

Q12. Calculer les deux valeurs extrêmes du rapport cyclique α pour les valeurs extrêmes de la tension d'entrée V_e . Commenter ces résultats. Que se passerait-il si on laissait les supercondensateurs se décharger totalement ?

Dans les deux questions suivantes, on prendra les valeurs approchées $\alpha = 0,4$ pour $V_e = 54 \text{ V}$ et $\alpha = 0,6$ pour $V_s = 27 \text{ V}$.

Q13. Calculer la valeur minimale de l'inductance L_1 permettant que l'ondulation du courant d'entrée soit inférieure à 10 % de sa valeur moyenne I_e , quelle que soit la valeur de la tension d'entrée dans l'intervalle $[27 \text{ V}; 54 \text{ V}]$.

Q14. En supposant le courant de sortie I_s constant, calculer la valeur minimale de C_2 permettant de limiter l'ondulation maximale de la tension de sortie V_s à 1 % de sa valeur moyenne, prise égale à 36 V, pour une tension d'entrée $V_e = 36 \text{ V}$.

II – Le recyclage de la batterie lithium-ion

Grâce à l'utilisation des supercondensateurs et la récupération d'énergie, il n'y a plus besoin d'une énorme batterie. Celle du vélo hybride est ultra-compacte. L'intérêt écologique est de limiter le recours aux ressources rares. Le vélo hybride utilise 5 fois moins de lithium, nickel, cobalt et manganèse qu'un vélo électrique classique. La capacité de la batterie est limitée à 80 Wh contre 400 Wh pour un vélo sans supercondensateur.

Les métaux présents dans les batteries sont sujets à de fortes tensions sur le marché selon la situation géopolitique pouvant conduire à des risques majeurs d'approvisionnement. Il faut donc économiser leur utilisation mais aussi préparer le recyclage de la grande quantité de batteries lithium-ion des véhicules électriques qui arriveront sur le marché d'ici une dizaine d'années.

Plusieurs procédés de recyclage existent aujourd'hui, mais ils reposent sur la pyrométallurgie qui ne permet pas de récupérer tous les métaux et qui consomme beaucoup d'énergie.

Cette partie va s'intéresser à une voie nouvelle qui permettra de séparer les métaux : l'hydrométallurgie.

Le composant le plus difficile à recycler est l'électrode positive de type NMC111 de la batterie.

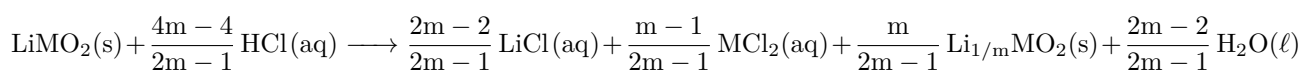
Sa formule chimique est $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2(\text{s})$.

II.1 – La lixiviation

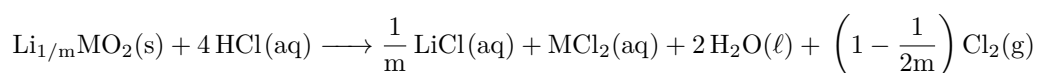
La première étape appelée « lixiviation » vise à mettre en solution l'électrode solide. Il convient d'en comprendre le mécanisme afin de l'optimiser.

On admet que Ni, Mn, et Co se comportent de la même manière, et qu'une phase intermédiaire $\text{Li}_{1/m}\text{MO}_2(\text{s})$ ($m > 1$, $M = \text{Ni}, \text{Mn}$ ou Co) se forme dans un mécanisme à deux étapes. Le NMC111 est noté $\text{LiMO}_2(\text{s})$ par la suite. Les notations $\text{HCl}(\text{aq})$, $\text{LiCl}(\text{aq})$ et $\text{MCl}_2(\text{aq})$ désignent respectivement les espèces ionisées ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$), ($\text{Li}^+ + \text{Cl}^-$) et ($\text{M}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$).

- Première étape de délithiation :



- Seconde étape de dissolution :



Ces deux réactions sont **totales**.

