

Partie à dominante chimie

Autour du lithium

L'élément lithium a été découvert en 1817 par A. Arfwedson dans un minerai de la famille des silicates. En 1818, H. Davy et W. T. Brandé ont été les premiers à isoler le lithium métallique par électrolyse d'oxyde de lithium. Le lithium est le plus léger de tous les métaux et ses températures de fusion et d'ébullition sont respectivement de 181 °C et 1342 °C. Le lithium est assez abondant dans la croûte terrestre (33^{ème} élément le plus abondant), mais les minerais titrant plus de 2% en oxyde de lithium sont relativement rares. La source de lithium la plus abondante et la moins chère à exploiter se trouve dans les saumures continentales, principalement localisées en Amérique du Sud.

Les premières applications du lithium ont été surtout dans le domaine des verres, de la céramique, des graisses lubrifiantes mais également pour la fabrication d'alliages pour le secteur de l'aéronautique. Actuellement, la demande en lithium est en forte croissance en raison de la place prédominante occupée par les batteries lithium-ion sur le marché de l'électronique portable et des batteries pour le secteur automobile. L'utilisation de carbonate de lithium pour la fabrication de batterie représente plus d'un tiers de la production de lithium qui s'élevait à 43 000 tonnes en 2017 (augmentation de 50 % par rapport à 2012). Les recherches sur l'utilisation de lithium dans le domaine du stockage de l'énergie ont commencé au début des années 1970 et la première batterie Li-ion a été commercialisée en 1991. En 2019, le prix Nobel de chimie a été décerné aux scientifiques S. Whittingham, J. Goodenough et A. Yoshino, dont les travaux ont contribué au développement de cette technologie.

Bien que la technologie Li-ion ait atteint un certain degré de maturité, de nombreuses recherches se poursuivent dans ce domaine, aussi bien sur la composition des matériaux d'électrodes que sur celle des sels d'électrolytes. En parallèle se développent de nouvelles pistes, comme les technologies Li-Soufre et Li-Air, avec des perspectives de densité d'énergie supérieure à celle de la technologie Li-ion...

Ce sujet traite de quelques aspects de la chimie des batteries incorporant du lithium comme matériau actif d'électrode ainsi que de thématiques connexes à cette technologie à savoir la production de lithium métallique et la synthèse de nouveaux ligands pour l'extraction de Li⁺. Il aborde également le titrage des réactifs organolithiens qui sont des composés très importants en synthèse organique fine.

Les différentes parties de ce sujet sont indépendantes. Chaque réponse doit être correctement rédigée et justifiée par des arguments précis et concis.

