

## Mines-Ponts PSI 2015 Epreuve de chimie – Corrigé

## Partie A

1. La configuration électronique s'établit à partir des règles suivantes :

Règle de Klechkowski : les électrons sont répartis au fur et à mesure dans les OA de manière à obtenir la configuration la plus stable possible : On remplit les OA à  $n + \ell$  croissant et à  $n + \ell$  égal, à  $n$  croissant. Il y a cependant quelques exceptions.

Principe de Pauli : Dans un atome, deux électrons ne peuvent pas être décrits par les quatre mêmes nombres quantiques. En conséquence, chaque OA ne peut accueillir que deux électrons avec des spins opposés.

Règle de Hund (non utile ici) : Si un groupe d'OA dégénérées n'est pas complètement rempli, l'état fondamental est obtenu en répartissant les électrons sur le maximum d'OA avec des spins parallèles. ;

Pour le Lithium ( $Z = 3 : {}^3\text{Li}$ ) :  $1s^2 2s^1$  ; il appartient à la famille des alcalins.

2. Rappelons que l'énergie de première ionisation correspond à :  $\text{Li}_{(g)} \rightarrow \text{Li}^+_{(g)} + e^-$ .

Tous les métaux de la première colonne ont la même configuration électronique, mais plus on descend dans la colonne, plus l' $e^-$  externe  $ns^1$  est éloigné du noyau, moins il est lié à celui-ci et donc plus l'atome est facile à ioniser.

3. Le potentiel d'électrode est relativement bas : il est même très bas ! Cela permet de créer des piles avec des tensions importantes pour chaque étage (chaque cellule) : les fem des cellules Li-ion ou Li-Po sont de l'ordre de 3 V, alors que c'est 1,2 V pour une cellule Ni-MH.

4. La masse molaire donnée dans l'énoncé est une moyenne. On écrit  $6 \cdot x_6 + 7 \cdot (1 - x_6) = 6,951$  d'où  $x_6 = 0,049$ , il y a 4.9 % de  ${}^6\text{Li}$ .

5. Un atome à chaque sommet et un atome au centre de la maille :  $8 \cdot 1/8 + 1 =$  2 atomes par maille. La coordinence est le nombre de plus proches voisins soit 8 ici.

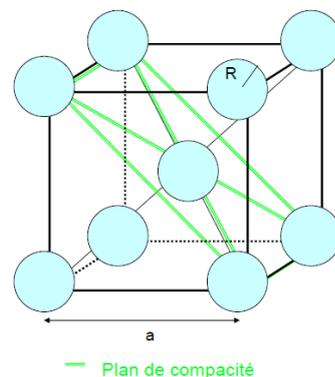
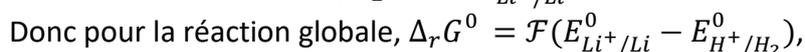
6. La tangence se fait sur la grande diagonale du cube soit  $4r_{\text{atomique}} = a\sqrt{3}$ .

D'où  $a = 358 \text{ pm}$ . On pouvait aussi utiliser la masse volumique avec

$a = \sqrt[3]{\frac{2M_{\text{Li}}}{N_a \rho}}$ , ce qui redonne la même chose, mais sans calculatrice, pas évident ...

7.  $\text{Li} + \text{H}^+ = \text{Li}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2(g)$

8. Cette réaction est le bilan de deux demi-réactions :



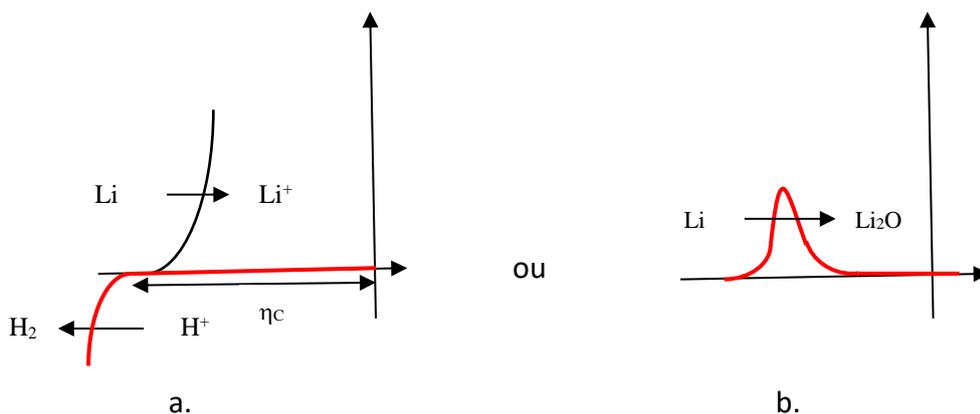
puis  $K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{F}{RT}\left(E_{H^+/H_2}^0 - E_{Li^+/Li}^0\right)\right)$ , et on se rappelle que dans la relation de Nernst, le 0,06 correspond à  $\frac{2,3RT}{F}$ , et que le 2,3 provient du fait qu'on passe du ln au log ; en effet,  $\ln(x) = \ln(10^{\log(x)}) = \log(x) \times \ln(10) = 2,3 \log(x)$ .

