



Année scolaire
2015/2016

Classe de PCSI 5, 6 et 7
option PSI

Devoir surveillé de chimie n°6

Durée de l'épreuve : 2 heures

On rappelle que **la rédaction et la présentation doivent être soignées**, les réponses doivent être **justifiées** (avec concision) et les principaux résultats doivent être **encadrés**. Des points seront retirés en cas de non respect de ces consignes.

Usage des calculatrices : autorisé.

Données :

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H : 1,0 ; Li : 6,9 ; C : 12,0 ; O : 16,0 ; Zr : 91,2

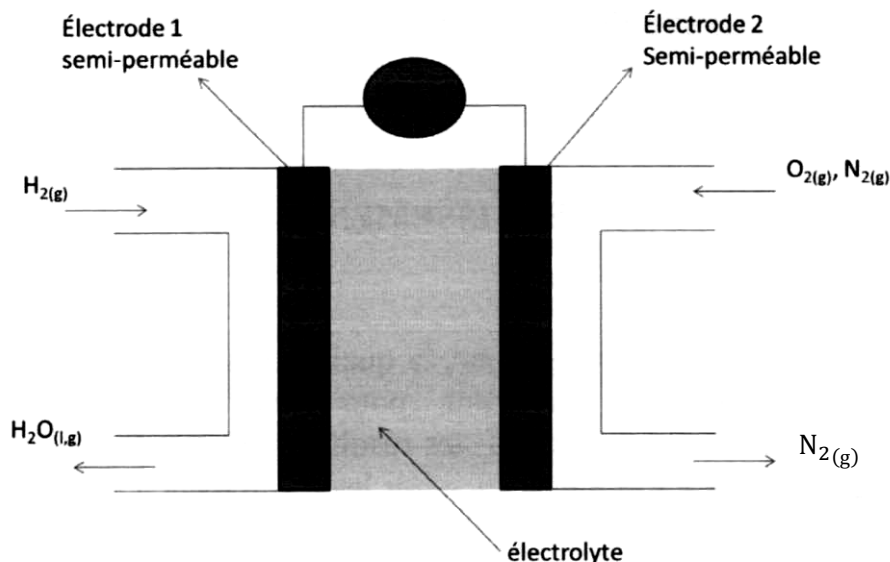
Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Partie I : Les piles à combustibles à oxyde solide

Le principe de la pile à combustible consiste à utiliser du dihydrogène pour stocker et transporter l'énergie. Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et d'intensité voulues. De façon générale, le fonctionnement électrochimique d'une cellule élémentaire de pile à combustible peut être représenté selon le schéma suivant :



Chaque cellule élémentaire est constituée de deux compartiments disjoints alimentés chacun en gaz dihydrogène et dioxygène. Les électrodes sont séparées par un électrolyte solide **qui laisse passer les anions oxygène O^{2-}** .

Fonctionnement de la pile

- 1) À partir des informations du schéma, écrire les demi-équations électroniques à chaque électrode quand la pile débite, attribuer les rôles de cathode et d'anode aux électrodes 1 et 2, et déterminer la nature et le sens de circulation des porteurs de charge dans le circuit extérieur et dans l'électrolyte.

- 2) En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.
- 3) Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?

Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

- 4) Calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette masse, puis le volume occupé par cette quantité de gaz à 20°C sous pression atmosphérique.
- 5) Quel est l'avantage pour l'environnement de l'utilisation d'une pile à combustible au dihydrogène par rapport à un carburant classique ? Quel en est l'inconvénient majeur ?

L'électrolyte

Les piles à combustible à oxyde solide permettent d'avoir en contact deux phases : solide et gazeuse, ce qui supprime les problèmes liés à la gestion d'une phase liquide, notamment la corrosion. Les électrodes sont poreuses de façon à permettre un transport rapide des gaz. Un matériau de choix pour l'électrolyte est l'oxyde de zirconium, appelé zircone, stabilisé à l'yttrium.

La zircone peut être assimilée à un cristal ionique formé de cations Zr^{4+} et d'anions O^{2-} assimilés à des sphères dures de rayons respectifs r^+ et r^- . Les cations sont distribués aux nœuds d'un réseau cubique faces centrées cfc.

- 6) Le zirconium se situe dans la classification périodique dans la colonne du titane ($Z_{Ti} = 22$), directement en dessous de cet élément. Indiquer la configuration électronique fondamentale du titane, puis en déduire celle du zirconium.
- 7) Justifier la nature des ions présents dans la zircone.
- 8) Représenter la maille conventionnelle d'une structure de cations cfc. Indiquer le nombre de cations par maille.
- 9) Indiquer où se situent les sites tétraédriques de cette maille. Combien y en a-t-il ?

