Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2021, filière MP

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Exercice : pile à combustible et accumulateur au plomb
- Problème I : combustion des alcanes
- Problème II : accumulateur lithium-ion

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/mp/2021/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

ⵜⴰⴳⵍⴷⵉⵜ ⵏ ⵍⵎⵖⵔⵉⴱ
ⵜⴰⵎⴰⵡⴰⵙⵜ ⵏ ⵜⵣⵔⴼⵜ ⵜⴰⵏⴰⵎⵓⵔⵜ ⵜⴰⵙⵙⴷⴰⵡⵉⵜ
ⴰⵙⵖⵍⵍⵉ ⵏ ⵜⵙⴷⴰⵡⵉⵜ ⴷ ⵓⵙⵙⵏⵙ ⵏ ⵜⵖⵔⵉⴼⵜ

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 و النقل و اللوجستيك و الماء
Ministère de l'Equipement, du Transport, de la Logistique et de l'Eau

المدرسة الحسنية للأشغال العمومية
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 : **MP**

Durée **2 heures**

Cette épreuve comporte 5 **pages au format A4**, en plus de cette page de garde

Calculatrice autorisée

ENJEUX ENÉRGETIQUES ET ENVIRONNEMENTAUX

Les besoins de l'humanité en énergie sont énormes et vitaux ; la consommation moyenne annuelle par habitant vaut environ $23 MWh.an^{-1}.hab^{-1}$, 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 necessité 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 deux problèmes (80% du barème) ; elle comporte de nombreuses questions indépendantes.

Données

- La température $T(K) = 273 + t(^\circ C)$.
- La pression standard : P°=1 bar=$10^5 Pa$.
- 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 : $N_A = 6,02.10^{23}$ (mol^{-1}).
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,32\, SI$
- La charge de l'électron, noté e^-, est $q = -e = -1,6.10^{-19} C$; le Faraday $1F = e.N_A = 96500C$.
- Formule de Nernst donnant le potentiel E(ox/red) à $25^\circ C$:

$Ox + n.e^- + \alpha.H_3O^+ \rightleftharpoons red + \beta H_2O : E(ox/red) = E^\circ(ox/red) + \frac{0,06}{n}.log_{10}\frac{a_{ox}.a_{H_3O^+}^{\alpha}}{a_{red}}$,

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

- Le produit ionique de l'eau $K_e(298K) = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$.
- D'autres données sont insérées dans les parties concernées.

Exercice (4 points/20)

1. Généralités

   1.1 Donner les structures électroniques des élements $_{Z=1}^{1}$H et $_{Z=8}^{16}$O (Z : numéro atomique).

   1.2 On considère la réaction : $2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$

   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 ox_1/H_2O et H_2O/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 $2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$.

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 $m_{H_2} = 1kg$ de dihydrogène. On donne la masse molaire de H_2 : $M(H_2) = 2.10^{-3}kg.mol^{-1}$.

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 :
$CH_3OH + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO_2$, d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T) = 10,41 - 0,2205.T\ (kJ.mol^{-1})$.

2.4 Montrer que cette réaction est quantitative à $t = 300^\circ C$ (P=1bar).

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'energie 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 considèrera un accumulateur comportant les indications :
Charge : $Q = 40A.h$ (1 ampère pendant 1heure) ;
Force électromotrice fém : $E = 12V$.

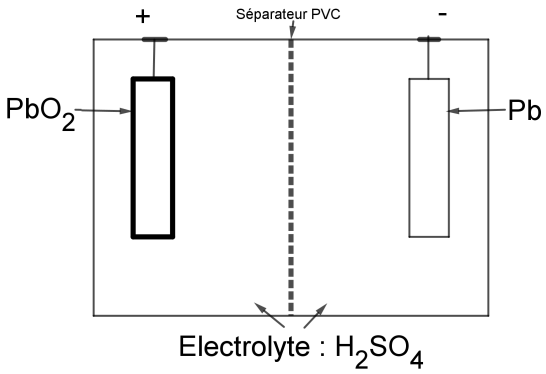


Figure 1: accumulateur au plomb

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^{eme} 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 : des aspects sur la combustion d'alcanes

Données à $T_0 = 298K$:

$\Diamond$ Enthalpie de formation$\Delta_f H^\circ$ et capacité calorifique molaire à pression P constante C_p.

Corps	$N_{2,g}$	H_2O_g	$CO_{2,g}$
$\Delta_f H^\circ(298K, kJ.mol^{-1})$	0	-241,8	-393,5
$C_p^\circ(298K, J.K^{-1}.mol^{-1})$	27,2	29,6	34,1

On suppose les capacités calorifiques molaires standards C_p° indépendantes de la température T.

