

4 heures

Calculatrices autorisées

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

I Piles au lithium

I.A – Le lithium et ses propriétés

I.A.1) Élément lithium

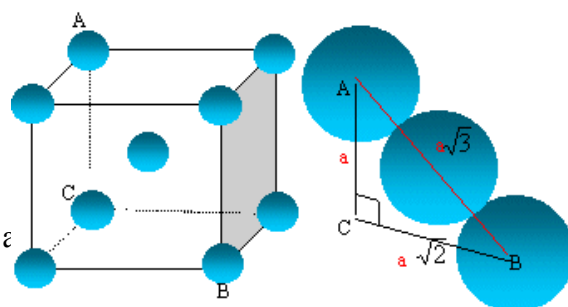
- a) $Z=3$, donc 3 protons dans le noyau et $3 e^-$ autour du noyau.
 $A=7$, donc $A-Z=7-3=4$ neutrons dans le noyau
- b) Chaque nucléon a une masse molaire de l'ordre de l'unité (1 g/mol), l'ordre de grandeur de la masse molaire atomique du lithium est donc de 7 g.mol⁻¹
- c) Sont isotopes deux noyaux du même élément (même Z) et de $A \neq$, donc ayant même nombre de protons et des nombres de neutrons différents.

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

- a) lithium $Z=3$, donc 1^{ère} colonne, deuxième période. Famille : alcalins .
 Autres éléments de la même famille : Na, K.
- b) configuration électronique : $(1s)^2 (2s)^1$
- c) $Li^+ (1s)^2 (2s)^0$ structure stable car identique à celle de He gaz noble qui le précède : couche pleine à 2 électrons.
- d) Dans la classification périodique le caractère réducteur d'un élément évolue de manière opposée à l'électronégativité, en augmentant de droite à gauche et de haut en bas.
- e) Li est donc comme tous les alcalins un très fort réducteur, mais le moins fort d'entre eux.

I.A.3) Structure cristalline

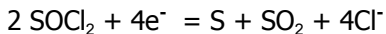
- a) une maille du système cubique centré :
- b) $(8 \times 1/8) + 1 = 2$ atomes par maille.
- c) les atomes sont en contact sur la diagonale du cube : $4r = \epsilon$
 $r = a \sqrt{3} / 4$ AN : $r = 0,35 \times \sqrt{3} / 4 = 0,15$ nm



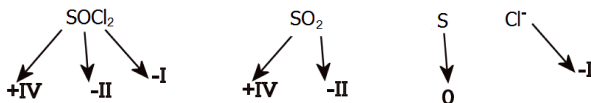
I.B – Le choix du lithium pour les piles

I.B.1) Électrode de lithium

- a) demi-équation électronique du couple : $Li^+ + e^- = Li$
- b) $E_{Li} = E^\circ(Li^+/Li) + 0,06 \log([Li^+]/C^\circ)$.
 AN : $E_{Li} = -3,03 + 0,06 \log 10^{-2} = -3,15V$
- c) $E_{Li} = E^\circ(Li^+/Li) + 0,06 \log([Li^+]/C^\circ)$.
 AN : $E_{Li} = -3,03 + 0,06 \log 10^{-2} = -3,15V$
- d) : $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$
 $E_{Zn} = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + 0,06/2 \log([Zn^{2+}]/C^\circ)$
 avec une concentration $[Zn^{2+}] = 0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$: $E_{Zn} = -0,76 + 0,03 \log 10^{-2} = -0,82V$
- e) $E_{Li} < E_{Zn} < 0$; le lithium est nettement plus réducteur que le zinc.
- f) Etant le siège de l'oxydation du lithium, l'électrode de lithium joue alors le rôle d'anode.

I.B.2) Électrode liquide au chlorure de thionyle (SOCl₂)

a) $\Sigma(\text{no}) = \text{charge de l'espèce}$, $\chi(\text{O}) > \chi(\text{Cl}) > \chi(\text{S})$ mais seul S est lié à O, et $\text{no}(\text{O}) = -\text{II}$



b) Bilan : seul un atome de soufre voit son nombre d'oxydation changer et passer de IV à 0, il y a donc réduction de SOCl₂.

c) Comme elle est le siège d'une réduction l'électrode liquide joue le rôle de cathode.

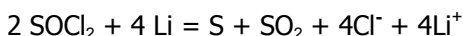
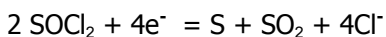
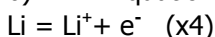
I.B.3) Bilan de la pile

a) représentation schématique de la pile :



NB: _(d) = en solution dans SOCl₂

b) Équation bilan du fonctionnement de cette pile :



c) f.é.m de cette pile : $e = E_{(+)} - E_{(-)} = E - E_{\text{Li}} = 0,65 - (-3,15) = 3,80 \text{ V}$

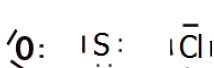
d) pour une pile alcaline classique $e = 1,5 \text{ V}$. La tension très supérieure tient au fort caractère réducteur du Li,

qui accroît l'énergie massique stockée dans ces piles.

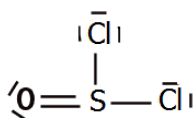
e) Recyclage spécialisé obligatoire et poubelle interdite !

I.C – Quelques propriétés du chlorure de thionyle**I.C.1) Structure**

On a :

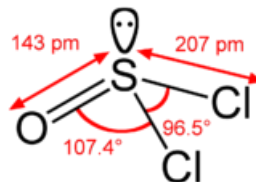


d'où :

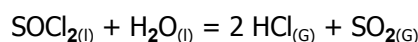


Le soufre élément de la 3^{ème} période peut ne pas suivre la règle de l'octet.

La théorie VSEPR donne la géométrie de la molécule. Le S est du type AX₃E₁, son arrangement est donc tétragonal, et la molécule est pyramidale.

**I.C.2) Réaction sur l'eau**

La réaction avec l'eau a pour équation bilan :



Grandeurs thermodynamiques standard à 25°C :

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

a) Enthalpie standard de réaction à 298 K :

$$\Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) = \sum_i \Delta_f H_i^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{HCl}_{(\text{g})}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_{2(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{SOCl}_{2(\text{l})}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})})$$

$$\text{AN : } \Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) = 2 \times (-92,3) + (-296,8) - (-245,6) - (-285,2) = +49,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) Entropie standard de réaction à 298 K :

$$\Delta_r S^\circ (298 \text{ K}) = \sum_i S_m^\circ(\text{HCl}_{(\text{g})}) + S_m^\circ(\text{SO}_{2(\text{g})}) - S_m^\circ(\text{SOCl}_{2(\text{l})}) - S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})})$$

$$\text{AN : } \Delta_r S^\circ (298 \text{ K}) = 2 \times (186,8) + (248,2) - (221,8) - (70) = +330 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

c) Enthalpie libre standard de réaction à 298 K :

$$\Delta_r G^\circ (298 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) - 298 \Delta_r S^\circ (298 \text{ K}) = 49,4 \cdot 10^3 - 298 \times 330 = -48,9 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -48,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d) Constante de réaction K° (298 K) :

$$K^\circ (298 \text{ K}) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ (298 \text{ K})}{298 R}\right) = \exp(48,9 \cdot 10^3 / 8,314 \cdot 298) = 3,8 \cdot 10^8 \gg 1$$

e) $\Delta_r G^\circ < 0$, $K^\circ \gg 1$: Réaction favorisée thermodynamiquement, quoiqu'endothermique.

... FIN ...

