

Centrale PSI 2023 - Physique-chimie 1

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](#) - corrigé par A. Cornet - Version de octobre 2026



Ce corrigé peut contenir des erreurs. Merci de les notifier à tout.pour.cpgerer@gmail.com.

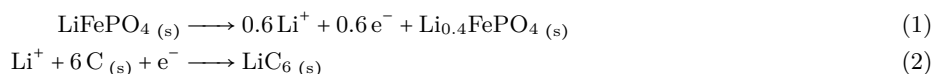
A Étude d'un accumulateur Li-ion



FIGURE 1 – Accumulateur Li-ion de type 18650

A.I 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 :

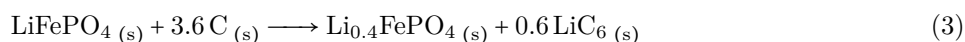


Q.1. Identifier, en justifiant, la réaction se déroulant à l'anode et celle à la cathode.

Solution : On a oxydation à l'anode, donc on fait l'équation (1), et on a réduction à la cathode donc on fait l'équation (2).

Q.2. Écrire l'équation-bilan de la pile en fonctionnement.

Solution : On multiplie l'équation (2) par 0.6 et on somme (2) et (1) :



Q.3. En utilisant une approche électrochimique, proposer une estimation de la masse d'un accumulateur 18650 de capacité spécifique 2600 $\text{mA} \cdot \text{h}$.

Solution : La capacité spécifique est la charge maximale débitée (*Rappel : $i = dq/dt$ donc les Coulombs sont des Ampères multipliés par des secondes*), alors $Q = 2600 \text{ mA} \cdot \text{h} = 2.6 \times 3600 = 9360 \text{ C}$.

Alors, dans la pile, on a $n_{\text{e}^-} = \frac{Q}{\mathcal{F}} = 9.70 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'électrons.

On peut considérer que notre pile est constituée de l'électrode de fer et de celle de graphite, donc de LiFePO_4 et de C (s). Pour un électron, on a 1/0.6 LiFePO_4 et 6 C (s). Ainsi, la masse totale est :

$$\begin{aligned}
 m &= m_{\text{LiFePO}_4} + m_{\text{C}} \\
 &= n_{\text{LiFePO}_4} \times M_{\text{LiFePO}_4} + n_{\text{C}} \times M_{\text{C}} \\
 &= \frac{n_{e^-}}{0.6} \times M_{\text{LiFePO}_4} + 6n_{e^-} \times M_{\text{C}} \\
 &= 32.5 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Rapport du jury

Une première question non guidée traitée par deux-tiers des candidats parmi lesquels plusieurs rencontrent des difficultés relatives à la conversion des mA·h en C ou encore des h en s. Le jury déplore, dans ce cas, l'absence d'analyse critique par les candidats obtenant des masses de l'ordre du µg ou au contraire de la Gt sans s'alerter.

Q.4. La masse d'un tel accumulateur est mesurée à $m = 45.5 \text{ g}$. Proposer une explication de la différence avec la masse obtenue à la question précédente.

Solution : On peut proposer plusieurs explications au fait que la masse trouvée est plus grande que la masse théorique :

- Il y a potentiellement des réactions parasites qui consomment une partie des réactifs
- Peut-être y'a-t-il un électrolyte
- Il faut aussi prendre en compte le revêtement ?

A.II Courbe galvanostatique

Des courbes densité de courant-potentiel, 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 $E_{EPC,1} = -3.0 \text{ V}$ et $E_{EPC,2} = 2.1 \text{ V}$. Par convention, l'abscisse des courbes densité de courant-potentiel utilisant le lithium est le potentiel évalué par rapport au potentiel standard du couple $\text{Li}^+ / \text{Li}(\text{s})$.

Q.5. Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer une courbe courant-potentiel.

Solution : C'est le montage du cours à trois électrodes :

- L'électrode de référence qui sert à fixer une référence de potentiel
- L'électrode de travail, dont on mesure la différence de potentiel avec l'électrode de référence
- La contre-électrode qui sert à fermer le circuit. On place un générateur et un ampèremètre entre la contre-électrode et l'électrode de travail.

