

I-Etude d'un accumulateur Li-ion

I.A. Accumulateur lithium fer phosphate

Q1. A l'anode se produit une oxydation , synonyme de perte d'électrons : réaction (I.1)
 A la cathode se produit une réduction , synonyme de gain d'électrons : réaction (I.2)

Q2. La réaction de fonctionnement est une réaction chimique qui se déduit des deux demi réactions électrochimiques .

En mode pile , cette réaction doit être thermodynamiquement favorisée , ce qui se traduit par la réduction de l'oxydant dont le potentiel redox est le plus élevé .

En première approximation , on peut considérer les potentiels standard au lieu des potentiels .

$E^\circ (Li^+ / LiFePO_4) > E^\circ (Li^+ / LiC_6)$: le pôle positif de la pile correspondrait au couple $Li^+ / LiFePO_4$.

Ainsi ,

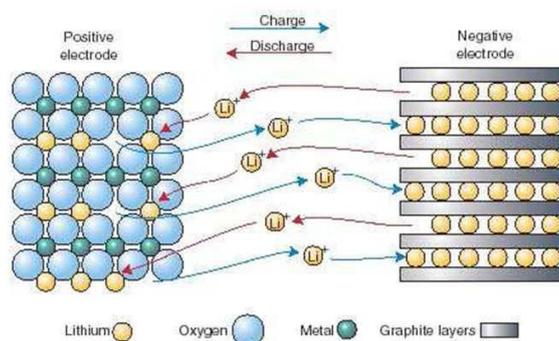
A la cathode : $0,6 Li^+ + Li_{0,4}FePO_{4(s)} + 0,6 e \rightarrow LiFePO_4$

A l'anode : $LiC_{6(s)} \rightarrow Li^+ + 6 C_{(s)} + e$

Et l'équation bilan de la réaction de fonctionnement s'écrit :



Schématiquement :



Remarque : on peut regretter que l'énoncé ne soit pas assez précis : il est question de « fonctionnement » mais il n'est pas précisé s'il s'agit du fonctionnement en mode pile /décharge ou en mode charge

Q3. La capacité spécifique est la charge maximale que peut libérer la batterie . Par ailleurs en première approximation la masse de la batterie peut être assimilée à la somme des masses des deux électrodes qui la composent , soit en repartant de la description donnée dans l'énoncé :

$$m = m (LiFePO_4) + m (C)$$

Par ailleurs en se basant sur les demi réactions électroniques , les quantités de matière de $LiFePO_4$ et de C peuvent s'exprimer selon

$$n(LiFePO_4) = \frac{n(e)}{0,6} \text{ et } n(C) = 6 n (e)$$

Enfin $n(e) = \frac{Q}{F}$

Numériquement : $n(e) = 2600 \cdot 10^{-3} \cdot 3600 / 96500 = 9,70 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 $n(\text{LiFePO}_4) = 0,16 \text{ mol}$ et $n(\text{C}) = 0,58$
 $M(\text{LiFePO}_4) = 157,7 \text{ gmol}^{-1}$

$$\boxed{M(\text{LiFePO}_4) = 25,4 \text{ g}, m(\text{C}) = 7,0 \text{ g} \text{ masse de la batterie} \approx 32,4 \text{ g}}$$

Q4. La masse réelle est supérieure à la masse précédente ; pour interpréter l'écart entre les deux valeurs , on peut revenir sur l'hypothèse formulée .

La batterie n'est pas simplement constituée des 2 électrodes . En particulier elle contient un électrolyte (dans lequel on trouvera les ions Li^+) .

I.B. Courbe galvanoplastique

Q5. Cf cours

Q6. La portion a pour laquelle $j > 0$ ne peut être associée qu'à une oxydation .

La grandeur portée en abscisse est $E - E^\circ(\text{Li}^+ / \text{Li}) = E + 3 \text{ (V)}$

Pour la portion a , le potentiel le plus faible pour lequel $j \neq 0$ est alors $3,6 - 3 = 0,6 \text{ V}$: ce potentiel se trouve dans le domaine d'inertie du solvant $[- 3,2 \quad 2,1]$. Par conséquent l'espèce électroactive ne peut pas être le solvant .

