

PHYSIQUE-CHIMIE
RÉSOLUTION DE PROBLÈME
Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le surveillant qui vérifiera et, éventuellement, remplacera son sujet.

Ce sujet comporte 17 pages numérotées de 1 à 17.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Le prix Nobel de chimie 2019 a été attribué à l'Américain John B. Goodenough, à l'Anglais Stanley Whittingham et au Japonais Akira Yoshino pour l'invention et l'amélioration des batteries au lithium.

Le lithium est en effet un élément chimique important et ce problème va s'intéresser à différentes propriétés du lithium métallique ou à des espèces chimiques composées de lithium.

Ce problème est constitué de 5 parties indépendantes :

Partie A : Étude de l'élément lithium ${}_3\text{Li}$

Partie B : Extraction du lithium des saumures

Partie C : Le lithium en chimie organique, la synthèse de l'Efavirenz

Partie D : Évapo-concentration des saumures

Partie E : Les batteries au lithium

Les données numériques utiles à chaque partie sont regroupées à la fin de chacune d'entre elles.

Partie A : Étude de l'élément lithium ${}_3\text{Li}$

A1. Écrire la configuration électronique de l'atome de lithium dans son état fondamental.

A2. Déduire de sa configuration électronique la place de l'élément lithium dans la classification périodique. Indiquer le nom de sa famille.

A3. Donner, en justifiant, l'ion stable formé par le lithium.

Le lithium n'est pas présent à l'état solide sur Terre car il réagit avec l'eau et le dioxygène.

Document n°1 : Action de l'eau sur le lithium

Dans un cristalliseur rempli d'eau, on introduit quelques gouttes de phénolphtaléine. On place ensuite un petit morceau de lithium solide sur l'eau. On observe un dégagement gazeux abondant et le rosissement de la solution. Un bout d'un certain temps, le morceau de lithium a disparu.

Zone de virage de la phénolphtaléine :
à $\text{pH} < 10$: incolore ; à $\text{pH} > 10$: rose

A4. Indiquer et justifier à l'aide des potentiels standard la nature du dégagement gazeux produit dans l'expérience du document n°1.

A5. Indiquer ce que permet de conclure l'apparition de la coloration rose.

A6. Écrire l'équation-bilan de la réaction, notée (1), entre le lithium solide et l'eau, en imposant un nombre stœchiométrique de 1 au lithium.

A7. Calculer la valeur de la constante thermodynamique, notée K°_1 , de la réaction (1). Conclure.

Le lithium métallique réagit avec le dioxygène gazeux de l'air pour donner l'oxyde de lithium solide Li_2O . Pour toute la suite, on se placera à une température de 298 K.

A8. Écrire l'équation-bilan de cette réaction, notée (2), en imposant un nombre stœchiométrique de 1 à Li_2O .

A9. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction (2). Justifier pourquoi les enthalpies standard de formation de $\text{O}_{2(\text{g})}$ et de $\text{Li}_{(\text{s})}$ sont nulles.

A10. Calculer la valeur de la constante thermodynamique, notée K°_2 , de la réaction (2).

A11. Calculer la pression en dioxygène à l'équilibre, notée $P(\text{O}_2)_{\text{eq}}$.

On considère du lithium solide mis en contact avec l'air ambiant à la pression P de 1,0 bar. On considérera que l'air contient 20 % de dioxygène, la pression partielle du dioxygène est notée $P(\text{O}_2)$.

A12. Établir l'expression de l'affinité chimique du système à la température T en fonction de $P(\text{O}_2)_{\text{eq}}$ et de $P(\text{O}_2)$.

A13. En utilisant l'affinité chimique, conclure quant à l'existence du lithium solide au contact avec l'air ambiant.

A14. Compte tenu de la réactivité du lithium solide avec l'eau et l'air, proposer une manière de stocker du lithium solide au laboratoire.

Données utiles à la partie A :

Température de fusion du lithium : $T_{\text{fus}} = 181 \text{ }^\circ\text{C}$

Température d'ébullition du lithium : $T_{\text{éb}} = 1342 \text{ }^\circ\text{C}$ sous la pression de 1 bar.

Potentiels standard à 298 K et pH = 0

$$E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}) = -3,04 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0,00 \text{ V}$$

Constante d'acidité à 298 K :

$$K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 1$$

$$K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = 10^{-14}$$

$$\text{Produit ionique de l'eau : } K_e = 10^{-14}$$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$RT \cdot \ln(10)/F \approx 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$$

$$\text{Constante de Faraday : } F = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Espèce chimique	$\text{Li}_{(s)}$	$\text{Li}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) à 298 K	0	-597,9	0
Entropie molaire standard S_m° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) à 298 K	29,1	37,6	205,2

Partie B : Extraction du lithium des saumures

Le lithium est principalement extrait des déserts de sel présents en Amérique du Sud (Bolivie, Chili et Argentine). Des solutions aqueuses riches en lithium (0,16 % en masse), appelée saumures, sont pompées à 20 mètres de profondeur et placées dans des grands bassins d'évaporation pouvant faire 1 km de long afin de les concentrer (à environ 6 % en masse). Divers traitements vont permettre de récupérer le lithium sous forme de carbonate de lithium Li_2CO_3 . Celui-ci est ensuite transformé en chlorure de lithium LiCl , puis enfin en lithium solide par électrolyse.