Données physico-chimiques

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

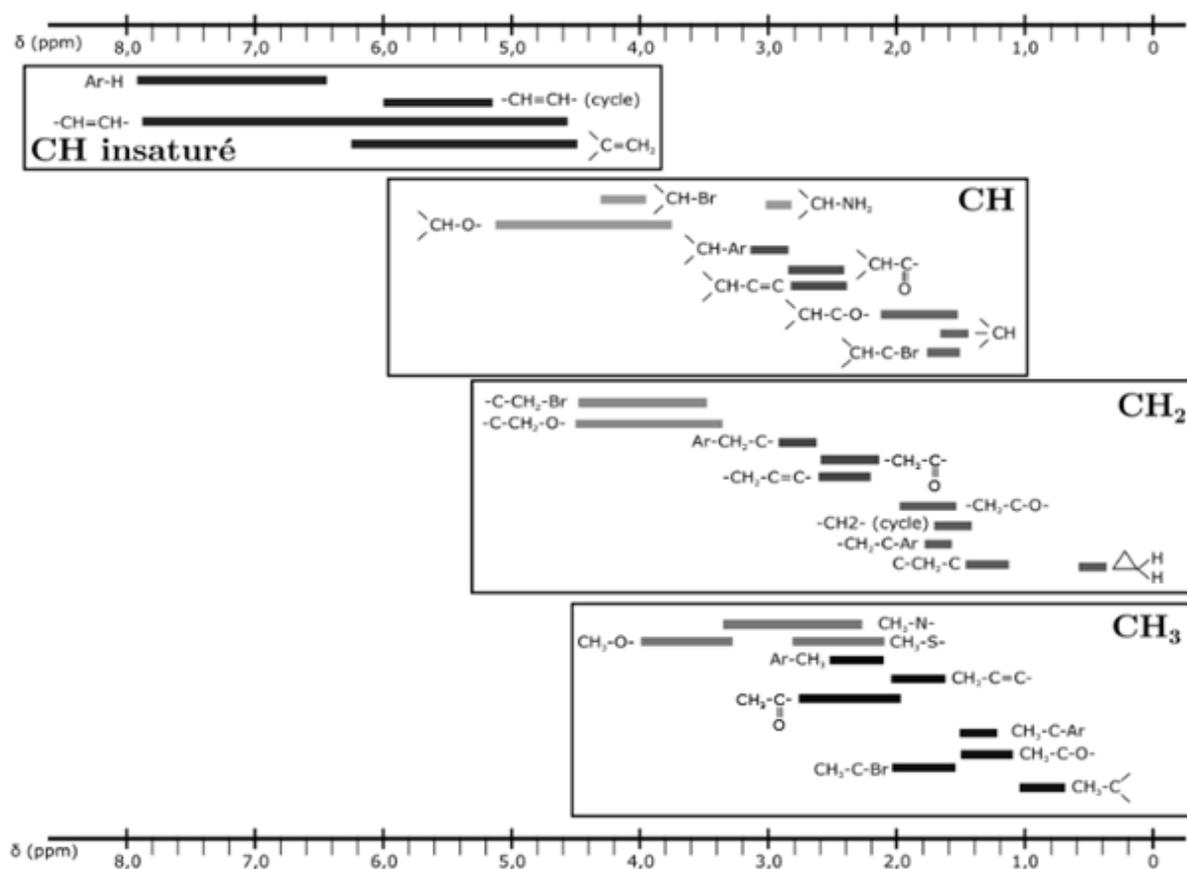
Atome	H	Li	C	N	O	S	Cl	K	Co	Br
Numéro atomique Z	1	3	6	7	8	16	17	19	27	35
Masse atomique molaire (g.mol^{-1})	1,0	6,9	12,0	14,0	16,0	32,1	35,5	39,1	58,9	79,9

Données thermodynamiques à 298 K :

Produit ionique de l'eau $pK_e = 14$

Phénolphtaléine $pK_a = 9,4$ forme acide : incolore ; forme basique : rose
zone de virage 8,1-10

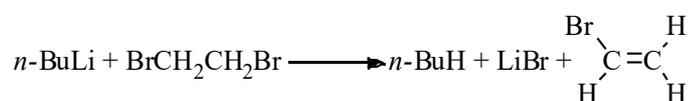
Déplacements chimiques moyens de certains groupes de protons en RMN ^1H (référence à $\delta = 0 \text{ ppm} : \text{Si}(\text{CH}_3)_4$)



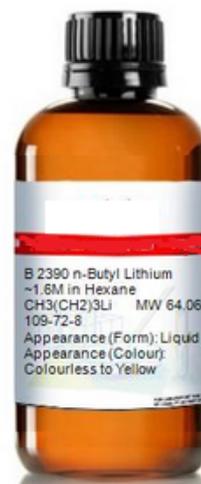
Document 1 : Protocole de la méthode de Gilman (*J. Organomet. Chem.* 1964, 2, 447-454) appliqué au titrage d'une solution de *n*-BuLi annoncée à 1,6 M dans l'hexane.

Titration 1 : 1,0 mL de la solution de *n*-butyllithium (*n*-BuLi) dans l'hexane est hydrolysée par 20 mL d'eau. La solution résultante est titrée par une solution d'acide chlorhydrique à 0,103 mol.L⁻¹ en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur. On relève un volume équivalent $V_1 = 15,80$ mL.

