

# *Epreuve 1 :*

## *Concours 2009 ; Pitié-Salpêtrière*

### **Problème 1 : Etude de l'ion $\text{CN}^-$ par la théorie des Orbitales Moléculaires**

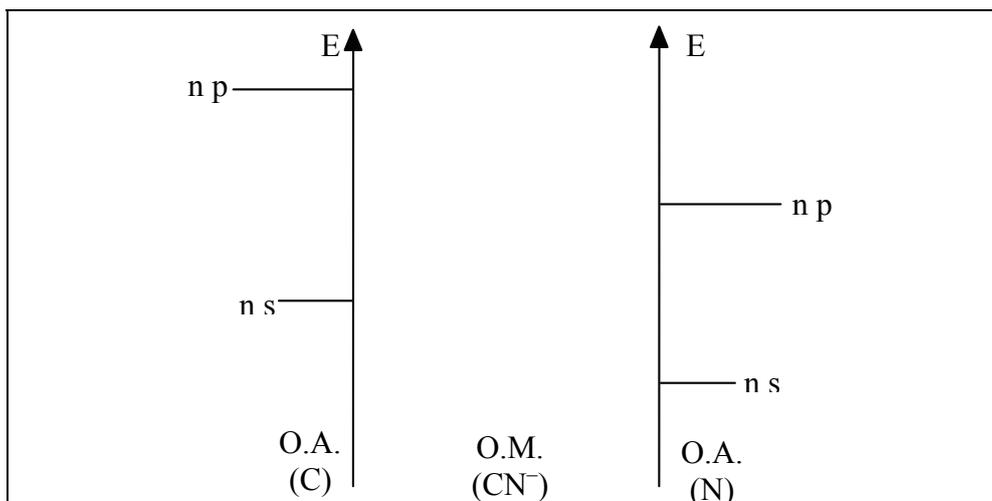
On se propose d'étudier l'ion cyanure  $\text{CN}^-$  par la théorie des Orbitales Moléculaires en utilisant la méthode C.L.O.A. (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques).

**1.1.** Ecrire la configuration électronique de l'atome de carbone et de l'atome d'azote dans l'état fondamental ( $Z_{\text{C}} = 6$  et  $Z_{\text{N}} = 7$ ). A l'aide du formalisme des cases quantiques, donner, pour chaque atome, la répartition des électrons dans la couche de valence.

C :	Cases quantiques :
N :	Cases quantiques :

**1.2.** Donner le schéma de Lewis de l'ion  $\text{CN}^-$  en respectant la règle de l'octet.

**1.3.** Sachant que le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (O.M.) de l'ion  $\text{CN}^-$  est identique à celui de  $\text{N}_2$ , compléter le diagramme d'énergie représenté ci-dessous en indiquant la position et le nom de toutes les O.M. (occupées et vides) ainsi que la répartition des électrons dans ces O.M. (on ne considérera que les électrons de valence).



1.4. Ecrire, dans l'état fondamental, la configuration électronique de la couche de valence de l'ion CN<sup>-</sup>.

### Problème 2 : Propriétés acido-basique de l'ion CN<sup>-</sup>

L'ion CN<sup>-</sup> est une base faible. Le pK<sub>a</sub> du couple HCN/CN<sup>-</sup> est égal à 9,3.

Rappel : Le produit ionique de l'eau à 25°C pK<sub>e</sub> = 14.

2.1. Calculer le pH d'une solution aqueuse de NaCN de concentration 0,05 mol·L<sup>-1</sup>. Pour le calcul, on supposera que les approximations usuelles sont vérifiées. On prendra : log 5 ≈ 0,7.

2.2. Dans 50 mL d'une solution de cyanure de sodium NaCN de concentration C<sub>b</sub> = 0,05 mol·L<sup>-1</sup>, on verse un volume V<sub>a</sub> d'une solution HCl de concentration C<sub>a</sub> = 0,1 mol·L<sup>-1</sup>.

On prendra : log 2 ≈ 0,3 ; log 3 ≈ 0,5 ; log 5 ≈ 0,7.

2.2.1. Ecrire l'équation de la réaction entre l'ion cyanure et l'acide chlorhydrique HCl.

2.2.2. Calculer le volume  $V_a$  de HCl versé pour atteindre le  $\text{pH} = 9,3$ .

--

2.2.3. En déduire le volume  $V_a$  de HCl versé pour atteindre l'équivalence.

--

2.2.4. Quelle est l'espèce acido-basique majoritairement présente à l'équivalence ? Calculer sa concentration.

Espèce majoritaire :	
----------------------	--

2.2.5. Quel est le  $\text{pH}$  de la solution à l'équivalence ?

--

### Problème 3 : Etude cinétique de la transformation de l'ion $\text{CN}^-$ en cyanhydrine

On se propose maintenant d'étudier, en solution, à  $25^\circ\text{C}$ , la cinétique de la réaction (1) de formation de la cyanhydrine, notée C, synthétisée par addition de l'acide cyanhydrique HCN sur l'éthanal  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , noté E, dans un milieu tamponné à  $\text{pH} = 4,2$  :



