

SESSION 2024

CAPES
CONCOURS EXTERNE ET TROISIÈME CONCOURS
ET CAFEP ET CORRESPONDANTS

SECTION : PHYSIQUE-CHIMIE

ÉPREUVE ÉCRITE DISCIPLINAIRE
PARTIE A COMPOSITION DE PHYSIQUE
PARTIE B COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Le candidat rendra deux copies séparées pour chacune des deux parties de l'épreuve

Il appartient au candidat de vérifier qu'il a reçu un sujet complet et correspondant à l'épreuve à laquelle il se présente.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier. Le fait de rendre une copie blanche est éliminatoire.

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

► **Concours externe du CAPES de l'enseignement public :**

Épreuve à dominante physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B E	1 5 0 0 F	1 0 1 A	9 3 6 2

Épreuve à dominante chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B E	1 5 0 0 F	1 0 1 B	9 3 6 3

► **Concours externe du CAFEP/CAPES de l'enseignement privé :**

Épreuve à dominante physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B F	1 5 0 0 F	1 0 1 A	9 3 6 2

Épreuve à dominante chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B F	1 5 0 0 F	1 0 1 B	9 3 6 3

► **Troisième concours du CAPES de l'enseignement public :**

Épreuve à dominante physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B V	1 5 0 0 F	1 0 1 A	9 3 6 2

Épreuve à dominante chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B V	1 5 0 0 F	1 0 1 B	9 3 6 3

► **Troisième concours CAFEP/CAPES de l'enseignement privé :**

Épreuve à dominante physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B W	1 5 0 0 F	1 0 1 A	9 3 6 2

Épreuve à dominante chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B W	1 5 0 0 F	1 0 1 B	9 3 6 3

Partie A : Composition de physique

Des économies d'énergie à la maison

Plan du sujet

Données	1
I. Baisser le chauffage de 1°C	2
1. Consommation d'électricité à la maison	2
2. Modélisation de la maison	2
3. Chauffage électrique	3
II. Le Li-Fi, solution pour du numérique responsable ?	4
1. Propagation d'une onde électromagnétique	4
2. Modélisation de la consommation électrique	5
3. Étude du récepteur optique	6

De nombreuses campagnes de communication incitent à réduire notre consommation énergétique à la maison. Sur une brochure de l'ADEME (agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie) parue en juillet 2022 intitulée « Réduire sa facture d'électricité », il est notamment mentionné :

- faire des économies de chauffage : baisser le chauffage de 1 °C pour réduire de 7 % la consommation de chauffage ;
- adopter un comportement responsable à propos du numérique puisque 10 % de la consommation électrique française est liée aux services numériques.

L'objectif de ce problème est de modéliser les situations décrites et de quantifier les économies d'énergie réalisées.

Données :

- constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- coefficient isentropique de l'air : $\gamma = 1,40$;
- constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- pression atmosphérique : $P_0 = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$;
- célérité de la lumière dans le vide $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;
- relation entre opérateurs vectoriels : $\vec{\text{rot}}(\vec{\text{rot}}\vec{A}) = \vec{\text{grad}}(\text{div}\vec{A}) - \vec{\Delta}\vec{A}$;
- la conversion degré Celsius-kelvin est supposée connue du candidat.

Les questions intitulées « **Question Ouverte** » nécessitent de l'initiative. Le candidat est invité à consigner ses pistes de recherche et à y consacrer un temps suffisant. La qualité de la démarche choisie et son explicitation seront évaluées tout autant que le résultat final.

I. Baisser le chauffage de 1°C

1. Consommation d'électricité à la maison

La figure 1 présente la consommation des appareils électriques usuels présents dans une habitation.

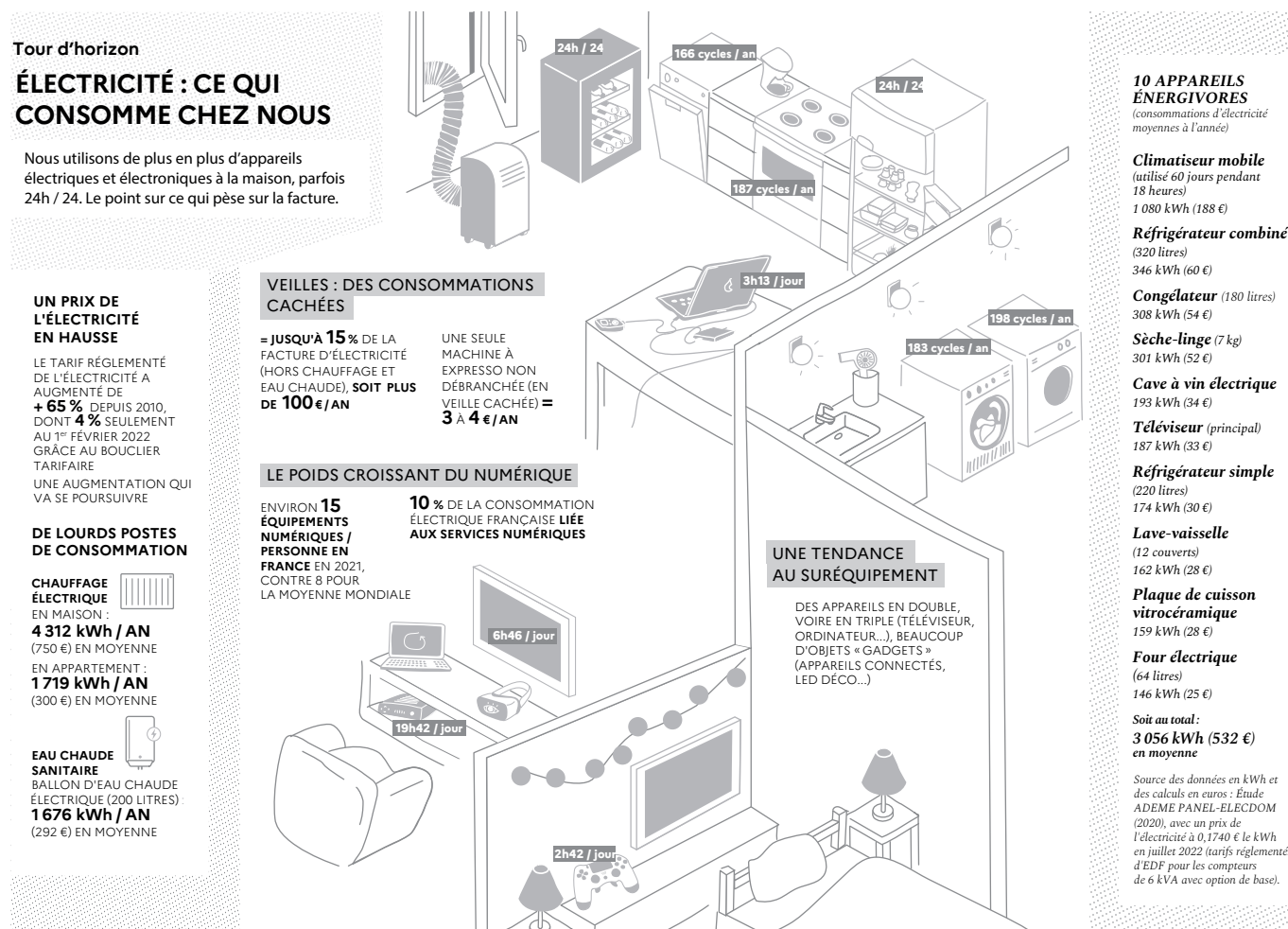


FIGURE 1 – Extrait d'une brochure de l'ADEME : réduire sa facture d'électricité – juillet 2022.

Q1 Les consommations de chauffage électrique et d'eau chaude sanitaire sont données en kWh/AN (AN désigne une durée d'une année) alors que les consommations des 10 appareils énergivores sont données en kWh. Quelles sont les grandeurs physiques considérées dans chacun de ces deux cas ?

Q2 Calculer la puissance moyenne sur une année, en watt, du chauffage électrique « en maison ».

Q3 Un parc éolien est constitué de six génératrices éoliennes pouvant chacune fournir 2 MW. En considérant que seule 50 % de la puissance totale est finalement directement utilisable, estimer le nombre de maisons que l'on peut chauffer à l'électricité à l'aide de ces six génératrices. Quelles sont les raisons expliquant la disponibilité d'une partie seulement de la puissance produite ? Quels problèmes poserait une production d'électricité fondée uniquement sur l'utilisation d'éoliennes ?

2. Modélisation de la maison

Cette partie propose l'étude simplifiée du chauffage hivernal d'une maison dont la température moyenne intérieure est $T_i = 19^\circ\text{C}$. Pour modéliser les échanges thermiques, on fait l'approximation d'une évolution quasi-stationnaire pour laquelle on utilise des résistances thermiques.

Q4 Les échanges thermiques peuvent s'effectuer selon trois modes. Citer ces trois modes de transfert thermique en les illustrant par des exemples.

Q5 Quelle est la signification d'une évolution quasi-stationnaire ?