Afin de comprendre le principe de l'extraction par évaporation, nous allons étudier une saumure simplifiée, constituée uniquement de chlorure de sodium et de chlorure de lithium. On considère que lors de l'évaporation, la température de la saumure est de 40 °C. On fait l'hypothèse que la valeur de la solubilité d'un solide ionique dans l'eau n'est pas affectée par la présence d'autres ions en solution.

On considère une solution de 100,0 g de saumure constituée de :

- 75,0 g d'eau
- 24,0 g de chlorure de sodium NaCl
- 1,0 g de chlorure de lithium LiCl

B1. Calculer le pourcentage massique d'élément lithium dans cette solution.

B2. Justifier qu'à 40 °C les deux solides sont totalement dissociés sous forme de leurs ions constitutifs.

On évapore progressivement l'eau de cette solution.

B3. Évaluer la masse d'eau qu'il faut évaporer afin de commencer à précipiter le chlorure de sodium.

Toujours à 40 °C, l'évaporation est menée jusqu'à ce qu'il reste 1,3 g d'eau.

B4. Calculer la masse de chlorure de sodium restant en solution, en déduire le pourcentage du chlorure de sodium initial qui a pu être retiré de la solution.

B5. Montrer que le chlorure de lithium n'a pas pu précipiter, puis calculer le pourcentage massique de l'élément lithium dans la solution finale.

En réalité les saumures sont des solutions complexes, contenant différents types d'ions, mais principalement les ions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Li^+ et Cl^- .

Une telle saumure est pompée puis laissée dans différents bassins afin d'évaporer l'eau à 40 °C.

B6. Indiquer, à masse égale, lequel des quatre chlorures NaCl , KCl , MgCl_2 ou LiCl précipite en premier.

Après passage dans différents bassins, la majeure partie des ions Na^+ , K^+ et Mg^{2+} a été retirée par précipitation sous forme de chlorures. Néanmoins, la concentration en ions Mg^{2+} de l'ordre de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est encore trop élevée.

Il est donc nécessaire de réaliser un autre traitement pour éliminer les ions Mg^{2+} avant de faire précipiter les ions Li^+ , il consiste à augmenter le pH de la solution. Ce traitement est réalisé à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

B7. Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Désormais la solution est uniquement riche en ion lithium. Il est ajouté du carbonate de sodium Na_2CO_3 solide afin de faire précipiter des ions lithium. Cette étape se déroule à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

B8. En comparant les solubilités des différents carbonates, expliquer en quelques lignes le principe de cette étape et l'importance du traitement précédent pour éliminer les ions magnésium. Illustrer vos propos par des équations-bilans de réaction.

Données utiles à la partie B :

Espèce chimique	Li	Na	Cl
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	6,9	23,0	35,5

Solide ionique	NaCl	LiCl	KCl	MgCl ₂
Solubilité à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ en g pour 100 g d'eau	36	90	40	58

Solide ionique	Na_2CO_3	Li_2CO_3	MgCO_3
Solubilité à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ en g pour 100 g d'eau	21,5	1,33	0,04

Produit de solubilité à $25 \text{ }^\circ\text{C}$: $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10^{-11,2}$

Produit ionique de l'eau à $25 \text{ }^\circ\text{C}$: $K_e = 10^{-14}$

Partie C : Le lithium en chimie organique, la synthèse de l'Efavirenz

L'Efavirenz **J** représenté sur la figure 1 est un médicament antirétroviral utilisé contre le virus du HIV. Le document 2 présente une synthèse de cette molécule proposée par Pierce et son équipe en 1998 (*J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8536-8543), synthèse au cours de laquelle des dérivés organolithiens sont utilisés.

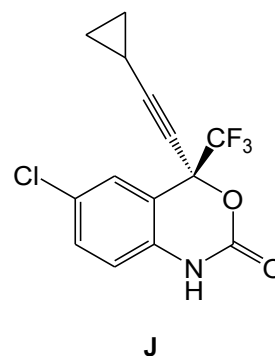


Figure 1 : Représentation de l'Efavirenz **J**

Dans toute la suite de cette partie, la liaison carbone-lithium est considérée principalement covalente et est notée C-Li, tandis que la liaison azote-lithium est davantage ionique et est notée $N^- ; Li^+$.

C1. Indiquer combien de carbones asymétriques l'Efavirenz **J** possède et donner, en la justifiant, leur configuration.

C2. Donner le nom de la fonction créée lors de la formation de **B**. Indiquer l'intérêt d'utiliser un chlorure d'acyle plutôt qu'un acide carboxylique.

Un composé organolithien courant est le butyllithium, noté Bu-Li. Il est produit à 900 tonnes à l'échelle mondiale. Il est synthétisé par action du lithium métallique sur le bromobutane selon la réaction d'équation-bilan représentée en figure 2.

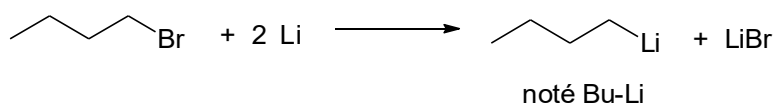


Figure 2 : Équation bilan de la réaction de synthèse du butyllithium

Les organolithiens ont une réactivité similaire aux organomagnésiens.

C3. Indiquer comment est polarisée la liaison C-Li, puis en déduire deux aspects de la réactivité des composés organolithiens par analogie avec les organomagnésiens.

