

Physique-chimie 1

Présentation du sujet

Le sujet est constitué de trois parties indépendantes. La première, davantage orientée vers les programmes d'électrochimie et thermochimie de la filière, propose une étude simplifiée d'un accumulateur Li-ion en décharge et s'intéresse aux risques d'explosion liés à son échauffement en court-circuit. L'analyse de données numériques extraites d'une publication — Can-Young Jhu et al, *Journal of Hazardous Materials*, 2011 — permet d'interpréter, par une approche cinétique succincte, le phénomène d'emballement thermique en cours de combustion d'une batterie Li-ion. La seconde partie, dont le contenu s'appuie pour l'essentiel sur les thèmes de diffusion thermique et d'écoulements parfaits et stationnaires de fluides, s'intéresse aux choix des conditions optimales, concernant plus particulièrement la ventilation, supposées assurer une bonne gestion thermique d'un bloc de batteries destiné à son usage au sein de véhicules électriques. Enfin, la troisième et dernière partie du sujet introduit le recours à des panneaux solaires « embarqués » pour recharger les batteries de véhicule électrique ; une première question non guidée conduit à s'assurer de la pertinence d'un tel dispositif, la suite s'oriente vers l'étude du convertisseur électronique DC-DC de type hacheur-survolteur dont le rôle est d'optimiser les paramètres électriques de fonctionnement entre le système photovoltaïque et la batterie à recharger.

Le sujet apparaît de longueur raisonnable et les questions de niveaux de difficulté variables au sein de chacune des parties et sous-parties, certaines se limitant à des restitutions directes de cours, d'autres au contraire, mobilisant des capacités d'analyse et de réflexion du candidat. Quoi qu'il en soit, chacune des questions est l'occasion de tester les compétences relevant du domaine de la bonne communication par le candidat de ses connaissances et/ou de la démarche de résolution qu'il propose.

Analyse globale des résultats

Les candidats ont en grande majorité abordé l'ensemble des parties et sous-parties du sujet proposé, le plus souvent en respectant la progression suggérée par l'énoncé.

Cette année encore, le jury souligne l'effort des candidats ayant passé un temps de réflexion suffisant sur les questions non guidées, représentant près de 20 % du barème ; il a valorisé de façon significative toute proposition scientifiquement fondée dès lors que le candidat a su extraire les informations pertinentes, en donner une interprétation correcte et exposer clairement sa démarche, même lorsque cette dernière n'a pas conduit à une conclusion parfaite ni complète. Le jury a néanmoins relevé pour une grande majorité des copies, un manque préjudiciable de clarté et de rigueur dans l'exposé et l'enchaînement des étapes de la démarche de résolution, obligeant le correcteur à reconstruire le raisonnement hypothétique suivi.

L'absence de maîtrise des lois et définitions simples et des méthodes ou démonstrations classiques (loi d'Arrhenius, montage à trois électrodes, enthalpie de formation d'un corps pur simple dans son état standard de référence, bilans énergétiques et cycle thermodynamique, etc) totalisant plus d'un tiers des points du barème, s'est avérée dommageable.

Au contraire, le jury a su apprécier les copies démontrant une parfaite assimilation des démonstrations classiques du programme et la compréhension des phénomènes physiques s'y rattachant.

Enfin, le jury est particulièrement sensible à l'expression, à la présentation de la copie, ainsi qu'à la lisibilité de l'écriture. Les candidats sont donc invités à remettre des copies à la fois convaincantes dans leur contenu et respectueuses du correcteur quant à la forme : des réponses lisibles non raturées, bien numérotées, rédigées de manière intelligible et sans fautes d'orthographe, des schémas légendés, des axes étiquetés, des traits tirés à la règle, etc. Le jury a appliqué un malus dès lors que l'un ou l'autre de ces critères a fait défaut.

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux futurs candidats

Le jury demande aux futurs candidats d'être bien attentifs à la formulation des questions comportant des sous-questions. Aussi élémentaires peuvent sembler les réponses attendues, il convient malgré tout de traiter l'ensemble pour acquérir la totalité des points alloués.