Q6 Après avoir énoncé la loi de Fourier et la forme locale de la loi d'Ohm, dresser un tableau d'analogies entre les grandeurs thermodynamiques (conductivité thermique : λ , température : T , flux thermique : Φ , vecteur densité de flux thermique : $\vec{j}_Q$ et résistance thermique : R_{th}) et les grandeurs électriques (potentiel : V , intensité du courant électrique : I , résistance électrique : R_{elec} , conductivité électrique : γ_{elec} , vecteur densité de courant électrique : $\vec{j}$).

Pour simplifier l'étude et fixer des ordres de grandeur, on considère une maison de plain-pied comportant une seule pièce de 100 m^2 modélisée par un parallélépipède surmonté d'un toit. La hauteur de la pièce est $H = 2,5 \text{ m}$. La maison est construite dans une région où la température moyenne de l'air extérieur durant la période hivernale est $T_e = -1^\circ\text{C}$. La température dans le vide sanitaire (espace sous le sol de la maison) est de $T_{vs} = 10^\circ\text{C}$.

Le tableau ci-dessous présente les données concernant l'isolation de la maison :

	Surfaces (m^2)	Matériau	Épaisseur (mm)	Résistance thermique surfacique ($\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$)
Murs extérieurs	82,3	enduit/brique/isolant/plâtre	630	3,7
Sol	100	béton/isolant	280	3,0
Toiture	104	isolant/couverture	270	4,5
Vitrages	16	verre/air/verre	4/12/4	2,6
Porte	1,7	bois	40	0,37

Q7 « Question Ouverte ». On suppose dans cette question que la température de la maison reste constante. Après avoir modélisé les différents échanges thermiques, évaluer le flux thermique total perdu par la maison. Quelle serait l'augmentation de ce flux thermique si la maison était chauffée à une température $T_i = 20^\circ\text{C}$? Peut-on dire que dans le cadre de cette modélisation, diminuer la température de 1°C permet de réduire de 7 % sa consommation de chauffage ?

3. Chauffage électrique

À présent, on considère que la température à l'intérieur de la maison est une fonction du temps : $T_i(t)$. Dans cette partie la durée nécessaire au chauffage de la maison et la puissance électrique permettant le maintien de la température sont évaluées. Le chauffage est allumé à l'instant $t = 0$, la température intérieure de la maison (air intérieur et murs intérieurs) vaut alors $T_i(t = 0) = T_0 = 15^\circ\text{C}$. Le chauffage électrique de la maison est allumé et consomme une puissance constante $\mathcal{P}_e$.

D'un point de vue thermodynamique, le système étudié dans cette partie est composé :

- des murs intérieurs de la maison modélisés par une phase condensée incompressible et indilatable de capacité thermique C_M . On note H_M son enthalpie ;
- de l'air intérieur assimilé à un gaz parfait diatomique de capacité thermique à pression constante C_P . On note H_a son enthalpie.

On considère que le système étudié est un système **fermé**.

Q8 Définir les termes incompressible et indilatable.

Q9 Qu'est ce qu'un système fermé ? Discuter qualitativement cette hypothèse.

Q10 Estimer la valeur de la quantité de matière d'air n présent à l'intérieur de la maison.

Le système subit une transformation élémentaire monobare, sa température passant de T_i à $T_i + dT_i$.

Q11 Quelle propriété de l'enthalpie permet de relier l'enthalpie du système étudié H à H_M et H_a ? En déduire que $dH = C dT_i$ où C est une constante que l'on exprimera en fonction de C_P et C_M .

On note R_e la résistance thermique entre la maison et l'air extérieur et R_{vs} la résistance thermique entre la maison et le vide sanitaire. Dans la suite on prendra $C = 9,9 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $R_e = 1,8 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$ et $R_{vs} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$.

Q12 En appliquant le premier principe de la thermodynamique au système étudié entre deux instants voisins t et $t + dt$, montrer que l'équation différentielle vérifiée par la température du système étudié T_i s'écrit :

$$C \frac{dT_i}{dt} + T_i \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_{vs}} \right) = \frac{T_{vs}}{R_{vs}} + \frac{T_e}{R_e} + \mathcal{P}_e$$

Tournez la page S.V.P.

Q13 En vous appuyant sur l'analogie de la question Q6, proposer un schéma électrique équivalent.

Q14 Évaluer l'ordre de grandeur du temps caractéristique du régime transitoire. L'hypothèse d'une évolution quasi-stationnaire est-elle validée (question Q5) ?

Q15 « **Question Ouverte** ». On souhaite que la température du système étudié atteigne sa température finale $T_{if} = 19^\circ\text{C}$ en moins d'une heure (on rappelle que $T_i(t=0) = T_0 = 15^\circ\text{C}$). Déterminer la valeur de la puissance nécessaire à fournir par les radiateurs électriques. On développera les hypothèses permettant d'éviter une résolution analytique complexe. Quelle serait la surconsommation si l'on souhaitait chauffer, avec les mêmes contraintes, la maison avec un degré supplémentaire ? Commenter alors la réduction de 7 % de la consommation.

II. Le Li-Fi, solution pour du numérique responsable ?

Le Li-Fi (Light Fidelity) est une technologie de communication sans fil reposant sur l'utilisation de la lumière visible. Les données sont transmises par des diodes électroluminescentes (LED) modulées à très haute fréquence puis reçues par des photodiodes intégrées aux terminaux (tablettes, ordinateurs, consoles de jeu...). Les avantages de cette technologie sont un débit plus élevé, une protection des données car les ondes lumineuses ne traversent pas les murs contrairement aux ondes radiofréquences ainsi qu'une consommation électrique réduite par rapport au Wi-Fi. L'objectif de cette partie est d'étudier le Li-Fi et d'identifier des aspects permettant d'envisager cette technologie pour réduire la consommation énergétique lors de transferts de données à la maison. Une piste sera d'exploiter le fait que le Wi-Fi utilise une émission d'onde supposée isotrope alors que le Li-Fi utilise une émission plus directive. Une comparaison simplifiée du Wi-Fi et du Li-Fi est représentée sur la figure 2.

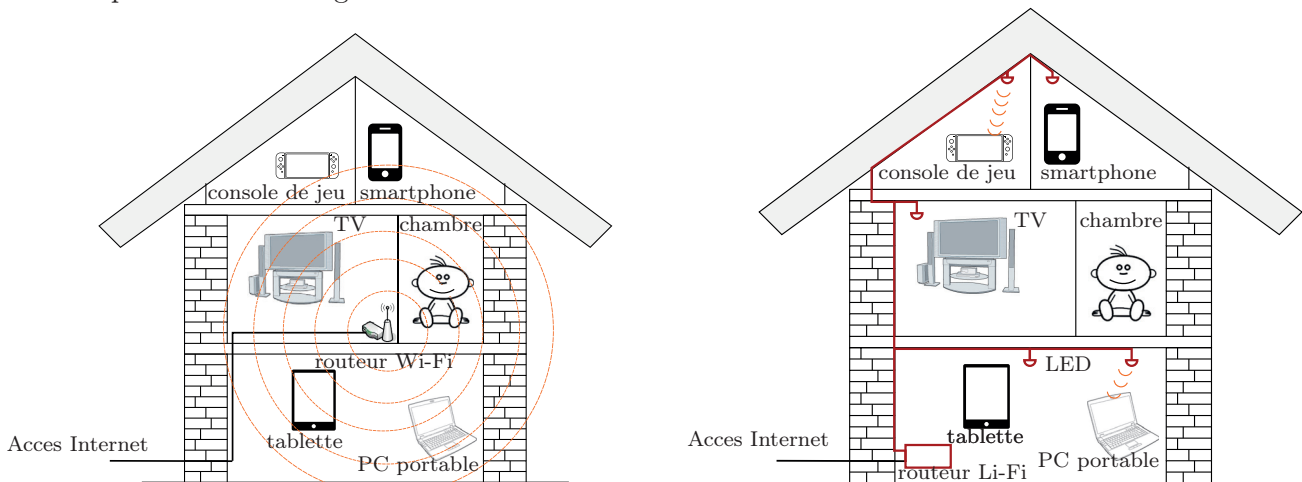


FIGURE 2 – Comparaison simplifiée du Wi-Fi et du Li-Fi au sein d'une maison comportant plusieurs terminaux.

1. Propagation d'une onde électromagnétique

On suppose dans cette partie que la propagation d'une onde électromagnétique dans l'air est identique à celle dans le vide. La fréquence de l'onde électromagnétique associée au Wi-Fi est $f = 2,45\text{ GHz}$.

Q16 Calculer la longueur d'onde associée à cette onde. À quel domaine du spectre électromagnétique appartient-elle ? Quel est l'intervalle de longueur d'onde utilisé dans la technologie Li-Fi ?

