

EPREUVE

Chimie inorganique Chim3A – Session 2
Durée : 2 h 00
Aucun document autorisé – calculatrice autorisée
Toute réponse devra être dûment justifiée

Les batteries lithium-ion

La demande mondiale en lithium est en forte croissance en raison de la place prédominante occupée par les batteries lithium-ion (notée Li-ion) sur le marché de l'électronique portable et des batteries pour le secteur de l'automobile.

En Amérique du Sud, des lacs salés fossiles contiennent environ la moitié des réserves mondiales exploitables de lithium.

Données :

Constante de solubilité K_s à 25°C :

NaCl	LiCl	Na ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃
35,500	327,400	90,700	0,023

Masses molaires (g.mol⁻¹) :

Li	C	O	Co
6,94	12,01	16,00	58,93

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

A. Extraction du lithium

La saumure extraite de lacs d'Amérique du Sud est une solution aqueuse qui contient différentes espèces chimiques ioniques, dont principalement des ions chlorure (Cl⁻), sodium (Na⁺) et lithium (Li⁺).

A.1. Lequel des deux sels, LiCl et NaCl, précipite-t-il le plus facilement ?

A.2. L'eau de cette saumure est évaporée partiellement pendant 12 à 18 mois dans des bassins. En vous appuyant sur la question A.1., expliquer pourquoi, lors de l'évaporation d'une partie de l'eau, la concentration en ion Li⁺ augmente tandis que celle en ion Na⁺ diminue dans la saumure.

A.3. La saumure concentrée obtenue est ensuite traitée par dissolution de carbonate de sodium (Na₂CO_{3(s)}). Expliquer pourquoi l'ajout de Na₂CO_{3(s)} permet la précipitation du carbonate de lithium Li₂CO₃.

A.4. On estime que la valeur de la concentration finale en ions Li^+ dans la saumure doit être inférieure à $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour atteindre l'objectif industriel de production de lithium.

A.4.a. Sachant que la quantité de lithium récupérée est égale à 10 fois ce qu'il reste dans la saumure, quelle est la masse de carbonate de lithium récupérée par litre de saumure traitée ?

A.4.b. Quelle est alors la concentration en ions carbonates (CO_3^{2-}) dans la saumure après précipitation du carbonate de lithium ?

B. Efficacité de l'extraction : Suivi de la concentration des ions carbonates (CO_3^{2-})

Afin de réaliser le suivi du traitement, la concentration en ions carbonates dans la saumure est suivie par dosage avec l'acide chlorhydrique (HCl).

Un volume $V_0 = 2,0 \text{ mL}$ de solution surnageante de la saumure, notée S_0 , est placé dans une fiole jaugée de 200 mL . La fiole jaugée est complétée au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée. La solution obtenue est notée S_1 . Un volume $V_1 = 5,0 \text{ mL}$ de solution S_1 est dosé par titrage avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration $C_a = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La courbe d'évolution du pH en fonction du volume versé V_a de solution acide est donnée dans l'annexe 1 (**à rendre avec la copie**).

B.1. Sachant que l'acide conjugué de l'ion carbonate CO_3^{2-} est l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- , qui est lui-même la base conjuguée du dioxyde de carbone dissous dans l'eau ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$) :

B.1.a. Ecrire la réaction qui se produit de $V_a = 0$ à $V_a = V_{\text{éq}1}$

B.1.b. Ecrire la réaction qui se produit de $V_a = V_{\text{éq}1}$ à $V_a = V_{\text{éq}2}$.

B.2. À l'aide des deux réactions écrites précédemment et du diagramme de distribution des espèces carbonatées (Annexe 2), indiquer sur la courbe de dosage (Annexe 1) les espèces carbonatées présentes dans chaque domaine de la courbe (on délimitera précisément ces différents domaines). Pour chaque domaine, indiquer quelle est l'espèce majoritairement présente.

B.3. Dédire des annexes 1 et 2 les valeurs de pK_a des deux acidités du dioxyde de carbone aqueux. Pour chaque pK_a , on nommera le couple acide-base associé.

B.4. En déduire les valeurs de constante d'équilibre des deux réactions se produisant lors du dosage.

B.5. Calculer le pH à $V_{\text{éq}2}$. Comparer votre résultat aux résultats de l'Annexe 1.

B.6. Déterminer la valeur de la concentration des ions carbonates CO_3^{2-} de la solution S_1 .

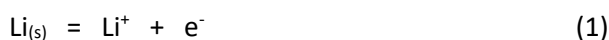
B.7. En déduire la valeur de la concentration des ions carbonates CO_3^{2-} de la solution S_0 .

B.8. L'ajout de carbonate de sodium à la saumure traitée a-t-il permis d'atteindre l'objectif visé dans la question A.4.b ?

