Devoir Surveillé 5

L'emploi des calculatrices personnelles est interdit.

Instructions générales

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction. La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.
Le candidat prendra soin de bien numéroter les questions et d'y répondre dans l'ordre sur sa copie.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

ATTENTION :
- La rédaction doit être faite à l'encre noire ou bleue. Les couleurs doivent être réservées à l'encadrement des résultats et/ou les schémas.
- Les encres vertes et violettes sont interdites.
- Sont interdits également : les stylos plumes, les correcteurs type « Typex » ou « blanco », les stylos à friction.

I) Chimie des batteries lithium-ion

Aujourd'hui, la plupart des équipements électroniques nomades (ordinateurs, téléphones portables, appareils photo...) sont équipés de batteries lithium-ion, mises en lumière à l'occasion de l'attribution du Prix Nobel de chimie en octobre 2019.

Les premières batteries au lithium utilisaient ce métal sous forme solide. Le problème avec cette technologie est la formation d'excroissances de lithium, appelées dendrites, qui entraînent une dégradation de l'isolation entre l'anode et la cathode, pouvant aller jusqu'à l'apparition de courts-circuits donc de surchauffes, voire d'explosions.

Utiliser le lithium sous forme d'ions, s'intercalant au sein d'électrodes constituées d'autres matériaux, a été l'idée fondatrice de la grande famille des batteries lithium-ion au début des années 1990.

I.1) Équation-bilan de fonctionnement

Le numéro atomique du lithium est $Z = 3$.

1) Où se situe-t-il dans la classification périodique des éléments chimiques ? L'ion lithium le plus stable est Li^+. Justifier.

La batterie lithium-ion fonctionne sur l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode négative carbonée et une électrode positive constituée le plus souvent d'un oxyde de métal de transition. Dans le cas du cobalt Co, l'oxyde a pour formule CoO_2.

Lors de la charge de la batterie, la réaction électrochimique qui se produit à l'électrode négative est la réduction des ions lithium Li^+, s'accompagnant de l'insertion d'un atome de lithium dans la structure graphite de formule C_6.

2) Écrire la demi-équation rédox de réduction des ions lithium, notée (R).

L'équation traduisant l'insertion de l'atome de lithium dans la structure carbonée est la suivante :

$$Li_{(s)} + C_{6(s)} = LiC_{6(s)} \quad (I)$$

3) En déduire la demi-équation rédox qui a lieu à l'électrode négative, notée $(R + I)$.

À l'électrode positive, le cristal d'oxyde de cobalt lithié de formule $LiCoO_2$ se dissocie pour donner des ions lithium Li^+, ainsi que le cristal d'oxyde de cobalt CoO_2.

4) De la même manière que pour l'électrode négative, écrire la demi-équation rédox ayant lieu à l'électrode positive, notée (O).

5) Finalement, écrire l'équation rédox traduisant le fonctionnement de la batterie.

I.2) Masse de la batterie

La question 5 a permis de mettre en évidence l'échange d'un électron entre les deux couples redox en présence.

6) Déterminer la charge électrique maximale Q_{max}, en Coulomb, transférée par gramme d'ions lithium.

7) En vous aidant des données, déterminer la masse d'ions lithium, m_{ion}, dans une batterie de téléphone portable.

8) Déterminer, en $W.h$, l'énergie de la batterie, W, d'un téléphone portable à 25°C.

9) En déduire la masse de la batterie, $m_{batterie}$. Ce résultat vous semble-t-il plausible ?

I.3) Rendement

On étudie la décharge de la batterie : le dispositif se comporte comme une pile.

10) Faire un schéma de la batterie. On fera apparaître le sens de déplacement des électrons dans le circuit électronique.

11) Déterminer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(25°C)$ de la réaction de décharge de la batterie à 25°C.

12) Déduire de la Figure 1 donnant l'évolution de la tension à vide e_{vide} de la pile en fonction de la température, l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$.

13) Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de la réaction de décharge.

On définit le rendement de la pile par le rapport du travail électrique sur l'énergie chimique, représentée par la variation d'enthalpie, ΔH.

14) Montrer que dans le cas d'une transformation réversible, isobare et isotherme, le travail électrique de la pile W_{elec} s'identifie à la variation d'enthalpie libre, ΔG.

15) Déterminer la valeur du rendement, η, pour la pile lithium-ion.