Q17 Rappeler les équations de Maxwell dans le vide et montrer que l'équation de propagation vérifiée par le vecteur champ électrique $\vec{E}$ s'écrit :

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0}$$

Q18 On étudie la propagation d'une onde plane, progressive, monochromatique (OPPM) solution de l'équation de propagation précédente. Cette onde se propage suivant l'axe des z , dans le sens des $z > 0$, et est polarisée rectilignement suivant l'axe (Ox). Proposer une expression mathématique pour le vecteur champ électrique $\vec{E}$ correspondant en expliquant la démarche et en définissant les notations utilisées puis vérifier que celle-ci est solution de l'équation de propagation précédente.

On suppose que l'antenne Wi-Fi émet de façon isotrope dans toutes les directions de l'espace avec une puissance $P_W = 100 \text{ mW}$. Localement on assimile l'onde émise par l'antenne à l'OPPM étudiée précédemment.

Q19 Déterminer la puissance surfacique P_{sw} reçue à une distance $d_W = 10 \text{ m}$ de l'antenne en fonction de P_W et d_W . Effectuer l'application numérique.

Pour évaluer un premier avantage énergétique du Li-Fi, la figure 3 présente un modèle de spot Li-Fi extrait d'un catalogue technique paru en mars 2022.

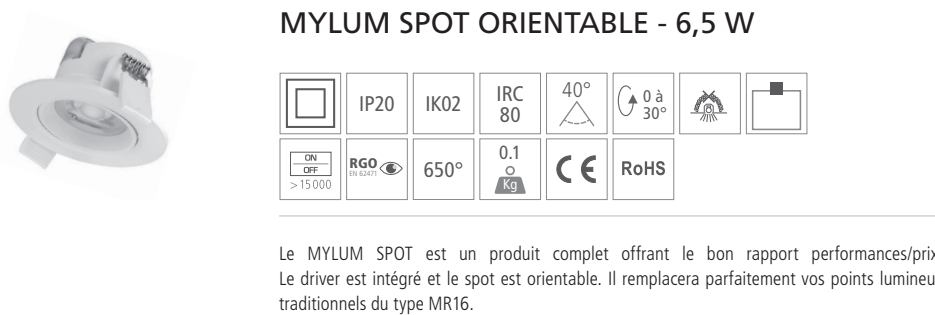


FIGURE 3 – Caractéristiques d'un spot Li-Fi (extrait d'un catalogue technique – mars 2022).

Lorsqu'un émetteur émet de façon directive, la puissance surfacique moyenne reçue à une distance d_L s'écrit :

$$P_{sL} = \frac{P_L}{2\pi d_L^2 (1 - \cos \alpha)}$$

où α est le demi-angle au sommet du cône d'émission et P_L la puissance de la source lumineuse en watt.

Q20 Montrer que si l'on souhaite conserver une puissance surfacique moyenne identique en Wi-Fi et en Li-Fi au niveau d'un récepteur, alors la puissance de la source lumineuse s'écrit : $P_L = P_W \frac{d_L^2 (1 - \cos \alpha)}{2d_W^2}$.

Q21 En exploitant l'extrait du catalogue technique de la figure 3, calculer numériquement le rapport $\frac{P_L}{P_W}$ en prenant $d_W = 10 \text{ m}$ et $d_L = 3 \text{ m}$. Conclure.

2. Modélisation de la consommation électrique

Afin de comparer les consommations énergétiques entre le Li-Fi et le Wi-Fi, on souhaite mesurer la puissance électrique consommée entre un point d'accès Wi-Fi et un terminal via l'intermédiaire d'un périphérique USB Wi-Fi appelé dongle. La transmission de données est assurée par un logiciel dédié appelé Iperf. La puissance rayonnée par le point d'accès ainsi que le débit en mégabits par seconde (Mbps) peuvent être modifiés. L'alimentation électrique du point d'accès Wi-Fi est réalisée par l'intermédiaire d'une alimentation stabilisée délivrant une tension constante $U_a = 9,0 \text{ V}$. Le dongle Wi-Fi est connecté par un câble USB constitué de quatre fils : un fil de masse, un fil d'alimentation au potentiel $U_u = 5,0 \text{ V}$ et deux fils permettant la transmission des données. Pour réaliser l'expérience le fil d'alimentation du câble USB a été sectionné pour pouvoir y connecter une résistance R_2 . La figure 4 présente un schéma simplifié du montage.

Q22 Quel est l'intérêt d'ajouter des résistances R_1 et R_2 en série sur les fils d'alimentation du point d'accès et du dongle Wi-Fi ? Comment choisir les valeurs de ces résistances pour que l'ajout de ces résistances ne perturbe pas le fonctionnement du point d'accès et du dongle ?

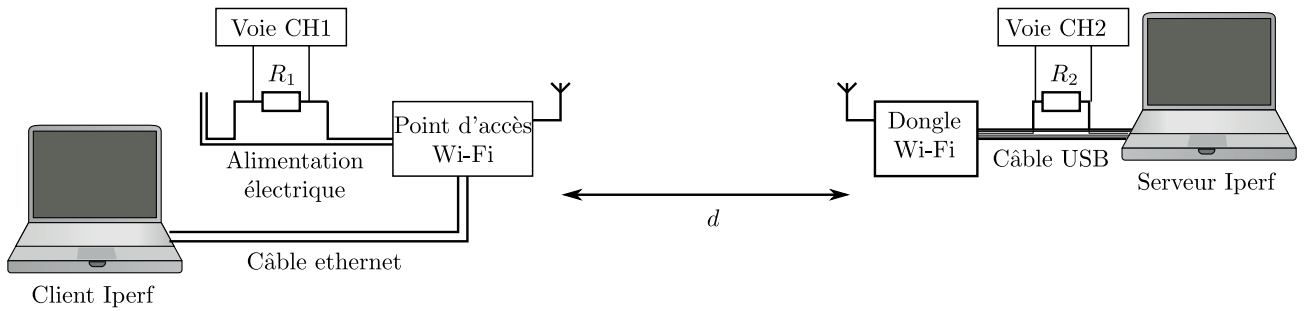


FIGURE 4 – Description du montage expérimental permettant la mesure de la consommation.

Q23 On appelle respectivement $u_1(t)$ et $u_2(t)$ les tensions aux bornes des résistances R_1 et R_2 . Exprimer les puissances électriques instantanées consommées par le point d'accès $p_a(t)$ et par le dongle $p_u(t)$ en fonction de $u_1(t)$, $u_2(t)$, R_1 , R_2 , U_u et U_a .

Q24 Quelle pourrait être la difficulté expérimentale éventuellement rencontrée, si l'on souhaite mesurer les tensions $u_1(t)$ et $u_2(t)$ à l'aide d'un oscilloscope classique à deux voies ?

Les puissances instantanées mesurées à partir du montage expérimental précédent sont représentées sur la figure 5 dans le cas d'une transmission descendante (point d'accès vers dongle) de 1 Mbps (méga bits par seconde). On constate sur cette figure que lorsqu'une onde est émise par le point d'accès ou le dongle, la puissance électrique consommée augmente significativement (la puissance consommée passe d'un niveau bas à un niveau haut).

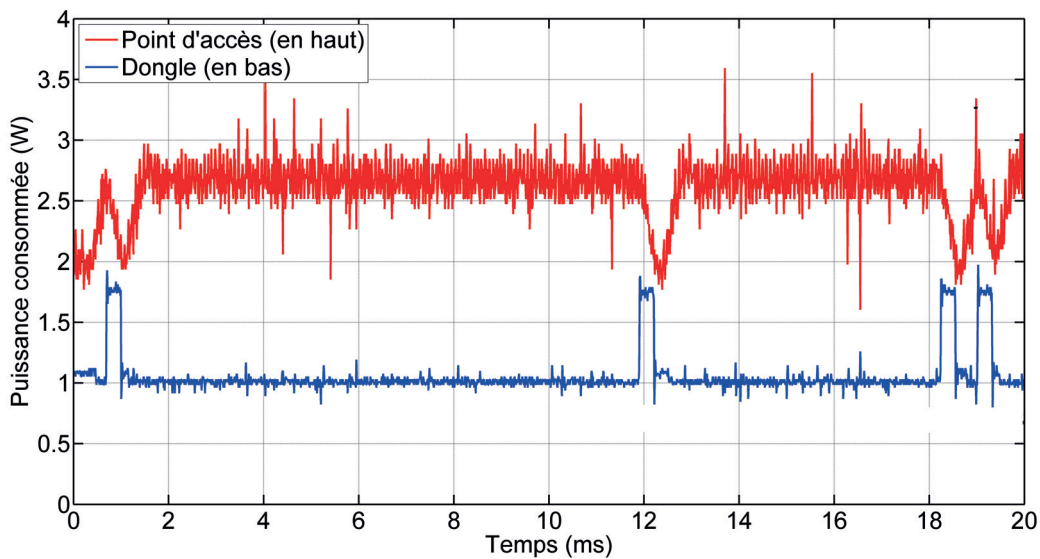


FIGURE 5 – Mesure de la puissance instantanée lors d'une transmission entre un point d'accès et un dongle Wi-Fi.

