L'énoncé de cette épreuve comporte 5 pages.

- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

Données

- **Potentiels standards à 25°C :**

Couple	Zn^{2+}/Zn	$H^+/H_{2(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O$	MnO_4^-/Mn^{2+}	$SO_4^{2-}/SO_{2(aq)}$	H_2O_2/H_2O	CO_2/CH_3OH
E°(V)	- 0,76	0,00	1,23	1,51	0,17	1,77	0,02

- **Atomistique :**

Elément	Symbole	Numéro atomique	Masse molaire atomique ($g.mol^{-1}$)
Hydrogène	H	-	1,0
Carbone	C	6	12,0
Azote	N	7	-
Oxygène	O	8	16,0
Soufre	S	16	-

- **Données thermodynamiques à 25 °C :**

Composé	$CO_{(g)}$	$CH_3OH_{(g)}$	$CO_{2(g)}$	$CO_{2(aq)}$
$\Delta_fH°(kJ.mol^{-1})$	-110,5	-201,2	-	-
$\Delta_fG°\ (kJ.mol^{-1})$	-137,3	-161,9	-394,4	-386,0

$pK'_{a1}(SO_{2(aq)}/HSO_3^-) = 1,8.$

$pK'_{a2}(HSO_3^-/SO_3^{2-}) = 7,2.$

Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0.10^{-14}$.

- Masse volumique de l'essence : $\mu_{essence} = 765\ kg.m^{-3}$.
- Masse volumique du méthanol : $\mu_{méthanol} = 790\ kg.m^{-3}$;
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- Constante de Nernst à 25 °C : $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0,06V$.
- Constante de Faraday : $F = 96500\ C.mol^{-1}$.
- $1\ bar = 10^5\ Pa$.
- $T(K) = t(°C) + 273$.
- Tous les gaz rencontrés dans le problème seront considérés comme parfaits.
- g : gaz, aq : aqueux.
- On considère que, dans les conditions expérimentales mises en œuvres dans le problème, les solutions sont diluées et idéales. La concentration de référence C° et la pression de référence P° sont prises égales respectivement à $1\ mol.L^{-1}$ et 1 bar.

Les sources de pollution telles que les transports et les usines libèrent en quantité importante des oxydes d'azote, des oxydes de carbone et du dioxyde de soufre. Ces oxydes se transforment dans l'atmosphère respectivement en acide nitrique HNO_3, en acide carbonique CO_2 et en acide sulfurique H_2SO_4. Ces acides jouent un rôle important dans le

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1761 - Wadifa Info - page 1/6

processus d'acidification des eaux de pluies. Les gaz rejetés dans l'atmosphère augmentent aussi artificiellement l'effet de serre.

Ce problème propose une étude de l'acidification de l'eau de pluie, de quelques effets des pluies acides et en fin d'une solution alternative pour réduire l'émission de l'oxyde de carbone.

Le sujet se compose de cinq parties largement indépendantes.

1. Généralités sur quelques polluants atmosphériques

1.1. Donner les configurations électroniques d'un atome de carbone, d'un atome d'azote, d'un atome d'oxygène et d'un atome de soufre pris dans leur état fondamental. Préciser le nombre d'électrons de valence pour chacun de ces atomes.

1.2. Déterminer structure de Lewis et géométrie des molécules NO, NO_2, CO, CO_2, SO_2 et H_2SO_4.

1.3.1. La molécule SO_2 est-elle dipolaire ? Justifier.

1.3.2. Expliquer pourquoi le dioxyde de soufre est très soluble dans l'eau.

1.4. Déterminer le nombre d'oxydation de l'azote N dans chacune des molécules suivantes : NO, NO_2, HNO_3 et NO_3^-.

1.5. Déterminer le nombre d'oxydation du soufre S dans chacune des molécules suivantes : SO_2, HSO_3^-, SO_3^{2-}, H_2SO_4 et SO_4^{2-}.

2. Emission des gaz polluants

On s'intéresse dans cette partie à la réaction de combustion d'une essence sans plomb. Celle-ci est constituée d'un mélange d'hydrocarbures isomères de formule brute C_8H_{18}.

2.1. Ecrire l'équation-bilan de la combustion complète dans le dioxygène de l'essence de formule C_8H_{18}.

2.2. Un véhicule se déplace sur une autoroute à la vitesse constante de 100 km/h. Sa consommation est de 10 L d'essence pour 100 km.

2.2.1. Calculer la quantité de matière en mole de carburant consommée pour un parcours de 1 km.

2.2.2. Calculer la quantité de matière en mole de dioxyde de carbone rejetée pour un parcours de 1 km. En déduire la masse de CO_2 correspondante.

2.2.3. Le véhicule considéré parcourt 20000 km par an. Calculer la masse de dioxyde de carbone rejetée dans l'atmosphère par an. Commenter ce résultat.

2.3. Lorsqu'on analyse les gaz d'échappement d'un véhicule, on trouve aussi des traces de CO, d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote NO_x. Expliquer la provenance de ces composés.

