

Utilisation des batteries Li-ion

Centrale PSI 2023

Ce sujet aborde quelques éléments liés à l'utilisation des batteries lithium-ion. À partir d'une première étude chimique et thermodynamique sur un accumulateur en fonctionnement, on s'intéresse à la diffusion thermique dans une batterie composée d'un ensemble d'accumulateurs. Enfin, une dernière partie aborde l'utilisation de panneaux solaires comme source d'énergie. Les trois parties sont largement indépendantes.

Certaines questions, peu ou pas guidées, demandent de l'initiative de la part du candidat. Leur énoncé est repéré par une barre en marge. Il est alors demandé d'explicitier clairement la démarche, les choix et de les illustrer, le cas échéant, par un schéma. Le barème valorise la prise d'initiative et tient compte du temps nécessaire à la résolution de ces questions.

Un formulaire et certaines valeurs numériques sont regroupés en fin d'énoncé.

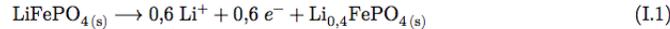
I Étude d'un accumulateur Li-ion



Figure 1 Accumulateur Li-ion de type 18650

I.A – Accumulateur lithium fer phosphate

Les batteries Li-ion LiFePO_4/C ont une densité d'énergie quatre fois supérieure à celle des batteries au plomb. Elles sont actuellement utilisées dans les voitures électriques et les smartphones. Un accumulateur est constitué d'une électrode en lithium fer phosphate (LiFePO_4) et d'une électrode de graphite (C). En fonctionnement, l'électrode LiFePO_4 ne peut pas être complètement dé-lithiée et la quantité de matière en ions Li^+ effectivement extraite est de seulement 0,6 mol. On considère que les deux demi-équations suivantes modélisent les réactions qui se déroulent aux électrodes :



- Q 1. Identifier, en justifiant, la réaction se déroulant à l'anode et celle à la cathode.
- Q 2. Écrire l'équation bilan de la pile en fonctionnement.
- Q 3. En utilisant une approche électrochimique, proposer une estimation de la masse d'un accumulateur 18650 de capacité spécifique 2600 mA·h.
- Q 4. La masse d'un tel accumulateur est mesurée à $m = 45,5$ g. Proposer une explication de la différence avec la masse obtenue à la question précédente.

I.B – Courbe galvanostatique

Des courbes densité de courant-potential, comme celle simplifiée proposée en figure 2, permettent de mieux connaître les limites de l'électrode employée. Le solvant utilisé est l'éthyl-propyl-carbonate (EPC) dont le domaine d'inertie électrochimique est compris entre les potentiels $E_{\text{EPC},1} = -3,0$ V et $E_{\text{EPC},2} = 2,1$ V. Par convention, l'abscisse des courbes densité de courant-potential utilisant le lithium est le potentiel évalué par rapport au potentiel standard du couple $\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}$.

- Q 5. Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer une courbe courant-potential.
- Q 6. Attribuer à la portion (a) de la courbe la demi-équation d'oxydoréduction susceptible de se produire en s'appuyant notamment sur les données numériques.

La diminution de courant sur la portion (b) est attribuée à un phénomène de passivation à la surface de l'électrode accompagné d'une transition de phase.

- Q 7. Proposer une explication de l'augmentation brutale de la densité de courant sur la portion (c) de la courbe.

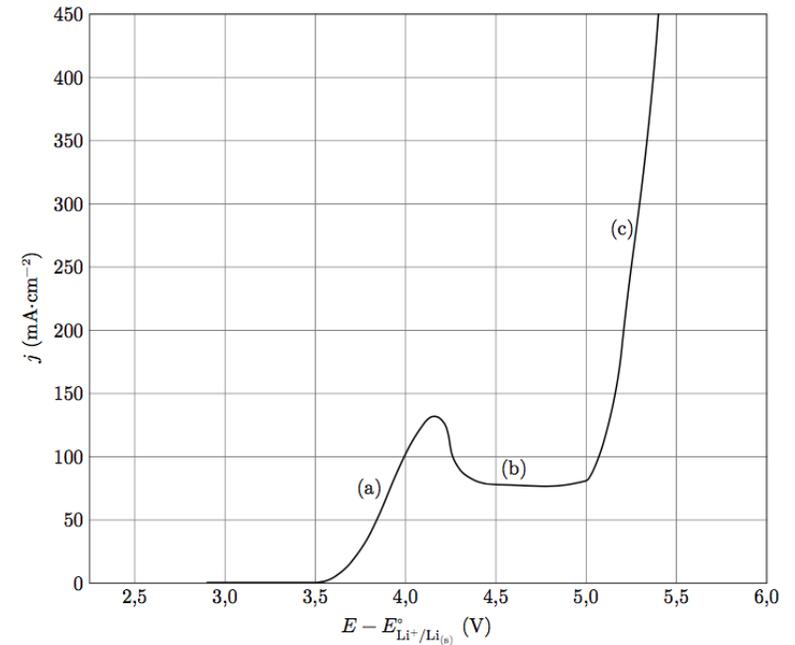


Figure 2 Courbe densité de courant-potential simplifiée d'une électrode de $\text{LiFePO}_{4(s)}$, le solvant utilisé est l'éthyl-propyl-carbonate (EPC) contenant des ions Li^+ à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- Q 8. Tracer l'allure de la branche de réduction du couple $\text{Li}^+/\text{LiC}_{6(s)}$ pour une électrode en graphite plongeant dans de l'EPC avec une concentration en ions Li^+ de $C_0 = 4,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On supposera que le couple considéré correspond à un système rapide. Justifier l'intérêt d'utiliser des concentrations élevées.

