

Centrale PSI 2025 - Physique-chimie 2

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.

B Le recyclage de la batterie lithium-ion

B.I La lixiviation

Q.15. Justifier que les résultats expérimentaux indiquent que la première étape est instantanée et que la seconde est lente.

Solution :

- *Dissolution* : Dans les trois expériences, à $t = 0$ on a déjà $\text{LiCl}_{(\text{aq})}$ et $\text{MCl}_{2(\text{aq})}$, ce qui montre bien que l'on a une dissolution initiale et très rapide.
- *Uniquement l'étape 1* : Pour les expériences A et B, on commence avec un rendement en lithium d'environ 0.7, et un rendement en métal d'environ 0.35, ce qui est pile la moitié, comme prévu par les coefficients stœchiométriques de la réaction 1 ($\frac{2m-2}{2m-1} = 2 \times \frac{m-1}{2m-1}$).

Si la deuxième réaction avait débutée, alors nous n'aurions pas eu ce facteur 2, mais autre chose.

On observe aussi ce facteur 2 dans l'expérience C. *Et on montrera plus tard que dans cette expérience, la deuxième réaction ne s'effectue pas.*

Remarque

Dans la thèse qui a inspiré ce sujet ([lien](#)), on observe figure II.2 p.61 au début une pente plus forte pendant les qq premières minutes, puis une pente plus douce. Ici, cette particularité n'a pas été représentée, ce qui complexifie la compréhension.

Rapport du jury

Pour les questions sur la lixiviation, savoir exploiter un tableau d'avancement et maîtriser la stœchiométrie des réactions chimiques permet de traiter la majorité des questions. Le jury a attribué une part significative du barème à ces questions.

REMARQUE DU PROFESSEUR : Ces deux premières questions possèdent des réponses qui semblent peu convaincantes, ce qui a rendu les élèves confus.

Q.16. Justifier que l'on a $m \approx 2.1$.

Solution : On étudie maintenant uniquement la seconde réaction. En multipliant l'équation de la seconde étape par m , on remarque que pour une augmentation d'une mole de $\text{LiCl}_{(\text{aq})}$, alors on forme aussi m moles de $\text{MCl}_{2(\text{aq})}$.

Ainsi, d'après les expériences A et B, on obtient que m vaut environ 2.13, soit $m \approx 2.1$.

Q.17. Exprimer x_0 en fonction de la concentration initiale en acide chlorhydrique $[\text{HCl}]_0$, de la masse molaire M_{MNC111} et du rapport s/l . Calculer x_0 pour chaque expérience.

Solution : On a :

$$x_0 = \frac{n_0(\text{HCl})}{n_0(\text{NMC111})} = \frac{[\text{HCl}]_0 \times l}{\frac{s}{M_{\text{NMC111}}}} = \frac{[\text{HCl}]_0 M_{\text{NMC111}}}{s/l}$$

A.N. Exp A : $x_0 = 19.4$; Exp B : $x_0 = 3.2$; Exp C : $x_0 = 1.21$.

Q.18. Déterminer la valeur critique x_1 telle que si x_0 est inférieur à x_1 , la seconde étape ne se produit pas. Pour laquelle des trois expériences cette condition s'applique-t-elle ? Calculer les rendement en lithium Li et en M pour cette expérience.

Solution : Un moyen simple pour que la seconde réaction ne se produise pas est que la première réaction ait consommé tout l'acide.

Ainsi, si LiMO_2 et HCl sont en proportions stœchiométriques pour la première réaction, alors :

$$\frac{n_0(\text{NMC111})}{1} = \frac{n_0(\text{HCl})}{\frac{4m-4}{2m-1}} \Rightarrow x_1 = \frac{n_0(\text{HCl})}{n_0(\text{NMC111})} = \frac{4m-4}{2m-1} = 1.375$$

Pour l'expérience C, on a $x_0 = 1.21 < x_1$, et on observe bien que la seconde réaction ne s'est pas effectuée.

Si on a effectué uniquement la première réaction, sachant que cette fois-ci le réactif limitant est HCl , alors, vu que la réaction est totale, on a un lien entre la quantité initiale de HCl et les quantités produites :

— Rendement en lithium :

$$\frac{n_0(\text{HCl})}{\frac{4m-4}{2m-1}} = \frac{n_{\text{LiCl}}}{\frac{2m-2}{2m-1}} \Rightarrow n_{\text{LiCl}} = \frac{n_0(\text{HCl})}{2}$$

Ainsi, le rendement en lithium est :

$$R_{\text{Li}} = \frac{n_{\text{LiCl}}}{n_0(\text{NMC111})} = \frac{x_0}{2} = 60 \%$$

— Rendement en métal :

$$\frac{n_0(\text{HCl})}{\frac{4m-4}{2m-1}} = \frac{n_{\text{MCl}_2}}{\frac{m-1}{2m-1}} \Rightarrow n_{\text{MCl}_2} = \frac{n_0(\text{HCl})}{4}$$

Ainsi, le rendement en métal est :

$$R_{\text{M}} = \frac{n_{\text{MCl}_2}}{n_0(\text{NMC111})} = \frac{x_0}{4} = 30 \%$$

Les résultats obtenus sont cohérents avec la figure 12.

