Batterie Lithium - Soufre

Bac 2024 Métropole Jour 2 · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

Q1 Justifier que le lithium se comporte comme un réducteur dans la transformation entre le lithium et l'eau.

Un réducteur est une espèce capable de céder un ou plusieurs électrons.

Au cours de la transformation, l'atome de lithium devient l'ion $\mathrm{Li^+}$: il perd un électron.

$$\mathrm{Li\,(s) = Li^+\,(aq) + e^-}$$

Le lithium cède un électron (il est oxydé) : il se comporte comme un **réducteur**.

COMPRENDRE
Avec $Z = 3$, la configuration du lithium est $1s^2\,2s^1$: il perd facilement son unique électron de valence, ce qui en fait un réducteur puissant.

Q2 Déterminer le volume de dihydrogène formé, à 20 °C et à pression atmosphérique, si $0{,}5$ g de lithium réagit totalement avec l'eau. Justifier l'utilisation d'un électrolyte organique anhydre.

Données utiles $m = 0{,}5$ g ; $M(\mathrm{Li}) = 6{,}9\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$; $V_m = 24{,}4\ \mathrm{L\cdot mol^{-1}}$

La transformation est totale et l'eau est en excès : le lithium est le réactif limitant. D'après l'équation, 2 mol de lithium donnent 1 mol de dihydrogène :

$$n(\mathrm{H_2}) = \frac{n(\mathrm{Li})}{2} = \frac{m}{2\,M(\mathrm{Li})}$$

$$V(\mathrm{H_2}) = n(\mathrm{H_2}) \times V_m = \frac{m \times V_m}{2\,M(\mathrm{Li})} = \frac{0{,}5 \times 24{,}4}{2 \times 6{,}9} = 0{,}9\ \mathrm{L}$$

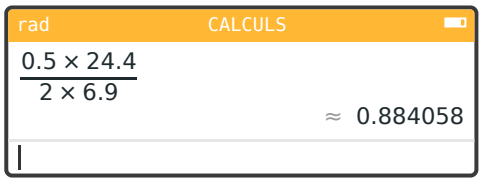
Au contact de l'eau, le lithium de la batterie serait consommé en dégageant de la chaleur et près d'un litre de gaz inflammable : la batterie gonflerait et pourrait prendre feu ou exploser. L'électrolyte doit donc être sans eau (anhydre).

$V(\mathrm{H_2}) = 0{,}9$ L ; l'électrolyte anhydre évite la réaction dangereuse du lithium avec l'eau.

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 devant Li dans l'équation : on trouverait $1{,}8$ L, le double de la bonne valeur.

COMPRENDRE
Un seul chiffre significatif, comme la donnée la moins précise ($m = 0{,}5$ g). Écrire $0{,}88$ L afficherait une précision que la masse ne permet pas.

À LA CALCULATRICE



Q3 Écrire les demi-équations modélisant les réactions électrochimiques à chaque électrode, en tenant compte de la polarité de la pile.

Données utiles couples $\mathrm{Li^+}$ / Li et S / $\mathrm{S^{2-}}$; pôle $-$: électrode de lithium ; pôle $+$: électrode de soufre

Au pôle $-$, les électrons quittent l'électrode vers le circuit : le lithium est oxydé.

$$\mathrm{Li\,(s) \longrightarrow Li^+ + e^-}$$

Au pôle $+$, les électrons arrivent du circuit : le soufre est réduit.

$$\mathrm{S\,(s) + 2\,e^- \longrightarrow S^{2-}}$$

Électrode de lithium (pôle $-$) : $\mathrm{Li\,(s) \longrightarrow Li^+ + e^-}$; électrode de soufre (pôle $+$) : $\mathrm{S\,(s) + 2\,e^- \longrightarrow S^{2-}}$

MÉTHODE
Dans une pile, le pôle $-$ fournit les électrons : il est le siège de l'oxydation (anode). Le pôle $+$ les reçoit : réduction (cathode). La polarité donnée suffit pour orienter chaque demi-équation.

