

Mines Chimie MP 2019 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Herault (professeur en CPGE) ; il a été relu par Margaux Galland (docteur en chimie) et Stéphane Ravier (professeur en CPGE).

Ce sujet traite des batteries lithium-soufre qui font l'objet de développements depuis quelques années en raison d'une densité d'énergie théorique plus élevée que les traditionnelles batteries lithium-ion et d'un coût de production plus faible.

On commence par deux questions classiques sur les structures électronique et cristallographique du soufre. On conduit ensuite une étude de la décharge puis de la charge de la batterie.

Malheureusement, seule une petite moitié de l'épreuve correspond à ce que l'on peut attendre d'un candidat de la filière MP. L'étude globale est bien trop ambitieuse et peu en rapport avec la chimie étudiée en classes préparatoires, particulièrement dans cette filière. Le thème est certes intéressant mais si vous cherchez une épreuve d'entraînement, passez votre chemin ou contentez-vous de travailler sur les cinq, voire les dix, premières questions. Pas la peine d'aller plus loin en vue de progresser pour les concours.

INDICATIONS

- 1 L'anion le plus stable qui se forme correspond à la configuration électronique d'un gaz noble.
- 2 Il y a 16 unités S_k par maille.
- 3 Ne pas oublier que l'on forme le précipité, pas uniquement les ions. Relier la tension standard à $\Delta_r G^\circ$.
- 4 Raisonner en gramme de soufre et non pas en gramme de matériau de cathode. Deux moles d'électrons circulent par mole de soufre.
- 5 Calculer les volumes initial et final pour une mole de soufre en utilisant les masses volumiques.
- 6 Combien d'électrons sont échangés par atome de soufre sur toute la décharge ?
- 7 0,5 électrons sont échangés par atome de soufre pour le plateau 1, soit une charge totale de $4-$ pour les 8 atomes.
- 8 On peut utiliser la loi de Beer-Lambert. Ne pas oublier de réaliser une droite d'étalonnage.
- 10 La forme de la courbe traduit une formation puis une consommation de l'espèce. Relier cette évolution aux deux plateaux.
- 12 La dérivé de $[S_8]$ fait apparaître un terme de formation (plateau 1 dans le sens de la charge) et un terme de consommation d'ordre 1 sur le lithium.
- 13 Comparer la limite de l'expression obtenue en fonction de la concentration totale dans le cas où $f < 1$.
- 15 Il faut relier les valeurs r_1 et r_2 données à des distances entre atomes dans le tétraèdre. Il est pratique de déterminer le rapport entre le coté du tétraèdre (r_2) et la distance entre un sommet et le centre (r_1).
- 16 Exprimer le rapport entre les quantités de P et de S en fonction de x et déterminer les formules brutes correspondant aux trois situations envisagées, sachant qu'à chaque nouvelle connexion un atome de soufre appartient à deux tétraèdres.
- 20 Écrire l'équation de réaction entre l'électrolyte et le lithium, puis déterminer le signe de $\Delta_r G^\circ$ pour conclure sur la stabilité. N'ayant pas les entropies molaires, on se limite à la contribution enthalpique.

LES BATTERIES LITHIUM-SOUFRE

1 D'après les règles de Klechkowski, Hund et Pauli, la configuration électronique du soufre à l'état fondamental est

$$\boxed{S(Z = 16) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4}$$

Le soufre peut former l'anion S^{2-} en gagnant deux électrons pour arriver à une configuration isoélectronique du gaz noble qui le suit (l'argon) dans laquelle toutes les sous-couches sont totalement remplies.

2 Le volume d'une maille orthorhombique est $V = abc$. La masse volumique s'écrit

$$\rho = \frac{16 k \mathcal{M}_S}{\mathcal{N}_A abc}$$

soit
$$k = \frac{\rho \mathcal{N}_A abc}{16 \mathcal{M}_S}$$

Numériquement,
$$k = \frac{2,1 \cdot 10^6 \times 6 \cdot 10^{23} \times 1,3 \times 2,4 \times 10^{-27}}{16 \times 32}$$

soit, de manière approchée,

$$k \approx \frac{2 \times 6 \times 3}{16 \times 32} \cdot 10^2 \approx \frac{9}{8} \times \frac{100}{16}$$