Q25 À partir de la figure 5, estimer la surconsommation liée à la puissance rayonnée par l'onde électromagnétique émise par le point d'accès et par le dongle.

Q26 « **Question Ouverte** ». D'après la figure 1, l'utilisation moyenne d'une console de jeu et d'un PC portable atteint environ 6 h/jour. En utilisant les résultats des questions Q21 et Q25, proposer une modélisation de l'économie d'énergie réalisée en une journée puis sur une année en considérant le remplacement d'une technologie Wi-Fi par une technologie Li-Fi. Les différentes hypothèses faites seront explicitées et un commentaire sur la valeur finale est attendu.

3. Étude du récepteur optique

Dans le but d'augmenter la puissance du signal optique reçu et ainsi diminuer la puissance émise, on s'intéresse dans cette partie au récepteur optique.

Le récepteur optique doit collecter un maximum de lumière tout en limitant sa masse et son encombrement pour qu'il puisse être intégré sur différents terminaux mobiles (smartphone, tablette, TV...). L'utilisation d'une lentille de Fresnel est adaptée car à distance focale et diamètre identiques à ceux d'une lentille « standard », elle a une épaisseur et une masse considérablement plus faibles.

Q27 Dans cette partie on se place dans le cadre de l'optique géométrique. Rappeler les hypothèses associées.

Q28 Comment doit-on positionner la photodiode par rapport à la lentille du collecteur ? Justifier.

Avant de procéder à l'étude d'une lentille de Fresnel, on s'intéresse, dans un premier temps, à un prisme d'indice n et d'angle au sommet A comme celui représenté sur la figure 6. On note i et i' les angles d'incidence et d'émergence au niveau des faces d'entrée et de sortie du prisme ainsi que r et r' les rayons réfractés sur les faces d'entrée et de sortie. On note D l'angle de déviation du rayon incident à l'issue de sa traversée dans le prisme.

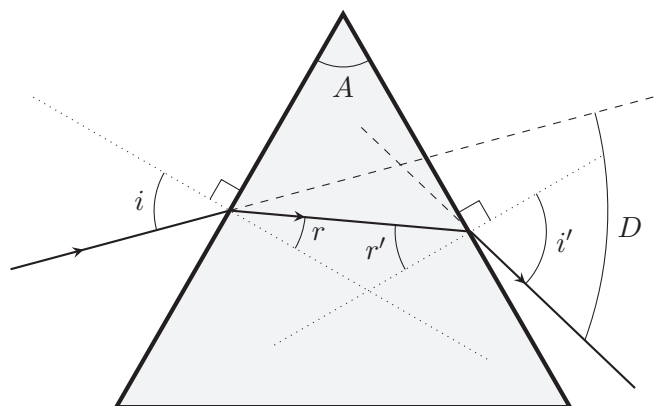


FIGURE 6 – Vue en coupe d'un prisme d'indice n .

Q29 Établir, en justifiant, les quatre relations ci-dessous :

$$\sin i = n \sin r$$

$$\sin i' = n \sin r'$$

$$A = r + r'$$

$$D = i + i' - A$$

On suppose dans la suite du problème que le rayon incident est quasiment normal et que tous les angles considérés sont petits.

Q30 Montrer que la déviation subie par un rayon s'écrit : $D = (n - 1)A$.

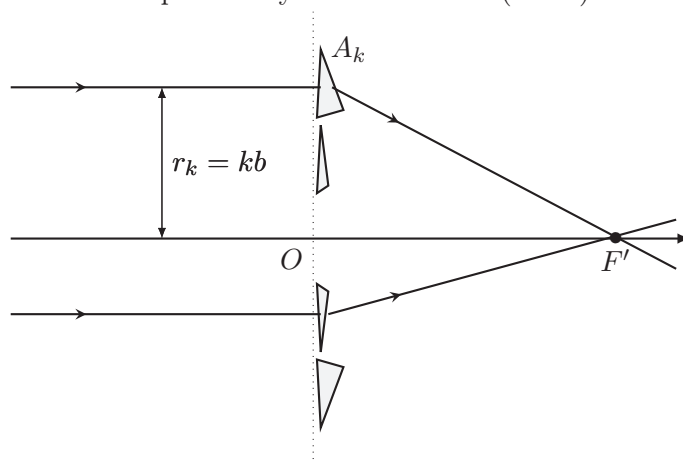


FIGURE 7 – Principe de la lentille de Fresnel.

La lentille de Fresnel est réalisée à partir de prismes de ce type répartis de part et d'autre de l'axe optique. Ils sont régulièrement espacés, le k^{e} prisme est à la distance $r_k = kb$ de l'axe optique avec b la distance moyenne entre deux prismes consécutifs. Les prismes sont orientés de manière à rabattre un faisceau parallèle vers l'axe optique (figure 7). On désigne par A_k l'angle au sommet du k^{e} prisme. L'ensemble est invariant par rotation autour de l'axe (OF') .

Q31 Quelle doit être l'expression de l'angle A_k pour qu'un rayon parallèle à l'axe optique distant de r_k vienne converger en un point F' défini par $f' = \overline{OF'}$?

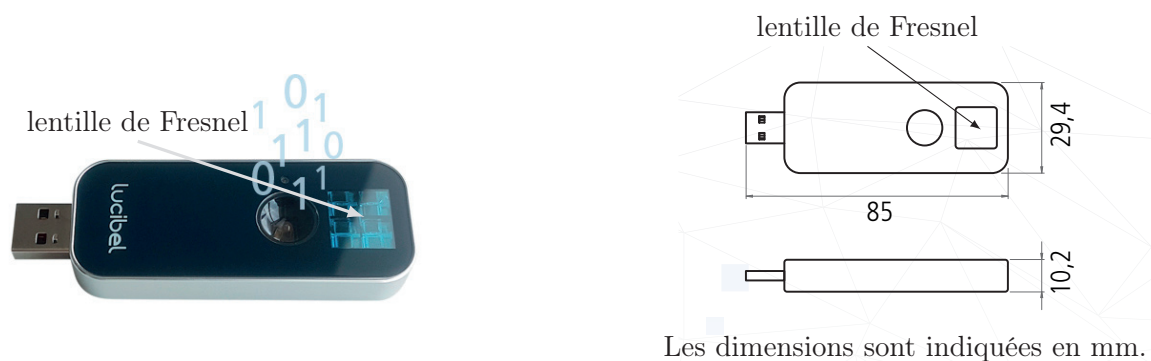


FIGURE 8 – Photo et dimensions d'un dongle USB Li-Fi (extrait d'un catalogue technique – mars 2022).

Q32 La figure 8 montre un dongle USB Li-Fi muni d'un émetteur optique (partie circulaire) et d'un récepteur optique (à droite du dongle). Les dimensions en mm sont reportées à droite de la photo. Les hypothèses considérées précédemment sont-elles vérifiées ?

PARTIE B : COMPOSITION DE CHIMIE

Les piles au lithium dans les automobiles

Table des matières

Données

- I.** Le lithium
- II.** L'accumulateur Li-ion
 - A-** Description de l'accumulateur Li-ion
 - B-** L'électrode positive
 - C-** L'électrode négative
 - D-** Comparaison des moteurs thermique et électrique
- III.** L'électrolyte

Document – réponse à rendre avec la copie

Données

- **Constante d'Avogadro** : $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- **Constante de Faraday** : $\mathcal{F} = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- **Constante des gaz parfaits** : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- À **T = 298 K**, on considère que $\frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} \approx 0,06 \text{ V}$
- **Masse volumique de quelques métaux** :

Métal	Aluminium	Fer	Cuivre	Zinc	Titane
Masse volumique ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	$2,7 \cdot 10^3$	$7,9 \cdot 10^3$	$9,0 \cdot 10^3$	$7,1 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^3$

- **Masse volumique de l'octane** : $\rho(\text{C}_8\text{H}_{18(\ell)}) = 720 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- **Numéros atomiques** :

Élément	Oxygène	Phosphore	Fer
Numéro atomique	8	15	26

- **Masses molaires** :

Élément	H	Li	C	N	O	Cl	P	Fe
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1,0	6,95	12,0	14,0	16,0	35,5	31,0	55,8

- **Rayon métallique du lithium** : $R_{\text{Li}} = 155 \text{ pm}$
- **Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$ à 298 K, supposées indépendantes de la température** :

Espèce	$\text{C}_8\text{H}_{18(\ell)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f H^0$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	- 227	- 242	- 394	0

- **Enthalpie standard de fusion de l'eau pure** : $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 6,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- **Potentiels standards d'oxydo-réduction à 25 °C** :

Couples d'oxydo-réduction	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$
Potentiels standards E^0 /ESH	$E_1^0 = -0,24 \text{ V}$	$E_2^0 = 0,77 \text{ V}$	$E_3^0 = 1,33 \text{ V}$

- **Longueurs de liaison covalente phosphore - oxygène** :

Liaison simple P – O	Liaison double P = O
158 pm	150 pm

- **Vibration de quelques groupes fonctionnels en infra-rouge** :

Liaison	O – H acide carboxylique	C – H alcane	C = O	C – O	C – H aldéhyde
Nombre d'onde σ (cm^{-1})	2500 – 3200	2800 – 3000	1650 – 1840	1050 – 1450	2750 – 2900 (2 bandes)

Le prix Nobel de chimie 2019 a été décerné à John B. Goodenough (Université du Texas, Etats-Unis), Stanley Whittingham (Université de Binghamton, Etats-Unis) et Akira Yoshino (Université de Meijo, Japon) pour la découverte et le développement des batteries lithium-ion Li-ion. Ces dernières sont à la base de l'émergence de nombreuses technologies portatives et mobiles telles que les téléphones et ordinateurs portables ou les transports électriques (voiture, scooter, vélo) à grande autonomie. Elles sont également pressenties pour jouer un rôle important dans la transition énergétique à venir.

