

Deux extraits du sujet Agro-Véto 2021, option TB sur le lithium

Le prix Nobel de chimie 2019 a été attribué à l'Américain John B. Goodenough, à l'Anglais Stanley Whittingham et au Japonais Akira Yoshino pour l'invention et l'amélioration des batteries au lithium.

Le lithium est en effet un élément chimique important et ce problème va s'intéresser à différentes propriétés du lithium métallique ou à des espèces chimiques composées de lithium.

Ce problème est constitué de 5 parties indépendantes :

Partie A : Étude de l'élément lithium ${}_3\text{Li}$

Partie B : Extraction du lithium des saumures

Partie C : Le lithium en chimie organique, la synthèse de l'Efavirenz

Partie D : Évapo-concentration des saumures

Partie E : Les batteries au lithium

Les données numériques utiles à chaque partie sont regroupées à la fin de chacune d'entre elles.

Seules les parties A et E sont données en extrait ici.

Partie A : Étude de l'élément lithium ${}_3\text{Li}$

A1. Écrire la configuration électronique de l'atome de lithium dans son état fondamental.

A2. Déduire de sa configuration électronique la place de l'élément lithium dans la classification périodique. Indiquer le nom de sa famille.

A3. Donner, en justifiant, l'ion stable formé par le lithium.

Le lithium n'est pas présent à l'état solide sur Terre car il réagit avec l'eau et le dioxygène.

Document n°1 : Action de l'eau sur le lithium

Dans un cristalliseur rempli d'eau, on introduit quelques gouttes de phénolphtaléine. On place ensuite un petit morceau de lithium solide sur l'eau. On observe un dégagement gazeux abondant et le rosissement de la solution. Un bout d'un certain temps, le morceau de lithium a disparu.

Zone de virage de la phénolphtaléine :
à $\text{pH} < 10$: incolore ; à $\text{pH} > 10$: rose

A4. Indiquer et justifier à l'aide des potentiels standard la nature du dégagement gazeux produit dans l'expérience du document n°1.

A5. Indiquer ce que permet de conclure l'apparition de la coloration rose.

A6. Écrire l'équation-bilan de la réaction, notée (1), entre le lithium solide et l'eau, en imposant un nombre stœchiométrique de 1 au lithium.

A7. Calculer la valeur de la constante thermodynamique, notée K° , de la réaction (1). Conclure.

Le lithium métallique réagit avec le dioxygène gazeux de l'air pour donner l'oxyde de lithium solide Li_2O . Pour toute la suite, on se placera à une température de 298 K.

A8. Écrire l'équation-bilan de cette réaction, notée (2), en imposant un nombre stœchiométrique de 1 à Li_2O .

A14. Compte tenu de la réactivité du lithium solide avec l'eau et l'air, proposer une manière de stocker du lithium solide au laboratoire.

Données utiles à la partie A :

Température de fusion du lithium : $T_{\text{fus}} = 181 \text{ }^\circ\text{C}$

Température d'ébullition du lithium : $T_{\text{éb}} = 1342 \text{ }^\circ\text{C}$ sous la pression de 1 bar.

Potentiels standard à 298 K et pH = 0

$$E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}_{(\text{s})}) = -3,04 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0,00 \text{ V}$$

Constante d'acidité à 298 K :

$$K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 1$$

$$K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = 10^{-14}$$

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$RT \cdot \ln(10)/F \approx 0,06 \text{ V}$ à 298 K

Constante de Faraday : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Partie E : Les batteries au lithium

Nous allons étudier les accumulateurs au lithium appelés Li-ion.

Un accumulateur est un dispositif électrochimique capable de stocker de l'énergie électrique et de la restituer selon des cycles de charge et décharge.

Ces accumulateurs sont associés en batterie de quelques unités à plusieurs milliers d'éléments de base présentés dans cette partie.