On note :

- $x_0 = \frac{n_0(\text{HCl})}{n_0(\text{NMC111})}$ le rapport entre les quantités initiales de HCl et de NMC111 ;
- $\frac{s}{l}$ le rapport initial solide/liquide pour le NMC111 dans le solvant aqueux. Ce rapport est exprimé, par la suite, en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ avec s la masse initiale de NMC111 solide exprimée en gramme et l le volume de la phase aqueuse exprimé en litre.

Le rendement de lixiviation pour un réactif est le rapport entre la quantité de matière dissoute sous forme LiCl ou MCl_2 après réaction et la quantité de matière initiale de $\text{LiMO}_2(\text{s})$.

On réalise trois expériences en faisant varier les quantités initiales de NMC111 et HCl et donc le rapport x_0 . Les résultats sont rassemblés dans les figures 10, 11 et 12.

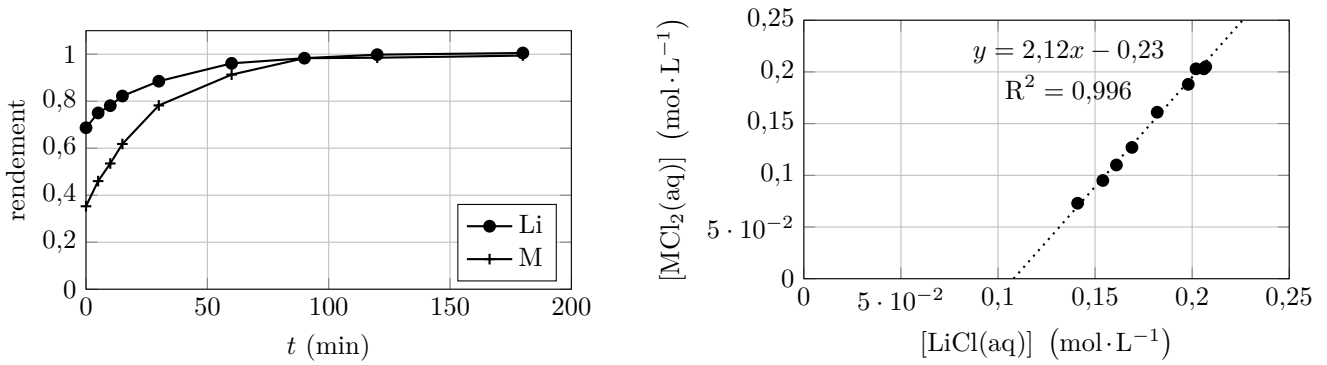


Figure 10 – Expérience A. $\frac{s}{l} = 20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HCl}]_0 = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $T = 54 \text{ }^\circ\text{C}$.

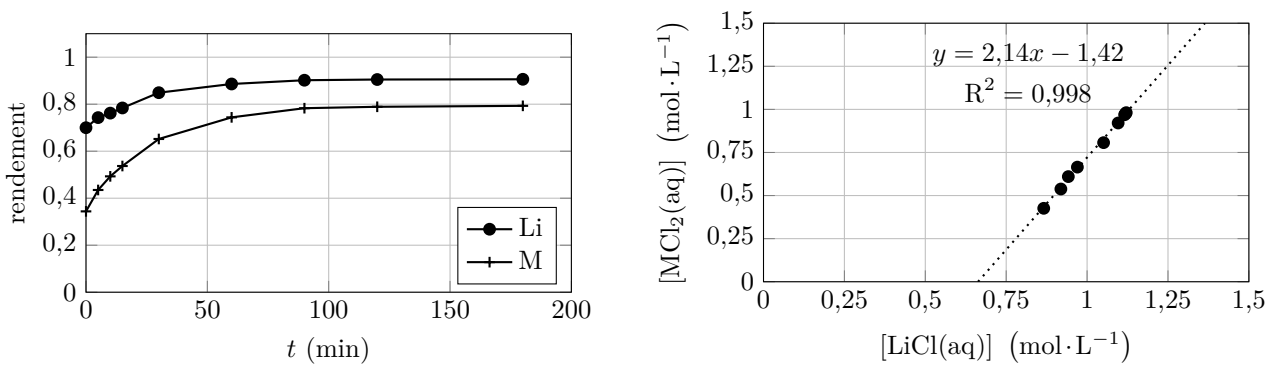


Figure 11 – Expérience B. $\frac{s}{l} = 120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HCl}]_0 = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $T = 54 \text{ }^\circ\text{C}$.

