



ENGINIUS
Formation & Recrutement

Concours Enginius

Épreuve de CHIMIE

Session 2022

Informations sur le sujet de l'épreuve

Durée de l'épreuve :	45mn
Épreuve notée sur :	20 points
Document(s) autorisé(s) :	<input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non
Calculatrice autorisée :	<input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non

Remarques

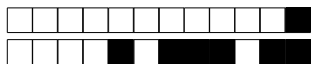
Pour chaque question de l'épreuve, veuillez noircir (comme ceci ■) la (les) bonne(s) réponse(s) sur la feuille de réponse ci-jointe.

Les questions faisant apparaître le symbole ♣ peuvent avoir une ou plusieurs bonnes réponses.

Des points négatifs seront affectés aux mauvaises réponses.

Uniquement les feuilles de réponses correctement remplies seront corrigées.

Début du sujet sur la page suivante



Chimie interstellaire

Exercice 1

On a longtemps cru que les régions de l'espace séparant deux étoiles constituaient un milieu quasiment vide. En fait, il n'en est rien. On sait qu'elles renferment d'immenses nuages de gaz essentiellement composés d'hydrogène atomique, de dihydrogène et de monoxyde de carbone CO.



Figure 1: La nébuleuse de la Tête de Cheval, ou Barnard 33, est une nébuleuse sombre, c'est-à-dire un nuage de gaz et de poussières qui bloquent la lumière des objets plus lointains et apparaît donc comme une empreinte noire sur un fond étoilé plus brillant. Elle se trouve à environ 1500 années-lumière dans la direction de la constellation d'Orion. Crédit : SPECULOOS Team/E. Jehin/ESO - <https://www.astronomes.com/voie-lactee/gaz-interstellaire/>.

On a également longtemps pensé que du fait des conditions physicochimiques très particulières qui prévalent dans ces nuages interstellaires (à savoir, par exemple, des faibles températures, des faibles densités de matières, des champs de radiations très élevés, etc.), il était peu probable que des processus chimiques puissent s'y dérouler. On sait désormais que ce n'est pas le cas, et qu'une Chimie extraordinairement riche s'y déroule.

On note par \ln le logarithme népérien et par \log le logarithme décimal. On rappelle que, pour $x \geq 0$, on a $\log(x) = \frac{\ln(x)}{\ln(10)}$.

La densité particulaire, notée η , d'une espèce chimique est définie comme le nombre de particules de cette espèce par unité de volume. Elle s'exprime en particules par mètre cube.

Dans les nuages interstellaires, les densités particulaires sont délicates à déterminer. C'est pourquoi on préfère utiliser les *abondances relatives*.

L'abondance relative d'un composé X, notée $[X]$, est définie par $[X] = \frac{\eta(X)}{\eta(\text{H}_2)}$. Le terme $\eta(\text{H}_2)$ désigne la densité particulaire moléculaire, qui est le constituant majoritaire dans les régions de l'espace qui nous intéressent.

On note par $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.



Question 1 Le gaz de l'espèce chimique X est supposé parfait. La pression partielle $P(X)$ du composé X est donnée par :

- A $P(X) = P(H_2) \ln([X])$
 C $P(X) = P(H_2) \frac{1}{[X]}$
 B $P(X) = P(H_2) [X]$
 D $P(X) = P(H_2) \log([X])$

Question 2 Le radical CN^\bullet figure parmi les premières espèces interstellaires identifiées, suivi par HCN, puis son isomère HNC et enfin la cation $HCNH^+$

- A $H - C \equiv N |$
 C $H = C = N ||$
 B $H - \bar{C} - N |||$
 D $H - \bar{C} = N ||$

Question 3 La formule de *Lewis* du cation $HCNH^+$ est :

- A $H - C \equiv N - H^\oplus$
 C $H^\oplus - \bar{C} = \bar{N} - H$
 B $H - C \equiv N^\oplus - H$
 D $H - \bar{C} = N = H^\oplus$

Question 4 La méthode VSEPR (sigle de l'anglais Valence Shell Electron Pair Repulsion, en français RPECV : "répulsion des paires électroniques de la couche de valence") permet de prédire la géométrie des molécules. Elle date du milieu du vingtième siècle. On la doit essentiellement au chimiste britannique *Ronald Gillespie*. Selon cette méthode VSEPR, le cation $HCNH^+$ a une structure géométrique telle que :

- A AX_4E_0 donc en forme de tétraèdre
 C AX_3E_1 donc pyramidale
 B AX_3E_2 donc en forme de T
 D AX_2E_0 donc linéaire

Exercice 2

On note par f le rapport $\frac{[HCN]}{[HNC]}$.

