Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2019, filière MP

Chimie

Durée : 1 heure 30 minutes

Ce que traite le sujet

- Principe et décharge de la batterie
- Recharge et navette des polysulfures
- Électrolytes solides (Li2S)x(P2S5)1-x

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/mines/mp/2019/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

A2019 – CHIMIE MP

ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,
ISAE-SUPAERO, ENSTA PARISTECH,
TELECOM PARISTECH, MINES PARISTECH,
MINES SAINT-ÉTIENNE, MINES NANCY,
IMT Atlantique, ENSAE PARISTECH,
CHIMIE PARISTECH.

Concours Centrale-Supélec (Cycle International),
Concours Mines-Télécom, Concours Commun TPE/EIVP.

CONCOURS 2019

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes

L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique est interdit.

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE - MP

L'énoncé de cette épreuve comporte 7 pages de texte.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

Les batteries lithium-soufre

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

La technologie des batteries rechargeables est en constante évolution pour répondre à des exigences de plus en plus fortes en termes de densité d'énergie, vitesse de recharge, limitation de l'auto-décharge, durabilité et sécurité. Ces exigences parfois contradictoires poussent à leur limite certains matériaux qui subissent des transformations importantes lors des cycles, sans oublier l'échauffement important qui peut se produire. Parmi les multiples systèmes prometteurs étudiés par la communauté scientifique, les batteries lithium-soufre ont attiré une attention particulière ces dernières années en raison d'une densité d'énergie théorique beaucoup plus élevée que celle des batteries Li-ion classiques et d'un coût plus faible, le soufre étant bon marché.

1- Etablir la configuration électronique de l'atome de soufre dans l'état fondamental. Quel anion peut-il former ?

La structure cristallographique de la phase stable du soufre à température et pression ambiantes est orthorhombique, la maille élémentaire est un parallélépipède rectangle de paramètres a=1,0 nm, b=1,3 nm et c=2,4 nm. La maille élémentaire contient 16 unités S_k. La masse volumique de cette phase est d'environ 2,1 g.cm^{-3}.

2- Déterminer k.

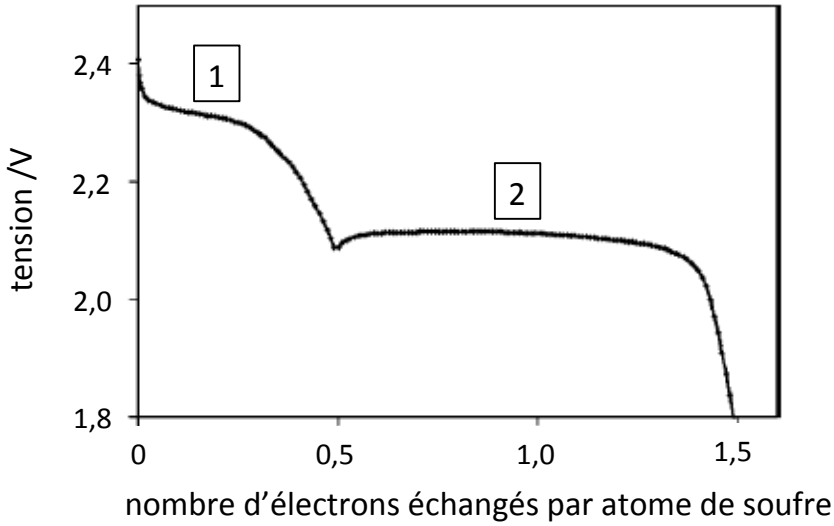
De façon schématique, les batteries lithium-soufre sont constituées d'une anode de lithium, d'une cathode de soufre élémentaire (dispersé dans du carbone conducteur) et d'un électrolyte organique permettant le transfert des ions Li^+ jusqu'à la cathode où ils précipitent avec les sulfures résultant de la réduction du soufre.

3- Ecrire l'équation de la réaction de décharge et calculer la tension standard en circuit ouvert de la batterie à 298 K. Commenter sachant que la tension nominale de batteries Li-ion est de l'ordre de 3,6 V.

