

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.

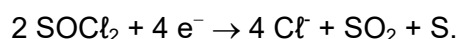
2. Fonctionnement d'une pile au lithium

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 $m = 1,20 \text{ g}$ 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 $Q = 1,68 \times 10^4 \text{ C}$.

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

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

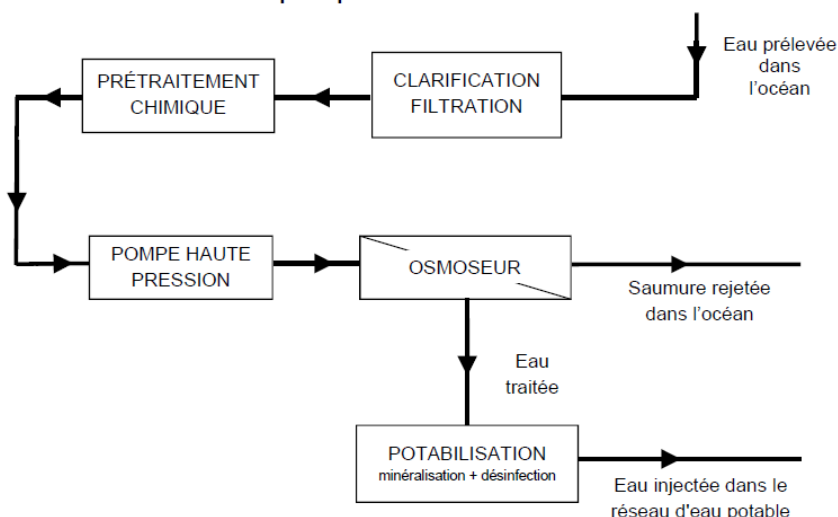
être calculée de façon simplifiée à l'aide de l'expression suivante : $\frac{U_\tau}{\tau} = \frac{U_{m_{\text{Li}}}}{m_{\text{Li}}}$

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

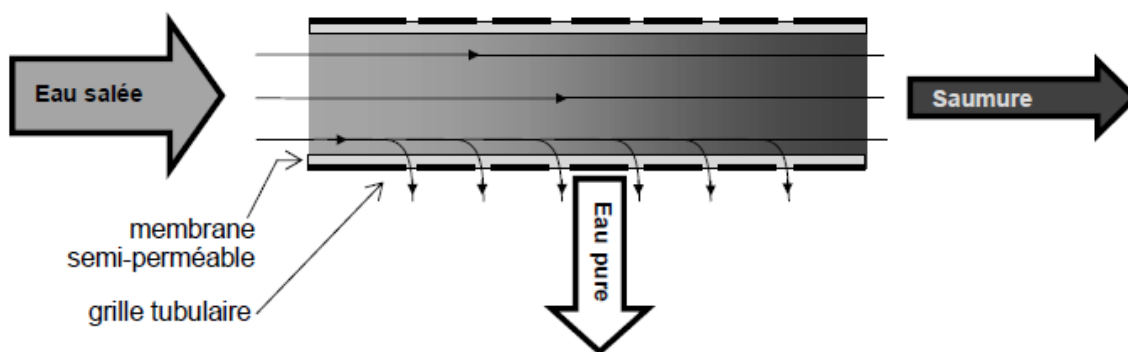
L'approvisionnement en eau potable est un enjeu majeur dans le monde actuel. Pour permettre le développement de certaines régions littorales, des programmes de construction d'usines de dessalement de l'eau de mer sont mis en place. On s'intéresse à une de ces unités, située sur la côte atlantique. Cette usine prélève l'eau dans l'océan. L'eau subit d'abord des étapes de clarification et filtration puis de prétraitement chimique. Le dessalement est réalisé dans l'osmoseur selon la technique de l'osmose inverse. La saumure enrichie en sel est rejetée à la mer. L'eau traitée est potabilisée (minéralisée et désinfectée) puis injectée dans le réseau d'eau potable.

Schéma de principe d'une usine de dessalement



Prétraitement chimique de l'eau salée à l'acide sulfurique

L'osmoseur est l'élément central du traitement de l'eau de mer. Son principe de fonctionnement est décrit dans le schéma ci-dessous. Il repose sur l'utilisation d'une membrane semi-perméable qui laisse passer l'eau mais retient les ions. Dans des conditions optimales, pour 1,00 L d'eau salée injectée en entrée, on récupère 0,50 L d'eau pure et 0,50 L de saumure.

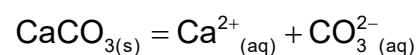


Si l'eau de mer n'est pas traitée en amont de l'osmoseur, certains ions vont provoquer la formation d'un dépôt de carbonate de calcium (ou tartre).

Afin d'analyser ce phénomène, on étudie une cellule d'osmose inverse alimentée par une solution ionique contenant des ions carbonate CO_3^{2-} et calcium Ca^{2+} de concentrations molaires :

$$C_0 = [\text{Ca}^{2+}]_0 = [\text{CO}_3^{2-}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

L'équation de dissolution du carbonate de calcium est rappelée ci-dessous :



1. Expliquer qualitativement pourquoi la concentration en ions augmente le long du tube lors du passage de la solution ionique dans l'osmoseur.

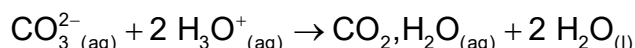
2. Si on suppose qu'aucune transformation chimique ne se produit dans le tube, montrer que les concentrations molaires à la sortie de l'osmoseur valent :

$$[\text{Ca}^{2+}]_1 = [\text{CO}_3^{2-}]_1 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

3. Exprimer puis calculer le quotient de réaction Q_{R1} à la sortie de l'osmoseur.

4. La constante de dissolution a pour valeur $K_s = 5,0 \cdot 10^{-9}$ à 25°C . Comparer Q_{R1} à cette constante d'équilibre K_s et conclure sur les problèmes rencontrés.