Le graphique suivant donne la valeur de $\log(f)$ en fonction de $\frac{1}{T}$, où T est la température (exprimée en K) de différents nuages interstellaires.

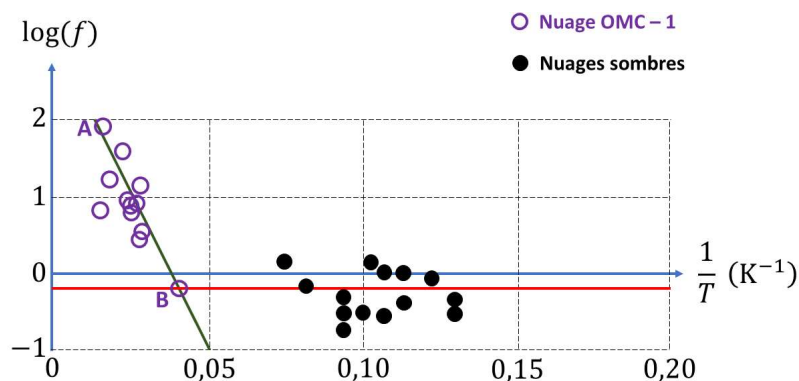


Figure 2: Variations de $\log(f)$ pour différents nuages interstellaires caractérisés par leur température T . Chaque symbole de ce graphique représente un nuage interstellaire différent, ou éventuellement différentes zones d'un même nuage, pour lequel on a mesuré T et f .

La partie gauche de la figure ci-dessus s'applique à différentes régions du nuage moléculaire



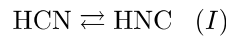
géant OMC-1 qui se situe derrière la nébuleuse d'Orion, elle-même étant à plus de 1600 années-lumière de la Terre. La partie droite, elle, s'applique à des nuages dits sombres, car plus froids.

Sur le graphique précédent, les coordonnées du point A sont (0,014 ; 1,95), ce qui correspond à $T = 71$ K et $f = 89,1$.

Sur le graphique précédent, les coordonnées du point B sont (0,042 ; -0,161), ce qui correspond à $T = 24$ K et $f = 0,69$.

La pente de la droite (AB) vaut : $-75,4$ K.

On considère la réaction suivante, en phase gazeuse, décrite par l'équation chimique, notée (I) :



Pour cette réaction, on admet que $\Delta_r G_{(I)}^\circ(298 \text{ K}) = 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. On admettra également que cette valeur est constante sur l'intervalle de température [5 K ; 300 K].

Question 5 ♣ Concernant l'équation chimique (I), on a :

- A $\left(\frac{\partial \Delta_r H_{(I)}^\circ}{\partial T}\right)_P = \Delta_r C_P^\circ$
- B $\Delta_r S_{(I)}^\circ \simeq 0$
- C $\Delta_r G_{(I)}^\circ \neq \Delta_r H_{(I)}^\circ$
- D $\left(\frac{\partial \Delta_r H_{(I)}^\circ}{\partial T}\right)_P \simeq 0$
- E Aucune de ces réponses n'est correcte.

Question 6 On note par f_{eq} la valeur du rapport f lorsque l'équilibre thermodynamique est établi. L'expression de $\log(f_{\text{eq}})$ est :

- A $\log(f_{\text{eq}}) \simeq \frac{\Delta_r G_{(I)}^\circ(298 \text{ K})}{RT \ln(10)}$
- B $\log(f_{\text{eq}}) \simeq \frac{RT}{\Delta_r G_{(I)}^\circ(298 \text{ K}) \ln(10)}$
- C $\log(f_{\text{eq}}) \simeq \frac{\Delta_r G_{(I)}^\circ(298 \text{ K})}{RT}$
- D $\log(f_{\text{eq}}) \simeq T \ln(10) \Delta_r G_{(I)}^\circ(298 \text{ K})$

