

PCSI option PSI 2015/2016

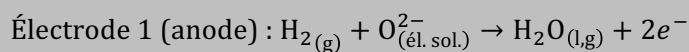
Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°6

Partie I : Les piles à combustible à oxyde solide

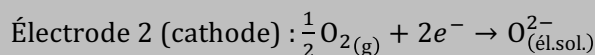
Fonctionnement de la pile

N.B. Dans les questions 1 et 2, la simple flèche \rightarrow dans les équations de réaction est utilisé pour indiquer dans quel sens la réaction se déroule lorsque la pile est en fonctionnement.

1) Électrode 1 : le gaz dihydrogène est **oxydé** en eau, c'est donc une **anode** ; comme l'électrolyte solide ne laisse passer que les ions O^{2-} , la demi-équation électronique est :

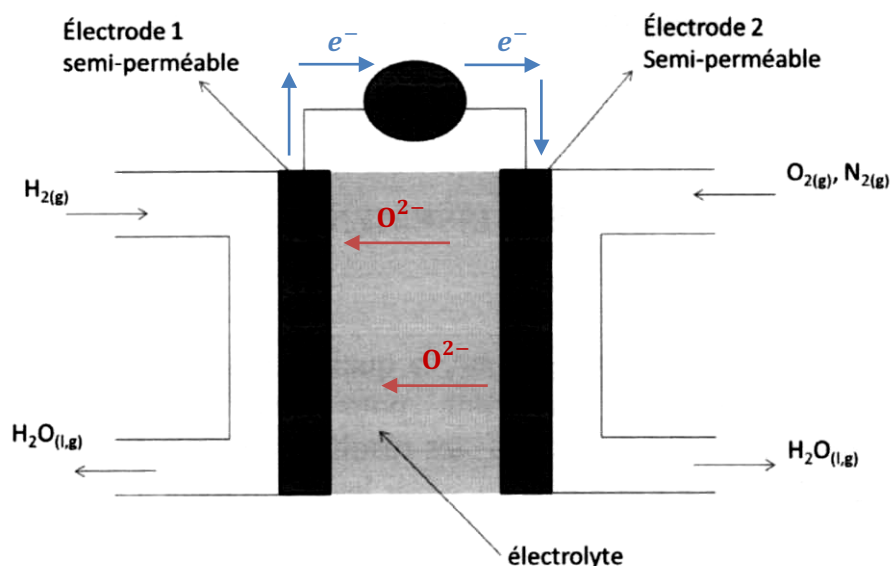


Électrode 2 : le gaz dioxygène est visiblement consommé ; il ne peut être que **réduit** en ions O^{2-} (le seul ion qui peut passer dans l'électrolyte), c'est donc une **cathode** et la demi-équation électronique est :

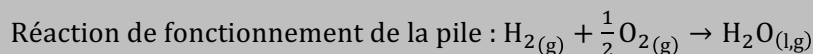


Dans le circuit extérieur, les porteurs de charge sont les électrons, qui circulent de l'électrode 1, où ils sont débités par l'oxydation de H_2 , vers l'électrode 2, où ils sont consommés par la réduction de O_2 .

Dans l'électrolyte solide, les porteurs de charge sont les ions O^{2-} , qui circulent de l'électrode 2 qui les produit, vers l'électrode 1 qui les consomme.



2) L'équation de fonctionnement est la combinaison linéaire des demi-équations à chaque électrode qui élimine les électrons, ici la simple somme des deux équations écrites à la question précédente :



3) La réaction de fonctionnement s'apparente à une réaction de combustion. Dans une combustion, on désigne le réducteur, ici H_2 , par le terme de **combustible**, et l'oxydant, ici O_2 , par le terme de **comburant**.

Le combustible est le dihydrogène.

4) La masse molaire du dihydrogène étant $M_{H_2} = 2,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, la quantité de matière dans une masse de $m_{H_2} = 1,5 \text{ kg}$ est de $n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = 750 \text{ mol}$.

Pour trouver le volume approximativement occupé par cette quantité de matière, on applique la loi des gaz parfaits :

$$V = \frac{n_{H_2}RT}{P} = 18 \text{ m}^3$$

(avec $T = (273 + 20) \text{ K} = 293 \text{ K}$ et $P \approx 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, pression atmosphérique)

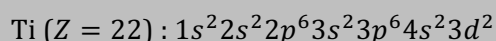
À 20°C et sous pression atmosphérique, 1,5 kg de dihydrogène occupent environ 18 m^3 .