Les anions occupent tous les sites tétraédriques de la maille cfc formée par les cations.

- 10) Déterminer le nombre d'anions O^{2-} contenus dans cette maille.
- 11) Indiquer alors la formule de la zircone.
- 12) Donner la coordinence d'un anion par rapport au cation, et des cations par rapport aux anions.
- 13) La masse volumique de la zircone vaut $\rho = 5,89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. En déduire le paramètre a .
- 14) Le rayon habituellement admis pour l'ion O^{2-} est de 140 pm. En déduire le rayon de l'ion Zr^{4+} . La condition de non-tangence des anions est-elle vérifiée ? Commenter.

Dopage par l'oxyde d'yttrium

La formule de l'oxyde d'yttrium est Y_2O_3 .

- 15) En déduire la charge du cation yttrium.
- 16) Le dopage consiste à substituer dans la maille élémentaire de l'oxyde de zirconium une fraction molaire x des cations Zr^{4+} par des cations yttrium. Expliquer pourquoi l'électroneutralité de la structure n'est alors pas respectée.
- 17) Proposer une modification de la formule chimique impliquant le nombre d'anions O^{2-} présents dans la zircone dopée à l'oxyde d'yttrium, au moyen de x , pour rétablir cette électroneutralité.
- 18) Expliquer pourquoi ce dopage à l'yttrium est indispensable pour l'utilisation de la zircone en tant qu'électrolyte.

Partie II : L'alimentation électrique du compresseur de l'Hyperloop

Le projet de transport commun terrestre Hyperloop a été présenté en 2013. Son principe est de transporter des passagers à haute vitesse dans des capsules placées à l'intérieur d'un tube partiellement vidé pour réduire les frottements.

Ce projet étudie la possibilité de relier Los Angeles à San Francisco, villes californiennes distantes d'environ 600 km, en 35 minutes. Les passagers sont transportés dans des capsules, propulsées par un moteur à induction, qui se déplacent sur coussin d'air dans un tube à pression réduite. L'ensemble est alimenté par des cellules solaires disposées le long du tube. Les capsules sont équipées d'un compresseur utilisé pour produire le coussin d'air et une force de poussée additionnelle.

Pour alimenter le compresseur embarqué dans la capsule, le projet prévoit de recourir à des batteries rechargeables de type lithium-ion.

Le choix du lithium

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

- 1) Quelle est la composition du noyau d'un tel atome ?
- 2) Où le lithium se situe-t-il dans la classification périodique des éléments ? À quelle famille appartient-il ?
- 3) Comment l'électronégativité des éléments évolue-t-elle si l'on se déplace dans une ligne de la classification périodique de la gauche vers la droite ? Que peut-on en déduire concernant l'électronégativité du lithium ?
- 4) Justifier le caractère réducteur du lithium. Quel ion le lithium peut-il former ?
- 5) 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.
- 6) Le paramètre de maille vaut $a = 0,35$ nm. Déterminer la masse volumique du lithium.
- 7) Justifier l'intérêt de l'utilisation du lithium pour la constitution d'accumulateurs de forte énergie massique.