Titration 2 : Sous atmosphère inerte d'argon ou de diazote pour s'affranchir de toute trace d'humidité, est ajouté goutte à goutte 1,0 mL de la solution de *n*-BuLi à une solution de 1,2-dibromoéthane (0,4 mL, $d = 2.17$) dans l'éther diéthylique anhydre (5 mL). Le 1,2-dibromoéthane réagit avec l'organolithien selon l'équation de réaction suivante :



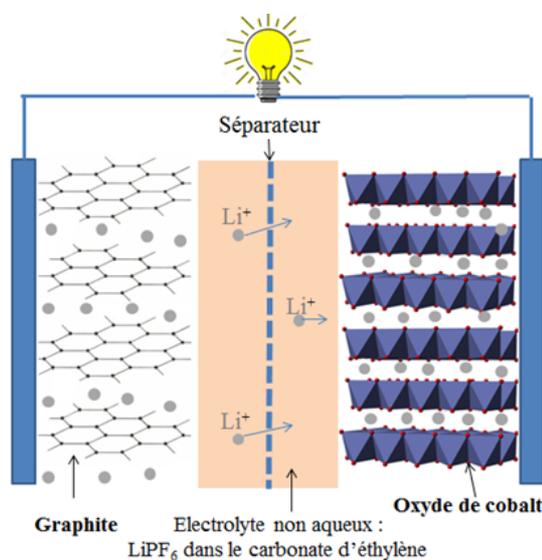
Après 5 minutes d'agitation, 20 ml d'eau sont ajoutés et la solution est titrée, sous agitation vigoureuse, de manière analogue à celle décrite précédemment. On relève un volume équivalent $V_2 = 0,50$ mL.



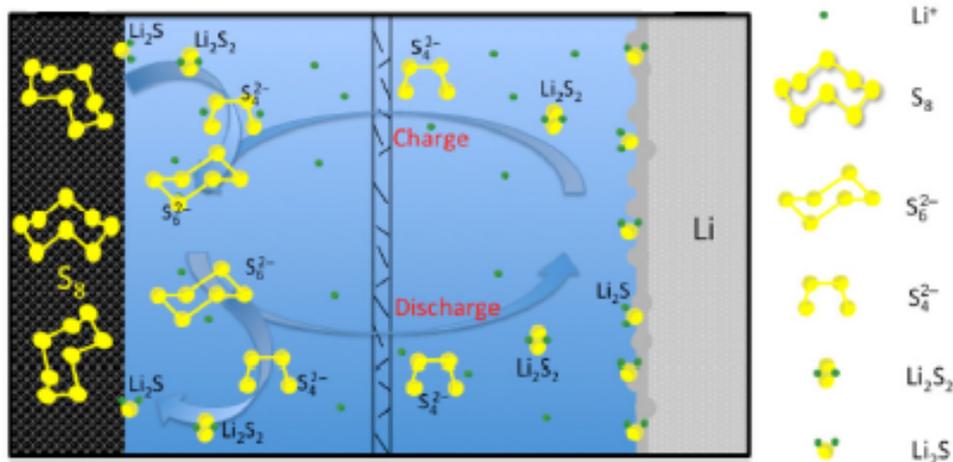
Document 2 : Fonctionnement d'une batterie Lithium-ion

Les matériaux actifs des électrodes d'une cellule de batterie Li-ion fonctionnent en incorporant de manière réversible des ions lithium par un mécanisme d'intercalation. Lors du processus de charge, des ions Li⁺ viennent s'intercaler entre les feuillets de carbone constituant le graphite et sont simultanément réduits, formant ainsi le matériau noté Li_xC₆. Lors du processus de décharge, ce matériau génère des ions Li⁺ qui vont se réinsérer, à l'autre électrode, dans la structure lamellaire d'un oxyde de cobalt partiellement lithié Li_(1-x)CoO₂. La tension à vide de cette cellule est de 3,6 V.