Généralités sur un accumulateur Li-ion

- Un accumulateur Li-ion fonctionne sur le principe dit « rocking chair » : il est basé sur l'échange réversible d'ions lithium entre deux électrodes.
- Un accumulateur se compose d'une électrode positive et d'une électrode négative qui sont séparées par un séparateur polymère, l'ensemble étant imprégné d'un électrolyte, le plus souvent un sel de lithium dissous dans un solvant organique. Ces deux électrodes sont reliées par un circuit électrique externe à un générateur lors de la charge ou à un récepteur lors de la décharge.

L'accumulateur Li :

Le lithium métal a un potentiel standard d'oxydoréduction très bas ($E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 = -3,04 \text{ V}$) et une capacité spécifique très importante ($3,86 \text{ Ah} \cdot \text{g}^{-1}$), ce qui en fait une excellente électrode négative capable de fournir une quantité illimitée d'ions lithium. Cette technologie contenant du lithium métallique a été le précurseur des systèmes rechargeables au lithium mais elle a été abandonnée en raison de problèmes de sécurité.

I. Le lithium

Le lithium de symbole Li et de numéro atomique $Z = 3$ est un métal mou très réactif qui s'oxyde au contact de l'air ou de l'eau. Il tire son nom du grec *lithos*, pierre. Identifié en Suède par Johan August Arfwedson en 1817, il ne fut isolé que bien plus tard par William Thomas Brande par électrolyse de l'oxyde Li_2O .

Q1. a) Dans quelle colonne de la classification périodique le lithium se situe-t-il ? Nommer la famille à laquelle il appartient.

b) Quel ion stable le lithium peut-il former ? Justifier le caractère réducteur du lithium.

Le lithium métallique cristallise à température ambiante dans une structure cubique centrée représentée ci-après (figure 1).

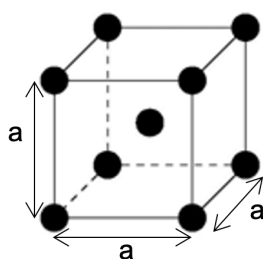


Figure 1 : Maille cubique centrée.

- Q2. a)** Déterminer le nombre d'atomes de lithium par maille.
- b)** Définir la coordinence d'une entité et la déterminer pour les atomes de lithium.
- c)** Exprimer le paramètre de maille a en fonction du rayon métallique du lithium R_{Li} . En déduire la valeur du paramètre de maille a .
- d)** Évaluer la masse volumique du lithium, notée ρ_{Li} et exprimée en $kg \cdot m^{-3}$. Commenter la valeur.
- e)** Définir la compacité C et l'évaluer pour la structure cubique centrée du lithium.

Aux températures inférieures à $-200\text{ }^{\circ}C$, le lithium cristallise dans une structure hexagonale compacte, dite variété allotropique.

Q3. Définir la notion d'allotropie.

II. L'accumulateur Li-ion

A- Description de l'accumulateur Li-ion

- Dans les accumulateurs Li-ion, l'électrode négative en lithium est remplacée par un matériau d'insertion, du graphite, dans lequel les ions lithium peuvent s'insérer de façon réversible. On parle d'électrode au graphite lithié de formule LiC_6 .
- L'électrode positive est constituée également par un composé d'insertion dont le potentiel d'oxydo-réduction est le plus élevé possible, par exemple un oxyde lithié d'un métal de transition comme $LiMO_2$ ($M = Co, Ni$), $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$.
- Les ions Li^+ circulent entre les deux composés d'insertion au rythme des cycles de charge et de décharge.
- En décharge, l'accumulateur délivre du courant. Le lithium stocké dans l'électrode négative se désinsère, libère un électron et les ions Li^+ migrent vers l'électrode positive à travers l'électrolyte. Les ions Li^+ se réinsèrent dans l'électrode positive et les électrons se recombinaient dans l'électrode induisant une réduction. La figure 2 suivante montre un schéma de ce fonctionnement (le séparateur polymère n'a pas été représenté).

La figure 2 est reproduite dans **le document – réponse à rendre avec la copie.**

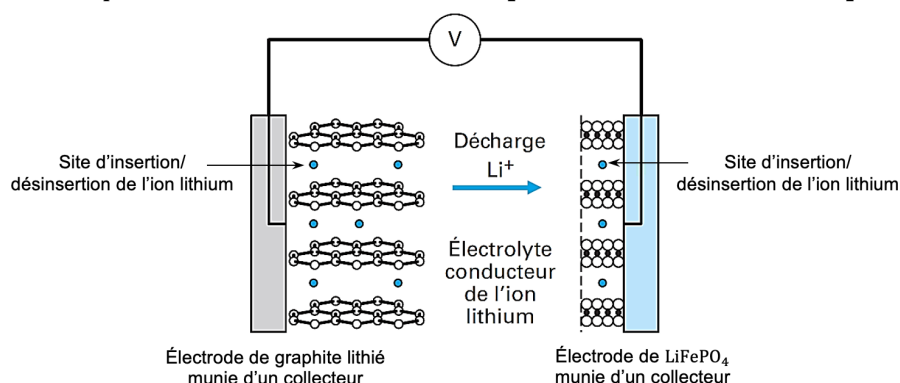


Figure 2 : Schéma illustrant la décharge d'une cellule lithium-ion, faisant intervenir des composés d'insertion (graphite lithié et $LiFePO_4$).

Source : J. Robert et J. Alzieu, *Accumulateurs au lithium, Techniques de l'ingénieur* (2005)

- Lors de la charge de l'accumulateur, on assiste à l'opération inverse, le flux d'électrons de l'électrode positive vers l'électrode négative est induit par un apport extérieur d'énergie. Dans le même temps, les ions Li^+ suivent le même chemin à travers l'électrolyte, et la batterie se recharge.

Par la suite, on s'intéressera à des cellules de type phosphate de fer lithié LiFePO_4 dites LFP.

Q4. Compléter le schéma de la figure 2 du **document – réponse à rendre avec la copie** en indiquant le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur lors de la décharge ainsi que la nature de chacune des électrodes (anode ou cathode).

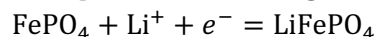
B- L'électrode positive

Q5. Écrire la configuration électronique à l'état fondamental du fer ainsi que celle de l'ion Fe^{2+} .

Q6. L'ion phosphate

- Donner le schéma de Lewis de l'ion phosphate PO_4^{3-} . L'atome de phosphore est l'atome central.
- Représenter les formules mésomères les plus hautement contributives à la description de l'ion phosphate.
- Dans l'ion phosphate, les longueurs de liaison phosphore-oxygène sont toutes égales à 154 pm et les angles entre les liaisons sont tous égaux à $109,5^\circ$. Commenter ces valeurs au regard des questions précédentes.

À l'électrode positive, lors de la décharge de l'accumulateur, le phosphate de fer FePO_4 se combine aux ions lithium Li^+ pour former le phosphate de fer lithié LiFePO_4 . La demi-équation électronique traduisant ce phénomène pendant la décharge est la suivante :



Outre son utilisation comme matériau d'électrode dans un accumulateur, le fer au nombre d'oxydation +II peut être utilisé pour titrer l'éthane-1,2-diol, également appelé l'éthylène glycol. Ce composé, de formule brute $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, est utilisé dans le liquide de refroidissement des automobiles.

Titration d'un liquide de refroidissement

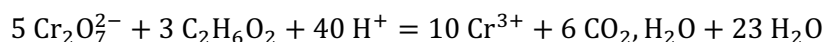
Une solution aqueuse S est préparée en dissolvant $m = 3,90$ g de liquide de refroidissement dans un litre d'eau, sans changement de volume. On réalise un dosage indirect en faisant réagir la solution S avec un excès de dichromate de potassium ($2 \text{K}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-}$), l'excès de dichromate étant dosé par une solution d'ions Fe(II) ($\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$).