Accumulateur Li-ion

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

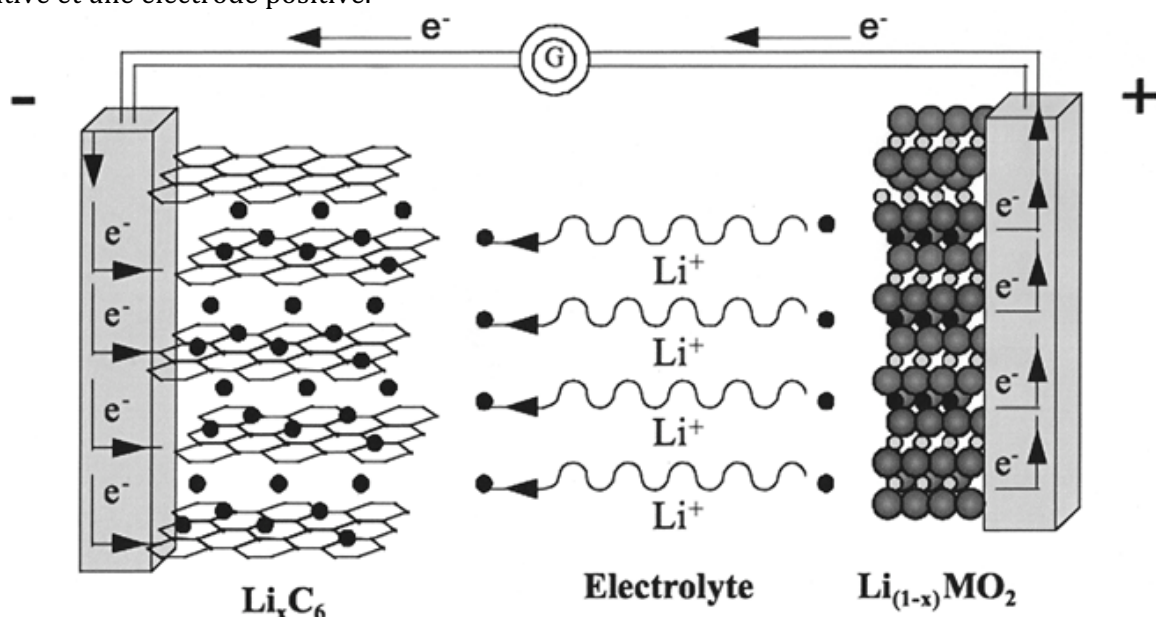


Figure : Schéma de fonctionnement du générateur lithium-ion représenté lors de sa charge

L'électrode négative

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**, cette électrode est connectée au pôle - d'un générateur de 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.

- 8) Quel type de liaisons chimiques sont mises en jeu dans la structure graphite ? Pourquoi ce matériau est-il adapté pour l'insertion d'atomes de lithium ?
- 9) Écrire la demi-équation électronique appropriée pour cette électrode. Préciser le sens de fonctionnement en charge et en décharge, et indiquer s'il s'agit d'une anode ou d'une cathode.

La formule chimique du composé d'insertion est Li_xC_6 , x variant de zéro dans l'état déchargé à un dans l'état chargé.

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

- 10) Déterminer le nombre maximum N_{max} d'atomes de lithium qui peuvent être insérés dans 1 g de graphite.
- 11) Lors de la décharge, chaque atome de lithium peut libérer un électron. Déterminer la charge électrique maximale q_{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

L'électrode positive est constituée d'un cristal d'oxyde de cobalt (CoO_2) dans lequel des ions lithium s'insèrent pour former un cristal d'oxyde de cobalt lithié (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.

- 12) En considérant que le nombre d'oxydation de l'oxygène dans CoO_2 et dans LiCoO_2 vaut $-II$ et que celui du lithium dans LiCoO_2 est $+I$, déterminer le nombre d'oxydation du cobalt dans CoO_2 et dans LiCoO_2 . Identifier l'oxydant et le réducteur dans le couple $\text{CoO}_2/\text{LiCoO}_2$.
- 13) Écrire la demi-équation électronique appropriée pour cette électrode. Préciser le sens de fonctionnement en charge et en décharge, et indiquer s'il s'agit d'une anode ou d'une cathode.

Bilans de fonctionnement

- 14) Écrire l'équation bilan du fonctionnement de l'accumulateur lors de la charge et lors de la décharge.

Puissance de l'accumulateur

Le document de présentation de l'Hyperloop indique que la batterie lithium-ion utilisée devra fournir une puissance de 328 kW au compresseur pendant une durée de 45 minutes. La masse totale de cette batterie est de 1500 kg.

- 15) Déterminer l'énergie nécessaire au fonctionnement du compresseur pendant le trajet (en joule) puis convertir cette énergie en watt heure.
- 16) Déterminer la puissance massique que doit pouvoir fournir la batterie prévue, c'est-à-dire la puissance fournie par kg de batterie.
- 17) Déterminer l'énergie massique que doit pouvoir emmagasiner la batterie.

La figure 5 présente les puissances et énergies massiques accessibles en fonction des différentes technologies d'accumulateurs.