5) Le principal avantage de la pile à combustible à dihydrogène est qu'elle ne produit pas de pollution **locale**. En effet, en fonctionnement, elle ne rejette que de l'eau. Par contre, on ne peut pas dire qu'elle n'est pas polluante, ni productrice de gaz à effet de serre (CO_2), en raison du mode de production du dihydrogène, principalement à partir d'hydrocarbures.

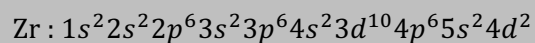
L'inconvénient majeur est le **stockage** du dihydrogène : la question précédente montre en effet que pour parcourir 250 km, la voiture devrait stocker un volume gigantesque de 18 m^3 de gaz ! Ceci est évidemment impossible, il est donc nécessaire de fortement comprimer le gaz, ce qui est très coûteux énergétiquement et source de dangers, ou bien trouver des matériaux permettant d'absorber de grandes quantités de ce gaz et de les restituer à la demande. De nombreuses recherches de tels matériaux sont menées actuellement.

L'électrolyte

6) Par application de la règle de Madelung/Klechkowski, on obtient la configuration électronique du titane dans son état fondamental :



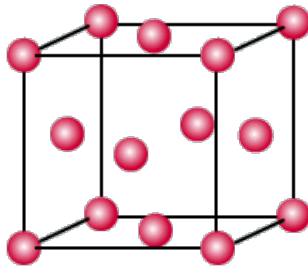
On sait que le zirconium est situé juste au-dessous du titane dans la classification. Sa configuration électronique se termine donc comme celle du titane, en ajoutant 1 au nombre quantique principal, donc par $4d^2$. On applique donc à nouveau la règle de Madelung/Klechkowski jusqu'à rencontrer $4d^2$:



7) Comme le zirconium est beaucoup moins électronégatif que l'oxygène, il tend à lui céder ses électrons de valence, qui sont au nombre de 4 ($5s^2 4d^2$), c'est pourquoi il donne l'ion Zr^{4+} dans la zircone.

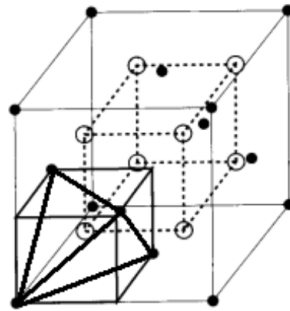
Il manque deux électrons à l'oxygène (configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^4$) pour compléter sa couche de valence. Comme il est beaucoup plus électronégatif que le zirconium, il tend donc à capter deux électrons pour devenir l'ion O^{2-} .

8) Structure cubique faces centrées des cations Zr^{4+} :



La population est de : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions Zr^{4+} par maille.

9) Si on divise le cube précédent en 8 cubes égaux, le centre de chacun d'eux est le centre d'un interstice tétraédrique de cations Zr^{4+} . Il y a donc 8 sites tétraédriques par maille.



10) Tous les sites tétraédriques étant occupés par des anions O^{2-} :

il y a 8 ions O^{2-} par maille.

11) D'après les populations que l'on vient de déterminer, il y a deux fois plus d'ions O^{2-} que d'ions Zr^{4+} par maille. On en déduit :

La zirconite a pour formule brute ZrO_2 .

12) Chaque anion est au centre d'un tétraèdre de cations, sa coordinence est donc de 4.

Chaque cation est au sommet de 8 « petits cubes », possédant chacun un anion en son centre, sa coordinence est donc de 8.

La coordinence dans la zirconite est : 8/4.

13) Dans le cadre du modèle du cristal parfait, où toutes les mailles sont rigoureusement identiques, la masse molaire du matériau s'estime en divisant la masse d'une maille par son volume, soit :

$$\rho = \frac{4M_{Zr} + 8M_O}{N_a \cdot a^3}$$

On en déduit le paramètre a par :

$$a = \sqrt[3]{\frac{4M_{Zr} + 8M_O}{N_a \cdot \rho}}$$

Application numérique :

Le paramètre de maille vaut : $a = 518$ pm.

14) A priori, dans un cristal ionique, il y a tangence entre les anions et les cations. Comme l'anion est au centre d'un « petit cube », la distance entre le centre d'un cation et le centre d'un anion vaut la

demi-diagonale du « petit cube », donc le quart de celle du cube :

$$r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

On en tire :

$$r^+ = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r^- = 84 \text{ pm}$$

Le rayon d'un cation Zr^{4+} est de : $r^+ = 84 \text{ pm}$.