4- Calculer la capacité spécifique théorique (en Ah.g^{-1}) du matériau de cathode. Comparer avec des matériaux typiques de cathode de batteries Li-ion dont la capacité spécifique théorique est de l'ordre de 300 mAh.g^{-1}.

5- En supposant le lithium et le soufre en proportions stœchiométriques, évaluer la variation relative du volume total des phases solides entre l'état totalement chargé et l'état totalement déchargé. Commenter brièvement ce résultat.

La courbe de la première décharge de la batterie a l'allure suivante :



6- Quelle fraction de la capacité spécifique théorique récupère-t-on ?

En réalité, le soufre ne se réduit pas directement sous forme de sulfure simple mais de polysulfures S_n^{2-}, avec $2 \leq n \leq 8$. Ces espèces sont solubles dans l'électrolyte. Dans le cadre d'un modèle simplifié, on considère que le premier plateau (noté 1) correspond à la réduction de l'espèce S_8^0 ***en solution*** *(résultant de la dissolution du soufre solide) en un seul type de polysulfure S_p^{2-} (en réalité il s'agit d'une réduction progressive via des polysulfures longs). Le deuxième plateau (noté 2) correspond à la réduction de S_p^{2-} en S^{2-} et S_2^{2-}.*

7- Déterminer p et en déduire l'écriture des réactions correspondant à chaque plateau.

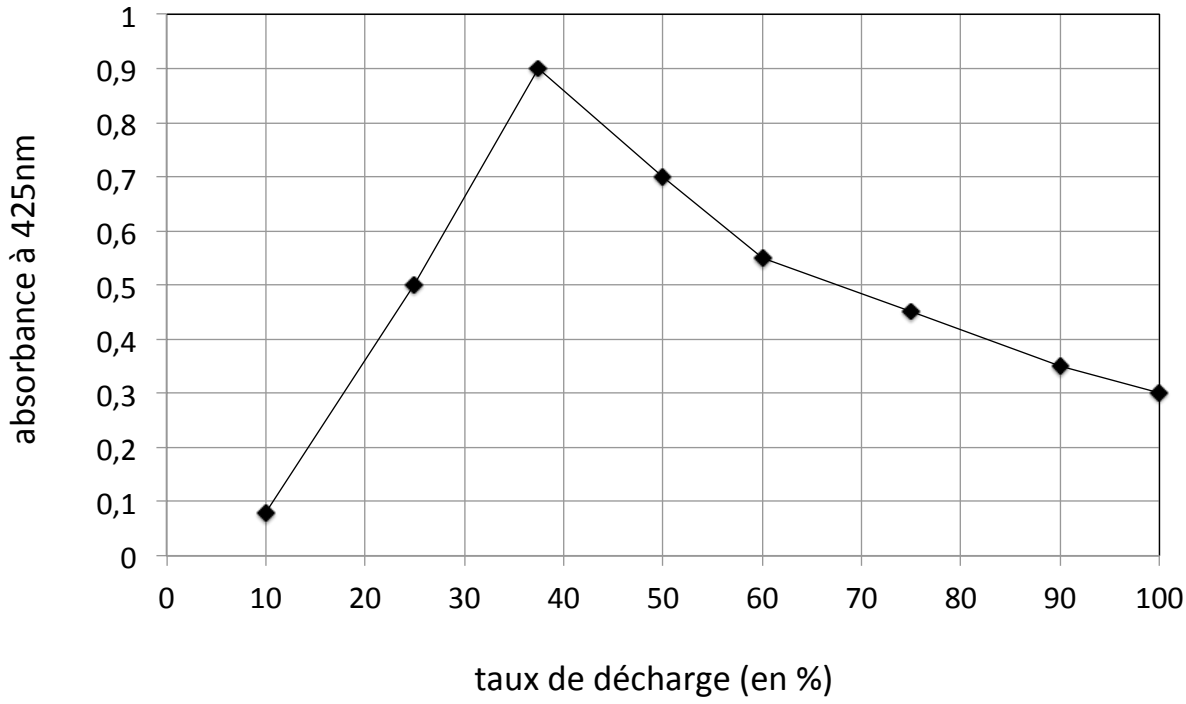
Dans l'électrolyte considéré, les longueurs d'onde λ_{max} du maximum d'absorption de lumière UV-visible des espèces du soufre en solution sont données dans le tableau suivant.