3. Acidité de l'eau de pluie

3.1. L'eau de pluie, loin des zones polluées, est-elle acide, neutre ou basique ? Justifier.

3.2. Dissolution du dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone présent dans l'air se dissout dans l'eau et donne lieu à des équilibres acido-basiques. On assiste ainsi aux trois réactions suivantes :

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1761 - Wadifa Info - page 2/6

(1) $CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(aq)}$, K

(2) $CO_{2(aq)} + 2H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$ $pK_{a1} = 6,4$

(3) $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$ $pK_{a2} = 10,3$

3.2.1. Calculer l'enthalpie libre $\Delta_rG°$ de la réaction (1) à 25 °C. En déduire la valeur numérique de la constante d'équilibre K.
Dans la suite de cette partie, on prendra $K = 3,4.\ 10^{-2}$.

3.2.2. Dans l'atmosphère, la pression partielle en CO_2 est supposée constante et vaut $P(CO_{2(g)}) = 3.10^{-4}$ bar.

3.2.2.1. Montrer que la concentration en CO_2 dans une solution d'eau distillée restée en contact avec l'atmosphère à 25 °C est constante et calculer sa valeur.

3.2.2.2. Rappeler la définition d'un acide et d'une base selon Brönsted.

3.2.2.3. L'acide carbonique $CO_{2(aq)}$ est un diacide. Représenter le diagramme de prédominance des trois espèces carbonatées en solution en fonction du pH.

3.2.2.4. Calculer le pH de la solution aqueuse de la question **3.2.2.1.** Sous quelle forme est le CO_2 dissous ?

3.2.2.5. Calculer à 25 °C le volume de dioxyde de carbone gazeux qui a été dissous par litre de cette solution.

3.2.3. Calculer le pH d'une eau de pluie sachant que la concentration de dioxyde de carbone dissous est constante et vaut $7,0.10^{-5}$ mol.L^{-1}. Retrouve-t-on le résultat de la question **3.1** ?

3.2.4. Proposer un protocole expérimental pour déterminer la quantité du dioxyde de carbone dissous dans un litre l'eau de pluie. On expliquera le protocole et on donnera le schéma du montage expérimental.

3.3. Effet de la pollution sur l'acidité de l'eau de pluie

3.3.1. On s'intéresse, dans cette question, à la dissolution en solution aqueuse du dioxyde de soufre gazeux.

$SO_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{2(aq)}$ K'

Dans l'atmosphère, la pression partielle $P(SO_{2(g)})$ en SO_2 est supposée constante.

3.3.1.1. Le dioxyde de soufre dissous en solution aqueuse se comporte comme un diacide et met ainsi en jeu deux réactions chimiques. Ecrire les équations-bilans de ces deux réactions en solution aqueuse.

3.3.1.2. Exprimer les concentrations des espèces $SO_{2(aq)}$, HSO_3^- et SO_3^{2-} en fonction de $P(SO_{2(g)})$, de la concentration $h = [H_3O^+]$ et des constantes d'équilibre nécessaires.

3.3.1.3. Définir la solubilité $s(SO_2)$ du dioxyde de soufre dans la solution aqueuse et donner l'expression de $s(SO_2)$ en fonction de h.

3.3.1.4. Comment varie la solubilité $s(SO_2)$ en fonction du pH ?

3.3.2. Après la dissolution du dioxyde de soufre dans les gouttes d'eau de l'atmosphère, l'eau oxygénée H_2O_2, également dissous dans l'eau des nuages, réagit sur $SO_{2(aq)}$ et

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1761 - Wadifa Info - page 3/6

provoque la formation de l'acide sulfurique H_2SO_4. Cet acide, en plus de CO_2 et de l'acide nitrique, est à l'origine de l'acidification des pluies.

3.3.2.1. Ecrire et justifier l'équation-bilan de la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre par l'eau oxygénée.

3.3.2.2. Cette réaction a-t-elle une influence sur le pH de l'eau de pluie ? Justifier.

3.3.3. L'analyse d'une eau de pluie a montré que $[H_2SO_4] = 3.10^{-5}$ mol.L^{-1}, $[HNO_3] = 2.10^{-5}$ mol.L^{-1}, $[HCl] = 1.10^{-5}$ mol.L^{-1} et $[CO_2] = 7{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1}.

Calculer le pH de cette eau. Conclure.
$HN0_3$ et HCl sont des acides forts et H_2SO_4 sera considéré comme un acide fort pour ses deux acidités.

