

Mines Chimie PSI 2015 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Héroult (Professeur en CPGE); il a été relu par Tiphaine Weber (Enseignant-chercheur à l'université) et Fabrice Maquère (Professeur agrégé).

L'épreuve de chimie de la filière PSI au concours Mines-Ponts s'intéresse généralement à un élément chimique. Cette année le sujet aborde le lithium au cours de trois petites parties indépendantes.

- La première partie est très générale, la traditionnelle question sur le remplissage électronique commence le sujet puis l'on s'intéresse à la structure cristallographique du lithium ainsi qu'à quelques propriétés comme l'abondance relative des isotopes ou la réaction d'oxydoréduction avec l'eau. La dualité thermodynamique/cinétique est illustrée pour cette réaction que l'on doit interpréter en traçant l'allure des courbes courant-potentiel.
- La deuxième partie concerne le traitement du minerai naturel de lithium en vue de la production de lithium métallique par électrolyse, que l'on étudie dans la dernière partie. L'objectif est ici d'obtenir les ions lithium. On s'intéresse à la dissolution du minerai ainsi qu'à la précipitation des impuretés. Une étude thermodynamique de la dissolution du carbonate de lithium clôt cette partie.
- La troisième et dernière partie traite de l'électrolyse du chlorure de lithium. On établit classiquement les réactions aux électrodes et la tension minimale nécessaire en nuanciant à l'aide des phénomènes de surtension. Pour finir, on calcule la consommation électrique lors du procédé.

La durée de l'épreuve est très courte mais le sujet de cette année peut être traité entièrement dans le temps imparti. Les thèmes abordés sont variés et les questions restent simples, dans l'esprit de l'enseignement de la chimie en filière PSI. Notons que l'énoncé est construit à l'aide de plusieurs documents issus d'un article sur la métallurgie du lithium. Il convient d'en retirer quelques données nécessaires à la résolution.

Comme toujours cette épreuve est un très bon entraînement pour les sessions futures car les sujets de chimie dans cette filière sont toujours construits de manière analogue et les thèmes sont récurrents.

INDICATIONS

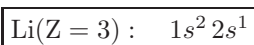
- 1 Le numéro atomique du lithium s'obtient à l'aide de la notation ${}_3\text{Li}$.
- 2 L'énergie d'ionisation (notion hors programme) est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à l'état gazeux. Le lithium est petit.
- 4 La masse molaire d'un isotope est voisine de son nombre de nucléons.
- 9 Si la thermodynamique est favorable mais que la réaction ne se fait pas, quel facteur entre en jeu ?
- 10 Faire apparaître une surtension pour la réduction de l'eau sur cathode de lithium.
- 11 L'acide sulfurique libère 2 protons. Pour 100 g de solution, il n'y a que 93 g d'acide sulfurique (la solution est à 93 % en masse).
- 12 Calculer la concentration en Al^{3+} dans les deux cas et appliquer la relation de Guldberg et Waage en présence de solide.
- 15 Utiliser l'évolution de la solubilité avec la température : on constate qu'elle est plus importante à froid.
- 17 Relier la solubilité s à la constante K_s et intégrer la relation de Van't Hoff entre 293 et 373 K.
- 18 Il y a toujours oxydation à l'anode et réduction à la cathode.
- 19 La cathode est reliée au pôle – lors d'une électrolyse.
- 21 On forme 2 fois moins de dichlore que de lithium et la masse molaire du dichlore est 10 fois plus importante.
- 22 Exprimer l'intensité du courant en fonction de la charge ayant circulé et de la durée. Par ailleurs, la réaction met en jeu un électron pour un atome de lithium.
- 23 Exprimer maintenant le travail électrique en fonction de la charge ayant circulé et de la tension d'électrolyse.

MÉTALLURGIE DU LITHIUM

1 Les trois règles de remplissage des électrons sont :

- **Règle de Klechkowski** : on remplit les sous-couches par ordre croissant de $n + \ell$, avec n croissant en cas d'égalité.
- **Règle de Hund** : lorsqu'une sous-couche est dégénérée, on place les électrons dans un maximum d'orbitales avec des spins parallèles.
- **Principe d'exclusion de Pauli** : deux électrons ne peuvent pas être décrits par le même quadruplet de nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) .