Protocole du titrage

- Dans un erlenmeyer de 100 mL, verser un volume $V_1 = 10,0$ mL de solution de dichromate de potassium de concentration $C_1 = 0,100 \text{ mol. L}^{-1}$ puis ajouter lentement 5 mL d'acide sulfurique concentré.
- Verser dans l'erlenmeyer un volume $V = 10,0$ mL de la solution S, puis chauffer au bain marie pendant 30 minutes.
- Transférer la totalité du contenu de l'erlenmeyer dans un erlenmeyer de 250 mL, ajouter environ 100 mL d'eau, puis quelques gouttes d'un indicateur de fin de réaction.
- À l'aide d'une burette graduée, introduire progressivement la solution d'ions Fe^{2+} de concentration $C_2 = 0,250 \text{ mol. L}^{-1}$ jusqu'au virage vert franc de la solution dans l'erlenmeyer.

Le volume de solution d'ions Fe^{2+} versé à l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 11,4$ mL.

Q7. L'équation de la réaction modélisant l'action des ions dichromate sur l'éthylène glycol est la suivante :



La constante d'équilibre à 25 °C associée est $K^0 = 10^{785}$.

- Écrire l'équation de la réaction modélisant l'action des ions dichromate sur les ions Fe(II). Calculer sa constante d'équilibre à 25 °C.
- Établir la relation mathématique entre la quantité de matière des ions dichromate initialement versée dans l'erlenmeyer, notée $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^i$, celle d'éthylène glycol prélevée dans la solution S, notée n_{gly} , et celle des ions Fe(II) versée à l'équivalence, notée $n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{eq}}$.
- En déduire l'expression littérale de la concentration en quantité de matière d'éthylène glycol de la solution S, notée C, en fonction de C_1 , C_2 , V_1 , V_{eq} et V. Calculer C.

Le pourcentage massique d'éthylène glycol dans le liquide de refroidissement, trouvé grâce à l'exploitation du titrage indirect, est de 50 %.

La figure 3 représente le diagramme binaire simplifié isobare ($P = 1,00 \text{ bar}$) solide-liquide eau/éthane-1,2-diol en pourcentage massique. La figure 3 est reproduite dans le **document – réponse à rendre avec la copie.**

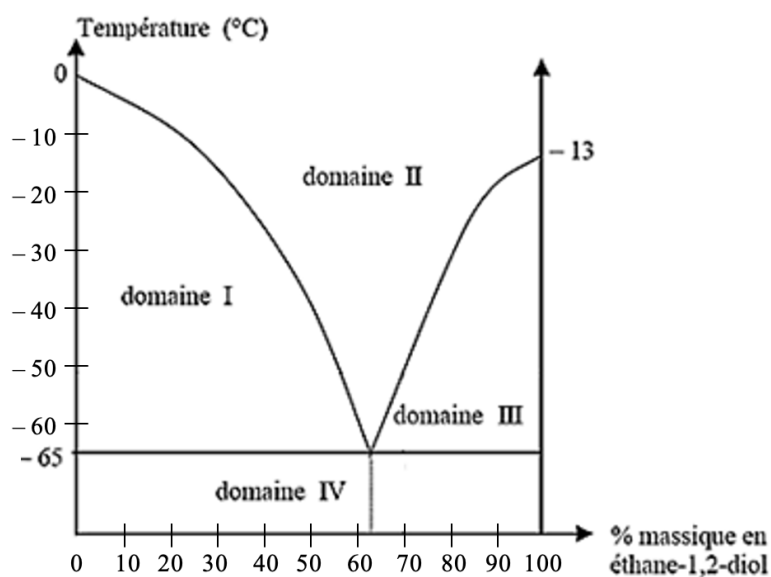


Figure 3 : Diagramme binaire solide-liquide eau/éthane-1,2-diol en pourcentage massique.

On considère un mélange d'eau (A) et d'éthylène glycol (B). Le mélange liquide est supposé idéal ; l'eau et l'éthylène glycol ne sont pas miscibles à l'état solide. On suppose que l'enthalpie standard de fusion de A est indépendante de la température T.

Q8. a) Identifier la nature et la composition des phases présentes dans les domaines I à IV.

Avec les hypothèses précédentes, on peut montrer que la fraction molaire x_B^l et la température T (exprimée en kelvin) d'apparition des premiers cristaux de glace d'eau sont liées par la relation suivante :

$$x_B^l = 1 - e^{\frac{\Delta_{\text{fus}}H^0(A, T_{\text{fus}}^*(A))}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{fus}}^*(A)} - \frac{1}{T} \right)}$$

Avec :

- x_B^l la fraction molaire du constituant B dans la phase liquide ;
- $T_{\text{fus}}^*(A)$ la température de fusion du constituant A pur, exprimée en kelvin ;
- $\Delta_{\text{fus}}H^0(A, T_{\text{fus}}^*(A))$ l'enthalpie standard de fusion du constituant A à la température $T_{\text{fus}}^*(A)$;
- R la constante des gaz parfaits.

b) Calculer jusqu'à quelle température est utilisable le liquide de refroidissement titré précédemment.

c) Apporter des éléments d'explication à la différence entre la valeur lue sur le diagramme binaire et celle calculée à la question précédente. Le **document – réponse à rendre avec la copie devra être complété**.

C- L'électrode négative

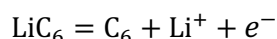
L'insertion du lithium dans le composé d'insertion de l'électrode négative bouleverse considérablement la structure du matériau hôte. Ces matériaux hôtes subissent alors une expansion de volume qui peut être très importante (jusqu'à 320 % pour le silicium), se traduisant par une « pulvérisation » électrochimique de l'électrode.

Matériaux d'électrode négative	Li	C	Si	Sn	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂
Phase lithiée	Li	LiC ₆	Li _{4,4} Si	Li _{4,4} Sn	Li ₁₂ Ti ₅ O ₁₂
Capacité spécifique théorique (Ah. kg ⁻¹)	3862	372	4200	994	175
Expansion volumique (%)	100	12	320	260	1
Potentiel par rapport au couple Li ⁺ /Li (V)	0	0,05	0,4	0,6	1,6

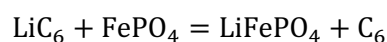
Figure 4 : Tableau récapitulatif des différentes électrodes négatives et leurs propriétés.

Q9. Expliquer les raisons pour lesquelles les industriels privilégient, à l'heure actuelle, une électrode négative en graphite lithié LiC₆.

À l'électrode négative, lors de la décharge de l'accumulateur, le composé de LiC₆ forme du graphite C₆ et des ions lithium Li⁺. La demi-équation électronique traduisant ce phénomène pendant la décharge est la suivante :



L'équation de réaction modélisant le fonctionnement en décharge de cet accumulateur est la suivante :



D- Comparaison des moteurs thermique et électrique

Comme un seul accumulateur n'est pas suffisant pour fournir la tension et la capacité nécessaires pour mettre en mouvement un véhicule, il est nécessaire d'en utiliser plusieurs.

Batterie de la voiture Tesla Model 3

La batterie de 55,1 kWh de la voiture Tesla Model 3 produite en Chine est composée en tout de 106 accumulateurs de type phosphate de fer lithié LiFePO_4 dits LFP. Chaque accumulateur a une capacité utilisable de 162,4 Ah et une tension usuelle de 3,2 V.

Énergie électrique

L'énergie électrique E pouvant être délivrée par un accumulateur dépend de la tension U entre les deux électrodes et de la charge Q pouvant être extraite selon la relation :

$$E = U \cdot Q$$

E : énergie électrique pouvant être délivrée par un accumulateur (Wh)
 U : tension entre les deux électrodes (V)
 Q : charge électrique pouvant être extraite (Ah)

Q10. Capacité spécifique et énergie massique

- a) À l'aide des informations ci-dessus et de la demi-équation électronique écrite en-dessous de la question Q9, montrer que la masse de graphite lithié LiC_6 contenue dans un unique accumulateur totalement chargé de la batterie de la voiture Tesla Model 3 est $m_{\text{LiC}_6} = 478 \text{ g}$.

La masse de phosphate de fer FePO_4 contenue dans un accumulateur de la batterie de la voiture Tesla Model 3 est $m_{\text{FePO}_4} = 914 \text{ g}$.

- b) Calculer la capacité spécifique de la batterie c'est-à-dire la charge électrique pouvant être délivrée par kilogramme de matière active FePO_4 et LiC_6 . Donner sa valeur en $\text{Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- c) Montrer que l'énergie massique (appelée également énergie spécifique) de la batterie vaut $373 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$.

L'analyse du cycle de vie des matériaux d'électrodes actuels (extraction des minéraux, leur purification et l'élaboration de l'électrode) montre que leur production possède une empreinte carbone de 80 kg de CO_2 pour produire une batterie de 1 kWh. On cherche à présent à comparer l'empreinte carbone d'une voiture thermique et d'une voiture électrique.

Les essences usuelles, telles que « Sans Plomb 95 » et « Sans Plomb 98 », sont des mélanges de plusieurs dizaines d'hydrocarbures (alcane linéaires et ramifiés, alcènes, aromatiques) auxquels on a ajouté des additifs qui apportent des propriétés particulières : éthers (amélioration de l'indice d'octane), détergents et surfactants (lutte contre les phénomènes d'encrassement du moteur), colorants. Pour déterminer les propriétés énergétiques de ces carburants, on les modélise par l'octane liquide C_8H_{18} .

