Batteries au lithium

Bac 2025 Asie Jour 2 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

Q1 Donner la liste de la verrerie à utiliser pour préparer la solution S par dilution du filtrat.

Données utiles $V = 200{,}0$ mL de solution S ; dilution au centième

Diluer au centième, c'est prélever un volume de filtrat cent fois plus petit que le volume final : $V_{\text{prélevé}} = \dfrac{V}{100} = \dfrac{200{,}0}{100} = 2{,}0$ mL.

- un bécher, dans lequel on verse un peu de filtrat pour le prélèvement ;
- une pipette jaugée de 2,0 mL (avec son dispositif d'aspiration) ;
- une fiole jaugée de 200,0 mL, complétée à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Bécher, pipette jaugée de 2,0 mL, fiole jaugée de 200,0 mL.

PIÈGE
Citer une éprouvette graduée ou une pipette graduée : une dilution précise exige de la verrerie jaugée, pour le prélèvement comme pour le volume final. On ne pipette jamais directement dans le flacon.

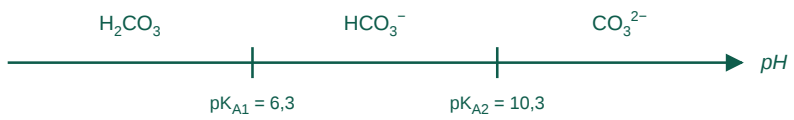
Q2 Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques $H_2CO_3\,(aq)$, $HCO_3^-\,(aq)$ et $CO_3^{2-}\,(aq)$.

Données utiles H_2CO_3 / HCO_3^- : $pK_{A1} = 6{,}3$; HCO_3^- / CO_3^{2-} : $pK_{A2} = 10{,}3$

Sur un axe gradué en pH, l'acide d'un couple prédomine pour $pH < pK_A$ et sa base conjuguée pour $pH > pK_A$.

H_2CO_3 prédomine pour $pH < 6{,}3$; HCO_3^- pour $6{,}3 < pH < 10{,}3$; CO_3^{2-} pour $pH > 10{,}3$.

MÉTHODE
Placer les pK_A par ordre croissant sur l'axe, puis ranger les espèces de la plus acide (à gauche) à la plus basique (à droite). L'espèce commune aux deux couples occupe le domaine central.



Q2 · Diagramme de prédominance des espèces carbonatées

Q3 Indiquer l'espèce prédominante présente initialement dans la solution titrée, de pH initial 11,4.

$pH = 11{,}4 > pK_{A2} = 10{,}3$: la solution se situe dans le domaine le plus à droite du diagramme.

L'espèce prédominante est l'ion carbonate $CO_3^{2-}\,(aq)$.

Q4 Préciser, en justifiant, si cette espèce est un acide, une base ou un ampholyte.

L'ion CO_3^{2-} peut capter un ion H^+ pour donner HCO_3^- : c'est la base du couple HCO_3^- / CO_3^{2-}. Il ne possède aucun atome d'hydrogène, il ne peut donc pas céder d'ion H^+ : ce n'est ni un acide ni un ampholyte.

CO_3^{2-} est une base.

COMPRENDRE
L'ampholyte de ce système est HCO_3^- : il est la base du premier couple et l'acide du second, ce qui se voit à sa position centrale dans le diagramme.

Q5 Définir l'équivalence d'un titrage.

L'équivalence est l'état du système pour lequel le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage : les deux sont alors entièrement consommés.

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, le réactif titrant est limitant ; après, c'est le réactif titré. L'équivalence correspond donc au changement de réactif limitant.

Q6 Donner la relation entre la quantité de matière initiale d'ions carbonate $n_0(CO_3^{2-})$ et la quantité d'ions oxonium $n_E(H_3O^+)$ versée à l'équivalence.

Données utiles $CO_3^{2-}(aq) + 2\,H_3O^+(aq) \longrightarrow H_2CO_3(aq) + 2\,H_2O(l)$

À l'équivalence, les réactifs sont en proportions stœchiométriques : $\dfrac{n_0(CO_3^{2-})}{1} = \dfrac{n_E(H_3O^+)}{2}$.

$$n_0(CO_3^{2-}) = \frac{n_E(H_3O^+)}{2}$$

PIÈGE
Placer le facteur 2 du mauvais côté. Il faut deux ions oxonium par ion carbonate : la quantité d'ions carbonate est la plus petite des deux.

