la réaction étudiée à  $50^\circ\text{C}$ . A quoi correspond l'ordonnée à l'origine déterminée ? La valeur obtenue est-elle cohérente ?

La même expérience a été réalisée à une température de  $95^\circ\text{C}$  et conduit à une constante de vitesse  $k(95^\circ\text{C}) = 7,90 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ .

- 3.11. Déterminer la valeur de l'énergie d'activation de cette réaction en détaillant le raisonnement.

### Exercice 3 : Le jasmonate de méthyle

#### Données :

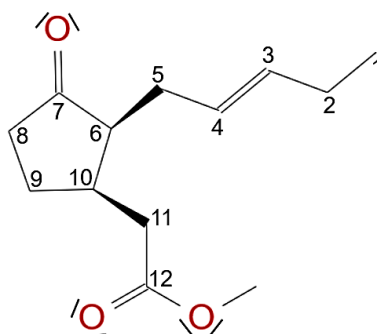
Infrarouge : nombres d'onde  $\sigma$  de vibration de quelques liaisons (en  $\text{cm}^{-1}$ ) :

| Liaison                   | OH            | CH            | $\text{CH}_{\text{aldéhyde}}$ | C=C           | C=O           |
|---------------------------|---------------|---------------|-------------------------------|---------------|---------------|
| $\sigma (\text{cm}^{-1})$ | 3 200 – 3 600 | 2 480 – 3 000 | 2 750 – 2 900                 | 1 600 – 1 670 | 1 710 – 1 750 |

RMN du proton : gamme de déplacements chimiques  $\delta$  (en ppm) :

| Proton H              | -CH-C     | -CH-C=C-  | -CH-C=O   | -CH-OR    | -CH=C-    | -CH=O      |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| $\delta (\text{ppm})$ | 0,9 – 1,3 | 1,6 – 2,5 | 2,0 – 3,0 | 3,3 – 3,7 | 4,5 – 6,0 | 9,5 – 10,0 |

Les jasmonates sont des hormones végétales dont le rôle principal est de réguler la croissance et le développement des plantes. Les jasmonates comprennent l'acide jasmonique et ses esters, tel que le jasmonate de méthyle représenté ci-dessous :



L'objectif de cet exercice est d'étudier la structure de cette molécule ainsi qu'un précurseur dans la synthèse du jasmonate de méthyle.

#### 1. Etude stéréochimique du jasmonate de méthyle

- 1.1. Entourer et nommer les fonctions présentes sur la molécule de jasmonate de méthyle sur le document donné en annexe.
- 1.2. Donner la formule brute du jasmonate de méthyle.
- 1.3. Identifier le(s) centre(s) stéréogène(s) (atome(s) de carbone asymétrique(s) et liaison(s) double(s) dissymétrique(s)) de cette molécule.
- 1.4. Classer les substituants du(es) centre(s) stéréogène(s) selon les règles C.I.P.. Justifier.
- 1.5. En déduire la configuration absolue du(es) centre(s) stéréogène(s) du jasmonate de méthyle.
- 1.6. Combien de stéréoisomères de configuration ce composé possède-t-il ?

#### 2. Etude d'un précurseur dans la synthèse du jasmonate de méthyle

Une synthèse industrielle du jasmonate de méthyle utilise le 2-chlorobuta-1,3-diène dont la réaction avec la cyclopent-2-èn-1-one donne la chloroindénone. Cette dernière est ensuite transformée en deux étapes en ester méthylique. Le jasmonate de méthyle est finalement préparé à partir de l'ester méthylique selon une réaction réalisée à partir du composé  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}^- \text{P}^+ \text{Ph}_3$ .

2.1. Donner la formule topologique du 2-chlorobuta-1,3-diène.

La cyclopent-2-èn-1-one est formée par un chauffage prolongé du composé A, de formule brute  $C_5H_8O_2$ , dans le méthanol en présence de carbonate de sodium  $Na_2CO_3$ .

2.2. Représenter la formule topologique de la cyclopent-2-èn-1-one.

Le spectre infrarouge du composé A présente, entre autres, une bande large centrée vers  $2900\text{ cm}^{-1}$ , une bande vers  $2760\text{ cm}^{-1}$  et deux bandes voisines de  $1735$  et  $1725\text{ cm}^{-1}$ . Aucune bande n'est observée au-delà de  $3200\text{ cm}^{-1}$ .