λ_{max} (nm)	255	265	280	332	344	425	435	470	490
espèce	S^{2-}	S_8^0	S_2^{2-}	S_6^{2-}	S_3^{2-}	S_4^{2-}	S_5^{2-}	S_7^{2-}	S_8^{2-}

8- Proposer un protocole pour doser les espèces du soufre en solution tout au long de la décharge. On en précisera les limitations.

9- Proposer une structure de Lewis pour le polysulfure linéaire S_4^{2-}.

La mesure de l'absorbance à 425 nm en fonction du taux de décharge donne le résultat suivant :



10- Discuter la cohérence de ce résultat avec le modèle simplifié utilisé pour expliquer les plateaux de décharge.

On considère à présent la recharge de la batterie. Des réactions sont en fait en compétition avec l'oxydation des sulfures qui a lieu à l'électrode de soufre. En migrant dans l'électrolyte, des polysulfures longs réagissent directement avec l'électrode de lithium. Des polysulfures plus courts sont ainsi produits et migrent en sens inverse vers l'électrode de soufre où des polysulfures plus longs sont régénérés. Ce phénomène de navette des polysulfures est le principal problème de la technologie lithium-soufre.

11- Faire un schéma de la batterie en recharge en faisant figurer les réactions d'oxydo-réduction et les transferts de matière et d'électrons pour illustrer ce phénomène de navette de polysulfures. Pour simplifier le schéma on notera S_L^{2-} l'ensemble des polysulfures longs et S_c^{2-} celui des polysulfures courts. Expliquer en quoi ce phénomène est un problème pour la technologie lithium-soufre.

On note q_1 la capacité spécifique par atome de soufre correspondant au plateau 1 et I le courant de charge supposé constant. La constante cinétique de la réaction hétérogène du premier ordre entre les polysulfures longs et l'électrode de lithium est notée k_s. On considérera que la concentration totale en polysulfures longs S_L^{2-} correspond à celle de l'espèce S_8^0 en solution du modèle simplifié utilisé pour décrire la décharge.

12- Etablir la relation :

$$\frac{d[S_8^0]}{dt} = \frac{aI}{q_1} - k_s[S_8^0]$$

a étant une constante dont on donnera la dimension.

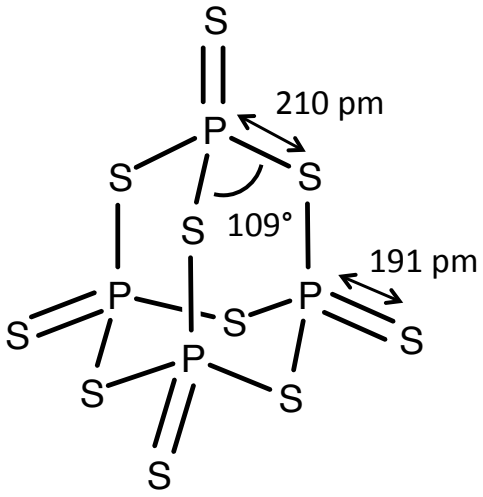
On expliquera notamment pourquoi c'est la capacité spécifique correspondant au plateau 1 qui intervient dans la relation.

On appelle $[S_8^0]_T$ la concentration en S_8^0 qui serait mesurée si tout le soufre du système se trouvait sous cette forme, et on note $f = \frac{k_s q_1 [S_8^0]_T}{aI}$

13- En prenant t= 0 au début du plateau 1 et en considérant que $[S_8^0]_{t=0} = 0$, établir l'expression de $[S_8^0]$ en fonction du temps de charge au plateau 1 dans le cas f<1.

14- Expliquer pourquoi on ne peut pas charger complètement la batterie si f>1.