Rapport du jury

10% seulement des candidats ont su formuler une réponse convaincante à cette question de restitution de cours. Si la plupart des schémas proposés fait bien apparaître trois électrodes, le générateur est le plus souvent absent, de même que l'électrolyte ou encore la légende. Le rôle des électrodes n'est que rarement précisé.

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.

Solution : On a $E - E_{\text{Li}^+ / \text{Li}(\text{s})}^\circ \simeq 3.6 \Leftrightarrow E = 0.6 \text{ V/ESH}$

Ainsi, on reconnaît le couple $\text{Li}^+ / \text{LiFePO}_4(\text{s})$. On a une intensité positive donc on a une oxydation. La réaction de la portion (a) est alors l'équation (1).

Remarque

On observe qu'il n'y a pas de surpotentiel.

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.

Solution : On a $E - E^\circ_{\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}} \simeq 5.0 \Leftrightarrow E = 2.0 \text{ V/ESH} \simeq E_{\text{EPC},2} = 2.1 \text{ V/ESH}$.

Ainsi, on assiste à l'oxydation du solvant EPC.

Remarque

On a bien une exponentielle car il n'y a pas de limitation par le transfert de matière, vu que c'est le solvant.

Rapport du jury

Il n'est pas rare de lire que l'augmentation brutale résulte de l'oxydation de l'eau. Le jury interprète là encore ce type de réponse-réflexe comme un manque d'effort des candidats à s'approprier le contexte de l'étude.

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 $C_0 = 4.0 \text{ mol/L}$. On supposera que le couple considéré correspond à un système rapide. Justifier l'intérêt d'utiliser des concentrations élevées.

Solution : Notation : Dans toute la suite du sujet, on posera $\varepsilon = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} \simeq 0.059 \text{ V}$

En appliquant la relation de Nernst à l'équation (2), on obtient :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}) + \varepsilon \log([\text{Li}^+]) \\ &= -2.86 \text{ V} \\ \Leftrightarrow E - E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}) &= 0.136 \text{ V} \end{aligned}$$

On a un palier de diffusion dû à l'acheminement de Li^+ à l'électrode. *Rien de compliqué dans le tracé.*

Plus la solution est concentrée en Li^+ , plus le palier de diffusion de Li^+ est grand en intensité. Ainsi, la pile aura une plus grande intensité, donc une plus grande puissance.

Remarque

On peut calculer grâce à la formule de Nernst que la concentration en Li^+ n'a aucune influence sur la tension de la pile.

Rapport du jury

L'absence d'étiquette sur l'axe des abscisses, supposé représenter soit le potentiel d'électrode E soit le potentiel $E - E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li})$, ne permet pas de valoriser la réponse de nombreux candidats. L'allusion à l'existence ou non d'un palier de diffusion est rare, de même que la réduction possible du solvant pour des potentiels légèrement inférieurs à la valeur précédemment calculée.

