

Mines-Ponts PSI 2015
Épreuve de chimie – Corrigé

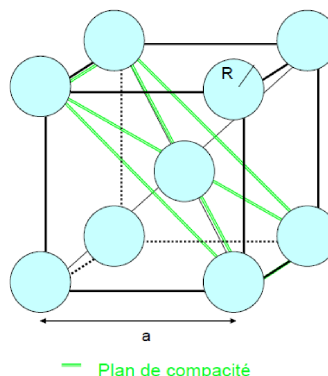
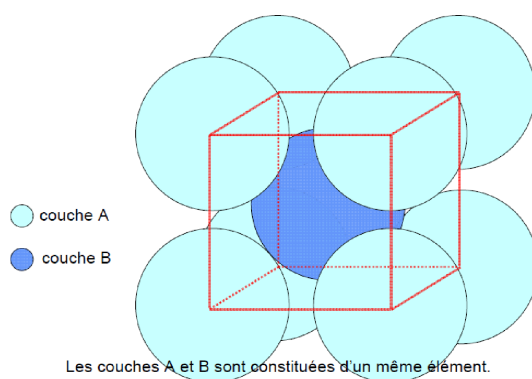
Corrigé rédigé par Alain FAVIER, relu et annoté par Régine NOEL (PSI/PSI* Grenoble)

Pour des remarques et critiques éventuelles : alain.favier@ac-grenoble.fr

R : AN réalisées à la machine...

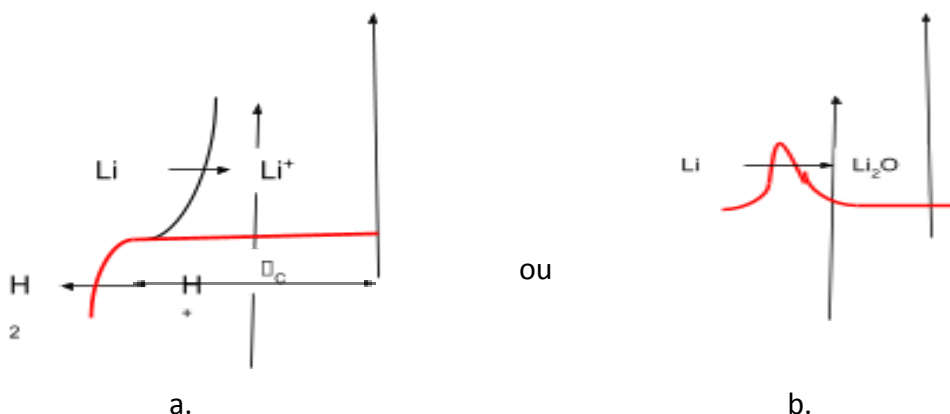
Partie A

1. La configuration électronique s'établit à partir des règles de Klechkowski et Pauli ; pour le Lithium ($Z = 3$: ${}^3\text{Li}$) : $1s^2 2s^1$; il appartient à la famille des alcalins.
2. Rappelons que l'énergie de première ionisation correspond à : $\text{Li}_{(g)} \rightarrow \text{Li}^+_{(g)} + e^-$.
Tous ces métaux ont la même configuration électronique, mais plus on descend dans la colonne, plus l' e^- externe ns^1 est éloigné du noyau, moins il est lié à celui-ci et donc plus l'atome est facile à ioniser (justification sommaire, mais je ne vois pas les étudiants parler d'écran...).
3. Le potentiel d'électrode est relativement bas : il est même très bas ! Les accumulateurs au lithium tirent profit de cette propriété : les fem des cellules Li-ion ou Li-Po sont de l'ordre de 3 V.
4. On écrit $6 \cdot x_6 + 7 \cdot (1 - x_6) = 6,951$ d'où $x_6 = 0.049$, il y a 4.9 % de ${}^6\text{Li}$.
R : les tables donnent $6.941 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le lithium (et non 6.951 ; sans importance pour les étudiants) soit 6 % de ${}^6\text{Li}$ environ).
5.
 - Un atome à chaque sommet et un atome au centre de chaque maille soit $8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes par maille.
 - La coordinence est le nombre de plus proche voisins soit 8 ici.



