

**Année scolaire
2022/2023**

Classes de PCSI 1,2,3
option PSI

Devoir surveillé de chimie n°5

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Ce devoir est constitué de deux parties indépendantes.

Données :

Charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Constante d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Nernst : $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

Masses molaires : $M_C = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_O = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

I) Les batteries lithium-ion

Les batteries lithium-ion sont actuellement les plus utilisées pour alimenter en électricité les appareils nomades, notamment grâce à leur importante énergie massique.

A : L'élément lithium

L'isotope du lithium trouvé presque exclusivement dans la nature est le ${}^7_3\text{Li}$.

- 1) Donner la composition du noyau de l'atome de lithium et en déduire une valeur approchée de la masse molaire de cet élément en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 2) À quelle famille d'éléments appartient le lithium ? Le corps simple lithium est-il un métal ou un non-métal ?

Le corps simple lithium est très intéressant dans la conception de batteries, en raison de son caractère fortement réducteur, d'une part, et de sa masse volumique particulièrement basse, d'autre part.

- 3) Sachant que le lithium cristallise dans le système cubique centré et que le rayon du lithium trouvé dans les tables est de $R = 152 \text{ pm}$, estimer la valeur de la masse volumique du lithium.
- 4) Relier le caractère réducteur du lithium à sa position dans la classification périodique. Quel ion du lithium s'attend-on à trouver couramment ?
- 5) Le lithium n'est pas utilisé en tant que corps simple pur dans les batteries en raison de sa dangerosité. En effet, de telles batteries seraient extrêmement inflammables au contact de l'eau. En utilisant les réponses aux deux questions précédentes, décrire ce qui se passerait si on plaçait un morceau de lithium dans un cristalliseur rempli d'eau. Écrire l'équation de la réaction chimique qui se produirait, après avoir écrit les deux demi-équations électroniques appropriées.

B : Obtention du lithium

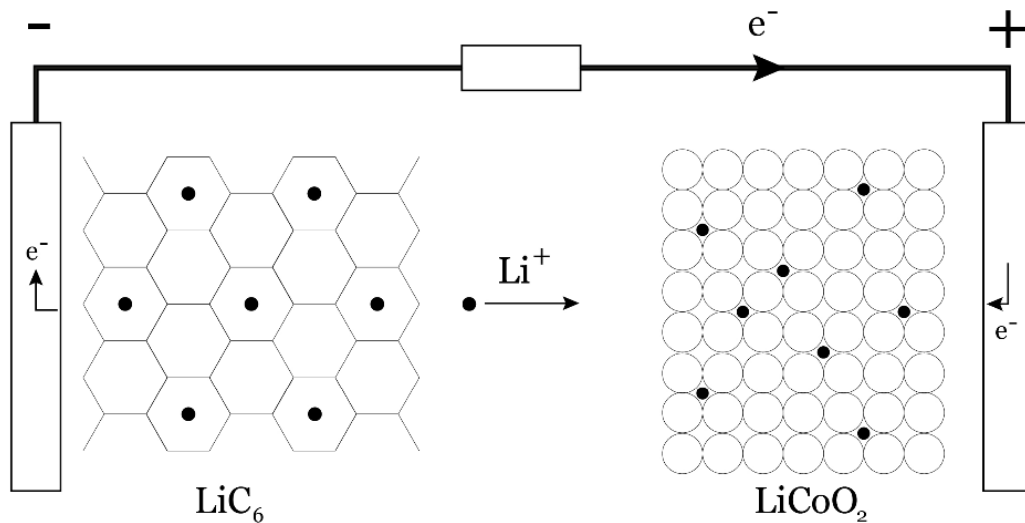
Le lithium peut être extrait à partir de différentes espèces minérales. L'une d'elles, le spodumène, est broyée dans un broyeur à boulets, dans lequel est ajouté de l'acide sulfurique en excès. Cette lixiviation avec de l'eau permet de libérer les ions du lithium en solution. Les impuretés sont précipitées par neutralisation à la chaux, puis le lithium est précipité par du carbonate de sodium Na_2CO_3 à l'état de carbonate de lithium.

Le carbonate de lithium Li_2CO_3 est un composé peu soluble dans l'eau. Sa solubilité dans l'eau pure est égale à $13,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20°C et vaut $7,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 100°C .

- 6) En négligeant les propriétés basiques de l'ion carbonate, écrire la réaction de dissolution de Li_2CO_3 dans l'eau pure et déterminer la valeur du produit de solubilité K_s de Li_2CO_3 à 20°C .
- 7) En réalité, l'ion carbonate est une base, telle que $\text{p}K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$. Tracer le diagramme de prédominance de ce couple. Écrire la réaction acido-basique (R) entre l'ion carbonate et l'eau et calculer sa constante d'équilibre. Lors de la dissolution de Li_2CO_3 dans l'eau pure, montrer qu'on avait raison de négliger l'avancement de cette réaction (R). Quel est le pH d'une solution saturée de carbonate de lithium ?
- 8) La réaction de dissolution de Li_2CO_3 dans l'eau est-elle exothermique ou endothermique ?
- 9) À la température fixe de 20°C , on dispose d'une solution de volume $V = 1,00 \text{ L}$ initialement limpide contenant l'ion Li^+ à la concentration $C_0 = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On introduit du carbonate de sodium, de telle sorte que la concentration apportée en ions CO_3^{2-} soit également de $C_0 = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le volume de la solution reste sensiblement égal à V et le pH est supposé assez élevé pour que seule la forme CO_3^{2-} soit à prendre en compte. Observe-t-on la formation d'un précipité ? Si oui, cette formation de précipité est-elle quantitative ?

