

ⵜⴰⴷⵓⴷⴰⵢⵜ ⵜⴰⵎⴰⵔⵉⵜ
ⵜⴰⵎⴰⵔⵉⵜ ⵜⴰⵎⴰⵔⵉⵜ ⵜⴰⵎⴰⵔⵉⵜ
ⵜⴰⵎⴰⵔⵉⵜ ⵜⴰⵎⴰⵔⵉⵜ ⵜⴰⵎⴰⵔⵉⵜ



المملكة المغربية
وزارة التربية الوطنية والتكوين المهني
والتعليم العالي والبحث العلمي

Royaume du Maroc

Ministère de l'Éducation Nationale, de la Formation Professionnelle, de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Département de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



وزارة التجهيز والنقل واللوجستيك والماء
Ministère de l'Équipement, du Transport,
de la Logistique et de l'Eau



الجامعة الحسن الثانية للدراسات والبحوث التطبيقية
Ecole Hassania des Travaux Publics

CNC 2021

Concours National Commun

d'Admission dans les Établissements de Formation d'Ingénieurs et
Établissements Assimilés

Épreuve de **Chimie**

Filière : **PSI**

Durée **3 heures**

Cette épreuve comporte 6 **pages au format A4**, en plus de cette page de garde

Calculatrice autorisée

• Le candidat donnera une grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. 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 ou un oubli, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

ENJEUX ÉNERGETIQUES ET ENVIRONNEMENTAUX

Les besoins de l'humanité en énergie sont énormes et vitaux ; la consommation moyenne annuelle par habitant vaut environ $23 \text{ MWh.an}^{-1}.\text{hab}^{-1}$, soit l'équivalent de 2t de pétrole ou 1g d'uranium (^{235}U). Les principales sources d'énergie fossile, le charbon et le pétrole, sont en épuisement et sont polluantes, en plus.

Les enjeux énergétiques et environnementaux s'imposent, d'où la nécessité d'avoir recours à d'autres sources, comme les énergies renouvelables et la conversion chimique-électrique ; et à ce propos les accumulateurs à base de lithium connaissent un formidable essor depuis la découverte des anodes de graphite par R. Yazami, et ses équipes, vers 1990, et on cherche à augmenter davantage la capacité de stockage de leur énergie massique (en Wh.kg^{-1}) et volumique. Ainsi ces accumulateurs sont omniprésents dans les ordinateurs, les téléphones, les véhicules électriques (ou hybrides), etc..

Cette épreuve est formée d'un exercice (20% du barème) et de problèmes (80% du barème) ; elle comporte de nombreuses questions indépendantes.

Données

- La température $T(K) = 273 + t(^{\circ}\text{C})$.
- La pression standard : $P^{\circ} = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.
- On note φ l'état physique d'un corps A : $A_{\varphi:s,ou,l,ou,g}$, où s : solide, l : liquide, g : gazeux, etc.
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,32 \text{ SI}$
- La charge de l'électron, noté e^{-} , est $q = -e = -1,6.10^{-19} \text{ C}$; le Faraday $1F = e.N_A = 96500 \text{ C}$.
- Formule de Nernst donnant le potentiel $E(\text{ox/red})$ à 25°C :

$$\text{Ox} + n.e^{-} + \alpha.H_3\text{O}^{+} \rightleftharpoons \text{red} + \beta.H_2\text{O} : E(\text{ox/red}) = E^{\circ}(\text{ox/red}) + \frac{0,06}{n} \log_{10} \frac{a_{\text{ox}}.a_{H_3\text{O}^{+}}^{\alpha}}{a_{\text{red}}},$$

où a_X représente l'activité de la substance chimique X considérée et E° le potentiel standard.

- Le produit ionique de l'eau $K_e(298\text{K}) = [\text{H}_3\text{O}^{+}].[OH^{-}] = 10^{-14}$.
- D'autres données sont insérées dans les parties concernées.

Exercice (4 points/20)

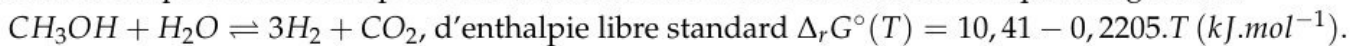
1. Généralités

- 1.1 Donner les structures électroniques des éléments $_{Z=1}\text{H}$ et $_{Z=8}\text{O}$ (Z : numéro atomique).
- 1.2 On considère la réaction : $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
Préciser pour cet exemple qui est l'oxydant et qui est le réducteur.
En termes d'échanges d'électrons, donner les définitions d'un oxydant et d'un réducteur.
- 1.3 Le solvant H_2O peut être oxydé ou réduit, pour les deux couples oxydant/réducteur, notés $\text{ox}_1/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{red}_2$, donner ox_1 et red_2 .