I.C – Échauffement d'un accumulateur

I.C.1) Thermodynamique physique

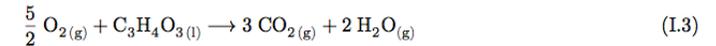
Depuis l'utilisation de ces batteries Li-ion, plusieurs cas d'explosion ont été recensés que ce soit pour les téléphones portables, les ordinateurs ou encore les véhicules. Des courts-circuits au sein de l'accumulateur ont souvent été incriminés. En 2011, des chercheurs Taïwanais ont montré que lorsque la température dépasse 100°C , les accumulateurs Li-ion peuvent exploser et induire localement une élévation de température de 900°C .

- Q 9. Estimer le temps de décharge d'une batterie Li-ion mise en court-circuit dont la résistance interne est $r = 7,7 \text{ m}\Omega$, la tension à vide $U = 3,7$ V et la capacité spécifique 2600 mA·h.

- Q 10. Déterminer s'il est possible qu'un court-circuit puisse être responsable d'une telle élévation de température.

I.C.2) Influence de l'électrolyte

Ces chercheurs ont constaté que l'explosion d'une batterie Li-ion peut survenir même pour un accumulateur déchargé. Parmi les réactions intervenant dans les explosions de batteries Li-ion, la combustion de l'acide pyruvique ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3(l)$), utilisé comme électrolyte, joue un rôle important dans l'élévation de température. Sa réaction de combustion est modélisée par l'équation



- Q 11. Justifier que l'enthalpie standard de formation de $\text{O}_{2(g)}$ est nulle.

- Q 12. Déterminer l'enthalpie standard de réaction à 298 K. Commenter son signe.

Afin d'évaluer les risques lors d'une surchauffe d'une batterie Li-ion, un accumulateur de type 18650 initialement à la température $T_i = 298$ K sous une pression $P_i = 1,0$ bar est placé dans un calorimètre en acier fermé hermétiquement de volume $V_0 = 150$ mL (figure 3). Le système est équipé d'une mesure en temps réel de la température et de la pression malgré l'explosion. Cette batterie est chauffée progressivement jusqu'à $\theta_0 = 129^\circ\text{C}$, température à partir de laquelle l'explosion de la batterie commence. Dans toute l'étude, on suppose que la capacité thermique du calorimètre est négligeable et que le volume occupé par la batterie est négligeable devant l'espace libre disponible. En outre, on considère les gaz comme parfaits.

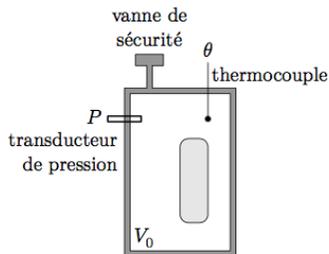


Figure 3 Vent Sizing Package 2 (VSP2™), calorimètre adiabatique à faible inertie thermique, d'après <https://www.fauske.com>

- Q 13.** Déterminer, compte tenu de l'évolution de la température observée (figure 4), si le calorimètre est parfaitement calorifugé.
- Q 14.** En estimant le temps caractéristique de retour à la température ambiante, justifier que la transformation du contenu du calorimètre liée à l'explosion peut être assimilée à une transformation adiabatique.

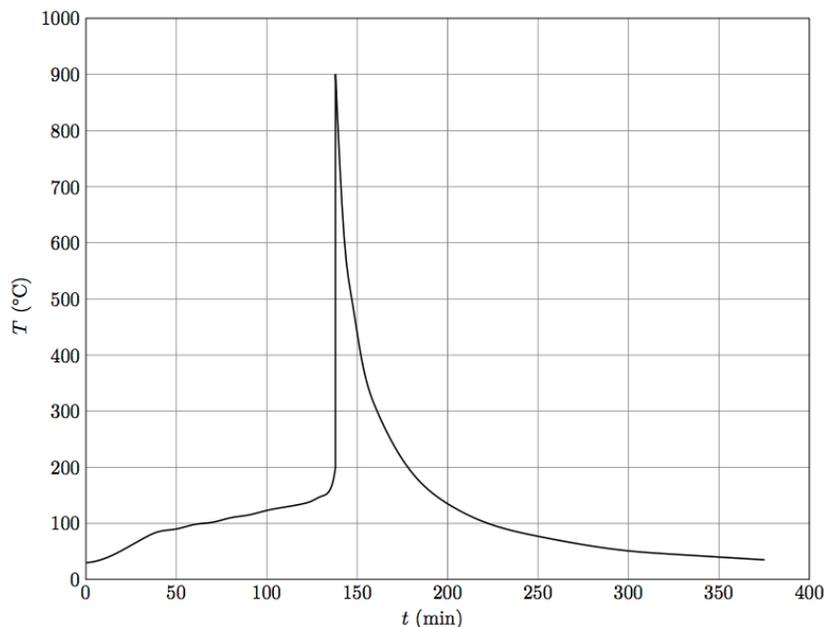


Figure 4 Profil de température d'une batterie chauffée dans un calorimètre, d'après Can-Yong Jhu *et al*, Journal of Hazardous Materials, 2011

On suppose notamment que

- la contribution des gaz enfermés dans l'enceinte est négligeable en termes de bilan thermique ;
- l'énergie libérée lors de l'explosion correspond en bonne approximation à l'échange thermique isotherme à pression constante associé à la réaction (I.3) ;
- le dioxygène nécessaire à la réaction (I.3) est fourni en quantité juste suffisante par une décomposition interne de l'accumulateur.