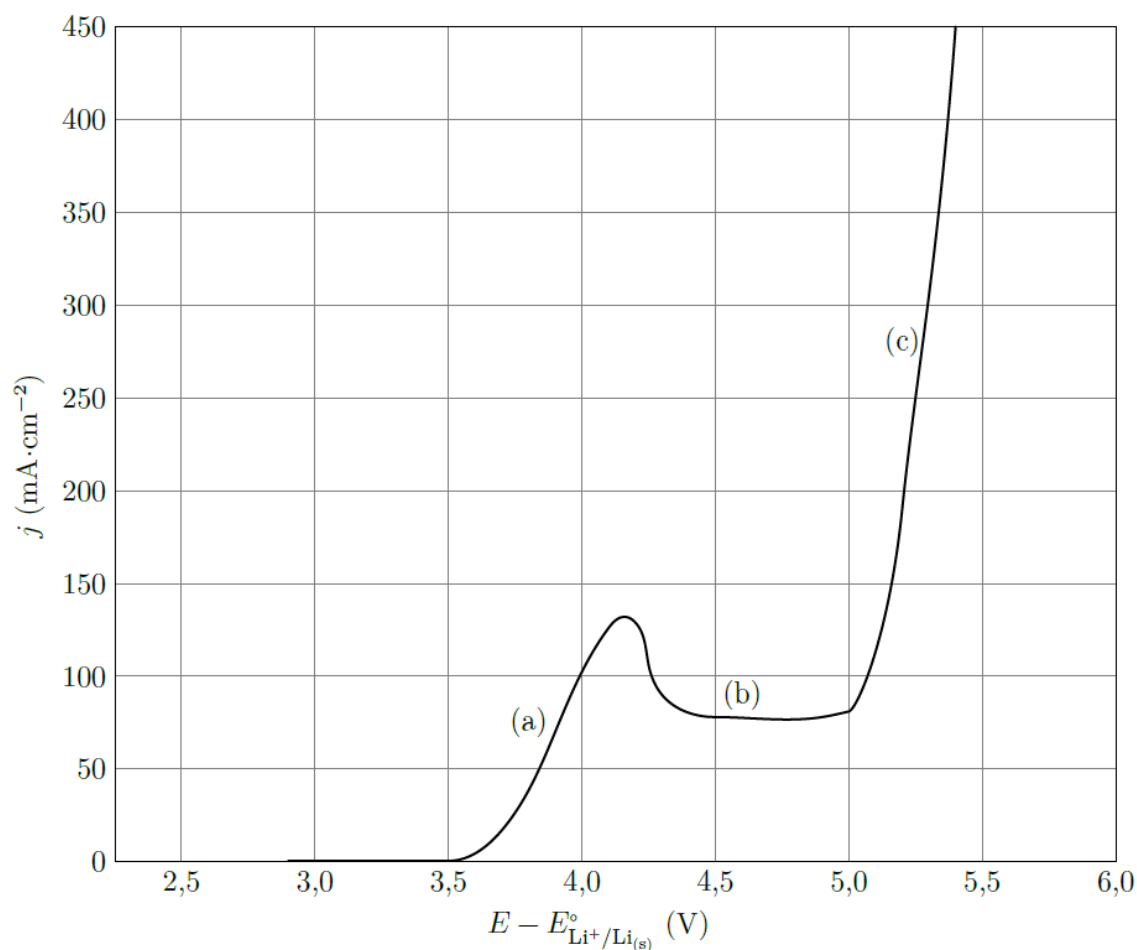


FIGURE 2 – Courbe densité de courant-potentiel simplifiée d'une électrode de LiFePO_4 (s), le solvant utilisé est l'éthyl-propyl-carbonate (EPC) contenant des ions Li^+ à 1 mol/L

A.III Échauffement d'un accumulateur

A.III.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 $U = 3.7 \text{ V}$ et la capacité spécifique $2600 \text{ mA}\cdot\text{h}$.

Solution : Notons C la capacité spécifique.

$$\text{On a : } I = \frac{C}{\Delta t} = \frac{U}{r} \Leftrightarrow \Delta t = \frac{rC}{U} = 5.4 \times 10^{-3} \text{ h} = 19.5 \text{ s.}$$

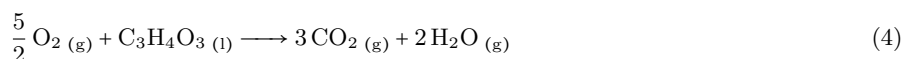
Q.10. Déterminer s'il est possible qu'un court-circuit puisse être responsable d'une telle élévation de température.

Solution : On applique le premier principe à l'accumulateur en supposant la transformation adiabatique : toute l'énergie créée par effet Joule sert à augmenter la température de l'accumulateur.

$$\begin{aligned}
 mc_p \Delta T &= ri^2 \Delta t \\
 \Delta T &= \frac{U^2 \Delta t}{rmc_p} & \text{car } i &= \frac{U}{r} \\
 &= \frac{3.7^2 \times 19.5}{7.7 \times 10^{-3} \times 45.5 \times 0.73} \\
 &= 1040 \text{ K}
 \end{aligned}$$

A.III.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 $\text{O}_2 (\text{g})$ est nulle.