En conclusion



Pour ce couple , la relation de Nernst s'écrit : $E = E^\circ + \frac{0,059 \cdot 0,6}{0,6} \log\left(\frac{[\text{Li}^+]}{c^\circ}\right) = E^\circ$
 $([\text{Li}^+] = 1 \text{ molL}^{-1})$

On retrouve alors $E = 0,6 \text{ V}$

Q7. La portion C débute pour un potentiel tel que $E - E^\circ(\text{Li}^+ / \text{Li}) = 5\text{V}$ soit $E = 2\text{V}$: on se trouve à la limite du domaine d'électroinactivité du solvant .

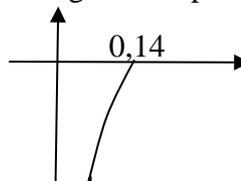


L'implication du solvant est confirmée par l'absence de palier de diffusion .

Q8. Pour le couple $\text{Li}^+ / \text{LiC}_6$; la relation de Nernst s'écrit :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{1} \log\left(\frac{[\text{Li}^+]}{c^\circ}\right) = E^\circ + 0,059 \log(4) = - 2,86 \text{ V}$$

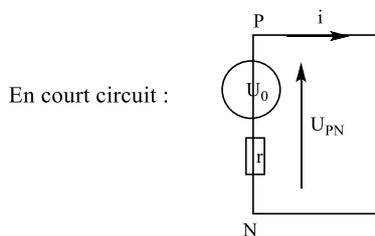
Le couple étant supposé rapide , il n'y a pas de surpotentiel et alors la grandeur portée en abscisse a pour valeur est $- 2,86 + 3,0 = + 0,14 \text{ V}$



I. C Echauffement d'un accumulateur

I.C.1. Thermodynamique physique

Q9. Lors de la décharge, la tension aux bornes de la batterie s'exprime selon $U_{PN} = U_0 - r i$. La mise en court circuit se traduit par $V_P = V_N$ ou $U_{PN} = 0$, soit $U_0 = r i$ et en fin de décharge, $Q = i \Delta t$, Q étant la capacité spécifique.



On en déduit $U_0 \Delta t = r Q$; A.N. $Q = 2600 \cdot 10^{-3} * 3600$ $\Delta t = 19,5 \text{ s}$

Q10. La réponse à cette question suppose de déterminer la variation de température qui accompagne le fonctionnement en mode pile.

Pour que la batterie voit sa température varier, elle doit recevoir une énergie thermique qui peut s'exprimer selon, à P constante : $Q_{\text{batterie}} = m C_p \Delta T$, C_p : capacité thermique massique de la batterie. Cette énergie est libérée par la batterie

On fait l'approximation que cette énergie correspond à l'effet joule (cf libellé du sujet, « thermodynamique physique »), soit $E_{\text{Joule}} = r i^2 \Delta t = r i Q = U_0 Q$ et on fait l'approximation d'une transformation adiabatique, ce qui s'écrit : $Q_{\text{batterie}} = E_{\text{Joule}}$.

En conclusion : $m C_p \Delta T = U_0 Q$

A.N. $m = 45,5 \text{ g}$ $C_p = 0,73 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ $\Delta T = 1042 \text{ K}$

L'élévation de 900° est donc tout a fait plausible.

I.C.2) Influence de l'électrolyte

Q11. $\text{O}_2(\text{g})$ est l'état standard de référence de l'élément oxygène.

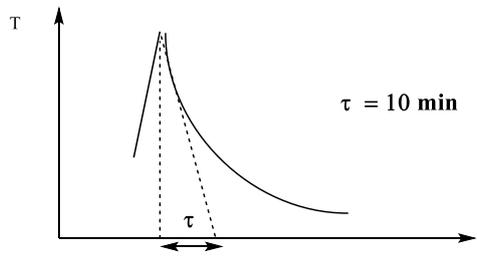
Q12. L'enthalpie standard de réaction vérifie : $\Delta_r H^\circ = \sum \bar{v}_i \Delta_f H_i^\circ$: $\Delta_r H^\circ = - 498,8 \text{ kJmol}^{-1}$

Q13. La diminution de température observée après l'explosion ne peut s'interpréter que par des fuites thermiques : le calorimètre n'est pas bien calorifugé.

Q14. On constate sur la figure 4 que pour revenir à la température ambiante après l'explosion, il faut $300 - 140 = 160$ minutes alors que l'élévation de température jusqu'à 900°C liée à l'exothermicité de la réaction de combustion fait seulement en quelques minutes.