C : Accumulateur lithium-ion

Un accumulateur lithium-ion fonctionne par l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode négative et une électrode positive. Le fonctionnement en décharge est représenté sur la figure ci-dessous :



Au pôle (-) de l'accumulateur, les atomes de lithium sont insérés dans une structure carbonée de type graphite, que l'on peut noter C_6 . En effet, lors de la charge, les ions lithium sont réduits et les atomes de lithium s'insèrent dans la structure de type graphite. La formule chimique du composé d'insertion obtenu est LiC_6 .

À l'inverse, lors de la décharge, les atomes de lithium sont oxydés et les ions lithium se « désinsèrent » : chaque atome de lithium peut alors libérer un électron.

- 10) Dans quelle catégorie de cristaux peut-on classer le graphite ? Comment peut-on justifier qualitativement le fait que le graphite soit un bon conducteur du courant électrique, et que des ions Li^+ puissent circuler relativement aisément entre les feuillets ?
- 11) Écrire la demi-équation électronique à l'électrode négative.
- 12) Déterminer le nombre maximum d'atomes de lithium qui peuvent être insérés dans 1 g de carbone solide. En déduire la charge électrique maximale que peut délivrer l'électrode de graphite lors de la décharge en C, puis en A·h, par kg de graphite.

- 13) L'électrode positive est constituée d'une source de lithium, comme le dioxyde de cobalt et de lithium, de formule brute LiCoO_2 . Lorsque les ions Li^+ quittent cette structure, on obtient le dioxyde de cobalt CoO_2 . Montrer que le couple formé de LiCoO_2 et de CoO_2 est un couple d'oxydoréduction (préciser de quel élément) et écrire sa demi-équation électronique.
- 14) Écrire l'équation de fonctionnement de l'accumulateur lors de sa décharge.
- 15) Pour un usage dans un satellite, on souhaite disposer d'une batterie capable de débiter un courant de 10 A pendant 35 minutes. Déterminer la masse minimale de graphite que doit contenir cette batterie.

II) Traitements d'effluents

Dans l'industrie du cuir, des sels de chrome sont ajoutés aux bains de tannage pour rendre le cuir imputrescible. Ces sels ne réagissent que partiellement avec les peaux, 40 à 50% du chrome n'est pas absorbé. Le chrome VI est classé cancérigène pour l'homme (groupe 1 du CIRC, groupe 1A par l'Union Européenne et groupe A par l'US-EPA), mais uniquement lors d'une exposition par inhalation (US-EPA 1998).

Les effluents doivent être traités de façon à respecter les normes en vigueur avant d'être rejetés. On se propose ici d'étudier deux aspects chimiques liés au fonctionnement d'une station d'épuration : la déchromatation et la décyanuration.

A : Déchromatation

La **figure 1** correspond au diagramme E-pH du chrome, tracé pour une concentration totale en chrome dissous de $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les espèces prises en compte sont : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{2+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{Cr}(\text{s})$ et CrO_4^{2-} .

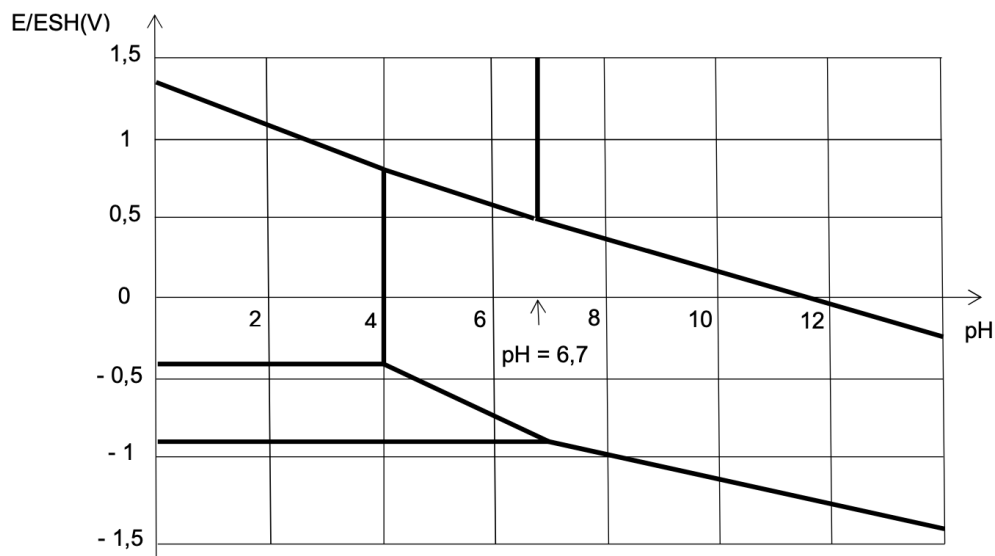


Figure 1 - Diagramme E-pH du chrome

- Déterminer le nombre d'oxydation du chrome dans chacune des six espèces (présenter le résultat dans un tableau).
- Montrer que le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$ forme un couple acido-basique. Préciser lequel est l'acide et lequel est la base.
- Reproduire l'allure du diagramme E-pH de la **figure 1** en associant un domaine à chacune des six espèces.
- Quel est le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$? En déduire la valeur de son produit de solubilité K_s .