C. Fonctionnement d'une batterie Li-ion

Une batterie Li-ion peut être constituée d'une électrode en lithium (technologie dite Lithium métal), d'une électrode en oxyde de cobalt ($\text{CoO}_{2(s)}$) dans laquelle les cations Li^+ peuvent s'insérer (formation de $\text{LiCoO}_{2(s)}$) et d'un électrolyte permettant la circulation des cations Li^+ .

Lors de la décharge de la batterie, les réactions suivantes ont lieu aux électrodes :



C.1. Compléter le schéma de décharge de la batterie en Annexe 3 (**à rendre avec la copie**), en donnant la nature de chaque électrode, en désignant la cathode et l'anode) et en donnant leur polarité. On indiquera également le sens de circulation du courant et des électrons ainsi que le déplacement des ions Li^+ .

C.2. Que faut-il faire pour recharger la batterie ? Donner alors la polarité ainsi que la réaction se produisant à chaque électrode.

C.3. Ecrire la loi de Nernst pour le couple Rédox mis en jeu à l'anode lors de la décharge.

C.4. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de décharge.

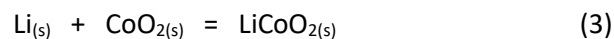
C.5. On considère que le potentiel de la cathode E_{cathode} est constant et indépendant de la concentration en Li^+ dans l'électrolyte : $E_{\text{cathode}} = 0,8 \text{ V/ENH}$. Donner l'expression de la force électromotrice (fem) de la batterie en fonction de la concentration en Li^+ dans l'électrolyte. A-t-on intérêt, a priori, à avoir une concentration élevée en Li^+ dans l'électrolyte.

C.6. Quelle serait la conséquence, en termes de courant délivré, d'une concentration trop faible en Li^+ dans l'électrolyte ?

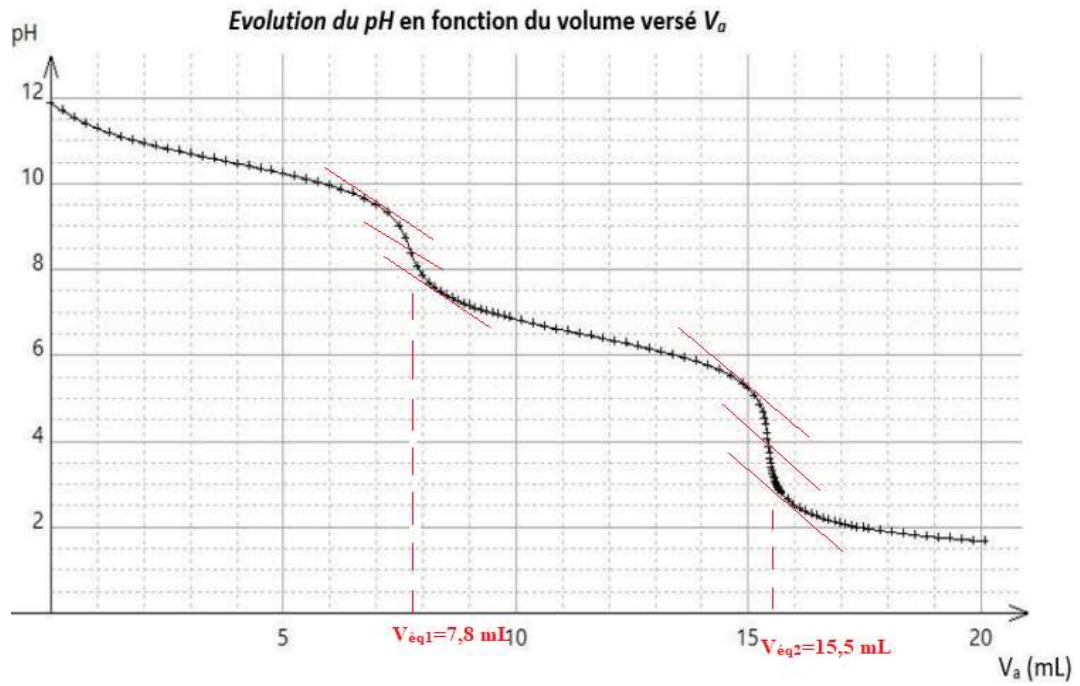
C.7. La capacité d'une batterie ou d'un matériau d'électrode (quantité de charge électrique pouvant être dégagée) peut être exprimée en Coulomb (C), ou plus généralement en Ampère.heure (A.h). Quelle est la relation de conversion entre ces deux unités ?

C.8. La cathode d'une batterie Li-ion d'un ordinateur portable contient 45 g de LiCoO_2 . En déduire que la capacité maximale de cette batterie est de 4400 mA.h.

C.9. Exprimer le potentiel standard du couple $\text{CoO}_2/\text{LiCoO}_2$ en fonction du potentiel standard du couple Li^+/Li et de l'enthalpie libre standard de la réaction :



Annexe 1



Annexe 2