Les verbes d'action « montrer » ou « démontrer » doivent encourager les candidats à restituer une démonstration rigoureuse et complète de la relation demandée et non se contenter d'une réutilisation du résultat plus général adapté au problème.

Le jury constate une recrudescence de « réponses-réflexe » dénuées de sens critique, dès lors que l'énoncé suggère, par exemple, de justifier un écart (« sans doute lié aux pertes », sans plus de précision ou explication) ainsi que de réponses non justifiées ou encore de commentaires peu constructifs tels que « c'est grand » ou « c'est petit » n'ayant évidemment aucune valeur si ce constat n'est pas associé, par exemple, à une comparaison de deux grandeurs de même dimension. Le jury conseille donc aux futurs candidats de prendre du recul et de chercher à s'appropriier le contexte de l'étude.

Autre constat : l'exposé fréquent de raisonnements limité à des valeurs numériques juxtaposées sans que soient nommées les grandeurs manipulées associées ; le jury rappelle que les expressions littérales sont à privilégier. De même, il est fréquent que des grandeurs non introduites par l'énoncé soient parachutées par le candidat sous forme d'un symbole (U visiblement associé à une vitesse ou une tension selon le contexte, Q à un transfert thermique ou une charge, C à la capacité d'une pile ou d'un condensateur, η à un rendement ou la viscosité dynamique d'un fluide, r à une résistance, une longueur caractéristique ou encore une vitesse de réaction, etc). Les réponses aux questions non guidées gagneraient en clarté si le candidat prenait le temps de définir chaque grandeur introduite à son initiative, de façon univoque. Cela s'applique aussi aux formules simples de cours. Pour les grandeurs déjà introduites par l'énoncé, il est déconseillé de modifier le symbole imposé sans en préciser les raisons.

Lorsqu'une formule de cours est demandée, il convient là encore de rappeler le nom des grandeurs ainsi que leurs unités lorsque cela n'a pas été précisé par l'énoncé.

Les futurs candidats sont invités à structurer les réponses, plus particulièrement pour les démonstrations et questions non guidées. Citer les hypothèses de travail est évidemment indispensables ; les énumérer « en bloc » en en-tête, sans les invoquer entre deux étapes du raisonnement, n'est néanmoins pas valorisé. Au passage, il convient de répondre de façon la plus précise possible aux questions de restitution du cours pour ne pas risquer de laisser de côté des points facilement accessibles.

Le jury rappelle qu'il est indispensable de définir le système d'étude pour toute application d'un principe, en thermodynamique aussi bien qu'en mécanique.

Représenter un schéma peut parfois s'avérer judicieux voire nécessaire.

Le jury précise qu'une réponse correcte et soigneusement argumentée est finalement davantage récompensée qu'un ensemble de réponses négligées et imprécises.

Le jury conseille également d'utiliser un vocabulaire juste et précis ne laissant aucun doute sur la compréhension des phénomènes physiques ou l'interprétation des grandeurs manipulées, d'argumenter toute réponse, de nommer et/ou citer les lois utilisées en rappelant les conditions d'application, de contrôler les formules littérales par vérification de l'homogénéité, l'influence des paramètres et l'usage de notations correctes (vecteur ou scalaire, Δ ou δ ou d ou ∂ , etc), de prendre le temps d'effectuer les applications numériques de manière soignée en précisant l'unité s'il y a lieu, de commenter de façon constructive ces résultats numériques, de faire preuve d'honnêteté intellectuelle et de sens critique lorsqu'une valeur semble aberrante. En cas d'exploitation de documents (graphe, texte, etc) il convient de conduire avec rigueur la détermination des valeurs attendues ou nécessaires en exposant précisément le raisonnement menant à l'extraction de ces données quantitatives.

Enfin, les futurs candidats pourront porter leur attention sur quelques points spécifiques à ce sujet, exposés ci-après.