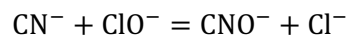
- 5) On rappelle que la constante d'acidité K_a d'un couple acido-basique constitué de deux solutés est la constante d'équilibre de la réaction de dissociation de l'acide dans l'eau libérant l'ion $H_{(aq)}^+$ avec un nombre stœchiométrique +1. Sachant que la convention de frontière de prédominance utilisé dans le diagramme de la figure 1 est la convention « égalité en atomes » (autant d'élément chrome dans chacune des deux espèces), déterminer la valeur du pK_a du couple $Cr_2O_7^{2-}/CrO_4^{2-}$.
- 6) Le couple SO_4^{2-}/HSO_3^- a un potentiel standard à $pH=0$ de $E^\circ = 0,17$ V. Déterminer l'équation de la frontière de prédominance de ce couple $E = f(pH)$ et tracer cette frontière sur le diagramme de la **figure 1** dans l'intervalle de pH compris entre 2 et 4.

Une solution tampon de $pH = 3,0$ contenant une concentration $C_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ est traitée en station d'épuration en la mélangeant avec un volume égal d'une solution tampon de $pH = 3,0$ contenant une concentration $C_1 = 0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions hydrogénosulfite HSO_3^- .

- 7) En utilisant le diagramme potentiel-pH, déterminer quelle réaction va permettre de détruire les ions $Cr_2O_7^{2-}$ quantitativement. Écrire l'équation de cette réaction.
- 8) Si la réaction précédente atteint son état d'équilibre, quelle concentration résiduelle en ions $Cr_2O_7^{2-}$ possédera la solution à la sortie de la station d'épuration ? Commenter l'efficacité de la méthode.

B : Décyanuration

Les ions cyanure CN^- des eaux polluées sont éliminés par oxydation, en milieu fortement basique, en ions CNO^- , à l'aide d'un excès d'eau de Javel, suivant la réaction (R) :



On considérera que l'eau de Javel utilisée contient les ions Cl^- et ClO^- à la même concentration. La figure 2 correspond au diagramme E-pH du chlore, tracé pour une concentration totale en élément chlore dissous de $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

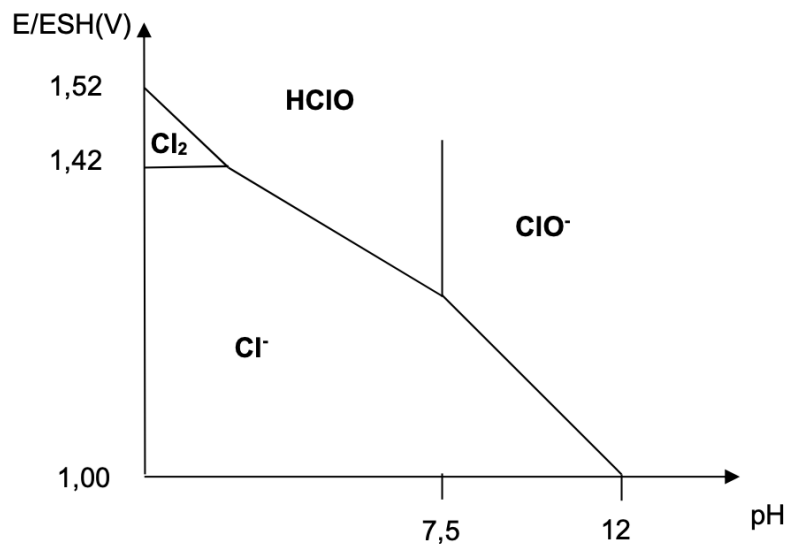


Figure 2 - Diagramme E-pH du chlore

- 9) Expliquer comment, à partir d'une lecture graphique sur la figure 2, on peut déterminer la valeur du potentiel standard E° associé à la demi-équation électronique : $ClO^- + H_2O + 2e^- = Cl^- + 2HO^-$.
- 10) Sachant que la réaction (R) possède une constante d'équilibre $K^\circ = 10^{+49}$, en déduire la valeur du potentiel standard E° associé à la demi-équation électronique : $CNO^- + H_2O + 2e^- = CN^- + 2HO^-$
- 11) Pourquoi ne doit-on jamais acidifier fortement une solution d'eau de Javel ? Écrire les équations des réactions qui se produiraient successivement si on le faisait...