L'étude des mécanismes montre que la réaction (1), de constante de vitesse  $k$ , n'est pas élémentaire. C'est une « **réaction bilan** » résultant de deux réactions élémentaires. L'expression générale de la vitesse de cette réaction bilan (1) en fonction des ordres partiels  $\alpha$  et  $\beta$ , par rapport respectivement à HCN et E et en fonction de la constante de vitesse globale  $k$ , s'écrit :

$$v = k[\text{HCN}]^\alpha [\text{E}]^\beta$$

Afin de déterminer l'ordre global de la réaction et l'ordre partiel par rapport à HCN et l'éthanal E, quatre expériences ont été réalisées à 25°C durant lesquelles les temps de demi réaction  $t_{1/2}$  ont été mesurés pour différentes concentrations initiales en HCN et éthanal E. (Tableau 1) :

Expérience N°	1	2	3	4
$[\text{HCN}]_0$ (mol·L <sup>-1</sup> )	0,1	0,05	0,1	0,1
$[\text{E}]_0$ (mol·L <sup>-1</sup> )	0,1	0,05	0,005	0,001
$t_{1/2}$ (secondes)	2000	4000	1400	1400

Tableau 1

**3.1.** Déterminer l'ordre global, ( $\alpha + \beta$ ), de la réaction (1) à partir des résultats expérimentaux regroupés dans le tableau 1. Justifier la réponse.

**3.2.** A partir des résultats expérimentaux du tableau 1 et en tenant compte de la question (3.1.), déterminer les ordres partiels  $\alpha$  et  $\beta$  par rapport à HCN et E. Justifier.

**3.3.** Déterminer la valeur de la constante de vitesse  $k$  de la réaction (1). Préciser les unités.

**3.4.** L'expérience montre que le mécanisme de la réaction bilan (1) se fait en deux étapes élémentaires :

1- Etape lente (*addition nucléophile*) :



2- Etape rapide (*protonation de F*) :  $\text{F} + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}$  (b)

3.4.1. Donner l'expression de la vitesse de l'étape lente (a).

--

3.4.2. Sachant que la vitesse  $v$  de la réaction globale (1) est fixée par l'étape la plus lente du mécanisme de réaction (ici étape a), montrer que cette vitesse  $v$  peut être exprimée en fonction de  $[E]$ ,  $[HCN]$ ,  $[H_3O^+]$ ,  $k_1$  et la constante d'acidité  $K_a$  du couple  $HCN/CN^-$ .

--

3.4.3. En déduire l'expression de la constante de vitesse  $k$  de la réaction globale (1).

--

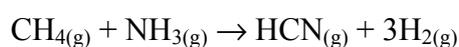
3.4.4. En tenant compte du mécanisme proposé ainsi que des questions précédentes, dites si les propositions suivantes, concernant la réaction de formation de la cyanhydrine (1), sont vraies (V) ou fausses (F).

**Mettre V ou F dans la case correspondante.**

L'ajout de HCl ralentit la réaction (1)	
L'ajout de cyanure de potassium KCN ralentit la réaction (1)	
L'ajout d'une goutte de potasse KOH accélère la réaction (1)	
La constante $k$ de la réaction (1) dépend du pH	

#### Problème 4 : Production de l'acide cyanhydrique à 1200°C

L'acide cyanhydrique peut être obtenu industriellement par le procédé M.B.A. de Degussa à partir du méthane  $CH_4$  et de l'ammoniac  $NH_3$  sur un catalyseur de platine à 1200°C, soit 1473 K :

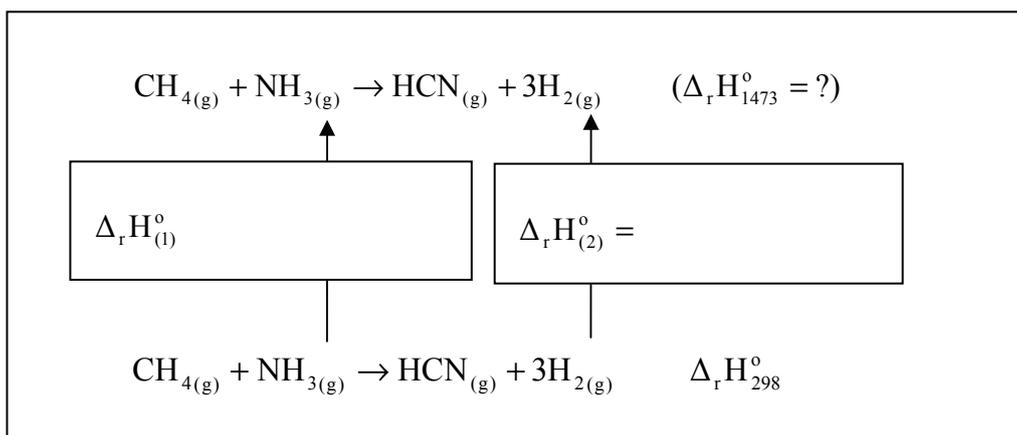


4.1. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de production de  $\text{HCN}_{(g)}$  à 298 K à partir des enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^\circ$ . (Voir données numériques en bas de la page)

$$\Delta_r H_{298}^\circ =$$

4.2. Justifier brièvement le fait que la réaction de production de  $\text{HCN}_{(g)}$  doit se faire à haute température.