La réversibilité des processus de charge/décharge est limitée à une valeur maximale de $x = 0,5$. Ainsi, seulement 0,5 mole d'ion Li⁺ par mole de Co peut être échangée du matériau initial LiCoO₂ (batterie déchargée).



Document 3 : Schéma illustrant le mécanisme d'une cellule Li-S



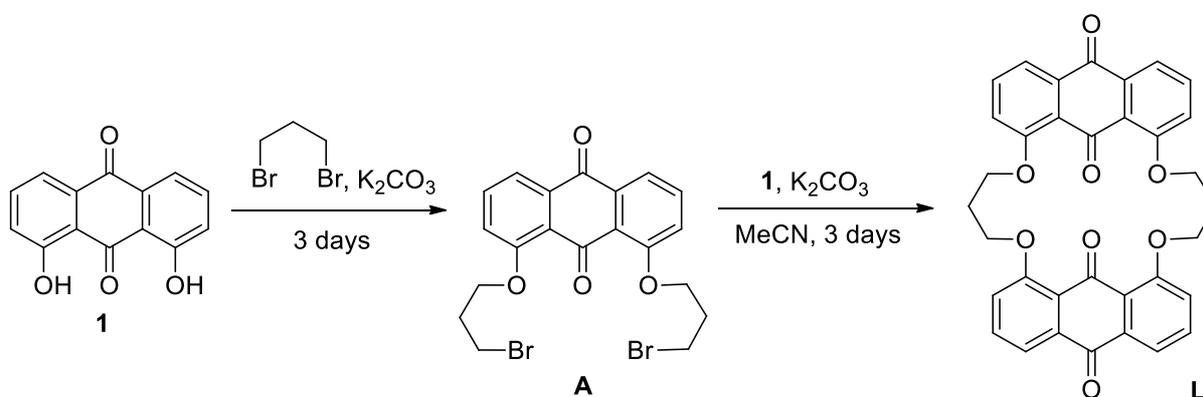
Source : *Nano Research*, 2019, 9 (1), p 95

Les batteries Li-S conventionnelles sont constituées de quatre éléments principaux :

- une électrode en lithium métallique ;
- une électrode comportant du soufre en tant que matière active ;
- un électrolyte organique composé d'un sel de lithium et de divers additifs dissous dans un mélange de solvants de type éther (dioxolane/diméthoxyéthane) ;
- un séparateur poreux imbibé d'électrolyte.

La tension à vide de cette cellule est voisine de 2,2 V.

Document 4 : Schéma et protocole de synthèse d'un macrocycle pour la complexation sélective d'ions lithium (d'après A. R. Paital et coll., *Inorg. Chem.* 2019, 58, 7209-7219)



Synthesis of A. To a 100 mL round-bottom flask were added 40 mL of C₃H₆Br₂^{*}, 4 g of **1** (16,6 mmol), and 14 g of anhydrous potassium carbonate. The mixture was stirred at 100 °C under an argon atmosphere. After 72 h, the reaction mixture was cooled, filtered, and washed with

hexane (50 mL). The residue was extracted three times with CHCl_3 , and the solvent was removed under a rotary evaporator to give the crude product which was purified by column chromatography using ethyl acetate–hexane to give a dark yellow colored product (4.8 g, 60% yield). $M_w = 482.16$.

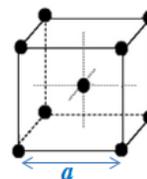
* $d_{\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2} = 1,98$

Synthesis of Macrocyclic Ionophore L. 2 g of **1** were added to 40 mL of dry acetonitrile in a round-bottom flask, followed by anhydrous potassium carbonate (8 g), and refluxed under an argon atmosphere for 3 h. The above mixture cooled down to room temperature, and **A** (4 g) was added to it and refluxed. After 72 h, the reaction mixture was cooled, and the solvent was removed by rotary evaporator. Then water was added, and the organic layer was extracted with chloroform, washed with water, dried with Na_2SO_4 , and concentrated to give the crude product, which was purified by column chromatography using chloroform–*n*-hexane to give a pure yellow colored product (1.95 g, 42% yield). $M_w (\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_8) = 560.53$. mp 210–214 °C.