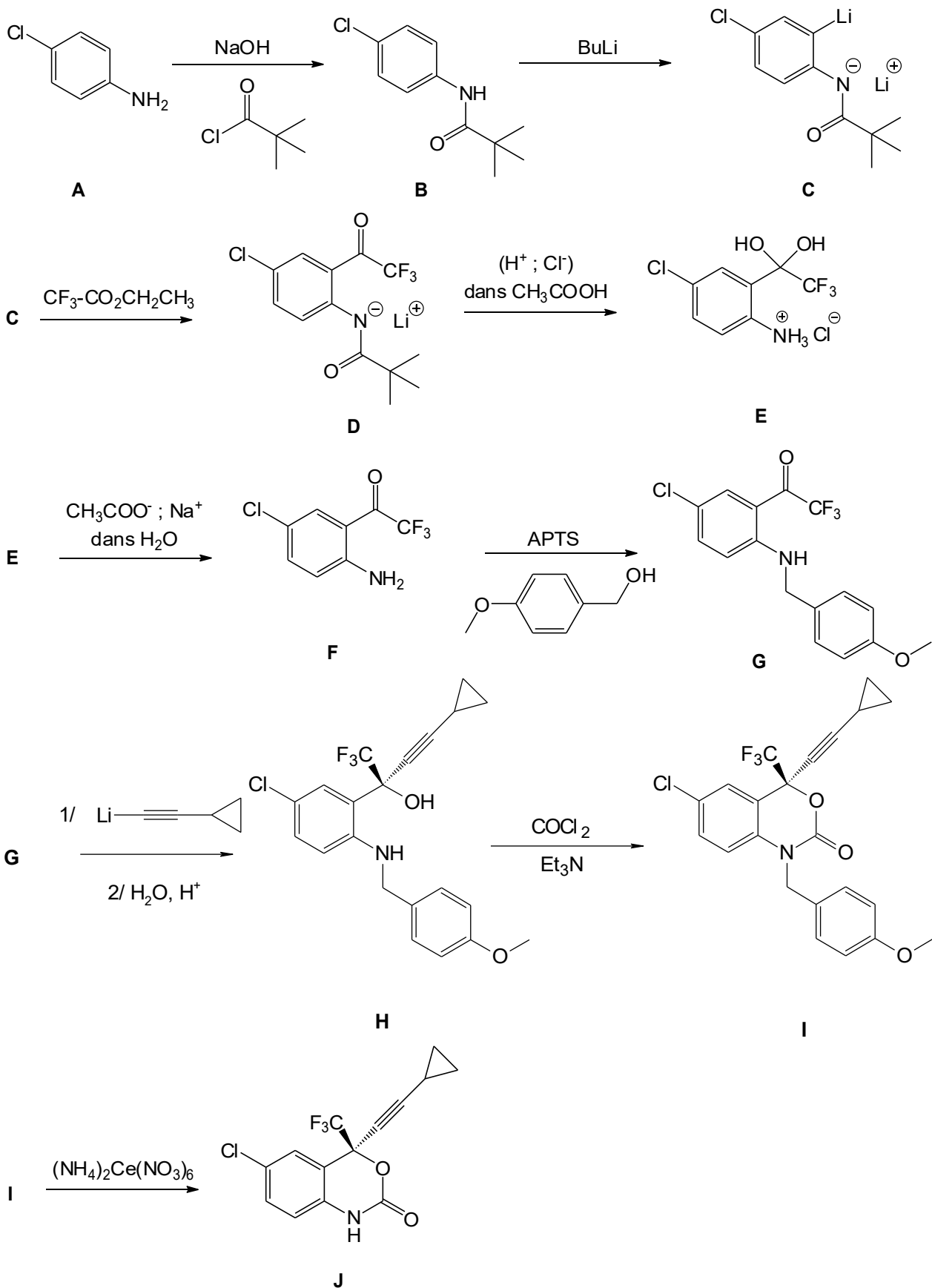
Lors du passage de **B** à **C**, on observe un dégagement gazeux. Il se produit entre autres une réaction dite d'orthoméallation sur le cycle aromatique.

C4. Préciser la réactivité du butyllithium qui est ici mise en jeu et la nature du dégagement gazeux. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui mène de **B** à **C**. À l'aide des valeurs des pK_a des couples organiques disponibles dans les données, justifier la faisabilité de cette réaction.

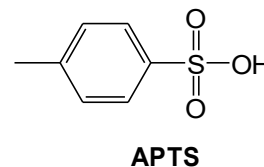
Le composé **C** réagit ensuite avec le trifluoroéthanoate d'éthyle pour donner **D**.

C5. Proposer un mécanisme pour la formation de **D** à partir de **C** qui pourra être noté R-Li.

Document 2 : Synthèse de l'Efarivenz I par l'équipe de Pierce en 1998.



L'APTS (acide paratoluènesulfonique) est un acide soluble en milieu organique.



C6. Lors du passage de **F** à **G**, préciser le rôle de l'APTS. Discuter du mécanisme limite le plus probable lors de cette étape (il n'est pas demandé d'écrire le mécanisme).

Le passage de **G** à **H** est réalisé en présence d'un auxiliaire chiral qui rend la réaction énantiosélective. **H** est obtenu exclusivement sous forme d'un seul énantiomère.

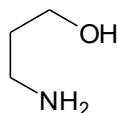
C7. Écrire le mécanisme de la réaction qui se produit lors de la première étape du passage de **G** à **H**.