$\Diamond$ Énergie de rupture de liaison $A-B_g$ (g : gazeux), à $T_0 = 298K$: $A-B_g \rightarrow A_g + B_g$

Liaison $A-B_g$	$H-H_g$	$H-C_g$	$C-C_g$
Énergie de rupture de la liaison $A-B_g(kJ.mol^{-1})$	432	411	347

$\Diamond$ L'enthalpie de sublimation du carbone graphite (solide :gra) : $C_{gra} \rightarrow C_g$: $\Delta_{sub}H^\circ = 718kJ.mol^{-1}$.

$\Diamond$ La composition molaire de l'air : 20% de dioxygène et 80% de diazote.

I. 1. La combustion des alcanes $C_nH_{2n+2}, n \in \mathbf{N}^*$ est une source d'énergie dans divers domaines comme le transport, les usages industriels et domestiques, etc.

I. 1.1. On se propose d'établir l'expression de l'enthalpie standard de formation d'un alcane gazeux , C_nH_{2n+2}, $\Delta_f H^\circ(C_nH_{2n+2,g}, T_0 = 298K)$ en fonction de n.
Pour cela, écrire un cycle thermodynamique pertinent et utiliser les énergies de liaison tabulées. Pour le carbone, l'état standard est le graphite C_{gra}.

I. 1.2. Écrire la réaction de combustion stoechiométrique complète de l'alcane dans l'air.

I. 1.3. Montrer que l' enthalpie standard de combustion de l'alcane est de la forme :
$\Delta_c H^\circ(C_nH_{2n+2}, T_0)(n) = -(a.n + b)$; donner les valeurs de a et b.

I. 1.4. Dans une enceinte adiabatique, sous 1 bar, on brûle des quantités stoechiométriques d'alcane C_nH_{2n+2} et d'air. Déterminer l'expression de la température finale du système $T_f(n)$, et donner l'allure du graphe $T_f(n)$ (on suppose ici $n \in \mathbf{R}^+$).

I. 2. On étudie quelques aspects de pollution causée par la combustion des hydrocarbures. En effet, de nombreuses transformations peuvent se dérouler, c'est ainsi que dans les gaz d'échappement des véhicules on a des oxydes polluants NO_x, CO, etc...

I. 2.1. À T constante ($t < 225°C$), on étudie la cinétique de la réaction : $NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$.
On réalise plusieurs expériences à différentes concentrations initiales $[NO_2]_0$, $[CO]_0$ et on mesure la vitesse initiale de la réaction. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Expérience	$[CO]_0$ en $mol.L^{-1}$	$[NO_2]_0$ en $mol.L^{-1}$	Vitesse initiale v_0 en $mol.L^{-1}.s^{-1}$
1	0,1	0,1	$0,5.10^{-2}$
2	0,1	0,4	$8,0.10^{-2}$
3	0,2	0,1	$0,5.10^{-2}$

I. 2.1.1. Déterminer les ordres partiels initiaux par rapport à chacun des réactifs.

I. 2.1.2. Déterminer la valeur de la constante de vitesse k à la température T.

I. 2.1.3. On a proposé le mécanisme suivant :
$NO_2 + NO_2 \rightarrow NO + NO_3$: (1)
$NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$: (2)
Préciser, avec justification, l'intermédiaire réactionnel et la réaction lente.

I. 2.2. Dépollution par les pots catalytiques

Pour respecter certaines normes environementales (Euro 6), les véhicules sont équipés de systèmes catalytiques où le monoxyde d'azote est réduit en diazote et en eau par l'ammoniac. La réaction considérée est : $4NO_g + 4NH_{3,g} + O_{2,g} \leftrightarrows 4N_{2,g} + 6H_2O_g$. Pour cette réaction, à 298K, on donne l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ = -1628kJ.mol^{-1}$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ = 79,8J.mol^{-1}K^{-1}$.

I. 2.2.1. Montrer que la réaction est thermodynamiquement favorable à 298 K.

I. 2.2.2. Quelle est l'influence de la température (à pression constante) sur cet équilibre? Justifier.

II^{eme} Problème : stockage électro-chimique dans un accumulateur lithium-ion

Données :

Masses molaires : $M(_3Li) = 6,9g.mol^{-1}$; $M(_6C) = 12g.mol^{-1}$.

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

II. 1. Aspects structuraux du carbone graphite et du lithium

Le carbone graphite $^{12}_6$C est un solide covalent qui a une structure en feuillets ou plans ABAB... parallèles et distants de $h = 335pm$; dans chaque plan les atomes de carbone sont disposés aux sommets d'hexagones réguliers d'arrête $a = 142pm$: voir figure 2.

