Lycée Janson
de Sailly

Année scolaire 2014/2015

Classe de PCSI 5, 6 et 7
option PSI

Devoir surveillé de chimie n°5

Durée TOTALE de l'épreuve (avec la partie cinétique) : 2 heures

Rappels :

- Cette partie et la partie cinétique seront chacune notée sur 10 points. Il est donc très fortement conseillé de consacrer une durée approximativement égale à chaque partie.

- Les deux parties devront impérativement être rédigées sur des copies séparées.

Usage des calculatrices : autorisé

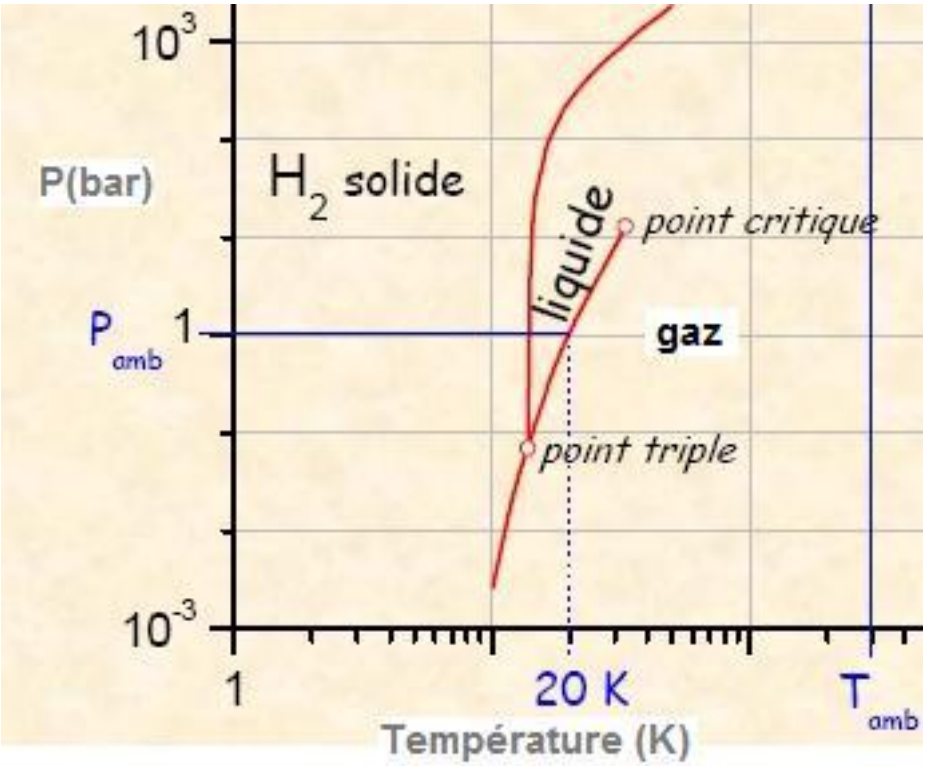
Données : masses molaires en $g \cdot mol^{-1}$: H : 1,0 ; Ti : 47,9 ; Fe : 55,8 ;
numéros atomiques : H : 1 ; Ti : 22 ; Fe : 26
nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_a = 6{,}02 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$

Stockage de dihydrogène dans un alliage fer-titane

Le stockage du dihydrogène dans les véhicules électriques fonctionnant avec une pile à combustible est l'un des problèmes majeurs à résoudre pour permettre le développement de cette technologie.

On fournit quelques documents concernant le dihydrogène :

Document 1 : diagramme de phases du dihydrogène



Document 2 : l'hydrogène métallique ?
(La recherche, mai 1996)