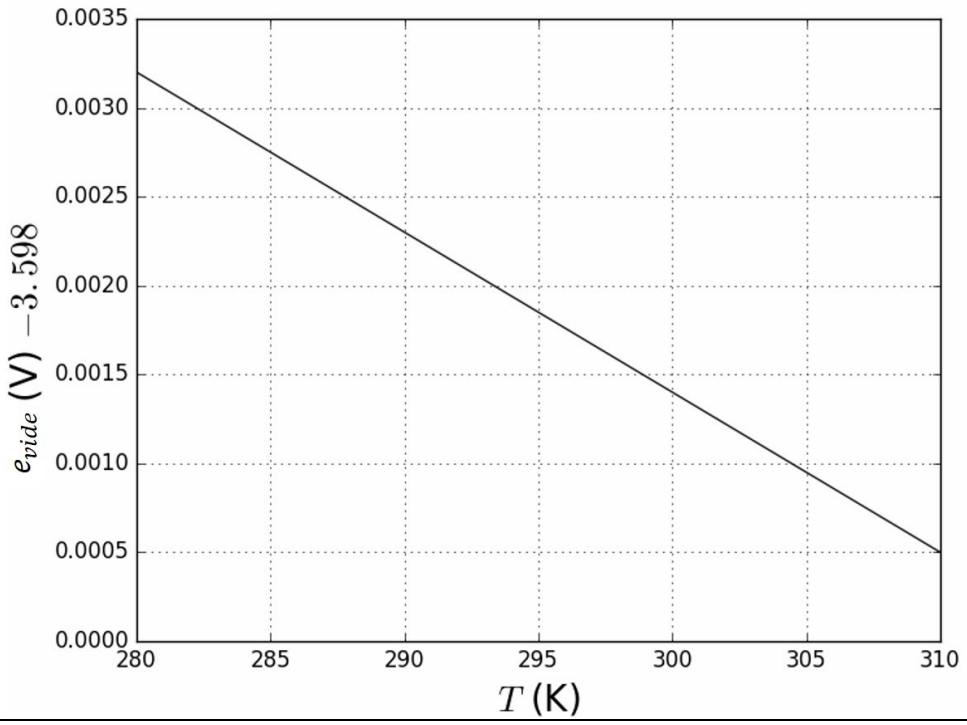


Figure 1. Variation de la tension à vide de la pile Li-ion avec la température. e_{vide} à une température donnée est obtenu en ajoutant $+3,598\ V$ à la Valeur lue sur l'axe des ordonnées.

I.4) Caractéristiques de l'électrolyte

L'électrolyte de la pile Li-ion est un liquide qui baigne l'espace inter-électrodes. C'est un solvant organique contenant des sels fluorés de lithium. Hautement inflammable et toxique, il a surtout l'inconvénient d'être instable. Qu'un échauffement le porte au-delà de 100°C et voilà qu'y démarre une cascade de réactions chimiques exothermiques. Généralement, l'électrolyte est le sel $LiPF_6$ dissous dans un solvant organique aprotique car le lithium est détruit par tout solvant protique.

16) Qu'est-ce qu'un solvant protique ? Donner un exemple.

Certaines personnes proposent de frotter la batterie pendant plusieurs minutes entre leurs mains pour la recharger.

17) Que pensez-vous de la méthode proposée en termes de cinétique chimique ?

18) Que pensez-vous de cette méthode en termes de thermochimie, sachant que la réaction de décharge de la batterie est exothermique ?

Données

Constantes chimiques :
Constante de Faraday : $F = 96500\ C.mol^{-1}$
Nombre d'Avogadro : $Na = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$

Masse molaire :
Masse molaire du lithium : $M_{Li} = 6{,}941\ g.mol^{-1}$

Caractéristiques de la batterie Li-ion d'un téléphone portable usuel :
Capacité : $Cap = 2675\ mA.h$
Energie massique : $W_{mass} = 200\ W.h/kg$ de batterie
Tension à vide à 25°C : $e_{vide} = 3{,}6\ V$

Loi d'Arrhenius :

$$\frac{dlnk}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

Avec : - k : la constante de vitesse
- E_a : l'énergie d'activation

Relation de Van't Hoff :

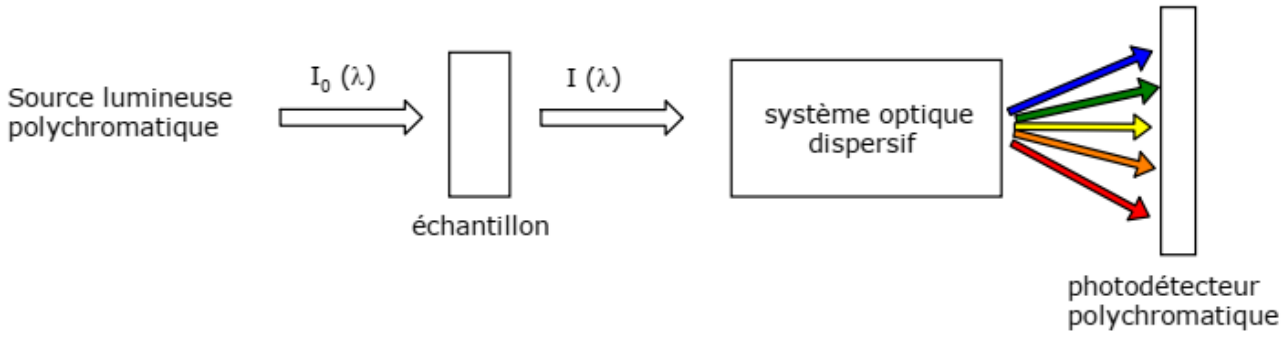
$$\frac{dlnK^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Avec : - K^0 : la constante d'équilibre

Aide aux applications numériques		
$\frac{9{,}650}{6{,}941} = 1{,}390$	$2{,}675 \times 3{,}600 = 9{,}630$	$\frac{2{,}675}{3{,}600} = 0{,}743$
$\frac{9{,}630}{1{,}390} = 6{,}928$	$3{,}6 \times 9{,}630 = 34{,}67$	$\frac{3{,}467}{3{,}600} = 9{,}630$
$\frac{9{,}630}{2{,}00} = 4{,}82$	$9{,}650 \times 3{,}6 = 34{,}7$	$9{,}650 \times 9 = 8{,}7$

II) Spectrophotométrie UV-Visible

L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge a beaucoup d'applications en analyse chimique quantitative. Le calcul des concentrations des différentes espèces en solution, par application de la loi de Beer et Lambert, constitue la base de la colorimétrie.
Les mesures d'absorbance des solutions sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre. Globalement, un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source lumineuse, le système dispersif et le détecteur.



Document 1. Spectrophotométrie

II.1) Fonctionnement d'un spectrophotomètre

On chercher dans cette partie à modéliser la propagation de la lumière depuis la source lumineuse jusqu'au détecteur.

