



ENGINIUS
Formation & Recrutement

Concours Enginius

Épreuve de CHIMIE

Session 2023

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

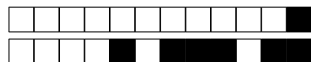
Remarques

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

Des points négatifs seront affectés aux mauvaises réponses.

Uniquement les feuilles de réponses correctement remplies seront corrigées.

Début du sujet sur la page suivante



Problème : L'eau

L'eau est un élément essentiel permettant la vie sur notre planète. Le corps humain en contient près de 60% en matière. Le cycle de l'eau conditionne notre environnement et une modification, même minime, des paramètres de notre atmosphère (due à l'activité humaine par exemple) peut avoir des conséquences irréversibles et dramatiques sur notre avenir.

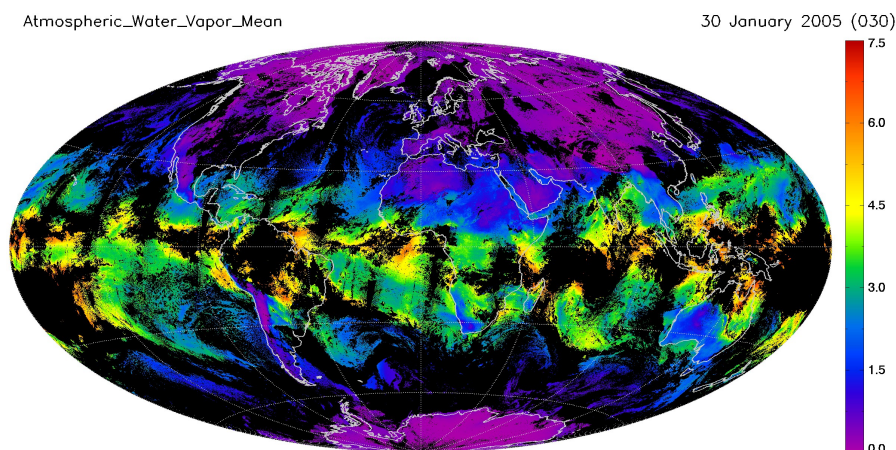


Figure 1: Quantité moyenne de vapeur d'eau terrestre atmosphérique le 30 janvier 2005.

Données numériques & informations

- Longueur moyenne de la liaison covalente O – H : $\ell_{\text{O-H}} = 100 \text{ pm}$;
- Longueur moyenne de la liaison hydrogène intermoléculaire : $\ell_{\text{H}} = 180 \text{ pm}$;
- Angle entre les liaisons covalentes H – O – H : $\alpha_{\text{H-O-H}} = 105^\circ$;
- Masse atomique de l'hydrogène $M_{\text{H}} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$;
- Masse atomique de l'oxygène $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$;
- Enthalpie molaire standard, à 298 K, de liaison $\Delta H_{\text{m}}^0(\text{O-H}) = 460 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
- Enthalpie molaire standard, à 298 K, de liaison $\Delta H_{\text{m}}^0(\text{H-H}) = 435 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
- Enthalpie molaire standard, à 298 K, de liaison $\Delta H_{\text{m}}^0(\text{O=O}) = 500 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
- Entropie molaire standard, à 298 K, de liaison $\Delta S_{\text{m}}^0(\text{H}_2(\text{gaz})) = 130 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
- Entropie molaire standard, à 298 K, de liaison $\Delta S_{\text{m}}^0(\text{O}_2(\text{gaz})) = 205 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
- Entropie molaire standard, à 298 K, de liaison $\Delta S_{\text{m}}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{liq})) = 70 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
- Potentiel Redox standard, à 298 K : $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,23 \text{ V}$;
- Potentiel Redox standard, à 298 K : $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 1,36 \text{ V}$;
- Potentiel Redox standard, à 298 K : $E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-}^\circ = 2,16 \text{ V}$;
- Surtension anodique (sur électrode de platine), à 298 K : $\eta_{\text{a}}(\text{Cl}^-) = 0,1 \text{ V}$;
- Surtension anodique (sur électrode de platine), à 298 K : $\eta_{\text{a}}(\text{HSO}_4^-) = 0,5 \text{ V}$;