À une température très proche du zéro absolu, l'hydrogène est solide.
Soumis à très haute pression, de l'ordre de 1,5 à 3 mégabars, ce solide devrait selon les théoriciens devenir métallique. Reste à le prouver, un objectif que les expérimentateurs recherchent depuis longue date, et qui aurait des répercussions sur la physique des planètes géantes où l'hydrogène est un élément abondant, fortement comprimé. Trois physiciens du Lawrence Livermore National Laboratory, aux Etats-Unis, annoncent avoir obtenu la métallisation de l'hydrogène fluide à 1,4 mégabar S.T. Meir *et al., Phys. Rev. Lett., 76* , 1860, 1996. Dans leur expérience, une couche d'hydrogène H2 liquide de 0,5 mm d'épaisseur est prise en sandwich entre deux disques d'alumine Al_2O_3, un isolant électrique, eux-mêmes en contact avec des plaques d'aluminium. L'impact à grande vitesse de plaques métalliques sur ces enclumes engendre de violentes ondes de choc, donc de pression, sur l'échantillon d'hydrogène. Pour révéler une éventuelle métallisation, les chercheurs ont mesuré la résistivité électrique de l'hydrogène « choqué », pour des pressions variant entre 0,93 et 1,8 mégabar. Résultat : une chute de presque quatre ordres de grandeur entre 0,93 et 1,4 mégabar, puis une valeur constante. Une bien meilleure conductivité qui révèle, selon les auteurs de l'expérience, l'apparition d'une phase métallique de l'hydrogène. Mais il ne faut pas aller trop vite en besogne. *« Déjà dans les années 1970 il y a eu des résultats similaires portant sur l'hydrogène liquide choqué »* rappelle Paul Loubeyre, de l'université Paris-VI. *« Mais ils ont été récemment invalidés par des mesures sous pression statique, obtenue par des enclumes en diamant* . *»* En outre, les prédictions théoriques sont relatives à l'hydrogène solide à très basse température, alors qu'ici les chocs s'appliquent à de l'hydrogène liquide et échauffent l'échantillon à quelque 3 000 degrés. Une valeur assez élevée : pour Paul Loubeyre, « *il faudrait être certain que la chute de résistivité électrique soit bien due à la métallisation et non à des effets plus banals comme l'ionisation »* . À elle seule, la chute de résistivité ne prouve pas la métallisation de l'échantillon.
Des mesures complémentaires (…) sont nécessaires... mais difficiles étant donné la brièveté des compressions obtenues par chocs.

Document 3 : stockage de l'hydrogène pour les voitures avec pile à combustible
(association « polyjoule »)

Stockage d'hydrogène solide

Nous savons tous que l'un des obstacles actuels à l'expension de l'hydrogène est son stockage

Aujourd'hui, nous stockons l'hydrogène sous deux formes relativement contraignantes :

Sous forme gazeuse à haute pression > 200 bars, les dangers sont bien présents, les bouteilles de gaz sous haute pression doivent être manipulées avec soin, la moindre fuite pourrait être fatale.

La méthode cryogénique consiste à stocker l'hydrogène sous forme liquide à -253°C.

Ces deux dernières méthodes de stockage de l'hydrogène sont donc contraignantes, dangeureuses et coûteuses en énergie.

Ainsi l'entreprise française McPhy a mis au point un système de stockage sous forme solide, et les avantages de cette nouvelle méthode sont nombreux.

Premièrement, moins coûteuse en énergie, cette méthode permet de stocker des quantités d'hydrogène par pains de 24kg (800kWh) à 300kg (10MWh) et plus sous forme solide à des conditions atmosphèriques.

Ce système ne possède pas d'effet mémoire, nous pouvons donc effectuer le stockage/destockage autant de fois que l'on veut sans perdre de puissance, la société McPhy affirme même que l'on peut utiliser cette méthode pendant 10 ans à raison d'un stockage/destockage par jour.

Les premières validations ont eu lieu en 2011, aujourd'hui McPhy est capable de s'adapter à la demande, et commercialise depuis début 2013 des stockages de 300kg d'hydrogène, ce qui représente 10MWh !

Nous pouvons donc encore une fois constater que la route de l'hydrogène se trace, une grande partie du monde scientifique et du monde industriel est convaincu que l'hydrogène sera l'une des énergies phares de demain !

Le corps simple hydrogène

1) Quelle est la température de fusion approximative du dihydrogène solide sous pression atmosphérique, en kelvins et en °C ?

2) Sous pression atmosphérique, à quel famille de cristaux appartient-il (métallique, ionique, macrocovalent ou moléculaire) ?