A. Avant l'échantillon

On considère une source ponctuelle, située au point O, émettant une onde monochromatique se propageant à la célérité c, dans l'air, assimilé à un milieu homogène d'indice $n_0 = 1$. On note s_0 l'amplitude, φ_0 la phase à l'origine et ω_0 la pulsation de l'onde lumineuse.

19) Qu'appelle-t-on approximation scalaire de la lumière ?

20) Donner l'expression de l'amplitude lumineuse $s(O,t)$ au point O en fonction de s_0, φ_0 et ω_0.

21) Donner l'expression de l'amplitude lumineuse $s(M,t)$ en un point M en fonction de $s_0(M)$, ω_0 et $\varphi(M)$ où $s_0(M)$ représente l'amplitude de $s(M,t)$ et $\varphi(M)$ le retard de phase.

L'échantillon doit être éclairé en incidence normale avec une onde quasi-plane.

22) Comment peut-on représenter les surfaces d'ondes émises par la source ponctuelle ? Quel système optique permet de convertir cette onde en onde quasi-plane ?

23) Représenter sur l'annexe 1 ce système optique ainsi que plusieurs rayons provenant de la source en O. Y faire figurer quelques surfaces d'onde. Justifier soigneusement.

Soient A et B deux points de la surface d'entrée de l'échantillon.

24) Définir la notion de chemin optique. Comment se simplifie-t-elle dans un milieu d'indice n constant ?

25) Que peut-on dire de la différence de chemin optique $(OA) - (OB)$?

B. Traversée de l'échantillon

L'échantillon, souvent un soluté en solution aqueuse, est placé dans une cuve en plastique (Figure 2). Cette cuve est transparente sur la gamme de longueur d'onde du spectrophotomètre.

26) Représenter sur l'annexe 1 quelques rayons traversant l'échantillon (prolongation des rayons en Q23).

27) Pourquoi est-il important que les rayons arrivent en incidence normale sur la cuve ?

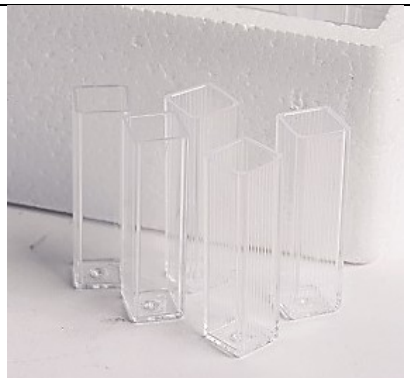


Figure 2. Cuves en plastique (figure de gauche) et cuve placée dans le module d'absorption du spectrophotomètre (figure de droite)

28) Définir la notion d'intensité lumineuse et exprimer l'intensité lumineuse $I_0(M)$ de l'onde provenant de la source juste avant la traversée de l'échantillon en fonction de $s_0(M)$.

29) D'après le document 2, que se passe-t-il lors que la traversée de la cuve ?

30) Pourquoi la source lumineuse choisie dans un spectrophotomètre (Document 1) n'est-elle pas monochromatique ?

L'absorbance mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. L'absorbance diffère selon la nature de la substance étudiée, selon la longueur d'onde sous laquelle elle est analysée, et selon la concentration de cette substance dans le milieu traversé.

En spectrophotométrie, notamment dans le domaine des mesures de concentrations chimiques, l'absorbance A est le logarithme décimal du rapport entre l'intensité énergétique $I_0(\lambda)$ à une longueur d'onde donnée, avant traversée du milieu, et l'intensité énergétique transmise $I(\lambda)$:

$$A(\lambda) = log\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right)$$

La loi de Beer-Lambert établit une proportionnalité entre la concentration d'une entité chimique en solution, l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution :

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda) l C$$

Avec :

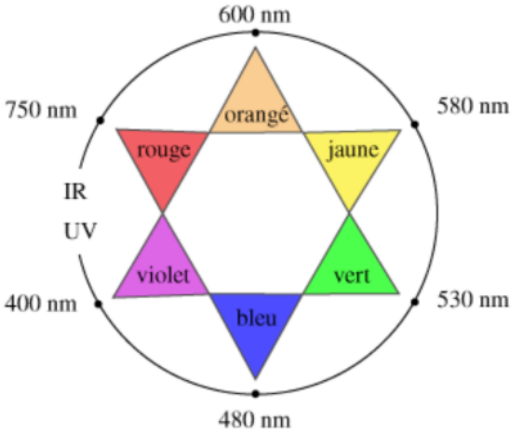
$\epsilon(\lambda)$: coefficient d'extinction molaire qui dépend de λ

l : largeur de la cuve

C : concentration de l'entité chimique en solution

La loi de Beer-Lambert n'est cependant valable que sous certaines conditions. La lumière doit être monochromatique, la concentration des solutions doit être faible (de l'ordre de $10^{-4}\ mol.L^{-1}$), les solutions doivent être homogènes et le soluté ne doit pas réagir sous l'action de la lumière incidente.

Dans le cas du domaine visible, un examen se fait à l'aide de l'étoile des couleurs complémentaires. Le milieu étudié sera de la couleur opposée dans le cercle à celle absorbée.



Document 2. Absorbance

C. Système optique dispersif : fentes d'Young

Source monochromatique

On considère dans cette partie que la source ponctuelle située au point O éclaire directement le système optique de la Figure 3. Celui-ci est composé de deux fentes S_1 et S_2 très fines de largeur d selon Oy et espacées d'une distance a. On suppose que chacune des fentes reçoit la même intensité lumineuse I_0. Derrière le système optique, se trouve une barrette CCD de largeur L à une distance D très grande devant L, d, a ou encore λ_0.

