

Exercice 1 – Batteries au lithium (9 points)

Le 9 octobre 2019, le prix Nobel de chimie a récompensé trois scientifiques pour leurs recherches sur les batteries lithium-ion. Ces batteries rechargeables avec une capacité de stockage d'énergie inédite alimentent aujourd'hui de nombreux appareils électroniques et voitures électriques.

Dans cet exercice, on s'intéresse d'abord à une méthode d'extraction du lithium puis au fonctionnement d'un type de batterie lithium-ion.

Partie 1 – Extraction du lithium

Le lithium peut être extrait de solutions aqueuses concentrées appelées saumures. La dissolution de carbonate de sodium $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ dans une saumure entraîne la formation d'un précipité de carbonate de lithium $\text{LiCO}_3(\text{s})$ récupéré par filtration.

On considère que 90 % du lithium initialement présent dans la saumure est récupéré si la concentration en masse en ions carbonate présents dans le filtrat est au minimum égale à $C_{m0} = 60,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données :

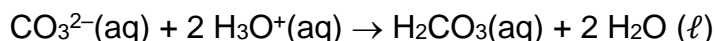
- Couples acido-basiques et pK_A associés :
 - $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ $\text{pK}_{\text{A1}} = 6,3$
 - $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ $\text{pK}_{\text{A2}} = 10,3$
- Masse molaire des ions carbonate : $M(\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = 60,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Après avoir fait réagir une saumure avec du carbonate de sodium et filtré le mélange, un industriel souhaite savoir si l'objectif de récupérer 90 % du lithium présent dans la saumure est atteint.

Un volume $V = 200,0 \text{ mL}$ d'une solution S est préparé en diluant au centième le filtrat obtenu. Un volume $V_1 = 5,0 \text{ mL}$ de la solution S est titré par pH-métrie avec une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration $c_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Q1-** Donner la liste de la verrerie à utiliser pour préparer la solution S par dilution du filtrat.
- Q2-** Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$, $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
- Q3-** Indiquer l'espèce prédominante présente initialement dans la solution titrée sachant que son pH initial est égal à 11,4.
- Q4-** Préciser, en justifiant, si cette espèce est un acide, une base ou un ampholyte.

L'équation de la réaction support du titrage est :



Le volume de la solution titrante versé à l'équivalence de ce titrage est $V_E = 15,2 \text{ mL}$.

Q5- Définir l'équivalence d'un titrage.

Q6- Donner la relation entre la quantité de matière initiale des ions carbonate $n_0 (\text{CO}_3^{2-})$ et la quantité de matière des ions oxonium $n_E(\text{H}_3\text{O}^+)$ versée à l'équivalence.

Q7- Déterminer si l'objectif d'extraction du lithium de la saumure est atteint.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et doit être correctement présentée.

Partie 2 – Fonctionnement d'une batterie lithium-ion

Document – Description d'une batterie lithium-ion

Une batterie est composée de plusieurs piles individuelles connectées les unes aux autres. La **figure 1** ci-dessous schématise une de ces piles.

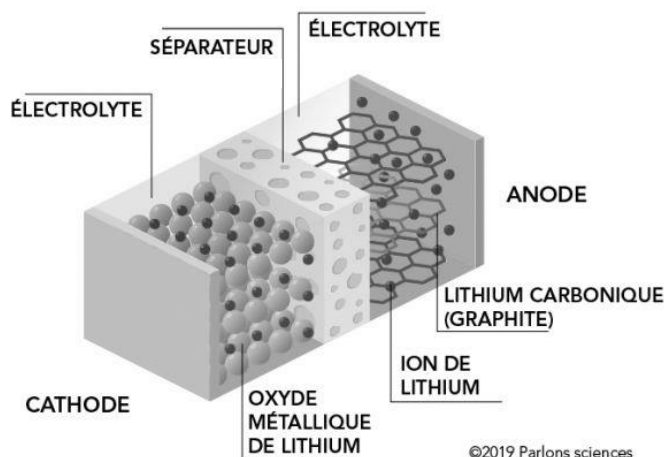


Figure 1 : Schéma d'une pile lithium-ion

Lors du fonctionnement de la pile, une réaction a lieu à chaque électrode :

