

Problème n° 1 – Les batteries lithium-soufre

1. La structure électronique du soufre de numéro atomique $Z = 16$ est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Il y a 6 électrons sur la couche externe $n = 3$, pour atteindre la structure stable de l'octet l'atome de soufre doit gagner 2 électrons. Il devient alors l'anion sulfure S^{2-} .

2. Dans la maille décrite, il y a 16 entités S_k de masse molaire kM_S . La masse volumique est donc $\mu = \frac{16kM_S}{N_A abc}$. Cela permet d'exprimer l'atomicité k selon $k = \frac{\mu N_A abc}{16M_S}$. On a $\mu = 2,1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. On en déduit que $k = 7,7$. Comme la masse volumique est donnée comme étant *environ* la valeur fournie et qu'il fallait effectuer l'ensemble des applications numériques sans calculatrice, on peut conclure sur la valeur entière la plus proche : $k = 8$. Toutefois, on pourrait s'arrêter sur la valeur $k = 7,7$ en interprétant ce résultat comme une moyenne statistique entre différentes valeurs de k entières.

3. À l'anode se produit l'oxydation du lithium avec formation de sulfure de lithium selon $2\text{Li}_s + S^{2-} \rightleftharpoons \text{Li}_2S_s + 2e^-$. À la cathode, c'est la réduction du soufre en ions sulfure $S_s + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$. L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile est $2\text{Li}_s + S_s \rightleftharpoons \text{Li}_2S_s$. On peut remarquer qu'il s'agit d'une réaction mettant aux prises uniquement des solides. Le bilan de la réaction repose sur l'échange de 2 électrons entre l'oxydant et le réducteur. La tension à vide de la pile sera donnée par $\Delta_r G^\circ = -2FE^\circ$. Grâce aux valeurs tabulées, on trouve que $\Delta_r H^\circ = -441 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = -27,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cela permet dans l'approximation d'ELLINGHAM de donner l'expression $\Delta_r G^\circ(T) = -441 + 0,0273T$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. À la température $T = 298 \text{ K}$, on trouve $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -432,8 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. On en déduit que $E^\circ = \frac{-\Delta_r G^\circ}{2F} = 2,24 \text{ V}$. Cette valeur est nettement inférieure à celle des batteries lithium-ion, c'est moins intéressant mais l'énoncé nous indique que les batteries lithium-soufre sont nettement moins chères que les lithium-ion.

4. La cathode est constituée de soufre dispersé dans du carbone sauf que l'énoncé ne nous renseigne pas sur le taux de soufre dans le carbone... Pour une masse donnée de cathode, la masse de soufre est forcément inférieure. On raisonnera donc sur 1 g de soufre et non pas 1 g de cathode. Dans une masse $m = 1 \text{ g}$ de soufre, il y a $N = \frac{m}{M_S} N_A$ atomes de soufre qui libèrent chacun 2 électrons. La valeur absolue de la charge libérable totale est donc $Q = 2Ne = \frac{2m}{M_S} N_A e = \frac{2m}{M_S} \mathcal{F} = 6031 \text{ C}$. Or, 1 mAh correspond à un milliampère circulant pendant une heure, cela correspond à une charge électrique $q = 10^{-3} \times 3600 = 3,6 \text{ C}$. La charge est donc $Q = \frac{6031}{3,6} = 1675 \text{ mAh}$. Cette valeur qui surestime peut-être largement la capacité spécifique par gramme de cathode, est environ 5 fois plus grande que celle des batteries lithium-ion.

5. 1 mole de soufre représente une masse de 32 g et donc un volume de $\frac{32}{2,1} = 15,2 \text{ cm}^3$. Pour 2 moles de lithium, on a une masse de 14 g et donc un volume de $\frac{14}{0,53} = 26,4 \text{ cm}^3$. Le volume initial des réactifs est donc $V_i = 41,6 \text{ cm}^3$. À la fin de la décharge de la batterie, on a 46 g de Li_2S ce qui correspond à un volume $V_f = \frac{46}{1,7} = 27,1 \text{ cm}^3$. On peut remarquer que le volume de la batterie diminue assez fortement ce qui va entraîner des efforts mécaniques de pression importants. Une telle situation peut être caractérisée par le taux de compression $\tau = \frac{V_i}{V_f} = 1,5$.