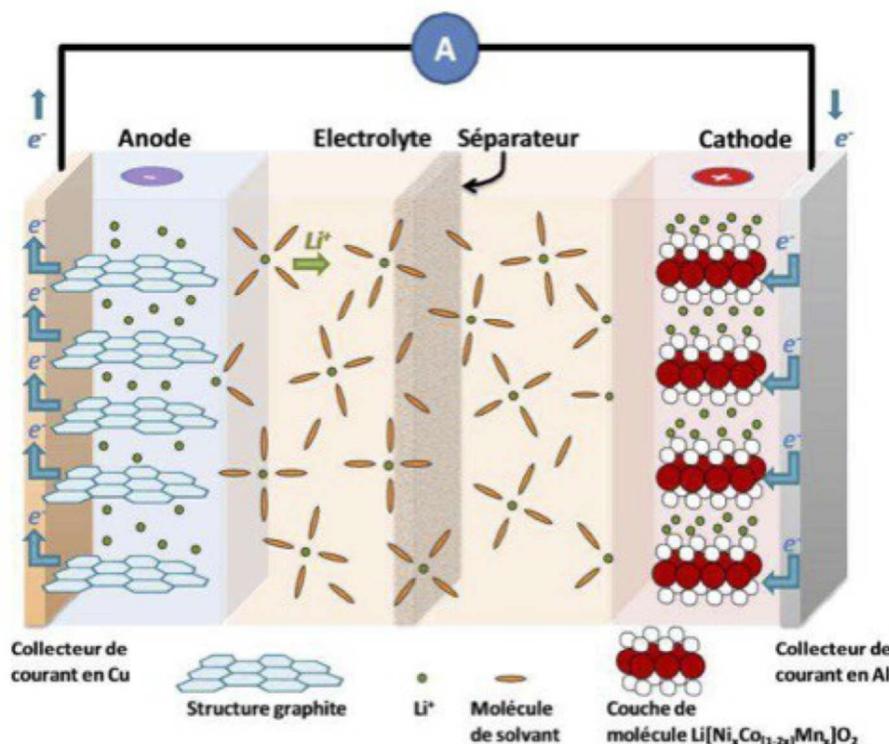
L'accumulateur est formé de deux électrodes séparées par un séparateur, l'espace entre les électrodes contient un électrolyte.

C'est la constitution des électrodes et la nature des réactions électrochimiques qui différencient les modèles d'accumulateurs Li-ion, les plus connus étant LCO, NMC, NCA, LFP..

Document 3 : Structure et principe de fonctionnement en décharge d'un accumulateur Li-ion

L'appellation lithium-ion ou Li-ion provient du fait que la technologie est basée sur l'insertion et la désinsertion des ions lithium des deux électrodes dans les deux sens selon l'état de charge ou de décharge. Pendant la décharge, un électron est libéré à l'électrode négative (anode) et est acheminé par l'intermédiaire du circuit externe vers l'électrode positive (cathode).

Simultanément, un ion Li^+ est intercalé dans le matériau de la cathode et un ion lithium est libéré de l'anode pour préserver l'électro-neutralité de l'électrolyte.



Ce principe de fonctionnement est illustré par la figure ci-dessus dans le cas d'une cathode lamellaire type NMC.

L'intérêt du lithium pour les accumulateurs réside dans le potentiel standard normal extrême du couple redox Li^+/Li à $-3,04 \text{ V}$ et la capacité théorique de $3860 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ grâce à la masse volumique très faible du lithium de $534 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

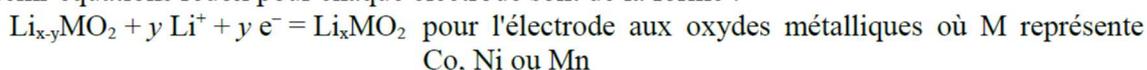
La densité d'énergie massique d'une cellule (accumulateur) notée ρ s'exprime en $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$, c'est la grandeur qui permet de comparer les différents types d'accumulateurs. De $35 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour les accumulateurs au plomb à $150 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour les cellules Li-ion actuellement et jusqu'à des valeurs théoriques $3,5 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour des accumulateurs lithium air.

Cette densité dépend de la tension U aux bornes de la cellule et de la capacité κ de cette cellule :

$$\rho = U \times \kappa \quad \text{équation (3)}$$

La tension U dépend des potentiels des deux électrodes.

Les demi-équations rédox pour chaque électrode sont de la forme :



où x , y et z sont des coefficients compris entre 0 et 1.

E1. Lors de la décharge de l'accumulateur, l'anode est le pôle négatif. Nommer le type de réaction redox qui se produit sur une anode. Écrire la demi-équation redox dans le sens où elle se produit lors de la décharge de l'accumulateur.

E2. Lors de la charge de l'accumulateur, écrire la demi-équation redox dans le sens de la réaction qui se produit sur l'électrode aux oxydes métalliques. Indiquer le nom que porte cette électrode. Donner le signe de cette électrode.

Le potentiel des électrodes est dû aux interactions complexes lors de l'insertion et la désinsertion des ions lithium dans le réseau cristallin des électrodes, à la composition des électrodes et aux interactions avec l'électrolyte.

Le potentiel de l'électrode au graphite évolue entre 0 et 0,2 V par rapport au potentiel du couple Li^+/Li .

En revanche les matériaux d'électrode positive insèrent les ions lithium à des potentiels supérieurs à 3 V.

On donne sur la figure 6 ci-contre, le potentiel de l'électrode positive en fonction de la teneur x de lithium dans Li_xCoO_2 . Le potentiel d'électrode (voltage) est exprimé par rapport au potentiel du couple Li^+/Li .

