

EXERCICE C. LA BATTERIE AU LITHIUM – FER – PHOSPHATE D'UNE AUTOMOBILE

Mots-clés : quotient de réaction et sens d'évolution d'un système, réaction d'oxydo-réduction

Les batteries lithium-ion sont devenues une source d'électricité indispensable pour nos dispositifs électroniques portables et portatifs dont la taille ne cesse de se réduire. En outre, du fait de leurs avantages remarquables par rapport aux autres types de batteries, par exemple leur densité de stockage d'énergie supérieure, elles ont permis le développement d'un large éventail d'applications au-delà de leur cœur de cible technologique, notamment pour les véhicules hybrides et électriques.

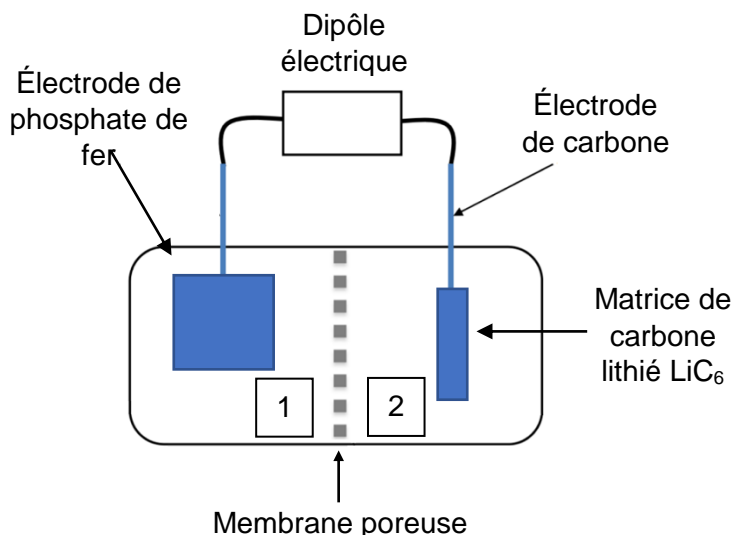
<https://cordis.europa.eu/article/id/242819-improved-lithiumion-batteries-to-boost-electric-vehicles/fr>

Données :

- charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- équivalence ampère-heure / coulomb : $1,0 \text{ Ah} = 3,6 \times 10^3 \text{ C}$;
- masses molaires : $M(\text{LiC}_6) = 78,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{FePO}_4) = 150,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Caractéristiques de la batterie

L'électrode de phosphate de fer, FePO_4 , du compartiment 1 a une masse $m(\text{FePO}_4) = 4,7 \text{ kg}$ et lorsque la batterie est chargée, l'électrode du compartiment 2 est recouverte d'une matrice de carbone lithié de formule LiC_6 pesant $1,1 \text{ kg}$. Les électrodes plongent dans un électrolyte organique ionique contenant des ions lithium et les deux compartiments sont séparés par une membrane.



Pour démarrer, la voiture nécessite une charge électrique $q_D = 45 \text{ Ah}$.

Lors de la décharge de la batterie, les transformations chimiques en jeu sont modélisables par deux réactions électrochimiques aux électrodes dont les équations figurent ci-dessous.

- Libération du lithium dans le compartiment 2 :

$$\text{LiC}_6(\text{s}) = 6 \text{ C}(\text{s}) + \text{Li}^+ + \text{e}^-$$
- Formation de phosphate de fer lithié de formule LiFePO_4 :

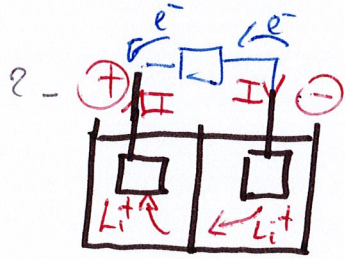
$$\text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{FePO}_4(\text{s}) = \text{LiFePO}_4(\text{s})$$

1. Identifier l'électrode où se produit une oxydation et celle où se produit une réduction. Justifier.
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.
3. Écrire l'équation de la réaction modélisant le fonctionnement de la pile.
4. La valeur de la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement de la pile à 25 °C vaut $K = 10^{54}$. Conclure quant à la transformation chimique mise en jeu dans la pile.
5. Montrer que la valeur de l'avancement final de la transformation est $x_{\text{max}} = 14 \text{ mol}$. Indiquer ce qu'il se passe lorsque cette valeur est atteinte lors du fonctionnement de la batterie ?
6. Déterminer la valeur de la capacité électrique maximale q_{max} de cette batterie.
7. Indiquer si la batterie permet le démarrage du véhicule.

