Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2015, filière MP

Chimie

Durée : 1 heure 30 minutes

Ce que traite le sujet

- A) Généralités
- B) Élaboration à partir du minerai : composés intermédiaires
- C) Élaboration à partir du minerai : électrolyse

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/mines/mp/2015/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

ECOLE DES PONTS PARISTECH,
SUPAERO (ISAE), ENSTA PARISTECH,
TELECOM PARISTECH, MINES PARISTECH,
MINES DE SAINT-ETIENNE, MINES NANCY,
TELECOM BRETAGNE, ENSAE PARISTECH (FILIERE MP)
ECOLE POLYTECHNIQUE (FILIERE TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2015

EPREUVE DE CHIMIE
Filière : MP
Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes
L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit
Sujet mis à la disposition des concours :
Cycle International, Ecoles des Mines, TELECOM INT, TPE-EIVP.

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE 2015-Filière MP

Cet énoncé comporte 6 pages de texte.
Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il est invité à le signaler sur sa copie et à poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il aura été amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

Métallurgie du lithium

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

Le sujet vise à commenter et approfondir le contenu d'un article scientifique concernant le lithium et sa métallurgie.
Référence de l'article : BLAZY Pierre, JDID El-Aïd, « Métallurgie du lithium », Techniques de l'ingénieur, 2011
Dans un souci de simplification, certaines parties de l'article ont été éludées et certains termes modifiés pour rendre les raccords intelligibles, sans que le contenu scientifique ne soit changé.
Les 3 parties du sujet sont indépendantes.

A) Généralités

Document 1 : Extrait de l'article

« Le lithium a été découvert en 1817 par Johann August Arfvedson dans un silicate d'aluminium naturel : la pétalite. Jöns Jacob Berzelius donna au nouvel élément le nom de lithium (du grec lithos = pierre) pour rappeler son origine minérale.[…] Le développement de nouvelles applications du lithium dans les années 1970 à 1975 a relancé les exploitations minières en Australie, au Canada, au Zimbabwe et en Chine. […].

Les propriétés atomiques du lithium sont les suivantes :
- rayon métallique, 155 pm ;
- rayon ionique de Li^+, 60 pm.

L'énergie d'ionisation du lithium (5,39 eV) est plus élevée que celles des autres métaux de sa colonne et son potentiel d'électrode est relativement bas (− 3,02 V) […].

Les propriétés physiques du métal sont les suivantes :
- masse atomique, 6,951 $g.mol^{-1}$;
- masse volumique, 0,53 $g.cm^{-3}$;
- température de fusion, 180°C ;
- température d'ébullition, 1336°C.

Il existe deux isotopes stables du lithium, ${}^{6}_{3}Li$ et ${}^{7}_{3}Li$. […].

Le lithium métallique réagit peu avec l'eau ».

1- Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de lithium. A quelle famille chimique appartient-il ?

2- Justifier que « l'énergie d'ionisation du lithium (5,39 eV) est plus élevée que celles des autres métaux de sa colonne ».

3- « son potentiel d'électrode est relativement bas ». Quelle application du lithium tire profit de cette propriété ?

4- Déterminer l'abondance relative des deux isotopes du lithium (on négligera la présence d'autres isotopes).

Le lithium métallique cristallise dans une maille cubique centrée (les atomes de lithium occupent les sommets d'un cube et son centre).

5- Représenter la maille du lithium, déterminer le nombre d'atomes par maille ainsi que la coordinence du lithium dans la maille, après avoir défini cette notion.

6- Déterminer la valeur du paramètre de la maille.

Le lithium réagit avec l'eau en milieu acide pour donner des ions lithium.

7- Ecrire l'équation **(1)** de la réaction du lithium avec l'eau en milieu acide en prenant un coefficient stœchiométrique de 1 pour le lithium.

8- Evaluer la constante d'équilibre de la réaction **(1)**. La réaction est-elle attendue totale ?

9- Proposer une interprétation de l'assertion « Le lithium réagit peu avec l'eau ».

10- Donner l'allure des courbes courant-potentiel permettant de décrire les caractéristiques de la réaction **(1)**.

B) Elaboration du lithium à partir du minerai : passage par des composés intermédiaires.