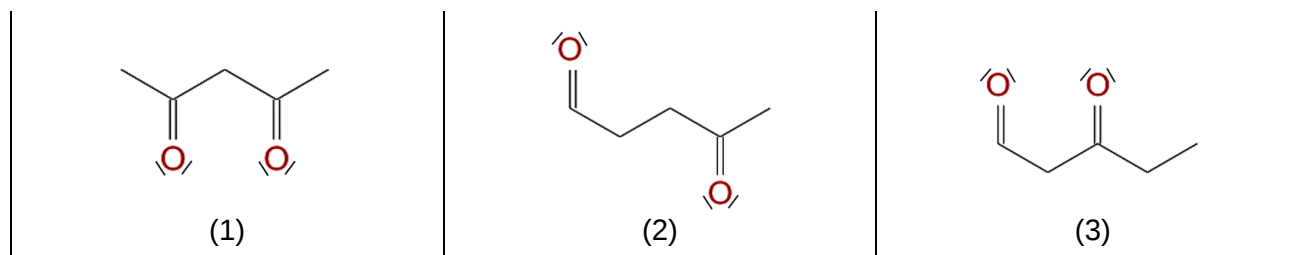
2.3. Interpréter les bandes observées sur le spectre IR. Que signifie le fait qu'il n'y ait pas de bande au-delà de  $3200\text{ cm}^{-1}$  ?

Le spectre RMN du proton de A présente les signaux donnés dans le tableau suivant :

| Protons | Déplacement chimique $\delta$ (ppm) | Constante de couplage (Hz) | Multiplicité     | Intégration |
|---------|-------------------------------------|----------------------------|------------------|-------------|
| $H_a$   | 2,1                                 |                            | Singulet         | 3           |
| $H_b$   | 2,7                                 | 7,4                        | Triplet          | 2           |
| $H_c$   | 2,9                                 |                            | <b>A définir</b> | 2           |
| $H_d$   | 9,6                                 | 2,5                        | Triplet          | 1           |

2.4. Interpréter les données de RMN des protons  $H_a$ ,  $H_b$  et  $H_d$ .

On propose trois formules semi-développées, notées (1), (2) et (3), pour le composé A :



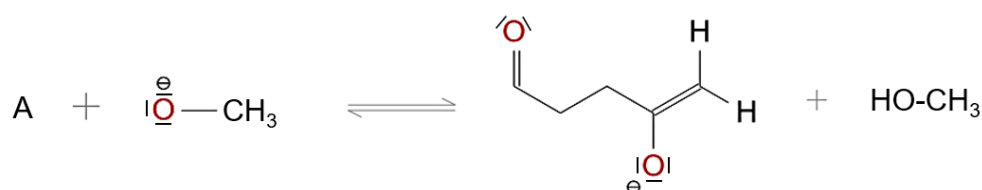
2.5. A partir des données IR et RMN, quelle est la formule semi-développée correspondant au composé A ? Justifier.

2.6. Quelle est la multiplicité attendue pour le signal à 2,9 ppm ?

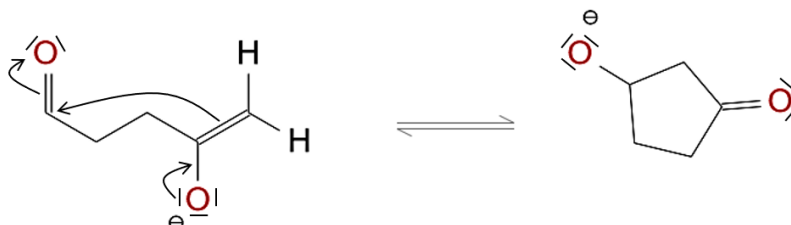
2.7. Faire un schéma récapitulatif attribuant les bandes IR aux liaisons concernées et les signaux de RMN aux différents protons.

Le mécanisme réactionnel de la transformation du composé A en cyclopent-2-èn-1-one se déroule en 5 actes élémentaires présentés ci-dessous :

Etape 1 :



Etape 2 :



Etape 3 :



Etape 4 :



Etape 5 :