Asie 2022 le vin et ses composants

- 1- Absorbance maxi à $\lambda = 490 \text{ nm}$, le bleu cyan est absorbé
la couleur complémentaire (rouge) est transmise
- 2- $\lambda = 490 \text{ nm}$
- 3- pour être sûr que tous les ions Fe^{3+} soient complexés en $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.
- 4- Dilution: $V_2 C_2 = \frac{C_0 V_0}{100} \Rightarrow V_0 = \frac{V_2 \cdot C_2}{C_0} = \frac{50,0 \text{ mL} \times 2,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}{100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}} = \underline{1,0 \text{ mL}}$
- 5- Modèle linéaire: A proportionnelle à c (loi de Beer Lambert) $A = k \cdot c$
- 6- $A_v = 0,16$ Abscisse: $c = 1,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pas de risque
- 7- La glace refroidit le milieu et stoppe toute réaction (Facteur cinétique température)
- 8- $n(\text{Acide}) = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{1,05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 115 \text{ mL}}{60,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,01 \text{ mol (3CS)}$
 $n(\text{Alcool}) = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{0,789 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 117 \text{ mL}}{46,0} = 2,01 \text{ mol (3CS)}$) mélange équimolaire
- 9- chaque tube contient $2,0 \text{ mL}$ des $115 + 117 = 232 \text{ mL}$ du milieu
 $n(\text{acide}) = 2,01 \times \frac{2,0}{232} = 17,3 \text{ mmol}$
- 10- le bleu de thymol est un indicateur coloré qui change de couleur à l'équivalence du dosage
- 11- A l'équivalence, tous les réactifs ont été consommés et placés dans les proportions stoechiométriques
- 12- $\frac{n(\text{Acide})}{1} = \frac{n(\text{OH}^-)}{1} \Rightarrow n(\text{Acide}) = C_B \cdot V_{B,i}$
- 13-
$$\begin{array}{ccccccc} \text{en mmol} & \text{CH}_3\text{COOH} & + & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} & \rightleftharpoons & \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 & + & \text{H}_2\text{O} \\ \text{C.I.} & n_0 = 17,3 & & n_0 = 17,3 & & 0 & & 0 \\ \text{C.F.} & 17,3 - x_F & & 17,3 - x_F & & x_F & & x_F \end{array}$$
- 14- $n_i = x_F$
 or $\begin{cases} n(\text{Acide}) = n_0 - x_F \\ n(\text{Acide}) = C_B \cdot V_{B,i} \end{cases} \Rightarrow x_F = n_0 - C_B \cdot V_{B,i} \Rightarrow \underline{n_i = x_F = n_0 - C_B \cdot V_{B,i}}$
- 15- $n_2 = 17,3 - 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 11,3 = 6,0 \text{ mmol} = \underline{6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$ Faire le calcul
- 16- $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{d[\text{ester}]}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d(n_{\text{ester}})}{dt}$ $\left. \begin{array}{l} \text{coeff. directeur de la tangente à} \\ \text{la courbe qui diminue au cours du} \\ \text{temps pour s'annuler à l'E.F.} \end{array} \right\}$
- 17- $v(20 \text{ min}) = \frac{1}{V} \cdot \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} = \frac{1}{2,0 \cdot 10^{-2}} \cdot \frac{(1,4 \cdot 10^{-2} - 7,0 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{(46 - 0) \text{ min}}$
 $v(20 \text{ min}) = 7,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{ (2 mL)}$
- 18- $t_{1/2}$: temps au bout duquel on a atteint la moitié de la quantité maxi de n_i $t_{1/2} = 7 \text{ min}$
- 19- il est évoqué "plusieurs mois": on ajoute ici de l'acide chlorhydrique qui est un catalyseur (définition à donner...)

- 1- Oxidation anodique, pôle \ominus
 ↳ production d'électrons : c'est donc } le compartiment 2
 } l'électrode de carbone

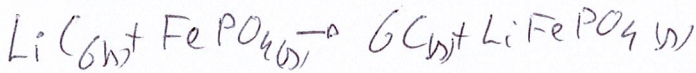
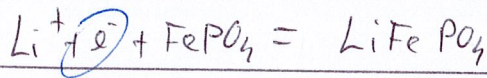


porteurs de charges

pile en noir

electrode carbone : pôle \ominus

- e^- : du \ominus vers le \oplus
- pas d'infos sur la nature des anions (porteurs de charges \ominus) dans les compartiments
- on peut indiquer le sens de Li^+ dans la pile



4- Calculons $Q_{r,i} = 1$ car il n'y a que des solides qui par convention donnent une concentration (activité) de 1 chacun.

5- $Q_{r,i} < K$ la réaction a lieu dans le sens direct de formation de $LiFePO_4$

5- $m(FePO_4) = 4,7 \text{ kg}$ $n(FePO_4) = \frac{m(FePO_4)}{M(FePO_4)} = \frac{4,7 \cdot 10^3}{150,8} = 31 \text{ mol}$ (2CS)

$m(LiC_6) = 1,1 \text{ kg}$ $n(LiC_6) = \frac{m(LiC_6)}{M(LiC_6)} = \frac{1,1 \cdot 10^3}{78,9} = 14 \text{ mol}$

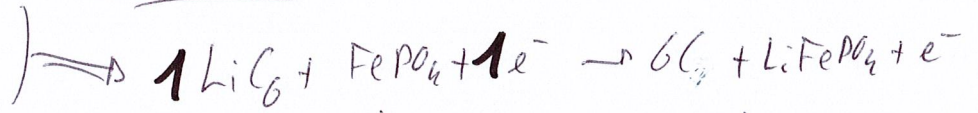
réactif limitant: $x_{max} = 14 \text{ mol} < \frac{n(LiC_6)}{1} < \frac{n(FePO_4)}{1} = 31 \text{ mol}$
 LiC_6 est limitant

6- $q_{maxi} = n(e^-) \cdot \Delta a \cdot e$

$q_{maxi} = n_{max} \cdot \Delta a \cdot e$

$q_{max} = 14 \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19}$

$q_{maxi} = 1,3 \cdot 10^6 \text{ C}$



$\frac{n(LiC_6)}{1} = x_{max} = \frac{n(e^-)}{1}$

justifie la proportion de e^-

7- $q = I \cdot \Delta t$ donc $q_{maxi} = 1,3 \cdot 10^6 \text{ A.s}$

or $q_p = 45 \text{ A.h} = 45 \text{ A} \times 3600 \text{ s} = 1,6 \cdot 10^5 \text{ A.s}$

donc $q_{maxi} > q_p$ donc cette batterie a une capacité suffisante pour démarrer le véhicule

