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 $Na_2CO_3(s)$ dans une saumure entraîne la formation d'un précipité de carbonate de lithium $LiCO_3(s)$ 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 $C_{m0} = 60{,}0\ g{\cdot}L^{-1}$.

Données :

- Couples acido-basiques et pK_A associés :
  - $H_2CO_3(aq)$ / $HCO_3^-(aq)$ $\quad pK_{A1} = 6{,}3$
  - $HCO_3^-(aq)$ / $CO_3^{2-}(aq)$ $\quad pK_{A2} = 10{,}3$
- Masse molaire des ions carbonate : $M(CO^{2-}_3(aq)) = 60{,}0\ g{\cdot}mol^{-1}$

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 $V = 200{,}0$ mL d'une solution S est préparé en diluant au centième le filtrat obtenu. Un volume $V_1 = 5{,}0$ mL de la solution S est titré par pH-métrie avec une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+(aq) + C\ell^-(aq)$) de concentration $c_2 = 1{,}00 \times 10^{-2}\ mol{\cdot}L^{-1}$.

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 $H_2CO_3(aq)$, $HCO_3^-(aq)$, $CO_3^{2-}(aq)$.

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 :

$$CO_3^{2-}(aq) + 2\ H_3O^+(aq) \rightarrow H_2CO_3(aq) + 2\ H_2O\ (\ell)$$

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

Q5- Définir l'équivalence d'un titrage.

Q6- Donner la relation entre la quantité de matière initiale des ions carbonate n_0 (CO_3^{2-}) et la quantité de matière des ions oxonium n_E(H_3O^+) 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.

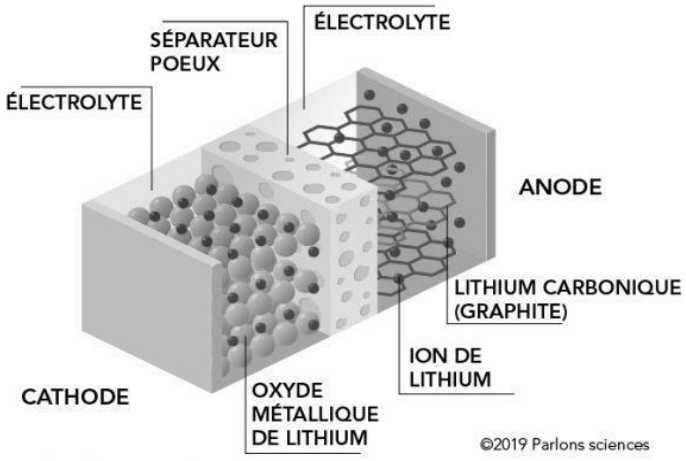


Figure 1 : Schéma d'une pile lithium-ion

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

- Réaction 1 : l'oxyde de cobalt ($CoO_2(s)$) se combine aux ions lithium ($Li^+(aq)$) pour former l'oxyde métallique de lithium ($LiCoO_2$ (s)) :

$$CoO_2(s) + Li^+(aq) + e^- = LiCoO_2(s)$$

- Réaction 2 : le composé lithium carbonique, de formule $LiC_6(s)$ forme des ions lithium ($Li^+(aq)$) et du graphite (C_6 (s)) :

$$LiC_6(s) = Li^+(aq) + C_6(s) + e^-$$

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

Données :

- Charge élémentaire : $e = 1{,}60 \times 10^{-19}$ C
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1}
- Équivalence ampère-heure / coulomb : 1,0 A·h = $3{,}6 \times 10^3$ C
- Masse molaire : M (LiC_6) = 79,0 g·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 À 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 À RENDRE AVEC LA COPIE** :

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

Une batterie lithium-ion, d'une capacité totale Q = 214 A·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 $m(LiC_6)$ de $LiC_6(s)$ nécessaire.

ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

