



Oxydoréduction

Accumulateur lithium métal

oral banque PT

On étudie ici l'accumulateur lithium-oxyde de manganèse, qui représente environ 80 % du marché des batteries au lithium. La première électrode est en dioxyde de manganèse MnO_2 , la deuxième en lithium Li . Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions Li^+ .

Données :

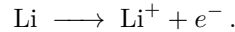
- ▷ Numéro atomique du lithium : $Z = 3$;
- ▷ Masse molaire du lithium : $M = 5,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▷ Potentiels standard : $E_1^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}) = -3,03 \text{ V}$ et $E_2^\circ(\text{MnO}_{2(s)}/\text{LiMnO}_{2(s)}) = 0,65 \text{ V}$.

- 1 - Donner la configuration électronique du lithium. Indiquer sa position dans le tableau périodique. Pourquoi choisir un électrolyte organique plutôt que de l'eau ?
- 2 - Écrire les réactions aux électrodes lorsque l'accumulateur fonctionne en générateur, ainsi que la réaction globale de fonctionnement.
- 3 - La pile contient-elle un pont salin ou équivalent ? Pourquoi ?
- 4 - Déterminer la force électromotrice de la pile.
- 5 - Déterminer la capacité C de la pile en $\text{A} \cdot \text{h}$ pour une masse initiale de 2 g de lithium.

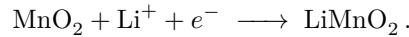
Éléments de correction

1 La configuration est $1s^2 2s^1$, le lithium est donc situé juste en dessous de l'hydrogène, à la deuxième ligne et première colonne de la classification. Comme tous les alcalins (sodium, potassium, etc.) c'est un réducteur très puissant, susceptible de réagir violemment avec l'eau.

2 En fonctionnement générateur, la réaction chimique a lieu dans le sens spontané, donc entre espèces incompatibles. La règle du gamma montre que ce sont Li et MnO_2 qui réagissent. À l'électrode de lithium,

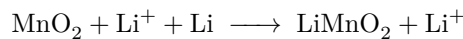


À l'électrode de manganèse,

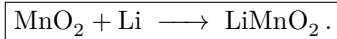


Comme le solvant est organique, il n'y a pas de H^+ à même d'intervenir dans le processus chimique, et donc dans la demi-équation. C'est ici l'ion lithium qui remplit un rôle analogue.

L'équation globale de fonctionnement est donc



qui se simplifie en



3 Les deux espèces qui réagissent sont deux solides, physiquement séparés en deux électrodes. Le rôle du pont salin étant d'empêcher les réactifs d'être en contact direct, il n'est pas nécessaire ici.

4 D'après la loi de Nernst, le potentiel de l'anode (électrode de lithium) vaut

$$E_{\text{Li}} = E_1^\circ + 0,06 \log[\text{Li}^+].$$

De même, le potentiel de la cathode (électrode de MnO_2) vaut

$$E_{\text{MnO}_2} = E_2^\circ + 0,06 \log[\text{Li}^+].$$

Ainsi, la fém de la pile est

$$U = E_{\text{MnO}_2} - E_{\text{Li}} \quad \text{soit} \quad \boxed{U = E_2^\circ - E_1^\circ = 3,68 \text{ V}.}$$

5 À partir de l'équation à l'électrode de lithium, on constate que lorsque la réaction (totale) est terminée la quantité de matière n d'électrons à avoir transité dans le circuit est égale à la quantité de matière de lithium initialement introduite. On en déduit la capacité, c'est-à-dire la charge totale pouvant transiter dans le circuit,

$$\boxed{C = \frac{m_{\text{Li}}}{M_{\text{Li}}} \times \mathcal{N}_A \times e = 3,2 \cdot 10^4 \text{ C} = 9,0 \text{ A} \cdot \text{h}.}$$

Pour la conversion : $1 \text{ C} = 1 \text{ A} \times 1 \text{ s} = 1 \text{ A} \times \frac{1}{3600} \text{ h} = \frac{1}{3600} \text{ A} \cdot \text{h}.$