

MÉTALLURGIE DU LITHIUM

- [1] Le lithium se trouve sur la 2^{ème} ligne et dans la 1^{ère} colonne de la classification, puisque c'est le 3^{ème} élément ($Z=3$) et que la première ligne n'en comporte que 2 (H, He).
c'est un alcalin.

- [2] Tous les éléments d'une même colonne ont la même nombre d'électrons de valence mais ceux-ci sont de moins en moins liés à l'atome à mesure qu'on "descend dans la colonne" $\Rightarrow$ Pour les alcalins, l'unique électron de valence est plus lié à l'atome pour le lithium par rapport aux autres métaux de la colonne (i.e. les autres éléments à l'exception de l'hydrogène).
d'où une charge d'ionisation plus élevée

Rq: ceci explique aussi que l'électronegativité diminue lorsqu'on descend une colonne.

- [3] Le lithium est un réducteur puissant (son potentiel standard d'oxydoréduction est faible), il peut être utilisé dans la fabrication de piles.

- [4] La masse molaire d'un isotope est voisine de son nombre de nucléons, en grammes par mole, ce qui donne ici 6 et 7 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les deux isotopes du lithium. Comme la masse molaire vaut 6,951 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, on déduit la composition

95 % de ${}^7\text{Li}$	et	5 % de ${}^6\text{Li}$
-------------------------	----	------------------------

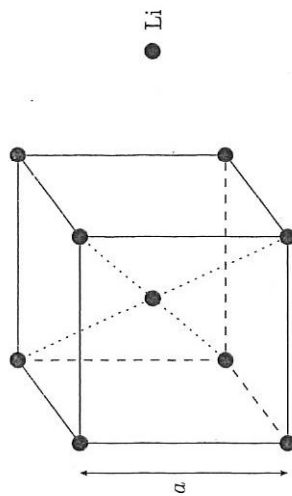
Le calcul est ici très simple, on peut donner le résultat directement. Pour le retrouver, on pose, en notant x la fraction molaire de ${}^7\text{Li}$,

$$M = 6,951 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 7x + 6(1-x) = x + 6$$

d'où $x = 0,95$

En réalité, l'abondance naturelle de ${}^7\text{Li}$ est de 92,5 %.

- [5] La maille cubique centrée du lithium est



Le nombre d'atomes de lithium dans cette maille est

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2$$

La coordonnée est le nombre de premiers voisins d'un atome dans la structure. Le lithium occupant un site cubique (les voisins sont aux 8 sommets),

$$\text{Li}|\text{Li} = [8]$$

- [6] Dans une structure cubique centrée, il y a contact sur la diagonale du cube :

$$a\sqrt{3} = 2R$$

en notant a le paramètre de maille et R le rayon métallique d'un atome de lithium. Cela donne

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}} \approx 350 \text{ pm}$$

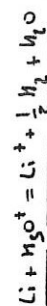
La calculatrice n'étant pas autorisée pour cette épreuve, voici comment l'application numérique peut se faire de tête :

$$a \approx \frac{4 \times 155}{7/4} = \frac{16 \times 155}{7} \approx 16 \times 22 = 352 \text{ pm} \approx 350 \text{ pm}$$

- [7] La réaction entre le lithium et l'eau est une réaction d'oxydoréduction. L'eau est réduite par le lithium en dihydrogène, le lithium est oxydé en cation lithium(I).



avec :



- [8] La constante d'équilibre de cette réaction est telle que

$$\ln K^\circ = \frac{nF}{RT} (E^\circ_{\text{ox}} - E^\circ_{\text{red}})$$

La réaction échangeant un seul électron, on a $n = 1$. L'oxydant est H^+ , le réducteur est $\text{Li}_{(s)}$ et $RT \ln 10/F = 0,06 \text{ V}$ à 25°C . Il vient donc

$$\log K^\circ = \frac{1}{0,06} (0 + 3) = 50$$

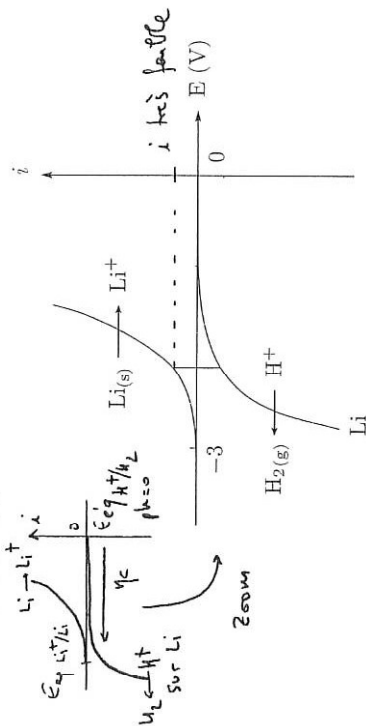
d'où

$$K^\circ = 10^{50}$$

Comme $K^\circ \gg 1$, on s'attend à ce que la réaction soit quantitative.