Document 2 : Extrait des « Techniques de l'ingénieur »

« Le lithium est présent dans la lithosphère à une concentration de l'ordre de 60 ppm. Il existe plus d'une centaine d'espèces minérales contenant Li, dont environ 25 titrent plus de 2% en Li_2O.

Les trois principaux minéraux du lithium sont des aluminosilicates (exemple : le spodumène de formule $\{4SiO_2.Al_2O_3.Li_2O\}$).[…].

Le spodumène est broyé dans un broyeur à boulets dans lequel est ajouté de l'acide sulfurique H_2SO_4 à 93% en excès par rapport à la stœchiométrie de la réaction ci-dessous.[…]. Cette lixiviation avec de l'eau met en solution le lithium.

$$\{4SiO_2.Al_2O_3.Li_2O\} + 8\ H^+ = 2\ Li^+ + 2\ Al^{3+} + 4\ SiO_2 + 4\ H_2O \quad \textbf{(2)}$$

Les impuretés Mg, Ca, Al et Fe 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 purifié est transformé en chlorure par réaction avec l'acide chlorhydrique.

11- En considérant la réaction **(2)** comme totale, quel est le volume minimal d'acide sulfurique à 93% nécessaire pour dissoudre 1 mole de spodumène ? Pour simplifier on considérera que les 2 acidités sont fortes.

12- Sous quelle forme les impuretés précipitent-elles lors de la neutralisation à la chaux ? Pourquoi le lithium ne précipite-t-il pas lors de cette étape ?

13- Lors de l'étape de précipitation des impuretés, que l'on assimilera aux seuls ions aluminium, calculer le pH à atteindre pour commencer à précipiter les ions aluminium ainsi que le pH à atteindre pour précipiter 99,9 % des ions aluminium initialement présents (on considérera une solution initiale contenant des ions Li^+ à 0,1 $mol.L^{-1}$ et l'impureté Al^{3+} à hauteur de 1% en quantité de matière ; on négligera la dilution).

Le carbonate de lithium est un composé peu soluble dans l'eau. Sa solubilité est de l'ordre de 0,2 mol.L^{-1} à 20°C et de 0,1 mol.L^{-1} à 100°C.

14- Le carbonate de lithium est-il plus ou moins soluble que le carbonate de sodium ? Justifier.

15- Ecrire l'équation de la réaction **(3)** de dissolution du carbonate de lithium.

16- La réaction **(3)** est-elle endo ou exothermique ? Justifier.

17- En déduire le signe d'une grandeur thermodynamique caractéristique de la réaction **(3)**, grandeur dont on précisera le nom.

18- Déterminer la valeur de cette grandeur thermodynamique (on pourra introduire des simplifications dans l'application numérique).

C) Elaboration du lithium à partir du minerai : électrolyse.

Document 3 : Extrait des « Techniques de l'ingénieur »

