Concours National Commun (CNC), Maroc

# Session 2021, filière PSI

## Chimie

Durée : 3 heures

### Ce que traite le sujet

- Exercice (4 points) : pile à combustible et accumulateur au plomb
- Problème I : quelques aspects liés aux réactions de combustion
- Problème II : l'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/psi/2021/chimie

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

ⵜⴰⴳⵍⴷⵉⵜ ⵏ ⵍⵎⵖⵔⵉⴱ
ⵜⴰⵎⴰⵡⴰⵙⵜ ⵏ ⵜⵣⵔⴼⵜ ⵜⴰⵏⴰⵎⵓⵔⵜ ⵏ ⵜⵙⴻⵡⵍⵜ ⴷ ⵜⵙⵙⵏⵜⵉⵔⵉⵜ ⵜⵉⵎⵙⵙⵓⵖⵜ
ⴰⵙⵓⵎⵔ ⵏ ⵜⵎⴰⵣⵉⵖⵜ ⴰⵏⴰⵎⵓⵔ ⵏ ⵜⵙⵙⵏⵜⵉⵔⵉⵜ ⴰⵏⴰⵎⵓⵔ ⵏ ⵜⵙⵙⵏⵜⵉⵔⵉⵜ

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 : **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 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 de problèmes (80% du barème) ; elle comporte de nombreuses questions indépendantes.

**Données**

- La température $T(K) = 273 + t(^\circ C)$.
- La pression standard : $P^\circ$=1 bar=$10^5 Pa$.
- On note $\varphi$ 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 : $R = 8,32\, SI$
- 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 $25^\circ C$:

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

où $a_X$ représente l'activité de la substance chimique X considérée et $E^\circ$ 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 : $E = 12V$.

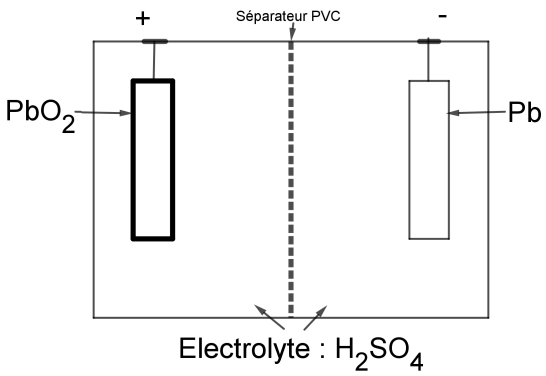



Figure 1: accumulateur au plomb

   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 : 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 $C_{15}H_{32}$, ainsi que leur masses volumiques respectives en $kg.dm^{-3}$ : $\rho_{es} = 0,74$ 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 $V = 5L/100km$. Déterminer le rapport des masses de $CO_2$ rejetées : $\eta = \frac{m_{CO_2,go}}{m_{CO_2,es}}$, 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 etre obtenu à partir d'une huile végétale ou animale.

L'huile de colza peut etre 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 :

$A + 3M \rightleftharpoons B + 3E$, où $E$ est le biodiesel synthétisé.

**Données :**

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

I. 2.1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ(298K)$.

I. 2.2. Calculer l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ(298K)$ .

I. 2.3. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ(298K)$, 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 $\alpha$ le taux d'avancement de la réaction défini par $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$ où $\xi$ 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 $\alpha$ 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 : $C_nH_{2n+1} - COO - C_{n'}H_{2n'-1}$, où $n$ et $n'$ sont deux entiers.
La combustion complète d'une masse $m = 1g$ de $E$, avec le dioxygène, produit $m_{CO_2} = 2,82g$ de $CO_2$ et $m_{H_2O} = 1,09g$ de $H_2O$. En déduire la formule brute $C_xH_yO_2$ 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 $37°C$, 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 $150°C$, 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 $c = 1,0.10^{-3}mol.L^{-1}$, on fait réduire tout le diiode précédamment 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 $c' = 1,0.10^{-3}mol.L^{-1}$ et de volume $v' = 3,6mL$.
Déterminer la masse, $\mu_{CO}$, 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 $T_h = 310K$ $(37°C)$ :

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

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 $[CO_{2,aq}] = 2,2mmol.L^{-1}$ et $[HCO_3^-] = 22mmol.L^{-1}$.
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 $c_a = 3mmol.L^{-1}$. Une accumulation trop importante de cet acide est responsable du phénomène de crampe.
Calculer $pH_1$ la valeur du pH du sang après l'effort ; on justifiera d'éventuelles approximations utilisées.

# II$^{eme}$ Problème : l'accumulateur lithium-ion

Données :
Masses molaires : $M(Li) = 6,9g.mol^{-1}$ ; $M(C) = 12g.mol^{-1}$.
La masse volumique du lithium est $\rho_{Li} = 537,6kg.m^{-3}$.
Potentiels redox ($T = 298K$) : $E_1^\circ(H^+/H_{2,g}) = 0,00V$ ; $E_2^\circ(Li^+/Li_s) = -3,00V$.

II. 1. Préliminaire

II. 1.1. Donner la structure électronique du $Li(Z = 3)$ ; 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 $r_{Li^+} = 60pm$ 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 ocupée 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 :

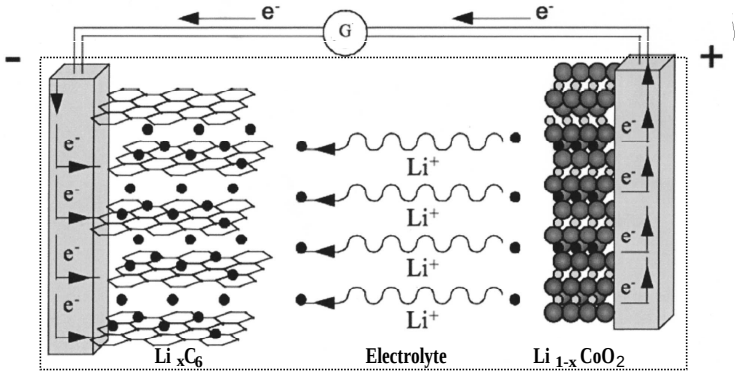



Figure 2: accumulateur lithium-ion en charge par le générateur G

• 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'accumulteur 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.

# Prepa Help

prepahelp.com · classes préparatoires, Maroc et France

## Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PSI 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

- Réactions acide-base
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- 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/psi