

# PCSI option PSI 2022/2023

## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°5

Ce corrigé est un corrigé provisoire. Il contient les réponses et les principaux éléments de justification.

### I) Les batteries lithium-ion

#### A : L'élément lithium

1) Le noyau contient  $Z = 3$  protons et  $N = A - Z = 4$  neutrons.

Si cet isotope est le seul du lithium, alors  $M(\text{Li}) = (7,0 \pm 0,1) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  car le noyau a un nombre de masse  $A = 7$ .

2) Le lithium est un métal alcalin.

3) Population dans la maille CC :  $p = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$  atomes par maille.

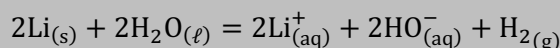
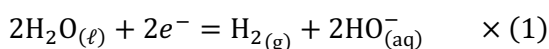
Tangence entre atomes le long de la grande diagonale du cube donc :  $2R = \frac{a\sqrt{3}}{2}$

D'où :

$$\rho = \frac{2M}{N_a a^3} = \frac{3\sqrt{3}M}{32N_a R^3} = 0,54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

4) Le lithium étant tout à gauche dans la classification, il est très peu électronégatif, ce qu'on peut lier au fait qu'il soit un bon réducteur : il cède facilement son **unique électron de valence** (Li :  $1s^2 2s^1$ ) pour devenir l'ion  $\text{Li}^+$ .

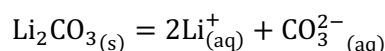
5) Le lithium étant bien moins dense que l'eau, un morceau de lithium flotterait sur l'eau. Comme c'est un réducteur fort, il réduirait l'eau en dihydrogène qui est un gaz inflammable.



Rappel : il ne faut pas équilibrer avec  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$  car il se retrouverait en tant que réactif. Or le lithium est introduit dans l'eau pure et non pas acide.

#### B : Obtention du lithium

6) Équation de dissolution, de constante d'équilibre  $K_s$  :



On sait que la solubilité est :

$$s = \frac{s_m}{M_{\text{Li}_2\text{CO}_3}} = 0,177 \text{ mol/L}$$

Pour déterminer la valeur de  $K_s$ , on applique la loi de Guldberg et Waage à une situation d'équilibre,

c'est-à-dire dans une solution **saturée** de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dans l'eau pure puisqu'on connaît la solubilité.

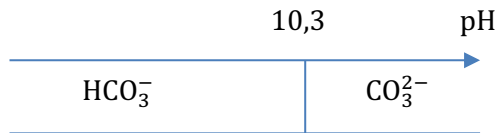
Pour connaître la concentration des ions à l'équilibre, on fait un bilan de matière de la réaction de dissolution et on trouve :  $[\text{Li}^+] = 2s$  et  $[\text{CO}_3^{2-}] = s$ .

Donc :

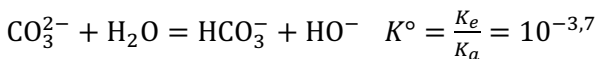
$$K_s = \frac{s(2s)^2}{(c^\circ)^3} = 4 \left(\frac{s}{c^\circ}\right)^3 = 0,022$$

N.B. Attention à convertir dès le départ la solubilité en **solubilité en quantité de matière** et non pas en masse ! D'une part car un bilan de matière n'a aucun sens en masse (!) d'autre part car l'activité d'un soluté est la concentration en quantité de matière et pas en masse...

7) Diagramme de prédominance :



Après la dissolution, l'ion carbonate peut réagir avec l'eau selon :



Cette réaction a un avancement  $x$  a priori très faible car  $K^\circ \ll 1$ . Si on la néglige, c'est qu'on considère que la concentration des ions carbonate issus de l'équilibre de dissolution reste quasiment égale à  $[\text{CO}_3^{2-}] = s = 0,177 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Pour vérifier l'hypothèse, on calcule  $x$  par la loi de Guldberg et Waage. Le bilan de matière donne  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{HO}^-] = x$ , donc :

$$K^\circ = \frac{x^2}{s c^\circ}$$

... et on trouve :  $x = \sqrt{s K^\circ c^\circ} = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On a bien :  $x \ll s$ . **L'hypothèse est validée.**

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{K_e}{[\text{HO}^-]}\right) = -\log\left(\frac{K_e}{x}\right) = 11,8$$

Cette valeur est bien cohérente avec le diagramme de prédominance :  $[\text{HCO}_3^-] \ll [\text{CO}_3^{2-}]$ .