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Attention à bien faire « pour cette expérience » et pas « pour $x_0 = x_1$ » (sinon, on obtient les rendements initiaux de l'expérience A et B).

Q.19. Justifier qualitativement la loi phénoménologique liant F_A à k_D , S , C_A et C_{Af} .

Solution : Puisque le réactif A réagit avec le solide donc au niveau du front de réaction, on en déduit qu'il y a moins de réactif A au niveau du front de réaction que loin du front soit $C_{Af} < C_A$. Ce gradient de concentration va créer un mouvement de particules par diffusion dirigé de la zone de forte concentration vers la zone de faible concentration. Ainsi ce flux de particule est positif dirigé vers le grain.

Ainsi, par une expression analogue à la loi de Fick, ce flux va dépendre d'un coefficient de diffusion D (ici d'une conductance de transfert k_D), et ce flux molaire dépend de la surface.

Q.20. On admet dans la suite que $F_A = F_{AC}$. Interpréter qualitativement cette relation. Montrer que $F_A = -\frac{1}{\nu} \frac{dn_B}{dt}$, où N_B est la quantité de matière du solide B.

Solution : Le fait que $F_A = F_{AC}$ signifie qu'en régime permanent tout le flux qui arrive au niveau du front est entièrement consommé (pas d'accumulation de matière dans la couche externe). En fait la conduction de particules qui génère le flux de particules s'établit à peu près à la même vitesse que la réaction.

Par définition du flux molaire en A, on a $F_A = -\frac{dn_A}{dt}$. Or, par un tableau d'avancement, on a aussi : $\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{\nu} \frac{dn_B}{dt}$, d'où

$$F_A = -\frac{1}{\nu} \frac{dn_B}{dt}$$

Q.21. Exprimer le flux F_A sous la forme $F_A = \frac{C_A}{R_{eq}}$, avec R_{eq} une « résistance de diffusion » que l'on exprimera en fonction de D , k_C et R .

Solution : On égalise les deux expressions de F_A :

$$k_C S C_{Af} = \frac{D}{R} S (C_A - C_{Af}) \Rightarrow C_{Af} = \frac{D}{D + R k_C} C_A$$

d'où :

$$F_A = F_{AC} = \frac{k_C S D}{D + R k_C} C_A = \frac{C_A}{R_{eq}}$$

avec $R_{eq} = \frac{1}{k_C S} + \frac{R}{S D}$.

Remarque

On remarque que c'est la somme d'une partie liée à la réaction chimique (car dépend de k_C) et d'une partie liée à la diffusion (car dépend de D).

Q.22. Soit $n_B(R)$ la quantité de matière du solide B comprise dans la boule de rayon R . Exprimer $n_B(R)$ en fonction de ρ_B , M_B et R , avec ρ_B la masse volumique de B et M_B sa masse molaire.

Solution : Vu que la particule est sphérique, alors $m_B = \rho_B \times \frac{4}{3} \pi R^3$. Ainsi :

$$n_B = \frac{4 \pi \rho_B R^3}{3 M_B}$$

Q.23. Dédurre des deux questions précédentes une équation différentielle à variables séparables portant sur l'évolution du rayon R de la sphère. Puis établir la relation suivante :

$$t = \tau_{\text{film}} \left(1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 \right) + \tau_{\text{cin}} \left(1 - \frac{R}{R_0} \right)$$

On exprimera :

- τ_{film} le temps caractéristique de transport dans la couche externe limite ;
- τ_{cin} le temps caractéristique de consommation par la réaction chimique ;

en fonction de ρ_B , M_B , R_0 , C_A , D , ν et k_C .

Solution : Avec les deux questions précédentes, on obtient :

$$-\frac{1}{\nu} \frac{4\pi\rho_B R^2}{M_B} \frac{dR}{dt} = \frac{C_A}{R_{eq}} = \frac{k_C S}{1 + \frac{Rk_C}{D}} C_A$$

$$\Rightarrow \frac{dR}{dt} = -\frac{\nu M_B k_C C_A}{\rho_B (1 + R \frac{k_C}{D})} \quad \text{car } S = 4\pi R^2$$

On sépare les variables :

$$\left(1 + R \frac{k_C}{D}\right) dR = -\frac{\nu M_B k_C C_A}{\rho_B} dt$$

puis on intègre entre R_0 et $R(t)$ et entre 0 et t :

$$\frac{D}{2k_C} \left[\left(1 + R \frac{k_C}{D}\right)^2 \right]_{R_0}^{R(t)} = -\frac{\nu M_B k_C C_A}{\rho_B} t = -\alpha t$$

or :

$$\left(1 + R(t) \frac{k_C}{D}\right)^2 - \left(1 + R_0 \frac{k_C}{D}\right)^2 = \frac{2k_C}{D} (R(t) - R_0) + \left(\frac{k_C}{D}\right)^2 (R(t)^2 - R_0^2)$$

d'où, en réarrangeant les termes :

$$t = \frac{R_0}{\alpha} \left(1 - \frac{R(t)}{R_0}\right) + \frac{k_C R_0^2}{2\alpha D} \left(1 - \left(\frac{R(t)}{R_0}\right)^2\right)$$

puis par identification et en remplaçant la valeur de α :

$$\tau_{\text{cin}} = \frac{\rho_B R_0}{\nu M_B k_C C_A} \quad \text{et} \quad \tau_{\text{film}} = \frac{\rho_B R_0^2}{2\nu D M_B C_A}$$

Q.24. Calculer numériquement le rapport $\frac{\tau_{\text{cin}}}{\tau_{\text{film}}}$. S'agit-il d'un contrôle cinétique ou convectif ?