- Surtension cathodique (sur électrode de platine), à 298 K : $\eta_a(\text{H}^+) = -0,1 \text{ V}$;
- Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$;
- Nombre d'Avogadro : $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- La constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$;
- Le Debye : $D = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C.m}$;
- Pression de vapeur d'eau à l'équilibre liquide-vapeur, $P_{\text{eau,gaz}}^*$, en fonction de la température θ exprimée en degré Celsius :

$P_{\text{eau,gaz}}^*$ (en bar)	0,012	0,073	0,307
θ (en °C)	10	40	70

Question 1 La méthode V.S.E.P.R. (sigle de l'anglais Valence Shell Electron Pair Répulsion, en français R.P.E.C.V. : "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*. Dans le cadre de la théorie V.S.E.P.R. la géométrie de la molécule d'eau est

- A AX_2E_3 B AX_2E_2 C AX_2E_1 D AX_3E_1

Question 2 La formule de *Lewis* de la molécule d'eau est

- A $\text{H} - \bar{\text{O}} - \text{H}$ B $|\text{H} - \bar{\text{O}} - \text{H}|$ C $\text{H} - \bar{\text{O}} - \text{H} |$ D $\text{H} - \bar{\text{O}} - \text{H} ||$

Question 3 Le moment dipolaire de l'eau est de $||\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}}|| = 1,85 \text{ D}$. On a

- A $||\vec{\mu}_{\text{OH}}|| = 6,05 \text{ C.m.}$ C $||\vec{\mu}_{\text{OH}}|| = 3,95 \text{ C.m.}$
 B $||\vec{\mu}_{\text{OH}}|| = 5,06 \text{ C.m.}$ D $||\vec{\mu}_{\text{OH}}|| = 1,95 \text{ C.m.}$

Question 4 Le pourcentage ionique des liaisons O – H, assimilé à la charge partielle δ portée par les atomes, est d'environ

- A 8% B 16% C 64% D 32%

Question 5 On note par n le nombre de moles d'eau considérées. On note par $\mu_{\text{eau-liq-pure}}^*$ le potentiel chimique de l'eau pure à l'état liquide. On note par G l'enthalpie libre de *Gibbs*. On note par $H_{\text{m-eau-liq-pure}}$ l'enthalpie molaire de l'eau pure. On a la relation

- A $\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{\text{eau-liq-pure}}^*}{T} \right) \right)_{P,n} = \frac{H_{\text{m-eau-liq-pure}}}{T}$
 B $\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{\text{eau-liq-pure}}^*}{T} \right) \right)_{P,n} = -\frac{H_{\text{m-eau-liq-pure}}}{T^2}$
 C $\left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{\mu_{\text{eau-liq-pure}}^*}{T} \right) \right)_{P,n} = -\frac{H_{\text{m-eau-liq-pure}}}{T^2}$
 D $\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{\text{eau-liq-pure}}^*}{T^2} \right) \right)_{P,n} = -\frac{H_{\text{m-eau-liq}}}{T}$



Question 6 On note par $V_{\text{m-eau-liq-pure}}$ le volume molaire de l'eau pure à l'état liquide. On a la relation

A $\left(\frac{\partial^2 G_{\text{eau-liq-pure}}}{\partial P \partial n}\right)_T = V_{\text{m-eau-liq-pure}}$ C $\left(\frac{\partial^2 G_{\text{eau-liq-pure}}}{\partial P^2}\right)_T = -V_{\text{m-eau-liq-pure}}$
 B $\left(\frac{\partial^2 G_{\text{eau-liq-pure}}}{\partial P \partial n}\right)_T = \frac{V_{\text{m-eau-liq-pure}}}{T}$ D $\left(\frac{\partial^2 G_{\text{eau-liq-pure}}}{\partial n^2}\right)_P = -TV_{\text{m-eau-liq-pure}}$