d'où

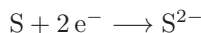
$$\boxed{k = 7}$$

Il faut être efficace sur les applications numériques sans calculatrice et ne pas avoir peur de faire des approximations. Ici, on ne garde que des valeurs entières et, pour le calcul final, il est clair que $9/8$ est légèrement plus grand que 1 et que $100/16$ est légèrement plus grand que 6, ce qui donne le résultat entier final. Il est possible de trouver une autre valeur selon la façon d'approximer et de simplifier le calcul sans calculatrice. Par exemple, trouver 6 ou 8 ne poserait pas du tout de souci (le calcul précis à la calculatrice donne 7,7) mais il convient de rester cohérent et de proposer au final une valeur entière.

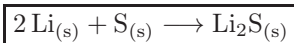
3 L'anode en lithium est oxydée selon la demi-équation électronique



alors que la cathode en soufre est réduite selon



Les ions lithium et sulfure précipitent et l'équation de la réaction de décharge s'écrit



La tension standard e° de la batterie est telle que

$$\Delta_r G^\circ = -2 \mathcal{F} e^\circ$$

car la réaction fait intervenir l'échange de deux électrons. Par ailleurs, on a

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(Li_2S) - 2 \Delta_f H^\circ(Li) - \Delta_f H^\circ(S) = -441 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Par définition,
$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(Li_2S) - 2 S_m^\circ(Li) - S_m^\circ(S)$$

Numériquement, $\Delta_r S^\circ = 63 - 2 \times 29,1 - 32,1 \approx -27 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

À 298 K, il vient donc

$$\Delta_r G^\circ = -441.10^3 + 298 \times 27 \approx -441.10^3 + 300 \times 30 = -432 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Par suite,
$$e^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{2\mathcal{F}} \approx \frac{432.10^3}{2.10^5}$$

Numériquement,
$$e^\circ \approx 2,2 \text{ V}$$

La tension standard des batteries lithium-soufre est assez nettement **inférieure** à la tension nominale des batteries lithium-ion.

4 N'ayant pas d'information sur la quantité de carbone conducteur présent dans la cathode, on conduit le calcul en raisonnant sur le soufre. On n'obtient donc pas un résultat par gramme de matériau de cathode comme le suggère l'énoncé mais par gramme de soufre dans le matériau de cathode.

D'après la stoechiométrie de la réaction de décharge, il circule 2 moles d'électrons par mole de soufre, si bien que

$$Q = n_{\text{elec}} \mathcal{F} = 2 n_S \mathcal{F}$$

soit, pour 1 g de soufre,
$$Q_m = \frac{2}{\mathcal{M}_S} \mathcal{F}$$

Numériquement,
$$Q_m = \frac{2}{32} \cdot 10^5 \approx 6.10^3 \text{ C.g}^{-1}$$

1 C = 1 A.s donc 1 A.h = 3 600 C, ce qui donne finalement pour la capacité spécifique de la cathode (par gramme de soufre)

$$Q_m = \frac{6.10^3}{3600} \approx 1,7 \text{ A.h.g}^{-1}$$

Le matériau de cathode est ici **beaucoup plus efficace** que les matériaux typiques de cathode de batteries lithium-ion.

Il convient de nuancer ce résultat car la valeur numérique est par gramme de soufre dans la cathode et non pas par gramme de cathode (qui contient en plus du carbone)... La différence pourrait être beaucoup plus faible en tenant compte de la fraction massique du soufre dans le matériau. Cependant l'écart important avec les 300 mA.h.g⁻¹ laisse tout de même de la marge. Il faudrait que la fraction massique du soufre dispersé dans le carbone soit inférieure à 1/6^e pour retrouver une valeur de cet ordre de grandeur.

5 L'état totalement chargé correspond à 2Li + S, l'état totalement déchargé à Li₂S, tout à l'état solide. Pour une mole de soufre, le volume initial est alors

$$V_i = 2V(\text{Li}) + V(\text{S}) = 2 \frac{\mathcal{M}_{\text{Li}}}{\rho(\text{Li})} + \frac{\mathcal{M}_{\text{S}}}{\rho(\text{S})}$$

Numériquement,
$$V_i = 2 \times \frac{7}{0,53} + \frac{32}{2,1} \approx 28 + 16 = 44 \text{ cm}^3$$