Différentes stratégies sont envisagées pour résoudre le problème dû à la navette des polysulfures. Les électrolytes solides constituent l'approche la plus radicale. Ils présentent également l'avantage d'éviter les problèmes de sécurité des électrolytes organiques potentiellement inflammables, mais au prix d'une conductivité de Li^+ plus faible. Parmi ces électrolytes solides, les verres de formule générale $(Li_2S)_x(P_2S_5)_{1-x}$ avec $0,6<x<0,8$ suscitent beaucoup d'études. Ces matériaux peuvent être obtenus par simple co-broyage de Li_2S et P_2S_5. Ce dernier solide est constitué de molécules P_4S_{10} dont la structure est donnée ci-après.



structure de P_4S_{10}.

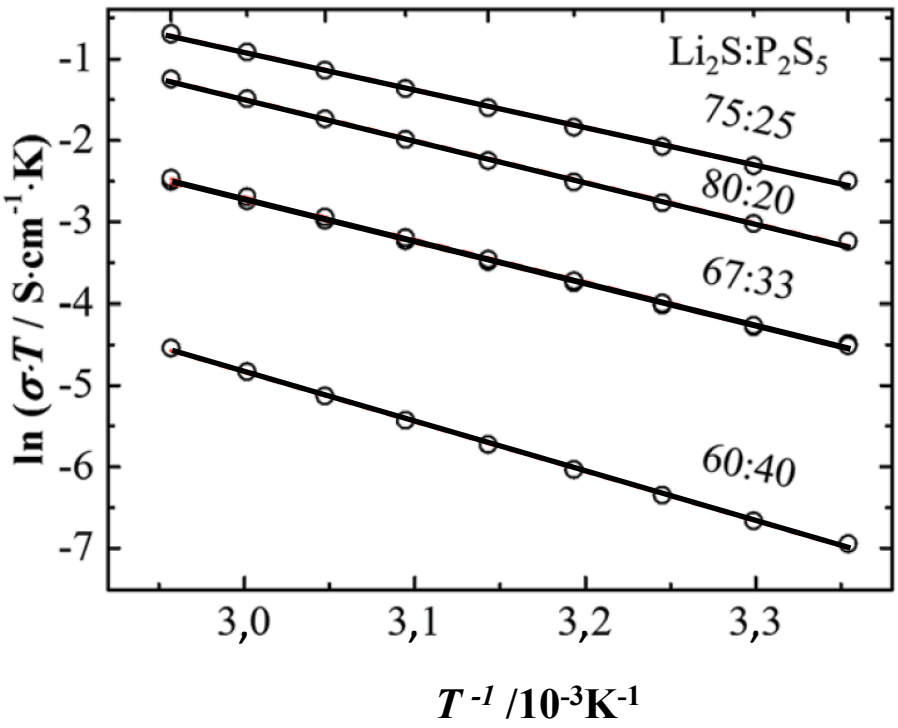
Les matériaux ainsi produits sont amorphes. Des techniques de diffusion de rayons X permettent d'avoir accès à la distribution en fréquence des distances entre atomes proches. Elles montrent deux distances caractéristiques, une à r_1= 0,21 nm et une à r_2= 0,33 nm.

15- Montrer que ces données sont compatibles avec une structure locale décrite par un tétraèdre régulier avec l'atome de phosphore au centre et les atomes de soufre sur les sommets. On rappelle que dans un tétraèdre régulier la relation entre la hauteur h et l'arête c est : $h = \sqrt{\frac{2}{3}}c$

Le co-broyage de P_4S_{10} avec Li_2S peut aller jusqu'à former des tétraèdres PS_4^{3-} isolés. Selon la composition x, les tétraèdres se connectent en partageant un sommet pour former des chaînes linéaires (non ramifiées) plus ou moins longues.

16- Quelles sont les valeurs de x qui correspondent aux 3 cas suivants : unités tétraédriques PS_4^{3-} isolées (pas de connexion), paires de tétraèdres, chaînes infinies ?

La conductivité ionique σ (de Li^+) est mesurée à différentes compositions et températures. On trace la figure suivante :



17- Dans le domaine considéré, en déduire l'expression générale de σ en fonction de T en faisant apparaître deux constantes. Par analogie avec la loi d'Arrhenius, définir l'énergie d'activation de la conductivité en Li^+ à l'aide d'une des deux constantes.

On considère à présent la composition x= 0,75.