C8. Préciser les deux rôles de l'hydrolyse acide lors du passage de **G** à **H**.

Le passage de **H** à **I** nécessite l'action du phosgène COCl_2 dans la triéthylamine Et_3N .

C9. Écrire la formule de Lewis du phosgène (l'atome de carbone étant central) et préciser la géométrie de la molécule dans le modèle VSEPR.

C10. Proposer un mécanisme pour la formation de **I** à partir de **H**, en considérant que la fonction amine est plus nucléophile que la fonction alcool et en faisant intervenir la triéthylamine de manière adéquate. Pour cette question la molécule **H** pourra être simplifiée en :



C11. Indiquer le rôle des étapes **F** → **G** et **I** → **J**. Puis expliquer pourquoi la fonction formée lors du passage de **A** à **B** n'a pas été conservée jusqu'à **I**.

Données utiles à la partie C :

Numéro atomique :

élément	H	C	O	F	Cl
Z	1	6	8	9	17

Électronégativité dans l'échelle de Pauling

Li : 1,0 C : 2,6

Valeurs de pK_a de couples acidobasiques organiques :

Forme acide	Bu-H	Ph-H	Ph-NH ₂	Ph-NH-CO-R	R-OH	H ₂ O	Et ₃ NH ⁺	Ph-NH ₃ ⁺
Forme basique	Bu ⁻	Ph ⁻	Ph-NH ⁻	Ph-N ⁻ -CO-R	R-O ⁻	OH ⁻	Et ₃ N	Ph-NH ₂
pK_a	50	43	28	17	16	14	11	4,6

Ph représente le groupe phényle.

Partie D : Évapo-concentration des saumures

Le salar d'Atacama au Chili est le principal gisement de lithium au monde pour l'exploitation des saumures (voir partie B).

La société chilienne SQM envisage de passer sa production annuelle de 70 000 tonnes à 148 000 tonnes de Li_2CO_3 d'ici 2022.

Situé dans la désert d'Atacama, le plus sec de la planète et à 2500 m d'altitude, le lac salé est situé sous une croûte de sel.

Le procédé le plus simple utilise l'évaporation naturelle et requiert la construction de bassins en série (Figure 3) dans lesquels circule la saumure afin de la concentrer par l'action combinée du vent et du soleil. C'est un processus lent qui se déroule à l'échelle de l'année, qui ne permet pas d'obtenir un fort rendement, mais son coût est faible.



Figure 3 : Bassins de « Chilean Lithium Society »

D1. Le premier bassin d'évaporation est un parallélépipède rectangle de $6,0 \times 10^2$ m de long, $5,0 \times 10^2$ m de large et $4,0 \times 10^{-1}$ m de profondeur.

Calculer le volume de saumure, noté V_s que peut contenir le bassin lorsqu'il est plein.

D2. La saumure est pompée dans une nappe souterraine à 20 m sous la surface du sol. Pour l'amener dans le bassin, il faut apporter à la saumure une énergie E . Indiquer de quelle forme d'énergie il s'agit. Proposer une relation permettant d'exprimer puis de calculer la valeur numérique de cette énergie.

D3. Les pompes pour remplir le bassin disposent d'une puissance moyenne P de valeur égale à 100 kW. Déterminer la durée du fonctionnement de ces pompes pour remplir totalement le bassin d'évaporation, préalablement vidé.

C'est un moteur diesel qui fait fonctionner les pompes de remplissage du bassin en fournissant la puissance mécanique de 100 kW. Le rendement global de ce moteur thermique, noté r , est de 25 %. Le pouvoir calorifique p_c du carburant de ce moteur est défini comme l'énergie thermique libérée par unité de volume lors de la combustion complète de ce carburant au cours d'une réaction chimique avec le dioxygène de l'air en proportions stœchiométriques. On donne $p_c = 3,7 \times 10^{10} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$.

D4. Calculer le volume V_c de carburant nécessaire au moteur de la pompe lors du remplissage du bassin.

On s'intéresse aux propriétés thermodynamiques de l'évaporation de l'eau.

La pression de l'air à 2500 m au dessus du niveau de la mer est réduite et cela influe sur la température d'ébullition de l'eau.

On rappelle la relation fondamentale des fluides au repos qui exprime la variation élémentaire de pression dp en fonction d'une variation d'altitude dz pour un axe des z vertical ascendant :

$$\frac{dp}{dz} = -\rho_{\text{air}} g \quad \text{équation (1)}$$

où g est la norme du champ de pesanteur et ρ_{air} la masse volumique de l'air.

D5. Expliquer pourquoi l'air peut être considéré comme un gaz diatomique.

D6. L'air est assimilé à un gaz parfait de masse molaire M_{air} , rappeler l'équation d'état du gaz parfait en indiquant les noms et les unités des grandeurs physiques présentes dans cette loi.

D7. L'atmosphère est supposée isotherme de température T_0 . Exprimer la masse volumique de l'air en fonction de la pression p , de la masse molaire M_{air} , d'une constante R et de T_0 .

D8. Établir, à partir de l'équation (1), l'expression de l'équation barométrique qui, pour un gaz parfait de masse volumique non uniforme, donne la pression à l'altitude z pour une température T_0 uniforme. On note p_0 la pression à l'altitude z égale à 0.

