

## 1 Accumulateur lithium métal

On étudie ici l'accumulateur lithium-oxyde de manganèse, qui représente environ 80 % du marché des batteries au lithium. La première électrode est en dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$ , la deuxième en lithium  $\text{Li}$ . Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions  $\text{Li}^+$ .

**Données.**

- Numéro atomique du lithium :  $Z = 3$
  - Masse molaire du lithium :  $M = 5,9 \text{ g mol}^{-1}$
  - Potentiels standard :  $E_1^0(\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}) = -3,03 \text{ V}$  et  $E_2^0(\text{MnO}_{2(s)}/\text{LiMnO}_{2(s)}) = 0,65 \text{ V}$ .
1. Donner la configuration électronique du lithium. Indiquer sa position dans le tableau périodique. Pourquoi choisir un électrolyte organique plutôt que de l'eau ?

**Réponse :**

La configuration est  $1s^2 2s^1$ , le lithium est donc situé juste en dessous de l'hydrogène, à la deuxième ligne et première colonne de la classification. Comme tous les alcalins (sodium, potassium, etc.) c'est un réducteur très puissant, qui réagit violemment avec l'eau.

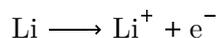
2. Écrire les réactions aux électrodes lorsque l'accumulateur fonctionne en générateur, ainsi que la réaction globale de fonctionnement.

**Réponse :**

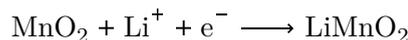
En fonctionnement générateur, la réaction chimique a lieu dans le sens spontané, donc entre espèces incompatibles. Des diagrammes de prédominance permettent de constater que ce sont  $\text{Li}$  et  $\text{MnO}_2$  qui réagissent.

$\text{Li}_{(s)}$	$\text{Li}^+$	$0,65 \text{ V}$	→ E
$-3,03 \text{ V}$	$\text{LiMnO}_{2(s)}$	$\text{MnO}_{2(s)}$	

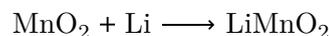
À l'électrode de lithium,



À l'électrode de manganèse,



On retrouve une situation analogue à celle en solution aqueuse, l'ion lithium jouant ici un rôle analogue à l'ion  $\text{H}^+$  en solution aqueuse. L'équation globale de fonctionnement est donc :



3. La pile contient elle un pont salin ou équivalent ? Pourquoi ?

**Réponse :**

Non, il n'y a pas de pont salin : les deux espèces qui réagissent sont deux solides, physiquement séparés en deux électrodes. Le rôle du pont salin étant d'empêcher les réactifs d'être en contact direct, il n'est pas nécessaire ici.

---

4. Déterminer la force électromotrice de la pile.

**Réponse :**

D'après la loi de NERNST, le potentiel de l'anode (électrode de lithium) vaut  $E_{\text{Li}} = E_1^0 + 0,06 \log [\text{Li}^+]$  et le potentiel de la cathode  $E_{\text{MnO}_2} = E_2^0 + 0,06 \log [\text{Li}^+]$ . La f.é.m. de la pile est la différence de potentiel entre les électrodes, soit :

$$U = E_{\text{MnO}_2} - E_{\text{Li}} = E_2^0 - E_1^0 = 3,68 \text{ V}$$

---

5. Déterminer la capacité  $Q$  de la pile en Ah pour une masse initiale de 2 g de lithium.

**Réponse :**

À partir de l'équation à l'électrode de lithium, on constate que lorsque la réaction (totale) est terminée la quantité de matière  $n$  d'électrons à avoir transité dans le circuit est égale à la quantité de matière de lithium initialement introduite. On en déduit la capacité, c'est-à-dire la charge totale pouvant transiter dans le circuit :

$$Q = \frac{m_{\text{Li}}}{M_{\text{Li}}} \times \mathcal{N}_a \times e = 3,2 \times 10^4 \text{ C} = \frac{3,2 \times 10^4 \text{ A s}}{3600 \text{ s h}^{-1}} = 9,0 \text{ A h}$$

---