Solution : $\text{O}_2 (\text{g})$ est le corps simple de l'oxygène dans son état standard de référence, donc son enthalpie de formation est nulle.

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

Solution : Par la loi de Hess :

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\circ &= 3 \times \Delta_f H^\circ (\text{CO}_2 (\text{g})) + 2 \times \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{g})) - \Delta_f H^\circ (\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 (\text{l})) \\
 &= -498.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

La réaction est exothermique, il y aura une élévation de température, ce qui est cohérent avec le fait que cela puisse exploser.

Afin d'évaluer les risques lors d'une surchauffe d'une batterie Li-ion, un accumulateur de type 18650 initialement à la température $T_i = 298 \text{ K}$ sous une pression $P_i = 1.0 \text{ bar}$ est placé dans un calorimètre en acier fermé hermétiquement de volume $V_0 = 150 \text{ mL}$ (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.

Q.13. Déterminer, compte tenu de l'évolution de la température observée (figure 4), si le calorimètre est parfaitement calorifugé.

Solution : Le calorimètre n'est pas parfaitement calorifugé puisque la température décroît après la fin de la réaction.

Rapport du jury

Certains candidats se perdent dans des lignes de calculs tandis que l'énoncé mentionne explicitement de s'appuyer sur l'allure de l'évolution de la température observée. Les candidats gagneraient à lire plus attentivement l'énoncé.

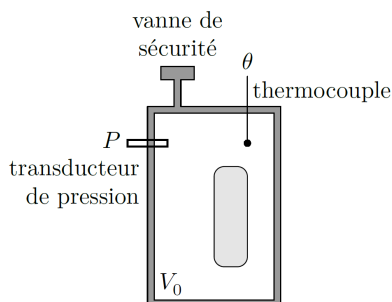


FIGURE 3 – Vent Sizing Package 2 (VSP2TM), calorimètre adiabatique à faible inertie thermique, d'après <https://www.fauske.com>

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.

Solution : On trace l'asymptote à l'origine de la décroissance exponentielle, et on trouve $\tau \approx 10$ min. On peut aussi lire que la durée de l'explosion $\Delta t_{\text{explosion}} < 1$ min (c'est l'augmentation abrupte de température). Ainsi, $\Delta t_{\text{explosion}} \ll \tau$ donc on peut négliger les pertes du calorimètre pendant l'explosion.