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

Données utiles $V_1 = 5{,}0$ mL ; $c_2 = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_E = 15{,}2$ mL ; dilution au centième ; $M(CO_3^{2-}) = 60{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $C_{m0} = 60{,}0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

L'objectif est atteint si la concentration en masse en ions carbonate du filtrat est au moins égale à C_{m0}.

Concentration de la solution S. D'après Q6, avec $n_0 = c_1 V_1$ et $n_E = c_2 V_E$:

$$c_1 = \frac{c_2\,V_E}{2\,V_1} = \frac{1{,}00 \times 10^{-2} \times 15{,}2}{2 \times 5{,}0} = 1{,}52 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Concentration du filtrat. Il a été dilué cent fois : $c_0 = 100\,c_1 = 1{,}52\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Concentration en masse. $C_m = c_0 \times M(CO_3^{2-}) = 1{,}52 \times 60{,}0 = 91\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

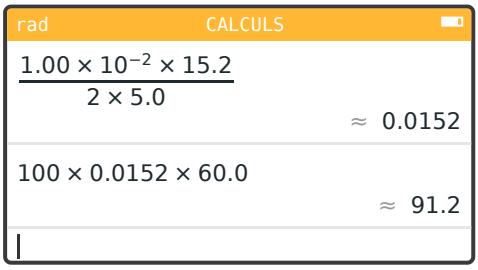
$C_m = 91\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1} > C_{m0} = 60{,}0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$: l'objectif de récupérer 90 % du lithium est atteint.

PIÈGE
Oublier le facteur de dilution : le titrage donne la concentration de S, pas celle du filtrat. Sans le facteur 100, on trouverait $0{,}91\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et une conclusion fausse.

COMPRENDRE
Le résultat final est donné avec deux chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise ($V_1 = 5{,}0$ mL). Les valeurs intermédiaires sont gardées sans arrondi dans la calculatrice.

MÉTHODE
Les volumes V_E et V_1 apparaissent en rapport : ils peuvent rester en mL, à condition d'être tous deux dans la même unité.

À LA CALCULATRICE



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

Réaction 1 : $CoO_2\,(s) + Li^+\,(aq) + e^- \longrightarrow LiCoO_2\,(s)$. Des électrons sont captés : c'est une réduction, qui a lieu à la cathode.

Réaction 2 : $LiC_6\,(s) \longrightarrow Li^+\,(aq) + C_6\,(s) + e^-$. Des électrons sont cédés : c'est une oxydation, qui a lieu à l'anode.

La figure 1 le confirme : l'oxyde métallique de lithium est du côté de la cathode, le lithium carbonique (graphite) du côté de l'anode.

Réaction 1 (réduction) à la cathode ; réaction 2 (oxydation) à l'anode.

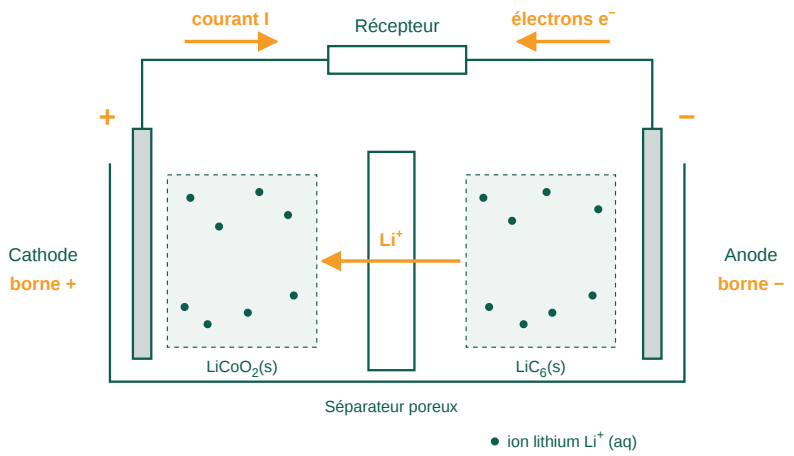
MÉTHODE
Les mots vont par paires de même initiale : Cathode et réduCtion (consonnes), Anode et Oxydation (voyelles). Il suffit ensuite de regarder de quel côté de l'équation se trouvent les électrons.