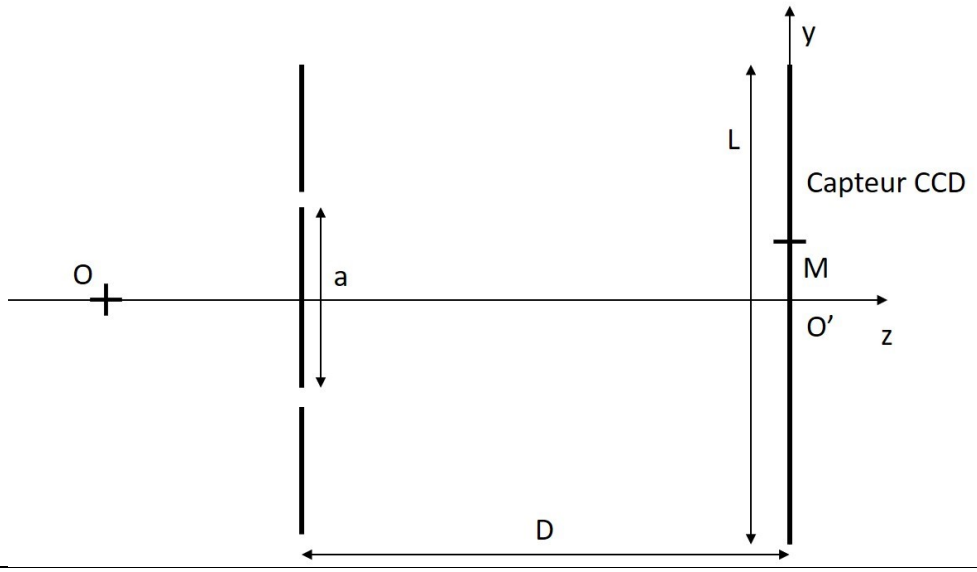


Figure 3. Fentes d'Young

31) Qu'observe-t-on sur le capteur CCD ? Comment nomme-t-on ces phénomènes ? Quelles en sont les conditions d'obtention ?

32) Montrer que l'intensité lumineuse $I_{tot}(M)$ résultant de la superposition des deux ondes, notées $s_1(M,t)$ et $s_2(M,t)$, après les deux fentes peut s'écrire sous la forme :

$$I_{tot}(M) = 2I_0\big(1 + cos\big(\varphi(M)\big)\big)$$

avec $\varphi(M)$, la différence de phase entre les deux ondes issues de S_1 et S_2 au point M.

33) Déterminer la différence de marche $\delta(M)$ en un point de l'écran en fonction de y, a et D. On justifiera bien chaque ligne de calcul.

34) En déduire l'ordre d'interférence $p(M)$. Que vaut-il au centre du capteur CCD ? Que peut-on en conclure ?

35) Exprimer alors l'intensité lumineuse $I_{tot}(M)$ en fonction de y. Comment appelle-t-on sa période ? Déterminer son expression en fonction de λ_0, a et D.

Source polychromatique

Le Figure 4 nous montre le tracé de l'intensité obtenue sur le capteur dans le cas d'une source monochromatique, puis dans le cas d'une source de lumière blanche (4 longueurs d'onde composant son spectre sont représentées).

36) Que se passe-t-il dès que l'ordre d'interférence augmente ?