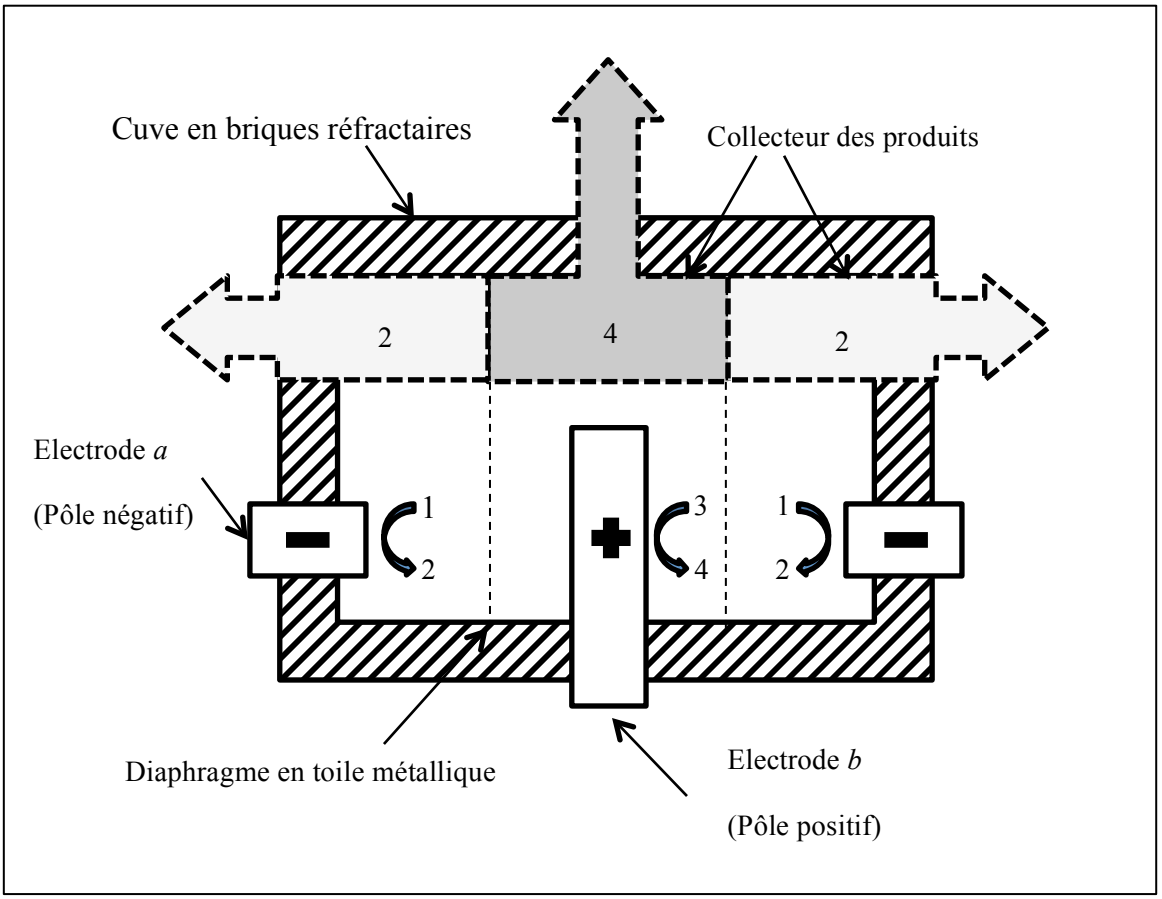
« Le lithium métal est obtenu par électrolyse ignée de son chlorure. […]. L'électrolyse s'effectue dans une cellule de type Down comparable à la cellule produisant le sodium. Cette cellule comprend :

- une cuve en acier revêtue entièrement de briques réfractaires et calorifugées ;
- quatre anodes en graphite dont une seule est représentée sur le schéma ;
- une cathode annulaire entourant les anodes ;
- quatre diaphragmes en toile métallique situés entre les électrodes pour empêcher la recombinaison entre le lithium et le dichlore ;
- un collecteur, une sorte de cloche portant les diaphragmes, placé au dessus des anodes, qui recueille séparément le lithium et le dichlore.

Le chlorure de lithium est alimenté en continu dans la cellule ; le débit est réglé de sorte que le niveau reste constant. […].

Dans les cellules les plus récentes, les conditions d'électrolyse sont les suivantes : pour une densité de courant de 6 à 7 kA.m^{-2}, la tension est de l'ordre de 6 à 7,5 V. […].
Une cellule d'électrolyse produit 275 kg de lithium et 1400 kg de dichlore par jour et la consommation électrique est de 30 à 35 kWh.kg^{-1} de lithium.

Schéma simplifié de l'électrolyseur :



En complément d'information, une électrolyse ignée signifie que le chlorure de lithium est électrolysé sous forme de sel fondu, la température d'électrolyse étant comprise entre 400 et 460 °C. Le lithium métal est également obtenu à l'état liquide. Le milieu dans l'électrolyseur est parfaitement anhydre. On considérera le chlorure de lithium comme étant totalement dissocié (Li^+,Cl^-) à la température d'électrolyse. La densité de courant indiquée est donnée pour l'électrode où apparaît le lithium. La consommation électrique indiquée prend en compte le fonctionnement de l'électrolyse et le chauffage de la cellule.

19- Déterminer, en justifiant, les réactions à l'anode et à la cathode ainsi que l'équation globale de la réaction d'électrolyse.

