

ⵜⴰⴳⴷⴰⵏⵜ ⵏ ⴰⴽⴷⴰⵏⵜ ⵏ ⴰⴳⴷⴰⵏⵜ
ⴰⴽⴷⴰⵏⵜ ⵏ ⴰⴳⴷⴰⵏⵜ ⵏ ⴰⴳⴷⴰⵏⵜ
ⴰⴽⴷⴰⵏⵜ ⵏ ⴰⴳⴷⴰⵏⵜ ⵏ ⴰⴳⴷⴰⵏⵜ



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'Équipement, du Transport,
de la Logistique et de l'Eau



الجامعة المغربية 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 ÉNERGETIQUES ET ENVIRONNEMENTAUX

Les besoins de l'humanité en énergie sont énormes et vitaux ; la consommation moyenne annuelle par habitant vaut environ $23 \text{MWh} \cdot \text{an}^{-1} \cdot \text{hab}^{-1}$, 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 $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$) 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 $T(K) = 273 + t(^{\circ}\text{C})$.
- La pression standard : $P^{\circ} = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.
- On note φ l'état physique d'un corps A : $A_{\varphi: s, \text{ou}, l, \text{ou}, g}$, où s : solide, l : liquide, g : gazeux, etc.
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} (\text{mol}^{-1})$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,32 \text{ SI}$
- La charge de l'électron, noté e^{-} , est $q = -e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; le Faraday $1F = e \cdot N_A = 96500 \text{ C}$.
- Formule de Nernst donnant le potentiel $E(\text{ox/red})$ à 25°C :

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

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

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

Exercice (4 points/20)

1. Généralités

1.1 Donner les structures électroniques des éléments ${}_{Z=1}^1\text{H}$ et ${}_{Z=8}^{16}\text{O}$ (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.

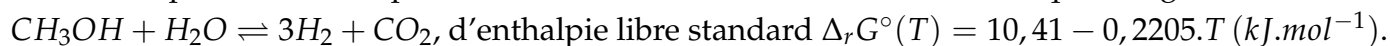
En termes d'échanges d'électrons, donner les définitions d'un oxydant et d'un réducteur.

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 $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.

- 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 $E = 0,7\text{V}$. 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 $\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}$, en milieu acide ;
- ◇ L'anode (-) est une plaque de Pb et fait intervenir le couple $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$;
- ◇ 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 : $Q = 40\text{A.h}$ (1 ampère pendant 1heure) ;

Force électromotrice fém : $E = 12\text{V}$.

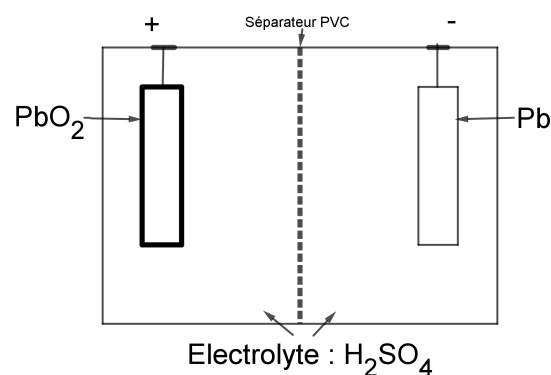


Figure 1: accumulateur au plomb

- 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 $Q = 40\text{Ah}$, calculer la masse m_{pb} de plomb ayant réagi ; la masse molaire de Pb est $M_{\text{pb}} = 207\text{g.mol}^{-1}$.
- 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 $\text{pH}_{S_1} = 2,13$.

La première acidité de H_2SO_4 est forte et la 2^{ème} a un $\text{p}K_{a,2}(\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}) = 1,9$.

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 $[\text{HSO}_4^-] = a$, $[\text{SO}_4^{2-}] = b$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = h$, 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'alcane

Données à $T_0 = 298K$:

◇ 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.

◇ 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

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

◇ La composition molaire de l'air : 20% de dioxygène et 80% de diazote.

- I. 1. La combustion des alcanes $C_n H_{2n+2}$, $n \in \mathbf{N}^*$ 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, $C_n H_{2n+2}$, $\Delta_f H^\circ (C_n H_{2n+2,g}, T_0 = 298K)$ 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 :
 $\Delta_c H^\circ (C_n H_{2n+2}, T_0)(n) = -(a.n + b)$; donner les valeurs de a et b .
- I. 1.4. Dans une enceinte adiabatique, sous 1 bar, on brûle des quantités stoechiométriques d'alcane $C_n H_{2n+2}$ 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 ($t < 225^\circ C$), 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 environnementales (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 : $4NO_g + 4NH_{3,g} + O_{2,g} \rightleftharpoons 4N_{2,g} + 6H_2O_g$. Pour cette réaction, à 298K, on donne l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ = -1628 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ = 79,8 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

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

Données :

Masses molaires : $M({}_3\text{Li}) = 6,9 \text{ g.mol}^{-1}$; $M({}_6\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$.

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

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

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

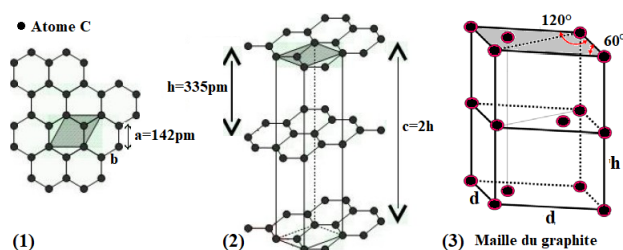


Figure 2: structure du graphite C_{gra} en plans formés d'hexagones, et décalés

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 ${}^7_3\text{Li}$ 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 $K(T = 298\text{K})$.

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 ;

- À 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.

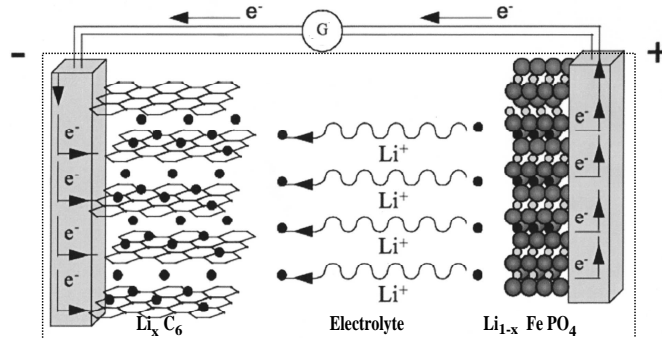


Figure 3: accumulateur lithium-fer-phosphate en charge

- 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'énergie totale stockée W en $kW.h$ et l'énergie 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.

¹A. 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