Le diagramme de Ragone, permettant de comparer les performances énergétiques de différents dispositifs, est présenté ci-après (figure 5).

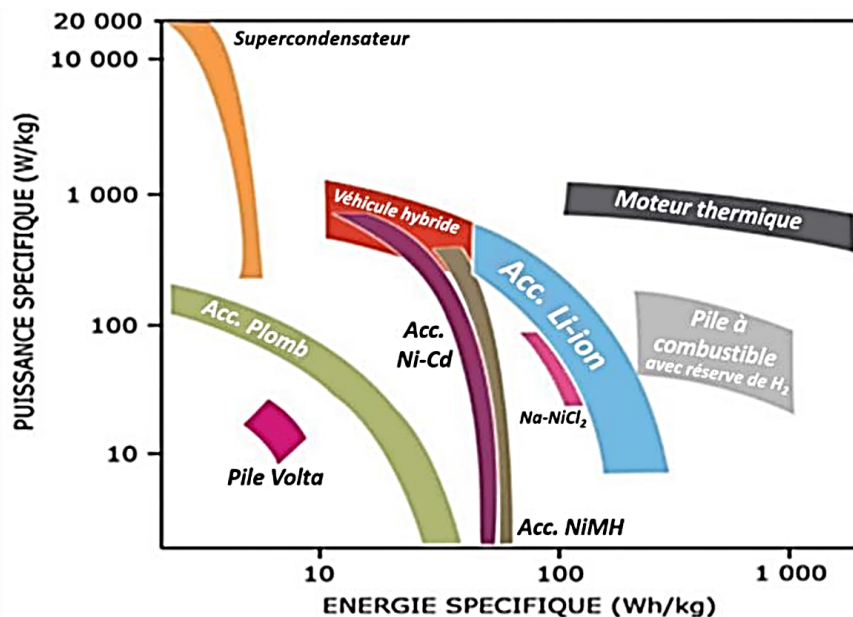


Figure 5 : Diagramme de Ragone pour différents dispositifs.

- Q11. a)** Écrire l'équation de la réaction modélisant la combustion complète de l'octane liquide par le dioxygène, en considérant que les produits formés sont en phase gazeuse.
- b)** Évaluer l'énergie libérée par la combustion complète d'un kilogramme d'essence. Exprimer le résultat en J. kg^{-1} .
- c)** Sachant que seulement 25 % de l'énergie libérée est transformée en travail utile, en déduire l'énergie massique utile d'un moteur thermique en Wh. kg^{-1} .
- d)** Discuter des valeurs trouvées aux questions Q10.c) et Q11.c) au regard du diagramme de Ragone (figure 5).
- e)** Expliquer en quoi le diagramme de Ragone montre la supériorité actuelle des moteurs thermiques.
- Q12.** Évaluer la distance que devrait parcourir une voiture thermique afin d'émettre la même quantité de CO_2 que celle produite lors de la fabrication de la batterie lithium-ion de 55,1 kWh d'une voiture électrique. Discuter du résultat. On considérera que la consommation moyenne en essence d'une voiture est de 5 litres pour 100 km de distance parcourue.

III. L'électrolyte

Au sein de l'accumulateur, l'anode et la cathode baignent dans l'électrolyte, un liquide qui permet le transport des ions d'une électrode à l'autre. L'électrolyte est constitué de sels de lithium et de solvants, qui permettent de dissoudre le sel au sein de l'électrolyte dans une solution homogène. La composition de l'électrolyte est essentielle pour assurer un transport rapide des ions de l'anode vers la cathode et vice-versa.

Dans les batteries lithium-ion, le fort caractère réducteur des matériaux composant l'électrode négative et le fort caractère oxydant des matériaux composant l'électrode positive excluent l'utilisation de solvants protiques qui ont pourtant un excellent pouvoir de solvation de sels.

Un solvant seul ne peut pas répondre aux conditions de fonctionnement de la batterie, c'est pourquoi plusieurs solvants de propriétés physiques et chimiques différentes sont associés, parmi lesquels on peut citer les carbonates cycliques, les carbonates linéaires, les esters et les éthers.

Un électrolyte approprié pour un accumulateur lithium-ion apparaît, à ce jour, comme une solution de LiPF_6 à 1 mol. L^{-1} dans le mélange de carbonates CE/CP/CDM dans un ratio 1/1/3 en volume (CE : carbonate d'éthylène ; CP : carbonate de propylène ; CDM : carbonate de diméthyle).

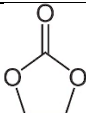
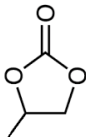
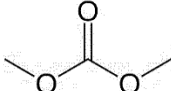
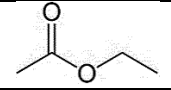
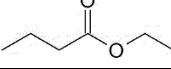
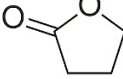
Solvant	Structure	M (g. mol ⁻¹)	T _f (°C)	T _{éb} (°C)	η à 25 °C (mPa. s)	ε _r à 25 °C	μ (D)	ρ à 25 °C (g. cm ⁻³)
CE		88	36	248	1,90 (40 °C)	90	4,6	1,32
CP		102	- 49	242	2,53	65	4,8	1,20
CDM		90	4,6	91	0,59	3,1	0,76	1,06
Acétate d'éthyle		88	- 84	77	0,45	6,02	-	0,902
Butanoate d'éthyle		116	- 93	120	0,71	-	-	0,878
γ-butyro-lactone		86	- 43,5	204	1,73	39	4,23	1,199

Figure 6 : Propriétés physico-chimiques des principaux solvants rencontrés dans les batteries.

Avec :

M : masse molaire ; T_f : température de fusion ; T_{éb} : température d'ébullition ; η : viscosité dynamique ; ε_r : permittivité relative ; μ : moment dipolaire ; ρ : masse volumique.

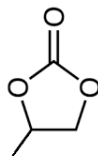
Q13. Donner la définition d'un solvant protique. Citer un exemple de solvant protique.

Q14. Indiquer quelle grandeur caractéristique du solvant est à prendre en compte parmi celles présentes dans le tableau pour savoir :

- a) si la dissolution du sel LiPF_6 sera bonne ;
- b) si la dissociation du sel LiPF_6 sera bonne ;
- c) si la conductivité ionique de la solution obtenue sera bonne.

Q15. Concernant le mélange de solvants utilisé dans les batteries, proposer une interprétation à l'association du CDM, du CE et du CP.

Le carbonate de propylène CP possède la structure suivante :



- Q16. a)** Représenter les stéréoisomères de configuration du carbonate de propylène. Préciser la relation de stéréoisomérisie qui les lie. Déterminer la configuration absolue du(des) carbone(s) asymétrique(s) en justifiant le classement par une arborescence clairement présentée sur la copie.
- b)** On considère un flacon contenant un des stéréoisomères pur. Expliquer succinctement comment il est possible expérimentalement de déterminer le pouvoir rotatoire spécifique du stéréoisomère contenu dans le flacon.

Le spectre infra-rouge du carbonate de propylène est représenté ci-après (figure 7).

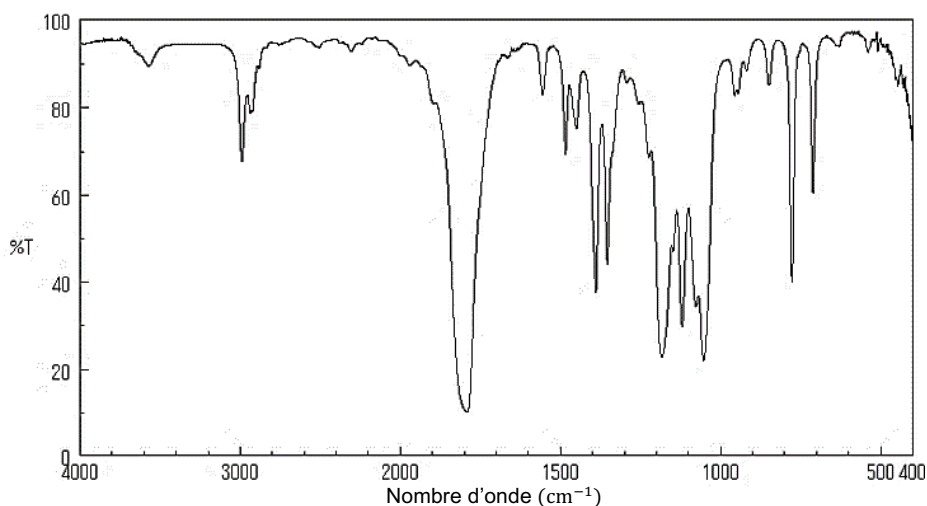


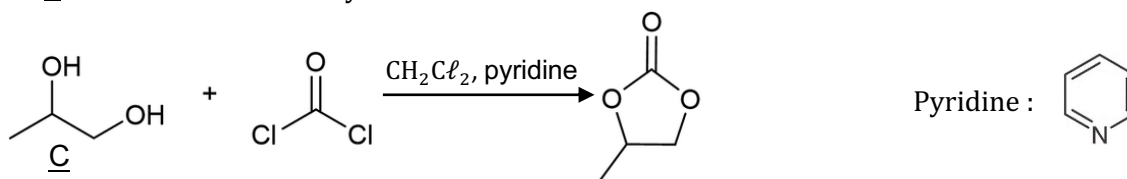
Figure 7 : Spectre infra-rouge du carbonate de propylène.

