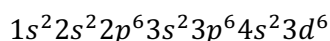


PCSI option PSI 2023/2024

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°7

Partie I) Structure cristalline du fer

1) Par application de la règle de Klechkowski, la configuration électronique du fer est :



Les électrons de valence du fer sont :

- les 2 électrons de l'orbitale atomique 4s (OA de nombre quantique principal maximal $n_{max} = 4$) ;
- les 6 électrons des OA 3d (car il s'agit d'un groupe d'OA incomplet de $n = 3 < 4$).

Le fer a 8 électrons de valence.

2) L'oxygène, situé (période 2 ; colonne 16) dans le tableau périodique, est beaucoup plus électronégatif que le fer, situé (période 4 ; colonne 8). Les oxydes de fer sont donc des **solides ioniques**, c'est-à-dire qu'on peut les décrire comme des empilements d'anions de l'oxygène, les ions O^{2-} (où l'oxygène, de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^4$, complète sa couche de valence avec 2 électrons) et de cations du fer, parmi les cations courants rappelés dans l'énoncé, Fe^{2+} ou Fe^{3+} .

La composition en ions se détermine par l'électroneutralité :

- Fe_2O_3 contient 3 ions O^{2-} pour 2 ions Fe^{3+} ;
- Fe_3O_4 contient 4 ions O^{2-} pour 2 ions Fe^{3+} et 1 ion Fe^{2+} .

La liaison chimique unissant ces ions dans ces solides se nomme

la liaison ionique.

3) La population vaut :

$$p = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

Il y a 2 atomes de fer par maille.

4) Le rayon métallique du fer est défini comme la moitié de plus petite distance entre deux noyaux dans le cristal, ce qui permet de modéliser les atomes comme des sphères en tangence. Dans la maille CC, cette tangence est réalisée entre l'atome au centre du cube et un atome au sommet, d'où :

$$2R = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

On en déduit la valeur du paramètre de la maille :

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}} = 286 \text{ pm}$$

5) Dans le cadre du modèle du cristal parfait, l'intégralité du volume du matériau est occupé par

des mailles élémentaires identiques. La masse volumique est donc celle de la maille élémentaire :

$$\rho = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}} = \frac{2M(\text{Fe})}{N_a a^3}$$

On utilise la valeur de a déterminée à la question précédente pour trouver :

La masse volumique du fer vaut : $\rho = 7,89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

6) La compacité est le taux de remplissage de l'espace par les atomes modélisés par des sphères. Ainsi :

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

La compacité est de 68%.

Une structure dite compacte est une structure de compacité 74% (compacité maximale que l'on peut obtenir en empilant des sphères identiques). La valeur de 68% n'étant que légèrement inférieure à 74%, on qualifie cette structure de pseudo-compacte.

7) L'acier est un **alliage d'insertion de carbone dans le fer**. Des atomes de carbone, de petite taille par rapport aux atomes de fer, sont insérés dans les sites interstitiels du réseau du fer, ce qui a pour effet de combler des espaces vides entre les atomes de fer, et donc d'augmenter la compacité.

Partie II) Importance de la structure et de la morphologie pour des batteries au lithium

1) Population en atomes de titane :

$$p_{\text{Ti}} = 8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} + 2 = 6 \text{ atomes/maille}$$

Population en atomes de niobium :

$$p_{\text{Nb}} = 8 \times \frac{1}{4} + 12 \times \frac{1}{2} + 4 = 12 \text{ atomes/maille}$$

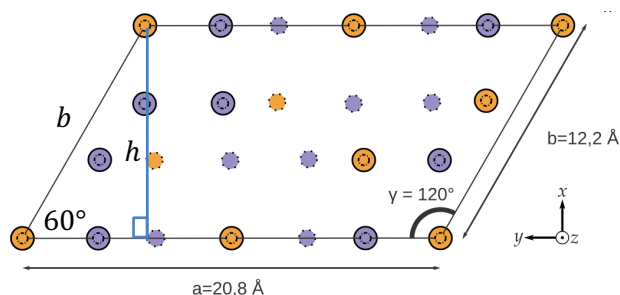
Comme la formule brute TiNb_2O_7 l'indique, il y a bien deux fois plus d'atomes de niobium que d'atomes de titane par maille. On peut utiliser cette formule brute pour déterminer la population en atomes d'oxygène, 7 fois plus importante que la population en atomes de titane :

$$p_{\text{O}} = 7 \times 6 = 42 \text{ atomes/maille}$$

2) Dans le cadre du modèle du cristal parfait, l'intégralité du volume du matériau est occupé par des mailles élémentaires identiques. La masse volumique est donc celle de la maille élémentaire :

$$\rho = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}}$$

La maille élémentaire est un prisme droit de hauteur c à base parallélogramme de côté a et de hauteur $h = b \cdot \sin 60^\circ = \frac{b\sqrt{3}}{2}$:



Ainsi, le volume de la maille vaut :

$$V_{\text{maille}} = a \times \frac{b\sqrt{3}}{2} \times c$$

On en déduit :

$$\rho = \frac{6M(\text{Ti}) + 12M(\text{Nb}) + 42M(\text{O})}{N_a ab \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right) c}$$

L'application numérique donne :

La masse volumique de ce matériau vaut : $\rho = 4,13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

3) Comme indiqué dans la légende de la figure 21, la référence des énergies potentielles est fixée au niveau des sites $T1_A$. On constate que les sites $T2_B$ et $T2_C$ sont situés à des énergies potentielles positives, respectivement environ 0,3 et 0,1 eV.