Question 7 Par rapport au graphe de la FIGURE 2, on peut dire que

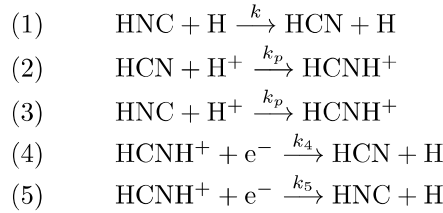
- A Le modèle proposé est en accord avec les observations dans les deux zones du graphe
- B Le modèle proposé n'est pas en désaccord avec l'ensemble des observations indiquées sur le graphe de la FIGURE 2.
- C Le modèle proposé est en accord uniquement avec les observations de la zone du nuage OMC-1
- D Le modèle proposé est en accord uniquement avec les observations de la zone des nuages sombres

Question 8 Le système chimique HCN/HNC dans l'espace interstellaire est

- A Partiellement en équilibre thermodynamique
- B En équilibre thermodynamique
- C Insensible à l'équilibre thermodynamique
- D En déséquilibre thermodynamique



Question 9 ♣ Afin d'étudier les variations de f selon T , on considère le modèle cinétique simplifié suivant :



Dans toute la suite, on admettra qu'il est possible d'utiliser une approche stationnaire pour tout composé X. Ainsi $\frac{d[\text{X}]}{dt} = 0$. L'électron et l'ion H^+ seront traités comme toutes les autres espèces et on posera $k_4 = \alpha k_r$ et $k_5 = (1 - \alpha)k_r$, où k_r est une constante réelle. La constante α est appelée " rapport de branchement entre les réactions (4) et (5) ". Pour exprimer les vitesses des actes élémentaires, on utilisera les abondances relatives à la place des concentrations molaires des espèces.

- A $\frac{d[\text{HNC}]}{dt} \simeq 0$
 B $\frac{d[\text{HCN}]}{dt} = k[\text{HCN}][\text{H}]$
 C $\frac{d[\text{HCN}]}{dt} \simeq 0$
 D $[\text{HNC}](k[\text{H}] + k_p[\text{H}^+]) = k_5[\text{HNC}][\text{e}^-]$
 E *Aucune de ces réponses n'est correcte.*

Question 10 On a :

$$\begin{aligned}\text{A} \quad f &= \frac{1}{1 - \alpha} \left(\alpha + \frac{k}{k_p} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} \right) & \text{C} \quad f &= \frac{1}{1 - \alpha} \left(\alpha^2 + \frac{k_p}{k} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} \right) \\ \text{B} \quad f &= (1 - \alpha) \left(\alpha + \frac{k_p}{k} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}]} \right) & \text{D} \quad f &= (1 - \alpha) \left(\alpha + \frac{k_p}{k} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} \right)\end{aligned}$$

Question 11 On admet que la relation d'*Arrhenius* est vérifiée pour la constante de vitesse de l'étape (1). On note par E_a l'énergie d'activation associée. On note par k_0 le facteur pré-exponentiel. En outre, on admet que le postulat de *Hammond* est vérifié. L'expression de la constante de vitesse est :

$$\text{A} \quad k = k_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \quad \text{B} \quad k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{C} \quad k = k_0 e^{-\frac{RT}{E_a}} \quad \text{D} \quad k = k_0 e^{-\frac{RT}{E_a}}$$

Question 12 On a :

$$\begin{aligned}\text{A} \quad f &= \frac{1}{1 - \alpha} \left(\alpha + \frac{k_0}{k_p} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} e^{-\frac{E_a}{RT}} \right) & \text{C} \quad f &= \frac{1}{1 - \alpha} \left(\alpha e^{\frac{E_a}{RT}} + \frac{k_0}{k} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} \right) \\ \text{B} \quad f &= \frac{1}{1 - \alpha} \left(\alpha e^{\frac{E_a}{RT}} + \frac{k_0}{k} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} \right) & \text{D} \quad f &= (1 - \alpha) \left(\alpha - \frac{k_p}{k_0} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} e^{\frac{E_a}{RT}} \right)\end{aligned}$$



Question 13 On note par T_c la température particulière pour laquelle les deux termes qui constituent l'expression de f , de la question précédente, donnent la même contribution. L'expression de la température T_c est :

$$\text{[A]} T_c = \frac{E_a}{R \ln \left(\frac{1}{\alpha} \frac{k_0}{k_p} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} \right)}$$

$$\text{[C]} T_c = \frac{E_a}{R \ln \left(\frac{1}{\alpha} \left(\frac{k_0}{k_p} \right)^\alpha \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} \right)}$$

$$\text{[B]} T_c = \frac{E_a}{R \ln \left(\frac{k_0}{k_p} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} \right)}$$

$$\text{[D]} T_c = \frac{E_a}{R \ln \left(\frac{k_0}{k_p} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} \right)}$$