8) On constate que la solubilité  $s$  baisse quand la température augmente. C'est donc aussi le cas pour la constante d'équilibre  $K_s = 4 \left(\frac{s}{c^\circ}\right)^3$ . Une réaction dont la constante d'équilibre diminue quand la température augmente est **exothermique**.

9) On calcule le quotient réactionnel de la réaction de dissolution dans la situation initiale et on le compare à  $K_s = 0,022$  :

$$Q_0 = \frac{C_0(C_0)^2}{(c^\circ)^3} = 1$$

Donc  $Q_0 > K_s$  : la réaction de dissolution doit donc se produire dans le sens indirect, c'est-à-dire qu'**un précipité va se former**.

L'énoncé demande si la réaction sera quantitative... On va donc faire l'hypothèse qu'elle l'est, puis valider ou infirmer l'hypothèse.

Pour cela, on fait le bilan de matière de la réaction de précipitation :

	$\text{Li}^+$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$
apporté	$C_0$	$C_0$	absent
<b>bilan SI QUANTITATIVE</b>	$\epsilon$ (traces) (réactif limitant)	$\frac{C_0}{2}$	présent

(bilan en concentration, le volume  $V$  étant constant)

On trouve alors :

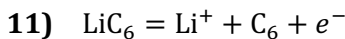
$$K_s = \frac{\left(\frac{c_0}{2}\right)\epsilon^2}{(c^0)^3} \text{ d'où : } \epsilon = \sqrt{\frac{K_s}{\frac{c_0}{2}} (c^0)^3} = 0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Conclusion : on n'a pas  $\epsilon \ll C_0$ . On ne peut donc pas considérer la réaction quantitative. La détermination de l'état final nécessiterait de résoudre une équation plus complexe (du troisième degré...).

### C : Accumulateur lithium-ion

**10)** Le graphite est un cristal **macrocovalent**. Il est constitué de feuillets plans séparés par des **liaisons de Van der Waals**. Ainsi, ces feuillets sont assez éloignés les uns des autres pour permettre à des ions de petite taille comme les ions  $\text{Li}^+$  de circuler entre eux.

La conductivité électronique du graphite est dû à la nature de la liaison covalente dans les feuillets hexagonaux, qui conduit à la présence d'un nuage d'électrons pi délocalisés sur tout le feuillet.



**12)** D'après la formule brute  $\text{LiC}_6$ , il y a un atome Li pour 6 atomes C.

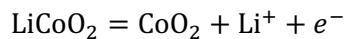
Or dans  $m = 1$  g de carbone, il y a  $N_C = \frac{m}{M_C} \times N_a$  atomes de carbone. D'où le nombre d'atomes de lithium :

$$N_{\text{Li}} = \frac{m N_a}{6 M_C} = 8,4 \cdot 10^{21} \text{ atomes Li par gramme de carbone.}$$

... on peut donc insérer  $8,4 \cdot 10^{24}$  atomes Li dans 1 kg de graphite. Lorsque l'électrode se déchargera, chaque atome Li libérera un électron. On multiplie donc ce nombre d'atomes par la charge d'un électron : la pile peut délivrer une charge de  $Q = 1,34 \cdot 10^6 \text{ C}$ .

$1 \text{ A} = 1 \text{ C}\cdot\text{s}^{-1}$  donc  $1 \text{ A}\cdot\text{h} = 3600 \text{ C}$ , donc  $Q = 373 \text{ A}\cdot\text{h}$ .

**13)** Nombre d'oxydation du cobalt : +IV dans  $\text{CoO}_2$  et +III dans  $\text{LiCoO}_2$ , c'est donc un couple du cobalt :



**14)**  $\text{CoO}_2 + \text{LiC}_6 = \text{LiCoO}_2 + \text{C}_6$  (dans le sens direct lorsque la pile se décharge).

**15)** La pile doit délivrer  $q = It = 21 \cdot 10^3 \text{ C}$

On a vu à la question 13 qu'1 kg de graphite chargé de lithium pouvait débiter  $1,34 \cdot 10^6 \text{ C}$ . Pour délivrer  $q = 21 \cdot 10^3 \text{ C}$ , il faut donc une masse  $m_0 = \frac{21 \cdot 10^3}{1,34 \cdot 10^6} = 15,7 \text{ g}$  de graphite.