- Q 15.** En utilisant la figure 4, estimer la quantité de matière d'acide pyruvique mise en jeu lors de l'explosion.
- Q 16.** Déterminer la quantité de matière d'acide pyruvique $n_{C_3H_4O_3,lim}$ conduisant à la pression $p_{lim} = 75$ bar dans le calorimètre.
- Q 17.** Sachant que le calorimètre utilisé peut résister à une pression de 75 bar, conclure quant à l'intérêt d'un des éléments constitutifs du calorimètre schématisé sur la figure 3.

I.D – Emballage thermique

On suppose que la réaction de combustion de l'électrolyte (I.3) suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à l'acide pyruvique $C_3H_4O_3$. On considère que les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques dans un volume V constant. On note $\alpha_{diss}(t)$ le taux d'avancement de la réaction comme rapport de la quantité de matière en acide pyruvique consommé par la quantité de matière initiale, notée n_0 .

- Q 18.** Exprimer la loi de vitesse donnant la vitesse de disparition de l'acide pyruvique en fonction de $\alpha_{diss}(t)$, n_0 , V et la constante de vitesse k .
- Q 19.** Rappeler la loi d'Arrhénius. Préciser l'influence de la température sur la vitesse de réaction.
- Q 20.** On considère une batterie de capacité thermique C , siège de la réaction (I.3) de combustion de l'électrolyte. On décompose la transformation adiabatique entre t et $t+dt$ en une transformation chimique à température et pression constantes puis un échauffement isobare de la batterie. Exprimer la variation d'enthalpie lors de ces deux transformations infinitésimales. Montrer que l'évolution de température vérifie :

$$\frac{dT}{dt} = \beta(1 - \alpha_{diss}) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où β est une constante positive à exprimer en fonction des constantes et données du problème.

- Q 21.** Au regard de l'équation différentielle ci-dessus, justifier le terme d'*emballement thermique* lorsque l'avancement de la réaction est faible ($\alpha_{diss} \ll 1$).

Le dispositif expérimental décrit figure 3 permet de relever la température en fonction du temps notamment pour $\alpha_{diss}(t) \ll 1$. La figure 5 donne une représentation de $\ln \frac{dT}{dt}$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

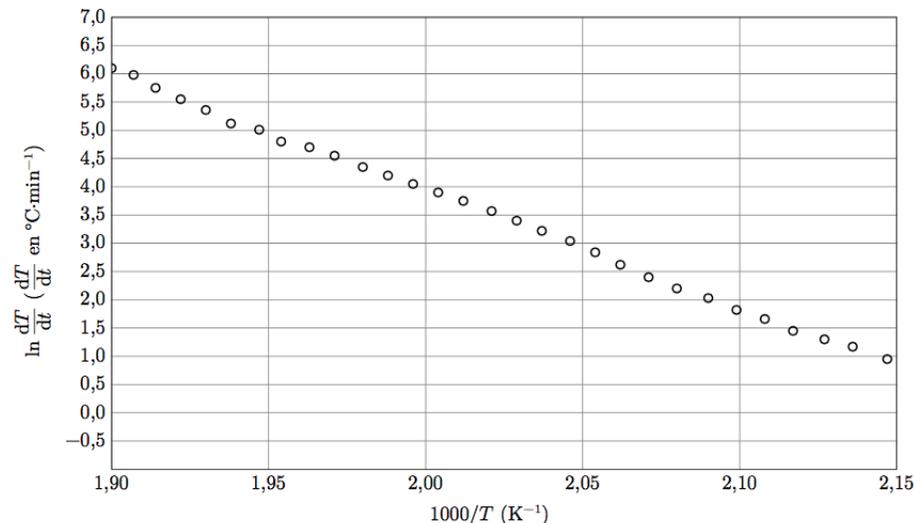


Figure 5 Tracé de $\ln(dT/dt)$ en fonction de $1000/T$ pour une batterie Li-ion déchargée pendant son explosion, d'après Can-Yong Jhu *et al*, Journal of Hazardous Materials, 2011

- Q 22.** En supposant que le modèle isobare reste valide, calculer l'énergie d'activation à l'aide de la courbe de la figure 5.

Données

Valeurs relatives à l'accumulateur 18650

- Capacité spécifique $Q = 2600 \text{ mA}\cdot\text{h}$
- Tension $U = 3,7 \text{ V}$
- Masse $m = 45,5 \text{ g}$
- Diamètre $d = 18 \text{ mm}$
- Hauteur $h = 65 \text{ mm}$
- Résistance interne $r = 7,7 \text{ m}\Omega$
- Capacité thermique massique $c_p = 0,73 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Conductivité thermique $\lambda = 0,40 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Grandeurs générales

- Masses molaires

	Li	Fe	P	C	O	H
$M \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1})$	6,9	55,8	31,0	12,0	16,0	1,0

- Potentiels standards

	$\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}$	$\text{Li}^+/\text{LiFePO}_{4(s)}$	$\text{Li}^+/\text{LiC}_6(s)$
$E^\circ \text{ (V)}$	-3,0	0,6	-2,9