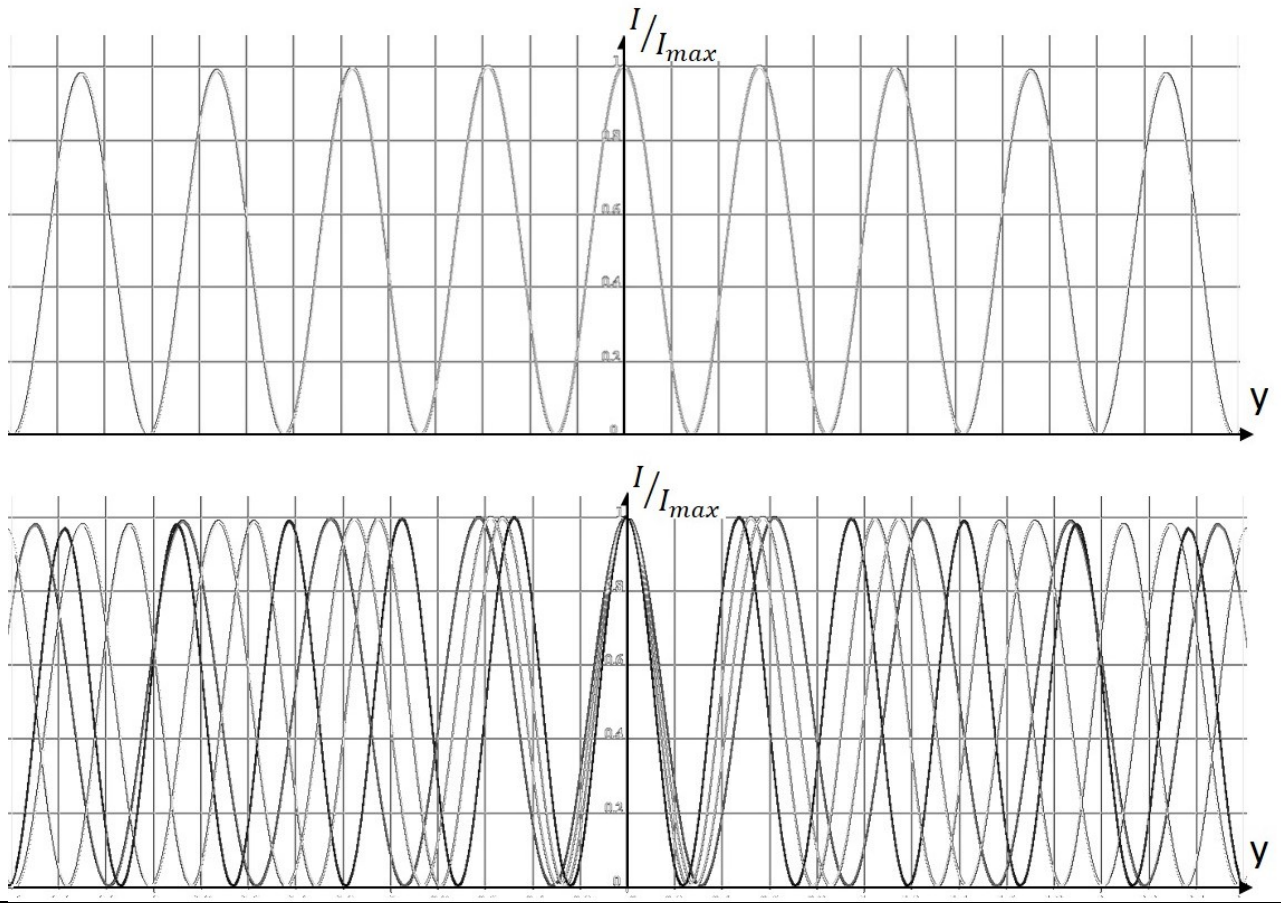


Figure 4. Tracé de l'intensité lumineuse reçue par le capteur CCD après traversée des fentes d'Young dans le cas d'une source monochromatique (figure du haut), puis d'une source de lumière blanche (figure du bas)

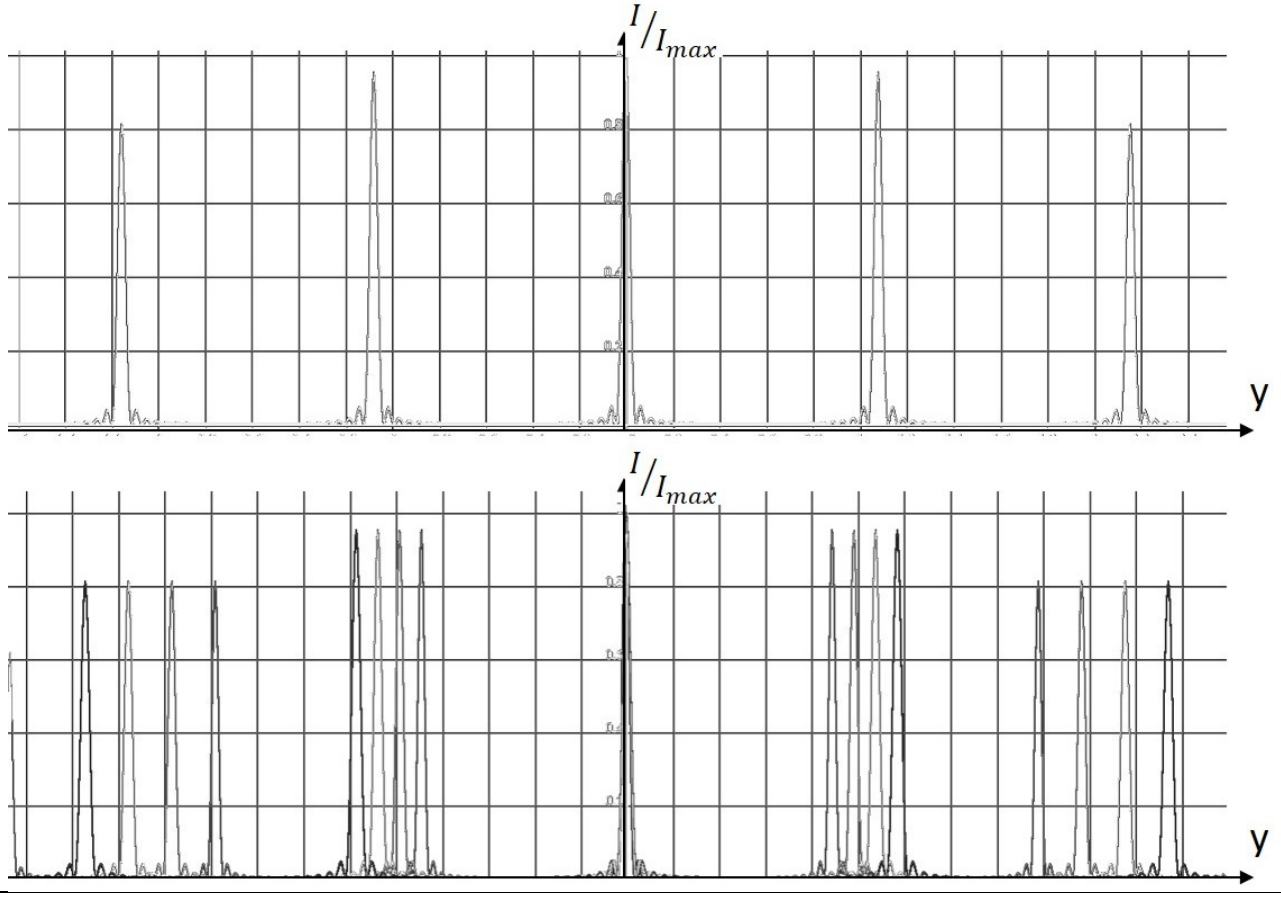


Figure 5. Tracé de l'intensité lumineuse reçue par le capteur CCD après traversée du réseau par transmission dans le cas d'une source monochromatique (figure du haut), puis d'une source de lumière blanche (figure du bas)

D. Système optique dispersif : réseau par transmission

En pratique, c'est un réseau par transmission qui est utilisé en tant que système optique dispersif.