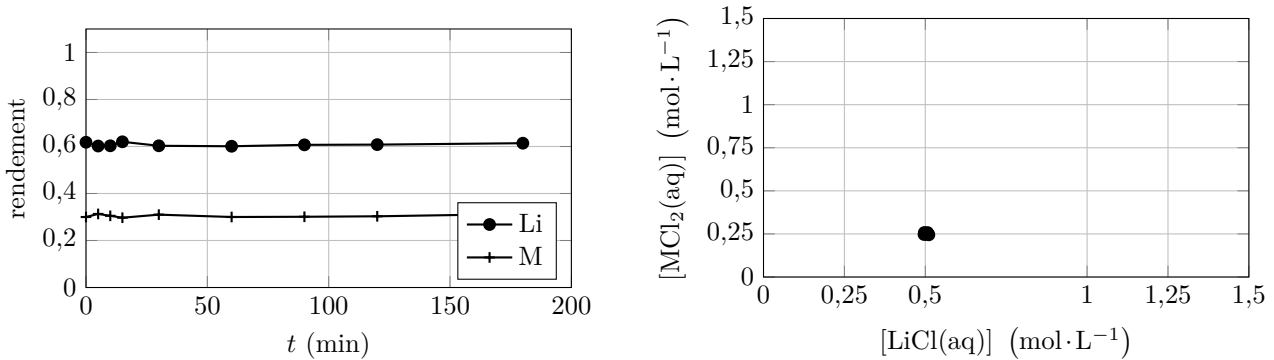


Figure 12 – Expérience C. $\frac{s}{l} = 80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HCl}]_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $T = 54 \text{ }^\circ\text{C}$.

Q15. Justifier que les résultats expérimentaux indiquent que la première étape est instantanée et que la seconde est lente.

Q16. Justifier que l'on a $m \approx 2,1$.

Q17. Exprimer x_0 en fonction de la concentration initiale en acide chlorhydrique $[\text{HCl}]_0$, de la masse molaire M_{NMC111} et du rapport s/l .

Calculer x_0 pour chaque expérience.

Q18. Déterminer la valeur critique x_1 telle que si x_0 est inférieur à x_1 , la seconde étape ne se produit pas. Pour laquelle des trois expériences cette condition s'applique-t-elle? Calculer les rendements en lithium Li et en M pour cette expérience.

On étudie la cinétique de la seconde étape de dissolution. Il s'agit d'une réaction à solide consommable.

HCl est noté A(aq) et le $\text{Li}_{1/n}\text{MO}_2(\text{s})$ est noté B(s) par la suite. Le bilan de cette étape est symbolisé par la réaction ci-dessous, dans lequel ν représente un coefficient stœchiométrique :

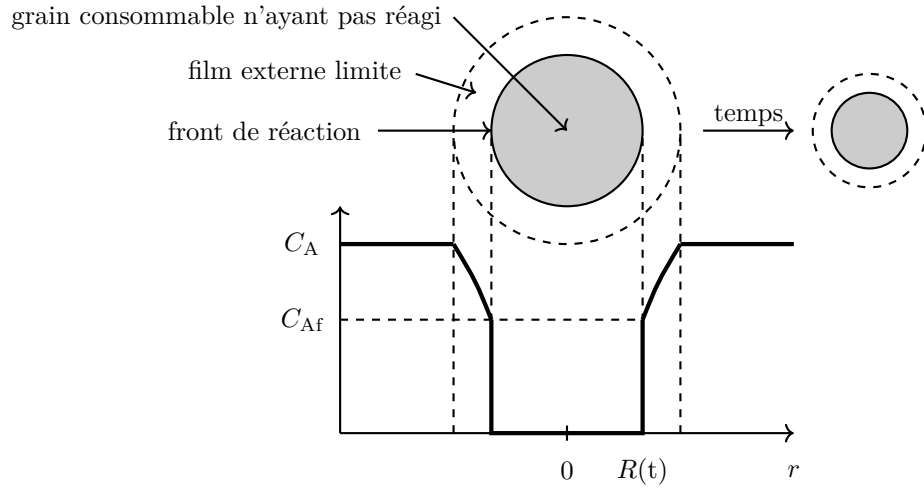
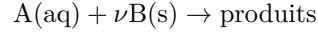