- Enthalpies standard de formation à 298 K

	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_{3(l)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-1165,30	-393,5	-241,8

- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Constante universelle des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Dans les conditions usuelles de température et de pression, $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$
- Viscosité cinématique de l'air : $\nu = 1,6 \times 10^{-5} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
- Masse volumique de l'air dans les conditions usuelles de température et de pression : $\rho_{\text{air}} = 1,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
- Capacité thermique massique à pression constante de l'air : $c_p(\text{air}) = 1,0 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$
- Coefficient conducto-convectif de l'air dans les conditions opératoires décrites en II.A : $h_{cc} = 5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$

Centrale PSI 2021

IV Aimants des rotors

Les aimants des rotors des éoliennes sont majoritairement des aimants au néodyme, c'est-à-dire des aimants permanents composés d'un alliage de néodyme, de fer et de bore ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$).

IV.A – Extraction du néodyme

Les terres rares, notamment le néodyme, ont des propriétés magnétiques exceptionnelles leur permettant, en alliage avec d'autres métaux, la miniaturisation d'aimants très performants, utilisés notamment dans les éoliennes, la téléphonie ou encore l'électroménager.

À l'état naturel, les terres rares ne sont jamais présentes sous forme métallique mais sous forme d'oxyde dans des composés minéraux.

Le néodyme est extrait d'un minerai appelé la monazite. Ce minerai contient des terres rares comme le lanthane (La), le cérium (Ce), le néodyme (Nd) ou le praséodyme (Pr) sous forme d'oxyde. La monazite extraite de la mine de Mount Weld en Australie contient entre 60 et 70 % (en masse) d'oxydes de terre rare. Le tableau 2 fournit la proportion de chaque oxyde parmi l'ensemble des oxydes de terre rare contenus dans ce minerai.

La_2O_3	CeO_3	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_4O_7
26 %	51 %	4 %	15 %	1,8 %	0,4 %	1,0 %	0,1 %
Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	Y_2O_3	Total
0,2 %	0,1 %	0,2 %	< 0,1 %	0,1 %	< 0,1 %	< 0,1 %	60 – 70 %

Tableau 2 Composition massique des oxydes de terre rare contenus dans la monazite en provenance de la mine de Mount Weld (d'après *Techniques de l'ingénieur* J6630v2)

Q 30. Quelle masse de néodyme est contenue dans une tonne de monazite provenant de la mine australienne de Mount Weld ?

IV.B – Corrosion des aimants

La présence du fer dans les aimants au néodyme les rend sujet à la corrosion. La corrosion atmosphérique des métaux est similaire à la corrosion humide. Elle résulte de l'action du dioxygène de l'air, et éventuellement de l'eau (condensation de l'humidité, pluie, projections) sur les métaux. Dans le cas du fer, il peut y avoir formation d'oxydes de fer (rouille) ou encore de cations fer (II) ou fer (III).

Le diagramme potentiel-pH de la figure B du document réponse représente le diagramme du fer superposé à celui de l'eau.

L'étude suivante se place systématiquement en milieu aqueux acidifié, pour une concentration des espèces solubles $C = 1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; les pressions partielles des espèces gazeuses sont prises égales à $P^\circ = 1 \text{ bar}$. L'aimant est assimilé en première approximation à du fer solide.

Q 31. Donner le nombre d'oxydation du fer et de ses dérivées. Préciser sur la figure B du document réponse, les domaines de corrosion, de passivation et d'immunité à la corrosion du fer.

Q 32. Le fer solide est susceptible de réagir avec l'eau ou le dioxygène dissous dans l'eau. Écrire les équations bilan de ces deux réactions en milieu acide, en choisissant un coefficient stoechiométrique égal à 1 pour Fe (s). Calculer les constantes d'équilibre K° correspondantes et commenter.

La corrosion est particulièrement active dans les zones qui présentent une hétérogénéité de surface (rayure, contrainte, défaut), une hétérogénéité de composition (alliages, impuretés, soudures), ou encore une hétérogénéité de la concentration du milieu. Une quelconque de ces hétérogénéités provoque ce qu'on appelle une corrosion différentielle : l'oxydation et la réduction se produisent en deux zones différentes, le métal assurant la circulation des électrons.

La corrosion est étudiée au niveau d'une goutte d'eau oxygénée sur le métal (figure C du document réponse). Les couples mis en jeu dans la corrosion du fer sont : Fe^{2+}/Fe et O_2/OH^- (correspondant au couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ en milieu basique).

Q 33. Écrire les demi-équations électroniques correspondant à ces deux couples en considérant le dioxygène dissous en milieu aqueux. En déduire l'équation bilan liée au phénomène de corrosion du fer. Sur le schéma de la figure C, repérer la zone correspondant à la réduction et celle correspondant à l'oxydation. Identifier alors l'anode et la cathode et indiquer sur le schéma le déplacement des électrons dans le métal et le déplacement des ions dans l'eau.

L'association de l'anode et de la cathode constitue une micropile en court-circuit. Le déplacement des ions dans l'eau vient fermer le circuit électrique.

Données: pH de l'eau atmosphérique : 7,0. Surtension cathodique du dioxygène sur une électrode de fer : $\eta_C(\text{O}_2) = -0,5 \text{ V}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il n'y a pas de surtension pour le couple Fe^{2+}/Fe sur une électrode de fer.