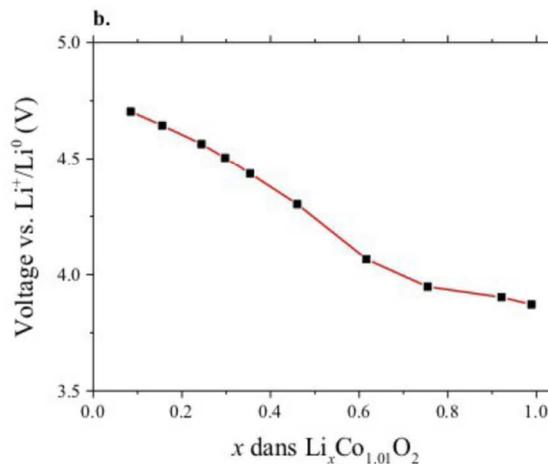


Figure 6 : Potentiel d'électrode positive

E3. Expliquer si, par ce seul aspect du potentiel, la densité d'énergie massique ρ est favorisée par une valeur élevée ou faible de x .

La force électromotrice U de l'accumulateur Li-ion est comprise entre 3,0 et 4,1 V.

On s'intéresse maintenant à la charge électrique qui traverse l'accumulateur d'un collecteur à l'autre.

E4. À l'aide du document 3, associer à chaque matériau de la liste suivante, la nature des porteurs de charges proposés.

<u>Matériaux</u> :	électrode séparateur électrolyte collecteur	<u>Porteurs</u> :	électrons ions
--------------------	--	-------------------	-------------------

On donne la relation : $\kappa = \frac{F}{3600} \frac{\Delta}{M}$ équation (4)

La capacitance κ de l'accumulateur est en fait celle de l'électrode de moindre capacitance. Elle s'exprime en $\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$. F est la constante de Faraday et M la masse molaire de l'électrode. Le facteur 3600 permet de convertir le temps de secondes en heures.

E9. Dédurre de l'équation (4) l'unité de la grandeur Δ .

Sa valeur numérique est comprise entre 10^{-1} et 1.

Document 4 : Quelques caractéristiques d'une batterie Li-ion de Tesla modèle 3

Pour permettre une autonomie de 500 km, le constructeur annonce que le véhicule est équipé d'une batterie d'accumulateurs. Chaque accumulateur ou cellule possède une tension de 3,6 V et une capacité utilisable 4,65 A·h (voir figures 7).

L'énergie totale disponible est de 74 kW·h.

La masse de l'ensemble des accumulateurs est de 296 kg.

La batterie est composée de 96 blocs branchés en série.

Chaque bloc est composé de 46 cellules branchées en dérivation.

Ceci conduit à une tension $U_{\text{bat}} = 346$ V et une capacité de 214 A·h pour l'ensemble de la batterie.



Figure 7a : Accumulateur Li-Ion NCA cylindrique

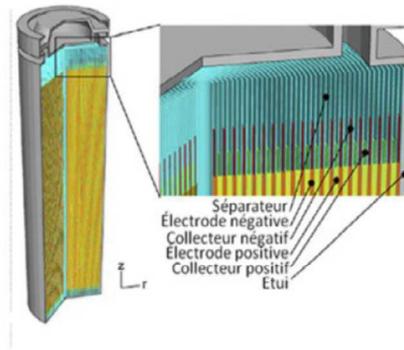


Figure 7b : Coupe de l'accumulateur

E15. Calculer la tension aux bornes d'un bloc de cellules, puis calculer la capacité d'un bloc.

E16. Déterminer la masse puis la capacitance κ d'un accumulateur de la batterie pour ce véhicule.

E17. En utilisant une valeur moyenne de Δ et une valeur approximative de la masse molaire M de l'électrode LiMO_2 de l'ordre de $0,2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, montrer que l'ordre de grandeur de la capacitance κ de l'équation (4) est compatible avec celle de la question **E16**.

Les accumulateurs Li-ion sont particulièrement sensibles à la température à laquelle ils sont utilisés. Une faible température diminue considérablement l'autonomie de la batterie et rend le démarrage du véhicule difficile. Une utilisation au-delà de $45 \text{ }^\circ\text{C}$ accélère le vieillissement des accumulateurs, augmentant leur caractère résistif, et donc l'échauffement qu'ils produisent.

Cet échauffement, bien que relativement faible en roulage, peut devenir plus important lors des charges rapides à courant constant par exemple, ou lors d'un parcours présentant des dénivellations. Conserver une température moyenne dans le pack aux alentours de 25 à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ est l'idéal dans le but d'optimiser les performances de la batterie, tout en limitant son vieillissement.

Dans les véhicules électriques deux modes de régulation sont utilisés. Autour des batteries une circulation d'air ou d'eau évite les températures extrêmes.

E18. Indiquer l'avantage d'utiliser l'eau par rapport à l'air pour cette régulation thermique.

Données utiles à la partie E :

Constante de Faraday : $F = 9,6 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Capacité thermique massiques à pression constante

eau : $c_p(\text{eau}) = 4180 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$

air : $c_p(\text{air}) = 1004 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$