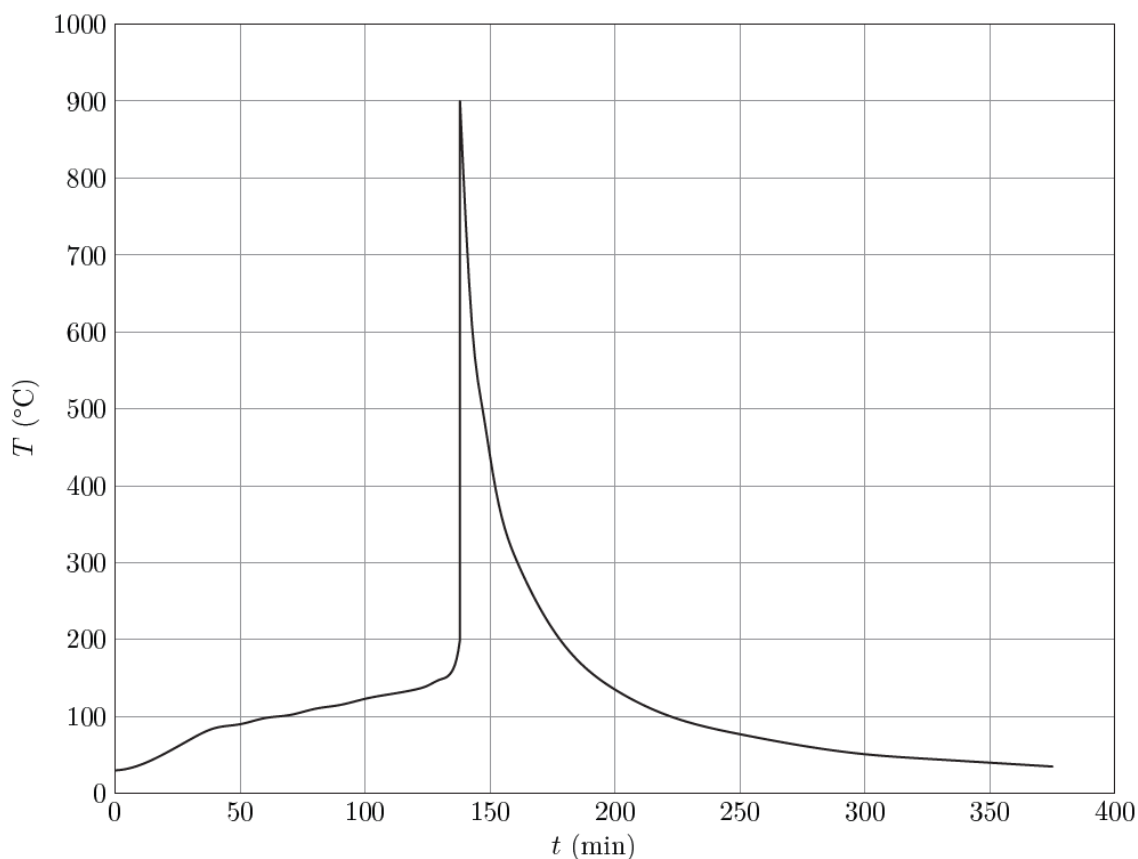


FIGURE 4 – Profil de température d'une batterie chauffée dans un calorimètre, d'après Can-Yong Jhu et al, *Journal of Hazardous Materials*, 2011

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 (4) ;
- le dioxygène nécessaire à la réaction (4) 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.

Solution : La figure 4 permet d'estimer l'élévation de température lors de l'explosion : $\Delta T \simeq 900 - 150 = 750$ K.

Remarque

On voit sur la figure 4 que l'explosion ne commence pas réellement à $\theta_0 = 129^\circ\text{C}$.

On applique le premier principe à l'accumulateur :

$$\begin{aligned}\Delta H = Q_P &= 0 && \text{adiabatique et isobare} \\ &= \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauffement}}\end{aligned}$$

On a : $\Delta H_{\text{réaction}} = n \times \Delta_r H^\circ$ avec n la quantité d'acide pyruvique mise en jeu lors de l'explosion.

Pour $\Delta H_{\text{échauffement}}$, on doit faire deux approximations :

- On néglige la capacité thermique des gaz formés. (*On pense à cette approximation car on a pas les données correspondantes.*)
- On néglige la masse d'acide pyruvique devant la masse de l'accumulateur.

Ainsi, seul l'accumulateur se réchauffe, et il a une capacité thermique massique c_p .

Alors $\Delta H_{\text{échauffement}} = mc_p \Delta T$.

$$\begin{aligned}0 &= \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauffement}} \\ n &= \frac{mc_p \Delta T}{-\Delta_r H^\circ} \\ &= \frac{45.5 \times 0.73 \times 750}{498.8 \times 10^3} \\ &= 4.99 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

Remarque

La deuxième hypothèse est bien vérifiée car $m = 4.4$ g.

Q.16. Déterminer la quantité de matière d'acide pyruvique $n_{\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3, \text{lim}}$ conduisant à la pression $P_{\text{lim}} = 75$ bar dans le calorimètre.

Solution : Pour atteindre la pression de 75 bar, il faut trouver la température à laquelle doit se trouver l'enceinte et plus particulièrement le gaz dans l'enceinte.