Q 34. En supposant que l'allure des courbes est symétrique, proposer des courbes intensité-potentiel $i = f(E)$ permettant d'interpréter ce phénomène de corrosion. Estimer le potentiel mixte E_c , appelé potentiel de corrosion, de cette micro-pile.

Q 35. Sachant que plus la résistance interne du système électrochimique est grande et plus les pentes des courbes $i = f(E)$ sont faibles, comparer la cinétique de la corrosion des aimants d'une éolienne marine et d'une éolienne terrestre.

IV.C – Protection des aimants

Le dépôt industriel de nickel métallique sur les aimants par électrolyse est très utilisé industriellement. Ce procédé consiste à immerger l'aimant, constitué principalement de fer, dans une solution de sulfate de nickel, la pièce en fer étant placée à la cathode. Pour éviter le dépôt d'hydroxyde de nickel, la solution est acidifiée. L'anode est constituée d'un métal inerte.

On réalise le nickelage d'un aimant de rotor de surface totale S_r sous un courant I pour un potentiel de cathode E_C . L'opération a lieu pendant une durée Δt de façon à ce que le nickel recouvre uniformément l'aimant sur une épaisseur h . Le bain permet de maintenir une concentration en nickel à C_0 , à pH fixé.

Données: $E_C = -0,50 \text{ V}$, $S_r = 6,3 \text{ dm}^2$, $I = 4,0 \text{ A}$, $h = 50 \text{ }\mu\text{m}$, $C_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 4,5.

Q 36. Quelle est la durée Δt de cette opération de nickelage ?

En réalité, tout le courant ne sert pas à produire du nickel solide.

La surtension η_{Ni} (en V) au niveau de la cathode est liée à la densité de courant j_{Ni} (en $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$) par la relation

$$\eta_{\text{Ni}} = -0,15 \log(|j_{\text{Ni}}|) - 0,30.$$

Q 37. Calculer l'épaisseur de nickel réellement déposée à la surface de l'aimant. Quelle autre demi-réaction a pu se produire en parallèle de la réduction de Ni^{2+} conduisant à la baisse du rendement ?

Q 38. Si la couche de nickel présentait une fissure, tel que le fer se retrouvait en contact avec l'eau, le fer serait-il encore protégé ? À l'aide de courbes $i = f(E)$, comparer avec la protection par une couche de zinc.

Données numériques

Masse volumique de l'air	$\rho_{\text{air}} = 1,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Viscosité dynamique de l'air	$\eta = 1,8 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
Masse volumique du nickel	$\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Constante de Faraday	$\mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Produit ionique de l'eau à 298 K	$K_e = 10^{-14}$
Constante de Nernst à 298 K	$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$
Tonne équivalent pétrole	1 tep = 42 GJ
Surface de la France métropolitaine	$S_F = 550\,000 \text{ km}^2$
Préfixe du système international d'unité	T (tétra) = 10^{12}

Caractéristiques de l'éolienne Darrieus H

Rayon	$R = 4,0 \text{ m}$
Corde	$\ell = 0,45 \text{ m}$
Hauteur des pales	$L = 8,0 \text{ m}$
Nombre de pales	$N = 3$

Caractéristiques du générateur

Diamètre	$D_i = 530 \text{ mm}$
Entrefer	$e = 2 \text{ mm}$
Longueur axiale	$L_r = 300 \text{ mm}$

Potentiels standard à 298 K

	Zn^{2+}/Zn	Fe^{2+}/Fe	Ni^{2+}/Ni	H^+/H_2	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
$E^\circ \text{ (V)}$	-0,76	-0,44	-0,25	0,00	0,77	1,23

Extrait du tableau périodique des éléments

Numéro atomique	1	6	8	28	60
Symbole	H	C	O	Ni	Nd
Masse molaire atomique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1,01	12,0	16,0	58,7	144,2

Question 33

Question 31

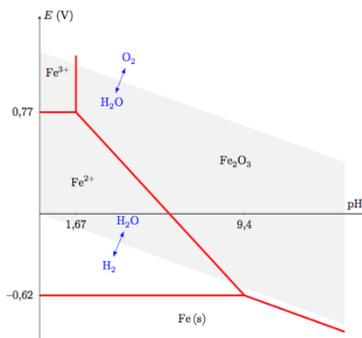


Figure B Diagramme E-pH du fer à la concentration $C = 1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

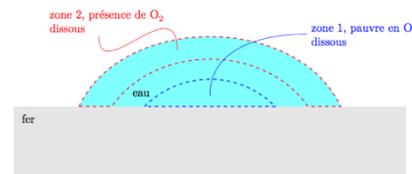


Figure C Corrosion différentielle du fer dans une goutte d'eau.

III NOx et production de gaz à effet de serre

En consommant du kérosène, les moteurs d'avions entraînent le rejet de nombreux polluants parmi lesquels les monoxyde d'azote NO et dioxyde d'azote NO₂, regroupés sous l'appellation NOx. Ces composés sont responsables d'une augmentation de la production d'ozone O₃, gaz à effet de serre, dans la basse atmosphère.

Le monoxyde d'azote NO est obtenu par oxydation du diazote N₂ à haute température lors de la phase de combustion, modélisée par l'équation de réaction



Q 28. Calculer l'enthalpie standard de réaction associée à la réaction (III.1). Commenter.