3.3.4. Pour déterminer la quantité de SO_2 dans un effluent gazeux, on dissout n(SO_2) mol de dioxyde de soufre gazeux dans 100 mL d'une solution (*S*) de permanganate de potassium de concentration $C = 10^{-2}$ mol.L^{-1}. On observe la décoloration de la solution (*S*). L'équation-bilan de la réaction, supposée totale, qui se produit s'écrit :

$$5\ SO_{2(aq)} + 2\ MnO_4^- + 2\ H_2O \rightarrow 5\ SO_4^{2-} + 2\ Mn^{2+} + 4\ H^+$$

3.3.4.1. Justifier que cette réaction est quantitative.
3.3.4.2. Quelle est la couleur d'une solution aqueuse de permanganate de potassium ?
3.3.4.3. Expliquer pourquoi il y a décoloration de la solution (*S*).
3.3.4.4. Déterminer la valeur de n(SO_2) correspondant aux proportions stœchiométriques de l'équation-bilan précédente.

4. Effet des pluies acides : corrosion des gouttières en zinc

Les pluies s'écoulant des toits sont recueillies par des gouttières métalliques constituées de zinc. En milieu industriel, les pluies peuvent être très acides et attaquent le zinc.

4.1. Expliquer pourquoi le zinc est attaqué par les pluies acides. Déterminer, dans ce type de corrosion, les couples oxydant/réducteur en présence. Ecrire les demi-équations électrochimiques de ces couples.
4.2. En déduire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu.
4.3. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction. Commenter.
4.4. L'oxydation du zinc par les pluies acides est extrêmement lente. Expliquer pourquoi.

5. La pile à combustible : une source d'énergie propre

5.1. Principe de la pile

Une pile à combustible méthanol - dioxygène est une source d'énergie électrique alimentée constamment en réactifs : méthanol CH_3OH liquide et dioxygène O_2 gazeux. Elle est constituée de deux électrodes recouvertes de platine et séparées par un électrolyte.
Les couples intervenant dans la pile méthanol-dioxygène sont $CO_{2(g)}/CH_3OH_{(l)}$ et $O_{2(g)}/H_2O$.

5.1.1. Ecrire la demi-équation électrochimique qui a lieu, lorsque la pile à combustible débite, à chacune des deux électrodes. Justifier votre réponse et indiquer l'anode et la cathode.
5.1.2. Ecrire le potentiel de Nernst pour chacun des deux couples mis en jeu.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1761 - Wadifa Info - page 4/6

5.1.3. Ecrire l'équation-bilan de la réaction mise en œuvre lors du fonctionnement de cette pile. Calculer sa constante d'équilibre. Commenter.

5.1.4. Quel est le rôle du platine déposé sur les électrodes ?

5.1.5. Quel est le rôle de l'électrolyte ?

5.1.6. Proposer un schéma de principe de la pile électrochimique et préciser la nature des pôles de la pile et le sens de circulation du courant électrique.

5.1.7. la pile méthanol-dioxygène, dont le rendement est supposé égale à 80 %, peut débiter un courant d'intensité 10 A. Calculer la quantité d'électricité formée à partir de 1 L de méthanol. En déduire la durée de fonctionnement de cette pile. Conclure et indiquer l'impact de la pile méthanol-dioxygène sur l'environnement.

5.2. Production du méthanol

La pile à combustible méthanol – dioxygène est alimentée constamment en méthanol. Ce dernier est obtenu industriellement à partir d'un mélange d'oxyde de carbone et de dihydrogène :

$$CO_{(g)} + 2\ H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}$$

5.2.1. Calculer l'enthalpie $\Delta_r H°$, l'enthalpie libre $\Delta_r G°$ et l'entropie $\Delta_r S°$ de la réaction à 25 °C. Commenter le signe de $\Delta_r S°$.

5.2.2. Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre étudié à pression et composition constantes ? Justifier succinctement votre réponse. En pratique, la synthèse du méthanol est réalisée à 250 °C. Expliquer pourquoi.

5.2.3. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre étudié à température et composition constantes ? Justifier succinctement votre réponse.

5.2.4. On suppose que l'approximation d'Ellingham est vérifiée. Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 250 °C.

5.2.5. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K" de la réaction à la température 250 °C.

5.2.6. Dans un réacteur, on mélange le monoxyde de carbone et le dihydrogène dans les proportions stœchiométriques à la température 250 °C. Sous quelle pression faudrait-il travailler pour avoir un rendement de 60 % ?

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1761 - Wadifa Info - page 5/6

Wadifa Info

www.wadifa-info.com

Le sujet suivant à préparer — **النموذج التالي للتحضير**

نموذج مباراة ولوج سلك التكوين الأساسي - المدرسة الوطنية العليا للإدارة - دورة 26 نونبر 2016 -

Modèle de concours d'accès au cycle de formation initiale – École Nationale Supérieure de l'Administration – 26 novembre

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/640

Chaîne WhatsApp — **قناة واتساب**

المباريات الجديدة والنتائج كل يوم

Nouveaux concours et résultats chaque jour

wadifa-info.com/wa

Chaîne YouTube — **قناة يوتيوب**

امتحانات تجريبية بالتصحيح، بالدارجة

Examens blancs corrigés, expliqués en darija

youtube.com/@wadifainfo

Envoyer à un ami — **أرسل النموذج لصديق**

شارك هذا النموذج على واتساب مع من يحضّر معك

Partagez ce sujet sur WhatsApp

wa.me