* $d_{\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2} = 1,98$

A - Quelques caractères généraux du lithium

1. Ecrire la configuration électronique du lithium dans son état fondamental et nommer la famille de la classification périodique à laquelle cet élément appartient. Indiquer quelle réactivité du lithium métallique peut être anticipée de sa configuration électronique.
2. A l'air sec, le lithium métallique se recouvre d'une couche d'oxyde et de nitrure. Ecrire les équations de formation des deux composés présents à la surface du lithium.
3. Le lithium cristallise à température ambiante dans une structure cubique centrée, de paramètre de maille $a = 350$ pm. Calculer la masse volumique du lithium en exprimant le résultat en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.



maille de la structure cubique centrée

B - Les réactifs organolithiens

Les organolithiens sont des réactifs très utiles pour réaliser la formation de liaison C-C. On peut citer entre autres le méthyllithium CH_3Li et le *n*-butyllithium $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Li}$ comme exemples d'organolithiens. Ils sont commercialisés en général en solution dans un solvant organique (éther diéthylique, hexane...). Ce sont des bases fortes, aussi doivent-ils être conservés en l'absence absolue d'humidité.

4. Ecrire l'équation de réaction modélisant la réaction acide-base entre l'eau et un organolithien noté RLi.

Plusieurs méthodes ont été développées pour contrôler la concentration des solutions d'organolithiens. Parmi celles-ci, la méthode décrite par Gilman en 1964 demeure une des plus fiables (document 1).

5. Déterminer les valeurs du pH des solutions aqueuses à doser lors du titrage 1 et du titrage 2 du document 1.
6. Justifier le choix de la phénolphtaléine comme indicateur coloré acido-basique lors des titrages effectués.
7. Préciser si le volume de 1,2-dibromoéthane dilué dans l'éther diéthylique doit être connu précisément et la (les) condition(s) dictant le choix de ce volume.
8. Déterminer la concentration en *n*-BuLi dans l'hexane de la solution analysée dans le document 1.
9. Conclure sur l'éventuelle dégradation par l'humidité de la solution de *n*-BuLi dans l'hexane.

C - Batteries au lithium et production de lithium

10. Ecrire les équations de réaction se produisant aux électrodes lors de la décharge de la cellule représentée document 2. Indiquer la polarité des électrodes et l'équation de réaction modélisant le fonctionnement de cette cellule.
11. Sur la batterie d'un ordinateur portable sont indiquées les spécificités suivantes : 4400 mA.h et 10,8 V. En supposant que cette batterie soit du type de celle présentée document 2, déterminer la masse minimale de LiCoO_2 incorporé dans ce dispositif.

La technologie lithium-soufre (Li-S) est généralement considérée comme la solution « post-Li-ion » privilégiée pour les applications nécessitant une haute densité d'énergie. Le principe de fonctionnement d'une cellule Li-S est décrit dans le document 3. Cette technologie repose sur des mécanismes réactionnels complexes impliquant la conversion du soufre S_8 en Li_2S , en passant par des espèces intermédiaires actives, les polysulfures de lithium. La commercialisation de masse des batteries Li-S est attendue à horizon 2030 même si, à ce jour, des cellules Li-S prototypes sont déjà commercialisées.

12. Dans la structure cyclique du corps simple S_8 , l'angle $\widehat{\text{SSS}}$ est voisin de 106° . Justifier cette valeur.
13. Identifier les avantages d'utiliser S_8 comme matériau d'électrode comparativement à LiCoO_2 .