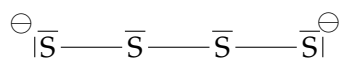
6. Le graphique n'est pas évident à interpréter à première vue car, on a un échange théorique de 2 électrons par atome de soufre qui ne figure pas sur le graphique... On peut donc imaginer au vu de la courbe qui

présente une asymptote verticale que la tension à vide de la pile s'effondre complètement à partir de 1,5 électrons échangés par atome de soufre. On peut sans doute conclure que la pile fonctionne jusqu'à 1,5 électrons échangés pour une valeur théorique de 2 électrons. On ne peut donc compter que sur les $\boxed{3/4}$ de la capacité spécifique théorique.

7. L'équation de transfert électronique est du type $S_8 + n e^- \rightleftharpoons \frac{n}{2} S_4^{2-}$. Il y a 8 atomes de soufre et au maximum, d'après le graphique, $\frac{1}{2}$ électron échangé par atome de soufre. Cela fait donc 4 électrons échangés en tout. On en déduit que $n = 4$. Il vient alors immédiatement le fait que $\boxed{p = 4}$. On a donc l'équation de transfert électronique suivante : $S_8 + 4 e^- \rightleftharpoons 4 S_4^{2-}$.

8. Sur le deuxième plateau, on assiste, toujours d'après l'énoncé, à $S_4^{2-} + 4 e^- \rightleftharpoons 2 S^{2-} + S_2^{2-}$. Pour doser les différentes espèces du soufre, il faut se placer tout d'abord à $\boxed{\lambda = 425 \text{ nm}}$ qui représente le maximum d'absorption de S_4^{2-} . On suit l'évolution de sa concentration à l'aide d'un spectrophotomètre en se basant sur la loi de BEER-LAMBERT. Pour les deux autres espèces, il faut se placer dans le proche UV comme pour les ions sulfures S^{2-} à $\lambda = 255 \text{ nm}$. Comme pour S_2^{2-} on a un maximum d'absorption à 280 nm, l'écart en longueur d'onde est relativement faible avec les ions sulfures. Il peut y avoir contribution commune à la mesure d'absorbance. Pour limiter cet effet, on peut sans doute se placer un peu en dessous de 255 nm pour suivre l'évolution des ions sulfures sans être perturbé par S_2^{2-} .

9. L'atome de soufre est divalent et possède deux doublets non liants. Il peut être comparé à l'oxygène. La structure de LEWIS de S_4^{2-} est donc la suivante :



10. D'après le graphique de l'absorbance à $\lambda = 425 \text{ nm}$, on voit clairement que l'absorbance augmente au départ traduisant l'apparition de S_4^{2-} au cours du début de la décharge de la batterie. Ensuite, on voit bien qu'il disparaît, cela correspond au second plateau dans le graphique donnant la tension de la batterie en fonction du nombre d'électrons échangés.

11. Le schéma de la batterie est proposée à la figure 1. La navette des polysulfures consomme des charges à chaque électrode demandant donc une intensité plus grande pour obtenir l'oxydation des sulfures pour reformer du soufre. D'autre part, la circulation de particules chargées participe donc à renforcer l'échauffement de la batterie par $\boxed{\text{effet JOULE}}$.