Donc  $K^0 = \exp\left(\frac{\ln(10)}{0,06}\left(E_{H^+/H_2}^0 - E_{Li^+/Li}^0\right)\right)$ , ou encore  $K^0 = 10^{\left(\frac{E_{H^+/H_2}^0 - E_{Li^+/Li}^0}{0,06}\right)} = 10^{\left(\frac{0 - (-3)}{0,06}\right)}$ .

$K^0 = 10^{50}$ . Cette constante étant  $\gg 1$ , on s'attend à ce que la réaction soit **très très déplacée** vers la droite. On devrait dire réaction « quasi-quantitative » car la mot « totale » désigne des réactions avec disparition d'un réactif.

9. Si « le lithium réagit peu avec l'eau » c'est qu'il y a **une cinétique lente**. Il y a deux explications possibles suivant les conditions expérimentales non précisées ici :
- La réaction est bloquée ou ralentie cinétiquement à cause d'une surtension cathodique au démarrage très importante de  $H^+/H_2$  sur Li.
  - La réaction permet la formation d'une couche d'oxyde  $Li_2O_{(s)}$  qui passive le métal (ou le métal est déjà passivé s'il était en contact prolongé avec l'air)

10. Ci-dessous les courbes correspondant aux deux hypothèses :



## Partie B

11. 1 mole de spodumène correspond à 8 moles de  $H^+$  donc 4 moles d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (diacide fort).

D'après les données de la fin de l'énoncé, les 93% de l'acide sulfurique correspondent à un pourcentage massique (le reste étant de l'eau).

La densité de l'acide sulfurique à 93% vaut 2 donc 1  $cm^3$  contient 2 g de matière, donc  $2 \times 0,93$  g d'acide sulfurique, c'est-à-dire  $(0,93 \times 2) / 98$  mol d'acide sulfurique. Donc le volume correspondant à 4 moles est  $V = (4 \times 98) / (0,93 \times 2) = \boxed{0.2 \text{ L environ}}$ .

12.  $Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_{3(s)}$

- Début de précipitation : l'aluminium est à 1% de  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  donc sa concentration en début de précipitation est  $0.001 \text{ mol.L}^{-1}$ . En écrivant que la loi d'action des masses est vérifiée pour cette concentration,  $[OH^-]^3 = K_s / 10^{-3}$ , soit  $\boxed{pH_1 = 4}$ .

- b. Pour 99.9 % de précipitation, il reste 0.1 % des ions  $\text{Al}^{3+}$  présents initialement donc  $[\text{Al}^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  ; avec le même raisonnement,  $\text{pH}_2 = 5$ .

13. Le document de la page 3. indique que le lithium (sous-entendu  $\text{Li}^+$ ) est précipité par le carbonate de sodium :  $\text{le carbonate de lithium est donc moins soluble que le carbonate de sodium}$ .

14.  $\text{Li}_2(\text{CO}_3)_{(s)} + 2\text{H}^+ = 2\text{Li}^+ + \text{H}_2\text{CO}_3$  (ou  $\text{Li}_2(\text{CO}_3)_{(s)} + 2\text{H}^+ = 2\text{Li}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ).

La réaction est équilibrée avec des  $\text{H}^+$  car le milieu est acide.

15. A  $\theta = 20^\circ\text{C}$ , la solubilité vaut  $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$  et à  $\theta = 100^\circ\text{C}$  elle vaut  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  ; donc elle diminue quand la température augmente ; or une augmentation de température favorise une réaction dans son sens endothermique :  $\text{la réaction étudiée est exothermique}$ .

