Mines-Ponts PSI 2015 Epreuve de chimie – Corrigé

**Partie A**

1. La configuration électronique s'établit à partir des règles de Klechkowski et Pauli ; pour le Lithium (Z = 3 : 3Li) : 1s22s1 ; il appartient à la famille des alcalins.
2. L'énergie de première ionisation correspond à : Li(g) $\rightarrow $ Li+(g) + e-.

Tous ces métaux ont la même configuration électronique, mais plus on descend dans la colonne, plus l'e- externe ns1 est éloigné du noyau, moins il est lié à celui-ci et donc plus l'atome est facile à ioniser.

1. Le potentiel d'électrode est relativement bas : Le Lithium est un métal très réducteur utilisé notamment dans les accumulateurs au lithium.

Rq : les fem des cellules Li-ion ou Li-Po sont de l'ordre de 3 V.

1. On écrit 6\*x6 + 7\*(1 – x6) = 6,951 d'où x6 = 0.049, il y a 4.9 % de 6Li.
2. Population
* Un atome à chaque sommet et un atome au centre de chaque maille soit Z= 8\*1/8 + 1 = 2 atomes par maille.

La coordinence est le nombre de plus proche voisins soit 8 ici.

  

1. La tangence se fait sur la grande diagonale du cube soit 4r= a$\sqrt{3}$.

D'où a = $\frac{4r}{\sqrt{3}}$

A.N. : a = $\frac{4 x 155 x 4}{7}=$ 16 x ( 100 + 50 + 5 ) / 7 = ( 1600 + 800 + 80 ) / 7 = 2480 / 7 = 354 pm.

1. Li = Li++ e- E = E°(Li+/Li) + 0,06 log$( \frac{\left[Li+\right]}{C°} )$

H+ + e- = ½ H2  E = E°(H+/H2) + 0,06 log$( \frac{\left[H+\right]}{C°x PH2}x P° )$

**Li (s) + H+ (aq) = Li (s) + ½ H2 (g) (1)**

1. En écrivant l'égalité des potentiels à l'équilibre, on obtient :

E°(Li+/Li) + 0,06 log$\left( \frac{\left[Li+\right]}{C°} \right)= $E°(H+/H2) + 0,06 log ( $\frac{\frac{\left[H+\right] x P°}{C°}}{p\_{H2}^{1/2}}$ )

E°(Li+/Li) + 0.06log([Li+]) = 0.06log(h/PH21/2), soit log(K°) = 3.0/0.06 = 50

K = 1050 (très grand) => La réaction est attendue totale.

1. Le problème est cinétique ;
	1. La réaction est bloquée ou ralentie cinétiquement
	2. La réaction permet la formation d'une couche d'oxyde Li2O(s) qui passive le métal (ou le métal est déjà passivé s'il était en contact prolongé avec l'air)

**Partie B**

1. Considérons un mélange stoechiométrique :

D’après l’équation (2), 1 mole de spodumène réagit avec 8 moles d’ions hydrogènes H+ provenant de 4 moles d'acide sulfurique (diacide fort). H2SO4 (l) = 2 H+ (aq) + SO42-(aq)

D’après les données, la densité de l'acide sulfurique à 93 % vaut ≈ 2 donc la concentration massique en acide sulfurique vaut Cm(H2SO4) = 2x 0,931 cm3 et la concentration molaire C(H2SO4) = Cm(H2SO4) /MH2SO4 = 0.93\*2/98 mol d'acide sulfurique, donc le volume correspondant à n = 4 moles est Vsolution =$ \frac{n(H2SO4)}{C(H2SO4)}$ = $\frac{4x98}{2x0,93}$ ≈ 0.2 L environ.

