DS8 du 17/5 : Physique-chimie (2h)

Il sera accordé la plus grande importance au soin apporté à la copie ainsi qu'aux consignes suivantes :

- Chaque exercice sera traité sur une copie double séparée.
- Vous laisserez un espace au début de votre devoir pour la correction.
- Chaque réponse devra être formulée à l'aide d'une phrase verbale (sujet - verbe - complément).
- Les formules littérales doivent être encadrés et les applications numériques soulignées.
- La calculatrice est **autorisée**, le téléphone interdit.
- Vous veillerez à ne pas mélanger valeur numérique et expression littérale.

Exercice 1 : Chimie des batteries lithium-ion

Aujourd'hui, la plupart des équipements électroniques nomades (ordinateurs, téléphones portables, appareils photo...) sont équipés de batteries lithium-ion, mises en lumière à l'occasion de l'attribution du Prix Nobel de chimie en octobre 2019.

Les premières batteries au lithium utilisaient ce métal sous forme solide. Le problème avec cette technologie est la formation d'excroissances de lithium, appelées dendrites, qui entraînent une dégradation de l'isolation entre l'anode et la cathode, pouvant aller jusqu'à l'apparition de courts-circuits donc de surchauffes, voire d'explosions.

Utiliser le lithium sous forme d'ions, s'intercalant au sein d'électrodes constituées d'autres matériaux, a été l'idée fondatrice de la grande famille des batteries lithium-ion au début des années 1990.

Données :

• Masse molaire du lithium $M(\text{Li}) = 6,94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ • Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ • Nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ • Rayon de l'atome de lithium $R(\text{Li}) = 145 \text{ pm}$ • Rayon ionique du lithium $R(\text{Li}^+) = 76 \text{ pm}$	• Rayon de l'atome de carbone $R(\text{C}) = 70 \text{ pm}$ • Caractéristiques d'une batterie Li-ion d'un téléphone portable usuel : • Capacité : $Cap = 2675 \text{ mA} \cdot \text{h}$ • Énergie massique : $\mathcal{E}_{\text{massique}} = 200 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ • Tension à vide à 25°C : $e = 3,6 \text{ V}$

Équation-bilan de fonctionnement

Q.1 Où se situe le lithium dans la classification périodique des éléments chimiques ?

La batterie lithium-ion fonctionne sur l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode négative carbonée et une électrode positive constituée le plus souvent d'un oxyde de métal de transition. Dans le cas du cobalt Co, l'oxyde a pour formule CoO_2 .

Lors de la charge de la batterie, la réaction électrochimique qui se produit à l'électrode négative est la réduction des ions lithium, s'accompagnant de l'insertion d'un atome de lithium dans la structure graphite de formule C_6 .

Q.2 Écrire la demi-équation rédox de réduction des ions lithium, puis l'équation traduisant l'insertion de l'atome de lithium dans la structure carbonée.

Q.3 En déduire la demi-équation rédox qui a lieu à l'électrode négative.

Dans les deux questions qui suivent, on fait l'hypothèse que les atomes de carbone constituant cette électrode s'organisent selon une structure cubique à faces centrées (cfc).

Q.4 Identifier sur un schéma soigné les sites octaédriques de cette structure et calculer leur habitabilité maximale.

Q.5 Est-ce alors possible de former un alliage d'insertion avec le lithium ? Justifier numériquement et conclure

À l'électrode positive, des ions lithium se désinsèrent d'un cristal d'oxyde de cobalt lithié de formule LiCoO_2 , formant ainsi le cristal d'oxyde de cobalt CoO_2 .

Q.6 De la même manière que pour l'électrode négative, écrire la demi-équation rédox ayant lieu à l'électrode positive.

Q.7 Finalement, écrire l'équation rédox traduisant le fonctionnement de la batterie.

Masse de la batterie

Q.8 Déterminer la charge électrique maximale Q_{max} , en Coulomb, transférée par gramme d'ions lithium.

Q.9 En vous aidant des données, déterminer la masse d'ions lithium dans une batterie de téléphone portable.

Q.10 Quel problème écologique cela peut-il soulever ?

Q.11 Déterminer, en $\text{W} \cdot \text{h}$, l'énergie de la batterie d'un téléphone portable à 25°C .

Q.12 En déduire la masse de la batterie. Ce résultat vous semble-t-il plausible ?

Exercice 2 : Étude d'une pompe à chaleur

Une pompe à chaleur effectue le cycle de Joule inversé suivant, dans lequel le fluide (air) est modélisé tout au long du cycle comme un gaz parfait :

- L'air pris dans l'état A de température T_0 et de pression P_0 est comprimé suivant une adiabatique mécaniquement réversible jusqu'au point B où il atteint la pression P_1 .
- Le gaz se refroidit à pression constante et atteint la température de la source chaude T_1 correspondant à l'état C .
- L'air est ensuite refroidi dans une turbine suivant une détente adiabatique mécaniquement réversible pour atteindre l'état D de pression P_0 .
- Le gaz se réchauffe enfin à pression constante au contact de la source froide et retrouve son état initial A .

On considère l'air comme un gaz parfait diatomique de coefficient adiabatique $\gamma = 1,40$.

On posera $\beta = 1 - \gamma^{-1}$ et $a = \frac{P_1}{P_0}$.

Pour les applications numériques, on prendra :

• $T_0 = 283 \text{ K}$; • $T_1 = 298 \text{ K}$;	• $a = 5,00$; • $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (constante des gaz parfaits).

- Q.1** Représenter le cycle parcouru par le fluide dans un diagramme de Watt (P, V), ainsi que les isothermes T_0 et T_1 . On indiquera les états par les lettres associées et on commentera le sens de parcours du cycle.
- Q.2** Exprimer les températures T_B et T_D en fonction de T_0 , T_1 , a et β . Calculer leurs valeurs.
- Q.3** Définir l'efficacité e de la pompe à chaleur à partir des quantités d'énergies échangées au cours du cycle. Montrer qu'elle s'exprime seulement en fonction de a et β . Calculer sa valeur.
- Q.4** Quelles doivent être les transformations du fluide si on envisage de faire fonctionner la pompe à chaleur suivant un cycle de Carnot entre les températures T_0 et T_1 ?
Représenter ce cycle en superposition sur le précédent graphe. On considérera les mêmes pressions extrêmes P_0 et P_1 , et on notera les états A , B' , C et D' .
- Q.5** Exprimer la quantité d'entropie créée sur le cycle de Carnot et montrer que le cycle de Carnot est réversible.
- Q.6** Établir l'expression de l'efficacité e_C du cycle de Carnot en fonction de T_1 et T_0 . Calculer sa valeur. Commenter.
- Q.7** La pompe à chaleur envisagée est utilisée pour chauffer une maison.
Sachant qu'en régime permanent les fuites thermiques s'élèvent à une puissance $P_{\text{fuite}} = 20,0 \text{ kW}$, calculer la puissance mécanique P_m du couple compresseur-turbine qui permet de maintenir la maison à température constante.
- Q.8** Pour ce régime, le rendement du moteur électrique faisant tourner l'arbre compresseur-turbine est de 60%.
En déduire la puissance électrique consommée P_e par cette installation en régime stationnaire.
Quel pourcentage d'économie est fait par rapport à la consommation qu'aurait un chauffage électrique dans la même maison ?

... FIN ...