

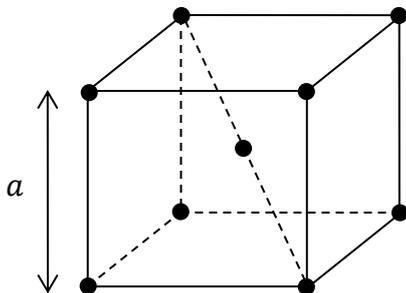
1) Le remplissage des couches (n) et sous-couches (n, l) s'effectue à **énergie croissante**. Celle-ci augmente quand $n + l$ croît, à $n + l$ constant le remplissage se fait à n croissant (Klechkowski). Les électrons occupent le **maximum de cases quantiques** (n, l, m_l) (Hund) avant de s'apparier en se distinguant par leur quatrième nombre quantique $m_s = \pm \frac{1}{2}$ (Pauli). Avant l'appariement, tous les électrons d'une sous-couche ont le **même** m_s .



$Z = 3 : 1s^2 2s^1 \uparrow \downarrow \uparrow$ Il appartient à la famille des **alcalins**.

- 2) L'énergie d'ionisation est l'énergie nécessaire pour extraire de l'atome un électron périphérique. Dans le cas du lithium, cet électron est **plus proche du noyau**, l'énergie d'ionisation est plus élevée.
- 3) Le lithium est un **très bon réducteur**. On l'utilise dans les piles ou batteries afin d'obtenir une grande valeur de la force électromotrice.
- 4) Soit x , le pourcentage d'isotope ${}^7\text{Li}$: $7x + 6(1 - x) = 6,951 \Leftrightarrow x = 0,951$

5 & 6) La coordinence est le nombre de **plus proches voisins** dans la maille, ici elle vaut **8**.
Le nombre d'atomes par maille est $8 * \frac{1}{8} + 1 = 2$



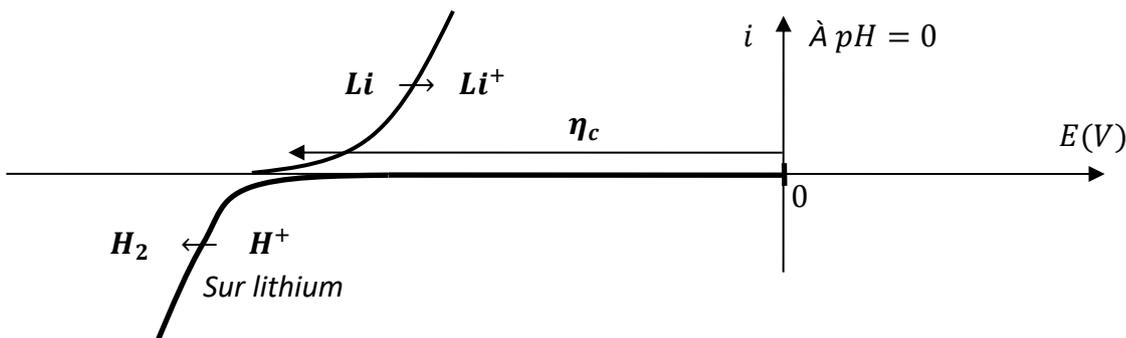
Le contact se fait sur la diagonale du cube.

$$a\sqrt{3} = 4r \Leftrightarrow a = 358 \text{ pm}$$

7 & 8) $\text{Li} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2$ A l'équilibre, $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,06 \log\left(\frac{[\text{H}^+]P_{\text{H}_2}^{0,5}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}\right) = E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 + 0,06 \log([\text{Li}^+])$

On en déduit que $K_1 = \frac{[\text{Li}^+]P_{\text{H}_2}^{1/2}}{[\text{H}^+]P_{\text{H}_2}^{0,5}} = 10^{50} \gg 1$: **La réaction est attendue totale.**

9 & 10) Il semblerait que la **surtension cathodique** du couple H^+/H_2 sur le métal lithium soit **très basse**.



Il est possible également que le métal lithium soit recouvert d'une **couche d'oxyde Li_2O** (Passivation).

11) La dissolution d'une mole de spodumène nécessite quatre moles d'acide sulfurique (392 g). Cela correspond à 422 g de solution d'acide à 93 %, donc à un volume de **0,21 L** environ.

12) Les impuretés précipitent sous forme **d'hydroxydes** ($Al(OH)_3$...) alors que le lithium non, son produit de solubilité ($K_s = [Li^+][HO^-]$) semble trop grand.

13) $[Al^{3+}][HO^-]^3 = 10^{-33}$ Au début de la précipitation, $[Al^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \text{pH} = 4$
Pour 99,9% d'ions précipités, $[Al^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \text{pH} = 5$

14) La réaction $Na_2CO_3 + 2 Li^+ \rightleftharpoons Li_2CO_3 + 2 Na^+$ s'effectue dans le sens direct, le carbonate de lithium est **moins soluble** que le carbonate de sodium.

15-18) $Li_2CO_3 \rightleftharpoons 2 Li^+ + CO_3^{2-}$ (En milieu basique)

Cette réaction est **exothermique** car elle est favorisée à basse température.

D'après la loi de Van 't Hoff ($\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$), **l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ est négative.**

Par intégration $\frac{\Delta_r H^0}{R} \left(-\frac{1}{373} + \frac{1}{293} \right) = \ln \left(\frac{K(373 \text{ K})}{K(293 \text{ K})} \right) = \ln \left(\frac{4s^3(373 \text{ K})}{4s^3(293 \text{ K})} \right) = -\ln 2^3 \rightarrow \Delta_r H^0 = -24 \text{ kJ.mol}^{-1}$

19) A l'anode se produit l'oxydation de Cl^- : $2 Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2 e^-$

A la cathode se produit la réduction de Li^+ : $Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$ Finalement, $2 Li^+ + 2 Cl^- \rightleftharpoons 2 Li + Cl_2$

20) **1 = Li^+** **2 = Li** **3 = Cl^-** **4 = Cl_2** L'électrode **a** est la **cathode**, la **b** est l'**anode**.

21) La tension minimale vaut environ **4,4 V** (écart entre les E^0). Les **surtensions cathodiques, anodiques** ainsi que la **tension ohmique** due à la **résistance** de l'électrolyseur sont responsables de la valeur réelle.

22) L'électrolyse produit **deux fois plus de mole de Li que de Cl_2** :

$$n_{Li} = 39,6 \text{ kmol.j}^{-1} \quad n_{Cl_2} = 19,7 \text{ kmol.j}^{-1}$$

23) Pour produire un 1 kg de lithium, 144 moles d'électrons sont nécessaires.

Cela représente une charge Q égale à $1,39 \cdot 10^7 \text{ C}$: $W_{elec} = QU = \mathbf{83,4 \text{ à } 104 \text{ MJ}}$ (**23 à 29 kWh**)

L'énoncé précise que la consommation électrique annoncée prend en compte le **chauffage** de la cellule.