

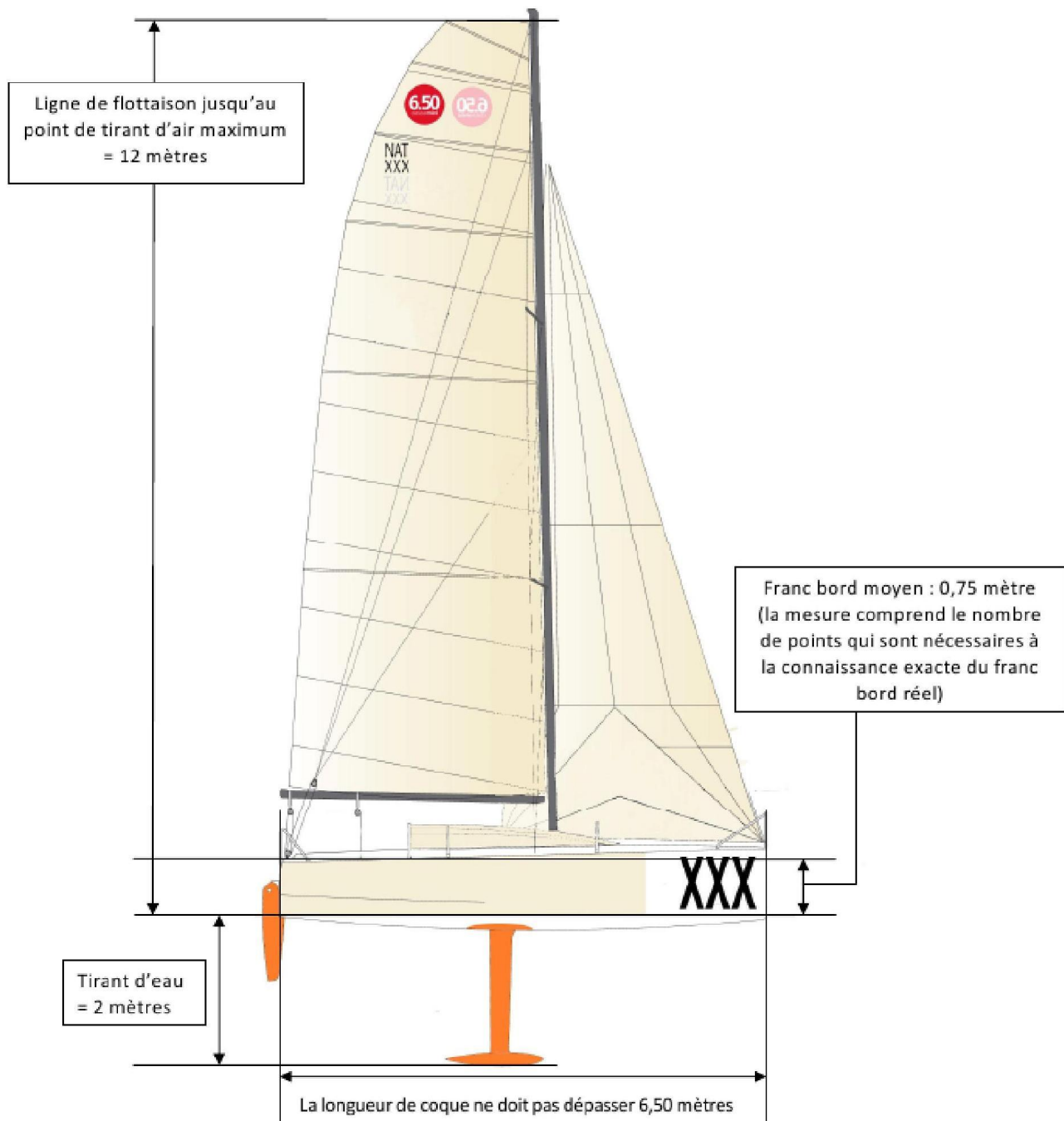
4 heures

Calculatrices autorisées

Ce sujet aborde quelques aspects de physique et chimie en relation avec la navigation en mer. Un certain nombre de questions s'appuient sur le cas particulier d'un petit bateau habitable de compétition de 6,50 m, utilisé en particulier pour la course « mini transat » : le pogo 2. Les versions prototypes de ces bateaux font l'objet d'études très poussées et d'innovations à la pointe de la technologie et servent aussi de tests très sévères pour l'adaptation future sur de plus grosses unités (jusqu'aux 60 pieds du Vendée Globe Challenge).

Aucune compétence préalable en dynamique des fluides n'est nécessaire pour traiter ce sujet.

NB – Ne figurent ici que les questions de chimie. Les questions de physique se trouvent dans l'épreuve complète.

**Figure 1**

I Piles au lithium

Beaucoup d'appareils embarqués portables fonctionnent avec des piles au lithium. Elles peuvent être de forme bouton ou cylindriques. Le but de cette partie est de comprendre l'intérêt du choix du lithium dans leur conception et d'aborder quelques points du recyclage de ces piles.

