

1) Configuration électronique de l'atome de soufre S : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 \rightarrow S^{2-} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Configuration du gaz rare "argon"

2) La masse d'une maille est $6,6 \cdot 10^{-21} g$, c'est à dire à 124 atomes de soufre : $\frac{124}{16} = 7,8 \rightarrow k = 8$
Les paramètres avec trois chiffres significatifs $\{a = 1,04 nm ; b = 1,28 nm ; c = 2,44 nm\}$ le confirment.

3) $2Li + S \rightarrow Li_2S \quad \Delta_r G^0(298 K) = -441 \cdot 10^3 + 27,3 \cdot 298 = -433 kJ \cdot mol^{-1} \rightarrow U^0 = \frac{-\Delta_r G^0}{2F} = 2,2 V$

C'est un peu faible mais c'est sans importance car on peut **associer les cellules en série**.

Dans une batterie de voiture au plomb, six cellules de 2,1 V sont associées.

[L'une des multiples difficultés de ce problème est de faire appel à des formules rarement exigées au concours. Ce sont des articulations théoriques importantes (*Piles & électrolyseurs* page 2) mais souvent délaissées par les épreuves.]

4) Théoriquement, une mole de soufre peut capter deux moles d'électrons : $q_{th} = \frac{2F}{M_S} = 1,7 Ah \cdot g^{-1}$

Cette valeur est grande, c'est **la principale qualité** des batteries lithium – soufre.

5) On définit le volume molaire $V_m = \frac{M}{\mu}$ (μ étant la masse volumique).

Nous devons comparer le volume initial ($2V_{m,Li} + V_{m,S} = 42 cm^3$) au volume final ($V_{m,Li_2S} = 27 cm^3$).
La diminution relative est importante (**36 %**), c'est un défaut des batteries lithium – soufre.

6) On voit que la tension s'effondre à partir de 1,5 électron échangé par atome de soufre : $q = \frac{3}{4} q_{th}$

7) Au cours de la réduction de S_8^0 en S_4^{2-} , 4 électrons sont échangés par 8 atomes de soufre : $p = 4$

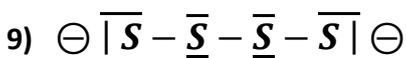


On retrouve bien le rapport **un électron** pour **un atome** de soufre dans la deuxième réaction (**0,5 → 1,5**)

8) On éclaire l'électrolyte avec une lumière UV-visible et on **filtre l'onde transmise** en sélectionnant la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'espèce qui nous intéresse. **On mesure l'absorbance** au cours du temps et grâce à la loi de **Beer-Lambert**, on en déduit la concentration de l'ion à chaque instant.

$$A_\lambda = -\log\left(\frac{I_{tr}}{I_{inc}}\right) = \varepsilon_\lambda l c \quad \text{Une droite d'etalonnage est nécessaire pour s'affranchir du produit } \varepsilon_\lambda l .$$

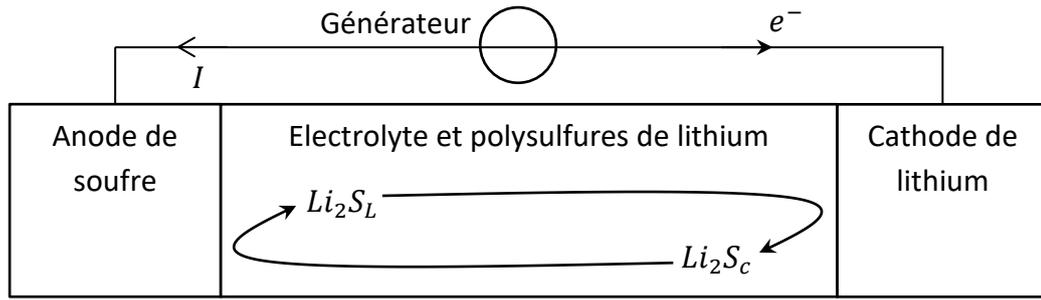
La mesure est délicate car les longueurs d'onde λ_{max} sont **proches**, il y a un fort risque de chevauchement.



10) Il est question ici de l'ion S_4^{2-} : On s'attendait à un maximum d'absorbance pour un taux de décharge de **33 %** (0,5/1,5), finalement il apparaît légèrement après (**38 %**).

La présence des ions n'est pas successive, **ils cohabitent**. Des ions S_3^{2-} commencent peut-être à se former avant la fin de la réaction " $S_8 + 4e^- \rightarrow 2S_4^{2-}$ ", d'où ce retard observé.

11) Les polysulfures de lithium Li_2S_n migrent par diffusion : les courts Li_2S_c (forme réduite car forte proportion de S^{2-}) sont produits à la cathode (électrode de lithium) puis se déplacent vers l'anode (électrode de soufre) où ils disparaissent sous forme oxydés Li_2S_L . Ces derniers font le chemin inverse.



Par ce phénomène de navette, **ni le lithium ni le soufre se fixent** sur les électrodes. La recharge en pâti.

$$12) \frac{d[S_8^0]}{dt} = \left(\frac{d[S_8^0]}{dt}\right)_{anode} + \left(\frac{d[S_8^0]}{dt}\right)_{cathode} = \left(\frac{d[S_8^0]}{dt}\right)_{anode} - k_s[S_8^0]$$

A l'anode se produit la réaction inverse de celle du plateau 1 de décharge : $2S_4^{2-} \rightarrow S_8^0 + 4e^-$
 S_4^{2-} représente les polysulfures "courts" et S_8^0 les longs.