2. Pile à combustible : certains constructeurs automobiles envisagent la possibilité d'utiliser la pile à combustible-moteur électrique, dont le fonctionnement, non polluant, est basé sur la réaction $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$.

- 2.1 Écrire la demi-réaction du couple redox $2H^+ / H_{2,g}$; en déduire la relation entre le nombre de moles de dihydrogène n_{H_2} et le nombre de moles d'électrons échangés n_e .
- 2.2 Pour cette pile, donnez l'expression de la charge Q qui accompagne la consommation de $m_{H_2} = 1\text{kg}$ de dihydrogène. On donne la masse molaire de H_2 : $M(H_2) = 2.10^{-3}\text{kg.mol}^{-1}$.
- 2.3 La force électromotrice de la pile considérée est $E = 0,7V$. En déduire la valeur de l'énergie électrique $W_e = E.Q$ pouvant être fournie par la consommation d'un kg de $H_{2,g}$.

Comme il est difficile de stocker le dihydrogène, on envisage de l'obtenir à bord du véhicule. Ainsi, sous la température T et la pression P , dans un réformeur on considère l'équilibre gazeux :



- 2.4 Montrer que cette réaction est quantitative à $t = 300^\circ\text{C}$ ($P=1\text{bar}$).
- 2.5 Montrer que le fonctionnement global pile-réformeur revient à brûler le méthanol CH_3OH ; écrire la réaction bilan.

3. On considère l'accumulateur au plomb (ou batterie) schématisé en figure 1 ; en général, l'énergie massique stockée est de l'ordre de $40W.h.kg^{-1}$ (l'énergie d' $1W.h$: 1watt pendant 1heure).

Lors de sa décharge, on étudie la réaction d'oxydo-réduction dans cet accumulateur, permettant de générer de l'énergie électrique.

- ◇ La cathode (+) est formée de l'oxyde PbO_2 entourant Pb et fait intervenir le couple PbO_2 / Pb^{2+} , en milieu acide ;
- ◇ L'anode (-) est une plaque de Pb et fait intervenir le couple Pb^{2+} / Pb ;
- ◇ L'électrolyte est une solution S_0 concentrée de l'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration c .

On considère un accumulateur comportant les indications :

Charge : $Q = 40A.h$ (1 ampère pendant 1heure) ;

Force électromotrice fém : $E = 12V$.

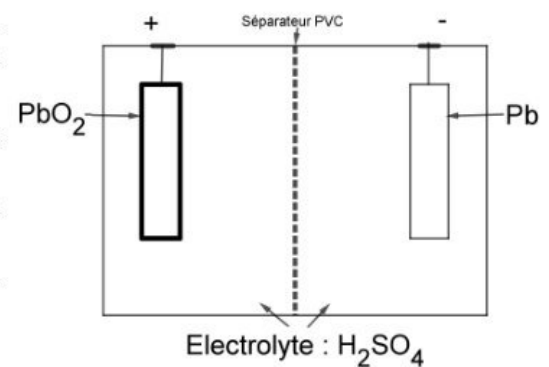


Figure 1: accumulateur au plomb

- 3.1 Donner les demi-réactions ayant lieu à la borne positive et à la borne négative ; en déduire la réaction globale de la décharge.
- 3.2 Lors d'une décharge complète, avec $Q = 40Ah$, calculer la masse m_{Pb} de plomb ayant réagi ; la masse molaire de Pb est $M_{Pb} = 207g.mol^{-1}$.
- 3.3 On se propose de déterminer la concentration c de la solution d'acide sulfurique S_0 . Pour cela on réalise une solution S_1 en mélangeant $1mL$ de la solution S_0 avec $1000mL$ d'eau pure ; on détermine le pH de S_1 qui vaut $pH_{S_1} = 2,13$.

La première acidité de H_2SO_4 est forte et la $2^{ème}$ a un $pK_{a,2}(HSO_4^- / SO_4^{2-}) = 1,9$.