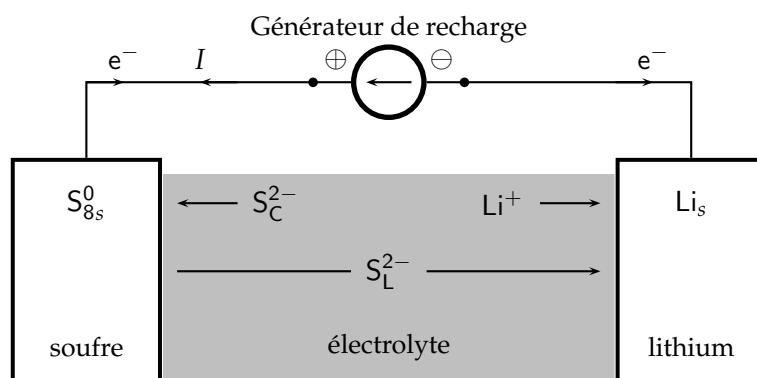


FIGURE 1 – Batterie lithium-soufre pendant la recharge

12. On raisonne par unité de temps. L'évolution de la concentration de S_8^0 en fonction du temps est donnée par $\frac{d[S_8^0]}{dt}$. Elle est la conséquence de deux phénomènes, un phénomène de disparition concrétisé par la cinétique d'ordre 1 proposée à savoir $-k_s [S_8^0]$. Il y a aussi un terme de création. Celui-ci est lié au fonctionnement de la batterie lors de la recharge. Comme l'intensité I est constante et q_1 la charge totale utilisable, on peut écrire que la durée de la recharge est Δt telle que $I = \frac{q_1}{\Delta t}$. Il y a production de S_8^0 et par unité de temps, on aura un taux de production proportionnel à $\frac{1}{\Delta t}$ donc proportionnel à $\frac{I}{q_1}$. Dans la constante de proportionnalité a proposé par l'énoncé, il y a nécessairement intervention du volume de l'électrolyte,

notera que a doit posséder la dimension d'une concentration. On peut dire qu'il y a un terme de production de $[S_8^0]$ par unité de temps de forme $+\frac{aI}{q_1}$. L'équation différentielle est donc : $\boxed{\frac{d[S_8^0]}{dt} = \frac{aI}{q_1} - k_s [S_8^0]}$.

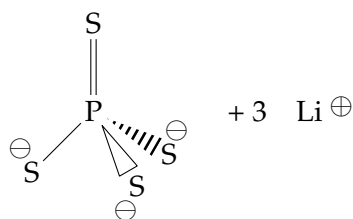
13. L'équation différentielle est $\frac{d[S_8^0]}{dt} + k_s [S_8^0] = \frac{aI}{q_1}$. La solution est de la forme $[S_8^0] = A \exp -k_s t + \frac{aI}{k_s q_1}$. À la date $t = 0$, on a $[S_8^0] = 0$ d'où la forme de solution $[S_8^0] = \frac{aI}{k_s q_1} (1 - \exp -k_s t)$. On pose $[S_8^0]_\infty = \frac{[S_8^0]_T}{f}$. On peut donc écrire l'évolution de la concentration en S_8^0 de la façon suivante : $\boxed{[S_8^0] = \frac{[S_8^0]_T}{f} (1 - \exp -k_s t)}$. Si $f < 1$, on arrive alors à un moment où la loi n'est plus valide puisque $[S_8^0]$ deviendrait supérieure à $[S_8^0]_T$.

14. Par contre, dans le cas où $f > 1$, même en attendant un temps infini, on n'atteindrait jamais la concentration maximale puisque $[S_8^0]_\infty < [S_8^0]_T$. On peut aussi dire que cela signifie que k_s est trop élevé et que S_8^0 est consommé trop vite.

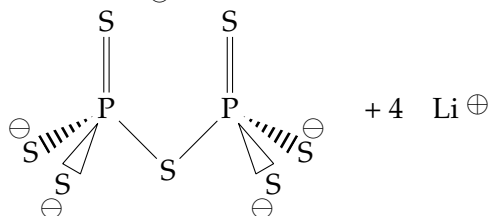
15. Comme on nous indique que le tétraèdre doit être considéré comme régulier, son centre se situera à $1/4$ de la hauteur totale par rapport à la base. On a donc $\frac{3}{4}h = 210$ nm, en prenant 210 nm comme distance constante entre un atome S et P. On trouve $h = 280$ nm. Cela nous permet de calculer la distance c qui correspond à l'arête du tétraèdre. On a $c = \sqrt{\frac{3}{2}}h$. On trouve $\boxed{c = 343$ nm}. L'énoncé nous propose $r_2 = 330$ nm. La valeur que l'on trouve est un peu plus grande que celle proposée mais l'accord est satisfaisant.

