

METROPOLE juin 2016

Un navigateur décide d'entreprendre la traversée de l'Atlantique en solitaire à bord d'un bateau à voiles. Au cours de cette aventure, il a besoin de connaître avec précision sa position. Pour cela, le bateau est équipé d'un récepteur GPS (Global Positioning System)

Alimentation d'un récepteur GPS par une pile au lithium**Données physicochimiques :**

Constante de Faraday (charge d'une mole d'électrons) : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Masse molaire du lithium : $M_{\text{Li}} = 6,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante du gaz parfait : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Conversion d'unité de température : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

Potentiel standard d'électrode du couple Li^+/Li par rapport à l'ESH : $E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^{\circ} = -3,04 \text{ V}$

Rappel : à 25°C , $\frac{RT}{F} \times \ln(x) = 0,059 \times \log(x)$

Le système de localisation GPS embarqué sur le bateau doit être alimenté par une tension élevée. La pile utilisée ici est une pile au lithium-chlorure de thionyle (Li-SOCl₂) ou pile LTC. Le document ci-dessous regroupe des données relatives à différents matériaux utilisés dans la conception de piles.

Caractéristiques de quelques matériaux constitutifs d'une pile

Matériau	Capacité massique ⁽¹⁾ (A·h·kg ⁻¹)	Masse volumique (g·cm ⁻³)	Potentiel standard par rapport à l'ESH ⁽²⁾ (V)
Lithium	3889	0,53	- 3,04
Aluminium	2980	2,70	- 1,66
Zinc	820	7,14	- 0,76
Cadmium	477	8,65	- 0,40

(1) Quantité maximale d'électricité que peut fournir la pile par kilogramme du matériau la constituant. L'ampère-heure (A·h) est une unité de mesure de charge électrique (1 A·h = 3600 C).

(2) Électrode Standard à Hydrogène

1. Informations sur les piles au lithium

À partir du document précédent, expliquer pourquoi le lithium (associé à une électrode de potentiel positif) est le matériau le mieux adapté à la conception d'une pile utilisée pour l'alimentation du récepteur GPS. Trois arguments sont attendus.

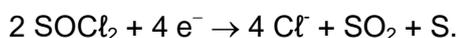
2. Fonctionnement d'une pile au lithium

La pile LTC utilisée ici est constituée :

- d'une électrode de lithium métal,
- d'une électrode constituée de carbone poreux rempli de chlorure de thionyle (SOCl₂) et de tétrachloroaluminate de lithium LiAlCl₄ avec $[\text{Li}^+] = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

L'électrode de lithium présente un potentiel $E_{\text{Li}} = -3,16 \text{ V}$ (à 25°C).

Lors du fonctionnement de la pile, l'électrode de carbone est le siège de la réaction électrochimique dont l'équation est :



Dans les conditions d'utilisation de la pile, l'électrode de carbone adopte un potentiel

$$E_{\text{carbone}} = +0,65 \text{ V}$$

2.1. Écrire la demi-équation électronique pour le couple Li^+ / Li .

Écrire l'expression littérale du potentiel E_{Li} à l'aide de la relation de Nernst, et retrouver la valeur donnée ci-dessus.

2.2. Calculer la force électromotrice de la pile dans ces conditions de fonctionnement.

2.3. Écrire l'équation d'oxydoréduction de fonctionnement de la pile.

2.4. Indiquer quelle électrode constitue l'anode et quelle électrode constitue la cathode. Justifier la réponse.

3. Durée de fonctionnement du récepteur GPS

Le navigateur estime que sa traversée de l'Atlantique durera au moins 22 jours. Il cherche donc à déterminer l'autonomie des piles au lithium. On considère que le récepteur GPS est alimenté par une pile contenant une masse $m = 1,20$ g de lithium métallique.

3.1. Le lithium est le réactif limitant lors du fonctionnement de la pile. En déduire que la charge électrique ou quantité d'électricité Q débitée par la pile une fois que tout le lithium aura été consommé vaut $Q = 1,68 \times 10^4$ C.

3.2. Sachant que l'intensité I fournie au récepteur GPS vaut $I = 10,00$ mA, vérifier qu'il présente une autonomie $\tau = 19,4$ jours.

3.3. L'incertitude U_τ sur l'autonomie peut être calculée à l'aide de l'expression ci-contre :

$$\frac{U_\tau}{\tau} = \sqrt{\left(\frac{U_{m_{\text{Li}}}}{m_{\text{Li}}}\right)^2 + \left(\frac{U_I}{I}\right)^2}$$

Sachant que $\frac{U_{m_{\text{Li}}}}{m_{\text{Li}}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ et que $\frac{U_I}{I} = 0,2 \cdot 10^{-2}$, en déduire que l'incertitude sur l'autonomie peut

être calculée de façon simplifiée à l'aide de l'expression suivante : $\frac{U_\tau}{\tau} = \frac{U_{m_{\text{Li}}}}{m_{\text{Li}}}$

3.4. Écrire la valeur de l'autonomie τ sous la forme : $\tau_{\text{estimée}} = \tau \pm U_\tau$.