Q 29. En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, évaluer la fraction molaire de monoxyde d'azote NO présente à l'équilibre dans de l'air chauffé à 1450 K.

Dans un deuxième temps, il y a production de dioxyde d'azote NO₂ à partir du monoxyde d'azote NO, modélisée par l'équation de réaction



pour laquelle on donne l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction dans le cadre de l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^\circ(T) = -114,4 + 0,1462 T$ en kJ·mol⁻¹ pour T en K.

La figure 8 fournit pour cette réaction les résultats d'une étude cinétique réalisée à 400 K, où v représente la dérivée temporelle de l'avancement volumique de la réaction. Les concentrations initiales utilisées dans cette étude sont

- expérience 1 (tracé avec ×) : [O₂]₀ = 5,0 × 10⁻³ mol·L⁻¹, [NO]₀ = 10 μmol·L⁻¹, [NO₂]₀ = 0 ;
- expérience 2 (tracé avec +) : [O₂]₀ = 2,0 × 10⁻³ mol·L⁻¹, [NO]₀ = 10 μmol·L⁻¹, [NO₂]₀ = 0.

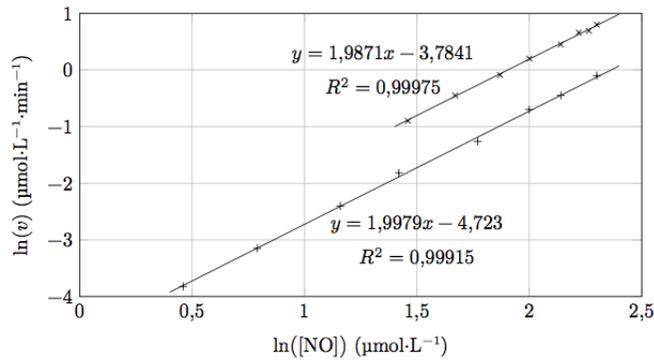


Figure 8

Q 30. Commenter le choix de la température retenue pour l'étude cinétique.

Q 31. Utiliser les résultats précédents pour proposer une loi de vitesse pour la réaction III.2. Déterminer la valeur numérique de la constante de vitesse à la température considérée. La forme obtenue pour la loi de vitesse était-elle prévisible ?

La production d'ozone initiée par les NOx dans la troposphère débute par la photodissociation du dioxyde d'azote NO₂ en NO et O. Il s'agit de la seule source d'atome d'oxygène susceptible de former de l'ozone O₃ par combinaison avec le dioxygène O₂. La figure 9 donne l'évolution du rendement quantique primaire de dissociation, noté Φ, en fonction de la longueur d'onde de la radiation monochromatique incidente. Ce rendement est défini comme la fraction de molécules dissociées par rapport au nombre de photons absorbés.

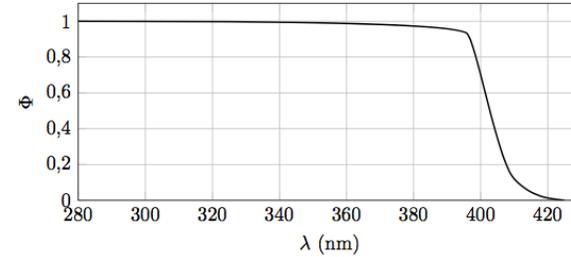


Figure 9

Q 32. Proposer un schéma de Lewis pour la molécule de dioxyde d'azote NO₂.

Q 33. Évaluer l'énergie de liaison ON, aussi appelée enthalpie standard de dissociation, dans NO₂. Commenter la valeur trouvée.

IV Aluminium et alliage 2024

L'aluminium métal Al, de rayon atomique 143 pm, cristallise suivant une structure de type cubique à faces centrées (c.f.c.).

Q 34. L'acier possède une densité $d = 7,8$. Justifier l'emploi d'alliages d'aluminium plutôt que de l'acier en aéronautique.

La limite d'élasticité de l'aluminium pur (60 à 70 MPa) est nettement insuffisante pour supporter les contraintes imposées en service aéronautique, ce qui impose son utilisation sous forme d'alliages (58 % en masse dans un airbus A320), comme l'alliage 2024 utilisé dans la structure et le revêtement du fuselage des avions, dont on se propose d'étudier quelques caractéristiques.

Dans ce qui suit, l'alliage 2024 sera assimilé à un alliage aluminium-cuivre à 4 % de cuivre en masse.

L'alliage 2024 est relativement sensible à la corrosion, en particulier en milieu salin (cas des aéroports situés en bord de mer). La figure 11 présente de façon schématisée le processus de corrosion par piqures en milieu marin (pH environ égal à 8).

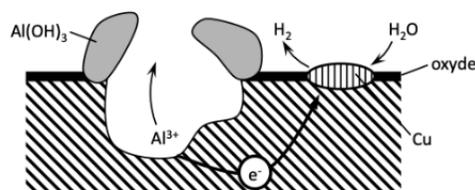


Figure 11 Phénomène de corrosion par piqure (d'après *Techniques de l'ingénieur*, Corrosion des alliages d'aluminium, Re-boul M.)

Q 38. L'étude de la corrosion de l'alliage passe par le tracé des courbes courant-potentiel pour les métaux concernés (aluminium et cuivre). Donner le schéma de principe du montage à trois électrodes utilisé, en précisant la nature et le rôle des électrodes utilisées et expliquer la nécessité d'utiliser trois électrodes plutôt que deux. Les courbes courant-potentiel obtenues ont l'allure représentée figure 12.

