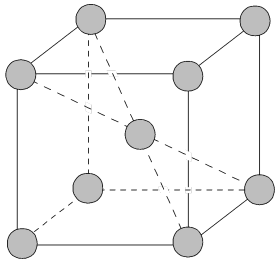
Correction de la partie chimie e3A MP 2013

(MP REY-NONY, lycée Lalande, Bourg en Bresse)

G.1) Le lithium Li appartient à la famille des alcalins, comme le sodium Na et le potassium K.
G.2) La famille des alcalins correspond à la première colonne du tableau périodique (sauf H) et les métaux alcalins ont donc pour configuration électronique fondamentale : [gaz rare] ns^1.
Un alcalin a tendance à perdre un électron pour avoir la configuration électronique du gaz rare le plus proche : $Li \rightarrow Li^+ + e^-$: le lithium a un fort caractère réducteur.

G.3) Le lithium n'existe pas à l'état naturel car il réagit violemment avec des oxydants comme O_2 ou H_2O . Pour ce dernier, la réaction d'oxydo réduction s'écrit : $2\,Li + 2\,H_2O = 2\,LiOH + H_2$ (couples H_2O/H_2) et LiOH/Li, l'équation était donnée question H1).

G.4)



Coordinence du lithium : 8 à d = $a_{Li}\sqrt{3}/2$

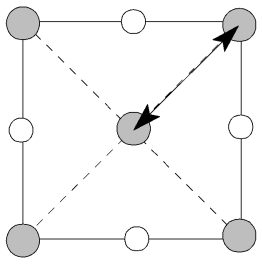
Tangence selon la demi diagonale du cube : $2R_{Li} = a_{Li}\frac{\sqrt{3}}{2}$
AN : $\mathbf{a_{Li} = 351\ pm}$.

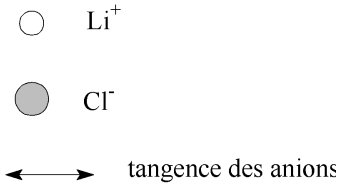
Compacité $C = \frac{\text{volume occupé par les atom}}{\text{volume de la maille}}$

Il y a 8.1/8 + 1.1 = 2 atomes en propre dans la maille soit $C = \frac{2.\frac{4}{3}\pi R_{Li}^3}{a_{Li}^3}$ AN : **C = 0,68**.

Masse volumique : $\rho_{Li} = \frac{2M_{Li}}{N a_{Li}^3}$ AN : $\boldsymbol{\rho_{Li} = 533\ kg.m^{-3}}$.
Commentaires : ce métal a une masse volumique particulièrement faible (environ la moitié de celle de l'eau) et une compacité élevée mais inférieure à la compacité maximale de 0,74 qui est celle des réseaux CFC et HC, les plus compacts.

G.5)





Les ions chlorures, décrivant un réseau CFC, sont tangents selon les diagonales des faces.

$2R_{Cl} = a_{LiCl}\frac{\sqrt{2}}{2}$ AN : $\mathbf{a_{LiCl} = 512\ pm}$

Si les ions chlorure et lithium étaient au contact selon une demi-arête du cube, on aurait :

$R_{Li} + R_{Cl} = \frac{a_{LiCl}}{2}$ AN : $R_{Li} + R_{Cl} = \mathbf{241\ pm} < \frac{512}{2} = 256$ pm. Les anions et les cations ne sont pas tangents.
Commentaire : si la liaison chimique dans LiCl était purement ionique, il y aurait contact anion-cation. La liaison Li-Cl n'est pas purement ionique, elle possède donc un certain caractère covalent.

H.1)

D'après la loi de Hess : $\Delta_r H° = \sum_i \nu_i \Delta_f H°_i$

soit ici : $\Delta_r H° = \Delta_f H°(Li^+,OH^-)_{aq} + \frac{1}{2}\Delta_f H°(H_2)_g - \Delta_f H°(H_2O)_{liq} - \Delta_f H°(Li)_s$
AN : $\mathbf{\Delta_r H° = -223\ kJ.mol^{-1}}$

De même on a : $\Delta_r S° = \sum_i \nu_i S°_{im}$

soit ici $\Delta_r S° = S°(Li^+,OH^-)_{aq} + \frac{1}{2} S°(H_2)_g - S°(H_2O)_{liq} - S°(Li)_s$
AN : $\mathbf{\Delta_r S° = -30,8\ J.mol^{-1}.K^{-1}}$

Dans l'approximation d'Ellingham ($\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$ sont indépendantes de la température dans tout domaine sans changement d'état), on a l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de T : $\Delta_r G° = \Delta_r H° - T.\Delta_r S°$ soit $\mathbf{\Delta_r G° = -223.10^3 + 30,8.T}$ en J.mol^{-1} (T en Kelvin).