## II) Traitement d'effluents

### A : Déchromatation

**1)** Dans toutes les espèces mentionnées, *n. o.* (O) = -II et *n. o.* (H) = +I. On en déduit :

<i>n. o.</i> (Cr)	espèces
+VI	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; $\text{CrO}_4^{2-}$
+III	$\text{Cr}^{3+}$ ; $\text{Cr}(\text{OH})_3$
+II	$\text{Cr}^{2+}$
0	Cr

**2)**  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ , ce qui montre que  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$  est un couple acido-basique dont  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est l'acide (donneur de protons) et  $\text{CrO}_4^{2-}$  est la base (accepteur de protons).

**3)** On place les espèces par *n.o.* croissant des potentiels les plus bas aux plus élevés. Pour les *n.o.*

identiques, les espèces sont séparées d'une frontière verticale :

Pour le n.o. +VI, l'acide  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  prédomine aux bas pH et la base  $\text{CrO}_4^{2-}$  aux pH élevés.

Pour le n.o. +III, on écrit  $\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$  pour montrer que  $\text{Cr}^{3+}$  est l'acide et  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  la base dans le couple  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}(\text{OH})_3$  et on raisonne de même.

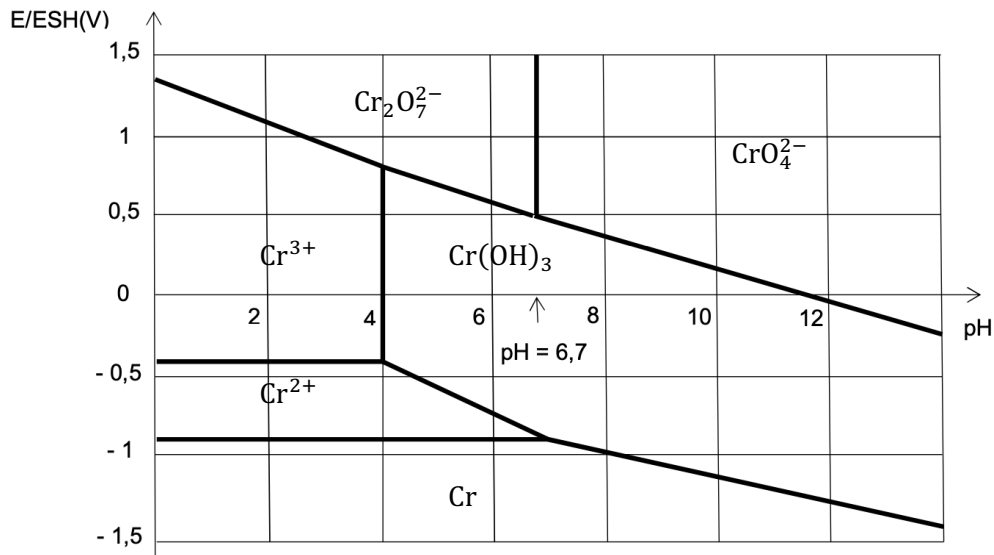


Figure 1 - Diagramme E-pH du chrome

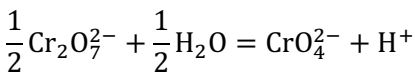
4) À partir d'une solution limpide d'ions  $\text{Cr}^{3+}$ , en augmentant progressivement le pH par ajout d'une base, on rencontre la frontière d'existence du précipité  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  à  $\text{pH} = 4,0$ .

Le pH de début de précipitation de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  est :  $\text{pH} = 4,0$ .

Lorsque ce précipité apparaît,  $[\text{Cr}^{3+}] = C_{tra} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , puisqu'on est à la frontière d'existence, avec  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , et la relation de Guldberg et Waage devient applicable, donc :

$$K_s = \frac{[\text{Cr}^{3+}]_{fr} [\text{HO}^-]_{fr}^3}{(c^\circ)^3} = \frac{C_{tra} K_e^3 (c^\circ)^2}{[\text{H}^+]_{fr}^3} = 10^{-31}$$

5) On écrit la réaction ayant pour constante  $K_a$ . C'est la réaction écrite à la question 2, mais en divisant les nombres stœchiométriques par 2 afin d'avoir  $\nu_{\text{H}^+} = +1$  comme la définition de  $K_a$  l'exige :



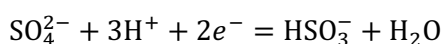
$$\text{Donc : } K_a = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}] [\text{H}^+]}{\sqrt{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] (c^\circ)^2}}$$

Or  $C_{tra} = [\text{CrO}_4^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$  en tout point où la solution est limpide.