Figure 13 – Profil de concentration du réactif aqueux autour du grain consommable en fonction de r (des coordonnées sphériques).

Les éléments du modèle utilisé sont schématisés sur la figure 13. Les phénomènes physiques et chimiques mis en jeu lors de la réaction sont :

- le transport du réactif aqueux à travers le film externe limite des particules, généralement par convection ;
- la réaction chimique qui est localisée au niveau du front de réaction ;
- le transport des produits aqueux à travers le film externe limite.

Le modèle qui permet de représenter ces phénomènes porte le nom de modèle à grain rétrécissant. Dans une version simple, on suppose que tous les grains de solide sont des sphères de même rayon de départ $R_0 = 15,0 \mu\text{m}$ et l'on étudie la décroissance de ce rayon $R(t)$ au cours du temps.

Dans le cas général, la consommation des grains est contrôlée par les deux premiers phénomènes cités précédemment. Cependant, dans certains cas limites, il se peut que l'un des deux phénomènes soit beaucoup plus lent que l'autre et qu'il impose la vitesse de consommation des particules. On parle alors de phénomène limitant. Par exemple, si la réaction chimique est très lente par rapport au phénomène de convection, ce sera le phénomène limitant. La vitesse de consommation des particules sera contrôlée par la réaction chimique et on parlera de régime chimique.

On note F_A le flux molaire de A à travers le film externe limite parvenant au front de réaction. Ce flux s'exprime selon la loi phénoménologique de transfert

$$F_A = k_D S (C_A - C_{Af})$$

où

- C_A désigne la concentration molaire du réactif aqueux A en dehors de la couche limite, supposée constante durant toute la dissolution du solide B ;
- C_{Af} désigne la concentration en réactif aqueux A au niveau du front de réaction en $r = R$;
- k_D est la conductance de transfert à travers le film externe limite (exprimée en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$). En général, k_D augmente pour les grains de petite taille. On trouve dans la littérature la relation $k_D = \frac{D}{R(t)}$, avec $D = 1,25 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;
- S est la surface de la sphère de rayon $R(t)$ du front de réaction.

Q19. Justifier qualitativement la loi phénoménologique liant F_A à k_D , S , C_A , C_{Af} .

La réaction de consommation du produit B par réaction avec le réactif A est d'ordre 1 par rapport à l'espèce A et d'ordre 0 par rapport à l'espèce B. La quantité de matière de A consommée par unité de temps s'écrit

$$F_{AC} = k_C S C_{Af},$$

où k_C est une constante de vitesse de valeur $k_C = 1,00 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

- Q20.** On admet dans la suite que $F_A = F_{AC}$. Interpréter qualitativement cette relation. Montrer que $F_A = -\frac{1}{\nu} \frac{dN_B}{dt}$, où N_B est la quantité de matière du solide B.
- Q21.** Exprimer le flux F_A sous la forme $F_A = \frac{C_A}{R_{\text{eq}}}$ avec R_{eq} une « résistance de diffusion » que l'on exprimera en fonction de D , k_C et R .
- Q22.** Soit $N_B(R)$ la quantité de matière du solide B comprise dans la boule de rayon R . Exprimer $N_B(R)$ en fonction de ρ_B , M_B et R , avec ρ_B la masse volumique de B et M_B sa masse molaire.
- Q23.** Dédurre des deux questions précédentes une équation différentielle à variables séparables portant sur l'évolution du rayon R de la sphère. Puis établir la relation suivante :

$$t = \tau_{\text{film}} \left(1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 \right) + \tau_{\text{cin}} \left(1 - \left(\frac{R}{R_0} \right) \right).$$

On exprimera :

- τ_{film} le temps caractéristique de transport dans la couche externe limite ;
 - τ_{cin} le temps caractéristique de consommation par la réaction chimique ;
- en fonction de ρ_B , M_B , R_0 , C_A , D , ν et k_C .