6. La tangence se fait sur la grande diagonale du cube soit $4r_{\text{atomique}} = a \sqrt{3} \sqrt{3}$.
D'où $a = 358 \text{ pm}$.
7. $\text{Li} + \text{H}^+ = \text{Li}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)}$

8. En écrivant l'égalité des potentiels à l'équilibre, on obtient :
 $-3.0 + 0.06 \log([\text{Li}^+]) = 0.06 \log(h/P_{\text{H}_2}^{1/2})$, soit $\log(K^\circ) = 3.0/0.06 = 50$; oui on s'attend à ce que la réaction soit totale.
9. Le problème est cinétique ; je vois deux explications possibles suivant les conditions expérimentales non précisées ici :
- La réaction est bloquée ou ralentie cinétiquement à cause d'une surtension cathodique très importante de H^+/H_2 sur Li.
 - La réaction permet la formation d'une couche d'oxyde $\text{Li}_2\text{O}_{(s)}$ qui passive le métal (ou le métal est déjà passivé s'il était en contact prolongé avec l'air)
10. Ci-dessous les courbes correspondant aux deux hypothèses :



R : Bien que moins que les autres alcalins (Na par exemple), le lithium réagit assez bien avec l'eau : http://www.dailymotion.com/video/x94snm_lithium-dans-l-eau_tech

Partie B

11. 1 mole de spodumène correspond à 8 moles de H^+ donc 4 moles d'acide sulfurique (diacide fort).
 La densité de l'acide sulfurique vaut 2 donc 1 cm^3 contient 2 g ; dans ce cm^3 , il y a $(0.93 \times 2)/98$ mol d'acide sulfurique, donc le volume correspondant à 4 moles est $V = (4 \times 98)/(0.93 \times 2) = 0.2$ L environ.

12. $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$
- 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 K_s est vérifié pour cette concentration, $[\text{OH}^-]^3 = K_s/10^{-3}$, soit pH = 4.
 - Pour 99.9 % de précipitation, il reste 0.1 % des ions Al^{3+} présents initialement donc $[\text{Al}^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$; avec le même raisonnement, pH = 5.
13. Le document de la page 3. indique que le lithium (sous-entendu Li^+) est précipité par le carbonate de sodium : ce dernier est donc nécessairement plus soluble que le carbonate de lithium.

R : Les tables donnent : $K_s(\text{Li}_2(\text{CO}_3)_{(s)}) \sim 8 \times 10^{-4}$ et $K_s(\text{Na}_2(\text{CO}_3)_{(s)}) \sim 6 \times 10^{-9}$.



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

15. A $\theta = 20^\circ\text{C}$, la solubilité vaut 0.2 mol.L^{-1} et à $\theta = 100^\circ\text{C}$ elle vaut 0.1 mol.L^{-1} ; donc elle diminue quand la température augmente ; or une augmentation de température favorise une réaction dans son sens endothermique : la réaction étudiée est exothermique.

16. La grandeur caractéristique est l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$; elle est donc négative : on peut le justifier par la loi de Vant'Hoff...

17. ...que l'on utilise ici : après intégration : $\ln\left(\frac{K^\circ(20)}{K^\circ(100)}\right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{273+100} - \frac{1}{273+20}\right)$; or,

$$K^\circ = \frac{[\text{CO}_2][\text{Li}^+]^2}{[\text{H}^+]^2} \quad \text{d'après 14. Lors de la dissolution, } 2[\text{CO}_2] = [\text{Li}^+]$$

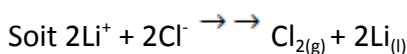
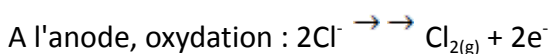
$2[\text{CO}_2] = [\text{Li}^+] = s$ et on suppose le pH identique quelle que soit la température,

donc $\frac{K^\circ(20)}{K^\circ(100)} = \frac{s^3(20)}{s^3(100)}$ ce qui permet de déterminer $\Delta_r H^\circ =$

$$\frac{3 \times 8.3}{\left(\frac{1}{273+100} - \frac{1}{273+20}\right)} \ln\left(\frac{0.2}{0.1}\right) = -23.6 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

PARTIE C

18. Compte-tenu des données du document 3, il ne peut se produire que (tout est fait expérimentalement pour !) :



19. Les électrons provenant du générateur arrivent à l'électrode - : 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 = $\text{Li}_{(l)}$; 3 = Cl^- et 4 = $\text{Cl}_{2(g)}$

20. Avec les données, on peut seulement calculer $\Delta E^\circ = 4.4 \text{ V}$ à courant nul (on ne dispose pas des activités, ni de la résistance de la cellule).
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.

21. 275 kg de Li de masse molaire 6.9 g.mol^{-1} correspondent à 39855 moles et 1400 kg de Cl_2 de masse molaire 71 g.mol^{-1} correspondent à 19718 moles ; comme $39855/19718 \approx 2$, le résultat est bien cohérent.
22. j vaut entre 6 et 7 kA.m^{-2} ; pour un Li produit, 1 e^- est échangé.
Les 39855 moles/jour correspondent à 0.46 mol/s , donc $i = 96500 * 0.46 = 44.4 \text{ kA}$.
Or $i = j * S$, d'où $S = 44.4/6$ ou 7 soit environ 7 m^2 .
23. Si on prend 7 V on a $44.4 * 7 = 310 \text{ kW}$ environ ; en 24 h , $E = 24 * 3600 * 310 = 26.8 \text{ MJ}$, soit $26.8 * 10^6 / 3600 = 7440 \text{ kWh}$ soit 27 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.