La distance entre deux centres d'anions vaut $\frac{a}{2} = 259 \text{ pm}$. Or on constate que cette distance est inférieure à $2 \times r^- = 280 \text{ pm}$. **La condition de non tangence des anions n'est donc pas respectée** : les anions sont légèrement interpénétrés ! On en conclut que le modèle des sphères dures, avec le rayon de 140 pm habituellement choisi pour l'ion O^{2-} est mis en défaut ici.

Dopage par l'oxyde d'yttrium

15) Par l'électroneutralité du cristal Y_2O_3 et sachant que les ions de l'oxygène sont les ions O^{2-} , on en déduit :

dans ce cristal, l'ion de l'yttrium est Y^{3+} .

16) Si on substituait un ion Zr^{4+} par un ion Y^{3+} sans changer le nombre d'ions O^{2-} , on diminuerait la charge positive contenue dans la maille sans modifier la charge négative : la maille ne serait plus électriquement neutre.

17) Pour rétablir l'électroneutralité, il faut diminuer le nombre de charges négatives, ce qui ne peut se faire que par **création de lacunes d'ions O^{2-}** . D'après l'énoncé, on note x la fraction molaire d'ions Zr^{4+} substitués. La formule brute ZrO_2 de la zircone est donc modifiée en : $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-y}$.

On détermine la valeur de y par électroneutralité :

$$(+4) \times (1 - x) + (+3) \times x + (-2) \times (2 - y) = 0$$

...ce qui donne :

$$y = \frac{x}{2}$$

La formule de la zircone dopée est : $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$.

18) Le dopage à l'yttrium permet la création de lacunes d'anions. Ce sont ces lacunes qui permettent aux anions O^{2-} de se déplacer. Les lacunes permettent la conductivité électrique des solides ioniques.

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

Le choix du lithium

1) La notation ${}^7_3\text{Li}$ indique que le numéro atomique est $Z = 3$ et qu'il s'agit d'un isotope de nombre de masse $A = 7$.

Un noyau de ${}^7_3\text{Li}$ est donc composé de 7 nucléons : **3 protons** et $7 - 3 = 4$ neutrons.

2) La configuration électronique du lithium est : $1s^2 2s^1$

Le nombre quantique principal le plus élevé est $n_{\text{max}} = 2$: le lithium est donc situé en période 2. La configuration se termine par s^1 : le lithium est donc dans la colonne n°1 de la classification.

Le lithium est situé (période 2 ; colonne 1). C'est un métal alcalin.

3) De gauche à droite dans une ligne, l'électronégativité augmente. Le lithium étant le premier de sa ligne, il a donc une **électronégativité particulièrement faible** par rapport aux autres éléments du tableau périodique (sauf les autres alcalins situés en-dessous de lui).

4) Comme le lithium a une électronégativité très faible, il cède a priori facilement un électron : c'est donc un bon réducteur. Comme il n'a qu'un seul électron de valence :

L'ion courant du lithium est l'ion Li^+ .

5) D'après la description, la population est de : $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes par maille et la coordinence est de 8 (l'atome au centre est au contact des huit atomes aux sommets du cube).

La compacité est le volume occupé par les sphères de rayon R par rapport au volume du cube d'arête a , soit :

$$\gamma = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$$

La tangence entre sphères se faisant le long de la diagonale du cube, on a : $2R = \frac{a\sqrt{3}}{2}$; on remplace dans l'expression précédente :

$$\gamma = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4} \right)^3}{a^3} = \frac{2 \times 4 \times \pi \times a^3 \times (\sqrt{3})^3}{3 \times a^3 \times 4^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$$

Dans la structure cubique centrée :
 - la population est de 2 atomes par maille ;
 - la coordinence est de 8 ;
 - la compacité est de 68%.

6) Dans le cadre du modèle du cristal parfait, où toutes les mailles sont rigoureusement identiques, la masse molaire du matériau s'estime en divisant la masse d'une maille par son volume, soit :

$$\rho = \frac{2 \times M_{\text{Li}}}{N_a a^3} = 0,53 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Le lithium a pour masse volumique $0,53 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

7) Pour une électrode contenant un certain volume de lithium :

- d'une part cette électrode permet, pour une intensité I donnée dans une durée t donnée, d'obtenir une tension U importante aux bornes de la pile, en raison du pouvoir réducteur du lithium ; la pile délivre donc une énergie $E = UIt$ plus importante ;
- d'autre part, le lithium étant très peu dense (la masse volumique est d'environ la moitié de celle de l'eau), la masse m de la pile est plus faible.