3.5. Indiquer si l'autonomie du récepteur GPS paraît suffisante. Argumenter la réponse

Si l'eau peut être présente en abondance dans certaines régions, elle n'est pas forcément potable. Elle est souvent le vecteur de maladies : bactéries, virus, parasites s'y déposent et s'y développent. Ces micro-organismes peuvent engendrer des pathologies graves. Dans un village isolé, jusqu'à présent ravitaillé en eau potable par des camions, les habitants souhaitent installer une station de pompage.

Méthode de potabilisation de l'eau par chloration

La chloration est l'action de désinfecter l'eau avec certains produits chlorés (hypochlorite de sodium ou de calcium, dichlore, ...) Le choix s'est porté sur l'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{ClO}^-_{(\text{aq})}$) qui est un oxydant puissant. Mélangé à l'eau, il détruit les matières organiques qu'elle contient, en particulier les virus pathogènes et les microbes en une demi-heure. Lors du procédé de chloration, l'ion hypochlorite réagit avec la matière organique contenue dans l'eau pour donner des composés halogénoorganiques tels que le trichlorométhane, l'acide dichloroacétique, l'acide trichloroacétique et le dichloroacétonitrile.

À côté de la station, un petit laboratoire de contrôle et de production d'hypochlorite de sodium a été installé.

1) Production d'hypochlorite

La production d'ions hypochlorite s'effectue en deux étapes :

- Production de dichlore par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium ;
- Dismutation du dichlore en ions chlorure et hypochlorite en milieu basique :



1.1. Calculer la concentration molaire (notée C_0) de la solution de chlorure de sodium utilisée lors de l'électrolyse ;

$$M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

1.2. À quelle borne du générateur de tension est reliée la cathode ?

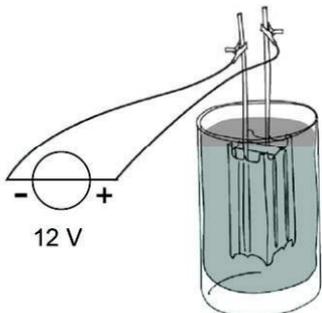
1.3. Prévoir, à l'aide des couples oxydant/réducteur, les phénomènes observés aux électrodes en précisant le nom des phénomènes et celui des électrodes.

couples oxydant/réducteur : $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

1.4. En déduire la réaction d'oxydoréduction.

1.5. À partir des équations chimiques des réactions d'électrolyse et de dismutation, prévoir la quantité de matière maximale d'ions hypochlorite pouvant être formée dans 1,00 L de solution, en supposant les deux réactions totales.

Préparation d'hypochlorite de sodium par électrolyse



1,00 litre de solution salée contenant 50,0 g de sel (chlorure de sodium NaCl)

$M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$

2) Dosage de la solution d'hypochlorite par étalonnage

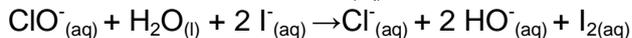
Il est nécessaire de mesurer la concentration en ions hypochlorite dans la solution S1 issue de l'électrolyse pour pouvoir poursuivre le procédé de chloration.

La concentration en ions hypochlorite est déterminée par spectrophotométrie selon le protocole suivant :

- La solution S₁ de concentration C₁ en ions hypochlorite, est diluée au centième pour obtenir une solution S₂ de concentration C₂.

- Un excès d'ions iodure est ajouté à la solution S₂.

Les ions hypochlorite ClO⁻_(aq) réagissent avec les ions iodure I⁻_(aq) pour former du diiode I_{2(aq)} :



La réaction est totale.

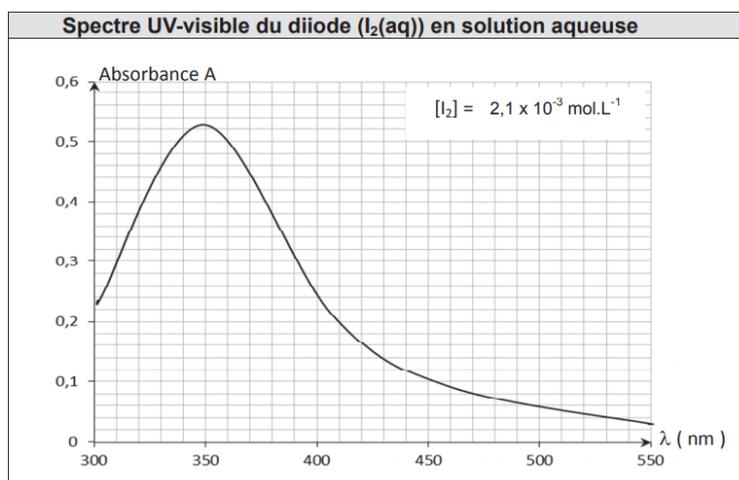
- Le diiode étant une espèce colorée, la solution ainsi obtenue est analysée par spectrophotométrie à 350 nm : son absorbance est A = 1,00.