4.3. Compléter le cycle thermodynamique ci-dessous permettant de déterminer l'enthalpie standard de la réaction de production de  $\text{HCN}_{(g)}$  à  $1200^\circ\text{C}$ , en supposant que les capacités calorifiques  $C_p$  restent constantes dans l'intervalle de température envisagé :



4.4. Donner l'expression permettant de calculer  $\Delta_r H^\circ$  de cette réaction à  $1200^\circ\text{C}$ .

$$\Delta_r H_{1473}^\circ =$$

$$\text{Application numérique : } \Delta_r H_{1473}^\circ =$$

Données numériques à 298K	$\text{CH}_4(g)$	$\text{NH}_3(g)$	$\text{HCN}(g)$	$\text{H}_2(g)$
$C_p (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	34	36	37	30
$\Delta_f H^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	-75	-45	+130	0

**Problème 5 : L'entropie absolue de l'acide cyanhydrique HCN**

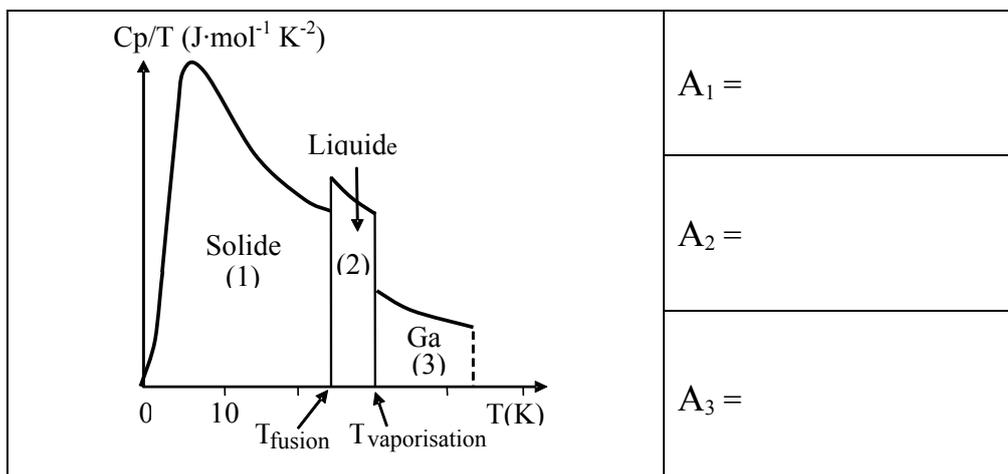
L'entropie absolue de  $\text{HCN}_{(g)}$  à 300 K est égale à  $202 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette valeur peut être obtenue en calculant les variations d'entropie entre zéro absolu et 300 K. Une des méthodes utilisées consiste à mesurer l'aire sous les courbes  $\frac{C_p}{T} = f(T)$  du composé solide, liquide et gazeux.

La courbe ci-dessous représente l'allure générale de la variation du rapport  $\frac{C_p}{T}$  en fonction de la température T pour un composé tel que  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  ou HCN.

5.1. Que représente l'aire  $A_i$  sous la courbe 1, 2 et 3 ?

--

5.2. Donner la formule explicite de l'aire  $A_i$  sous la courbe 1, 2 et 3.



5.3. Donner l'expression des deux grandeurs thermodynamiques qui manquent et dont la somme avec  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  permet de calculer l'entropie absolue d'un composé à une température T ( $T > T_{\text{vaporisation}}$ ).

Première grandeur :	Deuxième grandeur :

## *Epreuve 2 :*

### *Concours 2008 ; Pitié-Salpêtrière*

#### **Les composés azotés**

L'azote est un élément très abondant à la surface de la terre. Sous sa forme  $N_2$ , il constitue près de 80 % de l'air que nous respirons. On se propose ici d'étudier les propriétés de certains de ses dérivés.

#### **Problème 1 : Synthèse de l'ammoniac**

L'ammoniac est synthétisé industriellement à partir de  $N_2$  et  $H_2$  selon la réaction en phase gazeuse :



**1.1.** Quelle est la relation qui existe, à une température  $T$ , entre l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$ , l'entropie standard  $\Delta_r S^\circ$  et l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  d'une réaction chimique ?

--

**1.2.** L'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ_{(1)}$  de la réaction (1) exprimée en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  s'écrit :

$$\Delta_r G^\circ_{(1)} = -90 + 0,2 T$$

**1.2.1.** Quelles sont les valeurs numériques de  $\Delta_r H^\circ_{(1)}$  et de  $\Delta_r S^\circ_{(1)}$  supposées indépendantes de la température ? Préciser les unités.

$\Delta_r H^\circ_{(1)} =$	$\Delta_r S^\circ_{(1)} =$
----------------------------	----------------------------