16. On cherche la fraction x dans le composé $(Li_2S)_x(P_2S_5)_{1-x}$. S'il n'y a pas de connexion entre les tétraèdres, cela signifie que l'on travaille avec $PS_4^{3-} + 3Li^+$. Il faut donc 1 mole de phosphore, 3 moles de lithium et 4 moles de soufre. On prend donc $3/2$ mole de Li_2S et $1/2$ mole de P_2S_5 . Cela représente une proportion $\boxed{x = \frac{3}{4}}$. Pour connecter deux tétraèdres, il y a plusieurs solutions, on pourrait envisager d'ouvrir la double liaison phosphore-soufre mais cela pose un problème au niveau de l'atome de phosphore qui ne serait plus pentavalent. Si l'on envisage un pontage entre deux atomes de phosphore par le biais de deux atomes de soufre, on aura un problème de stœchiométrie au niveau du soufre. Il reste à essayer un pontage entre deux atomes de phosphore avec un seul atome de soufre entre les deux. On a donc une structure qui compte deux atomes de phosphore, 7 atomes de soufre et 2 atomes de lithium. Pour obtenir 2 moles de phosphore, il faut 1 mole de P_2O_5 et pour obtenir 4 moles de lithium, il faut 2 moles de Li_2S . On a donc une proportion $\boxed{x = 2/3}$. Si sur le modèle précédent, on tend vers une chaîne infinie, on va avoir la répétition d'un motif constitué d'un atome de phosphore lié doublement à un atome de soufre, lié simplement à un autre atome de soufre et à un ion soufre et un ion lithium. 1 mole de phosphore est apportée par $1/2$ mole de P_2O_5 alors qu'une mole de lithium est apportée par $1/2$ mole de Li_2S . La fraction est cette fois $\boxed{x = 1/2}$.

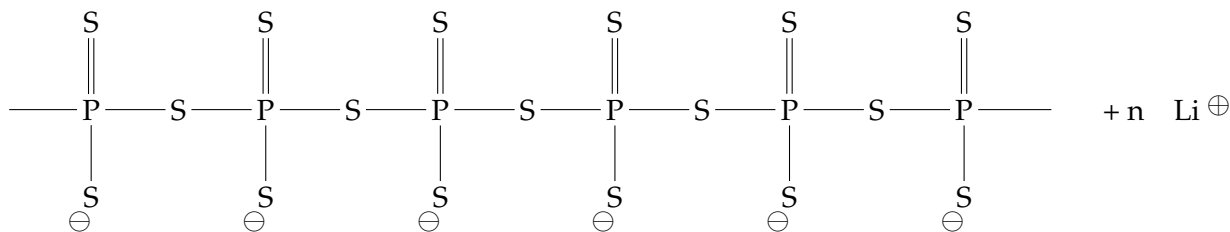
Tétraèdres non connectés



Connexion de deux tétraèdres



Connexion d'une infinité de tétraèdres



17. Soit C_0 une constante de dimensionnement pour le contenu du logarithme étudié dans le graphique. L'ordonnée est fonction affine de $\frac{1}{T}$. On peut donc écrire que l'on a $\ln \frac{\sigma T}{C_0} = \frac{a}{T} + b$. On en déduit que $\sigma T = C_0 \exp(\frac{a}{T} + b) = \sigma_0 T_0 \exp b \exp \frac{a}{T}$. En donnant une apparence plus physique à la constante de dimensionnement, on pourra conclure que la conductivité obéit à l'équation : $\sigma = \sigma_0 \frac{T_0}{T} \exp \frac{a}{T}$. La loi d'ARRHENIUS exprime l'évolution de la constante de vitesse d'un processus chimique selon $k = A \exp -\frac{E_a}{RT}$ où E_a est l'énergie d'activation du processus. On peut faire l'analogie entre $\frac{a}{T}$ et $-\frac{E_a}{RT}$. Cela signifie que l'on peut définir une énergie d'activation selon $E_a = -aR$.