5. En réalité, dans l'usine, un prétraitement chimique de l'eau de mer est réalisé avant l'injection dans l'osmoseur. On la mélange à de l'acide sulfurique qui réagit avec les ions carbonate de l'eau de mer suivant la réaction :



Expliquer par un texte argumenté de 5 lignes au maximum l'intérêt d'ajouter de l'acide sulfurique pour éviter l'entartrage des membranes osmotiques. La réponse devra être soigneusement justifiée et les étapes du raisonnement seront clairement détaillées.

POLYNESIE 2016

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 :

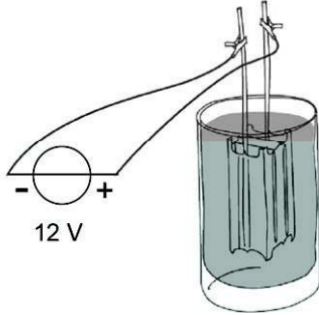


1.1. Calculer la concentration molaire (notée C_0) de la solution de chlorure de sodium utilisée lors de l'électrolyse ;

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

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

Préparation d'hypochlorite de sodium par électrolyse



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

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

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.

2) Dosage de la solution d'hypochlorite par étalonnage

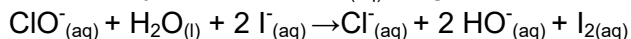
Il est nécessaire de mesurer la concentration en ions hypochlorite dans la solution S1 issue de l'électrolyse pour pouvoir poursuivre le procédé de chloration.

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 $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ réagissent avec les ions iodure $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ pour former du diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$:



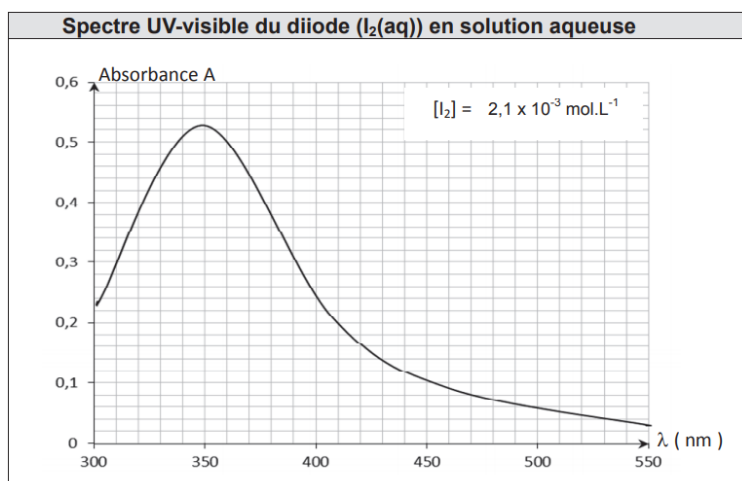
La réaction est totale.

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

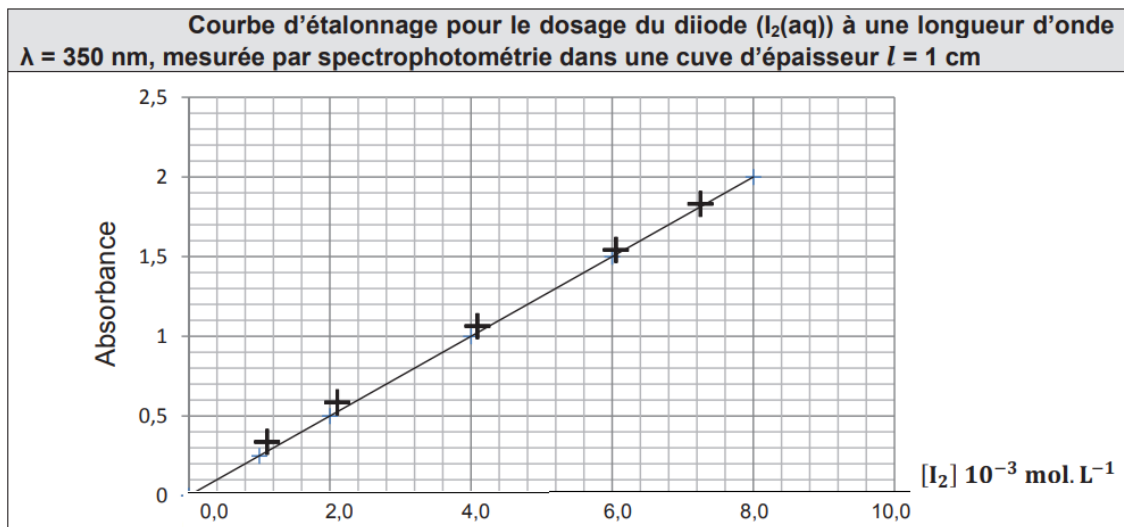
Loi de Beer-Lambert

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 ?



2.3. Déterminer la concentration en diiode dans la solution analysée. Dédurre la concentration C_2 en ions hypochlorite dans la solution S_2 .

2.4. Déterminer ensuite la concentration C_1 de la solution S_1 .

2.5. En utilisant les données du constructeur concernant la verrerie et l'incertitude sur la concentration de la solution S_2 , le technicien a calculé l'incertitude U_{C_1} sur la concentration de la solution mère (C_1) avec un taux de confiance de 95 %. Il a calculé :

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

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 S_2 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 $0,37 \text{ mol.L}^{-1}$ et $0,43 \text{ mol.L}^{-1}$. 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.