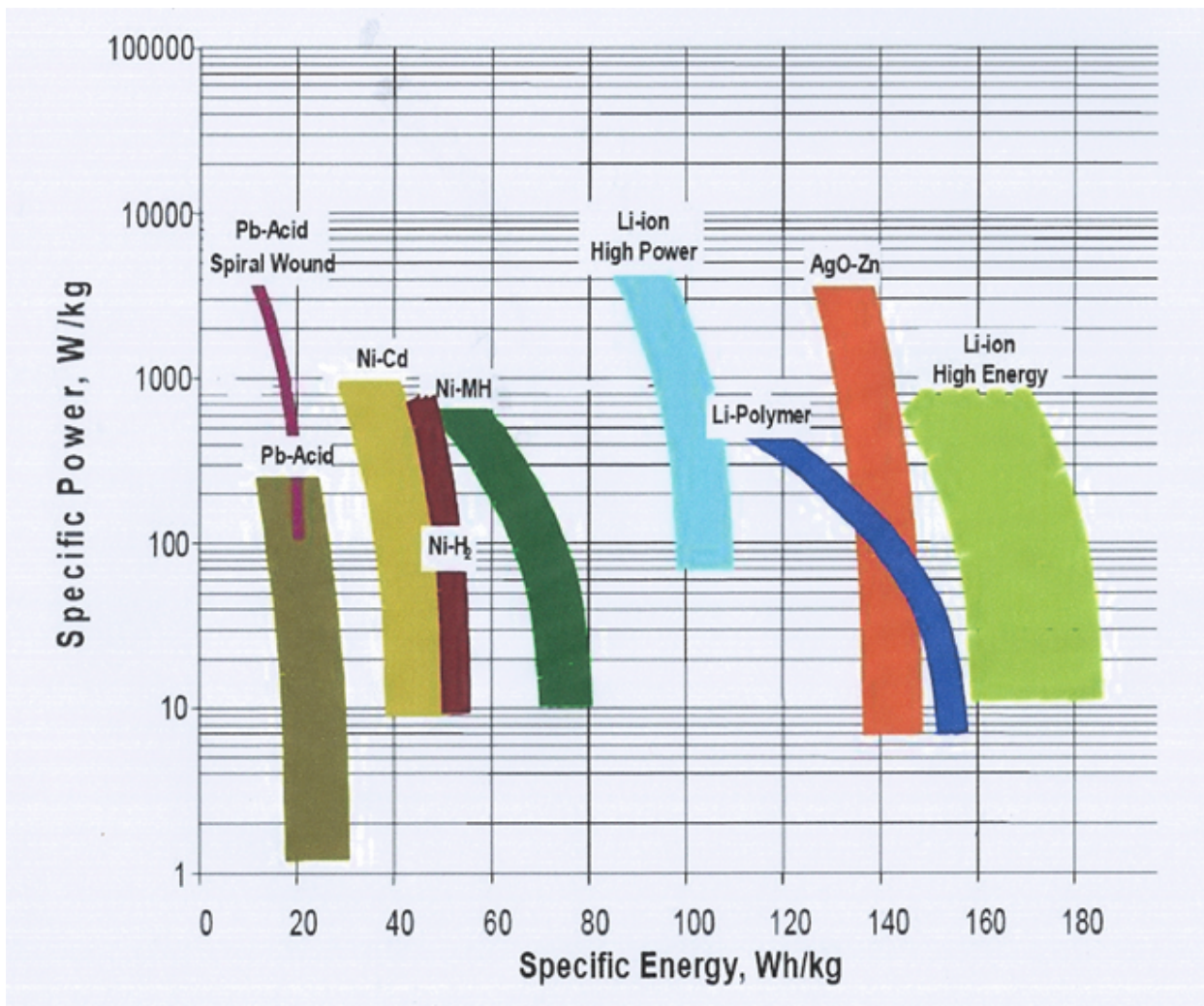


Figure 5 Puissance massique en fonction de l'énergie massique pour différentes technologies d'accumulateurs

- 18) Existe-t-il une technologie d'accumulateur compatible avec les indications données par le document de présentation. Si oui, laquelle ?

Le choix de l'électrolyte

- 19) Écrire la réaction entre le lithium et l'eau.
 20) Justifier que cette réaction est très exothermique.
 21) Justifier pourquoi on doit choisir un électrolyte non aqueux dans un accumulateur utilisant le lithium.

Dans les accumulateurs au lithium, on utilise des électrolytes organiques non aqueux. Un électrolyte couramment utilisé est constitué de sel de lithium LiPF_6 dissous dans un mélange de solvants organiques. La mesure de la conductivité de cet électrolyte donne les résultats consignés dans le tableau 1.

T(°C)	0	10	20	30	40
σ (mS·cm ⁻¹)	5	6,3	7,6	9,1	10,4

Tableau 1 Conductivité du LiPF_6

On souhaite comparer sa conductivité à celle d'un électrolyte aqueux couramment utilisé, le chlorure de potassium KCl à $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, complètement dissocié.

On donne les conductivités ioniques molaires à 25°C :

$$\lambda_{\text{K}^+} = 7,35 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \text{ et } \lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

- 22) Déterminer la conductivité de la solution de chlorure de potassium. La comparer à celle de l'électrolyte étudié à 25 °C. L'électrolyte utilisé est-il bon conducteur ?