37) Expliquer pourquoi en s'appuyant sur la Figure 5.

Source monochromatique

Le réseau étudié est un réseau plan par transmission, de nombre de traits n par unité de longueur. On considère un faisceau incident monochromatique de longueur d'onde λ_0, frappant le réseau en incidence normale. Le faisceau est diffracté dans toutes les directions.

Il est reçu sur une lentille mince convergente de distance focale f.

38) Quel est le pas a du réseau (distance entre deux traits) ?

39) On considère que le système optique, centré autour d'un axe horizontal perpendiculaire au réseau, est éclairé dans les conditions de Gauss. Définir ces conditions et en donner les conséquences.

Sur l'Annexe 1, on a représenté les rayons émergents du réseau faisant un angle θ avec l'horizontale.

40) Compléter la figure de l'Annexe 1 en indiquant la marche des rayons après traversée de la lentille.

41) Les rayons émergents dans la direction θ convergent, après la lentille, en un point M. Déterminer sa position y_M sur l'axe $(F'y)$ en fonction de f et θ.

42) Déterminer la différence de marche $\delta(M)$ entre les rayons 1 et 2 après la traversée du réseau.

43) Pourquoi cette différence de marche est-elle conservée après le passage des rayons par la lentille ?

44) Que peut-on dire de la différence de marche entre deux rayons quelconques émergents dans la direction θ ?

45) A quelle condition sur $\delta(M)$ et λ_0, puis sur θ, a et λ_0, les rayons émergents dans la direction θ interfèrent-ils de manière constructive en M ? On fera intervenir l'ordre d'interférence k.

46) Déterminer les valeurs possibles de k dans les conditions suivantes : $\lambda_0 = 600\ nm$, $n = 500\ traits.mm^{-1}$.

Source polychromatique

Le réseau est éclairé en lumière polychromatique. On considère ici les interférences observées à l'ordre 1. Les notations précédentes sont conservées.

47) Calculer numériquement les angles θ_v et θ_r des rayons correspondant respectivement aux radiations violettes ($\lambda_v = 400\ nm$) et rouge ($\lambda_r = 800\ nm$) interférant de manière constructive à l'ordre 1.

48) Sur quelle distance le spectre visible d'ordre 1 s'étalera-t-il dans le plan focal image de la lentille ?

II.2) Application de la spectrophotométrie UV-Visible en chimie

Le laiton est un alliage de cuivre et de zinc dont les propriétés physiques dépendent fortement de sa composition. Les laitons simples ne contiennent que du cuivre et du zinc. L'ajout de zinc abaisse la température du point de fusion de l'alliage ainsi que sa conductivité électrique mais en augmente la dureté et la résistance mécanique. Le laiton étant très facile à usiner, il est utilisé pour la fabrication d'instruments de précision, d'instruments de musique, de robinetterie, de serrurerie, ...

Dans ce sujet, nous aborderons l'oxydation d'un laiton simple par l'acide nitrique concentré ce qui permettra de déterminer la composition de l'alliage étudié. Puis nous étudierons la séparation, par précipitation sous forme de sulfure, des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} obtenus lors de l'oxydation.

A. Oxydation d'un laiton

Le laiton est un alliage métallique contenant du zinc et du cuivre. Il est oxydé par une solution d'acide nitrique pour donner une solution contenant des ions Cu^{+} et Zn^{2+}. Le dosage du cuivre et du zinc présents dans la solution permettra de déterminer la composition du laiton.

49) Écrire les demi-équations électroniques pour les couples : $Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}$, $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$ et $NO^{-}_{3(aq)}/NO_{(g)}$.

50) Écrire la demi-équation électronique d'oxydation d'une mole de laiton Zn_xCu_y en Zn^{2+} et Cu^{2+} sachant que $x + y = 1$.

51) Déduire de la question précédente l'équation bilan traduisant l'oxydation du laiton par les ions nitrates NO_3^-. On utilisera la notation $H_3O^+_{(aq)}$ pour les ions oxoniums (et pas $H^+_{(aq)}$).

52) Donner l'expression littérale, en fonction de x, de la masse molaire M_{laiton} du laiton Zn_xCu_y.

On verse, à 25°C, $V_A = 5{,}00\ mL$ de solution d'acide nitrique $HNO_3 = \left(H_3O^+_{(aq)}, NO^-_{3(aq)}\right)$ à 65 % massique dans un bécher contenant $m = 1{,}5484\ g$ de laiton. La réaction d'oxydation du laiton par l'acide nitrique est considérée totale. Après réaction, on introduit lentement la solution dans une fiole jaugée de volume $V = 0{,}500\ L$ contenant de l'eau puis, on ajuste au trait de jauge avec de l'eau. Lors de cette expérience, on observe le dégagement gazeux du monoxyde d'azote NO qui s'oxyde en NO_2 au contact de l'air. Pour les calculs, on considérera $x = 0{,}5$ dans la formule Zn_xCu_y.

53) Calculer la quantité de matière n_A d'acide nitrique HNO_3 introduite dans le bécher.

54) Pour la solution contenue dans la fiole, donner l'expression littérale et la valeur numérique de la concentration molaire en : $Cu^{2+}_{(aq)}$, $Zn^{2+}_{(aq)}$, $NO^-_{3(aq)}$ et $H_3O^+_{(aq)}$.