- Q1.** Si l'identification est le plus souvent bien réalisée, rares sont les justifications proposées.
- Q2.** Toute équation bilan correcte, en charge ou en décharge, est valorisée. Le jury regrette l'apparition d'ions Li^+ dans le bilan ainsi que, plus rarement fort heureusement, d'électrons.
- Q3.** 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.
- Q4.** Le jury regrette des réponses-réflexe se limitant « à négliger les pertes », dépourvues de réelle réflexion sur la démarche exposée plus tôt.
- Q5.** 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.
- Q6.** Des réponses le plus souvent justes mais incomplètes en raison de l'absence d'argument quantitatif.
- Q7.** 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'appropriier le contexte de l'étude.
- Q8.** Le jury s'étonne que les valeurs des potentiels fournis ne soient que rarement assorties d'une unité. 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.
- Q9.** Des expressions visiblement construites par analyse dimensionnelle, sans justification. Quelques confusions entre capacité d'une batterie et capacité d'un condensateur ou encore entre capacité d'une batterie et transfert thermique.
- Q10.** Une question non guidée traitée par environ la moitié des candidats. Le jury rappelle qu'il n'est pas en mesure de juger de la pertinence du raisonnement à partir d'une série d'égalités entre valeurs numériques ; l'absence d'un exposé clair de la démarche de résolution dessert le candidat. L'utilisation du premier principe requiert de bien définir préalablement le système étudié et les instants entre lesquels il est appliqué ; il est aussi important de préciser les hypothèses de travail retenues (régime permanent ou non, nature de la transformation, etc).
- Q11.** Moins de 35 % de réponses correctes sur cette question simple de restitution de cours. Avancer que l'espèce O_2 est un corps simple ne peut constituer une réponse satisfaisante.
- Q12.** Une question en général bien traitée. Le jury valorise les réponses des candidats s'efforçant de rattacher le signe de $\Delta_r H^\circ(T)$ au contexte de l'étude. Quelques rares confusions entre les termes endothermique et exothermique et des oublis ou erreurs d'unités.
- Q13.** Cette question est l'occasion de recueillir un florilège de réponses erronées associées à des interprétations contraires aux attendus et/ou des préconceptions usuelles en thermodynamique parmi lesquelles des confusions entre les termes transfert thermique et température, ou encore fermé et isolé, adiabatique et quasistatique, lent et réversible... 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 (figure 4). Les candidats gagnaient à lire plus attentivement l'énoncé.

Q14. Signaler qu'un temps est « très grand » ou « très petit » ne peut constituer une réponse satisfaisante. Le candidat peut comprendre qu'une comparaison explicite des temps caractéristiques liés à l'explosion d'une part, au retour à la température ambiante d'autre part, est attendue. Fournir une valeur d'un temps, qui plus est à la minute près et sans justifier la démarche, n'est pas valorisé.

Q15. Dans cette question non guidée, traitée par 58 % des candidats, les grandeurs introduites ne sont pas explicitées (ξ , ΔT , etc) ni les valeurs utilisées dans le calcul numérique précisées. Une nouvelle fois, le jury déplore l'absence d'un exposé clair de la démarche construite par le candidat. À noter que la réalisation d'un schéma représentatif, le plus souvent sous forme d'un cycle de transformation, a permis à quelques-uns de mieux appréhender la question, à condition de bien identifier le système.

Q16. Le jury rappelle que l'équation d'état d'un gaz parfait n'est pas applicable à l'espèce acide pyruvique supposée liquide dans le contexte de l'étude. Le candidat gagnerait à dresser un tableau d'avancement en faisant apparaître une colonne où figurerait la quantité de matière totale en espèces gazeuses afin de relier cette quantité aux données de l'énoncé.

Q17. Le rôle de la vanne de sécurité est en général compris. Des erreurs d'interprétation parfois, quant au rôle d'un transducteur de pression.

Q18. De nombreux candidats n'introduisent pas correctement, dans la loi de vitesse, le taux d'avancement de la réaction pourtant défini dans l'énoncé.

Q19. 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. Il n'est ainsi pas rare que la constante de vitesse k devienne $K^\circ(T)$; s'en suit une confusion certaine entre les approches cinétique et thermodynamique, la loi cinétique s'apparentant alors à la relation de van't Hoff. Plusieurs candidats concluent alors à une diminution de la vitesse sous l'effet d'une élévation de la valeur de la température.