3.3.1 Dresser, selon le pH , le domaine de prédominance des espèces et justifier qu'on puisse ne considérer que certaines espèces ; on pourra, par exemple, poser $[HSO_4^-] = a$, $[SO_4^{2-}] = b$ et $[H_3O^+] = h$, etc..

3.3.2 En écrivant les relations entre les concentrations, déterminer la valeur de c_1 concentration de S_1 ; en déduire la valeur de la concentration c .

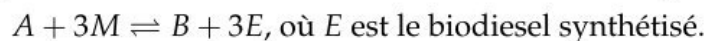
Problèmes (16 points/20)

I^{er} Problème : quelques aspects liés aux réactions de combustions

- I. 1. On veut comparer les rejets de dioxyde de carbone CO_2 causés par chacun des deux moteurs thermiques : à essence, noté *es* et à gazole (gas-oil ou diesel), noté *go*. On donne les formules chimiques de l'essence C_8H_{18} et du gazole $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$, ainsi que leur masses volumiques respectives en $\text{kg}.\text{dm}^{-3}$: $\rho_{es} = 0,74$ et $\rho_{go} = 0,85$.
- I. 1.1. Ecrire les réactions des deux combustions complètes, dans l'air, conduisant à la formation de CO_2 et de H_2O .
- I. 1.2. Deux moteurs à essence et à gazole consomment chacun $V = 5\text{L}/100\text{km}$. Déterminer le rapport des masses de CO_2 rejetées : $\eta = \frac{m_{\text{CO}_2,go}}{m_{\text{CO}_2,es}}$, et préciser le carburant le plus polluant.
- I. 2. Étude thermochimique de la réaction de formation d'un biodiesel

L'une des alternatives à l'épuisement du pétrole consiste à utiliser le biodiesel car c'est une énergie renouvelable, biodégradable, et il peut être obtenu à partir d'une huile végétale ou animale.

L'huile de colza peut être utilisée pour produire un biodiesel ; pour alléger l'écriture, on note les composés chimiques par des lettres et on schématise cette réaction en phase liquide homogène par :



Données :

Substance	A	M	B	E
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}.\text{mol}^{-1})$	-2129	-239,1	-688,5	-734,5
$S^\circ (\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	2405,81	127,24	204,47	830,04

- I. 2.1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ (298\text{K})$.
- I. 2.2. Calculer l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ (298\text{K})$.
- I. 2.3. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ (298\text{K})$, puis la constante thermodynamique de la réaction notée K .

On suppose que ce mélange est idéal, et que l'activité d'une espèce i en phase liquide est égale à sa fraction molaire x_i . On considère que les deux réactifs sont introduits initialement en proportions stoechiométriques ; on note n_0 le nombre de moles initial de A et α le taux d'avancement de la réaction défini par $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$ où ξ est l'avancement de la réaction.

- I. 2.4. Établir l'expression de la constante d'équilibre K en fonction des quantités de matière des différentes espèces à l'équilibre.
- I. 2.5. Calculer α à l'équilibre et commenter le résultat.
- I. 2.6. Comment agir sur la température pour déplacer l'équilibre dans le sens souhaité? Justifier.
- I. 2.7. Le biodiesel E est un ester : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{COO} - \text{C}_{n'}\text{H}_{2n'-1}$, où n et n' sont deux entiers.
La combustion complète d'une masse $m = 1\text{g}$ de E , avec le dioxygène, produit $m_{\text{CO}_2} = 2,82\text{g}$ de CO_2 et $m_{\text{H}_2\text{O}} = 1,09\text{g}$ de H_2O . En déduire la formule brute $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_2$ du biodiesel.

I. 3. Nocivité du monoxyde de carbone CO

Au niveau des poumons, le dioxygène se fixe sur l'hémoglobine (sang), notée Hb , pour donner HbO_2 qui transportera ainsi le dioxygène par le sang aux organes.