- Q17.** Discuter de la cohérence du spectre infra-rouge avec la structure de la molécule.

Le spectre RMN ^1H du carbonate de propylène, effectué dans le solvant CDCl_3 enregistré à 400 MHz, comporte quatre massifs.

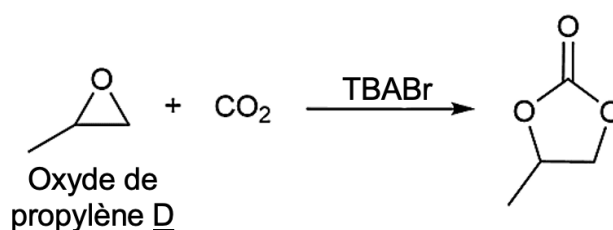
- Q18. a)** Prévoir l'allure du signal pour les protons du méthyle $-\text{CH}_3$.
- b)** Pour des raisons structurales, les deux protons du CH_2 ne sont pas équivalents chimiquement. Prévoir la multiplicité du signal associé au proton du CH.

Le carbonate de propylène est couramment préparé par la réaction du phosgène COCl_2 avec le diol C suivant le schéma de synthèse ci-dessous :

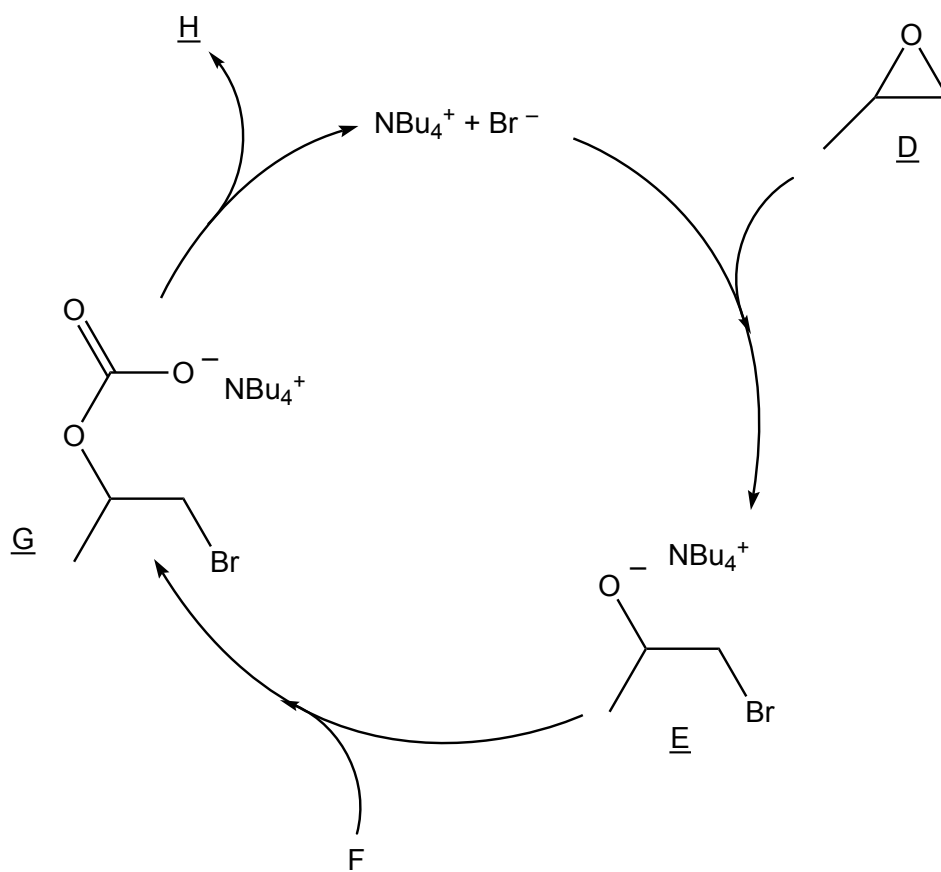


Q19. Écrire le mécanisme réactionnel permettant d'expliquer la formation du carbonate de propylène à partir du diol C et du phosgène en présence de pyridine. La pyridine joue le rôle de base de Brönsted. La molécule de phosgène présente une réactivité chimique similaire à celle de la famille des chlorures d'acyle.

Une synthèse alternative implique la réaction d'un époxyde, l'oxyde de propylène, avec du dioxyde de carbone CO_2 utilisant le bromure de tétrabutylammonium ($\text{NBu}_4^+, \text{Br}^-$, noté TBABr) comme catalyseur. Le schéma de synthèse correspondant est le suivant :



Le cycle catalytique est décrit ci-dessous :



Q20. a) Identifier la structure des espèces chimiques E et H.

b) Proposer un mécanisme réactionnel expliquant la formation de E à partir de D et du catalyseur. Justifier la régiosélectivité de cette réaction.

NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE

Document – réponse à rendre avec la copie

Question Q4

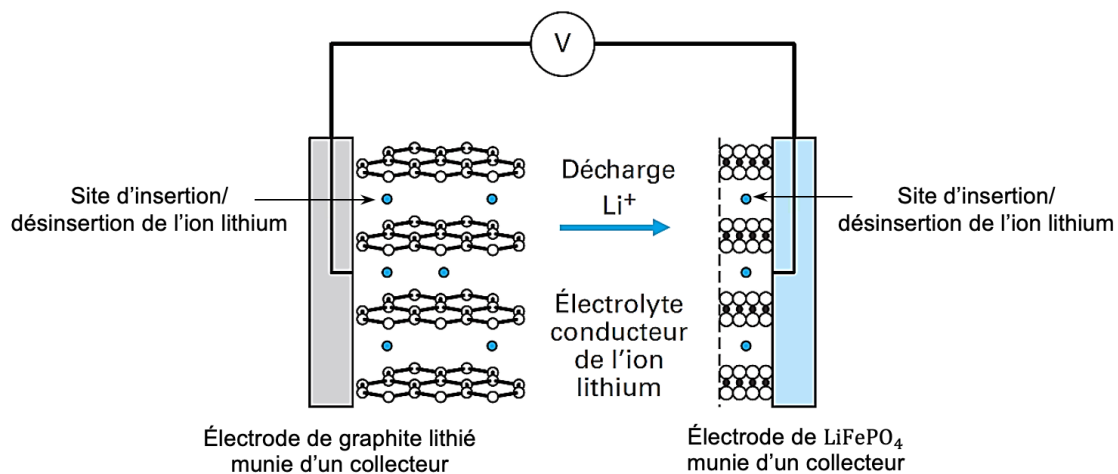


Figure 2 : Schéma illustrant la décharge d'une cellule lithium-ion, faisant intervenir des composés d'insertion (graphite lithié et LiFePO_4).

Question Q8

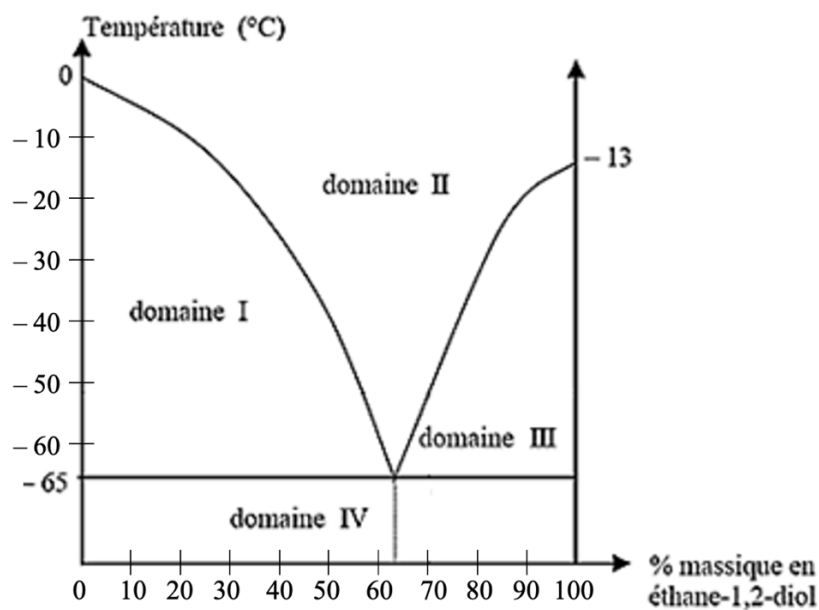


Figure 3 : Diagramme binaire solide-liquide eau/éthane-1,2-diol en pourcentage massique