Le diagramme d'équilibre pression température de l'eau pure est représenté en figure 4.

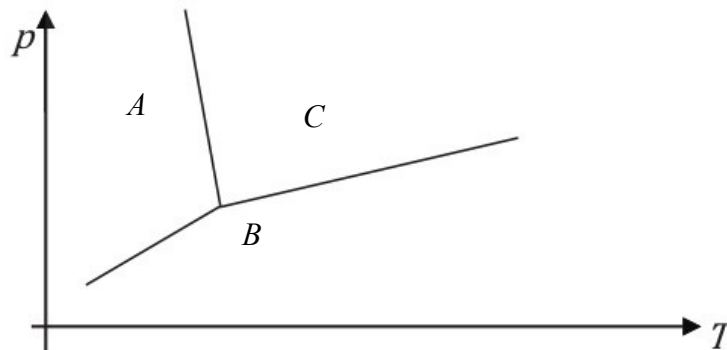


Figure 4 : Diagramme pression température de l'eau pure

D9. Associer l'état physique de l'eau aux domaines A , B et C du diagramme.

D10. Nommer le point d'intersection des trois courbes de ce diagramme.

D11. Justifier que la température de vaporisation de l'eau diminue lorsque l'altitude augmente.

La courbe représentant l'évolution de la pression de vapeur saturante ou pression de l'équilibre liquide-gaz en fonction de la température pour l'eau pure est donnée en figure 5.

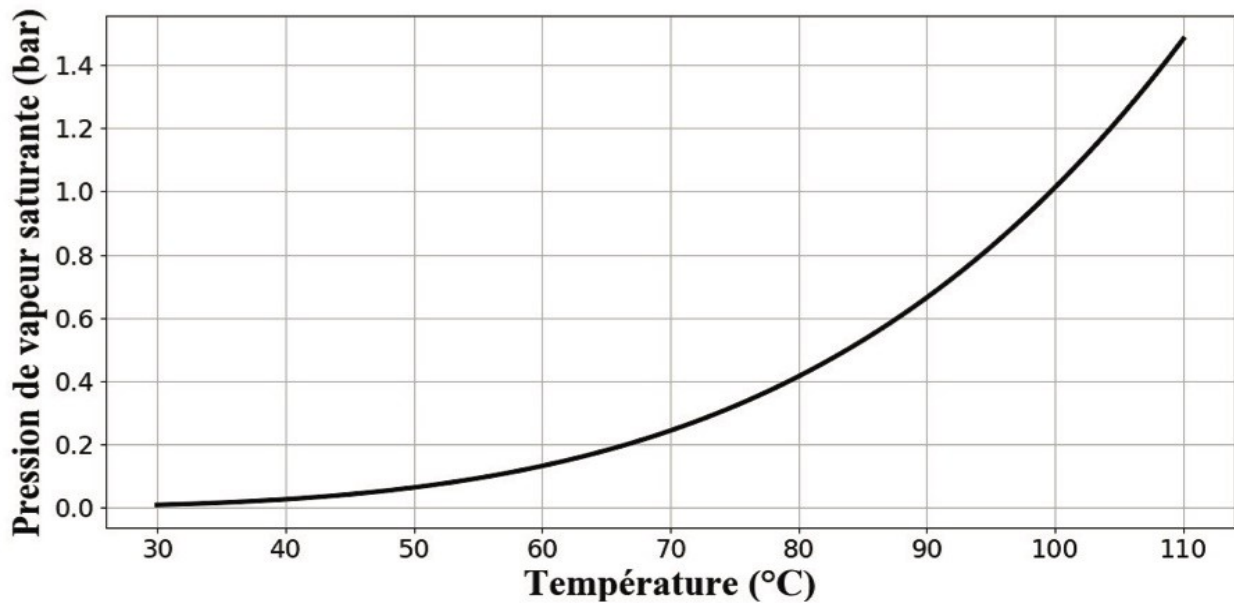


Figure 5 : Courbe pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température

D12. La pression $p(2500)$ à l'altitude du salar d'Atacama est égale à $8,0 \times 10^4$ Pa. Évaluer graphiquement la valeur de la température d'ébullition de l'eau à cette altitude.

La vaporisation de l'eau des bassins n'est pas optimale puisque la température ambiante n'atteint pas la température d'ébullition. Il n'est cependant pas rare d'atteindre des températures de 50°C dans ce désert.

On définit la pression partielle p_i d'un constituant gazeux i dans un mélange parfait de gaz à la pression totale p comme la fraction molaire x_i de ce constituant multiplié par la pression p . Si n est la quantité de matière totale du mélange et n_i le nombre de mole du constituant i alors :

$$p_i = x_i p = \frac{n_i}{n} p \quad \text{équation (2)}$$

Au-dessus du bassin on considère que la pression partielle de la vapeur d'eau est égale à sa pression de vapeur saturante.

D13. Évaluer graphiquement la valeur de la pression partielle de la vapeur d'eau à la température θ égale à 50°C .

D14. À la température d'ébullition de l'eau, l'eau liquide se transforme intégralement en vapeur d'eau et l'air contient 100 % d'eau vapeur, mais ce n'est plus le cas à une température plus faible. Calculer le pourcentage de vapeur d'eau dans l'air au salar d'Atacama quand la température est égale à 50°C . Commenter.

Certaines conditions permettent néanmoins d'optimiser le processus d'évaporation.