1. Al(OH)3(s) = Al3+ (aq) + 3OH-(aq) Ks
	1. Début de précipitation : l'aluminium est à 1% de 0.1 mol.L-1 donc sa concentration en début de précipitation est 0.001 mol.L-1. En écrivant que le KS est vérifié pour cette concentration, [OH-]3 = KS/10-3, soit pH = 4.
	2. Pour 99.9 % de précipitation, il reste 0.1 % des ions Al3+ présents initialement donc [Al3+] = 10-6 mol.L-1 ; avec le même raisonnement, pH = 5.
2. Le document de la page 3. indique que le lithium (sous-entendu Li+) est précipité par le carbonate de sodium.Le carbonate de sodium est donc nécessairement plus soluble dans l’eau que le carbonate de lithium

Autre méthode :

Na2CO3(s) \_\_\_\_\_\_\_> 2 Na+ (aq) + CO32-(aq) Ks (Na2CO3)

2 Li+(aq) + CO32-(aq) \_\_\_\_\_\_\_> Li2CO3(s) 1/ Ks (Li2CO3)

2 Li+ + Na2CO3(s) \_\_\_\_\_\_\_> Na+ (aq) + Li2CO3(s) K grand et K = $\frac{Ks (Na2CO3)}{Ks (Li2CO3)}$ >> 1

KS(Na2(CO3)(s))> KS(Li2(CO3)(s) Plus le Ks est petit et moins le sel est soluble => Le carbonate de lithium est moins soluble dans l’eau que le carbonate de sodium.

1. Réaction de dissolution : Li2(CO3)(s) + 2H+ = 2Li+ + H2CO3 ou plutôt : Li2(CO3)(s) + 2H+ = 2Li+ + H2O + CO2(g) ou (d)

La réaction est équilibrée avec des H+car le milieu est acide.

1. A  = 20 °C, la solubilité vaut 0.2 mol.L-1 et à  = 100 °C elle vaut 0.1 mol.L-1 ; donc la solubilité diminue quand la température augmente ; or une augmentation de température favorise une réaction dans son sens endothermique : la réaction étudiée est exothermique.

**PARTIE C**

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

A l'anode, oxydation : 2Cl- $\rightarrow $ Cl2(g) + 2e-

A la cathode, réduction : 2Li+ + 2e-$ \rightarrow $ 2Li

Soit 2Li+(aq) + 2Cl-(aq) $\rightarrow $ Cl2(g) + 2Li(l)

1. Les électrons provenant du générateur arrivent à l'électrode – et consomment les cations : Il y a réduction, c'est la cathode(a)

L'électrode + est celle où arrive le courant issu du générateur : c'est l'anode (b).

Ainsi, 1 = Li+, 2 = Li(l) ; 3 = Cl- et 4 = Cl2(g)

1. Avec les données, on peut seulement calculer e $\~$ E° = E°(Cl2/Cl-) -E°(Li+/Li) = 4.4 V à courant nul .

Le document donne entre 6 et 7.5 V soit au moins 1.6 V d'écart ; la différence provient de la chute ohmique dans l'électrolyseur.

1. m1=275 kg de Li de masse molaire M1=6.9 g.mol-1 correspondent à n1 moles de Li et m2=1400 kg de Cl2 de masse molaire 71 g.mol-1 correspondent à n2 moles ; comme $\frac{n1}{n2}$ = $\frac{m1 x M2}{m2 x M1}$ = $\frac{275 x 71}{1400x 6,9}\~$ $\frac{10}{5}\~$2, le résultat est bien cohérent avec la stoechiométrie 2/1
2. On utilise la relation ne- x F = I x Dt et I = J x S
* S = $\frac{ne- x F }{J x t}$

Demi-équation rédox 2Li+ + 2e-$ \rightarrow $ 2Li

Par stoechiométrie, ne- = nLi produit et nLi = mLi / MLI

* S = $\frac{n(Li) x F }{J x t}$ = $\frac{m(Li) x F }{J x t x M(Li)}$ .
* A.N. S = $\frac{275 000 x 96500 }{6000 x 86400 x 7}$ =$\frac{275 x 965 }{6 x 864 x 7}$ ≈ $\frac{275 }{6 x 7}$ ≈ 7 m2
1. E (kWh) = U(V) x I (kA) x Dt (h) = U x J x S x Dt

A.N. Avec U =7 V il vient E = 7 x 7 x 7 x 24 = 8232 Wh pour 275 kg soit 30 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.