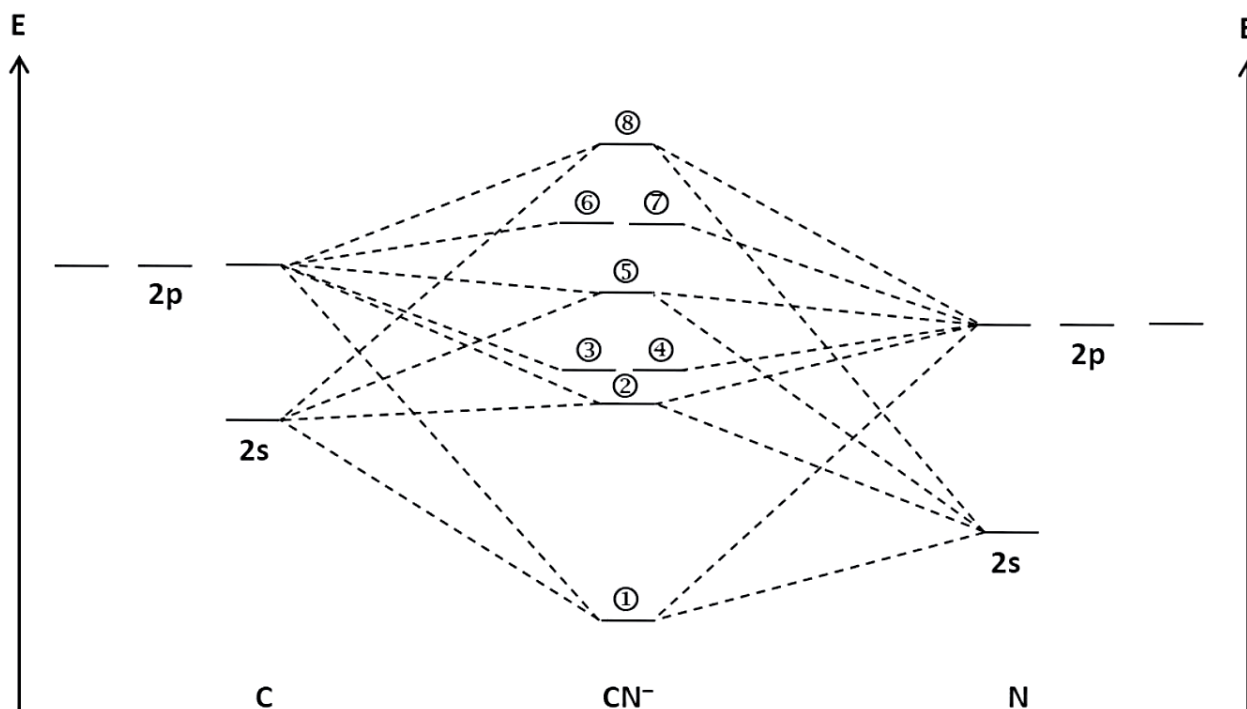
- 2.8. Justifier, à l'aide des effets électroniques, que les atomes d'hydrogène notés  $H^\alpha$  dans l'étape 4 sont acides.
- 2.9. Sur le document donné en annexe, placer les flèches courbes traduisant les mouvements des doublets d'électrons dans les étapes 4 et 5.
- 2.10. A quel type de réaction correspondent les réactions mises en jeu dans les étapes 2 et 5 ?
- 2.11. Identifier, dans l'étape 2, le site nucléophile et le site électrophile. Justifier.

Fin du sujet

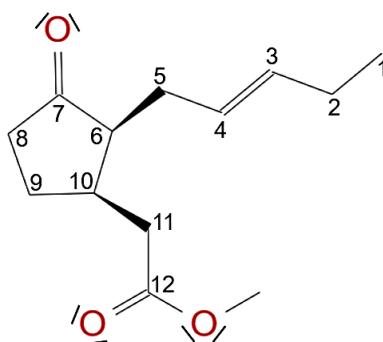


**ANNEXES (à rendre avec la copie)**

Exercice 2, Question 2.9. : Diagramme d'orbitales moléculaires de l'ion cyanure

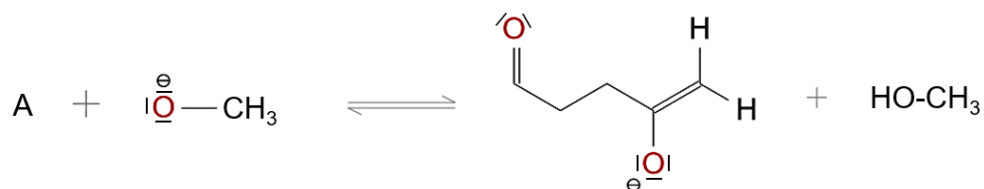


Exercice 3, Question 1.1. : Formule topologique du jasmonate de méthyle

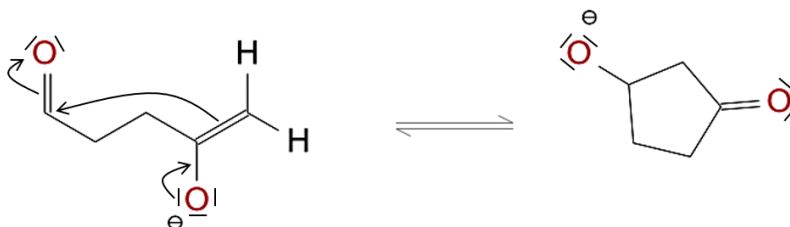


Exercice 3, question 2.9. : Mécanisme réactionnel de la transformation du composé A en cyclopent-2-èn-1-one

Etape 1 :



Etape 2 :



Etape 3 :



Etape 4 :



Etape 5 :