- Q24.** Calculer numériquement le rapport $\frac{\tau_{\text{cin}}}{\tau_{\text{film}}}$. S'agit-il d'un contrôle cinétique ou convectif ?

II.2 – La précipitation sélective

On souhaite séparer les ions cobalt(II) Co^{2+} et manganèse(II) Mn^{2+} en réalisant une précipitation sélective des hydroxydes métalliques.

- Q25.** Lorsqu'on dissout dans l'eau de l'hydroxyde de manganèse(II) $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ jusqu'à saturation, la solution possède un pH égal à 9,9. Montrer que le produit de solubilité de l'hydroxyde de manganèse(II) est égal à $\text{p}K_s = 12,6$.

On dispose d'une solution contenant initialement des ions cobalt(II) Co^{2+} à la concentration $C_0 = 0,069 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et des ions manganèse(II) Mn^{2+} à la même concentration C_0 . On souhaite précipiter plus de 99 % du cobalt sans précipiter plus de 1 % du manganèse.

- Q26.** Écrire la condition de précipitation de chacun de ces solides. Puis exprimer le pH de début de précipitation en fonction du $\text{p}K_s$ pour chacun des hydroxydes métalliques.
- Q27.** Effectuer l'application numérique pour chaque hydroxyde métallique et représenter les pH d'apparition des précipités sur un axe gradué.
- Q28.** Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour précipiter sélectivement au moins 99 % de l'un des ions sans faire précipiter l'autre ? En déduire une méthode de séparation des cations métalliques considérés. Est-il possible également de précipiter sélectivement les ions Ni^{2+} ?

III – Le moteur roue synchrone et son pilotage

Cette partie aborde l'élément central du vélo hybride. Il s'agit du moteur synchrone à aimants permanents. Il y a de nombreuses contraintes liées à l'utilisation de ce type de moteur pour cette application :

- faibles dimensions ;
- faibles vitesses de rotation ;
- couple important.

La commande du moteur est également soumise à des contraintes. Elle doit permettre de piloter le couple délivré par le moteur en évitant les à-coups nuisibles au confort d'utilisation. Une étude mécanique montre que le moteur doit pouvoir délivrer un couple de $50 \text{ N} \cdot \text{m}$.

Données et formulaire

Données numériques partie I

Masse du vélo	$M_{\text{vélo}} = 20 \text{ kg}$
Masse du cycliste	$M_{\text{cycliste}} = 80 \text{ kg}$
Accélération de la pesanteur	$g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

Données numériques partie II

Constante d'Avogadro	$\mathcal{N}_a = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Produit ionique de l'eau	$K_e = 10^{-14}$
Masse molaire du NMC111	$M_{\text{NMC111}} = 97,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Données thermodynamiques à 298 K :

$\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$	$\text{pK}_{s_2} = 16$
$\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$	$\text{pK}_{s_3} = 16$
$\text{Li}(\text{OH})(\text{s})$	très soluble
Produit ionique de l'eau	$\text{pK}_e = 14$

Données numériques partie III

Perméabilité du vide	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$
Rayon du stator du moteur synchrone	$R_s = 4,5 \text{ cm}$
Hauteur du stator du moteur synchrone	$h = 2,0 \text{ cm}$
Largeur de l'entrefer du moteur synchrone	$l_e = 0,7 \text{ mm}$

Formulaire

$$2 \cos(a) \cos(b) = \cos(a + b) + \cos(a - b)$$

◇ Fin ◇