D15. Préciser l'avantage de pratiquer l'évaporation dans un air ambiant particulièrement sec.

D16. Lorsque l'air humide au dessus du bassin est saturé d'humidité, indiquer l'élément météorologique qui permet de renouveler le processus d'évaporation. Expliquer sommairement le mécanisme.

D17. Préciser l'avantage qu'apporte la forme des bassins d'évaporation évoquée à la question **D1**.

Données utiles à la partie D :

Masse volumique de la saumure : $\rho_s = 1,3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Masse volumique de l'air : $\rho_{\text{air}} = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Masse molaire de l'air : $M_{\text{air}} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Intensité du champ de pesanteur : $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

Conversion de pression : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Partie E : Les batteries au lithium

Nous allons étudier les accumulateurs au lithium appelés Li-ion.

Un accumulateur est un dispositif électrochimique capable de stocker de l'énergie électrique et de la restituer selon des cycles de charge et décharge.

Ces accumulateurs sont associés en batterie de quelques unités à plusieurs milliers d'éléments de base présentés dans cette partie.

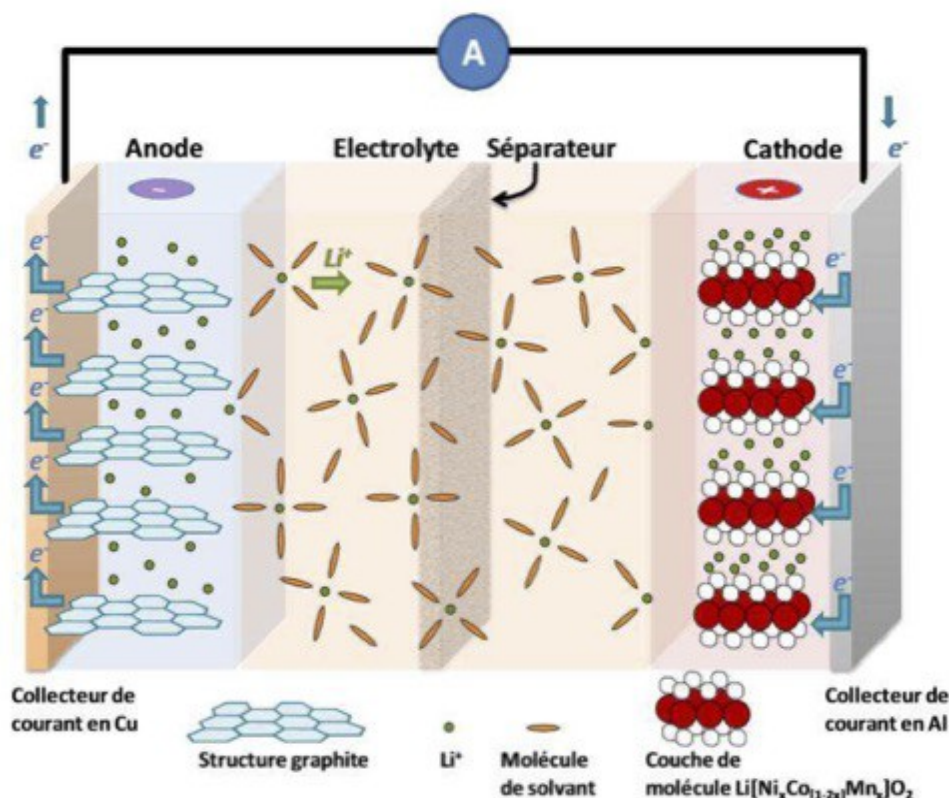
L'accumulateur est formé de deux électrodes séparées par un séparateur, l'espace entre les électrodes contient un électrolyte.

C'est la constitution des électrodes et la nature des réactions électrochimiques qui différencient les modèles d'accumulateurs Li-ion, les plus connus étant LCO, NMC, NCA, LFP...

Document 3 : Structure et principe de fonctionnement en décharge d'un accumulateur Li-ion

L'appellation lithium-ion ou Li-ion provient du fait que la technologie est basée sur l'insertion et la désinsertion des ions lithium des deux électrodes dans les deux sens selon l'état de charge ou de décharge. Pendant la décharge, un électron est libéré à l'électrode négative (anode) et est acheminé par l'intermédiaire du circuit externe vers l'électrode positive (cathode).

Simultanément, un ion Li^+ est intercalé dans le matériau de la cathode et un ion lithium est libéré de l'anode pour préserver l'électro-neutralité de l'électrolyte.



Ce principe de fonctionnement est illustré par la figure ci-dessus dans le cas d'une cathode lamellaire type NMC.

L'intérêt du lithium pour les accumulateurs réside dans le potentiel standard normal extrême du couple redox Li^+/Li à $-3,04 \text{ V}$ et la capacité théorique de $3860 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ grâce à la masse volumique très faible du lithium de $534 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

La densité d'énergie massique d'une cellule (accumulateur) notée ρ s'exprime en $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$, c'est la grandeur qui permet de comparer les différents types d'accumulateurs. De $35 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour les accumulateurs au plomb à $150 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour les cellules Li-ion actuellement et jusqu'à des valeurs théoriques $3,5 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour des accumulateurs lithium air.

Cette densité dépend de la tension U aux bornes de la cellule et de la capacitance κ de cette cellule :

$$\rho = U \times \kappa \quad \text{équation (3)}$$

La tension U dépend des potentiels des deux électrodes.