Contrairement à la technologie Li-ion, le développement de cellule Li-S requiert l'utilisation de lithium métallique. Celui-ci est préparé par électrolyse à haute température (450°C) d'un mélange anhydre de LiCl et KCl fondus, en utilisant une anode en graphite et une cathode en acier.

14. Indiquer les réactions électrochimiques pouvant se dérouler aux électrodes.

Dans les conditions de l'électrolyse, on admet que les différents couples sont rapides et :

$$(i) E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = 3,6 \text{ V} \quad (ii) E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) - E^\circ(\text{K}^+/\text{K}) = 0,4 \text{ V}$$

15. Ecrire l'équation de la réaction de l'électrolyse.
16. Discuter de la valeur de la tension à appliquer pour réaliser cette électrolyse au niveau industriel, en illustrant votre réponse par des courbes courant-potentiel.

L'enregistrement des courbes de refroidissement obtenues par analyse thermique à pression atmosphérique de systèmes binaires LiCl-KCl de composition variable révèle les températures de changement de pente présentées tableau 1. On précise que les deux solides sont non-miscibles en toutes proportions.

Composition molaire (%) en KCl	0	20	40	42	50	70	100
T_1 ($^\circ\text{C}$)	607	512	370	357	454	688	774
T_2 ($^\circ\text{C}$)	-	352	352	352	352	352	-

Tableau 1 : d'après A. S. Basin et coll., *Russ. J. of Inorg. Chem.* **2008**, 53 1509.

17. Préciser l'influence du processus de solidification sur la vitesse de refroidissement d'une phase liquide.
18. Représenter l'allure de la courbe de refroidissement obtenue pour un mélange de composition molaire en KCl égale à 20 %. Préciser les phénomènes se produisant dans les différents domaines de cette courbe.
19. Représenter, à la pression atmosphérique, le diagramme binaire solide-liquide du système binaire LiCl-KCl en précisant la nature des phases dans les différents domaines du diagramme.
20. Justifier l'utilisation d'un mélange LiCl-KCl binaire pour l'obtention de lithium par électrolyse.

