

PARTIE 1 commune à tous les candidats (8 points)

Extraction du lithium pour fabriquer des batteries Li-ion

Données

- Valeurs de solubilité de quelques espèces chimiques ioniques dans l'eau à 20 °C

Espèce chimique	Li ₂ CO ₃	NaCl	KCl	LiCl	Na ₂ CO ₃
Solubilité (g·L ⁻¹)	13,1	359	340	~ 10 ³	300

- Masses molaires atomiques (en g·mol⁻¹) : C : 12,0 ; O : 16,0

Le développement des véhicules électriques est étroitement lié aux évolutions technologiques des batteries. Le stockage de l'énergie à bord des véhicules électriques se fait aujourd'hui grâce à des batteries lithium-ion, noté Li-ion.

Le lithium est une ressource naturelle répandue, mais il doit être suffisamment concentré pour pouvoir être exploité. En Amérique du Sud, des lacs salés fossiles, vestiges de lacs d'eau de mer asséchés, contiennent environ la moitié des réserves mondiales exploitables de lithium. Sous la croûte de sel en surface de ces lacs, le lithium se trouve dans une saumure qui est pompée puis évaporée partiellement pendant 12 à 18 mois dans des bassins. Il en résulte un mélange de minéraux dont le précieux lithium, surnommé « l'or blanc ».

(d'après www.unctad.org - Conférence des Nations Unies sur le Commerce et le Développement)

Cette partie s'intéresse à la récupération du lithium contenu dans une saumure extraite des lacs.

La saumure extraite des lacs est une solution aqueuse qui contient différentes espèces chimiques ioniques telles que le chlorure de sodium (Na⁺(aq) ; Cl⁻(aq)), le chlorure de potassium (K⁺(aq) ; Cl⁻(aq)) en plus du chlorure de lithium (Li⁺(aq) ; Cl⁻(aq)).

Lors de l'évaporation d'une partie de l'eau contenue dans la saumure, on observe la cristallisation de chlorure de sodium NaCl(s) et de chlorure de potassium KCl(s). La saumure obtenue est alors plus concentrée en ions lithium Li⁺(aq).

- Q1** - En utilisant les valeurs de solubilité données, expliquer pourquoi dans la saumure, lors de l'évaporation d'une partie de l'eau :
- la concentration en ion Li⁺(aq) augmente ;
 - les masses en ions K⁺(aq) et Na⁺(aq) diminuent.

La saumure concentrée obtenue est ensuite traitée par dissolution de carbonate de sodium Na₂CO₃(s).

Q2 - Écrire l'équation de la réaction qui modélise la dissolution du carbonate de sodium $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ dans l'eau.

On obtient alors la précipitation de carbonate de lithium $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$. On observe aussi la précipitation de chlorure de sodium $\text{NaCl}(\text{s})$.

Q3 - Écrire les équations des deux réactions de précipitation qui se produisent.

La valeur de la concentration finale C_f en ions carbonate doit être au minimum de $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour atteindre l'objectif de l'industriel : récupérer 90 % du lithium présent initialement dans la saumure utilisée.