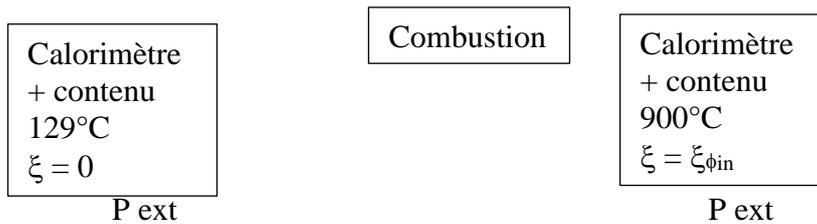
Ainsi on peut considérer que la transformation chimique de l'acide pyruvique est extrêmement rapide, ce qui ne laisse pas le temps à d'éventuel transfert thermique : la transformation chimique peut être considérée comme adiabatique.

Utilisation du temps caractéristique : le retour à la température ambiante peut être modélisé par une fonction du type $A \exp(-t/\tau)$ où τ est le temps caractéristique ; il peut être déterminé en traçant la tangente « à l'origine » :



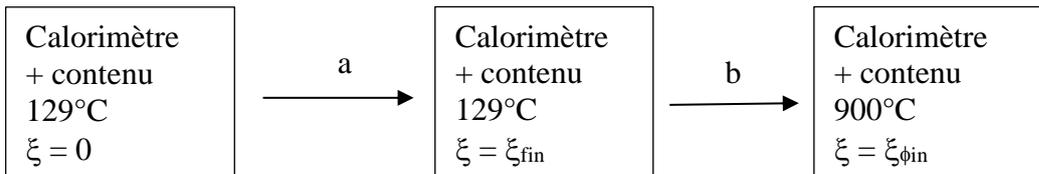
Le temps caractéristique est grand devant la durée de réaction , d'où le caractère adiabatique pour la transformation chimique .

Q15 . On considère comme système le calorimètre et son contenu c'est-à-dire le calorimètre et la batterie et comme transformation son évolution entre $t = 129^{\circ}\text{C}$ et $t = 900^{\circ}\text{C}$, c'est-à-dire lors de l'explosion ; on a une transformation chimique



On suppose que cette évolution se déroule de façon monobare : $\Delta H = Q$ et conformément à la question précédente , cette transformation est adiabatique : $Q = 0$

H étant une fonction d'état , sa variation est indépendante du chemin suivi , ce qui permet d'envisager le chemin fictif



$$\Delta H = \Delta H_a + \Delta H_b$$

$$\Delta H_a = \xi_{\text{fin}} \Delta_r H^{\circ} ;$$

la combustion est totale ; le dioxygène et l'acide pyruvique sont introduits en proportions stoechiométriques donc $\xi_{\text{fin}} = n_{\text{acide}}$

Pour la deuxième étape , on a fait l'hypothèse que la capacité thermique du calorimètre est négligeable , que la contribution des gaz est négligeable en termes de bilan thermique . Aussi ,on peut simplement exprimer ΔH_b selon $\Delta H_b = m C_P \Delta T$ avec C_P la capacité thermique de la batterie et m sa masse .

$$\text{En conclusion } n_{\text{acide}} \Delta_r H^{\circ} + m C_P \Delta T = 0 \quad ; \quad n_{\text{acide}} = - \frac{m C_P \Delta T}{\Delta_r H^{\circ}}$$

$$\text{A.N.} \quad m = 45 \text{ g} \quad C_P = 0,73 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$M_{\text{acide}} = 88 \text{ gmol}^{-1}$$

$$n_{\text{acide}} = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{et} \quad m_{\text{acide}} = 4,5 \text{ g}$$

Q16. On considère le système contenu à l'intérieur du calorimètre

- A l'état initial : juste avant l'explosion : 129°C , $P = P_i = 1,0 \text{ bar}$
- A l'état final : après l'explosion : 900°C et $P = P_f = 75 \text{ bar}$ et T_f

Le calorimètre étant hermétiquement fermé , on considère que son volume est invariant : $V_0 = 150 \text{ mL}$.

Alors en ne considérant que les gaz contenus dans le calorimètre, on a $P_f V_0 = n_f RT_f$ et $P_i V_0 = n_i RT_i$
 Dans le cadre des approximations indiquées dans l'énoncé, si le calorimètre n'a pas été initialement vidé de l'air : $n_f = n_i + n_{\text{réaction}}$, où $n_{\text{réaction}}$ représente la quantité de gaz formés par la réaction : $(3+2)n_{\text{acide}}$

Hypothèse : $n_{\text{réaction}} \ll n_i$

Alors $P_f / P_i = T_f / T_i$, on en déduit que pour avoir une pression finale de 75 bars, il faut atteindre une température finale $T_f = (75/1) * (129 + 273) = 30150 \text{ K}$

En reprenant l'expression de ΔT de la question précédente, on en déduit $n_{\text{acide}} = 2,0 \text{ mol}$

Initialement $n_i = 10^5 * 150.10^{-6} / 8,314 / (129 + 273) = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$... $n_{\text{réaction}} = 10 \text{ mol}$: l'hypothèse n'est pas validée ...