Q9 Faire apparaître sur le schéma de l'annexe : les polarités de la pile, le sens du courant à l'extérieur de la pile, le nom et le sens de déplacement des porteurs de charge à l'extérieur, le mouvement des ions lithium dans la pile.

- L'anode libère des électrons vers le circuit (réaction 2) : c'est la borne négative. La cathode, qui les reçoit, est la borne positive.
- À l'extérieur de la pile, le courant va de la borne $+$ (cathode) vers la borne $-$ (anode) en traversant le récepteur.
- Les porteurs de charge du circuit extérieur sont les électrons : ils circulent en sens inverse du courant, de l'anode vers la cathode.
- Dans la pile, les ions Li^+ formés à l'anode traversent le séparateur poreux et rejoignent la cathode, où ils sont consommés.

Cathode : borne $+$; anode : borne $-$; courant de la cathode vers l'anode dans le récepteur ; électrons et ions Li^+ de l'anode vers la cathode.

PIÈGE
Faire circuler des électrons dans la pile, ou des ions dans les fils. Les électrons ne se déplacent que dans les conducteurs métalliques ; à l'intérieur, ce sont les ions qui assurent le passage du courant.



Q9 · Annexe complétée : pile en décharge (tracés de l'élève en orange)

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

Données utiles $Q = 214\ \mathrm{A\cdot h}$; $1{,}0\ \mathrm{A\cdot h} = 3{,}6 \times 10^3$ C ; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$; $e = 1{,}60 \times 10^{-19}$ C

Capacité en coulombs : $Q = 214 \times 3{,}6 \times 10^3 = 7{,}70 \times 10^5$ C.

Comme $Q = n(\mathrm{e}^-) \times N_A \times e$:

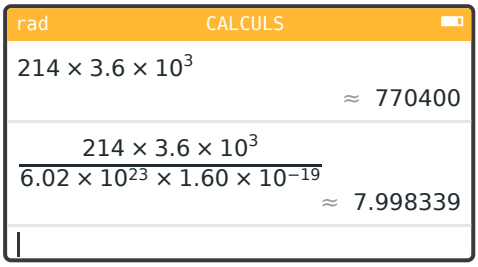
$$n(\mathrm{e}^-) = \frac{Q}{N_A \times e} = \frac{214 \times 3{,}6 \times 10^3}{6{,}02 \times 10^{23} \times 1{,}60 \times 10^{-19}}$$

$\boxed{n(\mathrm{e}^-) = 8{,}00\ \mathrm{mol}}$

PIÈGE
Laisser Q en ampères-heures : la relation n'est valable qu'avec Q en coulombs. Mettre le dénominateur entre parenthèses à la calculatrice.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme Q, N_A et e : la conversion $1\ \mathrm{A\cdot h} = 3\,600$ C est exacte et ne limite pas la précision.

À LA CALCULATRICE



Q11 En déduire la masse $m(\mathrm{LiC_6})$ de $\mathrm{LiC_6\,(s)}$ nécessaire.

Données utiles $n(\mathrm{e}^-) = 8{,}00$ mol (Q10) ; $M(\mathrm{LiC_6}) = 79{,}0\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$

D'après la réaction 2, chaque mole de $\mathrm{LiC_6}$ consommée libère une mole d'électrons : $n(\mathrm{LiC_6}) = n(\mathrm{e}^-)$.

$$m(\mathrm{LiC_6}) = n(\mathrm{e}^-) \times M(\mathrm{LiC_6}) = 8{,}00 \times 79{,}0$$

$\boxed{m(\mathrm{LiC_6}) = 632\ \mathrm{g}}$

COMPRENDRE
C'est une masse minimale : elle suppose que tout le $\mathrm{LiC_6}$ réagit. Avec la valeur non arrondie de Q10 (7,998 mol), on retrouve 632 g.

À LA CALCULATRICE