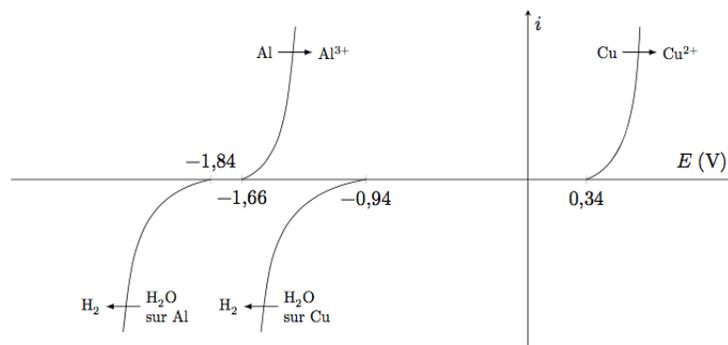


Figure 12

Q 39. Écrire la demi-équation électronique associée au couple de l'eau H^+/H_2 en milieu acide, puis en milieu basique.

Q 40. Calculer le potentiel standard apparent (à $pH = 14$) d'oxydoréduction du couple H_2O/H_2 et justifier à posteriori le tracé des courbes courant-potentiel correspondantes.

Q 41. Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation observée lors du phénomène de corrosion par piqures.

Q 42. Après avoir reproduit schématiquement les branches anodique et cathodique impliquées dans le processus, placer le potentiel de corrosion et indiquer comment relever la valeur du courant de corrosion. Justifier l'appellation de pile de corrosion.

En présence d'ions chlorure Cl^- , les ions aluminium III Al^{3+} conduisent à la formation quantitative de l'ion $AlCl_4^-$. Par ailleurs, la formation de l'ion aluminium III Al^{3+} en présence d'ion chlorure entraîne une acidification locale du milieu. Le pH en fond de piqure atteint ainsi une valeur inférieure à 3.

Q 43. En supposant les surtensions à vide inchangées, positionner de façon qualitative les courbes anodique et cathodique modifiées, en justifiant succinctement le cas échéant la modification effectuée. Commenter.

La figure 13 donne les diagrammes potentiel-pH pour les couples de l'eau et de l'aluminium à la concentration de travail $c_i = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et à 25°C .

Q 44. Établir l'équation de la frontière séparant les domaines de l'ion aluminium Al^{3+} et de l'hydroxyde d'aluminium solide $Al(OH)_3$.

Q 45. Expliquer comment le phénomène de corrosion par piqure est susceptible d'être enrayé par la passivation de la cavité créée.

Centrale MP 2024

I.B – La pile à hydrogène PEMFC (Polymère Exchange Membrane Fuel Cell)

La pile à hydrogène représentée figure 2 est constituée de deux électrodes de platine poreuses, séparées par une membrane polymère permettant le passage des protons H^+ , mais pas celui des électrons. Elle fonctionne avec du dihydrogène et du dioxygène gazeux et produit de l'eau sous forme liquide.

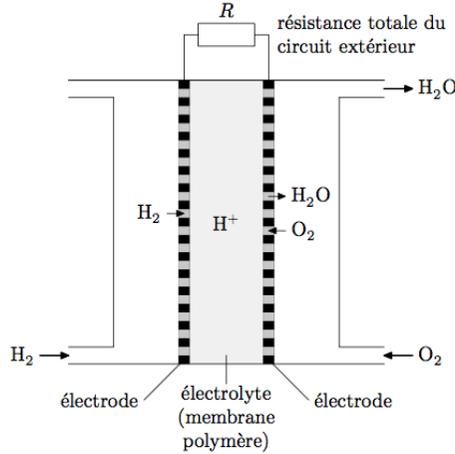
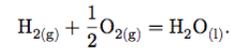


Figure 2 Schéma d'une pile à combustible

Le bilan réactionnel global de la pile à hydrogène, qui met en jeu les couples redox $H^+/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ s'écrit :



I.B.1)

Q 6. Définir les termes « anode » et « cathode ». Écrire les demi-équations électroniques mises en jeu au niveau de chacune des deux électrodes de cette pile.

Q 7. Reproduire le schéma de la pile et y faire apparaître le nom des électrodes, le sens du courant, le sens de déplacement des protons responsables du passage du courant au sein de l'électrolyte, et celui de déplacement des électrons. Indiquer également le pôle positif et le pôle négatif de la pile.

Q 8. Calculer, à 298 K, l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction. En déduire la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K, puis la force électromotrice standard e° de la pile.

I.B.2) Le rendement η d'une pile est relié à l'énergie électrique fournie à l'extérieur, W_e et à la variation d'enthalpie ΔH du système électrochimique selon

$$\eta = -\frac{W_e}{\Delta H}$$

Q 9. Justifier la présence du signe « - » dans l'expression ci-dessus.

Q 10. À pression et température constantes, établir l'inégalité liant la variation d'enthalpie libre ΔG du système et le travail électrique fourni W_e .

Le rendement maximal est obtenu en considérant un fonctionnement isotherme, isobare et réversible de la pile, avec une tension correspondant à la force électromotrice standard e° (les activités de toutes les espèces physico-chimiques en jeu sont donc prises égales à 1).