3) Proposer un exemple de cristal de la même famille, mais ayant une température de fusion beaucoup plus élevée. Interpréter cette différence en termes d'interactions au niveau microscopique.

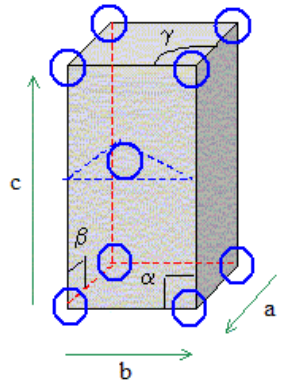
4) De par la position de l'hydrogène dans le tableau périodique et par comparaison avec d'autres éléments, discuter de l'éventualité d'un caractère métallique pour l'hydrogène, envisagé dans le document 2.

5) En utilisant une échelle adaptée, représenter l'allure du diagramme de phases où figurerait l'hydrogène métallique.

6) Expliquer pourquoi les mesures de conductivité évoquées dans le document 2 peuvent être considérées comme un indice du caractère métallique pris par l'hydrogène lors de l'expérience, mais pas une preuve absolue. Quelles autres propriétés de l'hydrogène pourraient confirmer son caractère métallique ?

Le fer et le titane

Dans les conditions normales de température et de pression, le titane cristallise selon un réseau dont une maille unitaire est schématisée ci-dessous (avec $a = b = 0{,}295$ nm ; $c = 0{,}468$ nm ; $\alpha = \beta = 90°$; $\gamma = 120°$) :



Le fer, quant à lui, cristallise dans le système cubique centré, la maille ayant pour paramètre $a' = 285$ pm.

7) Localiser les éléments fer et titane dans la classification périodique en justifiant.

8) Lequel du fer ou du titane cristallise selon un empilement compact ? En terme d'empilement de sphères, qualifie-t-on cet empilement de ABA ou de ABC ? Justifier brièvement.

9) Déterminer le rayon des sphères modélisant les atomes de fer et de titane dans ces structures.

10) Le fer et le titane sont-ils susceptibles de donner entre eux des alliages d'insertion ou de substitution ? Argumenter.

Stockage de l'hydrogène dans un alliage fer-titane

11) Visualiser sur le document 1 (*le recopier ou joindre le sujet complété à la copie*) les deux conditions de stockage du dihydrogène qualifiées de « contraignantes » au début du document 3. Pourquoi de telles conditions ont-elles néanmoins été utilisées dans les premiers prototypes de voitures à pile à combustible à hydrogène ? (autrement dit, pourquoi ne stocke-t-on pas l'hydrogène dans les conditions normales de température et de pression ?)

Afin de stocker le dihydrogène en l'incorporant dans un solide, on étudie maintenant un alliage de fer et de titane. La structure de cet alliage est cubique : le fer occupe les sommets de la maille et le titane son centre. Les sites octaédriques de la structure sont situés au milieu de chaque arête et de chaque face.

12) Représenter la maille de cet alliage. Quelle est sa formule brute macrosopique ? Quel est le nombre de sites octaédriques par maille ?

13) Si on admet que les rayons atomiques calculés à la question 9 sont toujours applicables, en déduire le paramètre de maille a'' idéal de cette structure.

14) Combien de types de sites interstitiels de géométrie octaédrique peut-on distinguer si on tient compte de la nature des atomes aux sommets pour les différencier ? Calculer l'habitabilité (taille) de chacun. Quels sont leurs nombres respectifs par maille ?

15) L'hydrogène a un rayon atomique de 37 pm. Il occupe l'un des types de sites octaédriques de la structure. Justifier le type de site qui vous semble le plus apte à l'insertion d'hydrogène en considérant une déformation minimale de la maille lors de l'insertion.

16) Quelle est la formule de l'hydrure idéal correspondant à l'occupation totale d'un des types de sites octaédriques ? Estimer la masse volumique de ce matériau.

17) Estimer l'ordre de grandeur de la quantité d'énergie en kWh capable de délivrer le « pain » représenté sur la photo du document 3 à une pile à combustible, en supposant qu'il est constitué de l'alliage fer-titane rempli d'hydrogène que l'on a étudié à la question précédente.