

1. L'énergie massique est un indicateur de l'énergie électrique que peut fournir une pile ou accumulateur ; elle s'exprime selon $E = e i \Delta t / m$ où e représente fem ou tension à vide . La recherche de dispositifs qui permettent de délivrer une grande énergie électrique conduit ainsi à rechercher des dispositifs pour lesquels e est élevée .

Or e dépend des potentiels des couples redox : on cherche des couples associés à des oxydants forts ou des réducteurs forts .

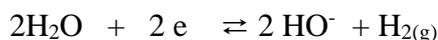
Ceci était indiqué dans le document 3 :

La recherche de matériaux fortement oxydants ou réducteurs (afin de créer entre eux une force électromotrice fem élevée) a donc toujours été l'axe de recherche principal dans ce domaine. Le lithium, élément léger et de petite taille (trois électrons), étant le plus réducteur de tous, a été l'objet de toutes les attentions. Comme il réagit avec l'eau, il a fallu

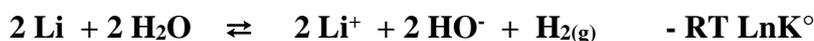
L'intérêt du lithium est qu'il est le métal alcalin le plus réducteur

Rem : $E^\circ (\text{Li}^+ / \text{Li}) = - 3,0 \text{ V}$

2. Toujours dans *le document 3* , il était indiqué que le lithium réagit avec l'eau . Cette réaction est de nature redox et est une conséquence du pouvoir fortement réducteur du lithium .



A titre indicatif, on peut évaluer la constante d'équilibre de cette réaction (application des $\Delta_r G^\circ$ des demi-piles)



Soit $- RT \text{Ln}K^\circ = 2 FE^\circ_{\text{Li}} - 2FE^\circ_{\text{H}} - 2RT \text{Ln}K_e$

A 25°C $0,06 \log K^\circ = 2 (E_{\text{H}}^\circ - E_{\text{Li}}^\circ) - 0,12 \text{ p}K_e$

$E_{\text{Li}}^\circ = 3,0 \text{ V}$ $\text{p}K_e = 14$ $\text{Log}K^\circ = 72$: réaction thermodynamiquement favorisée

Conductivité de la potasse

La potasse est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium , sa conductivité s'exprime selon

$$\sigma = \sum \lambda_i^\circ C_i$$

$$\text{Soit } \boxed{\sigma = \lambda_{\text{K}^\circ} [\text{K}^+] + \lambda_{\text{HO}^\circ} [\text{HO}^-]}$$

Or la potasse est un exemple de base forte , elle est **totale**ment dissociée , par conséquent

$[K^+] = [HO^-] = C_{KOH}$ avec C_{KOH} concentration de la solution de potasse .

Dans le document 2 , on trouve $C_{KOH} = 8,7 \text{ molL}^{-1}$ ou $C_{KOH} = 8,7 \cdot 10^3 \text{ molm}^{-3}$

$$D'où \quad \sigma = (7,35 + 19,9) \cdot 8,7 \cdot 1000 = 237,1 \cdot 10^3 \text{ mSm}^{-1}$$

$$\frac{\text{mS m}^2}{\text{molm}^{-3}}$$

$$\sigma = 2371 \text{ mScm}^{-1}$$

Attention aux unités

La potasse est bien plus conductrice que l'électrolyte organique !!

Une amélioration possible des batteries Li-ion sera de trouver un électrolyte organique plus conducteur .

3. Lors de la décharge l'accumulateur doit être dipôle générateur et la réaction de fonctionnement doit alors correspondre à une réaction redox thermodynamiquement favorisée .

Cette réaction doit se produire entre un oxydant Ox_1 et un réducteur Red_2 tel que $E^\circ (Ox_1/Red_1) > E^\circ(Ox_2/Red_2)$

① Identification des couples redox impliqués dans la réaction donnée

Se reporter au document 3 : Il faut retrouver le couple **Li(I) / Li(0)**

Li_xC_6 désigne le **composé d'insertion du lithium** dans le graphite , ce composé correspond à du lithium **Li métallique** piégé entre les feuillets de graphite .

⇒ **Le composé Li_xC_6 fait office de lithium au degré 0 .**

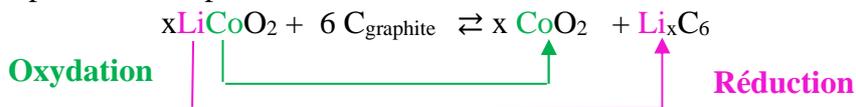
On en déduit que dans l'autre espèce contenant du lithium $LiCoO_2$, le lithium doit être au degré d'oxydation + I et la réaction proposée est celle conduisant à la formation de $Li(0)$, c'est-à-dire qu'elle est associée à la réduction des ions Li^+ , elle peut être modélisée par $Li^+ + e \rightarrow Li$

L'autre couple redox correspond aux espèces $LiCoO_2 / CoO_2$

En affectant à l'oxygène le degré d'oxydation - II et au lithium le degré d'oxydation +I , on peut vérifier que ces deux espèces sont associées à un degré d'oxydation différent pour le cobalt :

espèce	CoO_2	$LiCoO_2$
do(Co)	do + 2(-2) = 0 IV	+1 + do + 2 (-2) = 0 + III

Ainsi la réaction proposée correspond à

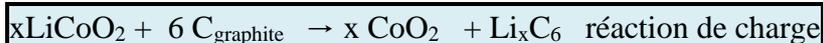


② conclusion

Le potentiel standard du couple $Li(I) / Li$ étant très fortement négatif on a

$$E (Li(I) / Li) < E (Co(IV) / Co(III))$$

Par conséquent la réaction proposée est du type $Ox_1 + Red_2 \rightarrow Red_1 + Ox_2$ avec $E^\circ (Ox_1) < E^\circ (Red_2)$; ce n'est pas la réaction thermodynamiquement favorisée : il ne s'agit pas de la réaction lors de la décharge .