Il est dit que « Le volume occupé par la batterie est négligeable devant l'espace libre disponible », ainsi on peut négliger le volume de gaz créé lors de l'explosion.

Ainsi, la transformation étant isochore et avec approximativement la même quantité de matière, on a donc la relation suivante :

$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f} \Leftrightarrow T_f = \frac{P_{\text{lim}} T_i}{P_i} = 22350 \text{ K}$$

Par la question précédente, si on atteint une température $T_f = 22350$ K en partant de $\theta_0 = 129^\circ\text{C}$, $\Delta T \simeq 22000$, donc $n_{\text{lim}} \simeq 1.5$ mol, soit $m \simeq 130$ g.

Cet état final n'est pas atteignable pour deux grandes raisons :

- Il est impossible d'atteindre cette température
- La masse d'électrolyte requise est plus grande que la masse totale de l'accumulateur.

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.

Solution : La vanne de sécurité s'ouvre à une pression bien inférieure à 75 bar, ce qui empêche l'explosion du calorimètre.

A.IV Emballlement thermique

On suppose que la réaction de combustion de l'électrolyte (4) 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 stoechiométriques dans un volume V constant. On note $\alpha_{\text{diss}}(t)$ 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 $\alpha_{\text{diss}}(t)$, n_0 , V et la constante de vitesse k .

Solution : Tableau d'avancement :

	$O_2 \text{ (g)}$	$C_3H_4O_3 \text{ (l)}$	$CO_2 \text{ (g)}$	$H_2O \text{ (g)}$
E.I. (en mol)	$\frac{5}{2}n_0$	n_0	0	0
à t	$\frac{5}{2}n_0(1 - \alpha)$	$n_0(1 - \alpha)$	$3n_0\alpha$	$2n_0\alpha$

On nous dit qu'on a une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à l'acide pyruvique : $v = k[C_3H_4O_3] = k \frac{n_0(1 - \alpha_{\text{diss}}(t))}{V}$

Q.19. Rappeler la loi d'Arrhénius. Préciser l'influence de la température sur la vitesse de réaction.

Solution : Loi d'Arrhenius :

$$k(T) = \mathcal{A} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

avec :

- $\mathcal{A}$: le facteur pré-exponentiel
- E_a : l'énergie d'activation de la réaction
- R : la constante des gaz parfaits
- T : la température

Si T augmente, alors k augmente, donc v aussi.

Rapport du jury

Le jury rappelle que l'énoncé d'une loi doit s'accompagner de la signification claire des termes apparaissant dans l'expression, d'autant plus si les grandeurs associées ne sont pas introduites dans l'énoncé ou si le candidat prend l'initiative de modifier les notations pourtant imposées par l'énoncé.

Q.20. On considère une batterie de capacité thermique C , siège de la réaction (4) 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 :

$$\frac{dT}{dt} = \beta(1 - \alpha_{\text{diss}}) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

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

Solution : Entre t et $t + dt$, le taux de dissociation a augmenté de $d\alpha$ et la température a augmenté de dT . On a alors :

$$\begin{aligned} dH &= 0 && \text{car adiabatique} \\ &= dH_{\text{réaction}} + dH_{\text{échauffement}} \\ &= \Delta_r H^\circ \times n_0 d\alpha + mc_p dT \end{aligned}$$

Du point de vue cinétique, on a

$$\begin{aligned} v &= -\frac{d[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3]}{dt} && \text{par définition de la vitesse de réaction} \\ &= -\frac{1}{V} \times \frac{dn_{\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3}}{dt} && \text{car } C = n/V \\ &= \frac{n_0}{V} \frac{d\alpha}{dt} && \text{car } n_{\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3} = n_0(1 - \alpha) \\ &= \frac{kn_0(1 - \alpha)}{V} && \text{par la question précédente} \\ \Leftrightarrow d\alpha &= k(1 - \alpha)dt \end{aligned}$$