Solution : On a :

$$\frac{\tau_{\text{cin}}}{\tau_{\text{film}}} = \frac{2D}{k_C R_0} \simeq 1.67 \times 10^3 \gg 1$$

Le régime est contrôlé par la cinétique.

B.II La précipitation sélective

Q.25. Lorsqu'on dissout dans l'eau de l'hydroxyde de manganèse (II) $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ jusqu'à saturation, la solution possède un pH égal à 9.9. Montrer que le produit de solubilité de l'hydroxyde de manganèse(II) est égal à $pK_s = 12.6$.

Solution : L'équation de dissolution s'écrit : $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 2\text{HO}^{-}_{(aq)}$, avec $K_s = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{HO}^{-}]^2}{(c^\circ)^3}$.

Or, d'après le produit ionique de l'eau :

$$[\text{HO}^{-}] = \frac{K_e}{[\text{H}^{+}]} = 10^{\text{pH} - pK_e} = 10^{-4.1}$$

Or, par un tableau d'avancement direct, on a $[\text{Mn}^{2+}] = \frac{[\text{HO}^{-}]}{2}$, ainsi :

$$K_s = \frac{1}{2} [\text{HO}^{-}]^3 \simeq 2.50 \times 10^{-13} \Rightarrow pK_s = -\log(K_s) = 12.6$$

Rapport du jury

La question, bien qu'accessible, n'est traitée que par deux tiers des candidats, et seuls 10% obtiennent tous les points.

Les questions suivantes, pourtant sans réelle difficulté, sont encore plus souvent ignorées.

Le jury encourage vivement les futurs candidats à ne pas négliger la chimie : les questions sont souvent abordables dès lors que les bases du programme sont maîtrisées et elles peuvent rapporter un nombre de points conséquent sans exiger un investissement démesuré.

Q.26. Écrire la condition de précipitation de chacun de ces solides. Puis exprimer le pH de début de précipitation en fonction du pK_s pour chacun des hydroxydes métalliques.

Solution : Pour chaque métal, on a précipitation si $Q_r = [M^{2+}][HO^-]^2 > K_s$, donc la concentration minimale en ions hydroxyde à partir de laquelle il y a précipitation est :

$$[HO^-]_{\min} = \sqrt{\frac{K_s}{C_0}}$$

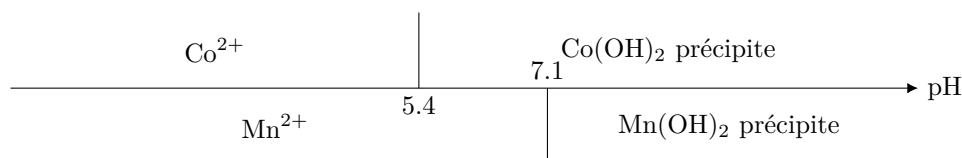
soit :

$$pH_{\min} = pK_e + \log([HO^-]) = pK_e - \frac{1}{2}pK_s - \frac{1}{2}\log(C_0)$$

Q.27. Effectuer l'application numérique pour chaque hydroxyde métallique et représenter les pH d'apparition des précipités sur un axe gradué.

Solution : A.N. : Cobalt (II) : $pH_{\min} = 5.42$; Manganèse (II) : $pH_{\min} = 7.12$.

On représente les diagrammes d'existence suivants :



Q.28. Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour précipiter sélectivement au moins 99 % de l'un des ions sans faire précipiter l'autre ? En déduire une méthode de séparation des cations métalliques considérés. Est-il possible également de précipiter sélectivement les ions Ni^{2+} ?

Solution : Si on a précipité 99 % du cobalt, alors il reste $C'_0 = 0.01 \times C_0$ et le pH de début de précipitation se trouve alors à $pH_{\min} = 4.42$.

Ainsi pour faire précipiter le cobalt sans faire précipiter le manganèse il faut

- soit prendre un pH vérifiant $4.42 < pH < 7.12$ en le prenant initialement supérieur à 5.42 puis en le baissant jusqu'à 4.42 progressivement.
- soit en se fixant tout du long un pH compris entre 5.42 et 7.12.

Puisque Ni^{2+} possède le même pK_s que le cobalt, il n'y a pas de zone disjointe qui ferait précipiter l'un sans faire précipiter l'autre donc il ne serait pas possible de séparer les ions Ni^{2+} des ions cobalt (II).