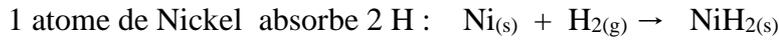
Remarque : dans le document 3 , il est question d'électrode négative et d'électrode positive .

Par définition $E (\text{électrode positive}) > E (\text{électrode négative})$

4. Pour l'accumulateur Ni-MH, les couples redox à considérer sont NiOOH / Ni(OH)₂ et H₂O / H₂ associés aux demi réactions électroniques :

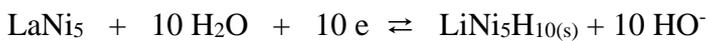


Il faut tenir compte de l'absorption de l'hydrogène par le composé intermétallique LaNi₅



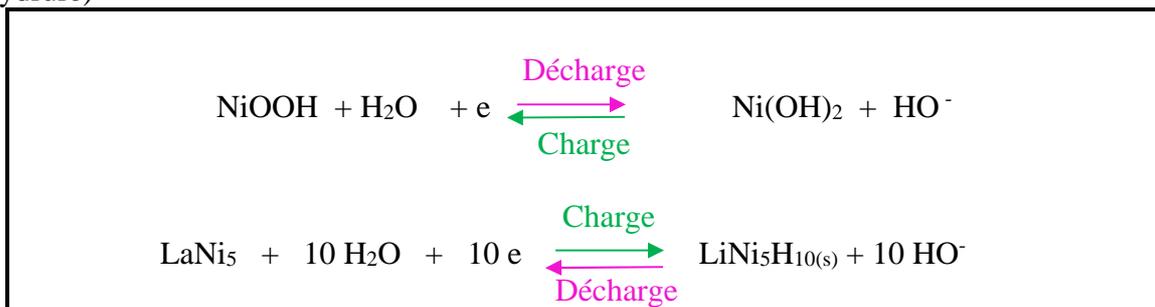
Globalement la demi équation redox s'écrit : $\text{LaNi}_5 + 10 \text{ H}^+ + 10 e \rightleftharpoons \text{LiNi}_5\text{H}_{10(s)}$

Enfin l'électrolyte étant la potasse, on se place en milieu basique



Ne reste plus qu'à déterminer le sens de charge et de décharge :

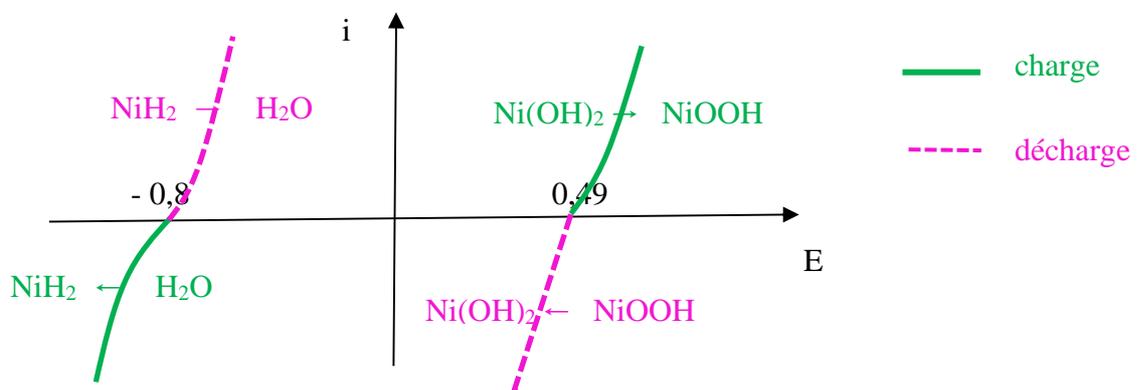
Dans le document 2, on donne $E_{\text{Ni}} = +0,49\text{V}$ et $E_{\text{H}} = -0,8\text{V}$: comme ci-dessus la réaction de décharge est la réaction thermodynamiquement spontanée c'est-à-dire celle entre NiOOH et « H₂ sous forme d'hydrure »



Fem ou tension à vide $\boxed{e = E(\text{NiOOH} / \text{Ni(OH)}_2) - E(\text{H}_2\text{O} / \text{NiH}_2) = 0,49 - (-0,8) = 1,3 \text{ V}}$

Valeur théorique tout a fait compatible avec celle donnée dans le document 2 : 1,2V

Courbes intensité potentiel : allure seulement (!) en considérant des systèmes rapides .



5. Dans le document 1 , on trouve les énergies massiques en Wh/kg , on prendra par exemple les valeurs les plus récentes Ni-MH : 55-75 Wh/kg et Li-ion : 150 – 274 Wh

Ni-MH	55-75	300-1 000	décroissant	HEV**	oui
Li-ion	150-274	300-3 000	oui	HEV, PHEV, VE**	oui

Hypothèse : les deux accumulateurs ont la même masse , m

On a alors $E_{cl} (Li-ion) > 150 * 3600 * m = 5,40.10^5 m J$ (m exprimée en kg)

$E_{cl} (Ni-MH) > 55 * 3600 * m = 1,98.10^5 m J$ (m exprimée en kg)

Or $E_{cl} = ei\Delta t$: $\Delta t = E_{cl} / ei$

Accumulateur Li-ion	$e = 3,6 V$, $i = 0,1 A$	$\Delta t = 1,50.10^6 * m s$ ou $417 * m h$
Accumulateur Ni-MH	$e = 1,3 V$, $i = 0,1 A$	$\Delta t = 1,52.10^6 * m s$ ou $423 * m h$

Les deux systèmes donneront une autonomie analogue .