Compte tenu de la quantité d'acide calculée à Q15 et de n_{ini} , on reprend les calculs en ne considérant au contraire que les gaz formés par la réaction.

L'observation d'une pression de 75 bars pour une température de 900°C suppose alors une quantité de gaz formés par la réaction vérifiant $P_f V_0 = 5 n_{\text{acide}} RT_f$, soit $n_{\text{acide}} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Q17. Les calculs précédents montrent que la pression limite supportée par le calorimètre peut être atteinte, d'où la nécessité de la vanne de sécurité.

I.D. Emballement thermique

Q18. La condition « réaction d'ordre 1 » se traduit par $v = k [C_3H_4O_3]$

Par ailleurs le taux d'avancement de la réaction de combustion s'exprime selon $\frac{\xi}{\xi_{\text{max}}}$ et $\xi_{\text{max}} = n_{\text{acide}}$, soit

$$\alpha_{\text{diss}} = \xi / n_{\text{acide}}$$

Par ailleurs, le bilan de matière (ou tableau d'avancement) de la réaction de combustion conduit à $n(C_3H_4O_3) = n_{\text{acide}} - \xi = n_{\text{acide}} (1 - \alpha_{\text{diss}})$

$$\text{D'où } v = k \frac{n_{\text{acide}}}{V} (1 - \alpha_{\text{diss}})$$

Q19. $k = A \exp(-E_a / RT)$; en général $E_a > 0$: k et donc v est une fonction croissante de T

Q20. On considère comme système la batterie et comme transformation son évolution élémentaire entre t et $t+dt$ à pression constante.

Au cours de cette évolution on observe une évolution de la composition suite à la réaction de combustion ; l'avancement de la réaction évolue de ξ à $\xi+d\xi$.

D'après le premier principe $\Delta H = Q$ et la transformation est globalement adiabatique donc $Q = 0$.

Pour exprimer ΔH on suit la démarche classique consistant à décomposer la transformation en deux étapes fictives : transformation chimique et échauffement fictif, démarche qui est indiquée dans l'énoncé (!), soit

$$\Delta_r H^\circ d\xi + C dT = 0 \quad (\text{on suppose que la capacité } C \text{ de la batterie est donnée en } \text{JK}^{-1} \dots)$$

??? pourquoi ne pas avoir gardé mC_P pour la batterie ...

Or par définition la vitesse s'exprime selon $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$

$$\text{Soit } \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = k \frac{n_{\text{acide}}}{V} (1 - \alpha_{\text{diss}})$$

On en déduit $\Delta_r H^\circ k n_{acide} (1 - \alpha_{diss}) dt + C dT = 0$

En introduisant la relation d'Arrhénius, il vient : $\frac{dT}{dt} = -\frac{\Delta_r H^\circ A n_{acide}}{C} (1 - \alpha_{diss}) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

Ainsi on retrouve la relation indiquée dans l'énoncé en posant $\beta = -\frac{\Delta_r H^\circ A n_{acide}}{C}$

$$\Delta_r H^\circ < 0 \quad \beta > 0$$

.....cette question est à comparer à l'exercice de la dernière capacité numérique : évolution temporelle de T
....

Q21. Si $\alpha_{diss} \ll 1$: $\frac{dT}{dt} = \beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

$\beta > 0$: $\frac{dT}{dt}$ a une valeur d'autant plus élevée que T est élevée ; autrement dit la température augmente de plus en plus vite, d'où le terme d'emballlement.

Q22. On a $\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) = \ln\beta - \frac{E_a}{RT}$: si le modèle proposé est valide, $\ln\left(\frac{dT}{dt}\right)$ est une fonction affine de $1/T$.

La figure 5 confirme ceci et on en déduit la valeur de l'énergie d'activation à partir de celle du coefficient directeur.

En prenant les deux points extrêmes coefficient directeur = $\frac{6 - 0,75}{2,15 - 1,90} = 21$

D'où $E_a = 8,314 * 21 * 1000$ $E_a \simeq 175 \text{ kJ mol}^{-1}$