En particulier, à la **frontière de prédominance** entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ , il y a égalité de la concentration en atomes, ce qui implique  $[\text{CrO}_4^{2-}]_{fr} = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{fr}$ , donc  $C_{tra} = 2[\text{CrO}_4^{2-}]_{fr}$ , donc  $[\text{CrO}_4^{2-}]_{fr} = \frac{C_{tra}}{2}$ ,  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{fr} = \frac{C_{tra}}{4}$  et  $\text{pH}_{fr} = 6,7$  (lecture graphique). On en tire :

$$K_a = \frac{0,1}{2} \times 10^{-6,7} \frac{1}{\sqrt{\frac{0,1}{4}}} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

6) On écrit la demi-équation électronique du couple :



On en déduit le potentiel d'équilibre par la formule de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{e^\circ}{2} \log \left( \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^3}{[\text{HSO}_3^-](c^\circ)^3} \right)$$

À la frontière de prédominance,  $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HSO}_3^-]$  donc :

$$E_{fr} = E^\circ - \frac{3}{2} e^\circ \cdot \text{pH}$$

On trace le segment correspondant sur le diagramme potentiel pH :

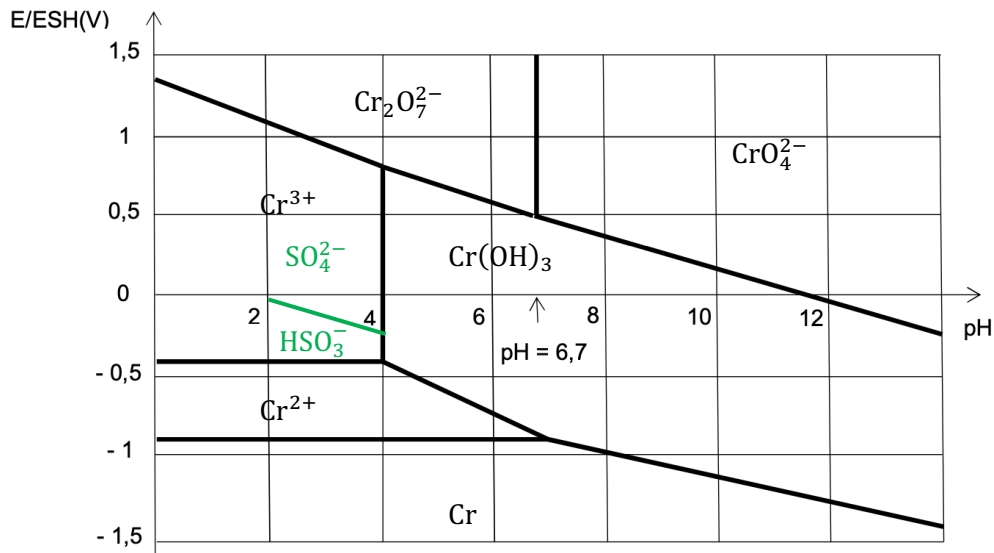
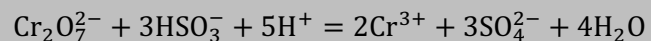
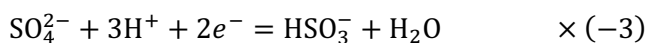
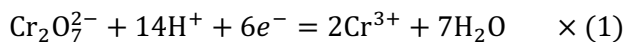


Figure 1 - Diagramme E-pH du chrome

7) On constate que **les domaines de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{HSO}_3^-$  sont disjoints** à  $\text{pH} = 3,0$ . Les deux espèces réagissent donc ensemble :  $\text{HSO}_3^-$  est oxydé en  $\text{SO}_4^{2-}$  ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est réduit en  $\text{Cr}^{3+}$  (car  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{Cr}$  ne sont pas compatibles avec  $\text{SO}_4^{2-}$ ).



8) En faisant l'hypothèse que la réaction précédente est quantitative, un bilan de matière de la réaction précédente donne :

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{HSO}_3^-] = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Il faut calculer la concentration résiduelle  $\epsilon$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et vérifier qu'elle est négligeable pour valider l'hypothèse.

Pour cela, on utilise l'unicité du potentiel à l'équilibre.