- I. 3.1. Écrire la réaction de combustion incomplète d'un hydrocarbure $C_{x'}H_{y'}$ avec O_2 .
- I. 3.2. On assimile le sang à une solution aqueuse, dans laquelle les gaz O_2 et CO sont dissous (d), et on donne à $37^\circ C$, les constantes des équilibres simplifiés :
 $Hb + O_{2,d} \rightleftharpoons HbO_2 : K_1 = 7,5$ et $Hb + CO_d \rightleftharpoons HbCO : K_2 = 1575$.
 En déduire pourquoi le monoxyde de carbone (inodore) est nocif.
- I. 3.3. Dosage du monoxyde de carbone dans un air pollué

On veut déterminer la masse de CO_g contenue dans un volume d'air pollué $V = 20L$. On effectue les opérations suivantes :

- I. 3.3.1. A $150^\circ C$, tout le monoxyde CO est oxydé par le pentaoxyde de diiode I_2O_5 , et on obtient CO_2 et I_2 . Écrire cette réaction totale, notée (1).
- I. 3.3.2. Dans un volume $v = 10mL$ d'une solution réductrice de thiosulfate de sodium ($2Na^+, S_2O_3^{2-}$) de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$, on fait réduire tout le diiode précédemment libéré, et le thiosulfate reste en excès.
 Écrire cette réaction, totale, notée (2) faisant intervenir le couple $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$ et $I_2 / 2I^-$.
- I. 3.3.3. Le thiosulfate ($2Na^+, S_2O_3^{2-}$) en excès est dosé, en retour, par une autre solution de I_2 de concentration $c' = 1,0 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$ et de volume $v' = 3,6mL$.
 Déterminer la masse, μ_{CO} , de monoxyde CO par litre de l'air pollué étudié.
 Commenter sachant que d'après l'Organisation Mondiale de la Santé le seuil tolérable, pendant 8h, est $\mu_{CO,max} = 10 \mu g.L^{-1}$.

I. 4. Oxygénation insuffisante des êtres humains

Dans les cellules biologiques bien approvisionnées en dioxygène le glucose $C_6H_{12}O_6$ est complètement oxydé en $CO_{2,g}$ et H_2O_l . En absence de dioxygène, une molécule de glucose peut être convertie en deux molécules d'acide lactique par le processus de glycolyse ; on notera l'acide lactique par HA .

On donne les enthalpies de combustion à la température du corps humain $T_h = 310K$ ($37^\circ C$) :

Pour le glucose $\Delta_c H_1^\circ(C_6H_{12}O_6) = -2808 kJ.mol^{-1}$ et pour l'acide lactique $\Delta_c H_2^\circ(HA) = -1361 kJ.mol^{-1}$.

- I. 4.1. Écrire la réaction de glycolyse, et déterminer son enthalpie standard $\Delta_g H^\circ$.

Le sang est assimilé à une solution aqueuse. Son pH est principalement imposé par le couple $CO_{2,aq} / HCO_3^-$, avec les concentrations $[CO_{2,aq}] = 2,2 mmol.L^{-1}$ et $[HCO_3^-] = 22 mmol.L^{-1}$.

Le dioxyde de carbone dissous est un diacide faible : $pK_{a1} = 6,4$ et $pK_{a2} = 10,3$.

- I. 4.2. Déterminer le pH du sang pH_0 .
- I. 4.3. Au cours d'efforts physiques importants, il se forme, dans les muscles, de l'acide lactique HA de $pK_a = 3,85$. Cet acide passe dans le sang où, pour être éliminé, il doit être transformé en ions lactate, notés A^- . Écrire cette réaction acido-basique.
- I. 4.4. Après un effort violent, l'acide lactique passe dans le sang à raison d'environ $c_a = 3 mmol.L^{-1}$. Une accumulation trop importante de cet acide est responsable du phénomène de crampes. Calculer pH_1 la valeur du pH du sang après l'effort ; on justifiera d'éventuelles approximations utilisées.

II^{ème} Problème : l'accumulateur lithium-ion

Données :

Masses molaires : $M(\text{Li}) = 6,9 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$.

La masse volumique du lithium est $\rho_{\text{Li}} = 537,6 \text{ kg.m}^{-3}$.

Potentils redox ($T = 298 \text{ K}$) : $E_1^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2,\text{g}}) = 0,00 \text{ V}$; $E_2^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}_\text{s}) = -3,00 \text{ V}$.

II. 1. Préliminaire

- II. 1.1. Donner la structure électronique du $\text{Li}(Z = 3)$; justifier son caractère bon réducteur.
- II. 1.2. Déterminer la constante d'équilibre K de la réaction entre le lithium et l'eau et commenter.
- II. 1.3. À température ambiante, le lithium possède une structure cubique centrée (CC) d'arrête a : les atomes occupent les sommets et le centre du cube.
Représenter la maille et déterminer le rayon de l'atome de lithium r_{Li} . Indiquer, en le justifiant, si le rayon de l'ion $r_{\text{Li}^+} = 60 \text{ pm}$ est plus petit ou plus grand que r_{Li} .
- II. 1.4. On peut décrire la maille du cristal Li_xCoO_2 comme cubique à faces centrées en anions O^{2-} ; la moitié des sites octaédriques est occupée par les cations de cobalt et l'autre moitié peut être occupée progressivement par les cations de lithium.
Déterminer, avec justification, la valeur maximale x_{max} de x .