B. Détermination de la composition d'un laiton

Pour déterminer la composition du laiton, le cuivre présent dans la solution obtenue lors de l'oxydation d'une masse $m = 1{,}5484\ g$ de laiton est dosé par spectrophotométrie visible en mesurant l'absorbance A de la solution. Pour ce dosage, la droite d'étalonnage $A = f\left(\left[Cu^{2+}_{(aq)}\right]\right)$ est donnée Figure 6.

55) L'absorbance de la solution obtenue lors de l'oxydation du laiton est $A = 0{,}486$. En déduire le pourcentage massique $\%m_{Cu}$ de cuivre dans le laiton.

C. Séparation du cuivre et du zinc

L'objectif est de déterminer si une séparation du cuivre et du zinc est possible en précipitant sélectivement un des deux sulfures. La solution étudiée est une solution de nitrate de cuivre et de nitrate de zinc, tous les deux à la concentration molaire $C = \left[Zn^{2+}_{(aq)}\right] = \left[Cu^{2+}_{(aq)}\right] = 1{,}00.10^{-4}\ mol.L^{-1}$ dans l'acide nitrique à $pH = 0{,}5$. Cette solution est saturée en sulfure d'hydrogène de telle sorte que la concentration en sulfure d'hydrogène $[H_2S]$ soit toujours égale à $0{,}100\ mol.L^{-1}$.

56) Tracer le diagramme de prédominance des espèces soufrées ($H_2S_{(aq)}$, $HS^-_{(aq)}$ et $S^{2-}_{(aq)}$) en fonction du pH.

57) Écrire l'équation bilan traduisant la réaction de précipitation du sulfure de zinc.

58) Quelle condition doit vérifier la concentration molaire $[S^{2-}]$ pour ne pas observer la précipitation du sulfure de zinc ?

59) Après avoir exprimé $[S^{2-}]$ en fonction de $K_{A,2}$, $K_{A,1}$, $[H_2S]$ et $\left[H_3O^+_{(aq)}\right]$, déterminer le domaine de pH pour lequel il n'y a pas précipitation du sulfure de zinc.

60) Pour la solution étudiée, la séparation est-elle possible ? Justifier votre réponse.

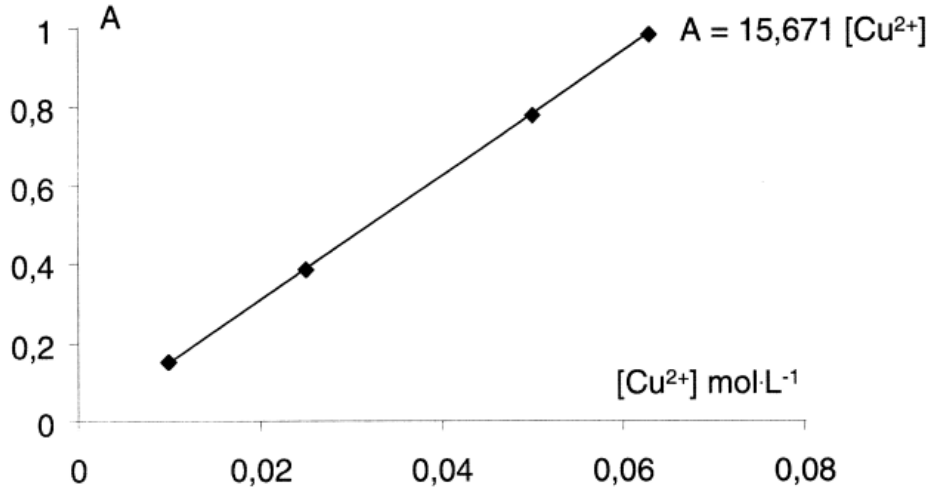


Figure 6. Absorbance mesurée à $\lambda_{max} = 811\ nm$ à 25°C dans une solution d'acide nitrique

Données

Constantes chimiques :
Constante de Faraday : $F = 96500\ C.mol^{-1}$
Nombre d'Avogadro : $Na = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$
Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}3145\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

Masse molaire :
Masse molaire de Zn : $M_{Zn} = 65{,}390\ g.mol^{-1}$
Masse molaire de Cu : $M_{Cu} = 63{,}546\ g.mol^{-1}$
Masse molaire de S : $M_S = 32{,}066\ g.mol^{-1}$
Masse molaire de l'acide nitrique : $M_{HNO_3} = 63{,}013\ g.mol^{-1}$

Masse volumique :
De la solution d'acide nitrique à 65 % massique : $\rho = 1{,}40\ g.mL^{-1}$

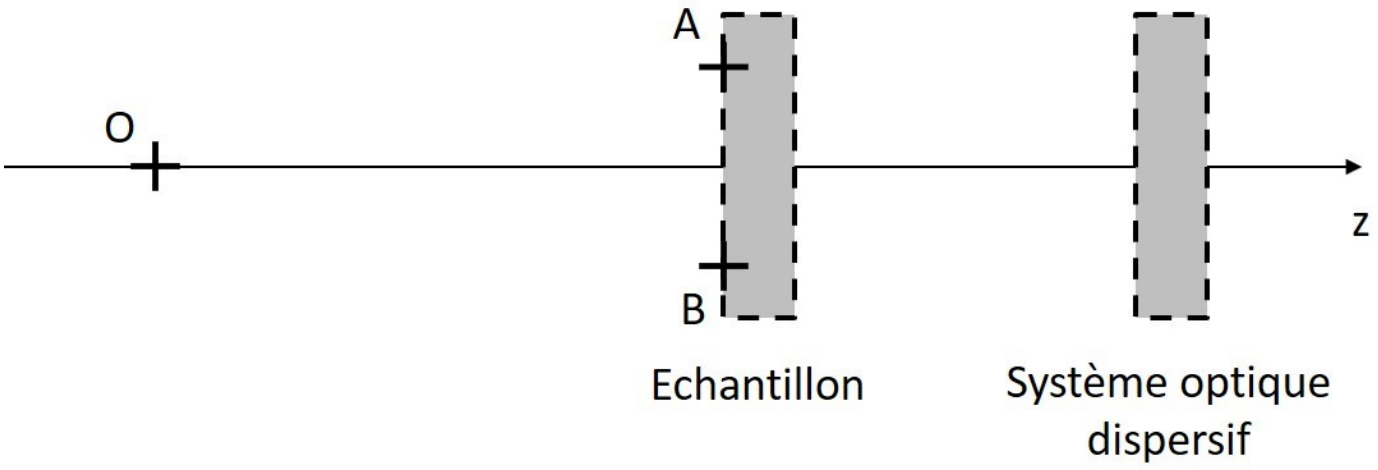
Constantes d'acidité :
H_2S/HS^- : $pK_{A,1} = 7{,}0$
HS^-/S^{2-} : $pK_{A,2} = 12{,}9$