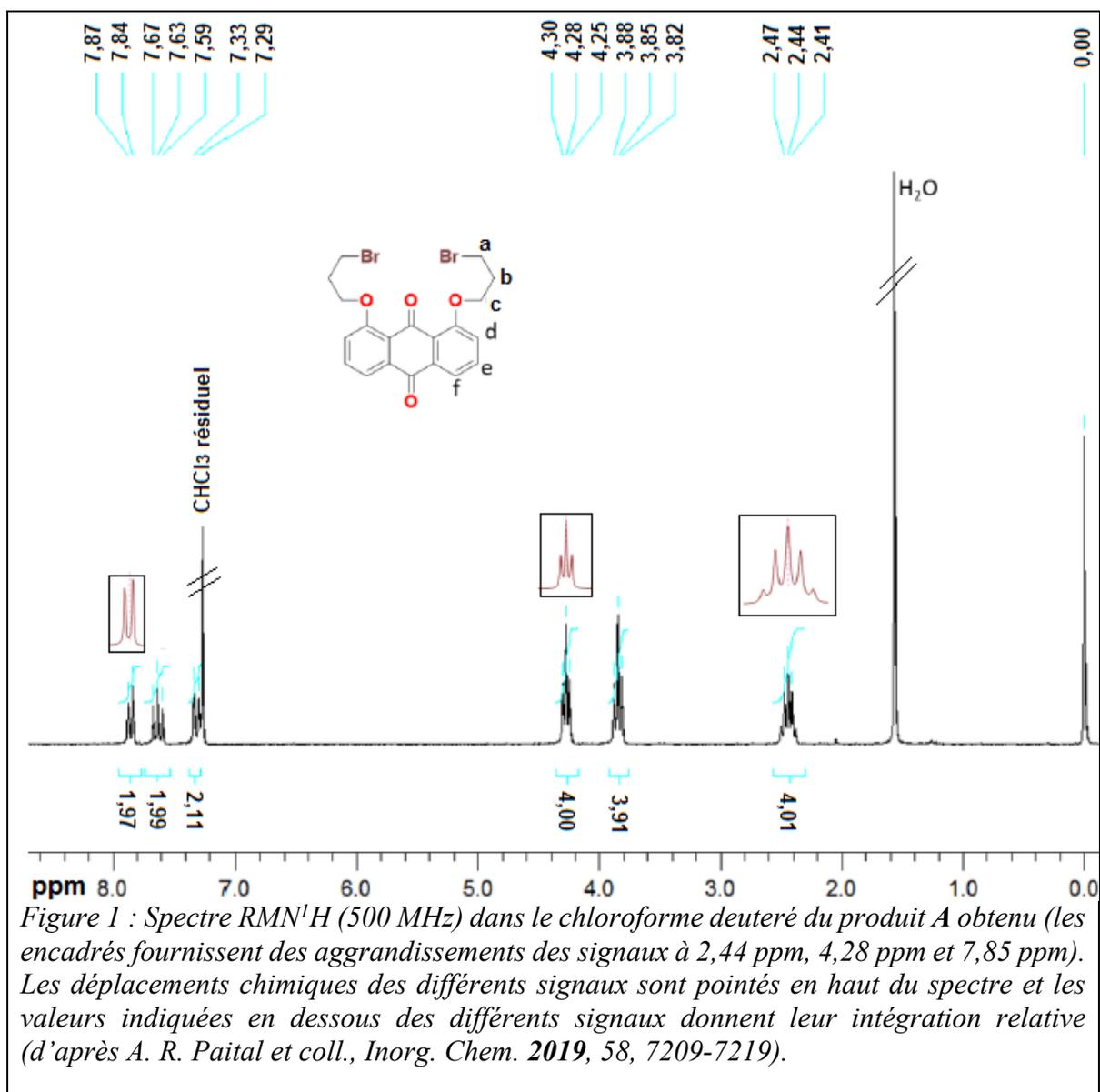
D - De nouvelles molécules pour l'extraction des ions lithium

L'utilisation croissante d'accumulateurs incorporant du lithium métallique ou ionique rend nécessaire le recyclage de cette ressource et, parallèlement, le développement de nouvelles technologies pour extraire sélectivement le lithium de solutions. Une équipe indienne a récemment publié une étude portant sur la synthèse d'un macrocycle visant à complexer les ions lithium. Le schéma de synthèse et le protocole sont présentés document 4.

21. Préciser le matériel nécessaire pour réaliser les opérations suivantes du protocole de synthèse du macrocycle **L** : « *Then water was added, and the organic layer was extracted with chloroform, washed with water, dried with Na₂SO₄, and concentrated to give the crude product, which was purified by column chromatography using chloroform–n-hexane* ».
22. Expliquer le principe de la chromatographie sur colonne, technique basée sur les mêmes fondements que la chromatographie sur couche mince.
23. Indiquer le rôle du carbonate de potassium dans cette synthèse et écrire un schéma de Lewis pour l'ion CO₃²⁻.
24. Nommer le réactif halogéné utilisé dans cette synthèse. Proposer un mécanisme réactionnel pour la 1^{ère} étape et justifier son choix.
25. Calculer le rendement global de la synthèse du macrocycle **L**.

Le spectre RMN¹H (solvant CDCl₃) de l'intermédiaire réactionnel **A** est présenté figure 1.

26. Attribuer les signaux, en précisant leur multiplicité, aux différents protons du composé **A**. Il est à noter que le réactif bromé utilisé présente deux signaux distincts vers 3,51 ppm et 2,29 ppm.



27. La figure 2 présente le spectre RMN ¹H partiel de **L** (0,012 mol.L⁻¹) en présence de divers ions métalliques à la concentration de 0,025 mol.L⁻¹. Analyser et conclure quant au potentiel de **L** pour l'extraction sélective du lithium.