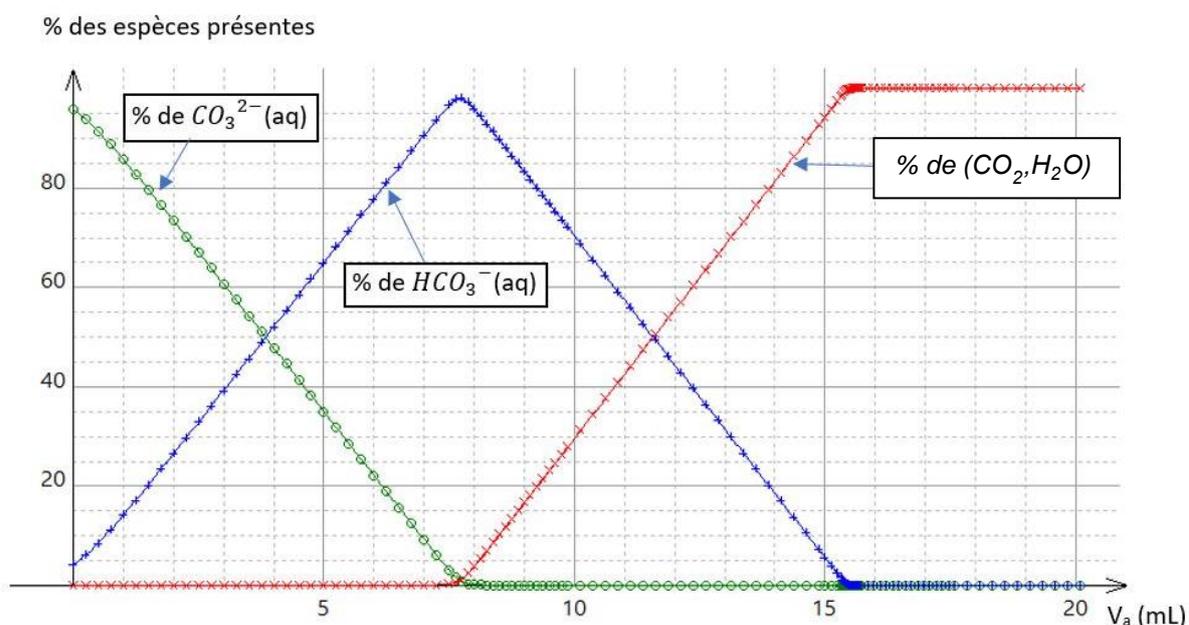
Protocole de titrage des ions carbonate dans la solution surnageante :

- un volume $V_0 = 2,0 \text{ mL}$ de solution surnageante, notée S_0 , est placé dans une fiole jaugée de 200 mL ;
- la fiole jaugée est complétée au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée. La solution obtenue est notée S_1 ;
- un volume $V_1 = 5,0 \text{ mL}$ de solution S_1 est dosé par titrage avec une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) ; \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration $C_a = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ce dosage est suivi par pH-métrie après avoir ajouté de l'eau distillée pour que la sonde du pH-mètre soit suffisamment immergée.

La courbe d'évolution du pH en fonction du volume versé V_a de solution acide est donnée dans le **DOCUMENT-RÉPONSE en page 16 (à rendre avec la copie)**.

Q4 - Sachant que l'acide conjugué de l'ion carbonate CO_3^{2-} est l'ion hydrogencarbonate HCO_3^- , qui est lui-même la base conjuguée du dioxyde de carbone dissous dans l'eau ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$), écrire les deux couples acide/base faisant intervenir l'espèce amphotère HCO_3^- .

On donne ci-dessous le diagramme de distribution des espèces CO_3^{2-} , HCO_3^- et ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$) en fonction du volume versé V_a d'acide chlorhydrique.



- Q5** - À l'aide du diagramme de distribution fourni et des équations des réactions chimiques impliquées, expliquer l'allure de la courbe de titrage obtenue.
- Q6** - Montrer que, lorsqu'on atteint la deuxième équivalence, la relation entre la quantité de matière d'ions carbonate $n_{\text{CO}_3^{2-}}$ en solution au début du dosage et la quantité de matière d'ions oxonium $n_{\text{H}_3\text{O}^+}$ versés jusqu'à la deuxième équivalence est :

$$2 \times n_{\text{CO}_3^{2-}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

- Q7** - En utilisant la courbe de titrage du **DOCUMENT-RÉPONSE en page 16 (à rendre avec la copie)**, déterminer le volume à l'équivalence V_{eq2} correspondant au second saut de pH.
- Q8** - À l'aide des questions précédentes, déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière C_1 de l'ion carbonate CO_3^{2-} de la solution S_1 .
- Q9** - Montrer que la valeur de la concentration en masse C_{m0} des ions carbonate de la solution S_0 est comprise entre 90 et 100 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Q10** - En déduire si l'ajout de carbonate de sodium à la saumure traitée a permis d'atteindre l'objectif visé.

DOCUMENT-RÉPONSE (à rendre avec la copie)

Partie 1. Extraction du lithium pour fabriquer des batteries Li-ion

Q7.