Question 7 On note par $P_{\text{eau-gaz}}^*$ la pression de la vapeur de l'eau à l'équilibre. On note par $P_{\text{eau-gaz}}$ la pression partielle de la vapeur de l'eau. On note par P la pression totale égale à 1 bar. On note par $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ l'enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau. On a la relation

A $\left(\frac{\partial^2 G_{\text{eau-liq-pure}}}{\partial n^2}\right)_P = -TV_{\text{m-eau-liq-pure}}$ C $\left(\frac{\partial^2 G_{\text{eau-liq-pure}}}{\partial P^2}\right)_T = -V_{\text{m-eau-liq-pure}}$
 B $\left(\frac{\partial^2 G_{\text{eau-liq-pure}}}{\partial P \partial n}\right)_T = V_{\text{m-eau-liq-pure}}$ D $\left(\frac{\partial^2 G_{\text{eau-liq-pure}}}{\partial P \partial n}\right)_T = \frac{V_{\text{m-eau-liq-pure}}}{T}$

Question 8 On suppose que l'enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ est indépendante de la température T . La valeur numérique de l'enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ est

A $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 14,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ C $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 64,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 B $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 6,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ D $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 43,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Question 9 L'eau solide présente plusieurs variétés allotropiques. Pour des pressions élevées, la glace a une structure cubique de type diamant : les atomes d'oxygène occupent les emplacements des atomes de carbone dans le diamant.

Dans la glace, les molécules d'eau sont organisées de telle manière que chaque atome d'hydrogène engage une liaison hydrogène avec un doublet non liant d'un atome d'oxygène voisin. Il y a alors deux distances oxygène-hydrogène entre atomes voisins dans la glace : l'une pour la liaison covalente et l'autre pour la liaison hydrogène. La valeur numérique de la distance O – O est

A $d_{\text{O-O}} = 80 \text{ pm}$ B $d_{\text{O-O}} = 180 \text{ pm}$ C $d_{\text{O-O}} = 280 \text{ pm}$ D $d_{\text{O-O}} = 380 \text{ pm}$

Question 10 Par maille, le nombre de liaisons hydrogène est

A 16 B 12 C 24 D 8

Question 11 La valeur numérique, à 298 K, de l'enthalpie molaire standard de formation de l'eau sous forme de gaz, notée $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}})$, est

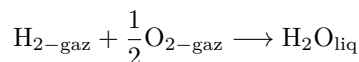
A $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}) = -35 \text{ kJ.mol}^{-1}$ C $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}) = -532 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 B $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}) = -235 \text{ kJ.mol}^{-1}$ D $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}) = 123 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Question 12 La valeur numérique, à 298 K, de l'enthalpie molaire standard de formation de l'eau sous forme liquide, notée $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}})$, est

A $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) = -279 \text{ kJ.mol}^{-1}$ C $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) = -297 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 B $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) = 234 \text{ kJ.mol}^{-1}$ D $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) = -307 \text{ kJ.mol}^{-1}$



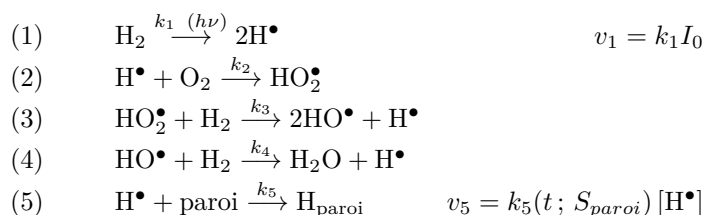
Question 13 On note par Q le quotient de réaction associé à la réaction de formation, à 298 K, de l'eau liquide sous une pression totale de un bar. Cette réaction chimique est



On suppose que tous les gaz suivent l'équation d'état des gaz parfaits. On a alors :

A $Q = \frac{3^{\frac{3}{2}}}{2}$ B $Q = \frac{3^{\frac{3}{2}}}{4}$ C $Q = \frac{4^{\frac{2}{3}}}{3}$ D $Q = \frac{4^{\frac{3}{2}}}{3}$

Question 14 La synthèse d'une vapeur d'eau, à partir du dihydrogène et de dioxygène, a lieu sous irradiation lumineuse d'intensité I_0 . On note par S_{paroi} la surface intérieure du réacteur chimique utilisé. Le mécanisme associé est



Dans toute la suite, on admettra qu'il est possible d'utiliser une approche (quasi) stationnaire pour tout composé X. Ainsi $\frac{d[\text{X}]}{dt} = 0$.

