La batterie au lithium-fer-phosphate d'une automobile

Bac 2022 Amérique du Sud Jour 2 · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

1 Identifier l'électrode où se produit une oxydation et celle où se produit une réduction. Justifier.

Dans le compartiment 2 : $\mathrm{LiC_6\,(s) = 6\,C\,(s) + Li^+ + e^-}$. Des électrons sont cédés : c'est une **oxydation**, qui se produit à l'électrode de carbone.

Dans le compartiment 1 : $\mathrm{Li^+ + e^- + FePO_4\,(s) = LiFePO_4\,(s)}$. Des électrons sont captés : c'est une **réduction**, qui se produit à l'électrode de phosphate de fer.

Oxydation à l'électrode de carbone (compartiment 2) ; réduction à l'électrode de phosphate de fer (compartiment 1).

MÉTHODE
Regarder de quel côté de la demi-équation se trouvent les électrons, écrite dans le sens où elle se déroule : à droite, ils sont cédés (oxydation) ; à gauche, ils sont captés (réduction).

2 Reproduire le schéma de la pile, indiquer les polarités des électrodes et représenter les porteurs de charges et leur sens de circulation lorsque la pile débite.

L'électrode de carbone, siège de l'oxydation, libère des électrons : c'est la borne $-$. L'électrode de phosphate de fer, siège de la réduction, en consomme : c'est la borne $+$.

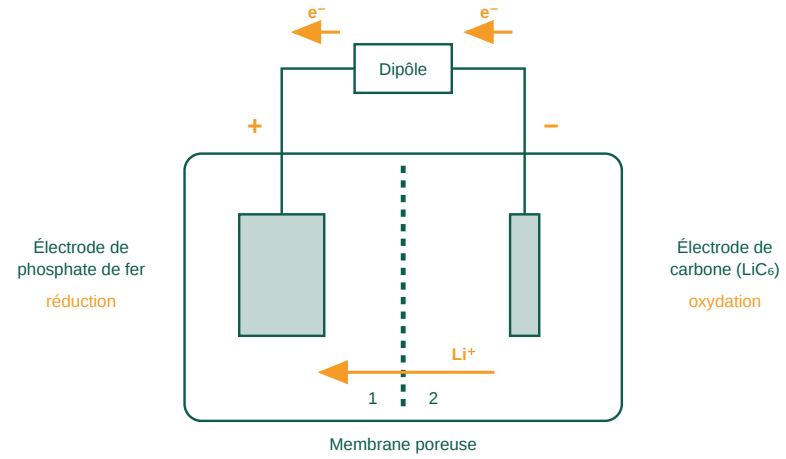
Dans les fils et le dipôle, les porteurs de charge sont les électrons : ils vont de la borne $-$ vers la borne $+$.

Dans l'électrolyte, les porteurs de charge sont les ions : les ions $\mathrm{Li^+}$, formés dans le compartiment 2, traversent la membrane vers le compartiment 1 où ils sont consommés.

Borne $-$: carbone ; borne $+$: phosphate de fer ; électrons du carbone vers le phosphate de fer par le circuit extérieur ; ions $\mathrm{Li^+}$ du compartiment 2 vers le compartiment 1.

PIÈGE
Faire circuler des électrons dans l'électrolyte. Ils ne quittent jamais les conducteurs métalliques ; en solution, seuls les ions assurent le passage du courant.

COMPRENDRE
Le courant électrique, de sens opposé à celui des électrons, sort de la pile par la borne $+$. Les cations se déplacent dans le sens du courant à l'intérieur de la pile, ce qui ferme le circuit.



2 · Schéma de la pile en fonctionnement (ajouts de l'élève en orange)

3 Écrire l'équation de la réaction modélisant le fonctionnement de la pile.

Chaque demi-équation met en jeu un seul électron : on les additionne membre à membre, les ions Li^+ et les électrons se simplifient.

$$LiC_6\,(s) + FePO_4\,(s) \longrightarrow 6\,C\,(s) + LiFePO_4\,(s)$$

PIÈGE
Laisser des électrons ou des ions Li^+ dans l'équation de fonctionnement : autant d'électrons sont cédés à une électrode que captés à l'autre, ils ne doivent plus apparaître.

4 La constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement vaut $K = 10^{54}$ à 25 °C. Conclure quant à la transformation chimique mise en jeu dans la pile.

$K = 10^{54}$ est très supérieure à 10^4 : la réaction est très fortement déplacée dans le sens direct, celui de la formation de C et $LiFePO_4$.

La transformation peut être considérée comme **totale** : elle se poursuit jusqu'à la disparition du réactif limitant.

COMPRENDRE
Une transformation totale donne un avancement final égal à l'avancement maximal : c'est ce qui autorise, à la question suivante, à confondre les deux.