La configuration électronique du lithium est



Le lithium appartient à la première colonne de la classification périodique : c'est un **alcalin**.

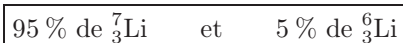
| Le numéro atomique du lithium est $Z = 3$ comme le montre la notation ${}^6_3\text{Li}$.

2 Lors de l'ionisation d'un atome alcalin, l'électron arraché appartient à une sous-couche de type ns^1 (avec $n \geq 2$ car l'hydrogène n'est pas un alcalin). Pour le lithium, on a $n = 2$, l'électron arraché est alors le plus proche du noyau parmi tous les alcalins. L'attraction est donc la plus forte et l'énergie d'ionisation la plus élevée de la famille.

| L'énergie d'ionisation n'est plus au programme depuis l'entrée en vigueur de la réforme de 2013. On signale ici que, par définition, l'énergie d'ionisation est l'énergie à fournir pour arracher un électron à l'atome gazeux.

3 Le lithium est un **réducteur puissant** (son potentiel standard d'oxydoréduction est faible), il peut être utilisé dans la **fabrication de piles**.

4 La masse molaire d'un isotope est voisine de son nombre de nucléons, en grammes par mole, ce qui donne ici 6 et 7 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les deux isotopes du lithium. Comme la masse molaire vaut 6,951 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, on déduit la composition



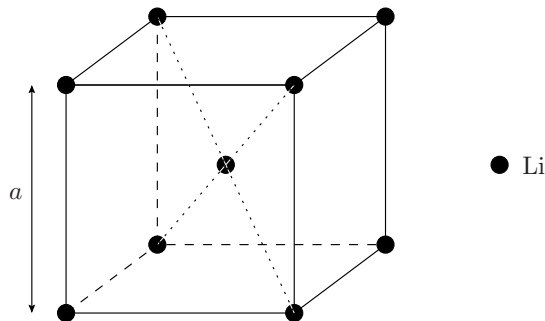
| Le calcul est ici très simple, on peut donner le résultat directement. Pour le retrouver, on pose, en notant x la fraction molaire de ${}^7_3\text{Li}$,

$$\mathcal{M} = 6,951 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 7x + 6(1 - x) = x + 6$$

d'où $x = 0,95$

En réalité, l'abondance naturelle de ${}^7_3\text{Li}$ est de 92,5 %.

5 La maille cubique centrée du lithium est



Le nombre d'atomes de lithium dans cette maille est

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2$$

La coordinence est le **nombre de premiers voisins** d'un atome dans la structure. Le lithium occupant un site cubique (les voisins sont aux 8 sommets),

$$\text{Li}|\text{Li} = [8]$$

6 Dans une structure cubique centrée, il y a contact sur la diagonale du cube :

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2R$$

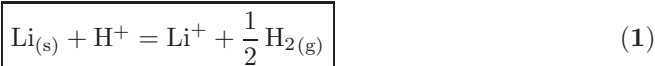
en notant a le paramètre de maille et R le rayon métallique d'un atome de lithium. Cela donne

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}} \approx 350 \text{ pm}$$

La calculatrice n'étant pas autorisée pour cette épreuve, voici comment l'application numérique peut se faire de tête :

$$a \approx \frac{4 \times 155}{7/4} = \frac{16 \times 155}{7} \approx 16 \times 22 = 352 \text{ pm} \approx 350 \text{ pm}$$

7 La réaction entre le lithium et l'eau est une réaction d'oxydoréduction. L'eau est réduite par le lithium en dihydrogène, le lithium est oxydé en cation lithium(I).



8 La constante d'équilibre de cette réaction est telle que

$$\ln K^\circ = \frac{n\mathcal{F}}{RT} (E^\circ_{\text{ox}} - E^\circ_{\text{red}})$$

La réaction échangeant un seul électron, on a $n = 1$. L'oxydant est H^+ , le réducteur est $\text{Li}_{(s)}$ et $RT \ln 10 / \mathcal{F} = 0,06 \text{ V}$ à 25°C . Il vient donc

$$\log K^\circ = \frac{1}{0,06} (0 + 3) = 50$$

d'où

$$K^\circ = 10^{50}$$

Comme $K^\circ \gg 1$, on s'attend à ce que la réaction soit quantitative.

9 Une réaction totale qui se fait peu est **cinétiquement bloquée**.