16. La grandeur caractéristique est  $\text{l'enthalpie standard de réaction } \Delta_r H^\circ$  ; elle est donc  $\text{négative}$  puisque la réaction est exothermique.

17. On utilise la loi de Van't Hoff :  $\frac{d}{dT} (\ln(K^0)) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ .

$$\text{Après intégration : } \ln \left( \frac{K^0(20)}{K^0(100)} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{273+100} - \frac{1}{273+20} \right).$$

$$\text{Or, } K^\circ = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{Li}^+]^2}{[\text{H}^+]^2}, \text{ et, d'après 14., lors de la dissolution, } 2[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{Li}^+], \text{ donc } K^\circ = \frac{[\text{Li}^+]^3}{2[\text{H}^+]^2}.$$

Si on suppose le pH identique quelle que soit la température, donc  $\frac{K^0(20)}{K^0(100)} = \frac{[\text{Li}^+]_{20}^3}{[\text{Li}^+]_{100}^3}$ , ce qui permet

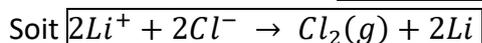
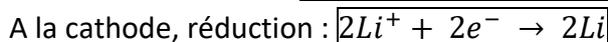
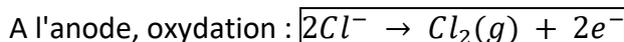
$$\text{de déterminer } \Delta_r H^\circ = \frac{8,3}{\left( \frac{1}{273+100} - \frac{1}{273+20} \right)} \times 3 \ln \left( \frac{0,2}{0,1} \right) = - \frac{8,3 \times 3 \times \ln(2) \times 373 \times 293}{80} \simeq - \frac{8 \times 2 \times 400 \times 300}{80}.$$

En effet, la courbe de la fin de l'énoncé donne  $\ln(2) = 0,7$ , donc  $3 \ln(2) = 2,1$ .

Ce calcul approché donne  $\Delta_r H^\circ \simeq -24 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

## PARTIE C

18. Compte-tenu des données du document 3, il ne peut se produire que :



19. Lors d'une électrolyse (réaction chimique forcée et non spontanée),

- la  $\text{cathode repérée par (a)}$  est au potentiel le plus faible (borne -).
- L'  $\text{anode repérée par (b)}$  est au potentiel le plus élevé (borne +).

Ainsi,  $1 = \text{Li}^+$ ,  $2 = \text{Li}_{(l)}$  ;  $3 = \text{Cl}^-$  et  $4 = \text{Cl}_2(\text{g})$

20. Avec les données, on peut seulement calculer  $e \sim \Delta E^\circ = 1,4 - (-3) = 4,4 \text{ V}$  à courant nul (on ne dispose pas de la résistance de la cellule).

Le document donne entre 6 et 7.5 V soit au moins 1.6 V d'écart ; la différence provient d'une part des  $\text{surtensions anodique et cathodique}$ , d'autre part de  $\text{la chute ohmique dans l'électrolyseur}$ .

21. 275 kg de Li de masse molaire  $6.9 \text{ g.mol}^{-1}$  correspondent à environ  $40.10^3$  moles ; 1400 kg de  $\text{Cl}_2$  de masse molaire  $71 \text{ g.mol}^{-1}$  correspondent à environ  $20.10^3$  moles ; le rapport, voisin de 2, est donc bien cohérent avec la stœchiométrie de la réaction.

22.  $j$  vaut entre 6 et  $7 \text{ kA.m}^{-2}$  ; pour un atome de Li produit, 1 électron est échangé.

Les  $40.10^3$  moles/jour correspondent à  $0.46 \text{ mol/s}$ , donc  $i = 96500 * 0.46 \simeq 46 \text{ kA}$ .

Or  $i = j * S$ , d'où  $S = 46/6$  ou  $46/7$  soit environ  $7 \text{ m}^2$ .

23. Si on prend 7 V on a  $46 * 7 = 322 \text{ kW}$  environ ; en 24 h,  $E = 24 * 322 \simeq 25 * 300 = 75.10^2 \text{ kWh}$  soit  $27 \text{ kWh.kg}^{-1}$ .

On a bien une valeur légèrement sous-estimée par rapport au document ;

La différence provient du chauffage de la cellule qui est inclus dans la consommation électrique.