Alors :

$$\begin{aligned} mc_p dT &= -\Delta_r H^\circ n_0 k(1 - \alpha)dt && \text{par le bilan enthalpique} \\ \Leftrightarrow \frac{dT}{dt} &= -\frac{n_0 \Delta_r H^\circ}{mc_p} (1 - \alpha) \mathcal{A} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) && \text{par Arrhenius} \\ \Leftrightarrow \beta &= -\frac{n_0 \Delta_r H^\circ \mathcal{A}}{mc_p} \end{aligned}$$

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

Solution : Pour $\alpha \ll 1$, l'équation (6) devient $\frac{dT}{dt} = \beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

Si T augmente, alors $\frac{dT}{dt}$ augmente car $\beta > 0$: il y a emballlement thermique.

Remarque

Rappel : β est positif, car $\Delta_r H^\circ$ est négatif, car c'est une combustion (réaction exothermique).

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

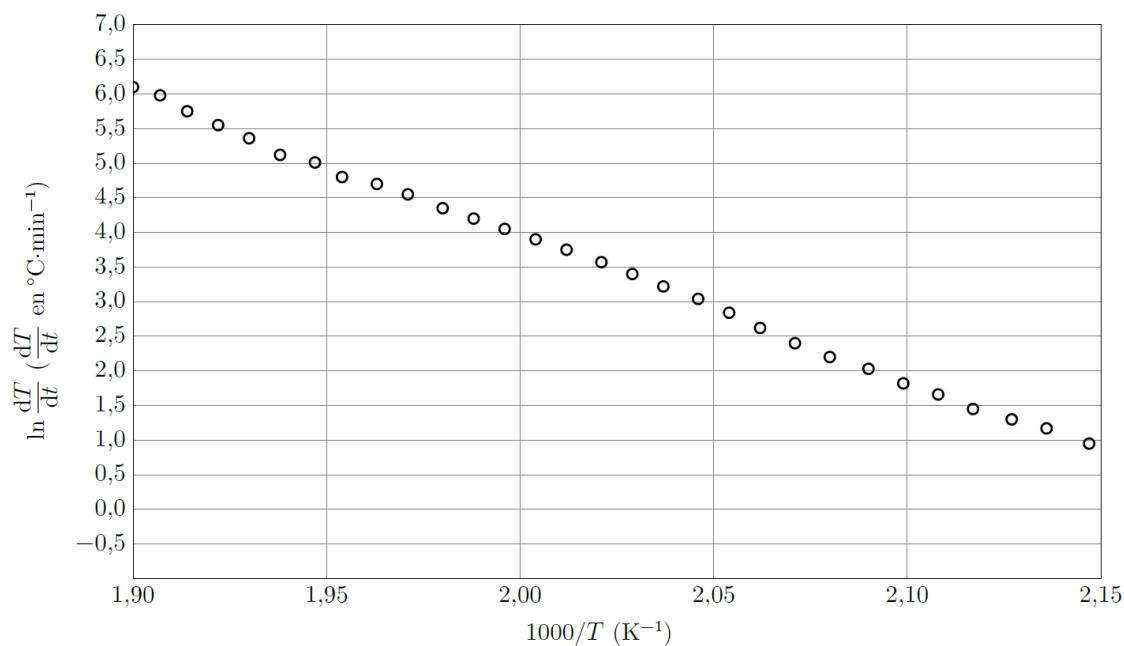


FIGURE 5 – Tracé de $\ln(dT/dt)$ en fonction de $1000/T$ pour une batterie Li-ion déchargée pendant son explosion, d'après Can-Yong Jhu et al, *Journal of Hazardous Materials*, 2011

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.

Solution : Pour $\alpha \ll 1$, on a $\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) = \ln(\beta) - \frac{E_a}{RT}$, donc la courbe théorique $\ln\left(\frac{dT}{dt}\right)$ en fonction de $1/T$ est une droite de pente $-E_a/R$.

On lit la pente suivante : $p = \frac{1 - 6}{(2.15 - 1.90) \times 10^{-3}} = -2 \times 10^4 \text{ K}^{-1}$, d'où $E_a = -p \times R = 166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.