I.A – Le lithium et ses propriétés I.A.1)

Élément lithium

L'isotope le plus abondant (92,5%) sur terre est ${}^{73}\text{Li}$.

- Donner la composition d'un atome de lithium.
- Donner un ordre de grandeur de la masse molaire atomique du lithium.
- Rappeler la définition d'un isotope.

I.A.2) Le lithium dans la classification périodique.

- Où se trouve le lithium dans la classification périodique ? À quelle famille appartient-il ? Citez un autre élément de la même famille.
- Donner sa configuration électronique.
- Quel ion peut-il former ? On n'oubliera pas de justifier la stabilité de cet ion.
- Comment évolue dans la classification périodique le caractère réducteur d'un élément ? Que dire alors du lithium ?

I.A.3) Structure cristalline

À une température ordinaire, le lithium cristallise dans un système cubique centré.

- Représenter une maille de ce système.
- Combien d'atomes sont présents en propre dans une maille ?
- En travaillant sur une diagonale du cube et en considérant que les atomes sont en contact sur cette diagonale, exprimer la relation entre le rayon r d'un atome et l'arête a de la maille. Sachant que $a = 0,35 \text{ nm}$, calculer numériquement le rayon d'un atome de lithium.

I.B – Le choix du lithium pour les piles

Une modélisation simple d'une pile au lithium est proposée ici. Une des électrodes est constituée de lithium Li(s) , l'autre est une électrode liquide qui joue en même temps le rôle d'électrolyte.

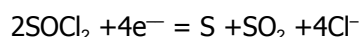
I.B.1) Électrode de lithium

À 25°C , on donne $RT/F \cdot \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,03 \text{ V}$.

- Écrire la demi-équation électronique pour ce couple.
- Exprimer le potentiel de cette électrode noté E_{Li} en présence d'ions Li^+ et faire l'application numérique avec une concentration $[\text{Li}^+] = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Afin de justifier le choix du lithium, on envisage une autre électrode, au zinc.
Sachant que $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, calculer le potentiel rédox de cette électrode en présence d'ions Zn^{2+} avec une concentration $[\text{Zn}^{2+}] = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Comparer les deux valeurs précédentes. Que dire du caractère réducteur du lithium ?
- L'électrode de lithium joue-t-elle alors le rôle de cathode ou d'anode ?

I.B.2) Électrode liquide au chlorure de thionyle (SOCl_2)

Elle est constituée d'une électrode de carbone poreux remplie de chlorure de thionyle. Ce dernier est à la fois le solvant et l'électrolyte. La demi-équation est :



- Déterminer les nombres d'oxydation des différents éléments dans les 4 composés de la demi-équation précédente.
- Le chlorure de thionyle subit-il une oxydation ou une réduction ?
- L'électrode liquide joue-t-elle alors le rôle de cathode ou d'anode ?
Une mesure du potentiel d'oxydoréduction donne $E = 0,65 \text{ V}$ par rapport l'électrode standard à hydrogène.

I.B.3) Bilan de la pile

- Faire une représentation schématique de la pile en précisant bien la nature de chaque électrode et la polarité de la pile.

- b) Écrire l'équation bilan qui traduit le fonctionnement de cette pile.
- c) Exprimer la f.é.m de cette pile en fonction de E et E_{Li} . La calculer numériquement.
- d) Que pensez-vous de la valeur trouvée par rapport aux valeurs connues pour une pile alcaline classique ?
- e) Le lithium réagissant vivement avec l'eau et le chlorure de thionyle présentant également des risques, quel conseil peut-on donner à un utilisateur ayant une pile usagée ?

I.C – Quelques propriétés du chlorure de thionyle

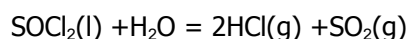
I.C.1) Structure

On donne les numéros atomiques suivants: $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{Cl}) = 17$; $Z(\text{S}) = 16$.

Proposer une formule de Lewis pour le chlorure de thionyle SOCl_2 l'atome de soufre étant central. En déduire la géométrie de la molécule.

I.C.2) Réaction sur l'eau

La réaction avec l'eau a pour équation bilan:



Les grandeurs thermodynamiques standard à 25°C sont rassemblées dans le tableau 1.

	$\text{SOCl}_2(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-245,6	-285,2	-92,3	-296,8
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	221,8	70,0	186,8	248,2

Tableau 1

On rappelle la valeur de la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

- a) Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K notée $\Delta_r H^\circ$ (298 K).
- b) Calculer l'entropie standard de réaction à 298 K notée $\Delta_r S^\circ$ (298 K).
- c) En déduire l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K notée $\Delta_r G^\circ$ (298 K).
- d) Calculer la constante de réaction K° (298 K).
- e) Conclure en qualifiant cette réaction sur le plan thermodynamique.

• •• FIN •••