H.2) A T = 298K, on obtient : $\mathbf{\Delta_r G° = -21,4.10^3\ J.mol^{-1}}$

Comme $K° = e^{\frac{-\Delta_r G°}{RT}}$ on trouve la valeur de K° : $\mathbf{K° = 5,66.10^3}$
<u>Conclusion</u> : la réaction de décomposition de l'eau par le lithium est quantitative.

H.3)

Premier couple : $Li(s) = Li^+ + e^-$ loi de Nernst : $E_a = E°(Li^+/Li) + 0,059 \log \frac{a(Li^+)}{a(Li)}$

deuxième couple : $H_2O + e^- = \frac{1}{2} H_2(g) + OH^-$ le E° ($H_2O/H_2(g)$) donné correspond à la demi équation équilibrée avec OH^-, $E°(H_2O/H_2(g)) = E°(H^+/H_2(g)) - 0,059.pKe$.
D'où l'expression du potentiel pour ce couple :

$E_b = E°(H_2O/H_2) + 0,059 \log \frac{a(H_2O)}{a(H_2)^{1/2} a(OH^-)}$

H.4) A l'équilibre, il y a unicité du potentiel, soit $E_a = E_b$

$\Leftrightarrow E°(Li^+/Li) + 0,059 \log \frac{a(Li^+)}{a(Li)} = E°(H_2O/H_2) + 0,059 \log \frac{a(H_2O)}{a(H_2)^{1/2} a(OH^-)}$

$\Leftrightarrow 0,059 \log \frac{a(Li^+)\, a(OH^-)\, a(H_2)^{1/2}}{a(Li)\, a(H_2O)} = E°(H_2O/H_2) - E°(Li^+/Li)$

$\mathbf{\Leftrightarrow 0,059.\log K° = E°(H_2O/H_2) - E°(Li^+/Li)}$

Connaissant K° et $E°(H_2O/H_2)$, on en déduit : $E°(Li^+/Li) = E°(H_2O/H_2) - 0,059.\log K°$
AN : $\mathbf{E°(Li^+/Li) = -1,05\ V.}$
Remarque : on est loin de la valeur donnée par la littérature, autour de – 3V...
On trouve ici que $E°(Li^+/Li) > E°(Na^+/Na)$, ce qui signifie que le lithium est moins réducteur que le sodium. Ce résultat correspondrait probablement à l'évolution attendue : on sait que le Na est moins réducteur que le potassium, et le lithium est au dessus du sodium dans le tableau périodique.

H.5) On peut placer un très petit morceau de sodium dans un cristallisoir rempli d'eau additionnée de quelques gouttes de phénolphtaléine. On observe une réaction violente et le sodium est consommé. La petite bille de sodium liquide restant se déplace à la surface de l'eau qui devient rose, mettant en évidence la présence de OH^-. On observerait la même réaction, mais encore plus violente, en plaçant du potassium au lieu du sodium.

I.1) A l'anode : oxydation $Li = Li^+ + e^-$
A la cathode : réduction $MnO_2 + H^+ + e^- = MnO(OH)$
Réaction globale de fonctionnement de la pile : $Li + MnO_2 + H^+ = MnO(OH) + Li^+$
fem = $E_+ - E-$

$$= E°(MnO_2/MnO(OH)) + 0{,}059 \log \frac{a(MnO_2)\,a(H^+)}{a(MnO(OH))} - E°(Li^+/Li) - 0{,}059 \log \frac{a(Li^+)}{a(Li)}$$

L'activité des espèces solides étant égale à 1, on a finalement comme expression de la fem :
fem = $E°(MnO_2/MnO(OH)) - E°(Li^+/Li) + 0{,}059 \log a(Li^+).a(H^+)$
L'électrolyte ne peut pas être aqueux puisque l'eau est réduite par le lithium. Le solvant organique permet de solubiliser $LiPF_6$.

I.2) Quantité de matière de Li : $n_{Li} = \frac{m_{Li}}{M_{Li}}$ soit $n_{Li} = 2/6{,}94 = 0{,}29$ mole.
Une mole de Ni permet la circulation d'une mole d'électron, la pile peut donc transférer $n_{e^-} = 0{,}29$ mole d'électrons.
Cela correspond à une charge $Q = n_{e^-}.F$ où F est le Faraday, c'est à dire la charge d'une mole d'électrons.
AN : **$Q = 28.10^3$ C**, soit **$28.10^3 / 3600 = 7{,}78$ A.h.**

I.3) Pour 2 g de lithium, $Q = 28.10^3$ C donc $C_m = (Q/2).10^3$: **$C_m = 3890$ A.h.kg^{-1}**
La capacité massique d'une pile au lithium est très supérieure, d'un facteur 5 voire 10, à celle des piles citées.

I.4) La pile débite I = 0,1 mA. Elle est usée quand le réactif limitant, ici le lithium, a été entièrement consommé.
Autonomie : $\Delta t = Q/I = 28.10^7$ s soit **$\Delta t \approx 9$ années**.