Conséquence : l'énergie massique $\frac{E}{m}$ de la pile est importante, d'où l'intérêt de ce matériau.

Accumulateur Li-ion

L'électrode négative

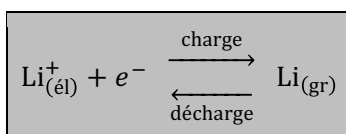
8) Le graphite est une structure macrocovalente du carbone en feuillets.

À l'intérieur d'un feuillet, les liaisons C-C sont **covalentes**, alors que les feuillets sont liés les uns aux autres par des **forces de van der Waals**, de type London.

Comme les liaisons de van der Waals sont des liaisons faibles, les feuillets sont assez éloignés les uns des autres, ce qui permet l'insertion des atomes de lithium.

On rappelle en outre qu'en raison des électrons pi délocalisés dans les feuillets, le graphite est un très bon conducteur du courant électrique. Il est donc bien adapté à la réalisation d'une électrode.

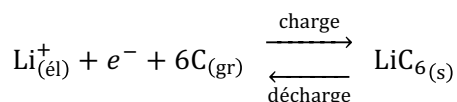
9) En notant $\text{Li}_{(\text{él})}^+$ les ions Li^+ situés dans l'électrolyte et $\text{Li}_{(\text{gr})}$ les atomes de lithium insérés dans le graphite, on obtient simplement l'équation :



En charge, les ions Li^+ subissent une **réduction** : l'électrode fonctionne alors en **cathode**.

En décharge, le lithium est **oxydé** en ions Li^+ : l'électrode est une **anode**.

Remarque : comme l'énoncé signalait qu'une fois totalement chargée, l'électrode avait pour formule LiC_6 , on pouvait aussi admettre de modéliser la demi-équation par :



Par contre, il ne faut pas utiliser des nombres stœchiométriques variables (comme x) devant les électrons échangés.

10) On détermine tout d'abord le nombre d'atomes de carbone dans $m_C = 1 \text{ g}$ de graphite :

$$N_C = \frac{m_C}{M_C} \times N_a$$

D'après la formule brute de l'électrode chargée (LiC_6), le nombre d'atomes de lithium est donc 6 fois inférieur, soit :

$$N_{\text{Li}} = \frac{N_C}{6} = \frac{m_C N_a}{6M_C} \approx 8 \cdot 10^{21} \text{ atomes}$$

1 g de graphite peut stocker au maximum $8 \cdot 10^{21}$ atomes de lithium.

11) Il suffit de multiplier le nombre d'atomes de lithium que l'on vient de trouver par la charge e d'un électron et on trouve :

L'électrode de graphite peut délivrer au maximum : $q_{\text{max}} = 1,3 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$.

1 C = 1 A·s, donc pour convertir des coulombs en A·h, il faut diviser par 3600 :

$$q_{\text{max}} = 1,3 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1} = 3,6 \cdot 10^2 \text{ mA} \cdot \text{h}$$

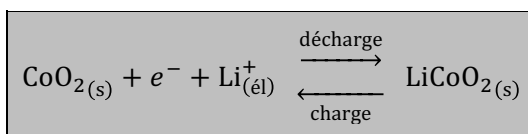
L'électrode positive

12) La somme des nombres d'oxydation est nulle dans chaque espèce neutre, on en déduit :

Le nombre d'oxydation du cobalt est de +IV dans CoO_2 et de +III dans LiCoO_2 .

Le couple $\text{CoO}_2/\text{LiCoO}_2$ constitue donc un couple oxydant-réducteur du cobalt, dans lequel CoO_2 est l'oxydant (n.o. le plus élevé) et LiCoO_2 est le réducteur (n.o. le plus bas).

13) Demi-équation électronique de l'électrode positive :

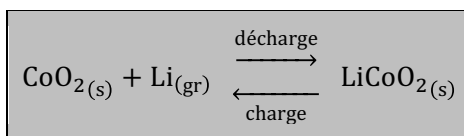


En charge, LiCoO_2 est oxydé en CoO_2 : l'électrode fonctionne en **anode**.