18- Déterminer l'énergie d'activation de la conductivité ionique pour cette composition et commenter par rapport aux valeurs typiques de l'ordre de 30 $kJ.mol^{-1}$ mesurées pour des liquides ioniques.

19- Proposer une (ou des) explication(s) au fait que la composition x=0,75 soit optimale pour la conductivité de Li^+. On précise que la phase Li_2S est un mauvais conducteur de Li^+.

20- Evaluer la stabilité de l'interface entre cet électrolyte et l'électrode de lithium vis-à-vis de la formation de sulfure et de phosphure de lithium. Conclure.

Données :

Numéros atomiques : Z(S)= 16, Z(P)= 15
Masses molaires : M(S)= 32 g.mol^{-1}; M(Li)= 7 g.mol^{-1}
Constante d'Avogadro : N_A= 6,0.10^{23} mol^{-1}
Constante des gaz parfaits :R= 8,3 J.K^{-1}.mol^{-1}
Constante de Faraday : F= 96500 C.mol^{-1}
Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$

Masses volumiques des solides en g/cm^3:
S: 2,1; Li: 0,53; Li_2S: 1,7

Enthalpies standard de formation et entropies standard (à 298 K) :

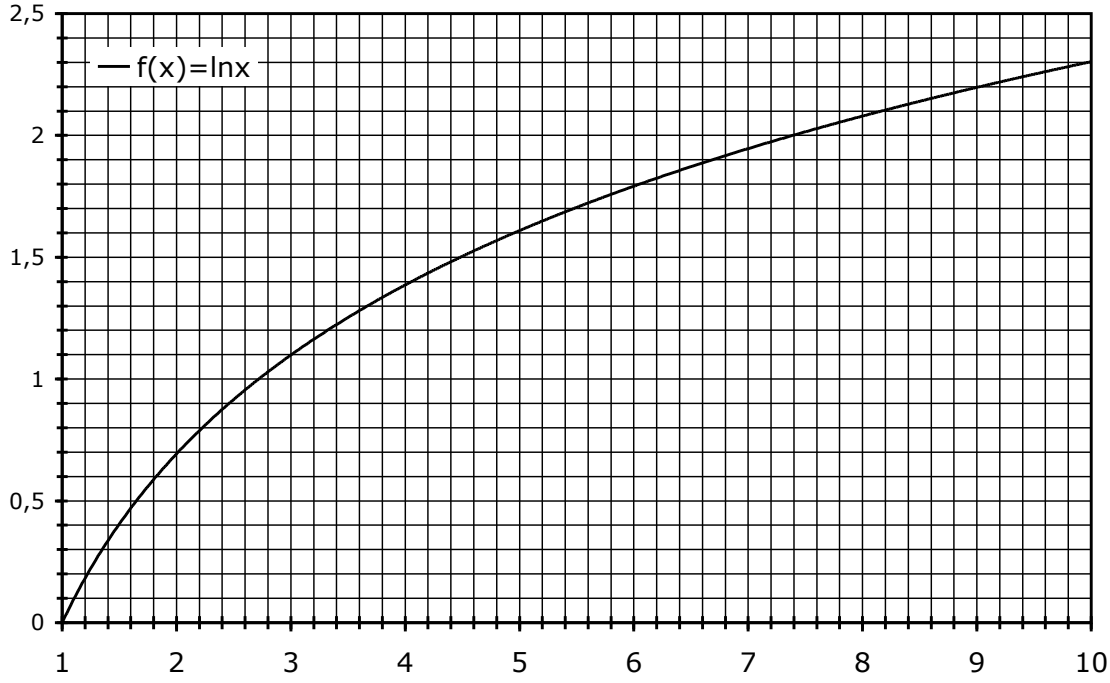
	$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	S_m° (J.K^{-1}.mol^{-1})
S(s)	0	32,1
Li_2S(s)	-441	63
Li(s)	0	29,1
Li_3P(s)	-335	?
Li_3PS_4(s)	-791	?
P_2S_5(s)	-186	?

Constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau à 25 °C : $K_e = 10^{-14}$

Potentiel redox standard à pH = 0 et à 25 °C :

$E°(Li^+/Li) = -3{,}04$ V

Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$



FIN DE L'ENONCE

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile
- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/mines/mp