- Réaction_1 : l'oxyde de cobalt ($\text{CoO}_2(\text{s})$) se combine aux ions lithium ($\text{Li}^+(\text{aq})$) pour former l'oxyde métallique de lithium ($\text{LiCoO}_2(\text{s})$) :
$$\text{CoO}_2(\text{s}) + \text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{LiCoO}_2(\text{s})$$
- Réaction_2 : le composé lithium carbonique, de formule $\text{LiC}_6(\text{s})$, forme des ions lithium ($\text{Li}^+(\text{aq})$) et du graphite ($\text{C}_6(\text{s})$) :
$$\text{LiC}_6(\text{s}) = \text{Li}^+(\text{aq}) + \text{C}_6(\text{s}) + \text{e}^-$$

D'après le site <https://parlonssciences.ca/>

Données :

- Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Équivalence ampère-heure / coulomb : $1,0 \text{ A}\cdot\text{h} = 3,6 \times 10^3 \text{ C}$
- Masse molaire : $M(\text{LiC}_6) = 79,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Relation entre charge électrique Q (en C) et quantité de matière (en mol) d'électrons $n(e^-)$:

$$Q = n(e^-) \times N_A \times e$$

Q8- Associer, en justifiant, les réactions 1 et 2 aux électrodes cathode et anode mentionnées sur la figure 1.

On donne sur l'**ANNEXE p. 9 A RENDRE AVEC LA COPIE** un schéma simplifié de la pile lors de sa décharge dans un récepteur.

Q9- Faire apparaître sur le schéma de l'**ANNEXE p. 9 A RENDRE AVEC LA COPIE** :

- les polarités de pile ;
- le sens du courant électrique à l'extérieur de la pile ;
- le nom et le sens de déplacement des porteurs de charge à l'extérieur de la pile ;
- le mouvement des ions lithium au sein de la pile.

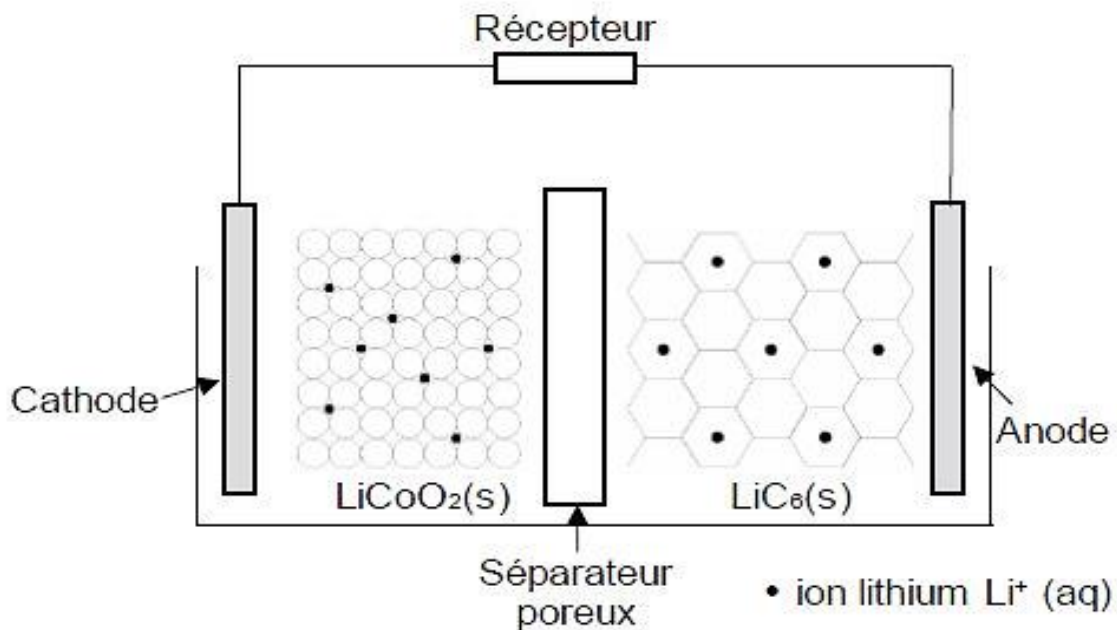
Une batterie lithium-ion, d'une capacité totale $Q = 214 \text{ A}\cdot\text{h}$, équipe un véhicule électrique présentant une autonomie de 500 km.

Q10- Calculer la valeur de la quantité de matière d'électrons $n(e^-)$ échangés lors d'une décharge complète de la batterie.

Q11- En déduire la valeur de la masse $m(\text{LiC}_6)$ de $\text{LiC}_6(\text{s})$ nécessaire.

ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

Exercice 1 – Schéma simplifié d'une pile lithium - ion



Exercice 3 – Évolution de la tension u_c aux bornes du condensateur en fonction du temps – Courbe expérimentale obtenue au laboratoire