9 La réaction doit être totale mais elle se fait en réalité peu à cause d'un **blocage cinétique**.

10 Le blocage cinétique peut venir d'une surtension cathodique importante pour la réduction de H^+ en $H_2(g)$ sur une cathode de lithium. La branche cathodique est alors décalée vers la gauche et le point de fonctionnement correspond à un courant d'intensité très faible.



11 D'après la stoechiométrie de la réaction (2), il faut 8 moles d'ions H^+ pour dissoudre 1 mole de spodumène. En considérant que les deux acidités de l'acide sulfurique sont fortes, il faut alors **4 moles d'acide sulfurique**. La masse d'acide nécessaire est donc

$$m_{\text{acide}} = 4 \times 98 = 392 \text{ g}$$

La solution utilisée ne contenant que 93 % en masse d'acide, il faut ainsi une masse de solution

$$m_{\text{solution}} = \frac{100}{93} m_{\text{acide}} \approx 420 \text{ g}$$

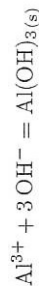
La densité de la solution étant égale à 2, il vient un volume de solution

$$V \approx 210 \text{ mL}$$

Lors d'une épreuve sans calculatrice, on peut aussi faire des approximations plus grossières en pensant bien à le signaler sur la copie. Ici, on pourrait tout à fait considérer que la solution est presque pure (93 $\approx$ 100). Dans ce cas, on trouve un volume de $392/2 = 196 \text{ mL}$, et on nuance en signalant que le résultat est un peu sous-estimé car la solution est en réalité un peu diluée.

12 La chaux étant basique, les impuretés vont précipiter sous forme d'hydroxydes. On peut penser que le lithium ne précipite pas car l'hydroxyde de lithium $Li(OH)_{(s)}$ est **plus soluble** que les autres. *Culture : chaux = poudre blanche forte (CaO est un produit de culture)*

13 Si l'on ne considère comme impuretés que les ions aluminium Al^{3+} , la réaction de précipitation s'écrit



À l'équilibre, lorsque le précipité existe, on a

$$K_s = 10^{-33} = [Al^{3+}][OH^-]^3$$

• À l'apparition du premier cristal de précipité, en négligeant la dilution, la solution est à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et l'impureté ne représente qu'1 % en quantité de matière, il vient donc

$$[Al^{3+}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{d'où } [OH^-]^3 = \frac{K_s}{[Al^{3+}]_0} = 10^{-30} \text{ (mol.L}^{-1})^3$$

$$\text{soit } [OH^-] = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Comme } [H^+] = \frac{K_e}{[OH^-]}, \quad \boxed{pH = 4}$$

• Lorsque 99,9 % des ions aluminium ont précipité, il reste 0,1 % de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui donne

$$[Al^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{d'où } [OH^-]^3 = \frac{K_s}{[Al^{3+}]} = 10^{-27} \text{ (mol.L}^{-1})^3$$

$$\text{soit } [OH^-] = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Ainsi, } \boxed{pH = 5}$$

14 On précipite le carbonate de lithium en ajoutant du carbonate de sodium donc le carbonate de lithium est **moins soluble** que le carbone de sodium.

15 La réaction de dissolution du carbonate de lithium est



16 La solubilisation étant plus avancée à $20^\circ C$ qu'à $100^\circ C$, la réaction est favorisée à basse température : elle est donc **exothermique**.

17 Pour une réaction exothermique, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est **négative**.

On rappelle que ce résultat découle de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Si $K^\circ(T)$ est une fonction décroissante alors la dérivée de $\ln K^\circ$ est négative.