18. Pour déterminer l'énergie d'activation, il faut calculer la pente a de la droite 75 – 25 sur le graphique. On trouve que $a \simeq -\frac{2}{4 \times 10^{-3}} = -500$ K. Pour obtenir l'énergie d'activation, il faut multiplier par $-R$. On obtient $E_a \simeq 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette valeur est faible devant celle des liquides. On peut sans doute l'interpréter ainsi : lorsque la température augmente dans un solide, on augmente surtout l'agitation des particules autour de leur position d'équilibre. Cela ne favorise pas beaucoup le déplacement des particules et donc la conduction. La température agit moins sur la conductivité qu'à l'état liquide où les possibilités de déplacement sont nettement plus importantes que dans un solide. Lorsque la température augmente, la conductivité augmente nettement plus que pour un solide. Il est donc logique d'avoir une énergie d'activation plus forte pour les liquides.

19. Dans la phase $x = 0,75$, on se retrouve avec 3 ions lithium Li^+ pour quatre atomes de soufre S avec délocalisation de trois $-$. En moyenne, on a un ion Li^+ pour un ion soufre de charge effective $3/4 -$. Comme Li^+ possède une mobilité faible dans le cas de Li_2S , on peut relier cela à une interaction entre un ion Li^+ pour $1/2$ ion S^{2-} . L'interaction attractive est sans doute moins forte pour le composé $\text{PS}_4^{3-} + 3\text{Li}^+$ ce qui explique la conductivité meilleure. Ensuite, lorsque la composition évolue par rapport à $x = 0,75$, on forme des structures de taille de plus en plus élevée, ce qui peut nuire au déplacement du cation Li^+ .

20. Le sulfure de lithium est Li_2S_s , le phosphore de lithium Li_3P_s . L'interface entre le lithium et l'électrolyte est constituée de Li_s et pour l'électrolyte de $\text{Li}_3\text{PS}_{4s}$. La stabilité de cette interface est reliée à la réaction $8\text{Li}_s + \text{Li}_3\text{PS}_{4s} \rightleftharpoons \text{Li}_3\text{P}_s + 4\text{Li}_2\text{S}_s$. Pour qu'il y ait stabilité, il faut que ce processus ne s'effectue pas. Il peut y avoir deux raisons : soit la thermodynamique l'empêche de se dérouler, soit il y a un blocage cinétique. Sur le plan de la thermodynamique, le processus ne se déroule pas spontanément si $\Delta_r G > 0$ pour la réaction écrite dans le sens donné ci-dessus. Or, on sait que $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$. Nous avons affaire à une réaction ne comportant que des solides, lorsqu'ils sont tous présents le quotient réactionnel est donc $Q = 1$. On a donc $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$. On calcule l'enthalpie standard de réaction et on trouve $\Delta_r H^\circ = -1308 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Le processus est très exothermique. Le tableau des valeurs ne fournit pas les entropies molaires standard. Toutefois, on a affaire à des solides. Les entropies des solides sont plus faibles que celle des gaz. $\Delta_r S^\circ$ ne doit pas être une valeur très élevée et compte tenu de la gamme de température réduite d'utilisation de la batterie, on peut s'attendre à ce que $|T\Delta_r S^\circ| \ll |\Delta_r H^\circ|$. Cela nous amène à conclure que $\Delta_r G^\circ \simeq \Delta_r H^\circ < 0$. La réaction est donc favorisée sur le plan thermodynamique. Pour qu'il y ait stabilité, il faut un blocage cinétique, ce qui envisageable pour une réaction entre des solides.