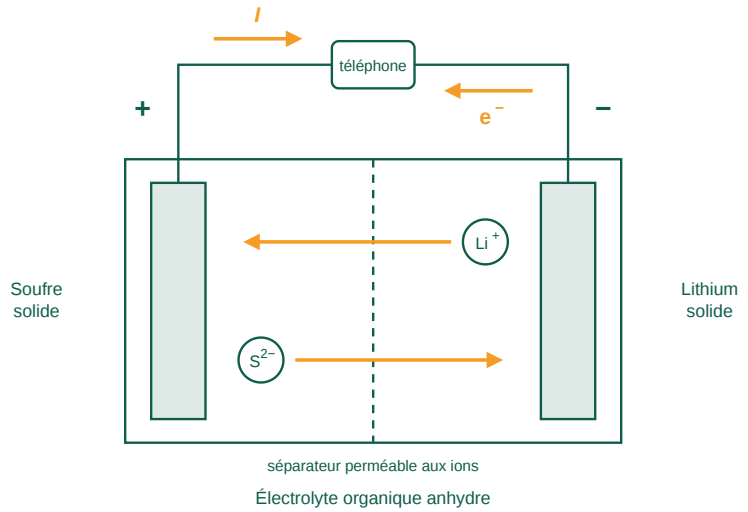
Q4 Sur le schéma de l'annexe, indiquer le sens du courant électrique, le sens de déplacement des électrons dans les fils et le sens de déplacement des ions formés dans l'électrolyte.

- À l'extérieur de la pile, le courant I circule du pôle $+$ (soufre) vers le pôle $-$ (lithium), en traversant le téléphone.
- Les électrons circulent en sens inverse dans les fils : de l'électrode de lithium vers l'électrode de soufre.
- Les ions $\mathrm{Li^+}$, formés à l'électrode de lithium, migrent vers l'électrode de soufre ; les ions $\mathrm{S^{2-}}$, formés à l'électrode de soufre, migrent vers l'électrode de lithium.

Voir l'annexe complétée : I du $+$ vers le $-$ dans les fils, électrons du $-$ vers le $+$, $\mathrm{Li^+}$ vers le soufre, $\mathrm{S^{2-}}$ vers le lithium.

PIÈGE
Faire circuler des électrons dans l'électrolyte. Les électrons ne se déplacent que dans les fils et les électrodes ; dans l'électrolyte, le courant est assuré par les ions.

COMPRENDRE
Les cations se déplacent dans le sens du courant, les anions en sens inverse. Dans la pile, le courant va du lithium vers le soufre : la boucle est ainsi fermée.



Q4 · Figure 1 de l'annexe complétée (en orange : ce que l'élève trace)

Q5 Écrire l'équation de fonctionnement de la pile en tenant compte de la formation d'un précipité dans la pile.

Il faut autant d'électrons cédés que d'électrons captés : la demi-équation du lithium est multipliée par 2.

$$2\,\mathrm{Li\,(s)} + \mathrm{S\,(s)} \longrightarrow 2\,\mathrm{Li^+} + \mathrm{S^{2-}}$$

Les ions $\mathrm{Li^+}$ et $\mathrm{S^{2-}}$ s'associent ensuite en un solide, le sulfure de lithium $\mathrm{Li_2S}$, électriquement neutre (deux charges $+$ pour deux charges $-$).

$$2\,\mathrm{Li\,(s)} + \mathrm{S\,(s)} \longrightarrow \mathrm{Li_2S\,(s)}$$

PIÈGE
Écrire LiS pour le précipité. L'ion sulfure porte deux charges négatives : il faut deux ions $\mathrm{Li^+}$ pour assurer la neutralité.

Q6 Déterminer la durée d'utilisation de la batterie lithium-ion lorsqu'elle alimente la lampe torche.

Données utiles $Q = 3\,500$ mAh ; $I = 0{,}55$ A

$Q = I \times \Delta t$ donc $\Delta t = \dfrac{Q}{I}$, avec $Q = 3\,500\ \mathrm{mAh} = 3{,}500\ \mathrm{A \cdot h}$.

$$\Delta t = \frac{3{,}500}{0{,}55} = 6{,}4\ \mathrm{h}$$

$\Delta t = 6{,}4$ h, soit environ 6 h 20 min.

PIÈGE
Diviser 3 500 par 0,55 sans convertir les mAh en A·h : on obtiendrait une durée mille fois trop grande.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{3.500}{0.55} \approx 6.363636$

MÉTHODE

Avec Q en ampères-heures et I en ampères, la durée sort directement en heures. En unités SI : $Q = 3\,500 \times 3{,}6 = 1{,}26 \times 10^4$ C et $\Delta t = 2{,}3 \times 10^4$ s.