Soit V le volume d'électrolyte et dN_{e^-} le nombre de moles d'électrons libérés pendant dt :

$$\left(\frac{d[S_8^0]}{dt}\right)_{anode} = \frac{1}{4V} \frac{dN_{e^-}}{dt} = \frac{1}{4FV} \frac{dq}{dt} = \frac{2M_S I}{8M_S FV} = \frac{I}{8M_S V q_1} \quad \text{Car } q_1 = \frac{F/2}{M_S} \left(= \frac{q_{th}}{4}\right) \quad a = \frac{1}{8M_S V} \quad (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3})$$

[Là encore, la relation en gras au-dessus à gauche est une idée développée en cours (*Courbes intensité-potential* page 2) et rarement exigée au concours]

$$13) [S_8^0] = \frac{aI}{k_s q_1} (1 - e^{-k_s t}) = \frac{[S_8^0]_T}{f} (1 - e^{-k_s t})$$

14) La valeur maximale de $[S_8^0]$ est $\frac{[S_8^0]_T}{f} > [S_8^0]_T$ si $f < 1$: la charge complète est alors possible.

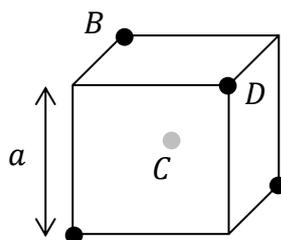
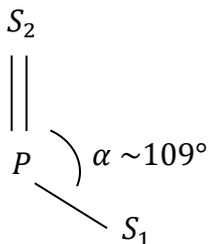
On peut même imaginer que $T = -\frac{\ln(1-f)}{k_s}$ est la durée de la recharge.

Si $f > 1$: la charge complète est impossible car la valeur maximale est insuffisante.

15) La distance r_1 correspond à la longueur d'une liaison simple SP . Calculons avec la formule d'Al-Kashi la distance entre deux atomes de soufre, l'un à liaison simple (S_1) et l'autre à liaison double (S_2).

$$S_1 S_2 = \sqrt{(\overrightarrow{PS_2} - \overrightarrow{PS_1})^2} = \sqrt{PS_2^2 + PS_1^2 - 2 PS_2 \cdot PS_1 \cos \alpha} = 330 \text{ pm} = r_2$$

Sans calculette, la valeur de $\cos \alpha$ s'obtient en dessinant un tétraèdre régulier inséré dans un cube.



On applique de nouveau la formule d'Al-Kashi dans le triangle BCD ($BC = CD = \frac{\sqrt{3}}{2} a$ et $BD = \sqrt{2} a$)

$$2a^2 = \frac{3}{4} a^2 + \frac{3}{4} a^2 - \frac{3}{2} a^2 \cos \alpha \rightarrow \cos \alpha = -\frac{1}{3}$$

$$(\alpha \sim 109,47122 \dots^\circ)$$

On pouvait également exploiter la donnée concernant l'arête c et la hauteur h d'un tétraèdre régulier :

$$h = BC(1 + \cos(\pi - \alpha)) = \frac{\sqrt{3}}{2} a (1 - \cos \alpha) \text{ et } c = BD = \sqrt{2} a \rightarrow \cos \alpha = -\frac{1}{3}$$

16) Le rapport "nombre d'atomes de soufre sur nombre d'atomes de phosphore" dans $(Li_2S)_x(P_2S_5)_{1-x}$ est égal à $\frac{5-4x}{2-2x}$. Ce même rapport dans PS_4^{3-} vaut 4 donc $x = \frac{3}{4} = 0,75$ pour des tétraèdres isolés. Pour des paires de tétraèdres, le rapport vaut 7/2 donc $x = \frac{2}{3} \sim 0,67$ pour des paires tétraèdres. Enfin, dans le cas de chaînes infinies, le rapport tombe à 3 $\rightarrow x = 0,5$.

17) $\ln(\sigma T) = a + \frac{b}{T} \rightarrow \sigma = \frac{e^a}{T} e^{b/T} \rightarrow \mathcal{E}_a = -bR$

18) Pour $x = 0,75$, on mesure $b = -\frac{0,5}{0,1.10^{-3}} = -5.10^3 K \rightarrow \mathcal{E}_a \sim 4.10^4 J.mol^{-1}$

19) La composition $x = 0,75$ correspond aux ions PS_4^{3-} isolés donc à la plus grande concentration en Li^+ . D'ailleurs, la formule de l'électrolyte est dans ce cas Li_3PS_4 .

20) La réaction en question est $Li_3PS_4 + 8Li \rightarrow Li_3P + 4Li_2S \quad \Delta_r H^0 = -1,3 MJ.mol^{-1}$

C'est une réaction très **exothermique**, l'augmentation de la température permet la préservation de l'interface. Toutefois, il est fort probable que le terme " $T\Delta_r S^0$ " ne soit pas suffisant pour changer le signe de $\Delta_r G^0$, celui-ci devrait rester négatif, la stabilité de l'interface est donc compromise par cette réaction.