En outre, le passage de la forme différentielle à la forme intégrale requiert de supposer que la valeur de l'énergie d'activation E_a puisse être considérée comme constante. De même, conclure à l'élévation de la constante de vitesse k nécessite de s'assurer que E_a est bien définie positive. Enfin, le jury souligne que l'unité usuelle de l'énergie d'activation est mal connue.

Q20. Une exploitation soignée de la décomposition de la transformation adiabatique, accompagnée d'un usage rigoureux des notations introduites, est bien récompensée. À l'inverse, le jury déplore l'absence de la définition du système d'étude et les confusions fréquentes entre variation temporelle de l'avancement et vitesse volumique. À noter que certains candidats introduisent le caractère *extensif* de la fonction d'état pour justifier que la variation de l'enthalpie entre deux états est indépendante du chemin suivi.

Q21. L'argument $\beta > 0$ était incontournable mais pas suffisant pour justifier le terme d'emballement thermique.

Q22. Le jury est surpris que de nombreux candidats assimilent le logarithme d'un produit au produit des logarithmes. Seule une démarche d'estimation explicite et soignée de la pente, nécessairement assortie d'une unité appropriée, est valorisée. De même, le jury ne peut récompenser qu'une valeur de l'énergie d'activation dont l'unité est correctement renseignée.

Q23. La question s'appuie sur des éléments de cours. Le jury en attend un exposé rigoureux : définition du système, mention des instants considérés pour la réalisation du bilan énergétique, justification de l'absence de travaux, définition des transferts thermiques ou flux thermiques... Le couplage de ce bilan à la loi phénoménologique de Fourier doit être explicitement mentionné. À noter que de nombreuses ratures, précisément sur des étapes clés de la démarche, conduisent le jury à s'interroger sur l'authenticité du raisonnement mené : il apparaît que les signes, les définitions des sections et surfaces élémentaires, semblent être ajustées à posteriori pour rentrer en conformité avec l'équation attendue. Pour ces raisons,

le jury encourage les futurs candidats à justifier soigneusement le signe et définir les transferts thermiques algébriquement reçus par le système. L'exposé gagnerait en clarté, en lisibilité et en rigueur par l'usage de schémas soignés mentionnant les échanges d'énergie algébrisés entre le système et l'extérieur figurant dans le bilan, en utilisant éventuellement de la couleur.

Enfin, appliquer le premier principe relatif aux systèmes en écoulement n'est évidemment pas pertinent eu égard au contexte d'étude.

Q24. La question est globalement réussie.

Q25. Des réponses le plus souvent pertinentes. Le jury est toutefois surpris de lire que la grandeur H s'interprète pour certains comme une pulsation, un coefficient de diffusion ou encore une enthalpie, illustrant l'absence d'effort de recherche de sens physique. Une analyse dimensionnelle permet évidemment d'écarter l'ensemble de ces propositions. Il n'est pas rare non plus de lire que H s'apparente à une épaisseur de peau, ce qui n'apparaît pas pertinent dans ce contexte.

Q26. Des réponses pour la plupart convaincantes. Toutefois, un nombre non négligeable de candidats cherche à exploiter les conditions aux limites sur la solution de l'équation homogène et non générale.

Q27. Des réponses souvent incomplètes. Il est bienvenu d'étudier non seulement l'influence de λ et h_{cc} sur le profil de température mais aussi sur les expressions de H et T_l pour les raccorder aux observations des représentations graphiques et conclure enfin sur le choix de valeurs optimales de λ et h_{cc} . De nombreuses valeurs de ces paramètres sont fournies sans unité. L'usage du vocabulaire « proportionnel à » lorsque la relation n'est pas linéaire ou encore « profil parabolique » lorsque ce dernier s'apparente à un cosinus hyperbolique est malvenu à ce stade de la formation.

Q28. La démarche est en général correcte.