Les cations Li^+ sont donc dans une situation plus stable quand ils sont situés dans les sites du canal T1 que dans les sites du canal T2.

Thermodynamiquement, les ions Li^+ se fixent plus favorablement dans les sites du canal T1 que dans les sites du canal T2.

Pour circuler à l'intérieur du canal T1, c'est-à-dire pour passer d'un site $T1_A$ à un autre site $T1_A$, les cations Li^+ doivent franchir une énergie d'activation de l'ordre de 0,3 eV, comme on le voit sur le profil énergétique a).

En revanche, il est beaucoup plus facile pour les cations Li^+ de circuler dans le canal T2. En effet, dans ce canal, les ions passent alternativement d'un site $T2_B$ à un site $T2_C$, et pour cela la barrière d'énergie potentielle à franchir n'est que d'à peine 0,1 eV.

Cinétiquement, les ions Li^+ migrent beaucoup plus facilement à l'intérieur du canal T2 qu'à l'intérieur du canal T1.

4) En raisonnant comme précédemment pour les ions Mg^{2+} , on voit que ceux-ci semblent en situation très instable dans les sites $T2_C$. La circulation dans le canal T2 semble donc bien plus difficile que pour les cations Li^+ , aussi bien pour des raisons thermodynamiques que cinétiques.

Dans le canal T1, la circulation est également cinétiquement bien plus difficile, car l'énergie d'activation est plus de 3 fois supérieure à ce qu'elle était pour les ions Li^+ .

Pour les ions Na^+ et K^+ , les barrières d'activations sont encore bien plus élevées que celles des ions Mg^{2+} , que ce soit dans le canal T1 ou dans le canal T2. La circulation de tels ions est probablement inenvisageable dans ce matériau.

Il semble difficile, voire impossible, d'envisager la migration d'autres ions que Li^+ dans ce matériau.

5) Comme il est indiqué dans le texte, la figure 20 b) représente la situation à l'état de transition lors du passage d'un site à un autre dans le canal T1 ou le canal T2, c'est-à-dire la situation au maximum de la courbe $E = f(z)$. Il s'agit donc d'une visualisation de la zone la plus étroite par laquelle les ions doivent passer pour passer d'un site à un autre.

Dans le canal T1, le cation doit passer entre les atomes O_2 et O_6 distants de $d_{2-6} = 358 \text{ pm}$. Comme $R_{O^{2-}} = 140 \text{ pm}$, l'intervalle de passage restant pour le cation vaut : $r_{+,1} = d_{2-6} - 2R_{O^{2-}} = 78 \text{ pm}$.

Dans le canal T2, le cation doit passer entre les atomes O_1 et O_3 distants de $d_{1-3} = 385 \text{ pm}$. Comme $R_{O^{2-}} = 140 \text{ pm}$, l'intervalle de passage restant pour le cation vaut : $r_{+,2} = d_{1-3} - 2R_{O^{2-}} = 105 \text{ pm}$.

On peut alors faire les remarques suivantes :

- le diamètre de l'ion Li^+ vaut $2 \times 76 \text{ pm} = 152 \text{ pm}$. Cet ion est donc « comprimé » pour passer dans les intervalles précédents, mais beaucoup plus dans l'intervalle du canal T1 que celui du canal T2. On comprend ainsi que la circulation dans le canal T2 est beaucoup plus facile ;

- les ions Na^+ et les ions K^+ , de diamètres respectifs 204 et 280 pm, semblent beaucoup trop gros pour pouvoir passer par ces intervalles, d'où les énergies d'activation très élevées observées pour le canal T1 comme pour le canal T2 ;

- le diamètre de l'ion Mg^{2+} est de 144 pm, donc très proche de celui de l'ion Li^+ et même un peu inférieur. Par simple considération géométrique, il semble que cet ion devrait donc passer plus facilement par ces deux intervalles... ce qui n'est manifestement pas le cas. Il y a donc probablement d'autres effets à prendre en compte, notamment des effets électrostatiques car cet ion porte une charge « 2+ » contrairement à la charge « 1+ » des autres cations envisagés. Cela pourrait modifier fortement les interactions avec les autres ions (O^{2-} mais aussi peut-être les cations du titane et du niobium) tout au long du déplacement de l'ion dans les canaux et donc déformer les profils énergétiques.