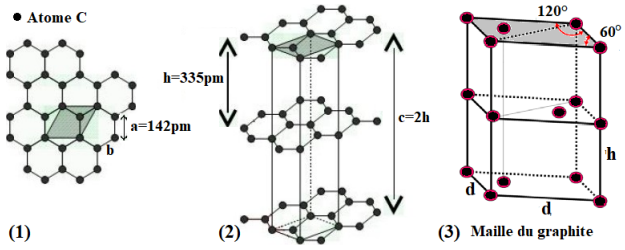


Figure 2: structure du graphite C_{gra} en plans formés d'hexagones, et décalés

II. 1.1. Montrer que le volume de la maille du graphite est $V = 3\sqrt{3}.a^2.h$ (figure 2-(3)).

II. 1.2. Déterminer la masse volumique du graphite ρ_{gra}.

II. 1.3. Donner la structure électronique du lithium $^7_3$Li et donner le nom de sa famille chimique.

II. 1.4. Le lithium est un réducteur très fort, il réagit violemment avec l'eau ; écrire le bilan de cette réaction et calculer sa constante d'équilibre $K(T = 298K)$.

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.

II. 2. On considère l'exemple de l'accumulateur lithium-fer-phosphate (L.F.P) : voir figure 3.

• 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 zéro dans l'état déchargé, à un dans l'état chargé ;

• L'électrode positive est constituée d'un cristal de phosphate de fer $FePO_4$ dans lequel des ions lithium peuvent s'insérer pour former un cristal de phosphate de fer lithié Li_xFePO_4 ;

- Á l'intérieur, les ions lithium migrent dans un solvant approprié (par exemple Li^+, PF_6^-).

Lors de la charge, il se produit la réduction des ions Li^+ qui s'accompagne de l'insertion des atomes 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 cet accumulateur.

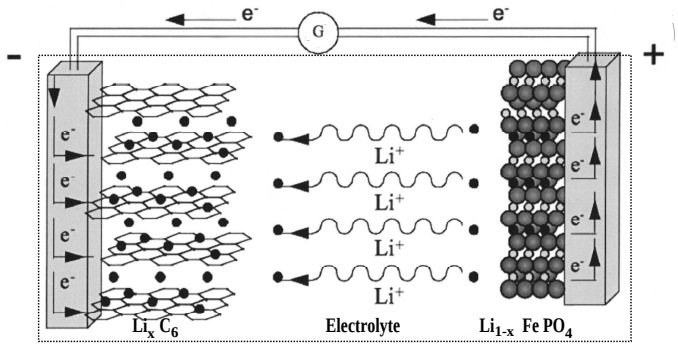


Figure 3: accumulateur lithium-fer-phosphate en charge

II. 2.1. Écrire la demi-réaction de réduction à l'électrode (-), et conduisant à LiC_6.

II. 2.2. Justifier à l'aide de la structure électronique du phosphore $^{31}_{15}$P, qu'il puisse être pentavalent ; en déduire, alors, le nombre d'oxydation du fer $n.o(Fe)$ dans $FePO_4$ et dans $LiFePO_4$.

II. 2.3. En déduire la demi-réaction d'oxydation à l'électrode (+) menant à la désinsertion du Li^+.

II. 2.4. Écrire l'équation bilan d'oxydo-réduction pendant la charge.

II. 2.5. On souhaite déterminer la quantité maximale d'électricité Q_{max} qu'on peut stocker.

II. 2.5.1. Déterminer le nombre maximum N_{max} d'atomes de Li insérés dans 1 g de C.

II. 2.5.2. 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. 2.6. Afin d'améliorer la capacité de stockage, on cherche à utiliser le silicium à la place du graphite car il donne l'alliage d'insertion $Li_{15}Si_4$[1] ; on donne $M_{Si} = 28g.mol^{-1}$.

Déterminer la charge électrique maximale $Q_{max,Si}$ par g de Si et justifier cet enjeu.

II. 3. La motorisation d'un 'avion-école' fonctionne avec l'association de deux batteries lithium-ion ; chaque batterie a une masse 72 kg, une force électromotrice $E = 340V$ et une charge $Q = 30A.h$.

Déterminer l'energie totale stockée W en $kW.h$ et l'energie massique de cette batterie w_{Li} en $W.h.kg^{-1}$; comparer à celle d'une batterie de Pb de $w_{Pb} = 40W.h.kg^{-1}$ et commenter.

Fin de l'épreuve.

[1] A. Mukanova *et al.* A mini-review on the development of Si-based thin film anodes for Li-ion batteries. Materials Today Energy 9 (2018) 49-66

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions acide-base
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière :
écrire sur WhatsApp

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/cnc/mp