Q29. La relation liant débit volumique et vitesse dans le contexte de l'étude est en général connue. Quelques erreurs de calculs sont néanmoins relevées ; les ordres de grandeur de vitesse obtenus doivent être analysés et critiqués en cas de doute par le candidat.

Q30. Les grandeurs introduites dans l'expression définissant le nombre de Reynolds Re doivent être explicitées. Là encore, une analyse du sens physique est la bienvenue : un nombre de Reynolds de l'ordre de 10^{-5} dans l'air, à cette vitesse, interroge tout autant qu'une valeur de l'ordre de 10^{12} ! De même, afficher une valeur de Re avec un nombre de chiffres important n'a aucun sens.

Q31. Comme pour **Q23.**, le jury attend un exposé rigoureux pour cette question, physiquement riche, contribuant pour une part importante au barème global de l'épreuve, allant de la définition précise du système fermé considéré assortie d'un schéma explicite, à la justification des termes supposés nuls ou négligeables. Pourtant, moins de 9% des candidats obtiennent la moitié des points et seulement 0,2% fournissent une démonstration convaincante.

Q32. La question est en général bien traitée.

Q33. L'estimation de la surface d'échange semble poser problème aux candidats.

Q34. L'énoncé fait allusion aux écarts au modèle de l'écoulement parfait. Toute réponse pertinente et contextualisée est valorisée.

Q35. Une nouvelle fois, les candidats privilégient une réponse se limitant à une formule sans explication, résultant probablement d'une analyse dimensionnelle. Le rendement est en général bien défini quoique les notations manquent régulièrement d'être explicitées.

Q36. Question non guidée traitée par près de 43% des candidats. Si le résultat final est le plus souvent le bon, un exposé clair de la démarche de la résolution fait défaut. La valeur numérique obtenue doit par ailleurs interpeller ; le jury regrette que les candidats n'en fassent aucun commentaire.

Q37. Des confusions entre les intitulés *loi des mailles* et *loi des nœuds*. Le schéma équivalent doit être soigné, les traits tirés à la règle, les fils conducteurs reliés et les interrupteurs T_r et D représentés par des court-circuit et coupe-circuit. Le jury déconseille aux candidats de faire figurer $-R-$, $-C-$ et $-L-$ au lieu d'en représenter les symboles conventionnels respectifs dans leur schéma.

Q38. Question en général bien traitée.

Q39. La démarche consistant à établir l'équation différentielle régissant l'évolution de la tension aux bornes du condensateur pour identifier le temps caractéristique est valorisée ; une analyse dimensionnelle permet d'écartier l'expression $1/(RC)$ malheureusement rencontrée de nombreuses fois. Une justification de la condition sur C est attendue. Le jury relève dans de nombreuses copies des conditions du type « $C \gg 1$ », « $C \gg 1/R$ » ou encore « C grand » qui ne sont évidemment pas valides.

Q40. Comme pour la question **Q37.**, le jury attend un schéma soigné et conforme.

Q41. Question en général bien traitée.

Q42. Dans un tel contexte, la réponse doit nécessairement comporter une mention relative à la continuité de l'intensité du courant *traversant* la bobine (et non *aux bornes de ...*).

Q43. Les étiquettes en abscisse et ordonnée doivent être précisées et la durée d'au moins deux périodes respectée.

Q44. Les expressions des deux valeurs moyennes attendues sont rarement correctes lorsqu'elles sont parachutées sans justification ; aussi, le jury apprécie lorsque le calcul s'appuie sur une définition explicite de la valeur moyenne temporelle d'une grandeur périodique.

Q45. Question traitée par moins de 20 % des candidats.

Conclusion

Cette année encore, le jury félicite les candidats ayant remis des copies vraiment remarquables, attestant des efforts engagés durant ces deux années de classes préparatoires. Il espère que ces quelques éléments de rapport aideront les futurs candidats à se préparer efficacement aux épreuves écrites des prochaines sessions ; le jury, qui récompense tout exposé pertinent, clair et rigoureux, démontrant une parfaite assimilation des notions, recommande d'être particulièrement attentif aux démonstrations de cours.