Q7 Vérifier qu'une batterie lithium-ion neuve contient environ 12 g de matière active. En déduire la durée d'utilisation ramenée à un gramme de matière active.

Données utiles $Q = 3\,500$ mAh ; $Q_{\text{massique}} = 300\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; $\Delta t = 6{,}364$ h (Q6, valeur non arrondie)

La capacité massique est la capacité par gramme de matière active :

$Q_{\text{massique}} = \dfrac{Q}{m_{\text{active}}}$, donc

$$m_{\text{active}} = \frac{Q}{Q_{\text{massique}}} = \frac{3\,500}{300} = 11{,}7\ \text{g} \approx 12\ \text{g}$$

Durée d'utilisation par gramme de matière active :

$$\frac{\Delta t}{m_{\text{active}}} = \frac{6{,}364}{11{,}67} = 0{,}55\ \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$$

$m_{\text{active}} = 11{,}7\ \text{g} \approx 12\ \text{g}$; durée par gramme : $0{,}55$ h, soit environ 33 min.

COMPRENDRE

Vérification directe : un gramme de matière active stocke 300 mAh, soit $0{,}300\ \text{A} \cdot \text{h}$, d'où $0{,}300 \div 0{,}55 = 0{,}55$ h. On garde les valeurs non arrondies dans les calculs intermédiaires.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{3500}{300} \approx 11.66667$

$\frac{6.364}{11.67} \approx 0.5453299$

$\frac{0.300}{0.55} \approx 0.5454545$

Q8 Déterminer la capacité massique par gramme de soufre actif de la batterie lithium-soufre, en $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. En déduire sa durée d'utilisation par gramme de soufre actif pour $I = 0{,}55$ A. Commenter.

Données utiles $M(\text{S}) = 32{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $F = 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $1\ \text{mAh} = 3{,}6\ \text{C}$; $I = 0{,}55$ A ; $0{,}55$ h par gramme pour le lithium-ion (Q7)

On raisonne sur une masse $m = 1{,}00$ g de soufre, le lithium étant en excès.

D'après $\text{S}\,(\text{s}) + 2\,\text{e}^- \longrightarrow \text{S}^{2-}$, chaque mole de soufre consommée fait circuler 2 moles d'électrons : $n(\text{e}^-) = 2\,n(\text{S}) = \dfrac{2\,m}{M(\text{S})}$.

Capacité correspondante : $Q = n(\text{e}^-) \times F$

$$Q = \frac{2\,m}{M(\text{S})} \times F = \frac{2 \times 1{,}00}{32{,}1} \times 96\,500 = 6{,}01 \times 10^3\ \text{C}$$

En milliampères-heures : $Q = \dfrac{6{,}01 \times 10^3}{3{,}6} = 1{,}67 \times 10^3$ mAh pour un gramme, soit $Q_{\text{massique}}(\text{S}) = 1{,}67 \times 10^3\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

Durée d'utilisation par gramme de soufre, avec $Q = 1{,}67\ \text{A} \cdot \text{h}$:

$$\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{1{,}67}{0{,}55} = 3{,}0\ \text{h}$$

Commentaire : le rapport des capacités massiques vaut $\dfrac{1{,}67 \times 10^3}{300} \approx 5{,}6$. À masse de matière active égale, la batterie lithium-soufre fonctionnerait environ 5 à 6 fois plus longtemps que la batterie lithium-ion : elle est plus légère pour une même autonomie. Ce résultat est théorique : il ne compte que la masse de soufre, pas celle du lithium, et la durée de vie de ces batteries reste trop faible.

$Q_{\text{massique}}(\text{S}) = 1{,}67 \times 10^3\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; $\Delta t = 3{,}0$ h par gramme de soufre, soit 5 à 6 fois plus que le lithium-ion.

PIÈGE
Oublier le facteur 2 : un atome de soufre capte deux électrons. Sans lui, la capacité massique serait divisée par deux ($835\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$).

COMPRENDRE
En comptant aussi le lithium consommé ($0{,}43$ g par gramme de soufre), la capacité massique tombe à environ $1{,}2 \times 10^3\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$: encore 4 fois celle du lithium-ion.

MÉTHODE
Capacité d'une pile : 1) quantité de réactif limitant ; 2) quantité d'électrons échangés grâce à la demi-équation ; 3) $Q = n(\text{e}^-) \times F$; 4) conversion des coulombs en mAh.

À LA CALCULATRICE