Question 14 Pour cette question, **on fait l'hypothèse que $T \ll T_c$** . Sous cette hypothèse, l'expression de f est

$$\text{[A]} f \simeq \alpha$$

$$\text{[B]} f \simeq \frac{1}{1 - \alpha}$$

$$\text{[C]} f \simeq 1 - \alpha$$

$$\text{[D]} f \simeq \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Question 15 Pour cette question, **on fait l'hypothèse que $T \gg T_c$** . Sous cette hypothèse, l'expression de f est :

$$\text{[A]} f \simeq \frac{1}{1 - \alpha} \frac{k_0}{k_p} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\text{[C]} f \simeq \frac{1}{1 - \alpha} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\text{[B]} f \simeq \frac{k_0}{k_p} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\text{[D]} f \simeq \frac{1}{1 - \alpha} \left(\frac{k_0}{k_p} \right)^\alpha \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Question 16 Sur le graphe de la FIGURE 2, l'équation de la droite (AB) est :

$$\text{[A]} \log(f) = \frac{1}{1 - \alpha} \frac{k_0}{k_p} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} - \frac{E_a}{RT \ln(10)}$$

$$\text{[C]} \log(f) = \log \left(\frac{1}{1 - \alpha} \frac{k_0}{k_p} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} \right) - \frac{E_a}{RT \ln(10)}$$

$$\text{[B]} \log(f) = \log \left(\frac{1}{1 - \alpha} \frac{k_0}{k_p} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} \right) + \frac{E_a}{RT \ln(10)}$$

$$\text{[D]} \log(f) = \log \left(\frac{1}{1 - \alpha} \frac{k_0}{k_p} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} \right) - \frac{E_a}{RT}$$

Question 17 La température T_c vaut approximativement :

$$\text{[A]} T_c \simeq 2,4 \text{ K}$$

$$\text{[B]} T_c \simeq 24 \text{ K}$$

$$\text{[C]} T_c \simeq 298 \text{ K}$$

$$\text{[D]} T_c \simeq 240 \text{ K}$$

Question 18 Le " rapport de branchement α entre les réactions (4) et (5) " vaut approximativement :

$$\text{[A]} \alpha \simeq 2,41$$

$$\text{[B]} \alpha \simeq 0,41$$

$$\text{[C]} \alpha \simeq 21,41$$

$$\text{[D]} \alpha \simeq 0,69$$

Question 19 L'énergie d'activation E_a vaut approximativement :

$$\text{[A]} E_a \simeq 150 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\text{[C]} E_a \simeq 1500 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\text{[B]} E_a \simeq 15 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\text{[D]} E_a \simeq 1,5 \text{ J.mol}^{-1}$$

Question 20 Le rapport, sans dimension, $\frac{k_0}{k_p} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]}$ vaut approximativement :

$$\text{[A]} \frac{k_0}{k_p} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} \simeq 5,9$$

$$\text{[C]} \frac{k_0}{k_p} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} \simeq 2590$$

$$\text{[B]} \frac{k_0}{k_p} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} \simeq 0,59$$

$$\text{[D]} \frac{k_0}{k_p} \frac{[\text{H}]}{[\text{H}^+]} \simeq 590$$

FIN DU SUJET



Feuille de réponses de CHIMIE

Les réponses aux questions sont à donner exclusivement sur cette feuille : les réponses données sur les feuilles précédentes ne seront pas prises en compte.

0	0	0	0
1	1	1	1
2	2	2	2
3	3	3	3
4	4	4	4
5	5	5	5
6	6	6	6
7	7	7	7
8	8	8	8
9	9	9	9

Codez votre numéro de candidat ci-contre chiffre par chiffre en noirissant les cases (comme ceci ■), puis complétez l'encadré.

NOM - Prénom(s) :
Numéro de candidat :
Centre d'examen :

- Question 1 : A B C D
- Question 2 : A B C D
- Question 3 : A B C D
- Question 4 : A B C D
- Question 5 : A B C D E
- Question 6 : A B C D
- Question 7 : A B C D
- Question 8 : A B C D
- Question 9 : A B C D E
- Question 10 : A B C D
- Question 11 : A B C D
- Question 12 : A B C D
- Question 13 : A B C D
- Question 14 : A B C D
- Question 15 : A B C D
- Question 16 : A B C D
- Question 17 : A B C D
- Question 18 : A B C D
- Question 19 : A B C D
- Question 20 : A B C D