Constantes de solubilité :
Sulfure de zinc $ZnS_{(s)}$: $pK_{S,1} = 23{,}8$
Sulfure de cuivre $CuS_{(s)}$: $pK_{S,2} = 35{,}2$

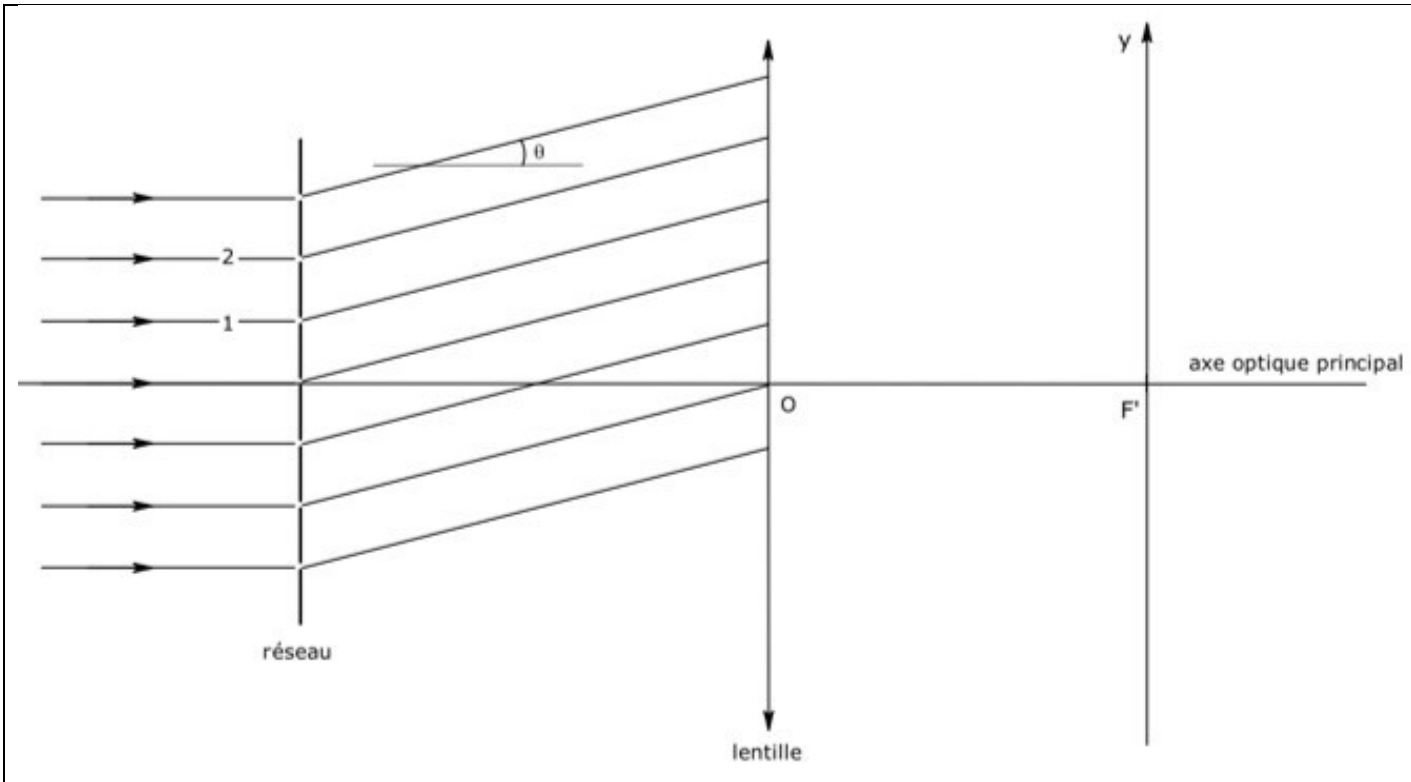
Aide aux applications numériques		
$\frac{6{,}5 \times 1{,}40 \times 5{,}00}{6{,}3013} = 7{,}22$	$\frac{1{,}5484}{3 \times 6{,}4468} = 0{,}801$	$7{,}22 - 2 \times 0{,}801 = 5{,}62$
$7{,}22 - 8 \times 0{,}801 = 0{,}815$	$1{,}5 \times 0{,}801 = 1{,}20$	$\frac{4{,}86}{1{,}5671} = 3{,}10$
$\frac{3{,}10 \times 5 \times 6{,}3546}{1{,}5484} = 63{,}6$		

NOM	

Annexe 1



Question 23 et 26



Question 40