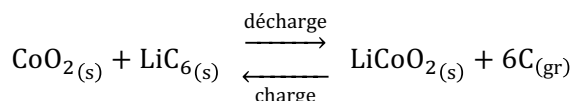
En décharge, CoO_2 est réduit en LiCoO_2 : l'électrode est une **cathode**.

Bilans de fonctionnement

14) On soustrait les deux demi-équations électroniques aux électrodes pour faire disparaître les électrons et on obtient le bilan de fonctionnement :



Remarque : avec l'autre modélisation à l'électrode négative, on trouvait :



Puissance de l'accumulateur

15) L'énergie nécessaire au fonctionnement est la puissance délivrée au compresseur multipliée par la durée d'utilisation :

$$E = \mathcal{P} \times t = 8,9 \cdot 10^8 \text{ J} = 2,46 \cdot 10^5 \text{ W}\cdot\text{h}$$

16) On divise simplement la puissance que doit délivrer la batterie par sa masse $m_{batt} = 1500 \text{ kg}$:

$$\mathcal{P}_m = \frac{\mathcal{P}}{m_{batt}} = 219 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$$

17) On procède de même pour l'énergie à délivrer calculée à la question 15 :

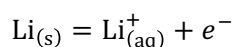
$$E_m = \frac{E}{m_{batt}} = 164 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$$

18) Il suffit alors de reporter le point de coordonnées (E_m, \mathcal{P}_m) sur le graphe de la figure 5. On constate que le point correspond à la technologie d'accumulateurs « Li-ion High Energy ».

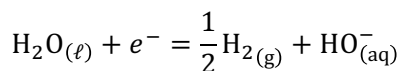
Aucune autre technologie de batterie ne convient aux exigences de l'Hyperloop, le problème principal n'étant pas la puissance délivrable mais la **capacité** de l'accumulateur.

Le choix de l'électrolyte

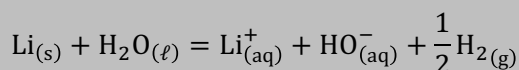
19) Le lithium est un excellent réducteur, la demi-équation électronique étant :



Au contact du lithium, l'eau joue donc le rôle d'un oxydant ; il s'agit du couple $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}/\text{H}_2(\text{g})$ (*rappel : ce couple doit être connu par cœur !*), de demi-équation électronique :



La réaction entre le lithium et l'eau (en excès) a donc pour équation :



Remarque : Le couple de l'eau doit être équilibré avec HO^- et non pas H^+ . En effet, la demi-équation $\text{H}_{(aq)}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$ conduirait à l'équation globale $\text{Li}_{(s)} + \text{H}_{(aq)}^+ = \text{Li}_{(aq)}^+ + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$, qui modéliserait l'oxydation du lithium par une solution dans laquelle on aurait apporté un acide. Or la réaction demandée est celle entre le lithium et l'eau pure.

20) La réaction est très exothermique car les produits $\text{Li}_{(aq)}^+ + \text{HO}_{(aq)}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$ sont plus stables que

les réactifs $\text{Li}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$, notamment car **le lithium est un excellent réducteur** et que les ions Li^+ et HO^- sont bien solvatés et dissociés dans l'eau.

21) Bien que moins violente qu'avec les autres métaux alcalins, la réaction précédente peut être vive et, comme elle est exothermique, entraîner l'inflammation du dihydrogène. Il faut donc éviter le contact entre le lithium et l'eau : **les accumulateurs au lithium sont très inflammables**, même lorsque le lithium est inséré dans du graphite (voir la catastrophe aérienne du 3 septembre 2010, où un Boeing 747 cargo s'est écrasé à Dubaï, suite à un incendie de batteries au lithium transportées dans la soute).

Il est donc évident que l'électrolyte de ces accumulateurs ne peut être une solution aqueuse !

22) Le chlorure de potassium est un solide ionique très soluble dans l'eau. En solution limpide, il est entièrement dissocié en ions K^+ et Cl^- . Une solution de KCl à $C = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ contient donc chacun des deux ions K^+ et Cl^- à la concentration C .

On applique alors la loi de Kohlrausch (on admet que les valeurs de λ_i données dans l'énoncé sont valables à de telles concentrations) :

$$\sigma = \lambda_{\text{K}^+}[\text{K}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] = (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})C = 45 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

Une solution aqueuse de KCl à $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a une conductivité de $45 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ à 25°C .

D'après le tableau 1, la conductivité de LiPF_6 est d'environ $8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1} = 0,8 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ à 25°C , soit environ 50 fois plus faible que celle de la solution aqueuse de KCl .