Avec  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-$ , on calcule :

$$E = E^\circ + \frac{e^\circ}{2} \log \left( \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^3}{[\text{HSO}_3^-](c^\circ)^3} \right) = -0,09 \text{ V}$$

Avec  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  on exprime :

$$E = E^{\circ'} + \frac{e^{\circ}}{6} \log \left( \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2(c^{\circ})^{13}} \right) = -0,09 \text{ V}$$

Le potentiel standard  $E^{\circ'}$  de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  n'est pas fourni, mais on sait qu'on peut en lire une valeur approchée (ce qui est suffisant pour cette question), à l'ordonnée à l'origine de la frontière de prédominance de ce couple, soit  $E^{\circ'} \approx 1,3\text{V}$

On peut donc maintenant calculer :

$$\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2(c^{\circ})^{13}} = 10^{(-0,09-1,3) \times \frac{6}{0,06}} = 10^{-139}$$

Finalement :

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,04 \times \frac{10^{-139}}{10^{-3 \times 14}} = 4 \cdot 10^{-99} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette valeur est bien absolument infime devant toutes les autres concentrations ! L'hypothèse est validée ! Cette méthode de destruction de chrome VI est extrêmement efficace, à supposer qu'elle soit suffisamment rapide.

## B : Décyanuration

9) D'après la loi de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{e^{\circ}}{2} \log \left( \frac{[\text{ClO}^-](c^{\circ})^2}{[\text{Cl}^-][\text{HO}^-]^2} \right)$$

À la frontière,  $[\text{ClO}^-] = [\text{Cl}^-]$  d'où l'équation de la frontière  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$  :

$$E_{fr} = E^{\circ} + \frac{e^{\circ}}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{K_e^2(c^{\circ})^2} \right) = (E^{\circ} + e^{\circ} \cdot \text{p}K_e) - 0,06 \text{ pH}$$

Ainsi, en prolongeant cette frontière jusqu'à  $\text{pH} = 0$  pour avoir son ordonnée à l'origine, on trouve :

$$1,64 \text{ V} = E^{\circ} + e^{\circ} \cdot \text{p}K_e$$

Donc :  $E^{\circ} = 1,64 - 14e^{\circ} = 0,80 \text{ V}$

10) D'après la loi de Nernst :

$$E = E^{\circ'} + \frac{e^{\circ}}{2} \log \left( \frac{[\text{CNO}^-](c^{\circ})^2}{[\text{CN}^-][\text{HO}^-]^2} \right)$$

Or à l'équilibre de (R) :

$$K^{\circ} = \frac{[\text{CNO}^-][\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-][\text{ClO}^-]}$$

Donc :

$$E = E^{\circ'} + \frac{e^{\circ}}{2} \log \left( K^{\circ} \frac{[\text{ClO}^-](c^{\circ})^2}{[\text{Cl}^-][\text{HO}^-]^2} \right)$$

Comme il y a unicité du potentiel à l'équilibre, on peut identifier cette relation à celle de la question précédente :

$$E = E^{\circ} + \frac{e^{\circ}}{2} \log \left( \frac{[\text{ClO}^-](c^{\circ})^2}{[\text{Cl}^-][\text{HO}^-]^2} \right)$$

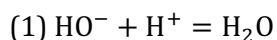
Donc :

$$E^{\circ} = E^{\circ'} + \frac{e^{\circ}}{2} \log K^{\circ}$$

$$E^{\circ'} = E^{\circ} - \frac{e^{\circ}}{2} \log K^{\circ} = -0,68 \text{ V}$$

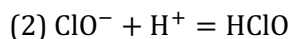
**11)** L'eau de Javel est un mélange basique équimolaire de  $\text{ClO}^-$  et  $\text{Cl}^-$ .

En ajoutant de l'acide, on consomme tout d'abord les ions  $\text{HO}^-$  selon :



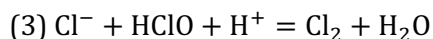
Cela a pour effet de faire baisser le pH. On se déplace donc sur la gauche sur la frontière  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$ .

Lorsqu'on s'approche de  $\text{pH} = 7,5$ , on voit que  $\text{ClO}^-$  va cesser de prédominer au profit de  $\text{HClO}$ , ce qui signifie que l'acide qu'on apporte réalise la réaction :



Quand quasiment tout  $\text{ClO}^-$  est transformé en  $\text{HClO}$ , on se déplace maintenant sur la frontière  $\text{HClO}/\text{Cl}^-$  et le pH continue à diminuer.

Lorsque le pH est suffisamment faible, on voit que les domaines de prédominance de  $\text{HClO}$  et  $\text{Cl}^-$  deviennent disjoints, puisqu'apparaît entre eux le domaine de stabilité de  $\text{Cl}_2$ . Il va donc se produire une réaction de **médiamutation** quantitative :



Cette réaction produit du dichlore, qui est un gaz très peu soluble dans l'eau et **hautement toxique** !