II. 2. Étude de l'accumulateur lithium-ion

Les accumulateurs lithium-ion s'imposent comme batteries de référence pour les dispositifs portables et pour la motorisation de véhicules électriques. Ils fonctionnent par l'échange réversible d'ions Li^+ entre une électrode négative et une électrode positive, via un milieu chimique approprié.

On considère l'exemple de l'accumulateur de la figure 2 :

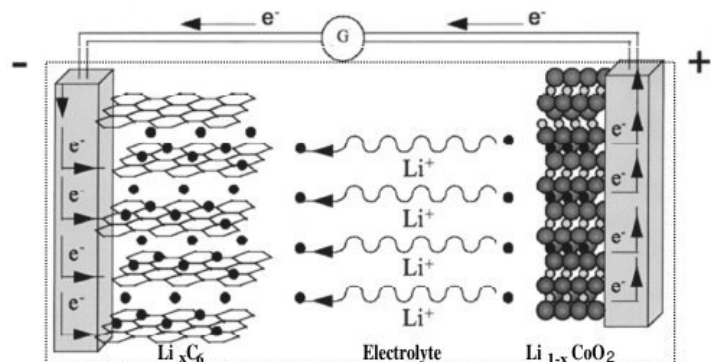


Figure 2: accumulateur lithium-ion en charge par le générateur G

- L'électrode négative (-) est du carbone graphite (hexagonal) C_{gra} où peuvent s'insérer des atomes lithium ; cette électrode est formée par le composé d'insertion de formule Li_xC_6 , x variant de $x = 0$ dans l'état déchargé, à $x = 1$ dans l'état chargé.
- L'électrode positive (+) est constituée d'un cristal d'oxyde de cobalt CoO_2 dans lequel des ions lithium peuvent s'insérer ; cette électrode peut être décrite, alors, par la formule Li_xCoO_2 .
- Entre les deux électrodes les ions lithium migrent dans un solvant approprié (Li^+ , PF_6^-).

Lors de la charge, on a la réduction des ions Li^+ qui s'accompagne de l'insertion des atomes de Li dans le graphite. Lors de la décharge, les atomes Li sont oxydés et les ions Li^+ se désinsèrent du graphite. Dans la suite, on étudie la **charge** de l'accumulateur lithium-ion.

- II. 2.1. Écrire la demi-réaction de réduction à l'électrode (-), et conduisant à LiC_6 .
- II. 2.2. Donner le nombre d'oxydation du cobalt dans CoO_2 et dans $LiCoO_2$; en déduire la demi-réaction d'oxydation à l'électrode (+) conduisant à la désinsertion de Li^+ .
- II. 2.3. Les deux demi-réactions se produisent simultanément, écrire l'équation bilan traduisant ces phénomènes pendant la charge.
- II. 2.4. On souhaite déterminer la quantité maximale d'électricité Q_{max} qu'on peut stocker.
- II. 2.4.1. Déterminer le nombre maximum N_{max} d'atomes de lithium qui peuvent être insérés dans 1 g de graphite.
- II. 2.4.2. Lors de la décharge, chaque atome de lithium peut libérer un électron. Déterminer la charge électrique maximale Q_{max} que peut délivrer l'électrode de graphite lithié par gramme de graphite, en $C.g^{-1}$ puis en $mA.h.g^{-1}$.
- II. 2.5. On donne pour un accumulateur Li-ion d'un téléphone portable : masse $m = 50g$, charge $Q = 2675mA.h$, tension à vide $E = 3,6V$.
- II. 2.5.1. Lors de la charge, déterminer le nombre de moles d'électrons n_e ayant circulés, ainsi que la masse m_{Li} de lithium insérée dans le graphite.
- II. 2.5.2. L'énergie massique w en $W.h.kg^{-1}$ est un enjeu majeur pour les accumulateurs. Déterminer w pour cet accumulateur de téléphone ; comparer à celle d'une batterie de plomb $w' = 40W.h.kg^{-1}$ et commenter.

Fin de l'épreuve.