18 Notons s la solubilité du carbonate de lithium. Les espèces dissoutes formées ont alors les concentrations

$$[Li^+] = 2s \quad \text{et} \quad [CO_3^{2-}] = s$$

d'après les nombres stoechiométriques de la réaction de dissolution. À l'équilibre, la relation de Guldberg et Waage impose

$$K_s = [Li^+]^2 [CO_3^{2-}] = 4s^3$$

La relation de Van't Hoff $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

s'intègre entre 293 et 373 K en

$$\ln \frac{K^\circ_{100}}{K^\circ_{20}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{373} \right)$$

Numériquement,

$$\ln \frac{K^\circ_{100}}{K^\circ_{20}} = \Delta_r H^\circ \times \frac{80}{8,3 \times (373 \times 293)} \approx \Delta_r H^\circ \times 10^{-4}$$

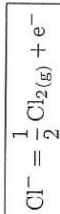
en considérant que $373 \times 293 \approx 10^5$. Or $K_S = 4 s^3$, donc

$$\ln \frac{K^\circ_{100}}{K^\circ_{20}} = 3 \ln \frac{s_{100}}{s_{20}} = 3 \ln \frac{0,1}{0,2} = -3 \ln 2$$

d'où

$$\Delta_r H^\circ \approx -3 \ln 2 \times 10^4 \approx -21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

19 L'anode est le lieu de l'oxydation des ions chlorure :



La cathode est le lieu de la réduction des ions lithium :

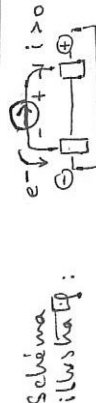


L'équation globale de la réaction d'électrolyse est donc

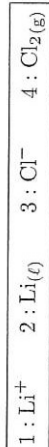


20 Le pôle positif est celui de potentiel le plus élevé, par définition, c'est donc celui qui est relié au pôle + du générateur et s'écartera qui alimente électrolyseur ; de ce fait il reçoit un courant si positif et se donc le siège d'une oxydation.

électrode a = cathode et électrode b = anode



D'après les équations des réactions à l'anode et à la cathode établies à la question précédente, il vient



21 La tension minimale d'électrolyse est, d'un p. de vue thermodynamique

$$U_{\min} = \Delta E_{\text{Nernst}} \approx \Delta E^\circ = 4,4 \text{ V} \quad (\text{on ne peut pas dire inverse, on ne peut pas dire inverse})$$

En réalité, la tension à appliquer est plus importante en raison des phénomènes de surtension éventuels aux électrodes et de la chute ohmique due à la solution (résistance interne de la cellule).

22 D'après les nombres stœchiométriques de la réaction d'électrolyse (obtenue à la question 19), on forme deux fois plus de lithium que de dichlore. Les masses molaires étant respectivement de $7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour ces deux composés (rapport de 10 entre les deux), on s'attend à obtenir une masse de dichlore 5 fois plus importante que la masse de lithium. Ceci est bien cohérent avec les masses données dans l'énoncé :

$$1400 \approx 275 \times 5$$

23 Le travail électrique correspondant à l'électrolyse vaut

$$W_{\text{elec}} = Q U$$

avec Q la charge circulant dans le circuit et U la tension d'électrolyse. Or,

$$Q = n_e \mathcal{F}$$

où n_e est la quantité de matière d'électrons et $\mathcal{F}$ le Faraday. La réaction d'électrolyse faisant intervenir l'échange d'un seul électron, on a

$$n_e = n_{\text{Li}} = \frac{m_{\text{Li}}}{M_{\text{Li}}}$$

d'où

$$W_{\text{elec}} = \frac{m_{\text{Li}}}{M_{\text{Li}}} \mathcal{F} U$$

$$\text{Numériquement, } W_{\text{elec}} = \frac{275 \cdot 10^3}{7} \times 96500 \times 7 \approx 275 \cdot 10^8 \text{ J}$$

en considérant une tension d'électrolyse voisine de 7 V. On se ramène à un travail électrique massique pour 1 kg de lithium et on obtient alors

$$W_{\text{m,elec}} \approx 10^8 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \approx 30 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Ce résultat est bien une valeur un peu sous-estimée de la consommation électrique indiquée dans le document.

La conversion des joules en kWh s'obtient en se rappelant que

$$1 \text{ Wh} = 3600 \text{ J}$$

$$\text{soit } 1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Le valeur calculée est sous-estimée car elle ne tient pas compte du fait qu'une partie de l'énergie réellement consommée est la cellule. Autrement dit, on n'a pas pris en compte la résistance interne de la cellule.

D'autre part, le rendement faradique de la cellule n'est pas de 100% : si tous les électrons ne contribuent pas à la réaction d'électrolyse, par conséquent, ce qui explique aussi une surconsommation d'énergie.