5 Montrer que l'avancement final de la transformation est $x_{max} = 14$ mol. Indiquer ce qu'il se passe lorsque cette valeur est atteinte lors du fonctionnement de la batterie.

Données utiles $m(FePO_4) = 4{,}7$ kg ; $m(LiC_6) = 1{,}1$ kg ; $M(FePO_4) = 150{,}8\ g \cdot mol^{-1}$; $M(LiC_6) = 78{,}9\ g \cdot mol^{-1}$

Quantités de matière initiales, avec $n = \dfrac{m}{M}$:

$$n_i(FePO_4) = \frac{4{,}7 \times 10^3}{150{,}8} = 31\ mol \qquad n_i(LiC_6) = \frac{1{,}1 \times 10^3}{78{,}9} = 14\ mol$$

Les deux réactifs ont le même nombre stœchiométrique (1) : le réactif limitant est celui qui est en plus petite quantité, LiC_6. La transformation étant totale (question 4) : $n_i(LiC_6) - x_{max} = 0$.

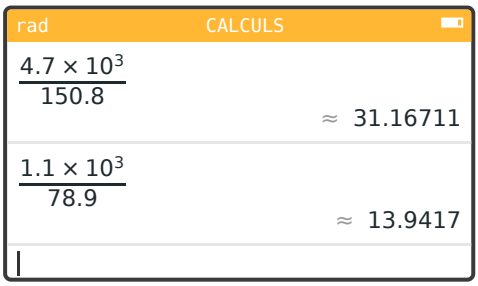
Lorsque cette valeur est atteinte, il ne reste plus de LiC_6 : la réaction s'arrête, la pile ne débite plus de courant. La batterie est entièrement déchargée (il reste $31 - 14 = 17$ mol de $FePO_4$).

$x_{max} = n_i(LiC_6) = 14$ mol, valeur attendue ; la batterie est alors déchargée.

PIÈGE
Laisser les masses en kilogrammes alors que les masses molaires sont en $g \cdot mol^{-1}$: on trouverait des quantités mille fois trop petites.

COMPRENDRE
Les masses sont données avec deux chiffres significatifs : les quantités de matière s'écrivent avec deux chiffres, 31 mol et 14 mol, et non 31,17 mol ou 13,94 mol.

À LA CALCULATRICE



6 Déterminer la valeur de la capacité électrique maximale q_{max} de cette batterie.

Données utiles $x_{max} = 14$ mol (Q5) ; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$; $e = 1{,}60 \times 10^{-19}$ C

La capacité est la charge totale que la pile peut faire circuler jusqu'à son arrêt.

D'après $\text{LiC}_6\,(\text{s}) = 6\,\text{C}\,(\text{s}) + \text{Li}^+ + \text{e}^-$, une mole de LiC_6 consommée libère une mole d'électrons : $n(\text{e}^-) = x_{max}$.

Une mole d'électrons porte la charge $N_A \times e$, donc :

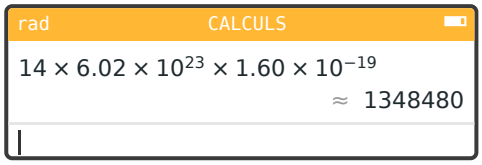
$$q_{max} = n(\text{e}^-) \times N_A \times e = x_{max} \times N_A \times e$$

$$q_{max} = 14 \times 6{,}02 \times 10^{23} \times 1{,}60 \times 10^{-19} = 1{,}3 \times 10^6\ \text{C}$$

$q_{max} = 1{,}3 \times 10^6$ C

MÉTHODE
Capacité d'une pile : 1) avancement maximal ; 2) quantité d'électrons échangés, lue sur une demi-équation ; 3) $q = n(\text{e}^-) \times N_A \times e$. Le produit $N_A \times e$ est la charge d'une mole d'électrons.

À LA CALCULATRICE



7 Indiquer si la batterie permet le démarrage du véhicule.

Données utiles $q_D = 45$ Ah ; $1{,}0$ Ah $= 3{,}6 \times 10^3$ C ; $q_{max} = 1{,}3 \times 10^6$ C (Q6)

Charge nécessaire au démarrage, en coulombs :

$q_D = 45 \times 3{,}6 \times 10^3 = 1{,}6 \times 10^5$ C

On compare : $q_{max} = 1{,}3 \times 10^6\ \text{C} > q_D = 1{,}6 \times 10^5$ C, soit $\dfrac{q_{max}}{q_D} \approx 8$.

$q_{max} > q_D$: la batterie chargée permet le démarrage du véhicule, sa capacité vaut environ 8 fois la charge nécessaire.

PIÈGE
Comparer directement $1{,}3 \times 10^6$ et 45 : les deux charges doivent être dans la même unité, coulomb ou ampère-heure, avant toute comparaison.

À LA CALCULATRICE

