

**DM1 - Le lithium dans les accumulateurs Li-ion (Centrale PSI 2015)**  
**A rendre lors du 1<sup>er</sup> cours de chimie**

Lors de la rédaction de votre devoir maison, au besoin servez-vous de vos notes de cours et soignez la rédaction : Toute réponse doit être un minimum justifiée, vérifiez l'ordre de grandeur de votre réponse, encadrez vos réponses

Données :

- Masse molaire du lithium  $M(\text{Li}) = 6,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Charge électrique d'un électron  $q_e = -1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

L'isotope le plus abondant du lithium est le  ${}^7_3\text{Li}$ .

- 1) Quelle est la composition d'un tel atome ?
- 2) Donner sa configuration électronique dans l'état fondamental.
- 3) Où le lithium se situe-t-il dans la classification périodique des éléments ? À quelle famille appartient-il ?
- 4) Comment l'électronégativité des éléments évolue-t-elle si l'on se déplace dans la classification périodique de la gauche vers la droite ? Que peut-on en déduire concernant l'électronégativité du lithium ?
- 5) Justifier le caractère réducteur du lithium. Quel ion le lithium peut-il former ?

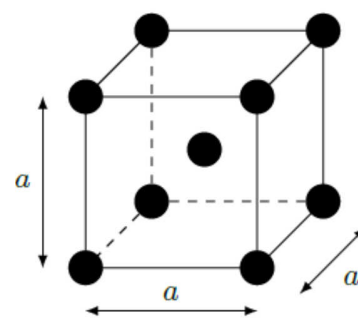


Figure 3

- 6) À température ambiante, le lithium possède une structure cubique centrée. Sa maille élémentaire est cubique, les atomes occupant les sommets du cube et le centre du cube. On caractérise cet arrangement par le côté du cube élémentaire, nommé paramètre de maille, noté  $a$ . Déterminer le nombre d'atomes par maille, la coordinence et la compacité de cette structure.
- 7) Le paramètre de maille vaut  $a = 0,35 \text{ nm}$ . Déterminer la masse volumique du lithium.
- 8) Justifier l'intérêt de l'utilisation du lithium pour la constitution d'accumulateurs de forte énergie massique.

*Un accumulateur lithium-ion fonctionne par l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode négative et une électrode positive.*

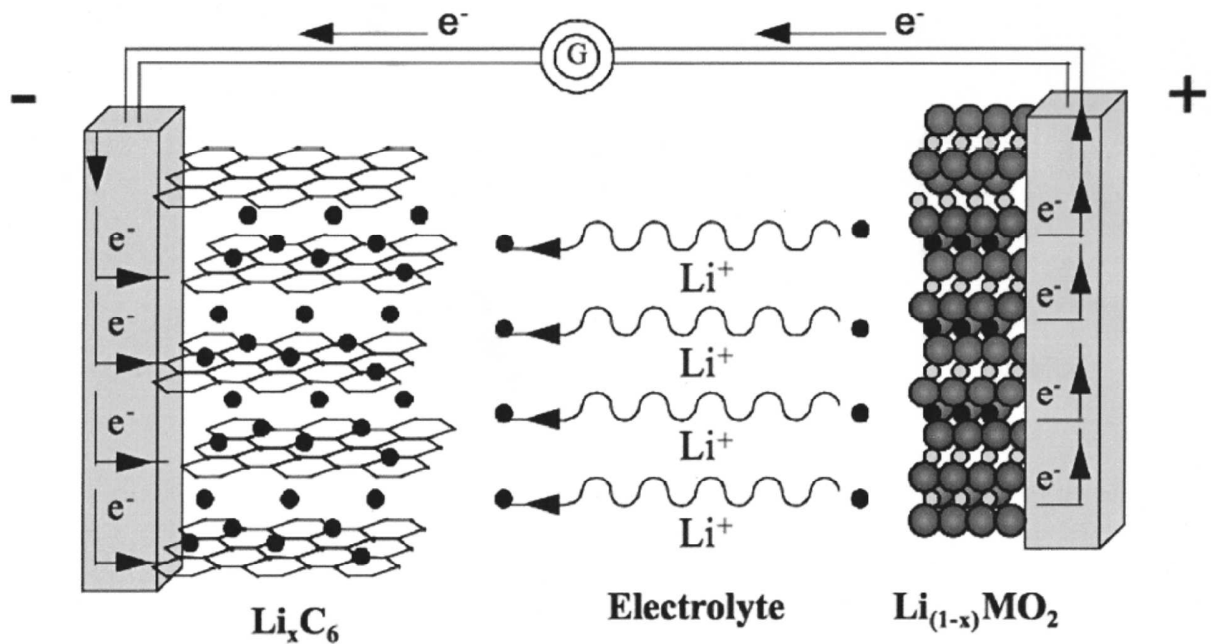


Schéma de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion lors de sa charge

L'utilisation d'une électrode en lithium pour constituer l'électrode négative d'un accumulateur pose de nombreux problèmes, c'est la raison pour laquelle on a choisi d'utiliser le lithium en insertion dans une structure hôte. Les atomes de lithium sont insérés dans une structure carbonée, par exemple du graphite, on parle d'électrode au graphite lithié. Lors de la charge, la réaction électrochimique qui se produit est la réduction des ions lithium qui s'accompagne de l'insertion des atomes de lithium dans le graphite. Lors de la décharge, les atomes de lithium sont oxydés et les ions lithium se désinsèrent.

9) La formule chimique du composé d'insertion est  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ,  $x$  variant de zéro dans l'état déchargé à un dans l'état chargé.

- i. Rappeler la demi-équation de réduction des ions  $\text{Li}^+$ .
- ii. Écrire la réaction d'insertion des atomes de lithium dans le graphite.
- iii. Les deux réactions se produisent simultanément, écrire la demi-équation bilan traduisant ces phénomènes pendant la charge.

10) On souhaite déterminer la quantité maximale d'électricité que peut stocker cette électrode.

- i. Déterminer le nombre maximum  $N_{\text{max}}$  d'atomes de lithium qui peuvent être insérés dans 1 g de graphite.
- ii. Lors de la décharge, chaque atome de lithium peut libérer un électron. Déterminer la charge électrique maximale  $q_{\text{max}}$  que peut délivrer l'électrode de graphite lithié par gramme de graphite, en  $\text{C}\cdot\text{g}^{-1}$  puis en  $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ .

L'électrode positive est constituée d'un cristal d'oxyde de cobalt ( $\text{CoO}_2$ ) dans lequel des ions lithium s'insèrent pour former un cristal d'oxyde de cobalt lithié ( $\text{LiCoO}_2$ ). Lors de la charge, le cobalt s'oxyde pendant que les ions lithium se désinsèrent. Pendant la décharge, le cobalt est réduit pendant que les ions lithium s'insèrent.

11) En considérant que le nombre d'oxydation de l'oxygène dans  $\text{CoO}_2$  et dans  $\text{LiCoO}_2$  vaut  $-II$  et que celui du lithium dans  $\text{LiCoO}_2$  est  $+I$ , déterminer le nombre d'oxydation du cobalt dans  $\text{CoO}_2$  et dans  $\text{LiCoO}_2$ . Identifier l'oxydant et le réducteur dans le couple  $\text{CoO}_2/\text{LiCoO}_2$ .

12) Écrire la demi-équation qui se produit à cette électrode lors de la charge en tenant compte de l'insertion des ions lithium.