En appliquant l'Approximation des Etats Quasi Stationnaires, l'expression de la vitesse v de la formation de l'eau s'exprime par

A $v = \frac{2I_0 k_2 k_5}{k_1 - 2k_2[\text{O}_2]}$ C $v = \frac{2I_0^2 k_1 k_5 [\text{O}_2]}{k_2 - 3k_5 [\text{O}_2]}$
 B $v = \frac{2I_0^2 k_1 k_2}{k_5 - 2k_2[\text{O}_2]}$ D $v = \frac{4I_0 k_1 k_2 [\text{O}_2]}{k_5 - 2k_2[\text{O}_2]}$

Question 15 On envisage l'électrolyse de l'eau pure. Afin d'observer une réaction notable, il est nécessaire d'acidifier la solution. Ceci permet d'augmenter significativement la conductivité de la solution à électrolyser et de diminuer les pertes d'énergie par effet *Joule*.

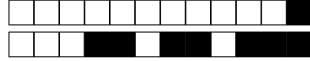
On utilise une solution aqueuse d'acide sulfurique molaire. On applique une différence de potentiel de $\Delta E = 2 \text{ V}$ afin d'observer une réaction sur les électrodes de platine.

La surtension anodique (sur électrode de platine), à 298 K, $\eta_a(\text{H}_2\text{O})$ vaut

A $\eta_a(\text{H}_2\text{O}) = 670 \text{ mV}$ C $\eta_a(\text{H}_2\text{O}) = 470 \text{ mV}$
 B $\eta_a(\text{H}_2\text{O}) = 570 \text{ mV}$ D $\eta_a(\text{H}_2\text{O}) = 370 \text{ mV}$

Question 16 Le courant électrique qui circule dans l'électrolyseur est de 1 A. La quantité de dioxygène produit par unité de temps est

A $10,4 \times 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$ C $2,6 \times 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$
 B $5,2 \times 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$ D $1,3 \times 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$



Question 17 Lorsque deux phases (α) et (β) sont non miscibles et mises au contact, elles définissent un domaine commun nommé **interface**. On note par A l'aire de cette interface.

Une modification infinitésimale dA de cette surface engendre un travail mécanique interfacial $\delta W = \gamma dA$. Le terme γ est réel et positif et s'appelle la **tension interfaciale**.

On considère une goutte d'eau liquide sphérique, de rayon r , en équilibre avec sa propre vapeur sous une pression totale de 1 bar. On note P_{int} la pression à l'intérieur de la goutte d'eau liquide et $P_{\text{ext}} = 1$ bar la pression à l'extérieur.

On note par $P_{\text{eau-gaz}}$ la pression partielle de la vapeur d'eau. On admet que

$$P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{avec : } \gamma = 72 \text{ mN.m}^{-1})$$

Cette différence de pression entraîne une modification des propriétés physico-chimiques, telle que la pression de vapeur. Ses variations sont gouvernées par la relation de *Kelvin* suivante :

$$\ln \left(\frac{P_{\text{eau-gaz}}}{P_{\text{eau-gaz}}^*} \right) = \frac{2\gamma}{r} \frac{V_{\text{m-eau-liq}}}{T}$$

Dans cette relation $V_{\text{m-eau-liq}}$ est le volume molaire de l'eau liquide et $P_{\text{eau-gaz}}^*$ correspond à la pression de vapeur de l'eau à l'équilibre liquide-vapeur lorsque le rayon de la goutte d'eau tend vers l'infini.