Les demi-équations rédox pour chaque électrode sont de la forme :



où x , y et z sont des coefficients compris entre 0 et 1.

E1. Lors de la décharge de l'accumulateur, l'anode est le pôle négatif. Nommer le type de réaction redox qui se produit sur une anode. Écrire la demi-équation redox dans le sens où elle se produit lors de la décharge de l'accumulateur.

E2. Lors de la charge de l'accumulateur, écrire la demi-équation redox dans le sens de la réaction qui se produit sur l'électrode aux oxydes métalliques. Indiquer le nom que porte cette électrode. Donner le signe de cette électrode.

Le potentiel des électrodes est dû aux interactions complexes lors de l'insertion et la désinsertion des ions lithium dans le réseau cristallin des électrodes, à la composition des électrodes et aux interactions avec l'électrolyte.

Le potentiel de l'électrode au graphite évolue entre 0 et 0,2 V par rapport au potentiel du couple Li^+/Li .

En revanche les matériaux d'électrode positive insèrent les ions lithium à des potentiels supérieurs à 3 V.

On donne sur la figure 6 ci-contre, le potentiel de l'électrode positive en fonction de la teneur x de lithium dans Li_xCoO_2 . Le potentiel d'électrode (voltage) est exprimé par rapport au potentiel du couple Li^+/Li .

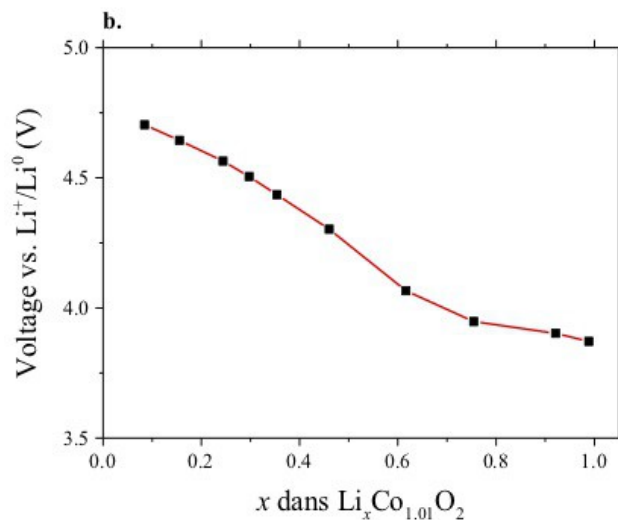


Figure 6 : Potentiel d'électrode positive

E3. Expliquer si, par ce seul aspect du potentiel, la densité d'énergie massique ρ est favorisée par une valeur élevée ou faible de x .

La force électromotrice U de l'accumulateur Li-ion est comprise entre 3,0 et 4,1 V.

On s'intéresse maintenant à la charge électrique qui traverse l'accumulateur d'un collecteur à l'autre.

E4. À l'aide du document 3, associer à chaque matériau de la liste suivante, la nature des porteurs de charges proposés.

<u>Matériaux</u> :	électrode	<u>Porteurs</u> :	électrons
	séparateur		ions
	électrolyte		
	collecteur		

La conduction électrique dans les métaux est décrite par un modèle mécanique de mouvement des porteurs de charge.

Une particule chargée de masse m et de charge q est en mouvement sous l'action d'une force de nature électrique \vec{F}_e et d'une force de frottement \vec{F}_f .

Le mouvement se fait selon un axe Ox de vecteur unitaire \vec{u}_x . On note $\vec{v}(t) = v(t)\vec{u}_x$ la vitesse de la charge.

En chaque point de l'espace, où le potentiel électrique est $V(x)$, la force électrique est $\vec{F}_e = -q \frac{dV}{dx} \vec{u}_x$ où $\frac{dV}{dx}$ est la dérivée de V par rapport à x . La valeur de cette dérivée est supposée constante tout au long du mouvement.

Pour la force de frottement, on pose : $\vec{F}_f = -\alpha \vec{v}$ où α est une constante positive.

E5. En appliquant la relation fondamentale de la dynamique dans le référentiel du conducteur supposé galiléen, établir l'équation différentielle du premier ordre de la vitesse de la particule chargée.

E6. Montrer que la solution de cette équation est de la forme $v(t) = v_\ell \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$. Préciser les expressions de τ et v_ℓ en fonction des données du sujet.

E7. On pose la densité volumique de courant notée j telle que $j = nqv_\ell$ où n est le nombre de porteurs de charges par unité de volume. Exprimer j en fonction de q , n , $\frac{dV}{dx}$ et α .

E8. Pour un conducteur ohmique, on établit la loi d'Ohm locale $j = -\sigma \frac{dV}{dx}$. σ est la conductivité du matériau. Donner l'expression de σ en fonction de q , n et α .

Le nombre d'électrons par unité de volume n dans les conducteurs est limité par le nombre d'ions Li^+ en mouvement dans la cellule.

On donne la relation : $\kappa = \frac{F}{3600} \frac{\Delta}{M}$ équation (4)

La capacitance κ de l'accumulateur est en fait celle de l'électrode de moindre capacitance. Elle s'exprime en $\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$. F est la constante de Faraday et M la masse molaire de l'électrode. Le facteur 3600 permet de convertir le temps de secondes en heures.

E9. Dédurre de l'équation (4) l'unité de la grandeur Δ .
Sa valeur numérique est comprise entre 10^{-1} et 1.