Q 11. Montrer que le rendement théorique maximal dans les conditions standard peut s'écrire

$$\eta_{\max} = 1 - T \frac{\Delta_r S^\circ}{\Delta_r H^\circ}$$

Q 12. Évaluer le rendement théorique maximal de la pile PEMFC à la température de 60 °C.

Dans les conditions réelles d'utilisation, la force électromotrice de la pile à hydrogène est inférieure à la valeur théorique en raison de différents phénomènes dissipant de l'énergie : surtension d'activation due au transfert électronique (caractère plus ou moins lent des réactions électrochimiques), surtension due au transport de matière (apport des réactifs jusqu'aux électrodes et départ des produits de réaction) et enfin chute ohmique dans l'électrolyte et dans les divers matériaux conducteurs électroniques.

La figure 3 présente la caractéristique tension - courant (U, j), appelée encore « courbe de polarisation », d'une pile à hydrogène élémentaire. Le point de fonctionnement nominal de cette cellule est tel que $U_n = 0,7$ V et $j_n = 0,45$ A · cm⁻².

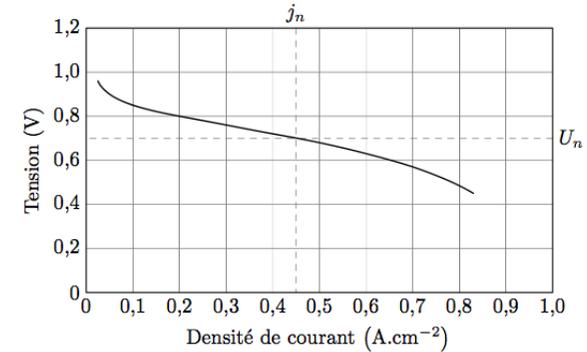


Figure 3 Courbe de polarisation

Pour le train à hydrogène Coradia iLint, son constructeur annonce une autonomie de 1000 km à une vitesse moyenne de 100 km·h⁻¹. La pile utilisée est un ensemble de piles élémentaires montées en série développant une puissance de 200 kW sous une tension $U = 300$ V.

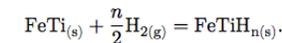
Q 13. Combien de cellules doivent-elles être branchées en série ? Quelle doit être la surface des électrodes d'une cellule ?

Q 14. Évaluer le débit molaire en dihydrogène nécessaire au fonctionnement de la pile ainsi que la masse d'hydrogène assurant l'autonomie annoncée par le constructeur.

I.B.3) À ce jour, trois types de stockage d'hydrogène peuvent être envisagés :

- le stockage sous forme de gaz comprimé, sous une pression égale à 700 bar et à une température de 298 K, dans des réservoirs composites capables de résister à de fortes pressions ;
- le stockage sous forme liquide, à -253 °C sous une pression de 10 bar, ce qui nécessite des réservoirs à l'isolation thermique poussée afin de minimiser l'évaporation ;
- le stockage dans des substrats, sous forme absorbée : l'hydrogène est stocké dans les sites interstitiels du réseau métallique d'un alliage pour former des hydrures non stœchiométriques.

Pour le cas du stockage par adsorption, un substrat possible est l'alliage fer-titane. La réaction d'adsorption s'écrit :



L'alliage FeTi a une structure cubique, de paramètre de maille a , comportant un atome de titane à chaque sommet et un atome de fer au centre du cube.

Q 15. Représenter la maille de FeTi et déterminer le paramètre de maille a , à partir des données.

Seuls les sites octaédriques formés par deux atomes de fer et quatre atomes de titane peuvent être occupés par un atome d'hydrogène.

Q 16. Identifier la position de ces sites interstitiels. En déduire la formule stœchiométrique de l'hydrure contenant le maximum théorique d'atomes d'hydrogène.

Q 17. En réalité, l'absorption maximale d'hydrogène correspond à l'hydrure FeTiH_{1,9}. Exprimer puis calculer la capacité volumique d'absorption définie comme la masse d'hydrogène qui peut être insérée dans un mètre cube d'alliage FeTi.

Q 18. Déterminer le volume d'alliage nécessaire pour stocker les 108 kg de dihydrogène permettant d'assurer l'autonomie du Coradia iLint. Comparer ce volume aux deux autres possibilités de stockage et conclure.

Données

Données pour la partie I

Volume maximal du gaz dans le cycle diesel	$V_{\max} = 57 \text{ L}$
Rapports des volumes dans le cycle diesel	$x = V_{\max}/V_{\min} = 20$; et $y = V_{\max}/V_C = 7$
Rapport des capacités thermiques	$\gamma = C_{pm}/C_{vm} = 1,4$
Rappel des expressions des capacités thermiques molaires à respectivement volume et pression constants :	$C_{vm} = R/(\gamma - 1)$ et $C_{pm} = R\gamma/(\gamma - 1)$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$1 \text{ F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Masse volumique de l'alliage FeTi	$\rho_{\text{FeTi}} = 6,35 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Masse volumique du dihydrogène liquide à 10,0 bar	$\rho_{\text{H}_2(\text{l})} = 70,8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Enthalpie de combustion massique du gasoil	$\Delta_{\text{comb}}h = 46,8 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
Enthalpies molaires standard de formation et entropies molaires standard à 298 K	

	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-286	0	0
S_m° (kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,070	0,131	0,205

Masses molaires et rayons atomiques

	H	Fe	Ti
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	1,00	55,8	47,9
Rayon atomique (pm)	25,0	132	126