Loi de Beer-Lambert

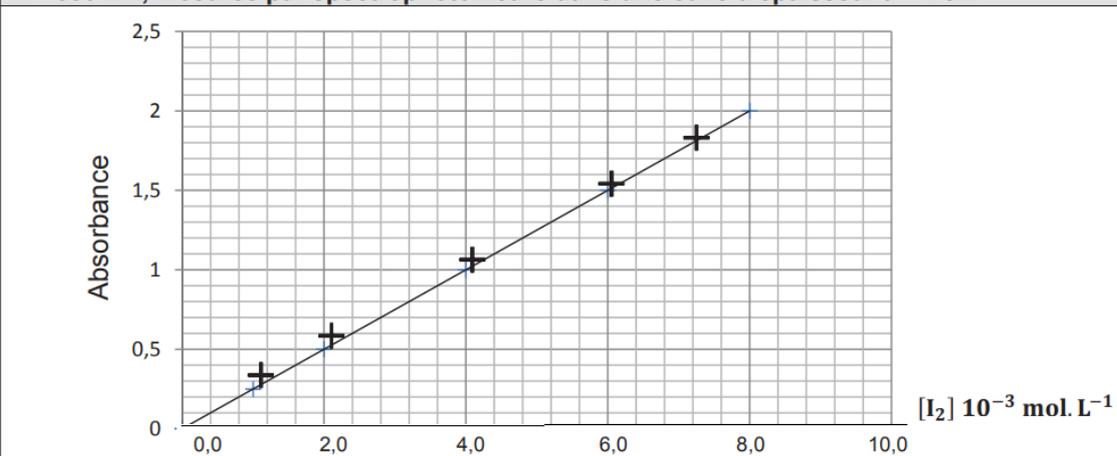
D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance **A** d'une solution contenant une seule espèce chimique absorbant à la longueur d'onde d'étude λ est proportionnelle à la concentration molaire de cette espèce.

2.1. Justifier le choix de la longueur d'onde d'analyse : $\lambda = 350 \text{ nm}$

2.2. En quoi la courbe du document ci-dessous montre que les conditions d'application de la loi de Beer-Lambert sont respectées ? Qu'a-t-on fait pour être dans de telles conditions ?



Courbe d'étalonnage pour le dosage du diiode (I_{2(aq)}) à une longueur d'onde $\lambda = 350 \text{ nm}$, mesurée par spectrophotométrie dans une cuve d'épaisseur $l = 1 \text{ cm}$



2.3. Déterminer la concentration en diiode dans la solution analysée. Déduire la concentration C₂ en ions hypochlorite dans la solution S₂.

2.4. Déterminer ensuite la concentration C₁ de la solution S₁.

2.5. En utilisant les données du constructeur concernant la verrerie et l'incertitude sur la concentration de la solution S2, le technicien a calculé l'incertitude U_{C_1} sur la concentration de la solution mère (C1) avec un taux de confiance de 95 %. Il a calculé :

$$U_{C_1} = C_1 \sqrt{\left(\frac{U_{C_2}}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_{pipette}}}{V_{pipette}}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_{fiole}}}{V_{fiole}}\right)^2} = 8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

En pratique, la relation précédente peut être simplifiée par le calcul suivant : $U_{C_1} = C_1 \times \left(\frac{U_{C_2}}{C_2}\right)$

Calculer l'incertitude U_{C_1} avec cette relation simplifiée, sachant que le rapport $\frac{U_{C_2}}{C_2}$ concernant la concentration de la solution S₂ est égal à 0,02.

2.6. Justifier qu'il est légitime d'utiliser la relation simplifiée. Conclure sur la prépondérance d'une incertitude par rapport aux autres.

2.7. Exprimer le résultat sous la forme d'un encadrement : $C_1 - U_{C_1} \leq C_1 \leq C_1 + U_{C_1}$

2.8. Pour traiter l'eau, on tolère une concentration de la solution d'hypochlorite de sodium comprise entre 0,37 mol.L⁻¹ et 0,43 mol.L⁻¹. La solution fabriquée par électrolyse correspond-elle à la norme

2.9. Le rendement de l'électrolyse est donné par la relation $\eta(\%) = \frac{C_1}{C_0} \times 100$; Faire l'application numérique. Conclure sur l'efficacité de la méthode de production de la solution d'hypochlorite de sodium.