Le déplacement des ions Li^+ fait l'objet de modèles très sophistiqués basés sur la conduction électrique et la diffusion des ions au sein de la matière.

E10. Nommer la loi qui gère le phénomène de diffusion particulaire et donner son expression dans la cas d'un transport unidirectionnel d'axe Ox .

Le modèle électrochimique de John Newman sur le transport unidirectionnel d'axe Ox dans les électrolytes des accumulateurs propose une loi de base aux dérivées partielles :

$$\varepsilon_e \frac{\partial c_e(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e^{eff} \frac{\partial c_e(x,t)}{\partial x} \right) + (1-t_p) \frac{J^{Li}(x)}{F} \quad \text{équation (5)}$$

c_e est la concentration de l'électrolyte, $J^{Li}(x)$ est la densité volumique de courant créé, t_p le nombre de transport des ions lithium dans la solution et ε_e la fraction volumique de l'électrolyte.

E11. Donner le nom du terme commun à l'équation (5) et à la loi demandée à la question **E10**.

La résolution des équations de ce modèle conduit à l'amélioration de la capacitance des accumulateurs pour les utiliser dans l'industrie automobile.

Les batteries au lithium alimentent les véhicules électriques qui disposent d'une puissance de démarrage très supérieure à la plupart des véhicules thermiques.

Sur une route horizontale, un internaute chronomètre la durée minimale nécessaire pour réaliser le passage d'une vitesse nulle à la vitesse de $100 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$.

E12. En appliquant le théorème de l'énergie mécanique et en considérant la puissance motrice constante, déterminer la puissance motrice P_m de ce véhicule pour réaliser cet essai en une durée de 3 s. Le véhicule est de masse m égale à $2,0 \times 10^3 \text{ kg}$.

E13. Exprimer la position $x(t)$ atteinte par le véhicule à la date t . On choisit de placer l'origine $x = 0$ à la date $t = 0$ du démarrage. Calculer numériquement $x(t = 3 \text{ s})$.

E14. La consommation moyenne d'un tel véhicule est de $150 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{km}^{-1}$. Montrer que la consommation lors de l'essai précédent est bien supérieure à cette valeur.

Document 4 : Quelques caractéristiques d'une batterie Li-ion de Tesla modèle 3

Pour permettre une autonomie de 500 km, le constructeur annonce que le véhicule est équipé d'une batterie d'accumulateurs. Chaque accumulateur ou cellule possède une tension de 3,6 V et une capacité utilisable 4,65 A·h (voir figures 7).

L'énergie totale disponible est de 74 kW·h.

La masse de l'ensemble des accumulateurs est de 296 kg.

La batterie est composée de 96 blocs branchés en série.

Chaque bloc est composé de 46 cellules branchées en dérivation.

Ceci conduit à une tension $U_{\text{bat}} = 346 \text{ V}$ et une capacité de 214 A·h pour l'ensemble de la batterie.



Figure 7a : Accumulateur Li-Ion NCA cylindrique

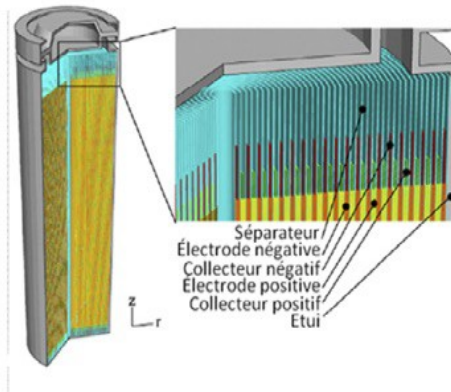


Figure 7b : Coupe de l'accumulateur

E15. Calculer la tension aux bornes d'un bloc de cellules, puis calculer la capacité d'un bloc.

E16. Déterminer la masse puis la capacitance κ d'un accumulateur de la batterie pour ce véhicule.

E17. En utilisant une valeur moyenne de Δ et une valeur approximative de la masse molaire M de l'électrode LiMO_2 de l'ordre de $0,2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, montrer que l'ordre de grandeur de la capacitance κ de l'équation (4) est compatible avec celle de la question **E16**.

Les accumulateurs Li-ion sont particulièrement sensibles à la température à laquelle ils sont utilisés. Une faible température diminue considérablement l'autonomie de la batterie et rend le démarrage du véhicule difficile. Une utilisation au-delà de $45 \text{ }^\circ\text{C}$ accélère le vieillissement des accumulateurs, augmentant leur caractère résistif, et donc l'échauffement qu'ils produisent.

Cet échauffement, bien que relativement faible en roulage, peut devenir plus important lors des charges rapides à courant constant par exemple, ou lors d'un parcours présentant des dénivellations. Conserver une température moyenne dans le pack aux alentours de 25 à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ est l'idéal dans le but d'optimiser les performances de la batterie, tout en limitant son vieillissement.

Dans les véhicules électriques deux modes de régulation sont utilisés. Autour des batteries une circulation d'air ou d'eau évite les températures extrêmes.

E18. Indiquer l'avantage d'utiliser l'eau par rapport à l'air pour cette régulation thermique.

Données utiles à la partie E :

Constante de Faraday : $F = 9,6 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Capacité thermique massiques à pression constante

eau : $c_p(\text{eau}) = 4180 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$

air : $c_p(\text{air}) = 1004 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$

FIN DU SUJET