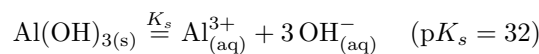
A la température de 298 K, pour une goutte d'eau de rayon 10 nm, le rapport vaut approximativement

$$\boxed{\text{A}} \frac{P_{\text{eau-gaz}}}{P_{\text{eau-gaz}}^*} \simeq 0,11 \quad \boxed{\text{B}} \frac{P_{\text{eau-gaz}}}{P_{\text{eau-gaz}}^*} \simeq 1,11 \quad \boxed{\text{C}} \frac{P_{\text{eau-gaz}}}{P_{\text{eau-gaz}}^*} \simeq 1,91 \quad \boxed{\text{D}} \frac{P_{\text{eau-gaz}}}{P_{\text{eau-gaz}}^*} \simeq 0,91$$

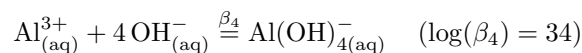
Question 18 On suppose, à une température T , un brouillard composé de petites gouttelettes d'eau pure. Ces dernières se trouvent à la surface d'un lac. Le système est-t-il stable ?

- A) Oui
 B) Non
 C) La stabilité dépend de la pression de l'eau en surface du lac.
 D) La stabilité dépend de la densité des gouttelettes d'eau pure.

Question 19 On étudie la solubilité de la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ massive dans l'eau. La gibbsite massive est constituée de cristaux de grande taille. L'équilibre de solubilité de la gibbsite dans l'eau est représenté par



L'équilibre de la formation des complexes d'aluminium(III) dans l'eau est représenté par :



La masse volumique du cristal de gibbsite est de $2,42 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ et la masse molaire de la gibbsite est de 78 g.mol^{-1} .

On note par s^* la solubilité de la gibbsite massive dans l'eau.

A la température de 298 K, la constante d'auto-protolyse de l'eau vaut $K_e = 10^{-14}$.

Lorsque l'espèce chimique $\text{Al}(\text{OH})_{4(\text{aq})}^-$ est prédominante devant le cation $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$ on a

- A) $\log(s^*) = \text{p}H + \text{p}\beta_4 + \text{p}K_s - \text{p}K_e$ C) $\log(s^*) = \text{p}H + \text{p}\beta_4 - \text{p}K_s - \text{p}K_e$
 B) $\log(s^*) = \text{p}H + \text{p}\beta_4 + \text{p}K_s + \text{p}K_e$ D) $\log(s^*) = -\text{p}H - \text{p}\beta_4 + \text{p}K_s + \text{p}K_e$



Question 20 Pour tenir compte de l'influence de la taille et de la géométrie des cristaux de gibbsite sur sa solubilité, il est proposé d'adopter comme expression du potentiel chimique de la gibbsite cristalline, cubique d'arête r , l'expression suivante

$$\mu_{\text{Gibb}}(T; P; r) = \mu_{\text{Gibb}}^*(T; P) + \frac{4\gamma}{r} V_{\text{Gibb}}^*$$

Avec $\mu_{\text{Gibb}}^*(T; P)$ qui représente le potentiel chimique de la gibbsite massive lorsque l'on a la condition $r \rightarrow +\infty$ et V_{Gibb}^* est le volume molaire de la gibbsite.

La tension interfaciale Gibbsite solide-eau est représentée par γ .

On note par s_m la solubilité de la gibbsite massive et par s_{cc} la solubilité de la gibbsite sous sa forme cristalline cubique d'arête r .

On note par " exp " la fonction exponentielle.

En **milieu acide** on a la relation suivante

A $s_{cc} = s_m \exp\left(\frac{4\gamma V_{\text{Gibb}}^*}{rRT^2}\right)$

C $s_m = s_{cc} \exp\left(\frac{2\gamma V_{\text{Gibb}}^*}{rRT}\right)$

B $s_{cc} = s_m \exp\left(\frac{2\gamma^2 V_{\text{Gibb}}^*}{rRT^2}\right)$

D $s_{cc} = s_m \exp\left(\frac{4\gamma V_{\text{Gibb}}^*}{rRT}\right)$

FIN DU SUJET



+1/8/53+



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

Codez votre numéro de candidat ci-contre chiffre par chiffre en noircissant 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
- Question 6 : A B C D
- Question 7 : A B C D
- Question 8 : A B C D
- Question 9 : A B C D
- 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