20- Nommer les espèces chimiques ***1*** à ***4*** et affecter les termes d'anode et de cathode aux électrodes ***a*** et ***b.***

21- Estimer la tension minimale d'électrolyse. Quel phénomène permet d'interpréter l'écart entre la valeur calculée et la valeur indiquée dans le *document 3* ?

22- Vérifier que les masses de lithium et de dichlore obtenues, indiquées dans le *document 3*, sont bien cohérentes entre elles.

23- Montrer que les données du *document 3* permettent de retrouver par calcul une valeur légèrement sous-estimée de la consommation électrique. Comment interpréter l'écart entre la valeur calculée et la valeur indiquée dans le *document 3* ?

Données :

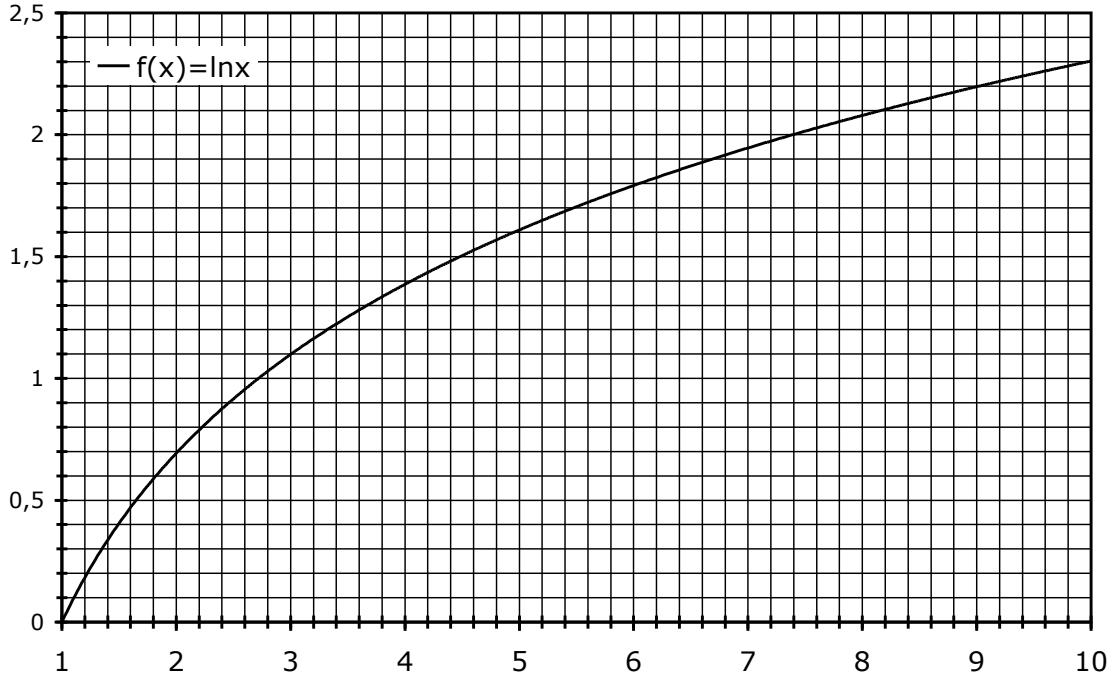
Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}0.10^{23}$ mol^{-1}.
Constante des gaz parfaits : R= 8,3 J.K^{-1}.mol^{-1}
Constante de Faraday : F= 96500 C.mol^{-1}
Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$

Masses molaires : H : 1,0 g.mol^{-1} ; C : 12,0 g.mol^{-1} ; O : 16,0 g.mol^{-1} ; Cl : 35,5 g.mol^{-1}
H_2SO_4 : 98 g.mol^{-1}
Densité d'une solution d'acide sulfurique à 93% en masse : ≈ 2

Produit de solubilité à 25°C : $Al(OH)_{3(s)}$: $K_s \approx 10^{-33}$

Potentiels standard à 25°C et pH = 0 :
$Li^+_{(aq)}/Li_{(s)}$: - 3,0 V $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$: 0,0 V $Cl_{2(g)}/Cl^-_{(aq)}$: 1,4 V
Dans un souci de simplification, on utilisera ces valeurs de potentiel sur l'ensemble du sujet quelles que soient les phases des espèces et la température.

Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$



FIN DE L'ENONCE

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Courbes courant-potentiel
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/mines/mp